Hans Journal of Chemical Engineering and Technology 化学工程与技术, 2019, 9(6), 470-476
Published Online November 2019 in Hans. http://www.hanspub.org/journal/hjcet
https://doi.org/10.12677/hjcet.2019.96066

Effect of Doped Aluminum Spheres on the Performance of Molecular Sieves Cryosorption of N_2/D_2 Gas Mixture

Yifan Li, Fu Yang, Zhipeng Zhou

The 718th Research Institute of CSIC, Handan Hebei
Email: 392575644@qq.com

Received: Oct. 28th, 2019; accepted: Nov. 15th, 2019; published: Nov. 22nd, 2019

Abstract

The performance of the adsorbent is a key factor which determines the scale of the cryosorption pump. In this case, this paper adopts the method of doping aluminum balls to improve the thermal conductivity of the molecular sieve so as to optimize the adsorption performance. The result shows that the addition of aluminum balls can effectively improve the adsorption capacity of molecular sieve adsorbent for N_2/D_2 gas mixture. More specifically, the adsorption performance can be increased by 5% with the addition of 16% aluminum balls.

Keywords

DF Chemical Laser, Cryosorption, Exhausted Gas Treatment Technology, Adsorption Performance, Molecular Sieve, Aluminum Ball

掺杂铝球对分子筛低温吸附N_2/D_2混气的性能影响

李一帆，杨　付，周志鹏

中国船舶重工集团公司第七一八研究所，河北　邯郸
Email: 392575644@qq.com

收稿日期：2019年10月28日；录用日期：2019年11月15日；发布日期：2019年11月22日

摘　要

吸附剂的性能是决定低温吸附泵规模的关键因素；本文探索了分子筛中掺杂铝球的方法改善分子筛导热性能并进而提高吸附性能的可能性，结果表明铝球的加入可有效提高分子筛吸附剂对N_2/D_2混气吸附能

文章引用: 李一帆, 杨付, 周志鹏. 掺杂铝球对分子筛低温吸附 N_2/D_2 混气的性能影响[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(6): 470-476. DOI: 10.12677/hjcet.2019.96066

力。添加16%的铝球可提高吸附性能5%。

关键词

DF化学激光器，低温吸附，尾气处理技术，吸附性能，分子筛，铝球

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

化学激光器因其固有的超高的功率得到了各方的重视。HF/DF 化学激光器具有平均输出功率高、光束质量好、能量转换效率高、大气透过率好等特点，在高能激光领域具有不可替代的地位。DF 激光器主要是由流体供给、光学、增益发生器、测控、尾气排放等几部分组成[1]。尾气排放主要作用是维持光腔内真空环境，传统的尾气处理方法有容积缓冲式和气体引射式两种，低温吸附技术是我所发展的新技术，相比容积缓冲式和气体引射式，具有体积小、重量轻、安全可靠性高、工程性好、运行成本低、无振动噪声等特点[2]。

低温吸附尾气的方法处理的原理是利用吸附剂在低温条件下具有较高的吸附能力的特点，吸收激光运行时所产生的尾气，而吸附剂的性能是决定其规模的关键因素。现阶段主要用的吸附剂是分子筛和活性炭。目前，提高分子筛吸附速率的方法主要有通过在成型过程中添加不同的粘结剂[3]、羧甲基纤维素钠(SCMC)的加入可以使 5A 分子筛吸附速率增加[4]、适度增加酸性表面改性[5]。但有关通过提高分子筛的导热速率来提高分子筛的吸附性能鲜有报道。

由于吸附剂为多孔材料，其传热性能很差，这样既不利于快速降温，也不利于吸附热快速导出，导致吸附性能下降。吸附过程中的吸附剂释放的吸附热越快排出，吸附剂的温升越小，吸附系统的压力恢复性能就越高，其吸附性下降越慢[6]。唐小梅课题组在相变材料中添加金属可以提高相变换热性能[7]，胡芃课题组用沸石分子筛/泡沫铝复合材料可以大幅度提高导热系数[8]，Yang Ralph T 报道在吸附剂中掺杂 5%的金属球可以提高传热能力，促进吸附性能的提高[9]。在分子筛中掺杂铝球来提高吸附性能未见相关报道。本文考察了分子筛中添加铝球吸收 N_2/D_2 来模拟激光尾气吸附，探索在吸附过程中通过掺杂铝球来提高分子筛的导热系数，从而改善分子筛的吸附能力，提高分子筛的吸附速率。并研究了不同掺杂比例如 0%、4%、8%、16%、25%对于分子吸附能力的影响。。

2. 实验部分

2.1. 吸附剂表征

吸附剂的表面特性测试在美国康塔公司的 Q-SI-MP 比表面和孔隙度分析仪上进行。测试前，所有样品均在 200℃和高真空条件下脱气预处理 2 小时；随后将样品置于液氮浴(77 K)中进行等温吸附曲线测试，并计算比表面积和其它孔道特性。比表面积采用 BET 法(p/p_0 吸附等温线的数据在相对压力 0.02~1.0 范围内)计算；介孔孔径分布采用 BJH 法计算，微孔孔容和比表面积通过 *t*-plot 法(相对压力 p/p_0 = 0.02~0.5)计算。

2.2. 导热系数测定

分子筛和铝球样品混合物的导热系数均在西安夏溪电子科技有限公司的 TC3000E 导热系数仪上测定。测试前，所有样品均在 200℃和高真空条件下进行脱气预处理 2 h。测试方法为顺态法，即在无限大的均匀

介质中置入长度无限长的线热源，当二者处于热平衡时，用阶跃恒热流对线热源进行加热，线热源及其周围的被测介质就会产生温升，根据线热源的温升就可以得到被测介质的导热系数[10]，其基本的工作方程如下。

$$\Delta T_{id}\left(r_0,\mathrm{t}\right)=\frac{q}{4\pi\lambda}lnt+\frac{q}{4\pi\lambda}ln\left(\frac{4\alpha}{r_0^2C}\right)$$

式中：λ 和 α 分别为介质的导热系数和热扩散系数；ΔT_{id} 为热线的理想温升；q 为单位长度线热源的加热量；t 为加热的时间；r_0 为热线的半径；$C = e\gamma = 1.718\ldots$，为欧拉常数。由上式可知，热线的理想温升与加热时间的对数呈线性关系，因此可以从线性回归的斜率得到被测物质的导热系数。

2.3. 实验流程

本实验采用 3:1 的氮氘混气模拟激光尾气，通过电动减压器控制超音速文氏管上游压力结合实时温度补偿调节来实现恒定流量供给。实验流程如图 1 所示：先将吸附泵预抽真空，真空度达到实验要求后，吸附泵进行液氮冷却(实验过程中吸附泵始终在液氮浴环境下)，吸附泵内温度达到稳定后，开始吸附实验。开启气动球阀 F3，稳定压力的气体，进入吸附泵。当吸附泵压力升高到预设压力，气动球阀 F3 关闭，实验终止。实验过程中实时跟踪吸附泵压力和温度变化情况，得到压力和温度变化曲线。

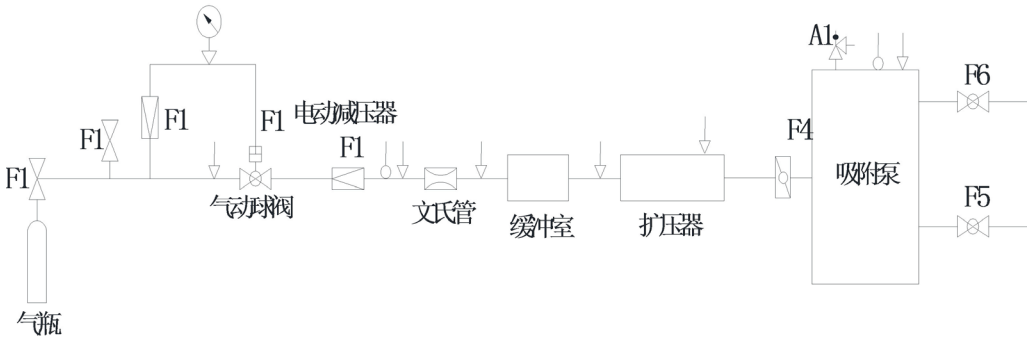

Figure 1. Flow chart of experiment
图 1. 实验流程图

2.4. 吸附速率计算

已知吸附泵的容积 V，通过装置内测得的温度 T 和压力 p，根据 $pV=\frac{ZmRT}{M}$ 可得到装置内剩余气体的质量，在 Δt_1 时刻得到气体质量 m_1，在 Δt_2 时刻得到气体质量 m_2，即吸附速率为 $\frac{m_2-m_1}{\Delta t_2-\Delta t_1}$。

3. 结果分析

3.1. 吸附表征分析

由表 1 可知，所选用的分子筛的比表面积是 521 m^2/g，其平均孔径为 0.368 nm，得到的孔容大小为 0.253 mL/g。

Table 1. Characterization parameters of sorption
表 1. 吸附剂表征结果

参数	比表面积 m^2/g	平均孔径 nm	孔容 mL/g
指标	521	0.368	0.253

3.2. 导热系数测定

图 2 是分子筛吸附剂掺杂铝球后导热系数随着铝球的体积分数变化情况。

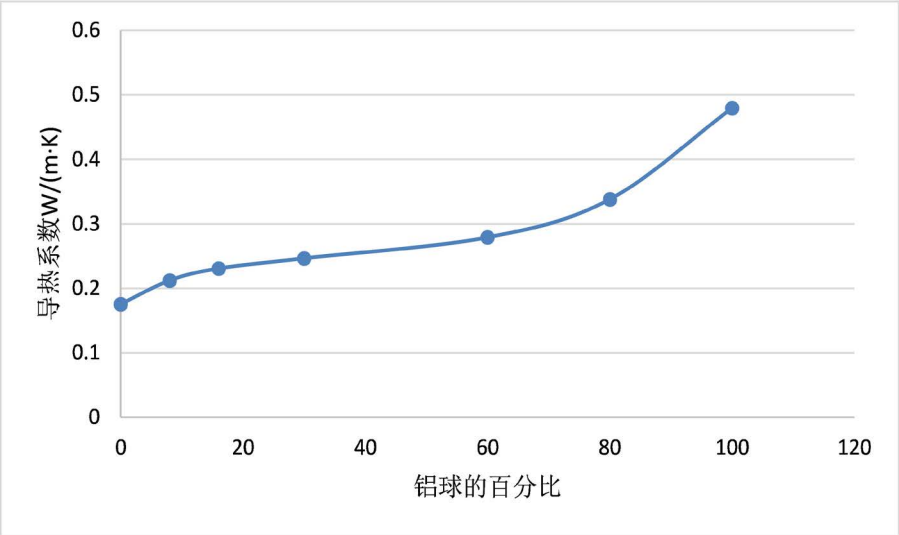

Figure 2. Thermal conductivity and percentage of aluminum balls
图 2. 导热系数和铝球百分比

由图 2 可知，分子筛小球颗粒在常温常压下，其导热系数为 0.1755 W/(m·K) (据文献报道，球状分子筛导热系数在 0.11~0.220 W/(m·K)之间[11])，随着铝球的体积分数不断增大，其导热系数不断提高，到全为铝球时，导热系数为 0.4797 W/(m·K)。因此铝球的加入可以有效的提高吸附剂的导热能力。

3.3. 吸附实验

3.3.1. 吸附过程

图 3 是分子筛吸附泵内压力变化曲线。

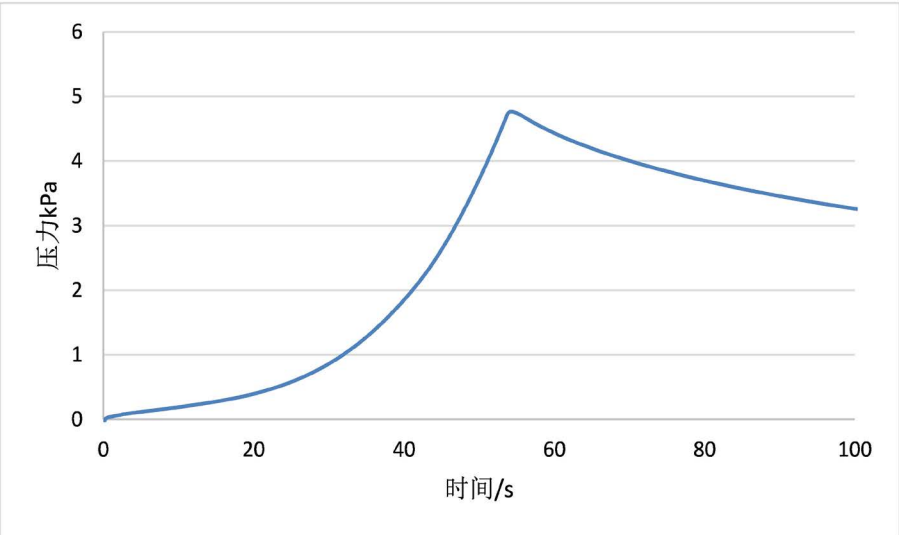

Figure 3. Pressure-time curve of cryosorption pump
图 3. 吸附泵压力－时间曲线

由图 3 可知，随着时间的延长，吸附泵内的压力逐渐升高，当到达 4.65 kPa，气动球阀关闭，停止进气。且吸附是放热过程，液氮不能完全吸收吸附过程产生的热量，导致吸附剂的温度上升，吸附速率进一步降低，随着吸附产生的热量不断被导出，温度降低，从内表面到吸附扩散，有一个充分的扩散的过程，压力曲线回落。

图 4 为分子筛吸附过程中温度随时间的变化情况。

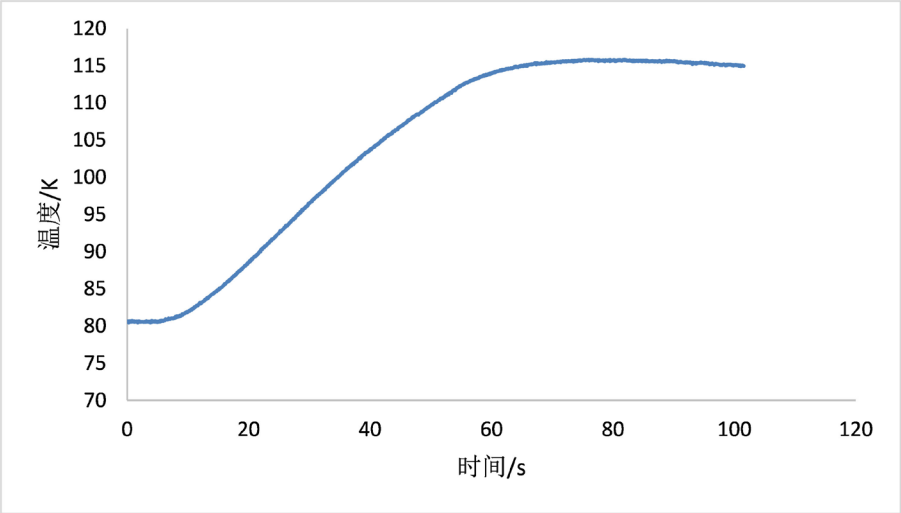

Figure 4. Temperature-time curve of cryosorption pump
图 4. 吸附泵温度－时间曲线

由图 4 可知，吸附实验开始后，温度逐渐升高，当吸附泵压力到达 4.65 kPa 时，气动球阀关闭，混气不再进入吸附泵，温度开始缓慢下降。开始温度快速上升主要有两方面的原因：首先，进入吸附泵的混气是常温的，进入后与吸附剂进行热量的交换；其次，吸附是个放热过程，产生吸附热。由于分子筛的导热能力不足，不能及时导出吸附热，导致温度升高；温度下降的原因是吸附剂继续吸附泵内残余气体，残余气体减少，吸附产生的热量减少，泵周围的液氮足以吸收吸附产生的热量，温度曲线下降。

3.3.2. 铝球对于吸附性能的影响

图 5 是复合吸附剂对比分子筛吸附能力对比。

Table 2. Comparison of adsorption capacity of mixed adsorbents
表 2. 复合吸附剂吸附能力对比

铝球加入量%	复合吸附剂吸附量 g/mL	复合吸附剂相对分子筛吸附量 g/g	复合吸附剂相对吸附性能%	复合吸附剂相对分子筛性能%
0%	0.020072	0.026763	100.00	100.00
4%	0.020117	0.027941	100.22	104.40
8%	0.020987	0.030554	104.56	114.17
16%	0.021089	0.033564	105.07	125.41
25%	0.019979	0.035518	99.54	132.71

由表 2 和图 5 结果来看，在分子筛中混合一定的铝球，单次吸附的能力明显提高，随着铝球的体积占比增加，复合吸附剂吸附能力是先增大后减小，原因是导热系数的增加有利于吸附性能提高和分子筛

体积减少从而导致吸附能力下降；复合吸附剂相对分子筛性能随着铝球的体积增大而提高，可以明显看出导热系数提升对于分子筛的吸附能力的作用。

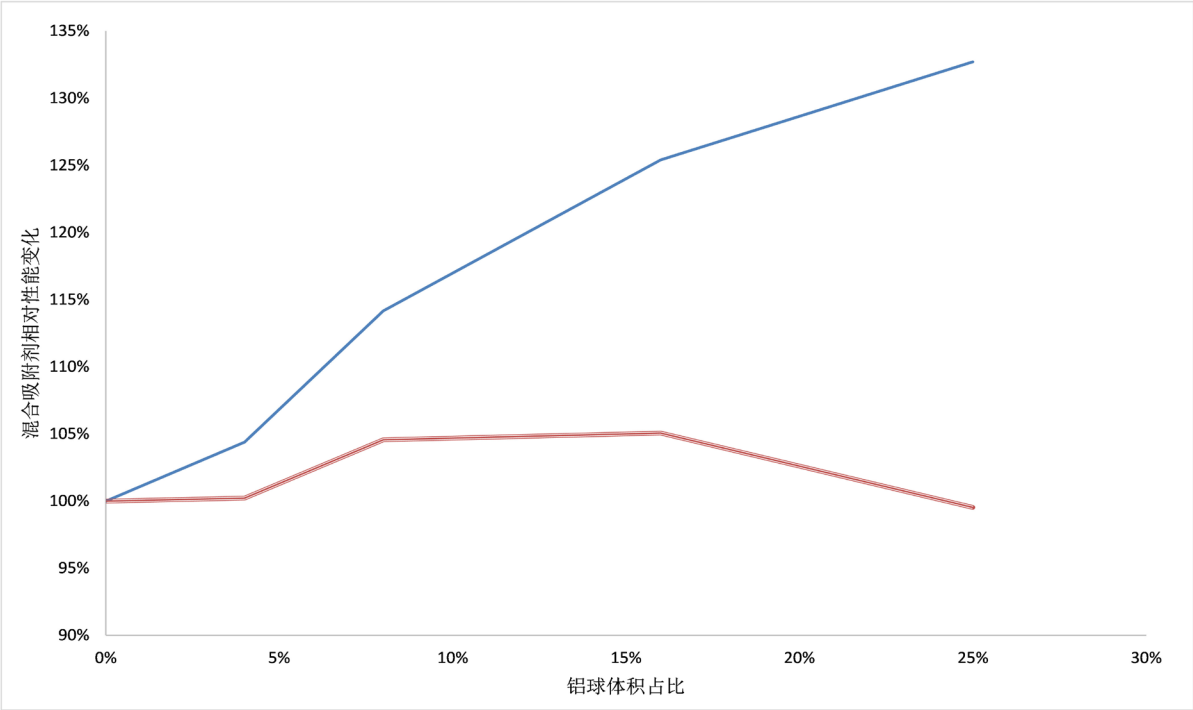

Figure 5. Comparison of adsorption capacity of mixed adsorbent versus molecular sieve
图 5. 复合吸附剂对比分子筛吸附能力对比

图 6 是不同铝球添加量吸附速率曲线。

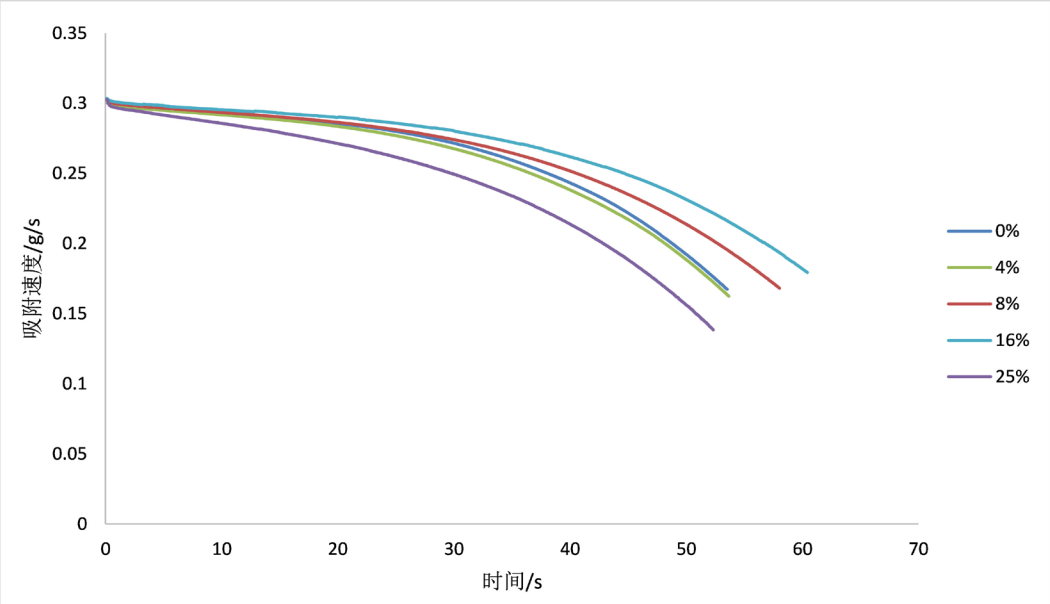

Figure 6. Adsorption rate curve of different aluminum ball addition
图 6. 不同铝球添加量的吸附速率曲线

由图 6 可见，在刚开始进气时，因进气速率是 0.3 g/s，吸附速率大于进气速率，曲线会保持一段直线，随着时间的延长，分子筛的活性位不断被占据，吸附速率开始下降，但下降的速率有所不同；含体积分数 25%铝球的分子筛下降最快，因分子筛的体积最小，活性位减少，吸附速率立刻开始下降；含体积分数 4%铝球的分子筛下降的速率比分子筛快，因铝球较少导热系数提高不明显，而分子筛体积的减少是主要影响因素，但最终吸附时间比分子筛的要长；含体积分数 8%铝球的分子筛可以明显看出其速率下降减慢，其导热系数的提高，可以快速的把分子筛因吸附产生的热量迅速的导出，使吸附泵内可以维持一个较低的温度，从而使分子筛吸附速率下降减慢；含体积分数 16%铝球的分子筛吸附速率下降的最为缓慢，其中铝球替换增多，对于分子筛体积的减少，吸附泵内物料的导热系数增大是主要影响因素，其速率下降最慢，吸附时间最长。

4. 结论

掺杂体积分数为 16%的铝球对于模拟激光尾气的吸收达到较好的吸附效果，与单独添加分子筛相比，提高了 5%的吸附效果。验证了铝球对于吸附速率的提高的可行性，充分证明了添加铝球可以提高分子吸附能力。该方案具有操作简便，实用性强，并且安全可靠性高，工程性好，运行成本低等特点，开辟了对于提高分子筛吸附速率的新方向。

参考文献

[1] 杨付, 陈晶, 等. 高能激光在舰艇防御中的应用[J]. 舰船科学技术, 2008, 30(z2): 183-187.

[2] 周志鹏, 郭建增, 杨付, 等. 氟化氘化学激光尾气低温吸附技术研究[J]. 化学工程师, 2018, 32(1): 81-83.

[3] 赵忠林, 李鹏飞, 马静红, 等. 凹凸棒土粘结剂对 13X 分子筛吸附性能的促进作用[J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(1): 25-32.

[4] 孙辉, 沈本贤, 刘纪昌, 等. 有机添加剂对 A 型分子筛晶化过程及性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2008, 34(2): 172-177.

[5] 姚小利, 杜旭东, 刘宗健, 等. 5A 分子筛吸附正己烷的性能及其表征[J]. 石油化工, 2010, 39(7): 757-761.

[6] 夏良志, 王金渠, 桑凤亭, 等. COIL 低温真空吸附床结构的改进[J]. 强激光与粒子束, 2006, 18(11): 1765-1768.

[7] 唐小梅, 于航. 使用泡沫铜增强相变材料换热性能的实验研究[J]. 建筑节能, 2012(3): 50-54.

[8] 胡芃, 姚娟娟, 蔡北虎, 等. 沸石分子筛/泡沫铝平衡吸附制冷性能理论分析[J]. 中国科学技术大学学报, 2008, 38(1): 84-88.

[9] Yang, R.T. (2003) Adsorbents: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.

[10] 陈宝, 黄依艺, 张康, 等. 一种基于热线法的横观各向同性材料导热系数的测量方法[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2018, 50(5): 129-136.

[11] 张敏, 卢允庄, 王如竹. 沸石分子筛水吸附工质对的吸附性能及导热性能[J]. 太阳能学报, 2003, 24(1): 37-40.