

На правах рукописи



ЛОМОВЦЕВА Елена Евгеньевна

**ПРОЦЕССЫ ОСУШКИ ВОЗДУХА
ГИБРИДНЫМИ СОРБИРУЮЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ
НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ И ПОЛИАКРИЛАТА КАЛИЯ
В СИСТЕМАХ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ**

Специальность 05.17.08 «Процессы и аппараты химических технологий»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Тамбов 2014

Работа выполнена в Научно-образовательном центре «Новые химические технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ») – ОАО «Корпорация «Росхимзащита» и на кафедре «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность» ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Научный руководитель

Гатапова Наталья Цибиковна,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Алехина Марина Борисовна,
доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», профессор кафедры «Технология неорганических веществ»

Ермаков Александр Анатольевич,
кандидат технических наук,
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина»,
ведущий специалист научно-образовательного центра «Нанотехнологии и наноматериалы»

Ведущая организация

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита диссертации состоится 23 декабря 2014 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.260.02 в ФГБОУ ВПО «ТГТУ» по адресу: г. Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1, ауд. 60.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, направлять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», ученому секретарю диссертационного совета Д 212.260.02.

Эл. почта диссертационного совета: d.sov21202@tstu.ru; факс: 8(4752)632024.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «ТГТУ», с авторефератом диссертации – на официальном сайте ФГБОУ ВПО «ТГТУ» <http://www.tstu.ru> и ВАК Минобрнауки РФ <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Нечаев Василий Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Осушку газов широко используют в химической, газовой и нефтеперерабатывающей промышленности для улучшения качества сырья и продуктов, создания необходимой реакционной среды или получения воздуха для системы КИПиА.

Разработка нефтяных и газовых месторождений шельфа, расширение космических исследований требуют новой техники для создания искусственных газовых сред, обеспечивающих работу космонавтов (программа Марс-500) и пилотов батискафов (аппараты серии МИР). Поддержание влажности воздуха на заданном уровне является одной из задач обеспечения длительной работы систем жизнеобеспечения (СЖО).

Для процесса осушки обычно применяют широко распространенные дробленые, гранулированные и порошкообразные монокомпонентные сорбенты с развитой поверхностью (силикагели, оксид алюминия, угли и цеолиты). Как правило, они используются в виде насыпной шихты, расположенной в обечайке адсорбера.

Развитие сорбционной техники сопровождается изменением как состава, так и геометрической формы сорбирующих материалов. В настоящее время в промышленности хорошо известны высокеемкие сорбирующие материалы, полученные введением в пористую структуру неорганических сорбентов-осушителей гигроскопических солей галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Это существенно повышает адсорбционную емкость основы, но в незначительной мере влияет на кинетические характеристики сорбентов, а также увеличивает насыпную плотность конечного продукта. Проблема низкой механической прочности традиционных сорбентов решается посредством формования гранулы с применением связующего. Однако используемые связующие зачастую инертны, что снижает кинетические и сорбционные характеристики сорбентов.

Другим направлением совершенствования процессов осушки является использование сорбентов волоконного типа. Благодаря доступности поверхности, модифицированной активными компонентами, такого рода материалы обладают высокой скоростью поглощения и сорбционной емкостью, позволяют интенсифицировать процесс осушки и отказаться от традиционных сорбционных установок.

Таким образом, разработка и исследование процесса осушки воздуха новыми гибридными материалами с улучшенными сорбционными и эксплуатационными характеристиками являются актуальными в научном и практическом плане.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания № 2014/219 (код проекта № 2079) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-2411.2014.3).

Цель работы – повышение эффективности процесса осушки воздуха в специализированных системах жизнеобеспечения с использованием гибридных сорбирующих материалов различной формы, исследование кинетики процесса сорбционной осушки воздуха, физико-химических свойств и основных массопереносных характеристик гибридных сорбентов.

Научная новизна. Исследована кинетика процесса осушки воздуха гибридными сорбирующими материалами в форме гранул, состоящих из частиц минерального силикагелевого сорбента диаметром 20 мкм, сформованных с использованием двух типов гибридных связующих: 1) поливиниловый спирт и кремнезоль с соотношением 1:1; 2) поливиниловый спирт и фторопласт с соотношением 4:1, и в форме листа на основе полиакрилата калия, полученного из акриловой кислоты и 20% водного раствора гидроксида калия в соотношении 1:1, нанесенного на листовую матрицу из органического волокна полипарафенилен-1,3,4-оксадиазола.

Получены константы сорбционного равновесия и скорости сорбции для гибридного материала на основе силикагеля 8,60 и 0,016 мин⁻¹ (связующее – поливиниловый спирт и кремнезоль); 8,66 и 0,037 мин⁻¹ (связующее – поливиниловый спирт и фторопласт); для гибридного материала на основе полиакрилата калия 1,29 и 0,013 мин⁻¹.

Установлено, что сорбция паров воды гибридным материалом на основе полиакрилата калия включает поверхностную адсорбцию в межволоконном пространстве листового органического материала и абсорбцию в объеме полиакрилата.

Получены зависимости для расчета эффективных коэффициентов диффузии паров воды в сорбентах, учитывающие капиллярную конденсацию и сорбционную емкость связующих для осушителей на основе силикагеля, градиент концентрации полиакрилата калия и жесткость цепей полимера органического волокна для осушителя на основе полиакрилата калия.

Практическая значимость. Разработан технологический процесс получения гранулированных сорбирующих материалов с использованием гибридных связующих ПВС-К и ПВС-Ф и выпущены экспериментальные партии в условиях опытного производства ОАО «Корпорация «Росхимзащита». Проведены испытания полученных сорбентов в адсорбционном аппарате в составе системы жизнеобеспечения, по результатам которых установлено увеличение скорости сорбции на 40%, сорбционной емкости в среднем на 30%, механической прочности в два раза по сравнению с серийно выпускаемым силикагелевым сорбентом с глинистым связующим.

Разработан технологический процесс получения листового сорбирующего материала из полиакрилата калия, нанесенного на органический волокнистый материал на основе полипарафенилен-1,3,4-оксадиазола и выпущена экспериментальная партия в условиях опытного производства ОАО «Корпорация «Росхимзащита».

Проведены испытания ГСМ-Л в составе СЖО. Установлена способность ГСМ-Л в зависимости от влажности воздуха сорбировать и десорбировать влагу из газовой фазы в условиях естественной конвекции воздуха, что позволит использовать его в виде каркасных конструкций, а также исключить стадию регенерации. Показана возможность применения ГСМ-Л в качестве насадки адсорбционных аппаратов различной формы (гранулы, рулон).

Определены сорбционные емкости, скорости сорбции, коэффициенты массопередачи и диффузии паров воды в гибридных сорбирующих материалах, позволяющие рассчитать время работы, производительность и основные размеры адсорбционных аппаратов или площадь каркасной конструкции в составе СЖО.

Результаты работы внедрены в ОАО «Корпорация «Росхимзащита» для проектирования фильтра осушки воздуха (Гос. контракт № 351-9990/09 от 24.04.2009 г. и договор № 202/2-09 от 11 сентября 2009 г. между ОАО «РКК Энергия» и ОАО «Корпорация «Росхимзащита»).

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на девяти всероссийских и международных конференциях.

Работа «Микроволоконный полимерный материал для поддержания влажности в изолированном объеме» получила диплом лауреата XIX научно-технической конференции молодых ученых и специалистов, посвященной 50-летию полета в космос Ю. А. Гагарина (г. Королев Московской обл., 2011 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти основных глав, выводов, списка используемой литературы из 175 наименований и приложения. Включает 22 таблицы и 64 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и сформулирована цель диссертационной работы, научная новизна, практическая значимость и возможности применения полученных результатов.

В **главе 1 «Современное состояние и пути совершенствования сорбентов, процессов и оборудования для осушки воздуха»** представлен обзор и критический анализ научно-технической и патентной литературы по промышленным процессам и оборудованию для сорбционной осушки воздуха, типам сорбирующих материалов и связующих для сорбентов. Показано, что перспективным и самостоятельным является применение сорбентов в двух формах: гранулированной (ГСМ-Г) и листовой (ГСМ-Л). Особое внимание уделено выбору основы для ГСМ-Г и материалов для разработки составов связующих; листовой матрицы и гигроскопической добавки для ГСМ-Л.

В качестве основы для гранулированных сорбентов в настоящее время используют силикагели, оксид алюминия, угли и цеолиты, в качестве связующего – чаще всего глины каолинитового или бентонитового типов, недостатками которых являются пыление гранул в процессе эксплуатации из-за недостаточной механической прочности, обусловленной отсутствием химической связи между основой и связующим, инертность связующего, которая приводит к снижению сорбционной активности сорбента в целом.

Одними из самых распространенных видов листовых матриц являются материалы на основе целлюлозы, обладающие низкой термостойкостью, механической прочностью и эластичностью. В качестве гигроскопического наполнителя в основном используют неорганические гигроскопические соли, образующие при сорбции паров воды значительное количество раствора.

В работе показано, что для повышения эффективности процесса осушки воздуха в СЖО применимы мелкодисперсный силикагель в качестве основы и поливиниловый спирт с добавлением кремнезоля или фторопласта в качестве связующих для ГСМ-Г; волокнистые органические материалы в качестве листовой матрицы и полимерный гидрогель – полиакрилат калия в качестве гигроскопического наполнителя для ГСМ-Л.

В **главе 2 «Методики экспериментальных исследований физико-химических, сорбционных и кинетических характеристик сорбирующих материалов»** представлены материалы, вещества, методы и методики, используемые в работе.

Методики экспериментальных исследований включали: определение изотермы и кинетики сорбции паров воды в статических условиях эксикаторным методом; определение динамической активности по парам воды, сорбционной емкости под разряжением и при повышенном давлении на специальных лабораторных установках; определение плотности и водостойкости; определение радиуса пор по гидравлическому сопротивлению образца потоку газовоздушной смеси; определение механической прочности с помощью прибора ИПГ-1 и вибропрочности на вибростенде; определение дисперсности на лазерном анализаторе частиц «Микросайзер 201С»; определение удельной поверхности, удельного объема первичных и вторичных пор и среднего размера пор на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр-М».

Для исследования физико-химических характеристик использовались методы термогравиметрии (ТГ) с использованием термоанализатора TAG-24 фирмы SETARAM, рентгеноструктурного анализа (РСА) на установке ДРОН-3.0, инфракрасной (ИК) спектроскопии на спектрофотометре Perkin-Elmer 599, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронных микроскопах Neon 40 (фирма Carl Zeiss, Германия) и Quanta 200 3D, ядерной магнитной релаксации (ЯМР), атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 PRO, газохроматографии с использованием газового хроматографа «Кристалл 2000М», хроматомасс-спектрометрии (масс-спектрометр QMS-20).

Глава 3. Процессы сорбционной осушки воздуха гранулированными гибридными сорбирующими материалами.

Для получения гранулированных гибридных силикагелевых сорбентов использовали метод формирования тонкодисперсных частиц (ФТЧ). Измельчение силикагеля производили до дисперсности 20 мкм на шаровой мельнице. При более тонком измельчении начинается происходить конгломерация частиц силикагеля за счет возникающего между ними статического электричества, что не позволяет плотно упаковать их с помощью связующего при формировании. Использование более крупных частиц приводит к снижению водостойкости.

Как показано в главе 1, для получения гранулированного сорбента были выбраны два состава гибридных связующих: ПВС-К и ПВС-Ф.

В основе процесса получения ПВС-К использовано свойство кремнезоля образовывать водородные связи с органическими веществами, имеющими гидроксильные группы, в частности с ПВС.

Для синтеза связующего ПВС-К принят 10%-ный водный раствор ПВС, соотношение компонентов в связующем 1:1 по сухим веществам. При увеличении концентрации водного раствора ПВС и изменении соотношения компонентов в сторону уменьшения количества кремнезоля, а следовательно, воды, связующее становилось непригодным для приготовления шихты.

Соотношение фторопласта и ПВС в составе связующего ПВС-Ф определяли в зависимости от механической прочности сформованных гранул. Максимальное значение прочности (на раздавливание) получено при соотношении 1:4.

Для исследования сорбционных свойств предложенных связующих были изготовлены образцы в виде тонких пленок, высушенных в сушильном шкафу при температуре $(80 \pm 10)^\circ\text{C}$ и активированных при $(180 \pm 20)^\circ\text{C}$.

Характер кривых изотерм связующих ПВС-К и ПВС-Ф идентичен изотерме крупнопористого силикагеля марки КСКГ (рис. 1) и хорошо описывается уравнением изотермы БЭТ. Константа сорбционного равновесия C и емкости монослоя Γ_∞ связующих были найдены на основании уравнения изотермы БЭТ в линейной форме

$$\frac{P/P_s}{\Gamma(1 - P/P_s)} = \frac{1}{\Gamma_\infty C} + \frac{C-1}{\Gamma_\infty C} \frac{P}{P_s}. \quad (1)$$

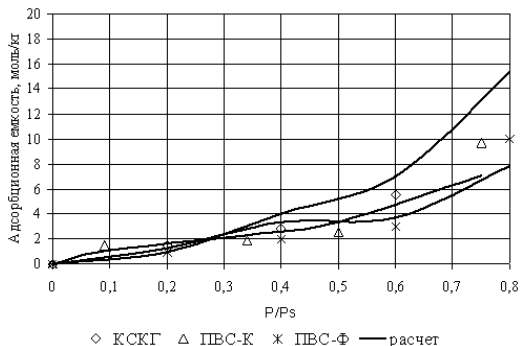


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды при 20 °С твердыми пленками связующих ПВС-К, ПВС-Ф и силикагелем КСКГ

Значения удельных поверхностей связующих и силикагеля КСКГ рассчитаны на основе полученной емкости монослоя по формуле

$$S = \Gamma_{\infty} N_A S_0 \quad (2)$$

и составили для связующих 178,5...199,3 м²/г, для КСКГ – 356,4 м²/г.

Полученные значения S характерны для III типа изотерм (классификация БДТ), описывающих адсорбцию на непористых или макропористых (в случае КСКГ) адсорбентах.

Величины констант свидетельствуют о наличии собственной сорбционной емкости у твердых пленок связующих.

Исследование внутренней структуры пленки связующего ПВС-К проводили методом СЭМ. Поры твердой пленки связующего образованы промежутками между частицами – глобулами. Упаковка глобул рыхлая (аналогично КСКГ). ПВС-К можно отнести к группе крупнопористых сорбентов. В процессе получения связующего вероятно образуются простые эфирные связи между ОН-группами кремнезоля и ПВС.

Исследование структуры компонентов и образцов связующего ПВС-Ф в виде твердых пленок производили методом РСА. Полученные дифрактограммы свидетельствуют о рентгеноаморфности ПВС-Ф.

Температура термообработки мелкопористого силикагеля для восстановления его адсорбционных свойств составляет 200 °С. Проводили исследования термической стабильности связующих ПВС-К и ПВС-Ф, которые показали их стабильность при данной температуре и, соответственно, возможность использования в составе осушителей.

Выбор количества связующих в силикагелевом сорбенте производился на основании анализа сорбционных и кинетических характеристик образцов с различным содержанием связующего: 15 и 20% по сухим веществам (ПВС-К), 10 и 15% (ПВС-Ф). При уменьшении количества связующего шихта имеет вид сухой крошки и не формуется, при увеличении – консистенция шихты жидкая, происходит налипание на шнек гранулятора.

Для оценки сорбционных и кинетических констант использовали уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции Арановича, описывающее процесс сорбции паров воды на предложенных сорбентах с погрешностью не более 20%, о чем свидетельствуют полученные на основании емкости монослоя a_m и константы сорбционного равновесия C расчетные кривые изотерм ГСМ-Г (рис. 2). Константы a_m и C , в свою очередь, были получены на основании уравнения Арановича в линейной форме

$$\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)^{1/2}} = \frac{1}{a_m C} + \frac{P}{a_m P_s}. \quad (3)$$

Полученное значение a_m позволило по формуле

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{адс}}(1 - \theta), \quad (4)$$

где $\theta = a_t/a_m$, определить константу скорости адсорбции. Отклонение расчетных данных от экспериментальных составило не более 10% (рис. 3).

Максимальные значения сорбционных и кинетических характеристик получены для силикагелевых сорбентов с содержанием связующего: ПВС-К – 20%; ПВС-Ф – 10%.

Сорбционные и кинетические характеристики ГСМ-Г сравнивались с промышленным силикагелевым сорбентом с инертным глинистым связующим. Из рисунков 2, 3 видно, что сорбционная способность разработанных осушителей выше в среднем на 20%, скорость сорбции – на 40%.

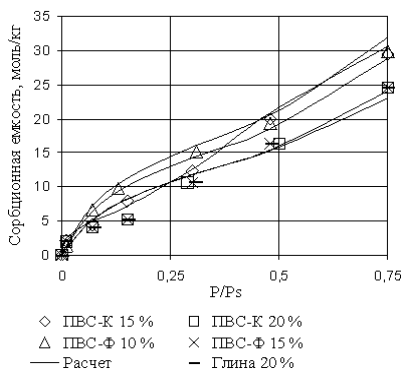


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды ГСМ-Г при 20 °С

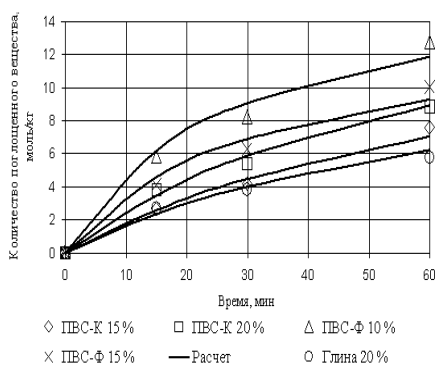


Рис. 3. Кинетика сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$ ГСМ-Г

Для исследования структуры сорбента со связующим ПВС-Ф были применены методы РСА и ИК-спектроскопии (рис. 4). РСА свидетельствует о рентгеноаморфности исследуемых образцов. Неожиданным оказалось присутствие в ИК-спектрах образцов до и после термообработки широкой диффузной полосы поглощения в области длин волн от 1300 до 800 см^{-1} с максимумом 1050 см^{-1} . Такая особенность спектра не позволяет детально идентифицировать структурные превращения, но с уверенностью позволяет предположить присутствие химических связей составляющих гранулы веществ с близкими по величине энергетическими параметрами. Процесс последующей термообработки не изменяет молекулярную структуру полученного сорбента.

В процессе синтеза силикагеля со связующим ПВС-К вероятно происходит образование химической связи за счет взаимодействия ОН-групп кремнезоля и ПВС с поверхностными ОН-группами силикагеля. Следовательно, можно утверждать, что в ГСМ-Г все химические и структурные превращения происходят на стадии синтеза исходных компонентов.

Динамические характеристики ГСМ-Г, а также механическая, вибропрочность и водостойкость сравнивались с промышленным гранулированным сорбентом с глинистым связующим. При меньшем в среднем на 30% значении насыпной плотности, которое для образцов ГСМ-Г составило 0,6 г/см^3 , динамическая активность их как на единицу веса, так и на единицу объема выше, чем у промышленных аналогов с глиной в среднем на 40% и в условиях экспериментов имела значение 119,2...131,6 мг/г . Время защитного действия достигало 75 мин, что больше в 2–3 раза (в зависимости от гибридного связующего) по сравнению с промышленным сорбентом.

Разработанные силикагелевые сорбенты с гибридными связующими имеют показатели вибропрочности и водостойкости 100%. Механическая прочность на раздавливание в 1,5 – 2 раза (в зависимости от связующего) превышает прочность сорбентов с глинистым связующим и составляет 1,65...2,04 кг/гранулу .

В режиме параллельного переноса длина зоны массопередачи, скорость прохождения фронта адсорбции по зоне массопередачи и объемный коэффициент массопередачи являются основными характеристиками процесса, служащими основой для проектирования адсорбционного аппарата с заданной производительностью. Для их расчета использовались традиционные формулы и методики. Расчетным путем показано, что при

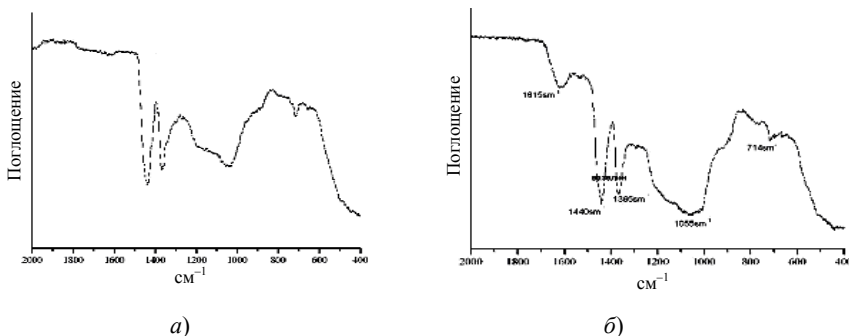


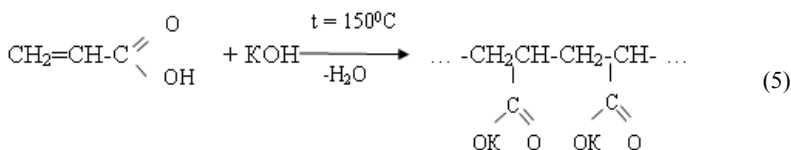
Рис. 4. ИК-спектры поглощения сорбента со связующим ПВС-Ф до термообработки (а) и после (б)

меньшем в 1,5 – 2 раза значении длины зоны массопередачи и практически равной скорости прохождения фронта адсорбции по этой зоне значение коэффициента массопередачи исследуемых образцов превышает на 20...30% значение коэффициента массопередачи промышленного аналога и составляет 29,4...32,6 кг/(м³·с).

Разработанные сорбенты рекомендованы для использования в качестве насадки прямоточного вертикального адсорбера в составе СЖО.

Глава 4. Процессы сорбционной осушки воздуха листовыми гибридными сорбирующими материалами.

Как было показано в главе 1, перспективным является использование в качестве гигроскопической добавки для листовых осушителей полимерных композиций. В работе использован ПАК – сополимер, полученный из АК путем водоземulsionной полимеризации и переведенный в солевую форму по карбоксильным группам обработкой водным раствором гидроксида калия



Выбор соотношения реагентов и концентрации водного раствора КОН проводился на основании констант фазового равновесия m , полученных в процессе абсорбции паров воды образцами в виде тонких пленок. Концентрация раствора КОН варьировалась от 5 до 30%, соотношение КОН:АК составляло 1:4, 1:2 и 1:1. Значения m рассчитывались на основании закона Генри. Константа Генри E определялась из p - x диаграмм. Минимальным значением m и, как следствие, максимальной абсорбирующей способностью обладают образцы, синтезированные с использованием КОН с концентрацией 20...30% и соотношением КОН и АК 1:1.

Экспериментальные изотермы сорбции паров воды (рис. 5) свидетельствуют о высокой полной сорбционной емкости ПАК (до 3000 мг/г), что более чем в 3,5 раза превышает показатель промышленных сорбентов, импрегнированных неорганическими гигроскопическими солями. Недостатком полученных образцов ПАК являлась низкая скорость сорбции паров воды (рис. 6).

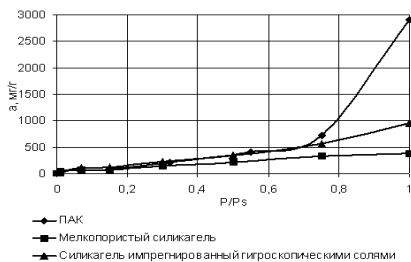


Рис. 5. Изотермы сорбции паров воды при 20 °С ПАК и промышленными осушителями

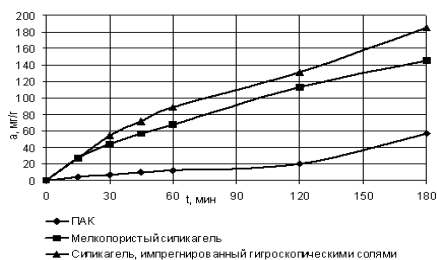


Рис. 6. Кинетика сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$ ПАК и промышленными осушителями

Для повышения кинетических характеристик ПАК необходимо нанесение его на какую-либо пористую поверхность. Выбор листовой матрицы основывался на исследованиях характеристик ряда волокнистых листовых материалов: лавсана, ворсина, вискозы и арселона различной модификации.

Расчет констант сорбционного равновесия C и емкостей монослоя Γ_∞ проводился по уравнению изотерм БЭТ в линейной форме. Полученные значения описывают процесс адсорбции паров воды исследуемыми материалами с погрешностью не более 15%. Значения констант C свидетельствуют о механизме процесса адсорбции, характерном для мезопористых адсорбентов со слабым взаимодействием адсорбат – адсорбент. Максимальными значениями Γ_∞ обладают образцы на основе волокон вискозы и арселон-1. Однако термостойкость вискозы не более 150 °С, что не позволило использовать ее в качестве листовой подложки для ПАК.

Константа скорости адсорбции была рассчитана по формуле (4) с использованием полученных значений Γ_∞ . Расчетные значения позволяют оценить скорость процесса сорбционной осушки воздуха исследуемыми материалами с погрешностью не более 5%. Максимальными значениями скорости сорбции обладает волокнистый материал арселон-1, который был выбран в качестве листовой матрицы для гибридного осушителя.

Для получения ГСМ-Л использовали метод погружения листовой подложки в раствор ПАК. Соотношение объема ПАК к объему волокнистой подложки 2:1. При уменьшении объема ПАК не происходит достижения максимально возможного количества введенного раствора в подложку, что снижает эксплуатационные характеристики сорбента. Увеличение объема ПАК приводит к образованию неиспользуемого излишка после пропитки. Реакцию полимеризации ПАК, нанесенного на волокнистую подложку, осуществляли при температуре 150 °С.

Значения сорбционных и кинетических констант ГСМ-Л были получены на основании уравнения изотермы БЭТ.

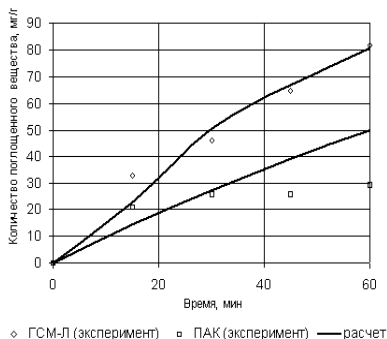


Рис. 7. Кинетика сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$ ГСМ-Л

Согласно классификации БДДТ полученные значения C свидетельствуют о том, что после нанесения ПАК на арселон-1 резко меняется характер изотермы ГСМ-Л. Наряду с мезопорами, образованными межволоконным пространством листовой основы, в сорбенте появляется значительный объем микропор, характерных, по-видимому, поверхности пленок ПАК. При незначительном уменьшении емкости монослоя (около 20%), происходящем, вероятно, за счет стехиометрической емкости полученного ГСМ-Л, коэффициент скорости адсорбции увеличивается больше чем в 3 раза.

Следует отметить, что константа скорости адсорбции ГСМ-Л имеет идентичное значение константе скорости адсорбции волокнистого материала. Отсюда можно сделать вывод, что благодаря гидрофильной способности арселона-1 влага из воздуха адсорбируется в межволоконном пространстве материала, после чего происходит контакт капельной влаги с ПАК, нанесенным на волокно, в объеме которого происходит процесс абсорбции воды. Другими словами, волокнистая основа служит так называемым насосом, поставляющим молекулы воды к поверхности ПАК. И мы имеем гибридный сорбирующий материал, осуществляющий два вида сорбции: адсорбцию на поверхности волокна и абсорбцию в объеме ПАК. Полученные расчетные значения сорбционных и кинетических констант позволяют с погрешностью не более 20% оценить скорость процесса сорбционной осушки воздуха разработанными ГСМ-Л (рис. 7).

Одним из важных достоинств разработанного ГСМ-Л является возможность использования его в условиях естественной конвекции воздуха. Образцы осушителя экспериментально исследовались в статических условиях. Кривые сорбции и десорбции при различных относительных влажностях воздуха представлены на рис. 8. Из графиков видно, что сорбционная емкость ГСМ-Л меняется с изменением относительной влажности воздуха. Это позволит использовать осушитель в СЖО в виде плоских листов, например в качестве обшивок сидений и подвешенных на стены экранов.

Анализ процессов, происходящих при сорбции водяных паров, производился методом АСМ. Характер поверхности ГСМ-Л сильно изменяется по мере сорбции воды. Морфология поверхности активного образца (рис. 9, а) характеризуется

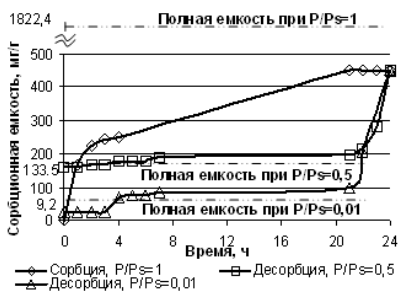


Рис. 8. Кривые сорбции и десорбции при 20 °C ГСМ-Л при различной влажности воздуха

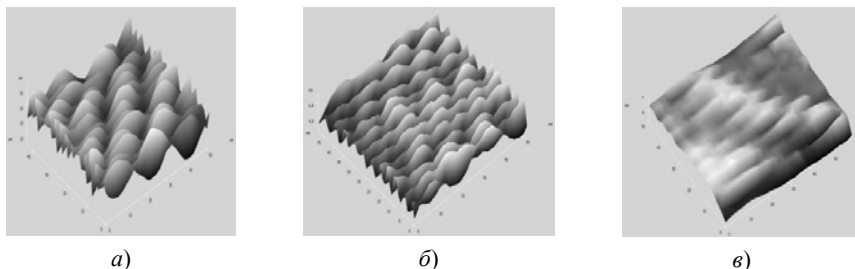


Рис. 9. Морфология поверхности ГСМ-Л активного (а), при $P/P_s = 50\%$ (б), при $P/P_s = 100\%$ (в)

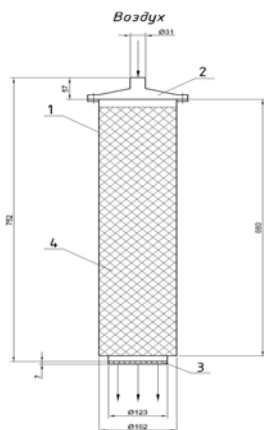


Рис. 10. Прямоточный адсорбер с использованием ГСМ-Л в виде гранул:

1 – корпус; 2 – крышка;
3 – днище; 4 – ГСМ-Л

прямоточном адсорбере, адсорбере для работы в условиях «развернутой шихты» с использованием ГСМ-Л в виде гранул, дисков или рулона, а также испытаний ГСМ-Л в виде плоских листов, подвешенных на штативах в испытательной камере.

На основании полученных значений динамической активности ГСМ-Л (45...55%) для использования в СЖО рекомендованы: прямоточный адсорбер с использованием ГСМ-Л в виде гранул (рис. 10) или рулона (рис. 11); каркасные конструкции с использованием ГСМ-Л в виде плоских листов.

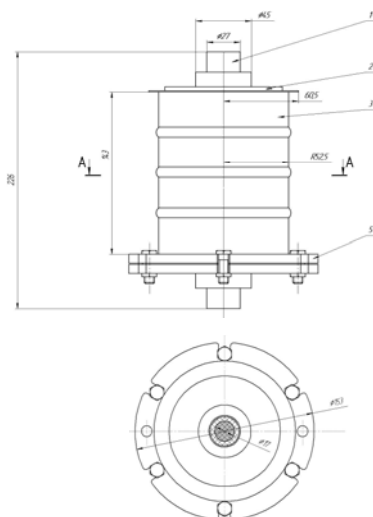


Рис. 11. Прямоточный адсорбер с использованием ГСМ-Л в виде рулона:

1 – штуцер для подачи воздуха;
2 – крышка; 3 – корпус; 4 – стержень для скручивания рулона; 5 – днище;
6 – ГСМ-Л; 7 – гофрированная сетка

Глава 5. Определение коэффициентов диффузии паров воды в гибридных сорбирующих материалах.

В основе расчета коэффициента диффузии ГСМ-Г использовался классический подход для микропористых сорбентов с применением закона Фика, аналогии с представлениями Аррениуса, формулы Френкеля, Вилли и Роузи. Разработанный осушитель относится к переходным сорбентам, которые наряду с микропорами обладают порами переходного размера. В таких порах адсорбция происходит по механизму капиллярной конденсации, описываемой уравнением Кельвина. Кроме того, в расчетную формулу введен коэффициент K , учитывающий собственную сорбционную емкость разработанных гибридных связующих. Окончательно формула для расчета коэффициента диффузии ГСМ-Г имеет вид

$$D_e = \frac{E_0}{M(1-(1/2)\ln \varepsilon_1)(1-\varepsilon_2)} \tau_0 T^n \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right) K \frac{\left(\frac{\partial \ln \frac{P}{P_s}}{\partial \ln a_T}\right) \left(\frac{\partial \left(-\frac{2\sigma v}{r RT}\right)}{\partial \ln a_T}\right)}{\tau_i^m}. \quad (6)$$

На рисунке 12 представлены зависимости коэффициентов диффузии паров воды ГСМ-Г от реализованной сорбционной емкости. Зависимость (6) с погрешностью не более 10% описывает функцию $D_e = f(a)$.

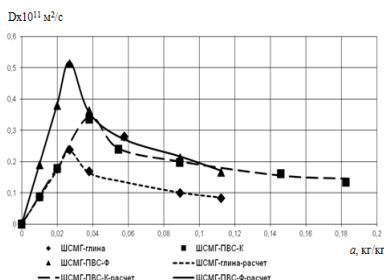


Рис. 12. Зависимость коэффициента диффузии ГСМ-Г от величины сорбции паров воды при 20 °C и $P/P_s = 0,75$

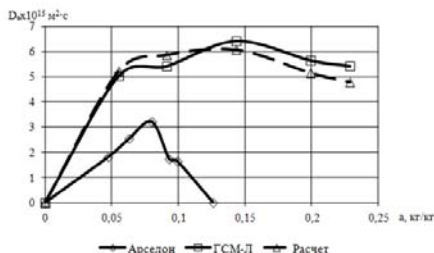


Рис. 13. Зависимость коэффициента диффузии ГСМ-Л от величины сорбции паров воды при 20 °C и $P/P_s = 0,75$

Определение коэффициента диффузии паров воды ГСМ-Л проводили в два этапа: на материале арселон-1; на материале после нанесения на него ПАК. Расчет коэффициента диффузии на волокнистом материале проводился с использованием формулы С. Ф. Гребенникова. Для листового осушителя в работе учтена степень оплывания ПАК в процессе сорбции и введен коэффициент α , характеризующий жесткость цепей полимера ПАК. Окончательно уравнение для расчета эффективного коэффициента диффузии ГСМ-Л имеет вид

$$\frac{\gamma_A + \alpha \text{grad} C_{\text{ПАК}}}{\sqrt{\tau}} = \frac{4}{R} \sqrt{\frac{D_{e \text{ ГСМ-Л}}}{\pi}}. \quad (7)$$

Полученные расчетные значения эффективного коэффициента диффузии ГСМ-Л представлены на рис. 13. Расхождение расчетных значений с экспериментальными составило не более 10%.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Выполнен обзор и анализ научно-технической и патентной литературы по промышленным процессам и оборудованию для сорбционной осушки воздуха, типам сорбирующих материалов и связующих для сорбентов. Показано, что перспективным и самостоятельным является применение сорбентов в двух формах: гранулированной и листовой. Особое внимание уделено выбору основы для ГСМ-Г и материалов для разработки составов связующих; листовой матрицы и гигроскопической добавки для ГСМ-Л. Показано, что перспективным является применение волокнистых органических материалов в качестве листовой основы и различных полимеров в качестве связующих и гигроскопических добавок для сорбирующих гибридных материалов, полученных за счет взаимодействия составляющих различной химической природы.

2. Разработан технологический процесс получения гранулированных гибридных сорбирующих материалов ГСМ-Г, состоящих из частиц минерального силикагелевого сорбента диаметром 20 мкм, сформованного с использованием двух типов гибридных связующих: 1) поливинилового спирта и кремнезоль с соотношением 1:1 по сухим веществам; 2) поливинилового спирта и фторопласта с соотношением 4:1 по сухим веществам.

3. На основании анализа экспериментальных изотерм сорбции и рассчитанных по уравнению БЭТ констант сорбционного равновесия и емкости монослоя установлена собственная сорбционная емкость связующих ПВС-К и ПВС-Ф, установлено наличие химической связи для компонентов связующего ПВС-К и механической – для компонентов связующего ПВС-Ф, подтверждена термостабильность связующих при температурах до 200 °С.

4. Исследована кинетика процесса осушки воздуха сорбентами ГСМ-Г, что позволило получить константы скорости сорбции на основании емкости монослоя, рассчитанных по уравнению изотермы полимолекулярной адсорбции Арановича, и эффективные коэффициенты диффузии. По результатам динамических испытаний в составе прямоточного вертикального адсорбера установлено время защитного действия слоя сорбента. Рассчитаны основные массопереносные характеристики сорбционного процесса: длина зоны массопередачи, время прохождения фронта адсорбции по слою сорбента и объемный коэффициент массопередачи, позволяющие определять время работы, производительность и основные размеры адсорбционных аппаратов.

5. Определены эксплуатационные характеристики гранул сорбентов. Выявлено, что механическая прочность (на раздавливание) в 2 раза превышает показатели сорбентов с глинистым связующим, вибропрочность и водостойкость сопоставимы. Высокая механическая прочность объясняется наличием химической связи между силикагелем и гибридными связующими, установленной методом ИК-спектроскопии. Установлена возможность многократного использования (не менее 100 циклов сорбции-десорбции).

6. Выпущены экспериментальные партии ГСМ-Г с использованием гибридных связующих ПВС-К и ПВС-Ф в условиях опытного производства ОАО «Корпорация «Росхимзащита». Проведены испытания полученных сорбентов в адсорбционном аппарате в составе СЖО, по результатам которых установлено увеличение скорости сорбции на 40%, сорбционной емкости в среднем на 30% по сравнению с серийно выпускаемым силикагелевым сорбентом с глинистым связующим.

7. Исследована кинетика процесса осушки воздуха полиакрилатом калия и получены константы фазового равновесия. Выявлена высокая сорбционная емкость ПАК (300%) и низкая скорость сорбции паров воды из воздуха (6% за первые 180 мин сорбции). Для увеличения скорости сорбции за счет образования пористой структуры сорбента, на основании анализа физических, сорбционных и кинетических характеристик, в качестве листовой основы выбран материал из волокон полипарафенилен-1,3,4-оксадиазола (арселон-1).

Разработан технологический процесс получения листового гибридного сорбирующего материала ГСМ-Л из полиакрилата калия, синтезированного из акриловой кислоты и 20% раствора гидроксида калия в соотношении 1:1, нанесенного на органический волокнистый материал на основе полипарафенилен-1,3,4-оксадиазола.

8. Исследована кинетика процесса осушки воздуха сорбентом ГСМ-Л, что позволило получить константы скорости сорбции на основании емкости монослоя, рассчитанной по уравнению изотермы БЭТ, и эффективные коэффициенты диффузии.

Установлена способность ГСМ-Л в зависимости от влажности воздуха сорбировать и десорбировать влагу из газовой фазы в условиях естественной конвекции воздуха, что позволяет использовать его в СЖО в виде каркасных конструкций, а также исключить стадию регенерации.

9. Методом сканирующей электронной микроскопии изучены морфологические особенности поверхности листового сорбента в процессе осушки воздуха, которые качественно подтвердили, что сорбция паров воды гибридным материалом включает поверхностную адсорбцию в межволоконном пространстве листового органического материала и абсорбцию в объеме ПАК.

10. Выпущена экспериментальная партия листового сорбента в условиях опытного производства ОАО «Корпорация «Росхимзащита». Проведены испытания ГСМ-Л в составе СЖО, которые показали возможность применения ГСМ-Л в качестве насадки адсорбционных аппаратов различной формы (гранулы, рулон). Сорбционная способность гибридного материала достигает 55%.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

a – сорбционная емкость, моль/кг; K – коэффициент, учитывающий собственную сорбционную емкость гибридных связующих; m – константа фазового равновесия; n – коэффициент, зависящий от энергии активации; r – радиус мениска жидкости, м; S_0 – элементарная площадка, м²; α – параметр, характеризующий жесткость цепей полимера; γ_A – относительная величина адсорбции на арселоне; $\varepsilon_{1,2}$ – удельный объем первичных и вторичных пор соответственно, м³/кг; σ – поверхностное натяжение адсорбата, н/м; τ_0 – среднее время «жизни» молекул адсорбата в адсорбированном состоянии; v – мольный объем адсорбата, м³/моль.

АК – акриловая кислота; ГСМ-Г – гранулированный гибридный сорбирующий материал; ГСМ-Л – листовый гибридный сорбирующий материал; ПАК – полиакрилат калия; ПВС – поливиниловый спирт; ПВС-К – связующее, состоящее из поливинилового спирта и кремнезоля; ПВС-Ф – связующее, состоящее из поливинилового спирта и фторопласта; СЖО – система жизнеобеспечения.

Основные положения диссертации представлены в следующих работах:

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Поглотитель водяных паров на основе органического материала / Е. Е. Ломовцева, М. А. Ульянова, В. П. Андреев, О. И. Макридина // Вопросы оборонной техники: композиционные неметаллические материалы в машиностроении. – 2012. – Сер. 15. – С. 69 – 74.

2. Блоковый сорбент для осушки фреонов холодильных машин / Е. Е. Ломовцева, М. А. Ульянова, В. П. Андреев, В. С. Бобков // Вестник международной академии холода. – 2011. – № 4. – С. 54 – 57.

3. Изучение процессов сорбции и диффузии паров воды на органическом листовом осушителе / Е. Е. Ломовцева, Н. Ц. Гатапова, М. А. Ульянова, С. А. Попова, И. А. Ряшенцева // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2013. – Т. 19. – № 3. – С. 593 – 601.

4. Ломовцева, Е. Е. О пористой структуре гибридных сорбирующих материалов для осушки воздуха / Е. Е. Ломовцева, М. А. Ульянова, Н. Ц. Гатапова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 20. – № 2. С. 299 – 305.

Публикации в других изданиях:

5. Ломовцева, Е. Е. Сорбционные осушители воздуха на основе органических материалов / Е. Е. Ломовцева, М. А. Ульянова, В. П. Андреев // Стратегия развития научно-производственного комплекса Российской Федерации в области разработки и производства систем жизнеобеспечения и защиты человека в условиях химической и биологической опасности : материалы Российской научной конференции, Тамбов, 14 октября 2009 г. – Тамбов, 2009. – С. 113 – 115.

6. Новые связующие для сорбентов / Е. Е. Ломовцева, М. А. Ульянова, В. М. Поликарпов, В. С. Быстрицкий // Стратегия развития научно-производственного комплекса Российской Федерации в области разработки и производства систем жизнеобеспечения и защиты человека в условиях химической и биологической опасности : материалы Российской научной конференции, 14 октября 2009 г. – Тамбов, 2009. – С. 126.

7. Ломовцева, Е. Е. Адсорбция водяных паров сорбентом на основе органического материала / Е. Е. Ломовцева, М. А. Ульянова, В. П. Андреев // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности : материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых, Москва – Клязьма, 26 – 30 апреля 2010 г. – М. ; Клязьма, 2010. – С. 129.

8. Ломовцева, Е. Е. Поглотитель водяных паров на основе органического материала / Е. Е. Ломовцева, М. А. Ульянова, В. П. Андреев // Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты : материалы XI Международной конференции, Хотьково, 2010 г. – Хотьково, 2010. – С. 84.

9. Ломовцева, Е. Е. Микроволоконные материалы для регулирования влажности / Е. Е. Ломовцева, М. А. Ульянова, В. П. Андреев // Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов) : материалы четвертой международной конференции СЭТТ, Москва, 2011 г. – М., 2011. – Т. 2. – С. 393 – 396.

10. Органоминеральные сорбенты, модифицированные углеродными нанотрубками / Е. Е. Ломовцева, М. А. Ульянова, И. Н. Шубин, И. С. Ларионова // Современные проблемы адсорбции : материалы XI Международной конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика М. М. Дубинина, Москва, 24 – 28 октября 2010 г. – М., 2011. – С. 152–153.

11. Гибридные материалы для осушки воздуха / Е. Е. Ломовцева, М. А. Ульянова, С. А. Попова, И. А. Ряшенцева // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности : материалы XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых, Москва – Клязьма, 15 – 19 апреля 2013 г. – М. ; Клязьма, 2013. – С. 62.

12. Ломовцева, Е. Е. Исследование морфологии поверхности полиакрилата в процессе сорбции паров воды / Е. Е. Ломовцева, С. Б. Путин, М. А. Ульянова // Нанотехнологии и экология производства. – 2010. – № 7. – С. 90–91.

13. Полимерный композиционный осушитель воздуха / Е. Е. Ломовцева, С. Б. Путин, М. А. Ульянова, Н. Ц. Гатапова, И. А. Ряшенцева, С. А. Попова // Системы и технологии жизнеобеспечения, индикации, химической разведки и защиты человека от негативных факторов химической природы : материалы Международной научно-практической конференции, Тамбов, 9 октября 2013 г. – Тамбов, 2013. – С.180 – 182.

14. Композиционные листовые осушители воздуха / Е. Е. Ломовцева, М. А. Ульянова, С. Б. Путин, И. А. Ряшенцева, С. А. Попова // «РОСКАТАЛИЗ» : материалы II Российского конгресса по катализу, Самара, 2 – 5 октября 2014 г. – Самара, 2014. – С. 101–102.

Подписано в печать 21.10.2014.
Формат 60 × 84 /16. 0,93 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 482
Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14
Тел. 8(4752) 63-81-08. E-mail: izdatelstvo@admin.tstu.ru