АН УССР
Физико-Технический Институт



# ЛОВУШКА С СОРБИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ДЛЯ ПАРОМАСЛЯНОГО ДИФФУЗИОННОГО НАСОСА



ХАРЬКОВ 1966

АКАДЕМИЯ НАУК УССР
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Инв. № 251

А. А. Романов
В. Н. Козлов
Б. Ф. Титов

# ЛОВУШКА С СОРБИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ДЛЯ ПАРОМАСЛЯНОГО ДИФФУЗИОННОГО НАСОСА

ФТИ АН УССР № 227/Р-078
Харьков 1966

В современной вакуумной технике используются многие новые типы вакуумных насосов, позволяющих получить очень низкие давления. Большие вакуумные установки с рабочим объемом в сотни литров и давлением менее $10^{-10}$мм рт.ст. теперь не являются лабораторной редкостью. Однако,подобные установки продолжают быть уникальными. Вакуумное оборудование, предназначенное для получения сверхнизких давлений, по-прежнему отличается большой сложностью и высокой стоимостью, причем, с уменьшением давления надежность этого оборудования снижается, а сложность эксплуатации резко возрастает. Например, ультравакуумный паррортутный агрегат со скоростью откачки 500 л/сек стоит 13000 руб. Аналогичный высоковакуумный агрегат с масляным диффузионным насосом, предназначенный для получения давлений $10^{-6}$- $10^{-7}$мм рт.ст. стоит 1400 руб. Сверхвысоковакуумный прогреваемый клапан с проходным диаметром 200 мм стоит около 1800 руб; гидропривод к нему стоит столько же. Высоковакуумный клапан того же диаметра стоит 235 руб.

Примечательно, что стоимость сверхвысоковакуумного реципиента по сравнению с высоковакуумным выше незначительно-всего в 1,5-4 раза.

Часто для получения давления порядка $10^{-9}$мм рт.ст. необходимо несколько суток. Связано это с тем, что подавляющее большинство специалистов-вакуумщиков пользуется традиционной технологической схемой подготовки вакуумных систем и получения вакуума, появившейся много лет назад, когда многие физические процессы, происходящие в сверхвысоковакуумных системах, не были достаточно изучены. При соответствующем изменении технологии получения сверхвысокого вакуума на многих установках это время может быть сокращено до нескольких часов.

Цель настоящей работы - разработка вакуумной аппаратуры и технологии, позволяющих снизить рабочее давление в рядовых вакуумных установках с $10^{-5}$ - $10^{-6}$мм рт.ст. до $10^{-7}$-$10^{-8}$мм рт.ст., а в отдельных случаях и до $10^{-10}$мм рт.ст., без существенного увеличения стоимости вакуумных установок и снижения их надежности.

В результате проведенной работы улучшены свойства традиционных для вакуумной техники сорбентов и созданы новые сорбенты, с которыми разработаны рабочие образцы сорбционных ловушек к диффузионным и форвакуумным

насосам, сорбционные ловушки-насосы и вакуумные агрегаты с сорбционными ловушками, по своим рабочим параметрам значительно превосходящие существующие в настоящее время отечественные и зарубежные образцы; разработана новая, применительно к этой аппаратуре, технология получения высокого вакуума. Созданные сорбционные ловушки уже сейчас успешно конкурируют с хорошо зарекомендовавшими себя азотными ловушками. Они превосходят последние по "чистоте" получаемого вакуума, простоте обслуживания и экономичности (не требуется для работы жидкий азот).

На все разработанные сорбенты и ловушки получены авторские свидетельства.

Появление новых средств откачки не уменьшило популярности паромасляных диффузионных насосов, появившихся еще на заре развития вакуумной техники. Надежность, простота обслуживания, малая стоимость и малое время получения очень низких давлений ставят эти насосы в ряд наиболее доступных и удобных средств откачки. Эффективные ловушки устраняют основной недостаток этих насосов - недостаточную "чистоту" создаваемого ими вакуума и значительно расширяют область их применения. Наибольшее распространение получили ловушки, охлаждаемые жидким азотом. Использование жидкого азота в качестве охлаждающей среды сопряжено с целым рядом неудобств.

Существуют сорбционные ловушки с веществами типа "молекулярного сита" в качестве сорбента. Они не нуждаются в охлаждении жидким азотом, просты по конструкции, надежны и эффективно защищают на высоком вакууме откачиваемый объем. Эти ловушки избирательно сорбируют углеводороды и другие высокомолекулярные соединения и практически совершенно не задерживают атмосферные газы и слабоконденсирующиеся соединения. Накопившиеся в ловушке загрязнения при необходимости удаляют прогревом сорбента, причем, возможны ловушки, в которых высокомолекулярные соединения разлагаются во время прогрева на легколетучие газы, легко откачиваемые насосом и незагрязняющие реципиент.

Однако, кроме положительных качеств, сорбционные ловушки имеют ряд недостатков, из-за которых они не получили широкого распространения. К наиболее существенным недостаткам относятся следующие:

1. Относительно велико время обезгаживания (регенерации) сорбента. Перед применением сорбент в ловушке требует тщательного обезгаживания с прогревом на форвакууме или в глубоком вакууме при температуре 300 -800°С. Обезгаживание длится от 8 до 60 часов. Ничтожно низкая теплопроводность поглотителя не позволяет быстро прогреть сразу всю его массу до температуры обезгаживания. По этой же причине невозможно качественно обезгазить большие количества сорбента. Малая теплопроводность не единственная причина продолжительности процесса обезгаживания. Из глубины каждой гранулы сорбента газы удаляются по сравнительно длинным порам, диаметр которых соизмерим с размером молекул удаляемых газов.

2. Разрушение гранул сорбента при загрузке в ловушку и в процессе быстрой форвакуумной откачки приводит к появлению пыли, нежелательной в откачиваемом объеме и насосе.

3. Ловушки малоэффективны во время форвакуумной откачки и в момент включения паромасляного насоса. При низких давлениях, когда существует

молекулярный поток газа , прямолинейное движение молекул и малое число их столкновений друг с другом гарантируют оседание молекул на сорбирующих поверхностях. При форвакууме молекулы рассеиваются вследствие взаимных столкновений и только частично удерживаются ловушкой.

4. Десорбция углеводородов при обезгаживании сорбентов также приводит к загрязнению откачиваемого объема.

Сорбционные откачивающие устройства - ловушки с активированным углем, охлаждаемые жидким азотом, были практически первым и единственным средством получения низких давлений. С появлением диффузионных насосов эти системы потеряли свою популярность. Однако, по мере развития сверхвысоковакуумной техники, снова приобрело значение получение и улучшение вакуума с помощью нераспыляемых сорбентов. Беккер и Джейкокс (I) и Андерсон (2) описали ловушки, содержащие активированный уголь, которые в сочетании с паромасляным диффузионным насосом позволяли получать очень низкие давления. Ловушки представляли собой трубку из пайрексового стекла, заполненную сорбентом. Обезгаживание ловушки осуществлялось электрическим нагревателем снаружи или пропусканием тока через сорбент. Естественно, проводимость подобных ловушек была ничтожной.

Альперт (3) описал ловушку, обладающую большой проводимостью, выполненную из куска медной гофрированной фольги, свернутой в рулон. Используя такие ловушки,Альперт и другие исследователи (4) получили очень высокую степень разрежения с простыми паромасляными насосами небольшой производительности. На больших насосах ловушка с медной фольгой насыщалась через несколько часов работы. Бьонди (5,6) установил, что применять медные ловушки для систем, объем которых превышает несколько литров нецелесообразно. Бьонди провел исследование неохлаждаемых ловушек большой пропускной способности с цеолитом и активированной окисью алюминия в качестве сорбирующего вещества; металлическая ловушка Бьонди представляла собой цилиндр, в центре которого расположены две круглые полки с гранулами цеолита. Кроме того, имелась полка с цеолитом, идущая по периметру ловушки, которая служила для предотвращения миграции масла по стенкам. Использовался цеолит марки I3X (советский аналогичный цеолит имеет марку $NaX$ ) с гранулами диаметром 3,2 мм. Ловушка имела проводимость для азота 65 л/сек. Откачка производилась диффузионным насосом со скоростью 300 л/сек, работавшем на масле *Octoil-S* . Ловушка предварительно прогревалась при температуре 450°С. Предварительное давление составляло приблизительно $10^{-10}$ мм рт.ст. Оно медленно повышалось, оставаясь в течение 70 дней менее $10^{-9}$ мм рт.ст., затем скорость изменения давления увеличивалась.

Работа ловушки сильно зависит от сорта применяемого в насосе масла. При использовании в аналогичных условиях масла *Convoil* -20 давление в течение 110 дней оставалось менее $10^{-10}$ мм рт.ст.. Без ловушки насос с маслом *Octoil-S* создавал давление $10^{-8}$ мм рт.ст.

Прокачка через ловушку азота, окиси углерода, водорода, гелия и аргона не влияет на её работу. Однако, цеолит при некоторых условиях способен разлагать стабильные органические молекулы, выделяя при этом большое количество водорода и окиси углерода. Эта трудность, по мнению автора, может быть преодолена применением активированной окиси алюминия или кремния

с большой удельной поверхностью. Герц Д.И. описал сорбционную ловушку,(7) имеющую промышленное применение. Тренировка сорбента в форвакууме при температуре 350°С обеспечивает после включения диффузионного насоса давление до $2.10^{-8}$ мм рт.ст. Тренировка в течение 8 часов с работающим паромасляным насосом позволяет получать давление порядка $10^{-9}$мм рт.ст. Нагрев сорбента при активации производится электрическим нагревателем, размещенным внутри ловушки.Ловушка имеет маслоуловитель, охлаждаемый водой. Эта ловушка может эффективно работать в течение нескольких месяцев, и в случае уменьшения скорости откачки в результате отравления сорбента парами масла, её можно легко регенерировать прогревом, восстановив скорость откачки до прежнего уровня. Скорость откачки с этой ловушкой лежит в пределах 150÷200 л/сек.

Аналогичные результаты с цеолитовыми сорбционными ловушками были получены Миллероном и Левенсоном (10). Следует заметить, что для паррртутных насосов цеолитовые ловушки непригодны, так как ртуть не сорбируется цеолитом (6).

Вместо цеолита и алюмогеля иногда применяют активированный уголь (12). Ловушка с активированным углем улучшала предельный вакуум примерно на порядок при использовании в насосе масла "апиезон", недостатки всех этих ловушек были отмечены нами ранее.

В описанных ловушках в качестве сорбента использованы пористые вещества типа "молекулярных сит", то есть вещества, у которых размер пор соизмерим с размером молекул сорбируемых газов.

Сорбция углеводородов на молекулярных ситах имеет некоторые своеобразные особенности. Бэффер и Иббитсон (8) показали, что величина предельной сорбции уменьшается с увеличением размера молекул, то есть чем более тяжелые молекулы будут попадать на сорбент, тем быстрее будет происходить его насыщение. Представляют интерес некоторые результаты Бэффера и Иббитсона (9), относящиеся к скорости сорбции углеводородов. Сравнение скростей сорбции различных углеводородов при одинаковой температуре и давлении показывает, что скорость уменьшается с увеличением числа атомов углеродов в углеводородной цепи и становится крайне малой для углеводородов с разветвленными цепями. В согласии с результатами других авторов Бэффер и Иббитсон наблюдали, что скорость сорбции сильно зависит от качества обезгаживания сорбента и степени его раздробленности. Выделение большого количества газов на нагретом цеолите в ловушках Бьонди можно объяснить каталитическим действием сорбента на процесс разложения углеводородов. Используя каталитические свойства сорбента, можно увеличить эффективность сорбционных ловушек.

Разложение углеводородов без катализатора протекает с заметной скоростью лишь при очень высоких температурах. Морзе (16) предложена вакуумная ловушка, в которой пары масла разлагаются на горячей сетке, помещенной между насосом и откачиваемой системой. Независимо от типа применяемого органического масла продуктами разложения являются летучие газы и углероды. Газы без труда откачиваются из системы, а углерод имеет ничтожную упругость пара. При этих условиях вакуум может быть улучшен примерно в десять раз в зависимости от скорости откачки. Недостаток этой ловушки заключается в том, что разложение углеводородов происходит непрерывно в течение всего процесса откачки.

Сорбционные ловушки с катализатором в качестве сорбента будут выгодно отличаться тем, что процесс сорбции углеводородов и процесс термического их разложения для удаления можно разделить во времени. Разложение происходит при более низких температурах и производить эту операцию можно во время предварительной откачки вакуумной системы. Естественно, вакуум в этом случае может быть улучшен значительно больше, и будет полностью исключена возможность прорыва углеводородов в откачиваемую систему в результате их десорбции в процессе регенерации сорбента.

Недостатки сорбционных ловушек - это в основном недостатки применяемых в них сорбентов. В вакуумной технике распространены сорбенты, используемые в других отраслях техники. Не всегда и не все свойства этих сорбентов отвечают требованиям вакуумной технологии. Значительно больший эффект получают с сорбентами, специально разработанными для той или иной вакуумной аппаратуры.

Сорбент для сорбционных ловушек к паромасляным диффузионным вакуумным насосам должен обладать следующими свойствами:

I. Высокой теплопроводностью. Это необходимо для улучшения условий обезгаживания.

2. Иметь большую удельную сорбционную емкость при сорбции высокомолекулярных углеводородных соединений. От этого свойства зависят размеры ловушки и длительность её непрерывной работы до регенерации сорбента.

3. Быть устойчивым в сверхвысоком вакууме и иметь низкое парциальное давление всех компонент, входящих в его состав.

4. Не должен разлагать при рабочей температуре сорбируемые соединения. Процесс разложения углеводородов на сорбенте определяет в основном минимальное предельное давление над ловушкой.

5. В процессе регенерации высокомолекулярные соединения, находящиеся на сорбенте, должны при сравнительно низких температурах полностью разлагаться на легко летучие соединения. Чем более полно будут разлагаться углеводороды, тем более эффективно сорбционная ловушка будет защищать откачиваемый объем. Особенно важно это требование к сорбенту в ловушках, предназначенных для непрогреваемых вакуумных систем. Если в прогреваемых установках углеводороды, проникающие в момент регенерации, затем легко удаляются прогревом всей вакуумной системы, то в непрогреваемых установках возможно их накопление в реципиенте.

6. Газы, выделяющиеся в процессе регенерации, не должны быть нежелательными для технологических процессов, которые проводятся в данной вакуумной системе. При регенерации обычно выделяются $H_2$, $H_2O$, CO, $CO_2$. Соответствующим подбором сорбента можно исключить любой из приведенных газов.

7. Длительно сохранять свои свойства (выдерживать многократные регенерации).

8. Обезгаживание сорбента должно происходить за возможно короткое время. Это требование особенно важно, если сорбент предназначен для ловушек промышленных технологических установок, часто вскрываемых на атмосферу.

9. Не должен создавать пыли.

I0. Обезгаженный сорбент должен при рабочей температуре (20°С) хорошо сорбировать $H_2O$ и $CO_2$. Это требование желательно для ловушек, предназ-

наченных для получения сверхвысокого вакуума ($< 10^{-9}$ мм рт.ст.). В вакуумных системах, не загрязненных органическими соединениями, основными остаточными газами являются $H_2O$ и $CO_2$. От свойства сорбента связывать эти основные газы во многом зависит предельное давление в откачиваемом объеме.

В существующих ловушках сорбент используют в виде гранул различной величины. Экспериментально нами было установлено, что сорбция высокомолекулярных соединений происходит преимущественно в тонком слое на поверхности гранулы. Внутренняя часть гранулы в сорбции не участвует и является лишь балластом, содержащим газы. Примечательно, что трещины значительно способствуют проникновению сорбата внутрь гранулы. Пространство вокруг глубоких трещин заполняется сорбатом также хорошо, как и на поверхности гранулы. Таким образом, сорбент для сорбции углеводородов необходимо применять в виде тонких слоев с хорошей вторичной пористостью (макропористостью).

В разработанных нами сорбционных ловушках применены сорбирующие элементы, представляющие собой металлическую основу, являющуюся теплопроводом или нагревателем, на которую с хорошим тепловым контактом нанесен слой сорбента. Толщину активного слоя выбирают из условия оптимального использования свойств сорбента. В зависимости от назначения ловушки, типа поглотителя и величины его макропористости она меняется в широких пределах - от 0,01 до 3 мм. Сорбирующие элементы позволяют равномерно использовать сорбционные свойства всей массы сорбента и практически полностью устраняют влияние теплопроводности поглотителя на время его обезгаживания.

Преимущества сорбирующих элементов видны из следующего сравнения. Две ловушки к паромасляному насосу М-50 (предельное давление без ловушки - $2.10^{-6}$ мм рт.ст.; масло ДПА (одинакового объема, с одинаковым количеством сорбента (цеолит марки $Na\,X$ ) и с одинаковой мощностью нагревателя, но разной конструкции: одна - с гранулированным сорбентом; другая - с сорбирующими элементами, обезгаживали до давления $1.10^{-5}$ мм рт.ст. после длительного пребывания на атмосфере. Соответственно, время обезгаживания - 48 часов и 30÷40 минут и предельный вакуум в камере над ловушкой после обезгаживания сорбента - $1.10^{-7}$ мм рт.ст. и $1.2 \cdot 10^{-8}$ мм рт.ст..

Сорбционную емкость ловушки можно увеличить в несколько раз, не увеличивая в ней количества сорбента. Из паромасляного диффузионного насоса в откачиваемый объём проникают пары масла и продукты его крекинга. Обычно продукты разложения рабочей жидкости насоса составляют небольшой процент от всего потока загрязнений, но они имеют сравнительно высокое парциальное давление и поэтому определяют в основном давление в реципиенте. С эффективным водоохлаждаемым маслоуловителем на сорбент будут проникать только продукты крекинга масла. Естественно, для сорбции только этих продуктов потребуется значительно меньше сорбента.

На рис. 1 приведен график изменения давления в реципиенте, откачиваемом с помощью насоса М-500 с сорбционной ловушкой, содержащей 40-80 г сорбента. Скорость откачки насоса без ловушки по воздуху 500 л/сек; предельное давление $5.10^{-6}$ мм рт.ст.; масло ДПА.

Кривая 1 соответствует случаю, когда водоохлаждаемый маслоуловитель удален из ловушки. Насыщение сорбента происходит за более короткое время и предельное давление не ниже $3.10^{-7}$ мм рт.ст. С маслоуловителем

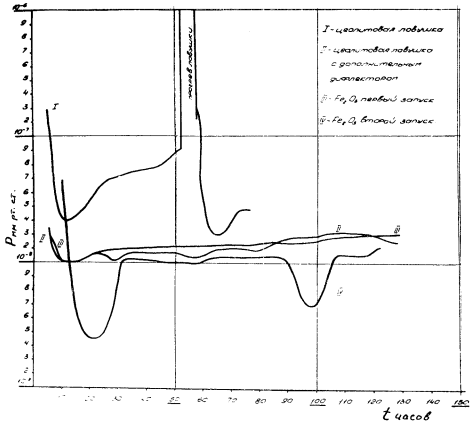


Рис. I

время насыщения сорбирующих элементов более трёх недель и давление за ловушкой менее $3.10^{-8}$мм рт.ст. (кривые 2 - 4).

В процессе обезгаживания температура сорбента достигает 300-500°С. При этой невысокой температуре полное разложение высокомолекулярных соединений возможно только в случае, если сорбент будет являться катализатором для процесса разложения углеводородов. Характерным для каталитических реакций является снижение энергии активации.

Если $W$ - скорость химической реакции, то

$$W = K_0 e^{-E/RT},$$

где

$K_0$ - коэффициент пропорциональности,

$R$ - газовая постоянная,

$T$ - абсолютная температура,

$E$ - энергия активации.

Из формулы следует, что чем меньше энергия активации, тем больше скорость химической реакции. Так как энергия активации стоит в формуле в экспоненте, видно, что даже небольшое её изменение приводит к значительным изменениям скорости реакции. Основная трудность при выборе катализатора заключается в том, что, увеличивая способность сорбента разлагать углеводороды

при температуре регенерации, многие катализаторы увеличивают эту способность и при рабочей температуре. Предполагают, что между явлениями хемсорбции и катализа существует тесная связь. Чаще всего каталитическими свойствами характеризуются ионные кристаллы (гели), как, например, цеолит, селикагель, обладающие кислотными и основными свойствами. Механизм кислотно-основных (ионных) каталитических процессов связан с присоединением или отщеплением иона водорода, а также образованием координационной связи, если у катализатора или реагирующего соединения имеется свободная пара электронов. Кислотные свойства многих основных и гидроокисных катализаторов обусловлены наличием на их поверхности ОН - групп, имеющих подвижный водород. Это гидроокиси металлов с валентностью три и более: $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_3$, $Zr(OH)_4$, $Th(OH)_4$.

В смешанных катализаторах цирконий-силикатных и алюмосиликатных подвижность водорода повышена.

После прокалки гидроокисей и перевода их в окиси на поверхности катализатора всегда остаётся часть ОН - групп с подвижным водородом. Если обработать катализатор щелочью, то есть заменить ионы водорода ионами щелочного металла, то активность катализатора резко уменьшается.

При введении в состав катализатора небольшого количества вещества, так называемого промотора, который сам по себе не обладает каталитическими свойствами, активность катализатора резко возрастает и вместе с тем возрастает его устойчивость к действию высоких температур и различных загрязнений. Существует оптимальное количество промотора, при котором активность катализатора наиболее высока. В некоторых случаях промоторы предохраняют основной компонент катализатора от рекристаллизации.

Необходимый газовый состав в процессе регенерации достигается использованием сорбента с соответствующими каталитическими свойствами.

Вообще, следует заметить, что все технологические операции с сорбентом для сорбционных ловушек необходимо производить очень тщательно. Даже небольшая примесь посторонних веществ может существенно изменить свойства сорбента. На рис. 2 и 3 представлены масс-спектры газов, выделяющихся при регенерации из ловушек, в которых в качестве сорбента использованы окислы железа, полученные активацией гидроокиси железа в вакууме. Сорбирующие элементы второй ловушки в процессе изготовления были менее тщательно отмыты от примесей.

Катализатор является активным участником химической реакции. По окончании реакции состав катализатора обычно в той или иной степени изменяется и активность его постепенно уменьшается. Например, реакция окисления углеводородов, протекающая на окислах железа, совершается в основном за счёт кислорода, входящего в состав кристаллической решетки катализатора. Катализатор в ходе реакции постепенно восстанавливается. Тем не менее, его можно использовать в течение долгого времени. Некоторые ловушки с окислами железа проработали несколько тысяч часов, прежде чем сорбент потерял свою активность. Объяснить это можно тем, что сорбент при попадании на атмосферу легко (заново) окисляется и восстанавливает свои свойства.

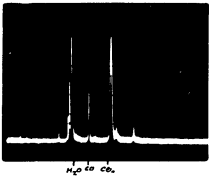


Рис. 2

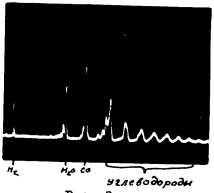


Рис. 3

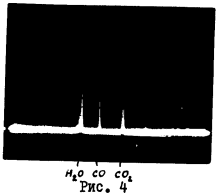


Рис. 4

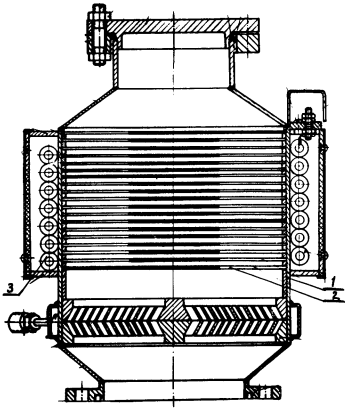


Рис. 5

На рис.5 представлен один из вариантов конструкции ловушки с сорбирующими элементами. Ловушка состоит из корпуса (I), выполненного из нержавеющей стали, внутри которого расположены сорбирующие элементы (2). Зазор между элементами составляет 3-6 мм. Это увеличивает эффективность ловушки при форвакуумной откачке. Необходимая проводимость обеспечивается подбором количества сорбирующих элементов. Для активации (обезгаживания) ловушка имеет, в зависимости от конструкции, внешний или внутренний электрический нагреватель (3). Роль нагревателя может выполнять основа сорбирующего элемента. Выходной патрубок ловушки выполнен на металлическом уплотнении, допускающем прогрев ловушки вместе с реципиентом до 450°С. В случае использования резинового уплотнения этот фланец выполняют охлаждаемым. На входе установлен высокоэффективный водоохлаждаемый маслоотражатель. Для предотвращения миграции масла по стенкам корпуса, ограничивающие кольца между сорбирующими элементами со всех сторон покрыты сорбентом и с минимальным зазором смонтированы в корпусе ловушки. В некоторых конструкциях роль защиты выполняет поясок сорбента, нанесенный по окружности на корпусе ловушки. В сорбционных ловушках, предназначенных для получения с помощью стандартного высоковакуумного оборудования сверхнизких давлений ($10^{-10}$мм рт.ст.), вокруг сорбирующих элементов расположен дьюар для жидкого азота. Когда требуется форсировать режим откачки, этот дьюар заливают жидким азотом и ловушка работает как насос. Подобная ловушка удобна в эксплуатации и позволяет получать более низкие давления, чем отдельные автономные сорбционные насосы с "молекулярными ситами" в качестве сорбента.

## Область применения сорбционных ловушек

Сорбционные ловушки предназначены для получения с помощью стандартных высоковакуумных насосов сверхвысокого, "чистого" вакуума в системах с металлическими уплотнениями. Ловушки испытывались на непрерывную работу в течение двух недель. На более продолжительное время ловушки не испытывались и фактический срок их непрерывной работы до насыщения сорбента не установлен. Насыщенный сорбент легко регенерируется прогревом ловушки в течение 5 ÷ 60 минут в зависимости от типа сорбента и конструкции ловушки. После регенерации ловушки полностью восстанавливает свои свойства.

Рекомендуется прогревать ловушку при каждом включении диффузионного насоса. Ловушки испытаны в установках для напыления тонких плёнок, в установках для дистилляции металлов, в физических установках с повышенными требованиями к "чистоте" вакуума. Во всех испытанных установках предельный вакуум достигался за более короткое время, чем с любыми другими средствами откачки. Вакуумные агрегаты с сорбционными ловушками показали себя надёжными и неприхотливыми в эксплуатации.

Сорбционные ловушки применялись для откачки малошумящих высоконадёжных ЭВП. Специально для безмасляной откачки ЭВП разработан сорбент Т-I. Основным остаточным газом при применении этого сорбента является водород, давление которого достигает $1{,}5 \cdot 10^{-9}$мм рт.ст.. Суммарное давление других остаточных газов не превышает $1 \cdot 10^{-10}$мм рт.ст.

С паромасляными насосами со скоростью откачки более 3000 л/сек и с бустерными насосами сорбционные ловушки не испытывались.

На рис. 6 представлены три схемы вакуумных откачных агрегатов с сорбционными ловушками.

Схема I - традиционная схема с прогреваемым высоковакуумным клапаном.

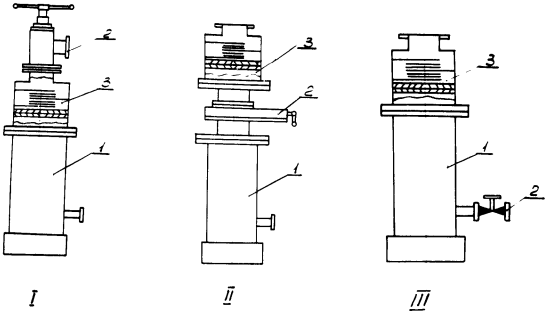


Рис. 6

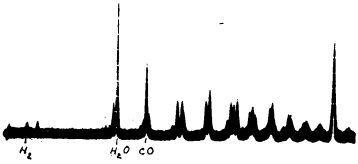


Рис.7

Схема 2 - клапан с резиновыми уплотнениями установлен перед сорбционной ловушкой. Эта схема позволяет получать сверхнизкие давления с использованием стандартного оборудования, предназначенного для получения давлений $10^{-6} \div 10^{-7}$мм рт.ст.. Чтобы не увеличивать время получения вакуума после разгерметизации вакуумной системы, в этой схеме следует применять ловушки с малым временем обезгаживания.

Схема 3 позволяет получать более низкие давления, чем схема 2. Коммутацию вакуума по этой схеме производят клапаном на форвакуумном патрубке насоса. Технология получения вакуума может несколько отличаться от традиционной. Выключая высоковакуумный насос, вначале перекрывают клапан на форвакууме и только затем выключают нагреватель паромасляного насоса. В герметичных вакуумных системах давление в этом случае после остывания диффузионного насоса не поднимается обычно выше, чем до $1 \cdot 10^{-5}$мм рт.ст. Если вакуумная система не вскрывалась на атмосферу, для получения вакуума вначале включают нагреватель паромасляного насоса и только через некоторое время, когда он начинает качать, открывают клапан на форвакууме. (Специальные сорбенты, предназначенные для получения очень глубокого вакуума, например, Т-1, А-3, рекомендуется прогревать при каждом включении насоса). Рекомендовать эту технологию можно, естественно, только для герметических вакуумных систем.

Некоторые неудобства, обусловленные отсутствием клапана со стороны высокого вакуума, компенсируются низкой стоимостью агрегата.

Независимо от того, какая схема агрегата будет использована, всегда следует помнить, что давление ниже $10^{-7}$мм рт.ст. зависит в основном только от качества и степени подготовки вакуумной системы. Желательно, чтобы вакуумная система не содержала никакой органики (резины, смазки). Только в этом случае могут быть гарантированы сверхнизкие давления и достаточная "чистота" вакуума. На рис. 7 представлен масс-спектр газов, выделяющихся из резины. Естественно, никакой, даже самый лучший, сорбент в случае применения резиновых уплотнений не позволит полностью избавиться от углеводородных загрязнений.

## Сорбенты

Нами были осуществлены и использованы более десяти методов нанесения и получения сорбента на металлической основе. Наиболее важные из них следующие:

1. Напыление сорбента и керамической связки на горячую металлическую основу с подслоем окиси алюминия, осаждённой разложением солей алюминия.

2. Термическое разложение солей на металлической основе.

3. Напыление сорбента на подслой, представляющий собой сплав, хорошо смачивающий как металлы, так и неметаллы. Упрочнение сцепления сорбента с основой происходит в процессе прогрева при регенерации.

4. Катафорез.

5. Анодирование.

6. Окисление основы в присутствии паров воды.

Наиболее перспективным методом является анодирование. Процесс анодирования легко поддаётся контролю, не требует специального оборудования и позволяет сравнительно просто получать стабильные результаты.

В настоящее время находятся в эксплуатации или испытываются следующие сорбенты:

| Сорбент | Положительные свойства | Отрицательные свойства | Примечания |
|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 |
| Ц-I$^{+}$ | I.Быстрое обезгаживание | I.Большое пылевыделение.<br>2. Недостаточная механическая прочность слоя сорбента.<br>3.Некоторая сложность процесса нанесения слоя сорбента. | Цеолит на железной основе с промежуточным слоем окиси алюминия. |
| Ц-2$^{+}$ | I.Быстрое обезгаживание. | I.Некоторое пылевыделение | Для ловушек-насосов. |
| Ф-I | I.Доступность<br>2. Низкая стоимость.<br>3.Низкие давления ($P_{мин}$=I0$^{-9}$мм рт.ст.) | I.Длительность регенерации<br>2.Большое газовыделение из основы элемента ($CO$; $CO_2$).<br>3.Недостаточная прочность слоя. | Активированная "Ржавчина" |
| А-I | I.Доступность<br>2.Простота и дешевизна изготовления.<br>3. Самая высокая механическая прочность.<br>4. Быстрота обезгаживания (40 мин.)<br>5. Стабильность свойств.<br>6.Полное отсутствие пыли. | I.Плохие каталитические свойства.<br>2.Не удаётся получить вакуум более I.I0$^{-8}$мм рт.ст. | |
| А-2 | То же, что и А-I | Проходит испытания | Для замены А-I |
| А-3 | -"- | -"- | Для ловушек - насосов |

| I | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| Т-I | I.Стабильные свойства.<br>2.Наиболее высокий вакуум<br>$I,5.IO^{-9}$ по $H_2$;<br>$I.IO^{-IO}$ по остальным газам.<br>3.Простота изготовления.<br>4.Отсутствие пыли.<br>5.Малое газовыделение. | I.Недостаточная термостойкость (частично отслаивается при многократных регенерациях). | Для ловушек - насосов высококачественных ЭВП |
| Ц-3 * | I.Легко обезгаливается.<br>2.Не пылит.<br>3.Мало изучен. | | Для насосов-ловушек |
| Д-I * | I.Высокая прочность.<br>2.Стойкость к перегреву. | | |
| ТА-I * | Не изучен. | | |
| АС-I * | Простота изготовления | | |
| АФ-I *<br>АТ-I * | Не изучен | | |

Примечания:

* - Мало изучены или имеется малый опыт эксплуатации на установках (нет документации).

+ - Не рекомендуются к применению.

Наиболее доступным является сорбент, полученный активацией самой обыкновенной "ржавчины". Активация заключается в следующем. Обработанные механически пластины ржавого железа с толщиной слоя окислов около 0,05÷0,2 мм монтируют в корпусе ловушки. Основное требование к "ржавчине" - она не должна быть рыхлой (темнокоричневого, почти черного цвета). При прикосновении к пластинам рукой, на пальцах не должно оставаться никаких следов. Искусственно окисленные пластины из-за большой скорости окисления обычно имеют рыхлый слой. Для единичных образцов ловушек проще использовать естественно заржавевшие листы железа (марка материала основы существенной роли не играет).

Собранную ловушку устанавливают на насос, включают форвакуумную откачку и нагреватель ловушки. При достижении необходимого форвакуума

включают диффузионный насос. Обезгаживание, активацию ведут до тех пор, пока не будет достигнут вакуум $1 \div 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Естественно, для массового применения этот сорбент не подходит.

Сорбент с более стабильными свойствами получают анодированием алюминия (АД-I и др). Режим анодирования следующий: электролит 20-процентный раствор серной кислоты. Плотность тока 5а/дм$^2$. Напряжение 42÷45в. Температура $15 \div 20^{\circ}$С. Время анодирования - 20÷30 мин. Толщина слоя около 25микрон. Анодирование должно происходить при бурном перемешивании электролита. При температурах выше указанной слой окислов начинает растворяться в электролите и качество сорбента резко ухудшается. Сорбент, полученный анодированием алюминия имеет недостаточно хорошие каталитические свойства, но обладает большой механической прочностью и стабильностью.

Несколько замечаний о возможных неудачах при использовании сорбционных ловушек. Чаще всего хороший предельный вакуум невозможно получить из-за низкого качества диффузионного насоса. Прежде, чем установить ловушку на насос, предварительно необходимо убедиться в его годности и подобрать режим нагревателя. Обычно для диффузионных насосов, залитых маслом ВМ-I (ДПА), существует следующая зависимость (имеются в виду вакуумные системы без резины):

| Вакуум без ловушки (мм рт.ст.) | Вакуум с ловушкой (мм рт.ст.) |
|---|---|
| $10^{-3}$ | $10^{-3}$ |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | $10^{-6}$ |
| $5 \cdot 10^{-6}$ | $10^{-7}$-$10^{-8}$ |
| $1 \cdot 10^{-6}$ | $10^{-8}$-$10^{-9}$ |

Вторая причина малой эффективности ловушки - течи или большое газовыделение откачиваемого реципиента (много органики, плохая промывка и т.п.). При тщательной подготовке вакуумной системы всегда получаются хорошие результаты.

К достоинствам сорбционных ловушек с сорбирующими элементами можно отнести следующие:

1. Низкая стоимость и высокая экономичность (не требуется для работы жидкий азот).

2. Доступность и распространённость применяемого в ловушке сорбента.

3. Малое время активации сорбента. В зависимости от конструкции ловушки и типа сорбента - от 5 минут до 3-х часов.

4. Хорошая изоляция откачиваемого объёма от насосов и высокая "чистота" вакуума (см. рис. 4).

5. Отсутствует пылеобразование.

6. Имеется возможность дистанционного и автоматического обслуживания.

7. Высокая надёжность и простота обслуживания.

8. Широкий диапазон рабочих давлений - от десятков мм рт.ст. до $10^{-10}$мм рт.ст. и ниже.

9. Ловушка не теряет своей эффективности в момент регенерации сорбента.

10. Малое время достижения предельных давлений.

Сорбционные ловушки с сорбирующими элементами значительно расширяют область применения паромасляных диффузионных насосов и позволяют сравнительно простыми средствами получать низкие давления.

Изготовление ловушек возможно в любых мастерских.

Просьба к организациям, ведущим эксплуатацию сорбционных ловушек, обязательно присылать свои отзывы на имя главного инженера ФТИ АН УССР.

## Литература


1. Becker J.A., Jaycox E.K., Rev.Sci.Instr., 2, 773 (1931).
2. Anderson P.A., Rev.Sci.Instr., 8, 493 (1937).
3. Alpert D., Rev.Sci.Instr., 24, 1004 (1953)
4. Venema A., Bandringa M., Bhilips Techn. Rev., 20, 145 (1958)
5. Biondi M.A., Rev. Sci. Instr., 30, 831, (1959)
6. Biondi M.A., "7 th Nat.Sympos.Vacuum Technol. Trans., Cleveland, Ohio, 1960" 24 (1961)
7. Goerz, "7 th Nat.Sympos.Vacuum Technol.Trans., Cleveland, Ohio, 1960" 65 (1961)
8. Barrer R.M., Ibbitson D.A., Trans.Faraday Soc. 40, 195 (1944)
9. Barrer R.M., Ibbitson D.A., Trans. Faraday Soc. 40, 206 (1944)
10. Milleron N. and Levenson L.L. Nat.Symp.Vac. Technol., Transact, 213.
11. Ж. Жермен, Гетерогенный катализ. ИЛ, 1961.
12. Blears J, Greer E., and Ninghtinyable, Advanc.Vac. Sci and Technol., Proc.first Intern.Congr. Vac .Technol., 1958, Natur, Pergamon Press, 469-471, 1960.
13. Ф.Ф.Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз, 1960.
14. Катализ. Сборник ИЛ, 1951-1961.
15. Р.Гольдштейн. Химическая переработка нефти, ИЛ, 1962.
16. Morse R.S., Rev.Sci. Instr., II, 277 (1940).



Ответственный за выпуск А.А.Романов

Корректор А.А.Павлова

Харьков, ротапринт ФТИ АН УССР. зак.152, от 22/IУ.1966г., тир.300экз., печ.л. 1,1.