

# 4 Čerpání vzduchu kryosorpční vývěvou

5. ledna 2011

Vakuová fyzika a technika	
<b>Jméno:</b> Vojtěch Horný	<b>Datum měření:</b> 19. listopadu 2010
<b>Pracovní skupina:</b> 2	<b>Ročník a kroužek:</b> 3. ročník, pátek 11:45
<b>Spolupracovali:</b> Jaroslav Zeman, Jiří Slabý	<b>Hodnocení:</b>

## 1 Úvod

Kryosorpční vývěva poskytuje velmi čisté vakuum bez olejových par. Používá se tedy jako předstupeň pro další vývěvy, chceme-li dosáhnout vysokého nebo ultravysokého vakua. K hlavním nevýhodám patří neschopnost čerpání plynů s teplotou varu nižší, než chladicí médium. V našem případě a ve většině případů se jedná o tekutý dusík. Projevuje se také vliv tepelné efuze uvnitř recipientu.

## 2 Pracovní úkoly

1. Kryosorpční vývěvy napustit vzduchem a nechat ustálit.
2. Kombinované 2-stupňové čerpání
  - 1. stupeň rotační vývěvou
  - 2. stupeň kryosorpční vývěvou
3. Sledovat závislost tlaku na čase, dosažený „mezní“ tlak.
4. Kryosorpční 2-stupňové čerpání
  - 1. stupeň kryosorpčně
  - 2. stupeň kryosorpčně
5. Sledovat závislost tlaku na čase, dosažený „mezní“ tlak.
6. Porovnat dosažené výsledky a podat kvalitativní vysvětlení.

## 3 Základní pojmy a vztahy

Kryosorpční vývěva využívá vysoké sorpční schopnosti porézních látek s velkým efektivním povrchem (až 1000 m<sup>2</sup> na gram), jako jsou třeba zeolity. Zeolity jsou hydrogenované hlinitokřemičitany alkalických kovů a alkalických zemin. Jejich krystalická mříž tvoří prostorovou síť mikroskopických dutin a kanálků o rozměrech řádově nejvýše nanometrů.

Kryosorpční zeolitová vývěva je nádoba naplněná granulovanými zeolity. Sorpční vlastnosti zeolitů závisí na teplotě, proto je při čerpání vývěva chlazená kapalným dusíkem. Regenerace probíhá zahřátím na 300 až 400°C. Protože při regeneraci a při návratu k pokojové teplotě se uvolňuje nahromaděný plyn, musí mít každá vývěva pojistný ventil.

Hlavní výhodou je čistota vakua - atmosféra recipientu není znečišťována olejovými parami. Kryosorpční vývěva však bohužel téměř nečerpá plyny s teplotou varu nižší než teplota varu chladicího média, pro tekutý dusík je to 77 K. V recipientu pak zůstává zbytková atmosféra vodíku, hélia a neonu. Mezní tlak je pak v řádech jednotek pascalů. Tuto nevýhodu lze jednoduše kompenzovat předčerpáním například rotační vývěvou. Složení atmosféry a teploty varu jednotlivých plynů jsou uvedeny v tabulce 1.

plyn	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>	Ne	He	Kr
zastoupení	78%	21%	0,93%	0,03%	18 ppm	5 ppm	1 ppm
teplota varu	77,35 K	90,20 K	87,13 K	216 K	27,2 K	4,22 K	120,1 K

Tabulka 1: Složení vzduchu - procentuální zastoupení a teploty varu jednotlivých plynů.

Mezi tlakem plynu nad sorbentem a množstvím sorbovaného plynu nastane ve stacionárním stavu ekvilibrium. Zákon zachování hmotnosti plynu stanovuje dosažitelný mezní tlak:

$$pV + MQ(T, p) = p'V + MQ(T', p'). \quad (1)$$

Veličiny  $p$ ,  $p'$ ,  $T$  a  $T'$  jsou tlaky a teploty na začátku a na konci čerpání,  $Q$  je množství adsorbovaného plynu,  $V$  je čerpaný objem a  $M$  je hmotnost zeolitu.

## 4 Experimentální data

Naměřená data naleznete v grafu na obrázku 1.

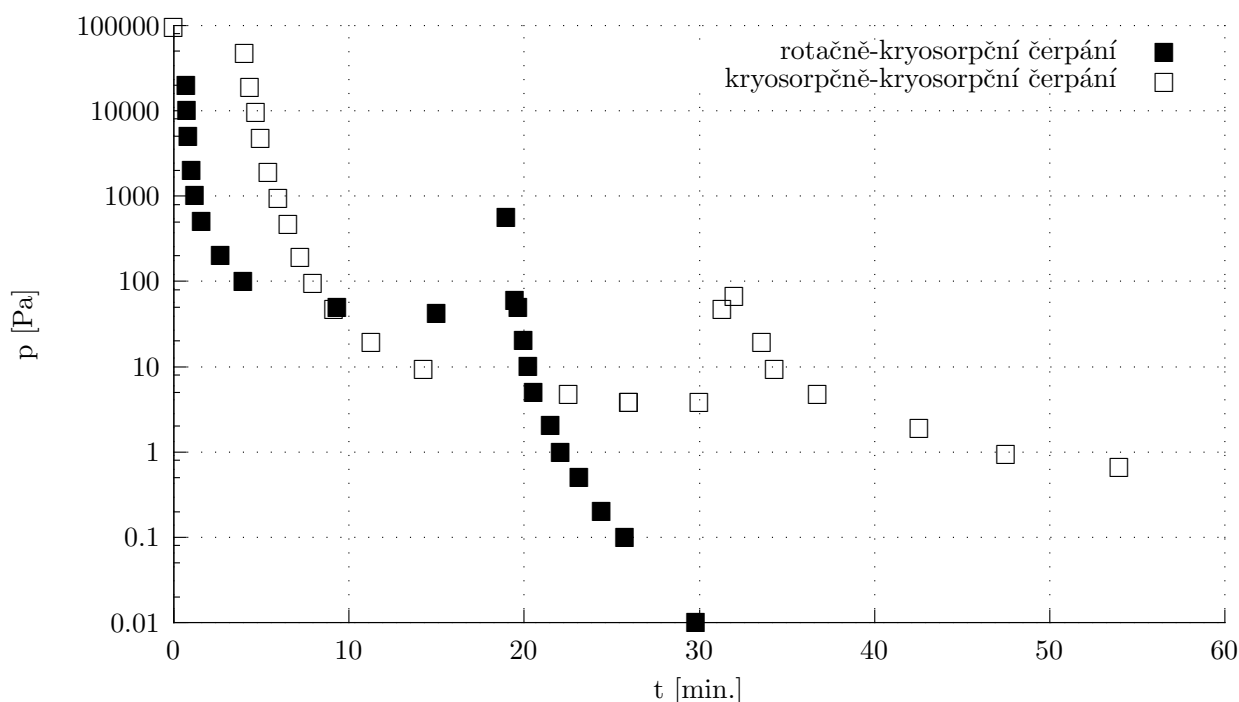
### 4.1 Rotačně-kryosorpční čerpání

Nejprve jsme spustili první stupeň, rotační olejovou vývěvu. Takto jsme čerpali 18 a půl minuty, poté jsme rotační vývěvu odstavili a začali chladit zeolity. Pozorovali jsme poměrně velký nárůst tlaku v recipientu, Někou dobu totiž trvalo zchlazování zeolitů. Poté ale už začalo poměrně rychlé kryosorpční čerpání. Jakmile tlak klesl pod  $10^{-2}$  Pa, tj. po 30 minutách, s měřením jsme skončili, protože již nebylo možno odečítat tlak. Dá se ale předpokádat, že by tlak v recipientu ještě výrazně klesl.

### 4.2 Kryosorpčně-kryosorpční čerpání

Nejprve jsme nalili tekutý dusík k první nádobě. V 32. minutě jsme odstavili první nádobu a začali jsme chladit druhou nádobu, Opět je pozorovatelný výrazný krátkodobý vzestup tlaku, než zchladli zeolity ve druhé nádobě. Poté již následoval další pokles, po hodině měření klesl tlak na hodnotu 0,7 Pa. Pokud bychom měřili ještě déle, pravděpodobně bychom dosáhli ještě nižšího tlaku, pod 0,5 Pa by ale tlak již neklesl.

Vidíme tedy, že je výhodnější nejprve recipient předčerpat rotační olejovou vývěvou a až poté čerpat kryosorpčně, než čerpat dvoustupňově kryosorpčně.



Graf 1: Sledování poklesu tlaku během čerpání v závislosti na čase.

## 5 Příklady ze skript

Součástí zadání je i vypočítání příkladů ze skript [1], strana 38 a 39.

**Příklad 1** Recipient o objemu 20 l je čerpán jednou kryosorpční vývěvou. Ve vývěvě je 500 g zeolitu typu 5A. Aparatura s regenerovanými zeolity v kryosorpční vývěvě je na počátku naplněna dusíkem a ponechána, aby se v ní ustálily poměry při atmosférickém tlaku a teplotě 20°C. Potom jsou zeolity ochlazeny na -195°C. Za předpokladu těsné aparatury a při zanedbání desorpce ze stěn recipientu určete dosažitelný mezní tlak.

Vyjdeme ze vztahu 1 a z grafu na obrázku 1. Očekáváme, že mezní tlak vyjde nízký, proto pro první iteraci dosadíme za tlak  $p'$  nulu. Vyjádříme si veličinu  $Q(-195^\circ\text{C}, 0\text{Pa})$  a dosadíme  $p = 10^5$  Pa,  $V = 20$  l,  $M = 500$  g a  $Q(20^\circ\text{C}, 10^5 \text{ Pa}) = 5000$  Pa l/g. Obdržíme  $Q(-195^\circ\text{C}, 0\text{Pa}) = 5000$  Pa l/g. Dle obrázku 1 by této hodnotě měl odpovídat tlak 0,5 Pa. Prostým dosazením do vztahu 1 ověřujeme, že rovnost je s uspokojivou přesností splněna.

Dosažitelný mezní tlak  $p'$  je tedy přibližně 0,5 Pa.

**Příklad 2** Recipient o objemu  $V = 20$  l je čerpán dvoustupňově kryosorpčními vývěvami. Každá ze dvou vývěv obsahuje  $M = 250$  g zeolitu typu 5A. Aparatura s regenerovanými zeolity ve vývěvách je na počátku naplněna dusíkem a ponechána, aby se v ní ustálily poměry při atmosférickém tlaku  $p_A$  a 20°C. Potom jsou zeolity v první vývěvě ochlazeny na -195°C, přičemž druhá, nechlazená vývěva je spojena s recipientem. Po delší době, až se nastaví nová rovnováha mezi dusíkem adsorbovaným v teplých zeolitech, dusíkem adsorbovaným ve studených zeolitech a plynným dusíkem v aparatuře, oddělí se první vývěva se studenými zeolity od recipientu. Objem aparatury se bude dále čerpat zeolity ve druhé vývěvě, které se ochladí na -195°C. Za předpokladu těsné aparatury a při zanedbání desorpce ze stěn a zanedbání objemu odstavené první vývěvy určete tlak dusíku v aparatuře po prvním stupni čerpání a oceňte konečný mezní tlak v recipientu.

Opět nejprve sestavíme základní rovnosti. Vyjdeme ze vztahu 1 a snadno sestavíme rovnosti pro jednotlivé kroky:

$$p_A V + 2MQ(20^\circ\text{C}, p_A) = p'V + MQ(20^\circ\text{C}, p') + MQ(-195^\circ\text{C}, p'), \quad (2)$$

$$p'V + MQ(20^\circ\text{C}, p') = p''V + MQ(-195^\circ\text{C}, p''). \quad (3)$$

Můžeme zanedbat druhý člen na pravé straně v rovnici 2, neboť je ve srovnání s ostatními řádově menší. Opět předpokládáme nízkou hodnotu tlaku  $p'$ , obdobně jako v předchozím případě vypočítáme z rovnice 2  $Q(-195^\circ\text{C}, p') = 10\,000$  Pa.l/g. Z obrázku 1 odhadneme, že  $p' = 0,7$  Pa. Dosazením do rovnice 2 se přesvědčíme, že je splněna.

Z rovnice 3 obdobně zjistíme, že  $Q(-195^\circ\text{C}, p'') = 0,056$  Pa.l/g. Obrázek 1 již relevantní odhad tlaku  $p''$  nenabízí, Můžeme pouze extrapolovat, hodnotu  $p''$  tedy pokládáme řádově rovno  $10^{-6}$  Pa.

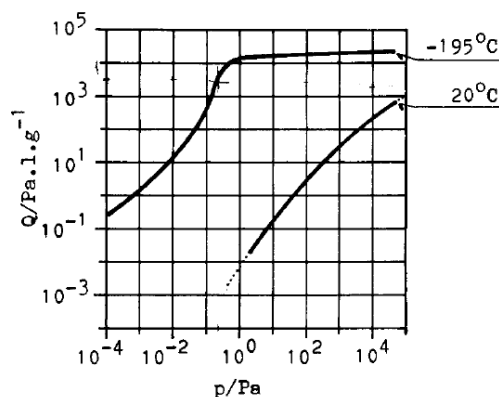
## 6 Diskuse

Během měření jsme byli překvapeni skutečností, že nižší výstupné tlak byl změřen při předčerpání rotační olejovou vývěvou. Při hlubším zamyšlení ale tato skutečnost není vůbec překvapivá. Rotační vývěva totiž čerpá všechny plyny, kryosorpční nečerpá plyny s teplotou varu nižší, než 77 K, což je teplota varu dusíku. V recipientu tedy zbyde zbytková atmosféra vodíku, hélia a neonu, jejichž teploty varu jsou k nalezení v tabulce 1. Parciální tlak neonu a hélia ve vzduchu je  $p_{\text{He,Ne}} \approx 2,3$  Pa. Parciální tlak vodíku je řádově nižší.

Po čerpání dvěma kryosorpčními zeolitovými vývěvami bychom tedy očekávali, že naměříme mezní tlak 2,3 Pa. Naměřili jsme ovšem 0,7 Pa. Nicméně tyto skutečnosti nejsou v rozporu, je třeba také uvážit vliv tepelné efuze. Piraniho měrka neměří tlak přímo, nýbrž přeneseně, měří totiž hustotu plynu. Tlak plynu je nepřímo úměrný jeho hustotě. Měrka je umístěna v horní části recipientu, kde je teplota blízká teplotě pokojové. Vzniká tedy výrazný teplotní gradient, zeolity jsou chlazeny na teplotu 77 K.

Předpokládáme, že v aparatuře nastala rovnováha mezi toky molekul a platí vztah pro hustoty:

$$\frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \frac{p_2}{p_1}.$$



Obrázek 1: Závislost množství dusíku adsorbovaného na 1 gram zeolitu při tlaku  $p$  nad zeolitem pro teploty 20°C a -195°C.

Dosadíme-li teploty  $T_2 \approx 290$  K a  $T_1 \approx 80$  K, získáváme relaci

$$\frac{n_1}{n_2} \approx 2 = \frac{p_2}{p_1}.$$

Očekávali bychom tedy, že tlak u měrky by měl být dvakrát menší než tlak nad zeolity. Podle předpokladu je tlak nad zeolity 2,3 Pa, na měrce by se tedy mělo naměřit přibližně 1,15 Pa.

Námi naměřený tlak je ale ještě nižší. Pro tuto skutečnost nemám žádné podložené vysvětlení, můžu pouze spekulovat. Piraniho měrka je kalibrována na dusík. Nicméně v recipientu je již jen hélium a neon. Toto by mohlo vysvětlovat, proč jsme naměřili ještě nižší hodnotu tlaku. Neznám ovšem závislost naměřeného tlaku na druhu plynu, nemůžu proto ani říci, zda bych měl pro hélium a neon očekávat vyšší nebo nižší naměřený tlak, než pro dusík.

## 7 Závěr

Čerpali jsme uzavřený recipient dvoustupňově rotační olejovou a kryosorpční vývěvou. Mezní tlak jsme ne-  
naměřili, jelikož je nižší, než minimální údaj na Piraniho měrce, nicméně můžeme říci, že byl nižší než  $10^{-2}$  Pa.

Změřili jsme mezní tlak pro dvoustupňové kryosorpční čerpání, jeho hodnota je 0,7 Pa. Skutečná hodnota tlaku nad zeolity ale bude vyšší, měření bylo totiž ovlivněno tepelnou efuzí a kalibrací Piraniho měrky na dusík. Teoreticky předpokládáme, že tlak nad zeolity byl přibližně 2,3 Pa.

## Reference

- [1] KRÁL, J.: *Cvičení z vakuové techniky*, Vydavatelství ČVUT, Praha, 1996
- [2] ERBEN, M.: *Vakuová technika, učební text* FCHT UP, Pardubice, 2008 [online], [cit. 17. listopadu 2010], [webak.upce.cz/~koanch/DOWNLOAD/Ucebni%20texty/Skriptum.vacuum.pdf](http://webak.upce.cz/~koanch/DOWNLOAD/Ucebni%20texty/Skriptum.vacuum.pdf)