

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



УДК 66.074.62

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

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Н.Ц. Гатапова

Тамбов 2014 г.

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1 Современное состояние и пути совершенствования сорбентов, процессов и оборудования для осушки воздуха	12
1.1 Промышленные процессы и оборудование для сорбционной осушки воздуха.....	12
1.2 Типы сорбирующих материалов.....	17
1.3 Типы связующих для сорбентов-осушителей	25
1.4 Листовые сорбенты-осушители.....	33
1.5 Гигроскопические добавки для сорбентов-осушителей.....	43
1.6 Постановка задач исследования.....	50
Глава 2 Методики экспериментальных исследований физико-химических, сорбционных и кинетических характеристик сорбирующих материалов	54
2.1 Основные характеристики материалов и веществ, используемых для получения гибридных сорбентов.....	54
2.2 Методы и методики экспериментальных исследований.....	57
Глава 3 Процессы сорбционной осушки воздуха гранулированными гибридными сорбирующими материалами	77
3.1 Синтез связующего из поливинилового спирта и кремнезоля.....	77
3.2 Синтез связующего из поливинилового спирта и фторопласта.....	78
3.3 Физико-химические и сорбционные свойства твердых пленок связующих из поливинилового спирта и кремнезоля и поливинилового спирта и фторопласта.....	79
3.4 Разработка процессов получения гранулированных гибридных сорбирующих материалов.....	87
3.5 Динамические, механические и физико-химические свойства гранулированных гибридных сорбирующих материалов.....	100

Глава 4 Процессы сорбционной осушки воздуха листовыми гибридными сорбирующими материалами	117
4.1 Разработка процесса получения, кинетические и сорбционные свойства гигроскопического наполнителя.....	117
4.2 Физические, кинетические и сорбционные свойства органических волокнистых материалов, выбор листовой матрицы.....	121
4.3 Разработка процесса получения листового гибридного сорбирующего материала.....	131
4.4 Кинетические и сорбционные свойства листового гибридного сорбирующего материала в статических условиях.....	131
4.5 Физико-химические свойства листового гибридного сорбирующего материала.....	136
4.6 Газовыделение листового гибридного сорбирующего материала в процессе эксплуатации.....	143
4.7 Сорбционные свойства в динамических условиях. Влияние формы насадки на динамическую активность листового гибридного сорбирующего материала.....	145
Глава 5 Определение коэффициентов диффузии паров воды гибридных сорбирующих материалов	158
5.1 Эффективный коэффициент диффузии паров воды в гранулированных гибридных сорбирующих материалах.....	158
5.2 Эффективный коэффициент диффузии паров воды в листовом гибридном сорбирующем материале.....	169
Выводы	173
Список сокращений и условных обозначений	176
Список литературы	180
Список иллюстративного материала	202
Приложение III Акт по результатам выпуска опытно-экспериментальной партии ОС-ПВС-К.....	209

Приложение П2 Акт по результатам выпуска опытно-экспериментальной партии ОС-ПВС-Ф.....	213
Приложение П3 Акт по результатам выпуска опытно-экспериментальной партии влагопоглощающего полимерного материала.....	217
Приложение П4 Акт использования диссертационной работы научного сотрудника ОАО «Корпорация «Росхимзащита», соискателя ФГБОУ ВПО ТГТУ Е.Е. Ломовцевой «Процессы осушки воздуха гибридными сорбирующими материалами на основе силикагеля и полиакрилата калия в системах жизнеобеспечения».....	220

Введение

Осушку технологических 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. Высокие темпы освоения 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), включающих в себя комплекс технических средств, обеспечивающих необходимые условия жизнедеятельности человека в замкнутом объеме. Пребывание человека в условиях замкнутого (изолированного) пространства требует обеспечения его дыхания кислородом при удалении углекислого газа. При этом следует учитывать, что в зависимости от физической нагрузки человек при дыхании и через кожу выделяет от 30 до 300 г/дм³ водяных паров [1, 2, 3].

В настоящее время в России и за рубежом в качестве источников кислорода и поглотителей углекислого газа в СЖО используют регенеративные продукты на основе надпероксидов щелочных металлов (KO_2 , NaO_2). Отношение количества углекислого газа и водяных паров в воздухе определяет кинетические закономерности выделения кислорода и поглощения углекислого газа регенеративными продуктами. Кроме того, обеспечение удаления диоксида углерода из газовой смеси осуществляется путем адсорбции оксидами и гидроксидами различных металлов (Ca(OH)_2 , LiOH , Fe(OH)_3 , CaO и т.д.). Эффективность использования такого рода сорбентов также зависит от влажности воздуха. Необходимо учитывать также, что взаимодействие гидроксидов с углекислым газом происходит с выделением паров воды.

Удаление влаги в настоящее время, возможно осуществлять посредством процессов абсорбции, адсорбции и конденсации паров воды на охлажденной поверхности [4 - 6].

Основные преимущества применения в СЖО процесса сорбции паров воды состоят в следующем:

- возможность достижения глубокой степени осушки (до температуры точки росы – 90 °С);
- возможность варьирования массогабаритных характеристик и формы насадки оборудования для осушки воздуха;
- низкотемпературное высушивание, предотвращающее потерю летучих веществ, активных компонентов, находящихся в составе поглотителей диоксида углерода и регенеративных продуктов;
- возможность проведения процесса сорбции в непрерывном режиме;
- простота конструкции оборудования.

Недостатками процесса сорбционной осушки воздуха для поддержания оптимальной влажности в СЖО является достаточно высокие затраты на регенерацию и активацию сорбента [7].

Одним из важнейших направлений совершенствования процесса сорбционной осушки воздуха является правильный выбор имеющихся и разработка новых сорбирующих материалов, обладающих высокими сорбционными и прочностными показателями на единицу веса и объема.

В России проблемами сорбционной осушки воздуха и сорбирующими материалами занимается ряд крупных научных организаций. Это Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»» г. Электросталь и ОАО «Корпорация «Росхимзащита» г. Тамбов. Из зарубежных фирм следует отметить фирмы BASF, Германия, HKS Corp. Hong Kong и Chemco HK, Китай [8].

На сегодняшний день для осушки воздуха в СЖО применяются высокоемкие сорбирующие материалы, полученные введением в пористую структуру неорганических сорбентов-осушителей гигроскопических солей галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Это существенно повышает адсорбционную емкость осушителей, но в незначительной мере влияет на кинетические характеристики процесса сорбции, а также увеличивает насыпную плотность конечного продукта [9 - 19].

Проблема низкой механической прочности сорбентов традиционно решается посредством формования гранулы с применением связующего [7, 20], обладающего смачиванием, адгезией и способностью к самопроизвольной конденсации (отвердеванию) при нормальных условиях или при изменении условий (нагревание, изменение pH, взаимодействие с отвердителем) [21]. Используемые в настоящее время связующие, как правило, инертны, что снижает кинетические и сорбционные характеристики продуктов, используемых для сорбционной осушки воздуха.

Другим современным направлением в процессах осушки воздуха является использование сорбентов волоконного типа. Благодаря доступности поверхности, модифицированной активными компонентами, такого рода продукты обладают высокой скоростью поглощения и сорбционной емкостью, позволяют осуществлять процесс осушки в условиях естественной конвекции и отказаться от традиционных сорбционных установок.

Кроме того, для улучшения сорбционных и прочностных показателей имеющихся сорбентов, в настоящее время используют гибридные материалы, полученные за счёт взаимодействия компонентов с различной химической природой, чаще всего органических и неорганических, формирующих определенную (кристаллическую, пространственную) структуру, отличающуюся от структур исходных реагентов, но часто наследующую определенные свойства и функции исходных структур.

Таким образом, для совершенствования процесса сорбционной осушки воздуха в СЖО разработка новых гибридных материалов в форме гранул и волоконного типа является актуальной задачей в научном и практическом плане.

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 поли-парафенилен-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 калия.

Получены зависимости для расчета эффективных коэффициентов диффузии паров воды в сорбентах, учитывающие капиллярную конденсацию и сорбционную емкость связующих для осушителей на основе силикагеля, градиент концен-

трации 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 поли-парафенилен-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 результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на конференциях:

- Российской научной конференции «Стратегия развития научно – производственного комплекса Российской Федерации в области разработки и производства систем жизнеобеспечения и защиты человека в условиях химической и биологической опасности» (Тамбов, 2009);

- XIV Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва - Клязьма, 2010);

- XI Международной конференции «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты (Хотьково Московской обл., 2010);

- четвертой международной конференции СЭТТ «Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов)» (Москва, 2011);

- XI Международной конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика М.М. Дубинина «Современные проблемы адсорбции» (Москва, 2011);

- XV Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва - Клязьма, 2013);

- Международной научно-практической конференции «Системы и технологии жизнеобеспечения, индикации, химической разведки и защиты человека от негативных факторов химической природы» (Тамбов, 2013);

- Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014).

Работа «Микроволоконный полимерный материал для поддержания влажности в изолированном объеме» получила диплом III степени 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, рекомендованном ВАК РФ.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти основных глав, выводов, списка используемой литературы из 175 наименований. Включает 26 таблиц и 67 рисунков.

Автор благодарен всем коллегам и сотрудникам, принимавшим участие в представляемых исследованиях или при их обсуждении на разных этапах работы.

Особая признательность начальнику лаборатории отдела химии и новых химических технологий ОАО «Корпорация «Росхимзащита» Ульяновой Марине Александровне, оказавшей неоценимую помощь и поддержку в этой работе.

Глава 1 Современное состояние и пути совершенствования сорбентов, процессов и оборудования для осушки воздуха

1.1 Промышленные процессы и оборудование для сорбционной осушки воздуха

Осушка – удаление паров жидкости из газа, в результате которого понижаются их парциальное давление и температура точки росы [22].

Можно выделить следующие промышленные процессы, где используется осушка газов:

- осушка технологических отсеков электронно-оптических приборов (электронно-оптическая, электротехническая, вакуумная промышленность);

- осушка технологического воздуха и воздуха для контрольно-измерительных приборов, средств и систем промышленной автоматизации (криогенные, химические и нефтехимические предприятия);

- осушка природного и нефтяного попутного газа, газа риформинга и крекинга (нефтедобывающие, нефтеперерабатывающие предприятия, предприятия органического синтеза);

- осушка конструкций и устройств бытового назначения, гермокамер стеклопакетов, внутреннего пространства тары и упаковки (специализированные строительные фирмы, машиностроительные предприятия, химические предприятия, предприятия легкой промышленности) [7];

- осушка воздуха СЖО для комфортного пребывания человека в замкнутом объеме (кабины летательных аппаратов, подводных лодок и т.п.).

В случае применения адсорбционного способа осушки газов, перечисленные промышленные процессы проводят в адсорберах.

По расположению сорбента относительно проходящего через аппарат газовой смеси (ГВС) адсорберы подразделяются на вертикальные, горизонтальные и кольцевые[23]. Процессы адсорбции в таких аппаратах могут проводиться периодически (в аппаратах с неподвижным слоем адсорбента) (рису-

нок 1.1) и непрерывно - в аппаратах с движущимся (рисунок 1.2) или кипящим (рисунок 1.3, 1.4) слоем адсорбента, а также в аппаратах с неподвижным слоем – в установках из двух или большего числа адсорберов, в которых отдельные стадии процесса протекают не одновременно [24].

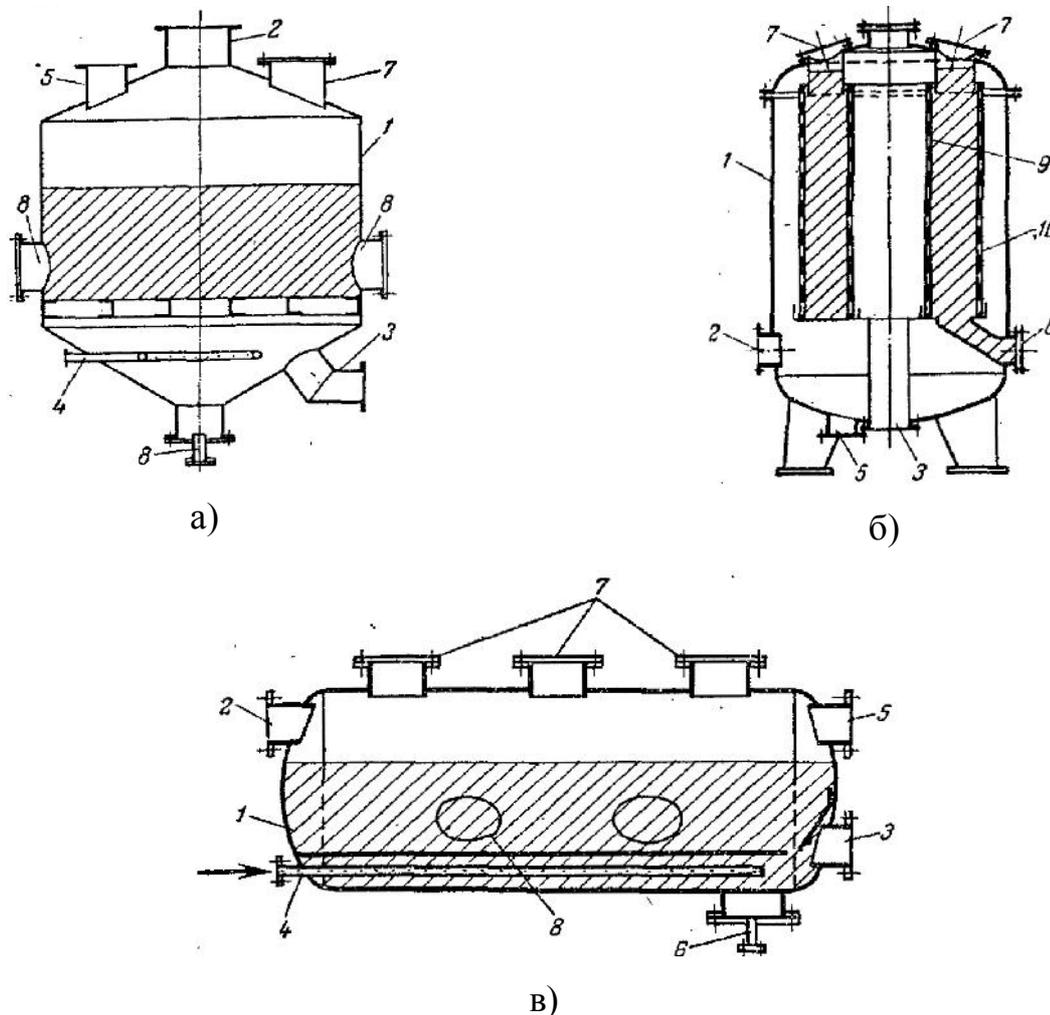


Рисунок 1.1 – Адсорберы периодического действия с неподвижным слоем адсорбента:

а – вертикальный; б – горизонтальный; в – кольцевой; 1 – корпус; 2 – штуцер для подачи парогазовой смеси (при адсорбции) и воздуха (при сушке и охлаждении); 3 – штуцер для отвода отработанного газа (при адсорбции) и воздуха (при сушке и охлаждении); 4 – барботер для подачи острого пара при десорбции; 5 – штуцер для отвода пара при десорбции; 6 – штуцер для отвода конденсата; 7 – люки для загрузки адсорбента; 9 и 10 – внутренняя и внешняя цилиндрические решетки.

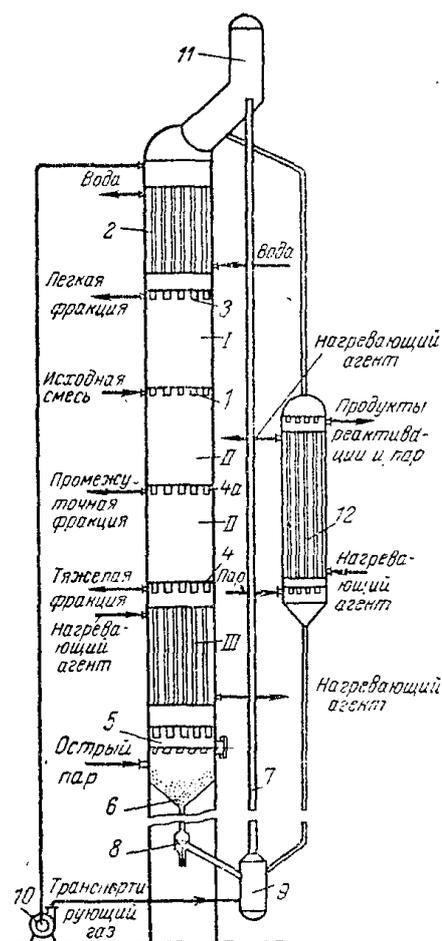


Рисунок 1.2 – Схема адсорбционной установки с движущимся слоем адсорбента:

I – адсорбционная зона; II – ректификационная зона; III – десорбционная зона; 1, 3, 4, 4a – распределительные тарелки; 2 – холодильник; 5 – разгрузочное устройство; 6 – гидрозатвор; 7 – газовый подъемник; 8 – клапан; 9 – сборник газового подъемника; 10 – вентилятор или газодувка; 11 – бункер; 12 – реактиватор.

В настоящее время для увеличения производительности вышеперечисленных типов адсорберов применяют ряд технических решений.

Так в целом ряде работ повышение степени очистки газового потока от целевого компонента происходит за счет увеличения площади их контакта посредством того, что адсорбент выполнен в виде полых шаров или цилиндрических колец, на сферической или боковой поверхности которых прорезана винтовая канавка, также возможно использование адсорбента в виде тороидальных колец.

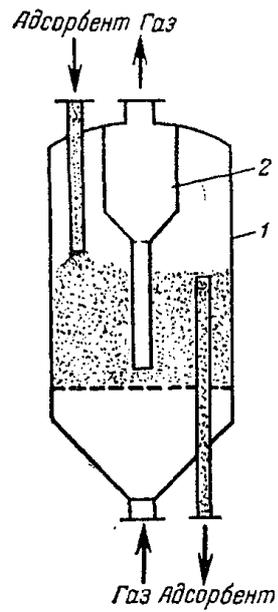


Рисунок 1.3 – Однокамерный адсорбер с кипящим слоем адсорбента:

1 – корпус аппарата; 2 – циклонное устройство.

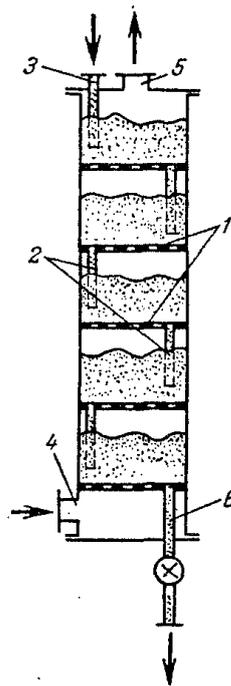


Рисунок 1.4 – Многокамерный адсорбер с кипящим слоем адсорбента:

1 – перфорированные тарелки; 2 – перегородочные трубы; 3 – труба для ввода адсорбента; 4 – штуцер для подачи парогазовой смеси; 5 – штуцер для отвода отработанного газа; 6 – трубы для вывода отработанного адсорбента.

Данное техническое решение используется в вертикальных [25, 26] и кольцевых [27] адсорберах непрерывного действия.

В изобретении [28] увеличение площади контакта адсорбента с целевым компонентом происходит за счет минимизации проскока газа (пара) посредством расположения адсорбента на колосниковой решетке под слоем гравия, что приводит к лучшему распределению ГВС по поверхности слоя адсорбента.

В патенте [29] представлен вертикальный адсорбер для разделения бутановой фракции, к колосниковой решетке которого при помощи подшипников присоединен электромагнит, создающий горизонтальные виброколебания самой решетки и помещенного на него адсорбента, что как и в предыдущих работах способствует увеличению площади контакта адсорбента с целевым компонентом.

Увеличение производительности горизонтального адсорбера периодического действия в изобретении [30] происходит за счет того, что процесс адсорбции и десорбции протекает при следующих оптимальных соотношениях составляющих аппарат элементов:

- отношение длины цилиндрической части корпуса к его диаметру от 1,5 до 5,0;
- отношение длины цилиндрической части корпуса к толщине его стенки от 3000 до 1125;
- отношение высоты слоя адсорбента к длине цилиндрической части корпуса от 0,05 до 0,27.

В работе [31] высокая производительность адсорбера непрерывного действия была достигнута за счет установки колосниковых и аккумулирующих тарелок под углом к горизонтальной поверхности, большим, чем угол трения между материалом гранул и материалом тарелки. Что позволило изобретателям непрерывно обновлять адсорбент за счет перемещения его по мере отработки с верхней тарелки на находящуюся под ней и так далее.

Специализированные СЖО можно разделить на три большие группы:

- наземные (убежища гражданской обороны, защитные костюмы с полной изоляцией органов дыхания);

- работающие в условиях космоса (кабины космических кораблей, скафандры космонавтов, спускаемые капсулы);

- работающие в условиях погружения под воду (отсеки подводных лодок, батискафы, гидрокостюмы подводников).

При проектировании сорбционных установок для специализированных СЖО необходимо учитывать массогабаритные характеристики, производительность, форму насадки и условия регенерации адсорбентов, возможность быстрой замены отдельных блоков установки. Все перечисленные характеристики напрямую зависят от выбора типа сорбирующего материала для использования в сорбционных установках специализированных СЖО.

1.2 Типы сорбирующих материалов

Современные сорбирующие материалы для осушки воздуха в СЖО можно разделить на две группы:

- системы, включающие в себя непосредственно сорбент осушитель и связующее;

- системы, в которых одним компонентом является матрица, в поры или межволоконное пространство которой помещен второй компонент – соль или другое гигроскопическое вещество.

В первом случае в качестве сорбента-осушителя, как правило, используют традиционные промышленные адсорбенты: активированный уголь, оксид алюминия, цеолиты и силикагеля различных марок. В качестве связующих чаще всего используют глины, а также различные неорганические и органические связки.

В роли матриц для осушителей, отнесенных ко второй группе, могут выступать материалы на основе целлюлозы, металлические и керамические поверхности, а также различные эластичные листовые материалы. Кроме гигроскопических солей в качестве влагопоглощающей добавки для листовых матриц используют различные органические гидрогели.

1.2.1 Активные угли

Работы по изучению и применению активных углей широко проводятся ОАО «ЭНПО «Неорганика»» г. Электросталь. Одним из главных разработчиков является доктор технических наук Мухин В.М.

Активные угли – пористые углеродные адсорбенты. Их получают из различных видов органического сырья: твердого топлива различной степени метаморфизма – торфа, бурого и каменного угля, антрацита, древесного материала (дерева, древесного угля, опилок, отходов бумажного производства), отходов кожевенной промышленности, веществ животного происхождения, например костей. Угли, отличающиеся высокой механической прочностью, производят из скорлупы кокосовых и других орехов, а также из косточек плодов.

По размеру и форме частиц активные угли подразделяются на гранулированные и порошкообразные. Гранулированные угли изготавливают обычно в форме цилиндров диаметром 2 – 5 мм, причем высота цилиндра всегда больше диаметра. Гранулированные угли применяются главным образом на установках со стационарным слоем адсорбента при очистке и разделении технологических потоков в газовой фазе [12].

Активные угли гидрофобны и горючи. Но адсорбция воды на углях все таки возможна. Ее протекание происходит по необычному механизму.

Изотермы адсорбции воды на углях имеют S-образную форму. Дисперсионные силы взаимодействия молекул воды с углеродной поверхностью очень малы. Начальные вогнутые участки изотерм определяются хемосорбционным процессом образования прочных кислородсодержащих радикалов, присоединенных к атомам углерода на поверхности микропор. Эти радикалы получили название «поверхностных оксидов».

Образование поверхностных оксидов связано с существованием водородных связей с молекулами углерода. Поверхностные оксиды являются в свою очередь адсорбционными центрами, к которым за счет водородных связей происходит присоединение других молекул воды. Число адсорбционных центров по мере

повышения давления резко возрастает, образуются и непрерывно увеличиваются ассоциаты молекул воды, в результате чего адсорбционная способность резко увеличивается. В конечном итоге весь объем микропор заполняется водой. Объем поглощенной углем воды при высоком относительном давлении ($P/P_s=0,9$) близок к предельному адсорбционному объему его микропор (около $0,57 \text{ см}^3/\text{г}$).

Насыщение угля влагой – процесс чрезвычайно медленный: равновесие устанавливается в течение нескольких месяцев [7, 23] и в основном он используется в качестве основы для импрегнирования гидрофильных солей.

В результате разработок ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»» г. Электросталь 1980 – 1990-х годов были созданы осушители, обладающие высокой степенью поглощения водяных паров и удержания их при повышении температуры. Такими осушителями являются активные угли, импрегнированные хлоридом кальция CaCl_2 , хлоридом лития LiCl и бромидом лития LiBr . В настоящее время выпускаются осушители марок ОЛБ, ОЛ и КГ [10].

1.2.2 Активный оксид алюминия и алюмогели

Представителями неорганических адсорбентов, широко применяемых в технике для осушки различных сред и для других целей, являются активный оксид алюминия и алюмогели. Достоинствами оксида алюминия, обеспечивающими широкое применение его наряду с такими адсорбентами, как цеолиты и силикагели, являются термодинамическая стабильность, относительная легкость получения, а также доступность сырья. Адсорбционная осушка газов является одной из основных областей применения активного оксида алюминия.

Структура оксида алюминия зависит от типа исходного гидроксида, остаточного содержания воды, наличия оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также от условий термической обработки. Различают следующие группы:

- низкотемпературные оксиды алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), в которых $0 < n < 0,6$; при температурах не выше 600°C получают так называемые γ -, а также ρ -, χ - и η -оксиды алюминия;

- высокотемпературные оксиды алюминия (почти безводные), получаемые при температуре $900 - 1000^\circ\text{C}$ – δ -оксиды алюминия, а также χ - и θ -оксиды алюминия;

- при температурах 1000°C и выше получают инертный α -оксид алюминия.

Для глубокой осушки технологических потоков обычно применяют мелкопористый оксид алюминия с удельной поверхностью $350 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$. В этих системах активность адсорбента пропорциональна удельной поверхности. Развитие переходных пор $0,1 - 0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ вполне достаточно, чтобы обеспечить интенсивный транспорт адсорбата внутрь гранул оксида алюминия [7].

Но помимо эффективности работы адсорбента необходимо учитывать и такой фактор, как низкая водостойкость оксида алюминия к капельной влаге. Увеличение водостойкости оксида алюминия достигается обычно за счет создания бидисперсной пористой структуры, в которой представлены крупные поры размером не менее 50 нм [23].

Также необходимо отметить такие недостатки оксида алюминия, как непригодность для осушки горячих газов, неустойчивость к кислым компонентам и высокая стоимость [32].

В основном активный оксид алюминия применяется в качестве катализатора или носителя для катализаторов, что является предметом многочисленных экспериментальных исследований [33, 34].

1.2.3 Цеолиты

Тип промышленных адсорбентов – цеолиты может быть разделен на две категории: природные цеолиты и синтетические цеолиты.

Цеолиты – алюмосиликаты, содержащие в своем составе оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор, которые в обычных температурных условиях заполнены молекулами воды [35].

Если из цеолита удалить воду, поры могут быть заполнены снова водой или другими веществами, что и предопределяет их использование в процессе осушки и разделения веществ. Поглощение вещества происходит в основном в адсорбционных полостях цеолита. Однако не все вещества могут проникнуть в адсорбционные полости цеолитов и поглощаться в них. Это объясняется тем, что адсорбционные полости соединяются друг с другом входами – окнами строго определенного размера. Проникнуть через окно могут только те молекулы, критический диаметр которых меньше диаметра входного окна. Под критическим диаметром понимают диаметр по наименьшей оси молекулы [36].

Самую простую структуру имеет каркасный силикат – содалит, который является строительным блоком для разнообразных форм природных и синтетических цеолитов.

Также известны такие природные цеолиты, как шабазит, морденит, клиноптилолит, югаваралит, бикитаит, полингит, фожазит, отличающиеся между собой химическим составом и формой кристаллической решетки.

В зависимости от кристаллической решетки различают следующие типы синтетических цеолитов: А, Х, и Y.

Состав цеолитов можно отобразить следующей эмпирической формулой:



где x обычно равен или больше 2, так как тетраэдры AlO_4 соединяются только с тетраэдрами SiO_4 ;

n – валентность катиона.

В таблице 1.1 приведена классификация цеолитов принятая в России и США, предусматривающая указание определяющего размера пор цеолита (диаметра входного окна) [37].

Таблица 1.1 - Классификация цеолитов

классификация РФ	КА	NaA	CaA	CaX	NaX
классификация США	3A	4A	5A	10X	13X
диаметр входного окна, нм	0,3	0,4	0,5	0,8	0,9

Структура цеолитов типа А состоит из больших и малых (содалитовых) адсорбционных полостей. В состав элементарной ячейки входит одна большая и одна малая полость. Большая полость имеет практически сферическую форму диаметром 1,14 нм. Она соединена с шестью соседними большими полостями восьмичленными кислородными кольцами диаметром 0,42 нм и с восемью малыми полостями шестичленными кислородными кольцами диаметром 0,22 нм. Цеолиты типа А относятся к низкокремнистым формам. В них отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ не выше 2.

Мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах типа X может изменяться от 2,2 до 3,3. Каждая большая полость имеет четыре входа, образованных 12-членными кислородными кольцами диаметром 0,8 – 0,9 нм. Вследствие этого структура цеолитов такого типа более открыта и доступна для поглощения молекул.

Структура цеолитов типа Y идентична структуре цеолитов типа X. Однако в элементарной ячейке цеолита типа Y содержится вдвое меньше тетраэдров AlO_4 и катионов по сравнению с цеолитом типа X. Мольное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах типа Y колеблется от 3,1 до 6,0 нм. Они отличаются повышенной кислотостойкостью, термостойкостью и каталитической активностью в реакциях крекинга, изомеризации, алкилирования и других процессов.

Цеолиты – в первую очередь уникальное средство осушки. Адсорбция воды на цеолитах имеет ряд характерных особенностей. Для всех цеолитов характерен очень крутой подъем изотерм в областях малых концентраций паров воды. Адсорбционная способность цеолитов при обычных температурах уже при давлении 130 – 260 Па (1 – 2 мм рт. ст.) близка к адсорбционной способности при максимальном насыщении. Даже в области очень малых давлений цеолит NaA проявляет значительную адсорбционную способность по воде [7].

Второй отличительной особенностью адсорбции паров воды на цеолитах является малая зависимость адсорбционной способности от температуры. При температуре 100 °С и давлении 1,3 кПа (10 мм рт. ст.) адсорбционная способность цеолитов достигает 15 – 16 г/100 г, даже при 200 °С она еще значительна – 4 г/100 г [35].

Цеолиты отличаются очень большой скоростью поглощения влаги. Высокая степень осушки поддерживается практически в течении всей стадии. Повышение влагосодержания в конце стадии наступает не постепенно, как это наблюдается в случае применения других твердых поглотителей, а резко и быстро. Вследствие такого характера выходных кривых удается почти полностью отработать адсорбционную емкость слоя. Динамическая активность даже относительно небольшого слоя цеолитов близка к равновесной статической активности. Разница между этими величинами в цеолитовых адсорберах не превышает 10 – 15 %. Благодаря высокой скорости поглощения воды акт адсорбции осуществляется в работающем слое небольшой высоты (обычно меньше 10 см). Следовательно, появляется возможность конструировать более компактные осушающие установки. Цеолиты позволяют вести осушку при высоких скоростях газового потока и тем самым значительно интенсифицировать процесс.

Цеолиты обеспечивают самую высокую степень осушки: точка росы осушенного газа может достигать -80 °С и даже ниже.

Однако необходимо отметить следующий значительный недостаток. Цеолиты жадно поглощают влагу, но они трудно отдают ее при регенерации. В промышленных адсорберах регенерации адсорбента осуществляется при температуре выше 500 °С [7, 23].

1.2.4 Силикагели

Одним из наиболее распространенных в промышленной практике минеральных сорбентов является силикагель, который обладает хорошо развитой пористостью.

По внешнему виду силикагель представляет собой твердые зерна: прозрачные или матовые, бесцветные или светло-коричневые. Выпускается силикагель в виде шариков, таблеток или кусочков неправильной формы, с зернами размером в пределах 0,1 – 7,0 мм [38].

Технический силикагель применяют в качестве адсорбента для осушки и очистки воздуха и других газов или паров, для сушки и осветления некоторых жидкостей, в качестве носителя для катализаторов и для других целей.

В зависимости от формы зерен силикагель выпускают гранулированным и кусковым, а в зависимости от пористой структуры (радиуса пор, удельного объема и удельной поверхности пор) – мелкопористый и крупнопористый.

Основное назначение силикагелей – осушка газовых и жидких сред [7].

Молекулы воды, адсорбированные на силикагеле, удерживаются за счет водородной связи через частично протонизированный водород ОН-группы. Возможно образование комплексов различного вида, причем преимущественно каждая молекула адсорбируется на двух ОН-группах. При нагревании насыщенного водой силикагеля до 200 °С происходит удаление физически адсорбированной воды и восстановление его адсорбционных свойств. В случае дальнейшего повышения температуры начинается выделение воды за счет ОН-групп поверхности, что приводит к ухудшению его адсорбционных свойств как осушителя.

Равновесная активность силикагелей по парам воды зависит от их внутренней структуры. В статических условиях при относительном влагосодержании среды до 55 – 60 % максимальной адсорбционной способностью по парам воды обладает мелкопористый силикагель, причем преимущество его перед средне- и крупнопористыми силикагелями тем больше, чем ниже влагосодержание осушаемой среды [39].

По времени насыщения влагой силикагели располагаются в следующем порядке: мелкопористый, среднепористый, крупнопористый. Длительность полного насыщения у этих силикагелей составляет 40, 50 и 75 ч соответственно, отработка адсорбционной емкости на 50 % достигается за 8, 10 и 22 ч. И в условиях глубокой (до точки росы -40 °С), и в условиях грубой (до точки росы 0 °С) осушки мел-

копористый силикагель имеет значительные преимущества перед остальными типами силикагелей. Эта закономерность не изменяется при осушке воздуха с любым влагосодержанием.

В отличие от цеолитов, требующих значительных энергозатрат при регенерации, силикагель возможно использовать в процессе короткоциклового безнагревной осушки воздуха, имеющей более высокую производительность при сопоставимых габаритах и отсутствие устройств для нагрева регенерирующего воздуха [23].

1.3 Типы связующих для сорбентов-осушителей

Введение связующих в сорбционные материалы позволяет придать им необходимую форму (гранулы, таблетки, блоки) и механическую прочность. Важной стадией для процесса получения высокоэффективных сорбентов-осушителей является подбор связующего, отвечающего, с одной стороны, определенным механическим характеристикам за счет активного взаимодействия с сорбирующим наполнителем, с другой стороны, способного резко не снизить сорбционную активность конечного продукта [9]. Как было сказано выше, в качестве связующих в настоящее время используют глины, а также различные неорганические и органические связки.

1.3.1 Глины

Глина – широко распространенная горная порода. Глина представляет собой очень сложную и непостоянную, как по составу входящих в нее минералов, так и по физическим и технологическим свойствам, структуру.

Главными химическими компонентами глинистых пород являются SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O , в незначительных количествах присутствуют TiO_2 , Fe_2O_3 (окись), FeO (закись), MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , SO_3 и органические вещества [40].

Свойства глин целиком зависят от их химического и минерального состава и величин, составляющих их частиц.

Важнейшими свойствами глин являются:

- способность в смеси с водой образовывать тонкие взвеси;
- способность набухать в воде;
- пластичность глиняного теста, то есть способность его принимать и сохранять форму в сыром виде;
- способность сохранять эту форму и после высыхания с уменьшением объема;
- клейкость;
- связующая способность;
- водоупорность, то есть способность после насыщения определенным количеством воды пропускать через себя воду [41].

Связующая способность – это свойство глинистых пород связывать частицы другого непластичного материала и образовывать при высыхании твердую массу. Связующая способность находится в тесной связи с пластичностью и способностью формоваться и объясняется капиллярными силами и силами слипания частиц глинистых минералов.

В адсорбционной технике применяются в основном каолиновые и бинтонитовые глины.

Каолин — глина белого цвета. В основном он состоит из минерала каолинита. Обычно менее пластичен по сравнению с другими белыми глинами, но дает минимальную усадку конечного продукта.

Бинтонитовые глины – тонкодисперсные глины, обладающие высокой адсорбционной способностью, хорошей каталитической активностью, связующей, клеящей и эмульгирующей способностями [42, 43].

Несомненным достоинством данного класса связующих является его низкая стоимость и доступность, простота технологических приемов переработки.

Недостатки глинистых связующих заключаются в следующем:

- блокировка первичной пористости используемых сорбентов, что снижает их сорбционные и кинетические свойства;
- сорбционная инертность самого связующего, которая также приводит к снижению сорбционной активности сорбента;
- значительные энергозатраты при термообработке сорбентов, так как при использовании глин требуется термообработка при температуре выше 600 °С [44];
- пыление гранул в процессе эксплуатации и как следствие постепенное снижение значения показателя механической прочности.

1.3.2 Неорганические связующие

Неорганическими связующими называют составы, обладающие смачиванием, адгезией и способные к самопроизвольной конденсации (отвердеванию) при нормальных условиях или при изменении условий (нагревание, изменение pH, взаимодействие с отвердителем). Связывая однородные или разнородные материалы или монолитизируя в материал порошкообразные, кусковые или волокнистые вещества, материалу в процессе изготовления можно придать форму готового изделия («литье», прессование, пластическое формование) [21].

Существуют следующие типы неорганических связующих:

- пересыщенные водные растворы солей, склонных к ассоциации (конденсации);
- насыщенные растворы гидратов (в воде, в летучих полярных растворителях);
- растворы двух взаимодействующих веществ с замедленным выделением образующейся малорастворимой фазы – гидрата;
- порошки кристаллогидратов, плавящиеся в кристаллизационной воде.

Приведем частные примеры неорганических связующих.

Фосфатные связки – это растворы фосфатов (обычно кислых), получаемые или нейтрализацией кислоты (оксидами и гидроксидами), или растворением реактивных фосфатов в воде. В состав связующего может быть введен инертный или

активный наполнитель, с помощью которого регулируют отвердевание, адгезию и свойства (электрофизические, теплофизические, механические и др.). К данному типу связующих относятся алюмофосфатные, хромфосфатные, алюмохромфосфатные, магнийфосфатные и т.п. связки.

Методы использования основных солей (гидроксонитратов и гидроксохлоридов) алюминия, как связующих для грануляции адсорбентов разработаны Белоцерковским [45].

Например, гидроксонитраты алюминия используют в качестве связующих в виде раствором или золь. В результате образуется Al_2O_3 положительно влияющий на прочностные свойства материала. Недостатком является высокая температура прокаливания ($450 - 550$ °C), необходимая для достижения водостойкости материала (например, гранулы цеолитов) при использовании в качестве связующего гидроксонитратов.

Состав силикатных связок (промышленное название «Жидкое стекло») выражается формулой $R_2O \cdot nSiO_2$, где под R_2O подразумеваются щелочные оксиды Na_2O и K_2O . В выпускаемых сортах жидкого стекла мольное отношение $SiO_2 : Na_2O$ находится в пределах от 1:1 до 1:4, но в границе этих отношений практически и теоретически возможно безграничное разнообразие соотношений [39].

Отношение числа молей SiO_2 к числу молей Na_2O или K_2O принято называть силикатным модулем. В большинстве случаев жидкое стекло выпускают с модулем 1,5 – 3,5.

Интерес представляют системы, в которых в щелочной среде возможно комплексообразование (алюмосиликатные системы). Такие системы готовят смешением раствором силиката и алюмината натрия.

Возможно модифицирование силикатных, алюминатных, гидроксонитратных, гидроксохлоридных и алюмофосфатных связок. Модифицирование является перспективным направлением развития химии и технологии связующих веществ,

поскольку позволяет существенно изменять свойства связующих довольно простыми приемами.

Приведем классификацию модифицирования связующих веществ на примере жидких стекол [21].

Выделяют кислые добавки, понижающие щелочность и способствующие формированию полисиликатных ионов. При введении таких добавок возрастает модуль жидкого стекла.

Вторая группа модификаторов – осаждающие: оксиды, гидроксиды, соли, органические соединения поливалентных металлов, образующие силикаты с меньшей растворимостью, чем щелочные силикаты.

Далее выделяют высаливающие добавки, вызывающие перераспределение сольватной воды, что способствует полимеризации силикат - ионов и формированию низкоосновных щелочных силикатов.

В следующую группу входят гидрофильные добавки, связывающие физически или химически воду (вещества, образующие кристаллогидраты или тонкодисперсные наполнители, цеолиты), что повышая концентрацию растворов щелочных силикатов, способствует полимеризации силикат – ионов.

Сшивающие добавки – это органические соединения, способствующие за счет электронно – донорных групп сшиванию кремнекислородных олигомеров (спирты, простые эфиры, кетоны, амины, амиды – неионные водорастворимые соединения). Своими функциональными группами эти соединения связываются с гидроксильными поверхностными группами кремнекислородных олигомеров через водородные связи. Таким образом, полифункциональные органические соединения выполняют функцию мостиков, сшивающих молекулы поликремневой кислоты.

Последней группой являются кремнийсодержащие вещества – кремнезоль, активный кремнезем, силикатные стекла, галогениды кремния, фторсиликаты, силициды. Взаимодействуя с растворимыми стеклами, такие вещества повышают концентрацию силикат – ионов в растворе, что способствует полимеризации [21].

Достоинством связующих на основе кремниевых соединений, наряду с механической прочностью, является обладание их собственной сорбционной емкостью. Так в изобретении [46] описан способ получения кремнеземного сорбента, состоящего из раствора силиката натрия модифицированного серной кислотой. Конечный сорбент имеет мелкодисперсную структуру с однородным размером частиц.

1.3.3 Органические связующие

Известно большое количество органических веществ, широко применяемых в качестве связующих в процессе сорбционной осушки воздуха.

В работе [47] для получения органоминеральных сорбентов для защиты гидросферы от загрязнений ионами металлов и радиоактивными изотопами было использовано полимерное связующее, содержащее 11 – 20 % ПХВ и 16 – 30 % ацетата целлюлозы.

Авторами работы [48] исследовались сорбционно-кинетические свойства композиционных неорганических сорбентов для решения экологии сточных вод. В качестве связующего был предложен ацетат целлюлозы.

Для успешного проведения хроматографического анализа существенное значение имеет выбор и подготовка необходимых сорбентов.

Для этих целей часто используют силикагель, а в качестве связующего для получения однородного прочного слоя к сорбенту иногда добавляют гипс (5 – 20 %) или крахмал (2 – 5 %) [49].

Компанией «ТПК», занимающейся системами очистки жидкостей и газов, выпускаются сорбционные картриджи, содержащие активированный уголь в качестве сорбента в насыпном виде (угольные колонны), либо в связанном виде. Для последнего в качестве связующего вещества используют наполнители – целлюлозу, полиэтилен, смолы и т.п. [50].

В работе [51] в качестве связующей добавки для улучшения эксплуатационных свойств мелкодисперсного сорбента на основе железосодержащего осадка (ЖСО) был использован ПВС.

Из перечисленных в работах органических веществ большой интерес вызывает ПВС. Использование его, как связующего, для получения высокопрочных систем простирается гораздо шире сорбционных процессов. Так для строительной индустрии и в качестве добавок к цементу разработаны марки ПВС в виде мелкодисперсного порошка: «BP-05S», «BP-17S», «BP-20S», «BP-24S» фирмы «Chang Chun Petrochemical Co. LTD.» (ССР) (Тайвань). Они улучшают такие свойства отделочных материалов, как эластичность, водоудерживающие свойства. Кроме того, использование ПВС ССР облегчает процесс нанесения материалов на обрабатываемую поверхность - материал становится более податливым (уменьшается растрескивание, повышается адгезия, поверхность наносимого материала лучше сглаживается) [52].

Благодаря высокой связующей способности ПВС входит в состав меловых покрытий при изготовлении мелованной бумаги и картона. Водные растворы ПВС, смешанные с дихроматом аммония (10-15% к весу сухого ПВС), применяются в качестве копировальных слоев при изготовлении фотомеханических печатных форм высокой, офсетной и трафаретной печати [53].

Интерес также вызывают органические связующие на основе фторопласта, которые, несмотря на свою гидрофобность, позволяют, благодаря своим тиксотропным свойствам, значительно увеличить механическую прочность, связываемых им частиц.

В основном в патентной и научной литературе фторопласт используется как связующее для токопроводящих веществ.

Так в заявке на изобретение [54] описан отрицательный электрод из сплава, запасующего водород в виде отформованной на электропроводной подложке смеси порошкообразных компонентов, содержащих запасующий водород материал, электропроводный материал и полимерное связующее. В качестве последнего ис-

пользован сухой порошок фторопласта с размерами частиц 0,001 – 0,4 мм, имеющий прочность на разрыв не менее 50 МПа.

В работе [55] рассмотрен способ получения углеродсодержащего катодного материала, содержащего фторуглеродный энергоноситель, связующее, электропроводящую добавку и порообразователь. В качестве связующего используется водная суспензия фторопласта Ф4Д.

В статье [56] подобран компонентный состав катодной массы, заключающий в себе фторированный графит, сажу и фторопластовое связующее.

В работе [57] проанализированы составы активных масс положительных электродов. В литиевых источниках тока с твердыми деполяризаторами используют электролиты на основе органических растворителей, поэтому в качестве связующего активных масс положительных электродов в основном используют фторопласты, которые обладают высокой стойкостью по отношению к этим электролитам. Их вводят в активную массу в виде суспензий или порошков.

В качестве связующего для сорбентов фторопласт возможно использовать в растворенном виде. Так в патенте [58] описан способ получения агломерированного цеолитового сорбента в виде сферических гранул, который включает в себя приготовление суспензии порошкообразного цеолита со связующим. Суспендирующим агентом для фторопластового связующего используют растворитель, выбранный из ряда кетонов. В дальнейшем растворитель удаляется при термообработке. Данный способ позволяет увеличить сорбционную емкость и кинетику сорбции полученного агломерированного цеолита.

В работе [59] авторы в качестве растворителя для фторопластового связующего предлагают ацетон, который также служит и реологической добавкой. А в качестве порошкообразного кристаллического адсорбента - цеолит и/или силикагель.

1.4 Листовые сорбенты-осушители

Кроме классических адсорбентов, выступающих в роли матрицы для различных гигроскопических веществ, большое распространение получили так называемые листовые (эластичные) матрицы, которые также могут служить носителями для самих сорбентов, что позволяет, изменив свойства, расширить области их применения за счет использования в виде каркасных конструкций, подкладок одежды и обшивок стен и сидений изолированных объемов СЖО.

В роли матриц могут выступать материалы на основе целлюлозы, металлические и керамические поверхности, а также различные эластичные листовые материалы.

Одними из самых распространенных листовых матриц являются материалы на основе целлюлозы.

1.4.1 Листовые матрицы на основе целлюлозы, мипласта и асбеста

Известен способ получения гигроскопического материала путем пропитки картона 35-40 % раствором хлорида лития, в который дополнительно вводят 2-3 % поливинилацетатной эмульсии (ПВА), 0,7-0,8 % додецилсульфатата натрия (ПАВ) [60].

После обработки и сушки такая смесь придает картону дополнительную жесткость. Оптимальным для пропитки является следующий состав: ПАВ-0,7 %, ПВА-2 %, LiCl-39 %, вода остальное.

Емкость сорбента до образования монослоя составляет 0,195-0,200 кг/кг.

Процесс проводят следующим образом: хлорид лития при комнатной температуре растворяют в воде при непрерывном перемешивании, вливают поливинилацетатную эмульсию, затем добавляют ПАВ. В полученный раствор опускают гофрированный картон или другой материал. Выдерживают в растворе 3-4 ч, сушат при 60-70°C в течение 15 мин.

Недостаток способа получения осушителя заключается в его сложности и низкой осушающей способности полученного сорбента.

В патенте [61] в качестве осушителя используют пакет, собранный из чередующихся плоских и гофрированных листов картона, пропитанных водным раствором гигроскопической соли с последующей карбонизацией, а в патенте [62] карбонизацию листов картона путем нагревания в среде с пониженным содержанием кислорода проводят до пропитки растворами гигроскопических солей. Для пропитки используют водные или спиртовые растворы таких солей, как LiCl, CaCl₂, LiBr.

В патенте [63] не расплывающийся гидрофильный агент вводят несколько более сложным способом. Согласно способу осушитель представляет собой сменные параллельные гладкие или гофрированные слои из бумаги, сплетенные в виде сот с многочисленными каналами. Главной составной частью бумаги являются неорганические волокна, например, на основе керамики, стекла, углерода или смеси указанных неорганических волокон. Обработку матрицы проводят следующим образом:

- нагревают до 300-500 °С с целью удаления органических соединений и уменьшения плотности слоя;

- пропитывают водным раствором Na₂SiO₃ и жидкого стекла (Na₂O x nSiO₂ x x H₂O);

- нагревают и высушивают до застывания жидкого стекла;

- пропитывают водным раствором сульфата алюминия или магния с последующим взаимодействием со смесью Na₂SiO₃ - жидкое стекло и образованием SiO₂ в отверстиях сот и промежутках между слоями;

- промывают и сушат матрицу с получением кремнегеля.

Способ сложен по своей сути, но в конечном итоге приводит к образования силикагеля в пористой структуре.

Способ введения силикагеля в пористую структуру матрицы предложен и в патенте [64]. Листовой осушитель получают из чередующихся гофр и гладких листов бумаги с низкой плотностью, усиленных добавлением неорганических во-

локон, например, керамических. В итоге образуется матрица сотовой структуры, содержащая мелкие входные каналы. Сформированную матрицу обрабатывают горячим воздухом для удаления органических веществ. Матрицу пропитывают жидким стеклом, либо листы до получения матрицы пропитывают жидким стеклом. Затем матрицу пропитывают водным раствором сульфата алюминия или магния, за счет чего образуется гидрогель силиката металла на листах. Получается осушающий элемент с высокой механической прочностью.

Близкий к этому способ изложен в патенте [65]. Способ заключается в том, что сотовую структуру бумаги из неорганических волокон погружают в водный раствор силиката щелочного металла, который превращают в силикат магния или кальция путем последующего погружения этой структуры в водный раствор растворимых в воде солей кальция или магния. Затем обрабатывают кислотой и кислой солью для формирования силикатного геля и сушат.

В патенте США [66] описан способ приготовления адсорбирующей фильтровальной бумаги путем получения водной суспензии, в которую добавлено 5-30 % мелкоизмельченных, просеянных частиц цеолита. Из полученной массы формируют лист, а затем его высушивают.

В патенте [67] в качестве основы для пропитки используют листы мипласта, которые пропитывают насыщенным раствором хлорида лития и высушивают при 130 °С. Пластины мипласта необходимых размеров собирают в блок, который затем опускают в насыщенный раствор соли и сушат. Осушаемый воздух проходит между пластинами обеспечивая сорбцию паров воды хлоридом лития.

В патенте приведена сравнительная кинетика сорбции паров воды листовыми сорбентами на основе мипласта и на других основах, которые в данном патенте рассматриваются в качестве прототипов (таблица 1.2).

Из таблицы 1.2 видно, что использование асбестовых листов и картона ухудшает кинетику сорбции паров воды по сравнению с сорбентом на основе мипласта. Причины приведенных результатов не раскрываются. Тем не менее использование этих основ для получения сорбентов на эластичной подложке описывается и в других патентах.

Таблица 1.2 - Сравнительные данные по скорости осушки воздуха листовыми сорбентами, полученными пропиткой основ насыщенным раствором хлорида лития в динамических условиях [67].

Наименование основы для пропитки	Количество поглощенной влаги, г/г, за время, мин				
	5	10	15	30	40
Стекловолокно	0,10	0,16	0,23	0,25	0,26
Асбестовые листы	0,15	0,19	0,27	0,30	0,34
Картон	0,15	0,25	0,33	0,39	0,42
Мипласт	0,21	0,31	0,42	0,53	0,60

В патенте [68] для осушки воздуха используется устройство, представляющее собой набор тонких листов асбеста, образующий ячеистую структуру, заполненную поглощающим влагу реагентом (хлоридом лития). Устройство размещается в корпусе прямоугольной формы, в котором находится также нагреватель для регенерации отработавшего хлорида лития.

Недостатками рассмотренных технических решений является использование в качестве основы сорбентов-осушителей материалов с низкой термостойкостью (мипласт, картон), материалов с низкой механической прочностью (картон, асбест) а также материала, запрещенного к применению в системах жизнеобеспечения (асбест). Гигроскопическое вещество (гигроскопические соли) вводят в таком количестве (в основном из насыщенных растворов), что при сорбции паров воды будет обязательно образовываться значительное количество раствора. В наземных условиях для сбора образующегося раствора используют различные приспособления.

Так в патенте [69] для сбора раствора используют лоток, внутри которого размещены подставки, поддерживающие перфорированный мешок с гидрофильным материалом. Мешок расположен выше верхнего края лотка, что облегчает доступ внешнего воздуха в перфорированный мешок.

Способы, свободные от этих недостатков, основаны на введении в эластичную подложку не оплывающих в процессе сорбции гигроскопических добавок, таких как, например, силикагель.

1.4.2 Листовые металлические и керамические матрицы

В качестве основы сорбента на листовой подложке могут быть использованы металлические или керамические поверхности.

В патенте [70] предложен способ получения фильтрующего материала с адсорбирующим действием нанесением на перфорированную фольгу из алюминия или меди толщиной свыше 0,005 мм с диаметром отверстий 1-2 мм слоя покрытия толщиной свыше 0,005 мм и слоя адсорбента, например, молекулярного сита, угля или силикагеля с диаметром частиц 0,1-2,0 мм без применения клеящих веществ. Процесс проводится с помощью валков, применяемых для тиснения.

В патенте [71] адсорбционные покрытия на металлические поверхности наносят следующим образом: используют листовые материалы с высокой теплопроводностью; готовят текучую эмульсию, в состав которой входят связующее горячего отверждения (доля связующего составляет не менее 50 % массы покрытия), вода и порошкообразный адсорбент (например, синтетический цеолит с размером зерен 1-50 мкм); наносят эмульсию на очищенную и обезжиренную металлическую поверхность слоем толщиной 1 мм; предварительно сушат на воздухе; окончательно сушат при температуре выше 150 °С. Перед нанесением последующих слоев готовые покрытия смачивают водой и подсушивают на воздухе до тех пор, пока покрытие не приобретет матовый оттенок. Покрытие отличается высокой механической прочностью, термостойкостью и адсорбционной емкостью в течение нескольких минут.

В патенте Японии [72] при получении листового осушителя с заданной скоростью раскатывают рулонный листовой материал с механически выполненными ячейками или небольшими отверстиями и на область отверстий гомогенным распылением наносят слой агента для осушки. После удаления щеткой агента для осушки, попавшего за пределы контура с ячейками или отверстиями, на указанном листе с осушающим агентом раскатывают рулон листового материала с соединением листов в единое целое.

В патенте [73] описан способ получения капсулированных осушителей, заключающийся в том, что осушители помещают в мешок из микропористого термопластичного листового материала, армированного сеткой, изготовленной из синтетических армированных волокон. Микропористым термопластом может быть полистирол, но рекомендуется использовать полиуретан, сетка может быть из полиэфира, полимера акрилонитрила или полимера α - олефина, желателен полиамида; осушителем является силикагель. Осушитель капсулируют, помещая порцию осушителя на первый лист армированного микропористого термопласта с последующим покрытием этой порции вторым листом, который затем приваривают к первому путем нагрева или соединяют по кромкам иным методом.

Способ получения сорбентов на эластичной подложке путем химического модифицирования металлических поверхностей описан в патенте [74]. Описан адсорбент, представляющий алюминиевую фольгу с превращенной в оксид алюминия поверхностью, имеющую степень модификации (отношение толщины адсорбционного слоя к толщине фольги) 10^{-4} - 10^{-1} и величину адсорбции для NH_3 , C_6H_6 , H_2O - 0,3 - 3,0 % на 100 см^2 .

В патенте [75] также изложен способ введения твердого сорбента в пористую структуру носителя через стадию пропитки. Осушающий элемент изготавливают из полотна, в состав которого входят керамические волокна или стекловолокна. Пропитку полотна осуществляют или водным раствором щелочных металлов или гидрофильным органическим раствором алюмосиликатов. Для выделения гидрогеля из пропитывающих растворов используют растворы минеральных кислот.

Способ введения алюмосиликата в пористую структуру [76] заключается в пропитке твердого ячеистого носителя с пористостью не ниже $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ и диаметром пор 0,1-200 мкм водным раствором смеси, требуемой для синтеза указанного алюмосиликата и содержащей:

а) источник оксида кремния, например, силикагель или золь оксида кремния, кремниевую кислоту или ее щелочные соли;

б) источник глинозема, например, соль оксида алюминия, активированный оксид алюминия, γ - глинозем, гидратированный α - глинозем, гидроксид алюминия и алюминаты щелочных металлов;

в) источник щелочного металла.

Носитель контактирует с реакционной смесью при температуре 20-200 °С от 15 мин до 90 ч до тех пор, пока не образуются кристаллы алюмосиликата размером, не превышающем максимального размера пор носителя. Полученную смесь отмывают от растворимого в воде материала и высушивают.

Рассмотренные способы получения сорбентов предполагают пропитку основы импрегнатом, последующая обработка которого обеспечивает образование в пористой структуре гигроскопического компонента (гигроскопической соли, силикагеля или алюмосиликата).

В патенте [77] изложен способ изготовления материала для регулирования влажности воздуха, заключающийся в том, что основу из неметаллического минерального материала пропитывают водным раствором гидроксида натрия или калия и силиказолем, а затем сушат. Применение силиказоля обеспечивает образование силикагеля в пористой структуре.

Основными недостатками перечисленных сорбентов-осушителей является отсутствие эластичности, что затрудняет получение изделий определенной формы для СЖО, а также значительный вес подложек из металлических и керамических полотен.

1.4.3 Листовые эластичные материалы

Литературно-патентный поиск выявил большое количество сорбентов на эластичных волокнистых подложках.

В патенте [78] описан листовой материал волокнистого строения, на который нанесено покрытие на основе порошка Nikka, способного поглощать или выделять влагу в заданных пределах внутри герметичной упаковки, в зависимости от температуры окружающей среды. Обращено внимание на эффект комбиниро-

ванного сочетания порошка и волокон материала. Указано, что листовой материал с полученными свойствами необходим для транспортировки предметов искусства (например, художественных полотен) или изделий промышленности, требующих строгого соблюдения условий хранения. Описан один из способов приготовления такого материала, при котором на бумагу весом 4 г равномерно распыляется (с плотностью покрытия $88,8 \text{ г/м}^2$) 50 г 0,6 % водного раствора ПВС, содержащего 5 г порошка Nikka с размером частиц 180 мкм; затем на лист наклеивают (с плотностью покрытия $5,8 \text{ г/м}^2$) 1 г тонкой бумаги и полученное изделие подсушивают. Обращено внимание на то, что при этом используется равное количество волокнистого материала (бумаги) и порошка Nikka. Приведены различные данные по изготовлению и свойствам получаемых листовых материалов указанного качества. Тип осушителя порошка Nikka не описан.

В патенте [79] описан процесс получения осушающего средства, заключающийся в том, что сначала получают формовочный материал. С этой целью к исходному осушающему средству, состоящему в основном из цеолита, добавляют глину в количестве 10-30 % (бентонит или сепиолит). В результате формования и спекания из формовочного материала получают пластинчатое твердое вещество, которое затем покрывают водонепроницаемой пористой пленкой синтетического полимера, дающей усадку при нагревании. Получают пластины одинакового размера, которые автоматически упаковывают в пакеты. Полученное средство эффективно поглощает пары воды даже при низкой влажности.

Согласно [80], таким способом могут быть получены осушающие фильтры. При этом на нетканую волокнистую основу наносят связующее и частицы твердого адсорбента, затем полученную сборку сушат. В качестве связующего используют водный раствор полиакриламида молекулярная масса - 1 - 5 млн с порообразующей добавкой в количестве 0,5 - 1,0 % от массы полиакриламида, который смешивают с твердым сорбентом в количестве (1,2-4,0) : 1. Полученную смесь наносят на нетканую волокнистую основу при одновременном продуве воздухом при 20 - 160 °С со скоростью $0,5 - 2,5 \text{ л/(мин}\cdot\text{см}^2)$ в течение 2 - 20 мин. Данное

изобретение позволяет получать адсорбционный материал с сорбционной емкостью 0,48 - 0,64 см³/г, высокой прочностью, низкой величиной пыления.

Похожий способ получения сорбционного сорбентов на эластичной подложке заключается в том, что гранулированный сорбент размещают между двумя слоями волокнистого материала [81]. Частицы сорбента могут быть размером до 6 мм. Количество сорбента между слоями 800 - 1500 г/м², слои соединены иглопробивным способом. В качестве сорбента используют силикагель с размером пор 1-10 нм, цеолит или их смесь в соотношении цеолит : силикагель 1: (2-5). Волокнистые слои выполнены из химических волокон или их смеси с натуральными в количестве до 20 %. Поверхностная плотность верхнего слоя составляет 80-100 г/м², а нижнего 120-300 г/м².

В патенте [82] фильтрующая поверхность выполнена из воздухопроницаемого эластичного текстильного материала - носителя с частицами адсорбента, закрепленными термопластичным связующим. По величине среднего диаметра частицы связующего уступают частицам адсорбента. Количество адсорбента на носителе превышает 200 г/м². Фильтрующая поверхность имеет толщину 0,6-5,0 мм. Радиус ее изгиба без разрушения не превышает 5,0 мм. При изготовлении фильтрующей поверхности смешивают частицы адсорбента и связующего, добавляют воду. Полученную смесь наносят на текстильный материал - носитель и нагревают до температуры, превышающей температуру плавления связующего. После охлаждения материал сматывается в рулон.

Согласно патенту Японии [83] листы для адсорбции производят нанесением на поверхность подложки однородной суспензии, состоящей из агента, адсорбирующего газ, например, активного угля, ионообменной смолы, цеолита, силикагеля и синтетической смолы, например, поливинилхлорида, а также растворителя, который растворяет смолу, с последующим высушиванием.

В патенте [84] на поверхность листа фильтрующего материала наносят равномерно слой порошка, характеризующегося высокой способностью поглощать воду. Поверх этого порошка укладывают тонкий слой пористой ткани. Получен-

ную сборку обрабатывают водяным паром и воздействуют давлением, обеспечивая соединение слоев. Затем осуществляют гофрирование полученного материала.

В работе [85] адсорбционный фильтр, представляющий из себя ленты с адсорбентом, расположенные друг над другом. Воздух просасывается параллельно направлению лент, играющих роль носителя адсорбента. Носитель имеет узелковую (ворсистую) структуру, причем, высота узелков должна быть в 2-5 раз больше диаметра частиц адсорбента, а основание узелков в 1-4 раза больше их высоты. Адсорбентом в фильтре служат зерна активного угля, молекулярного сита. Размер зерен преимущественно 0,3-2,0 мм. Фильтр служит для адсорбции бутана. Однако, указанная технология может быть использована и для получения листовых осушителей.

Приведем некоторые примеры эластичных материалов, используемых в качестве матриц.

Лавсан - полиэфирное волокно (гетероцепный сложный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля), гидрофобен. В нормальных условиях лавсановые волокна поглощают 0,4 % влаги, обладают высокой термостойкостью [86, 87]. Лавсановое волокно устойчиво к действию окислителей, кислот, к холодным концентрированным серной, соляной, фтористоводородным кислотам, а также другим химическим реагентам (кроме горячих крепких щелочных растворов). Разновидностью лавсана является ворсин, получаемый добавлением в лавсановое полотно активированного угля [87].

Оксалон – нить на основе полиоксадиазола. Сохраняет прочность при прогреве в течение 100 ч при 300 °С на 80 – 95 % [88]. Основное применение нетканого материала на основе оксалона – фильтрация горячих газов [89, 90].

Стеклобумага марки БМД-К [91] изготовлена из волокон алюмоборосиликатного стекла бесщелочного.

Иглопробивная ткань ИПП-КВ-150/6, представляет собой нетканый материал из стекловолокон, принцип получения которого аналогичен получению лавсанового полотна. Однако, скрепление волокон осуществляют игольно-пробивным способом [92].

Арселон – материал, изготовленный из волокна и нити на основе полипарафенилен-1,3,4-оксадиазола. Ткани на основе этих волокон обладают высокой гигроскопичностью [93].

Существует несколько типов арселонов:

арселон- 1 иглопробивной нетканый материал из светостабилизированного волокна (без каркаса);

арселон- 2 иглопробивной нетканый материал без светостабилизатора, армированный сеткой (из волокна арселон);

арселон- 3 иглопробивной нетканый без светостабилизатора, армированный; толщина 0,5 см;

арселон – 4 нетканый материал прошивной, прошит нитями из лавсанового волокна;

арселон – 5 ткань из волокна арселон со светостабилизатором;

арселон – 6 иглопробивной, подобен арселону – 2, армированный, без светостабилизатора [94].

Стелечное полотно – нетканый материал на основе полиэфирного волокна; толщина 0,2 см.

Кроме волокнистых известны эластичные адсорбирующие материалы с высоким модулем упругости, основой которых является пленка предварительно растворенного фторопласта с распределенными в ней частицами порошкообразного адсорбента (цеолита, силикагеля или их комбинаций) [95 - 97]. Получение таких материалов практически аналогично способу, описанному в вышеприведенных работах [58, 59]. Отличительной чертой является конечная форма адсорбирующего материала – в виде плоских гибких листов.

1.5 Гигроскопические добавки для сорбентов-осушителей

Для повышения сорбционных и кинетических характеристик в межволоконное пространство листовой матрицы необходимо помещать какую либо гигро-

скопическую добавку, в качестве которой могут использоваться различные гигроскопические соли и органические гидрогели.

Для однокомпонентных сорбентов возможности регулирования сорбционных свойств относительно ограничены, поскольку для этого можно менять две характеристики – химическую природу сорбента и его текстуру. При введении в поры или межволоконное пространство матриц дополнительных гигроскопических веществ появляется целый ряд параметров для широкого варьирования или даже целенаправленного конструирования их сорбционных свойств.

1.5.1 Гигроскопические соли

Одним из основных классов гигроскопических добавок являются гигроскопические соли [10, 12 - 15]. Данной проблемой активно занимается Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. Работы ведутся под руководством заведующего лабораторией энергоаккумулирующих процессов и материалов, доктора химических наук, профессора Ю.И. Аристова. Как показали его исследования [9], параметрами для варьирования сорбционных свойств являются химическая природа соли и матрицы, пористая структура матрицы, условия приготовления композиции – рН и концентрация пропиточного раствора соли, а также температура сушки композита.

Частные примеры различных композиций, названных авторами «соль в пористой матрице», и основные характеристики использованных при их синтезе матриц приведены в таблице 1.3 [9].

Таблица 1.3 – Основные характеристики сорбентов типа «соль в пористой матрице» [9]

Композиционный сорбент	Метод синтеза	Характеристика матрицы			
		Марка	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
1	2	3	4	5	6
CaCl ₂ (57%)/вермикулит	Пропитка	КВК-2	1,5	2,5	1000

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6
CaCl ₂ (33%)/SiO ₂ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
CaCl ₂ (19%)/SiO ₂ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
CaCl ₂ (13%)/SiO ₂ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
CaCl ₂ (6%)/SiO ₂ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
CaCl ₂ (12%)/SiO ₂ (КСМ)	Пропитка	Силикагель КСМ	600	0,3	3,5
CaCl ₂ (38%)/SiO ₂ (МСМ)	Пропитка	МСМ-41	1050	1,1	4,1
CaCl ₂ (34%)/Сибунит	Пропитка	Синтетический уголь Сибунит	450	0,9	8
CaCl ₂ (33%)/Al ₂ O ₃	Пропитка	γ- Al ₂ O ₃	220	0,7	7
CaCl ₂ (29%)/Al ₂ O ₃	Пропитка	γ- Al ₂ O ₃	220	0,7	7
CaCl ₂ (19%)/Al ₂ O ₃	Пропитка	γ- Al ₂ O ₃	220	0,7	7
CaCl ₂ (8%)/Al ₂ O ₃	Пропитка	γ- Al ₂ O ₃	220	0,7	7
CaCl ₂ (30%)/SiO ₂ (АГ)	Золь-гель	Кремниевый аэрогель	640	1,9	80
CaCl ₂ (17%)/SiO ₂ (КГ)	Золь-гель	Кремниевый ксерогель	274	0,45	5
CaCl ₂ (30%)/SiO ₂ (АГпроп)	Пропитка	Кремниевый аэрогель	152	0,54	10
LiBr(32%)/SiO ₂ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
LiBr(57%)/SiO ₂ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
LiBr(29%)/Сибунит	Пропитка	Синтетический уголь Сибунит	450	0,9	8
LiBr(30%)/Al ₂ O ₃	Пропитка	γ- Al ₂ O ₃	220	0,7	7,8
LiBr(33%)/ПГ	Пропитка	Расширенный графит	12,5	3,3	10 ⁵
LiCl(21%)/SiO ₂ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	350	1,0	15
LiCl(31%)/SiO ₂ (14)	Пропитка	Силикагель Grace	330	1,2	14
MgCl(28%)/SiO ₂ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
MgSO ₄ (13,5%)/SiO ₂ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
MgSO ₄ (24,4%)/SiO ₂ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
MgSO ₄ (38%)/SiO ₂ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
Na ₂ SO ₄ (10,3%)/SiO ₂ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6
$\text{Na}_2\text{SO}_4(27,3\%)/\text{SiO}_2$ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
$\text{CuSO}_4(17,3\%)/\text{SiO}_2$ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
$\text{CuSO}_4(26,5\%)/\text{SiO}_2$ (КСК)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
$\text{MgSO}_4(18,2\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$	Пропитка	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	220	0,7	7
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ (15)	Пропитка	Силикагель КСК	300	1,0	15
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ (12)	Пропитка	Силикагель КСС-2	300	0,9	12
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ (10)	Пропитка	Силикагель КСС-3	350	0,9	10
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ (6)	Пропитка	Силикагель Grace	580	0,9	6
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ (3)	Пропитка	Силикагель КСМ	620	0,4	3,5
$\text{LiNO}_3/\text{SiO}_2$ (15)	Пропитка	Силикагель КСК	330	1,0	15
$\text{LiNO}_3/\text{SiO}_2$ (10)	Пропитка	Силикагель КСС	250	0,9	10
$\text{LiNO}_3/\text{SiO}_2$ (6)	Пропитка	Силикагель Grace	580	0,9	6

Описание применения вышеназванного типа сорбентов и различное содержание в них композиций солей изложено в следующей патентной литературе.

В изобретении [98] описано устройство для регулирования относительной влажности, которое представляет собой контейнер, одним из компонентов которого является отвержденный увлажнитель, состоящий из соли-увлажнителя, воды и носителя. Предпочтительные соли увлажнители включают CaCl_2 , K_2CO_3 , LiCl_2 , NaCl , K_2SO_4 и их комбинации. Предпочтительные носители выбраны из группы, состоящей из целлюлозы, силикагеля, глины, углеводного или белкового гелеобразующего агента, гидроколлоидной камеди и гидрофильных полимеров.

Авторы патента [99] осуществляют способ получения осушителя путем пропитки гранул сорбента (наименование не указано) раствором галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов с концентрацией 20 – 40 % масс. Способ позволяет получить сорбент-осушитель с повышенной сорбционной способностью по парам воды.

В работе [100] описано устройство и способ осушки газа, в котором ряд перечисленных выше импрегнатов, таких как хлорид лития, хлорид кальция, самостоятельно (без пористой матрицы) используются в качестве суперабсорбентов.

В изобретении [101] описан композитный осушитель газов и жидкостей. В качестве матрицы осушитель содержит вещество с открытой системой пор, например, неорганические оксиды, пористые угли, природные сорбенты, а в качестве активного водопоглощающего вещества гигроскопические соли (галогениды, сульфиды, нитраты щелочных и щелочноземельных металлов).

Кроме гигроскопических солей для получения высокоемких и прочных сорбентов в ряде литературы описана модификация адсорбентов различными полимерами и органическими веществами.

В патенте [102] описан способ получения сорбента для очистки воды от органических веществ, который представляет собой силикагель фракцией 0,1 – 0,5 мм модифицированный полигексаметиленгуанидином (ПГМГ), после чего его промывают и обрабатывают при pH 8 – 9 гуминовыми кислотами – водорастворимой фракцией торфа, после чего сорбент вновь промывают и подвергают термической обработке.

1.5.2 Органические гидрогели

Среди большого разнообразия сорбентов сегодня особо выделяют группу так называемых гидрогелей – гидрофильных слабосшитых полимеров, которые могут удерживать воду больше своего веса в десятки раз.

Ученые из Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева создали гидрогели нового поколения. Они очень прочны, а по механическому поведению скорее похожи не на родственные гели, а на обычную резину. Кроме того, большинство из них устойчивы в щелочах, кислотах и кипящей воде [103].

Гидрогели являются универсальными материалами, включающими целый ряд химических структур, используемых для получения широкого диапазона

применений в таких отличающихся друг от друга секторах, как производство подгузников, гидроразбухающая герметизация для общественных работ, водоблокирование для проводов и кабелей, создание искусственных сред для сельского хозяйства и садоводчества, устройства для доставки действующего вещества лекарственных препаратов, гидрофильные покрытия (рисунок 1.5) [104].

Современные подходы к конструированию структуры полимерных сорбентов описаны в работе [105], где рассматриваются гелевые, гетеросетчатые, макропористые, макросетчатые, сверхсшитые, монолитные, перфузионные, пелликулярные и др. полимерные сорбенты на основе производных акриловой кислоты.

В работе [106] изучены структура, синтез и физико-химические свойства макропористых гидрогелей на основе сшитого ПВС.

В заявке на изобретение [107] описаны состав и способ получения порошкообразного набухающего в воде, абсорбирующего воду или водные растворы полимеризата, образующегося из акриловой кислоты, применяемого в изделиях для впитывания жидкостей организма, изделиях содержащих гидрофильные волокна, как компоненты в токо- и светопроводящих кабелях, как компоненты упаковочных материалов, как средство улучшения почвы и как искусственная питательная среда для выращивания растений.

В патенте [108] описаны состав и способ получения набухающих в воде синтетических полимеров на основе акриловой кислоты, применяемых в виде волокна, пленки, порошка или гранулята для абсорбции содержащих воду растворов или дисперсий, а также жидкостей организма, в химически-технических продуктах, как, например, упаковочные материалы, в сосудах для культивирования, для улучшения почв и в качестве обмотки кабеля, в средствах гигиены, как, например, тампоны или пеленки, или средства гигиены животных.

В изобретении [109] описаны состав и способ получения композиций на основе полимеров и сополимеров акриловой кислоты, применяемых в виде волокон, пленки, порошки или гранулята для абсорбции водосодержащих растворов и дисперсий или жидкостей (организма), как, например, моча или кровь, в химически-технических продуктах, как, например, упаковочные материалы, сосуды для куль-

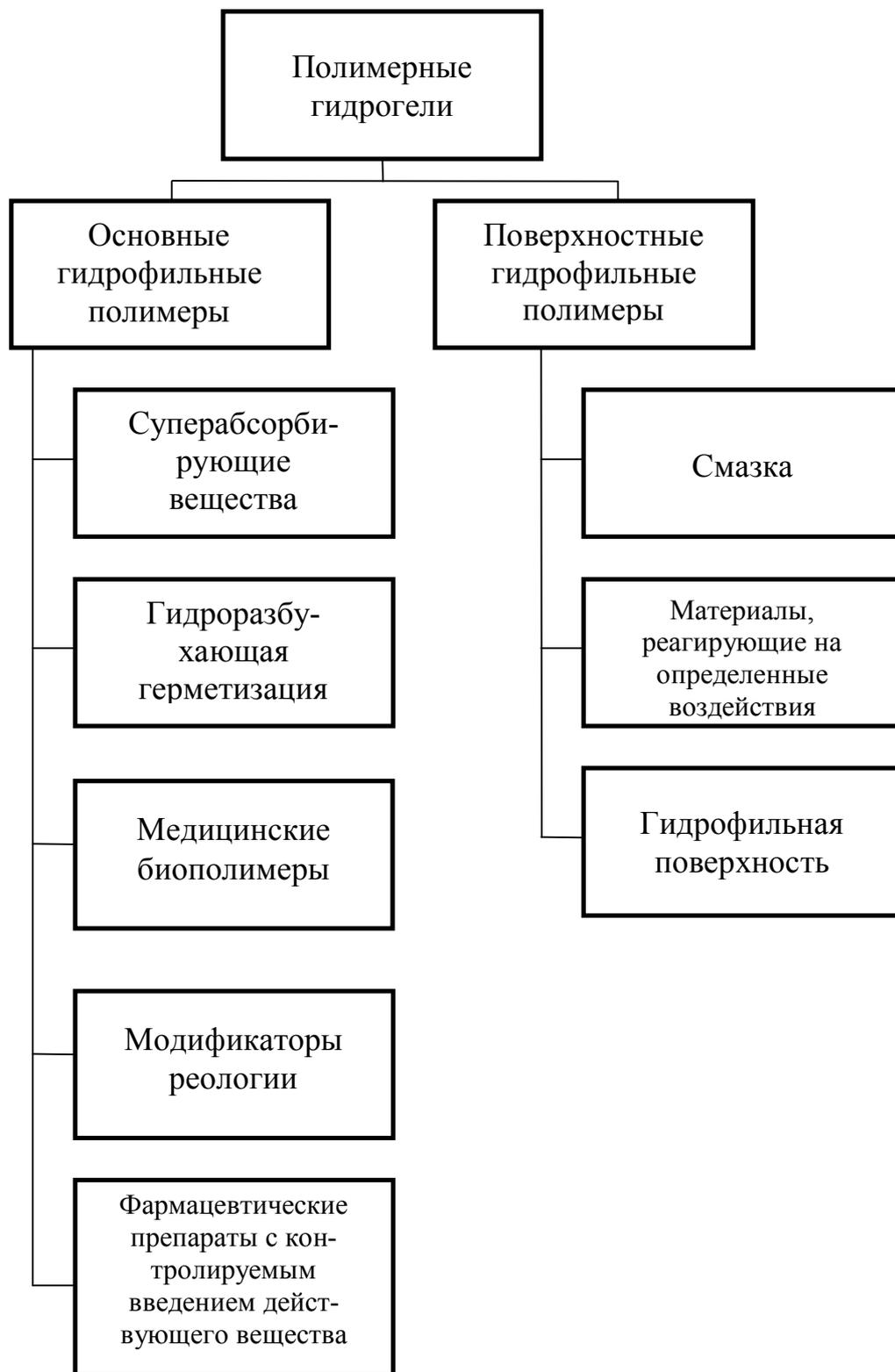


Рисунок 1.5 – Области применения полимерных гидрогелей

тивирования, для улучшения почв и в качестве обмотки кабелей, в изделиях гигиены, как, например, тампоны или пеленки, или средства гигиены животных, а также в порошкообразной форме или в виде дисперсий в гидрофобных средах, в случае необходимости в комбинации со стабилизаторами дисперсии или в смеси с другими веществами.

Во всех перечисленных выше работах гидрогели являются абсорбентами капельной влаги. Для применения их в процессе осушки воздуха необходимо нанесение на какую-либо структуру с высокоразвитой поверхностью – гранулы, волокнистые материалы или плоские неволокнистые маты для использования в виде тонких пленок.

Так в патенте [110] описан способ получения осушающего продукта, состоящего из полимера, в частности полимеризованной с помощью инициатора реакции полимеризации и повышенной температуры, акриловой кислоты, нанесенного на волокна целлюлозы. Также в качестве частного примера в работе [108] описано нанесение того же осушающего вещества в поры силикагеля.

В работе [111] показано использование одновременно и органического гидрогеля и неорганической гигроскопической соли. Описан электронный прибор, в котором контроль относительной влажности осуществляется с помощью смеси, состоящей из органической (полиакрилата калия) и неорганической солей, помещенных в кожух, например в дисковод системного блока компьютера. В качестве неорганических солей использовались галогениды (F^- , Br^- или I^-) щелочных металлов (Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+).

1.6 Постановка задач исследования

Анализ литературно-патентных данных показывает, что процесс сорбционной осушки воздуха в специализированных СЖО может осуществляться как гранулированными так и листовыми гибридными материалами.

Как было сказано в подпункте 1.1 при проектировании сорбционных установок для всех типов специализированных СЖО необходимо учитывать массогабаритные характеристики, производительность, форму насадки и условия регенерации адсорбентов, возможность быстрой замены отдельных блоков установки.

Для специализированных СЖО, работающих в условиях космоса и погружения под воду наиболее важными параметрами, на которые необходимо обратить особое внимание, являются:

- возможность регенерации адсорбента, так как, из-за жестких ограничений по весовым и объемным показателям, отсутствует возможность замены отработанного адсорбента на новый;

- производительность, зависящая в частности от величины аэродинамического сопротивления потоку ГВС, так как, из-за невозможности подключения источника электроэнергии из вне, необходимо жестко ограничивать ее потребление.

Сорбенты-осушители на основе традиционных промышленных осушителей являются, как правило, регенерируемыми. В отличие от них листовые сорбенты-осушители с использованием гигроскопических добавок, перераспределяемых в порах или межволоконном пространстве в результате сорбции паров воды, не могут быть использованы многократно.

Кроме того важным является форма насадки. Преимущество использования для процесса осушки воздуха гранулированных сорбентов перед порошкообразными в предотвращении пыления в процессе эксплуатации, перед блочными – в меньшем значении величины аэродинамического сопротивления слоя сорбента потоку ГВС.

Для комфортного влажностного режима пребывания человека в таких специализированных СЖО как защитные костюмы с полной изоляцией органов дыхания, скафандры космонавтов, гидрокостюмы подводников, а также в других СЖО с невозможностью размещения громоздких адсорбционных установок проведение процесса осушки воздуха с применением гранулированных адсорбентов затруднительно. Предпочтительнее использовать осушители волоконного типа в

форме подкладок костюмов или обшивок стен или сидений изолированных помещений.

На основании литературно-патентной информации в качестве гранулированных сорбентов для процесса сорбционной осушки воздуха предлагается исследовать сорбент-осушитель с гибридным связующим. В качестве сорбента предлагается использовать мелкопористый силикагель. В качестве связующего для исследования были выбраны две композиции. Первая композиция состоит из ПВС и кремнезоля (ПВС-К), вторая – из ПВС и фторопласта (ПВС-Ф).

На основании литературно-патентной информации в качестве листового сорбента для процесса сорбционной осушки воздуха предлагается исследовать органический волокнистый материал с нанесенной на него гигроскопической добавкой. Выбор органического волокнистого материала предлагается сделать на основании исследований. Исследовать предлагается следующие органические листовые материалы: лавсан, ворсин, вискоза, арселоны различной модификации. В качестве гигроскопической добавки предлагается использовать ПАК.

В связи с выше изложенным, целью настоящей работы является: 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.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач.

1 Разработка ГСМ-Г:

- разработка процессов получения связующих ПВС-К и ПВС-Ф;
- исследование физико-химических и сорбционных свойств связующих ПВС-К и ПВС-Ф;
- разработка процессов получения ГСМ-Г следующего состава:
 - мелкопористый силикагель – ПВС-К;
 - мелкопористый силикагель – ПВС-Ф;

- исследование физико-химических, сорбционных, кинетических и механических свойств ГСМ-Г.

2 Разработка ГСМ-Л:

- разработка процесса получения ПАК;
- исследование сорбционных и кинетических свойств ПАК;
- исследование физических, сорбционных и кинетических свойств органических волокнистых материалов, выбор листовой матрицы для ПАК;
- разработка процесса получения ГСМ-Л;
- исследование физико-химических, сорбционных и кинетических свойств ГСМ-Л.

Глава 2 Методики экспериментальных исследований физико-химических, сорбционных и кинетических характеристик сорбирующих материалов

Глава включает в себя материалы и вещества, используемые в настоящей работе, и методы и методики экспериментальных исследований ГСМ-Г и ГСМ-Л.

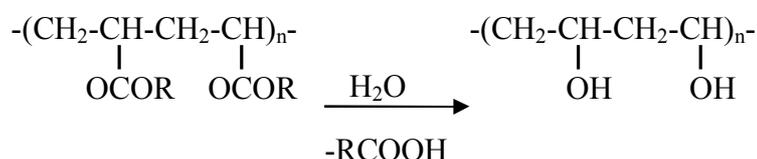
2.1 Основные характеристики материалов и веществ, используемых для получения гибридных сорбентов

В работе для получения гибридных связующих были использованы материалы основные характеристики которых представлены в таблице 2.1.

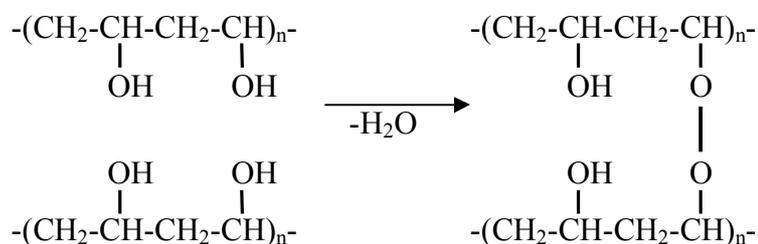
Таблица 2.1 – Основные характеристики материалов для получения гибридных связующих

Наименование показателя	ПВС	Фторопласт	Кремнезоль
Техническая документация	ГОСТ 10779-78	ГОСТ 25428-82	ТУ 2145-003-43811938-97
Торговая марка	16/1	Ф-42	Сиалит-20
Внешний вид	Порошок от белого до светлосерого цвета	Порошок от белого до светлосерого цвета	Жидкость слабожелтого или серого цвета
Плотность, г/см ³	1,26–1,30	1,9–2,0	1,133 – 1,135
Температура, °С: - стеклования - плавления	80-85 232 – 238	-45 150 – 160	-
Массовая доля диоксида кремния, %	-	-	20 – 22

ПВС получают гидролизом сложных поливиниловых эфиров, остаточное количество ацетатных групп в нем 5-15%.



При нагревании ПВС выше 100 °С уменьшается его эластичность и растворимость. Кратковременное термическое воздействие 150-220 °С вызывает полную потерю растворимости полимера в воде, что является следствием сшивания цепей с потерей молекул воды.



Водные растворы ПВС обладают хорошими клеящими свойствами, образуя прозрачные, прочные к истиранию пленки. Растворы ПВС хранятся длительное время.

Растворимость ПВС в воде зависит от содержания в нем ацетатных групп. ПВС, содержащий менее 5 % ацетатных групп не растворяется в холодной воде, но легко растворяется при 65 – 70 °С. При содержании свыше 5 % таких групп он хорошо растворяется в воде. В использованном ПВС марки 16/1 ацетатных групп содержится не более 0,8 – 2,0 % [112 - 116].

Из существующих марок фторопласта по физическим свойствам наиболее подходящими являются Ф-42, Ф-2М, Ф-3М, так как температура их плавления 200 °С. При более высокой температуре происходит термодеструкция ПВС, входящего в состав связующего.

Так как свойства фторопластов Ф-42, Ф-2М, Ф-3М близки можно выбрать любой из них. В данной работе использовали фторопласт Ф-42.

Фторопласт-42 представляет собой сополимер тетрафторэтилена $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ с винилиденфторидом $(\text{CH}_2=\text{CF}_2)$, обладает высокой прочностью и химической стойкостью, антифрикционными свойствами, стойкостью к световому старению. Растворяется в кетонах и сложных эфирах [112 - 114, 117 - 119].

Кремнезоль представляет собой минеральный полимер кремневой кислоты, имеющий глобулярную структуру с OH- группами на поверхности глобул, для стабилизации содержащий небольшое количество NaOH [116, 120, 121].

В работе в качестве сорбента-осушителя для ГСМ-Г использовался мелкопористый силикагель, основные характеристики которого представлены в таблице 2.2 [7, 23, 122].

Таблица 2.2 – Основные характеристики мелкопористого силикагеля

Наименование показателя	Мелкопористый силикагель
Техническая документация	ГОСТ 3956-76
Торговая марка	ШСМГ
Внешний вид	Стекловидные прозрачные или стекловидные матовые зерна овальной, сферической или неправильной формы, цвет – от бесцветного до темного с черными включениями
2 Размер зерен, мм	1,0 – 3,6
а) количество зерен, размер которых меньше нижнего предела, %, не более	5
б) количество зерен, больше верхнего предела, %, не более	1
3 Механическая прочность, %, не менее	85
4 Насыпная плотность, г/дм ³ , не менее	720

В работе для получения ПАК использовались акриловая кислота и водный раствор гидроксида щелочного металла.

Кислота акриловая ч. ТУ 6-09-4131-83 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) является простейшей ненасыщенной карбоновой кислотой, способной к реакциям полимеризации и сополимеризации. Она представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, смешивающуюся во всех соотношениях с водой и органическими растворителями, ее физические свойства представлены в таблице 2.3 [112, 123, 124].

Таблица 2.3 – Свойства акриловой кислоты (давление 760 мм рт. ст.)

Наименование показателя	Акриловая кислота
Плотность, г/см ³	1,0487
Температура, °С:	
- кипения	141
- плавления	13
Показатель преломления	1,4210

В качестве гидроксида щелочного металла использовали гидроксид калия ГОСТ 24363-80 [125], который представляет собой чешуйки белого цвета с содержанием основного вещества 85%.

В работе в качестве листовой основы использовались органические волокнистые материалы: ворсин, лавсан, вискоза и арселоны различной модификации, основные характеристики которых представлены в главе 1 подразделе 1.4.3. «Листовые эластичные материалы».

Для приготовления водных растворов ПВС и КОН в работе использовалась вода дистиллированная ГОСТ 6709-72 [126].

2.2 Методы и методики экспериментальных исследований

2.2.1 Определение изотермы сорбции паров воды

Для определения изотермы сорбции паров воды в работе использовался эксикаторный метод, основанный на определении привеса активной навески после выдерживания в эксикаторе с той или иной влажностью, создаваемой водными растворами серной кислоты различной концентрации.

Образцы массой 0,3 - 0,5 г помещали в тигли и сушили следующим образом:

- для связующих и гранулированных осушителей - в электропечи при температуре (180 ± 20) °С в течение $(3,0 \pm 0,5)$ ч;

- для листовых осушителей – в электропечи при температуре (100 ± 20) °С в течение $(1,5 \pm 0,5)$ ч.

Затем образцы горячими выгружали в стаканчики для взвешивания, закрывали крышками и охлаждали до комнатной температуры. Массу пустых стаканчиков с крышками определяли предварительно с точностью $\pm 0,0001$ г. После охлаждения стаканчики с навесками образца, взвешивали с точностью $\pm 0,0001$ г, затем устанавливали в эксикаторы с определенной влажностью, предварительно сняв крышки. Стаканчики оставляли в эксикаторах до достижения постоянной массы, определяемой периодическим взвешиванием. Первое взвешивание производили через сутки.

Сорбционную активность (a , мг/г) определяли по формуле

$$a = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m} \cdot 1000, \quad (2.1)$$

где m - масса пустого стаканчика, г;

m_1 - масса стаканчика с активной навеской, г;

m_2 - масса стаканчика с влажной навеской, г.

2.2.2 Определение кинетики сорбции паров воды в статических условиях

Определение кинетики сорбции паров воды в статических условиях заключалось в определении изменения массы навески во времени за счет сорбции паров воды.

Активную навеску испытуемого сорбента массой 0,3 – 0,5 г помещали в эксикатор с относительной влажностью $\varphi=75\%$, которая обеспечивалась насыщенным раствором хлорида натрия.

Периодически навеску взвешивали на аналитических весах.

Количество сорбированного вещества (a , мг/г) за определенный промежуток времени определяли по формуле

$$a = \frac{(m_i - m) \cdot 1000}{m}, \quad (2.2)$$

где m_i - масса навески за определяемый промежуток времени, г;

i - время от начала опыта, мин;

m - масса исходной навески, г.

2.2.3 Определение динамической активности по парам воды в лабораторных условиях

Определение динамической активности по парам воды заключалось в определении глубины осушки и времени защитного действия слоя сорбента в динамических условиях.

Динамическую активность определяли на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 2.1.

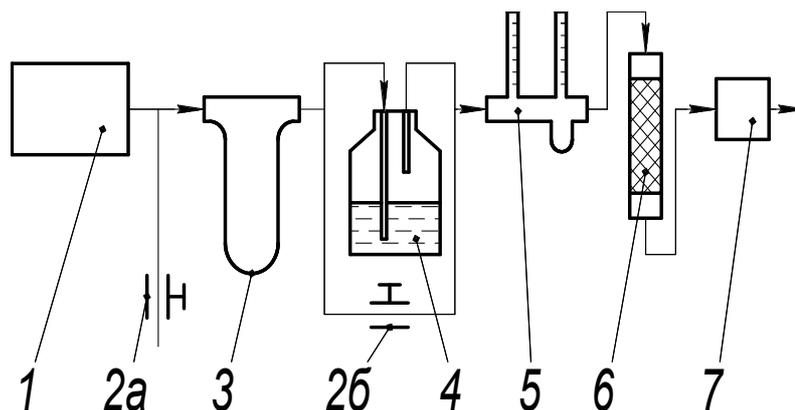


Рисунок 2.1 – Схема динамической установки:

1 – источник воздуха; 2a,б – зажимы; 3 – реометр; 4 - склянка Дрекслея; 5 – психрометр; 6 – динамическая трубка; 7 – прибор для измерения влажности ИВГ-1.

Исследования проводили:

- для гранулированных осушителей при прямоточной подаче воздуха;
- для листового осушителя при прямоточной подаче воздуха и в условиях «развернутой шихты».

Воздух из источника воздуха 1 через реометр 3, склянку Дрекслея 4 и психрометр 5 поступал в динамическую трубку 6. Расход воздуха устанавливали с помощью зажима 2а и контролировали реометром 3, влажность определяли психрометром 5. Определенную влажность воздуха создавали за счет изменения расхода воздуха по обводной линии зажимом 2б. Влажность воздуха после динамической трубки измеряли прибором для измерения влажности ИВГ-1 7.

Динамическую активности для ГСМ-Г (a_1 , мг/г) при выполнении условия $c_{np} \ll c_0$, определяли по формуле (2.3).

$$a_1 = \frac{Vc_0\tau}{m}, \quad (2.3)$$

где c_{np} - проскоковая концентрация паров воды, мг/дм³;

c_0 - исходная концентрация паров воды, мг/дм³;

V – расход воздуха, дм³/мин;

τ - время защитного действия, мин;

m - масса навески сорбента, г.

Полную динамическую активность для ГСМ-Г (a_0 , мг/г) определяли по формуле (2.4), применимую согласно [127] для S-образных выходных кривых

$$a_0 = \frac{VC_0\tau_0}{m}, \quad (2.4)$$

где τ_0 - время достижения концентрации $C_{np}=C_0$, мин.

Динамическую активность для ГСМ-Л (a_2 , %) определяли по привесу динамической трубки после испытания по формуле

$$a_2 = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

где m_1, m_2, m_3 - масса пустой динамической трубки, динамической трубки с образцом до испытания и динамической трубки с образцом после испытания соответственно, г.

2.2.4 Определение динамической активности по парам воды в испытательной камере

Определение динамической активности по парам воды в испытательной камере проводили для двух вариантов исполнения СЖО:

- в прямоточном адсорбере на стенде с объемом испытательной камеры $6,3 \text{ м}^3$ (рисунок 2.2);
- подвешивая образцы листового осушителя на штативах, которые устанавливали в испытательной камере объемом 24 м^3 .

В процессе испытания в прямоточном адсорбере фиксировались следующие параметры (два раза в час):

- влажность в камере;
- температура в камере;
- влажность на выходе из адсорбера;
- аэродинамическое сопротивление.

По окончании испытаний адсорбер взвешивался.

На испытания листового осушителя, подвешенного на штативах, представляли 3 образца размером $100 \times 100 \text{ мм}$.

В испытательной камере поддерживались заданные значения температуры и относительной влажности воздуха.

Образцы перед каждым испытанием регенерировали при температуре $150 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ не менее 3 ч, охлаждали и взвешивали с точностью $\pm 0,0001 \text{ г}$.

Образцы для испытаний подвешивали на штативах, которые устанавливали в камере в зонах с различной скоростью движения воздуха.

Скорость движения воздуха в камере определяли Измерителем параметров микроклимата Метеоскопом [128].

Динамическую активность (a_3 , мг/г) по парам воды образцов после испытания определяли по привесу ГСМ-Л по формуле (2.6).



Рисунок 2.2 - Внешний вид испытательного стенда с объемом испытательной камеры 6,3 м³

$$a_3 = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{m_1}, \quad (2.6)$$

где m_1 - масса образца до испытания, г;

m_2 - масса образца после испытания, г.

2.2.5 Определение сорбционной емкости под разряжением

Определение сорбционной емкости под разряжением заключалось в определении привеса образца после выдерживания в герметичной установке с той или иной влажностью под разряжением.

На испытания представляют 3 образца листового осушителя размером 10 x 10 мм.

Испытания проводили на установке, схема которой представлена на рисунке 2.3.

Предварительно проводили калибровку катетометра КМ-6 [129].

Образцы перед каждым испытанием регенерировали при температуре 150 ± 10 °С не менее 3 ч, охлаждали и взвешивали с точностью $\pm 0,0001$ г.

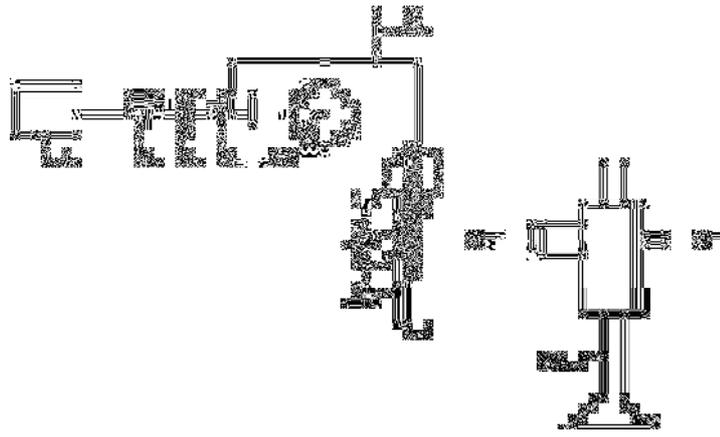


Рисунок 2.3 – Схема установки для испытаний ГСМ-Л при разряжении:

1 – вакуумный насос; 2 – вакуумный трехходовой кран; 3 – трубочина; 4 - вакуумный двухходовой кран; 5 – вакуумметр ВО; 6 – колба для подвешивания образца; 7 – колба с образцом; 8 – керамическая пружина; 9 – лодочка для образца; 10 – катетометр КМ-6; 11 – шприц для впрыскивания дистиллированной воды.

Образец ГСМ-Л помещали в лодочку для образца 9, подвешенную на керамической пружине 8 в колбе для подвешивания образца 6. В колбу 6 плотно вставляли колбу с образцом 7, шлиф которой предварительно смазывали вакуумной смазкой. Вакуумный трехходовой кран 2 должен быть повернут на атмосферу. Струбочина 3 должна быть разжата. Вакуумный двухходовой кран 4 должен быть перекрыт.

Включали вакуумный насос 1. Вакуумный трехходовой кран 2 медленно поворачивали на систему. Затем медленно открывали вакуумный двухходовой кран 4, следя за показанием вакуумметра ВО 5. При достижении остаточного давления в системе (375 ± 25) мм рт. ст. вакуумный двухходовой кран 4 перекрывали, струбочину 3 пережимали и выключали вакуумный насос 1.

Шприцом для впрыскивания дистиллированной воды 11 впрыскивали дистиллированную воду в систему в количестве, зависящем от поддерживаемой влажности и объема системы. Объем системы включал в себя объемы колб 6, 7 и вакуумных шлангов до места пережатия струбочины 3. Значения влажности и ко-

личества впрыскиваемой воды для каждого испытания при объеме системы 400 см³ представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Значения влажности и количества впрыскиваемой воды

№ испытания	Относительная влажность, %	Количество дистиллированной воды, мл
1	(20±3)	1,4
2	(75±3)	5,2
3	(90±3)	6,2

Далее фиксировали время начала испытания. Продолжительность каждого испытания 5 ч.

Показание катетометра КМ-6 10 и вакуумметра ВО 5 фиксировали каждые 30 мин.

По истечении указанного времени проводили расчет сорбционной емкости образца (a , мг/г) по формуле

$$a = \frac{(l - l_0)K_m}{m}, \quad (2.7)$$

где l – показание катетометра КМ-6 после 5 ч испытания, мм;

l_0 – начальное показание катетометра КМ-6, мм;

K_m – коэффициент зависимости массы образца от растягивания пружины, $K_m=9,9$ мг/мм,

m – масса образца перед испытанием, г.

2.2.6 Определение сорбционной емкости при повышенном давлении

Определение сорбционной емкости при повышенном давлении заключалось в определении привеса образца после выдерживания в герметичной установке с той или иной влажностью при избыточном давлении.

На испытания представляют 3 образца листового осушителя размером 20 x 20 мм.

Испытания проводили на установке, схема которой представлена на рисунке 2.4.

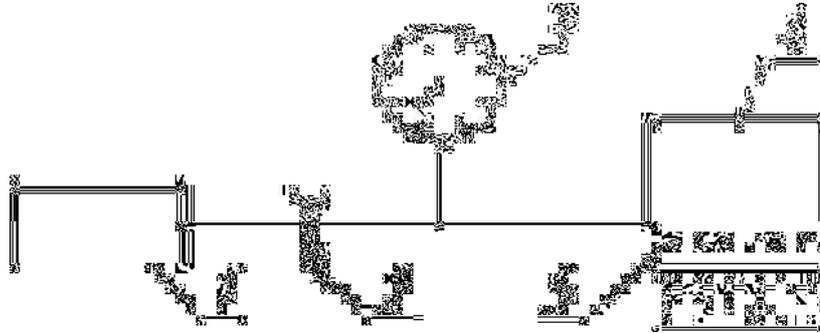


Рисунок 2.4 – Схема установки для испытаний ГСМ-Л при повышенном давлении:

1 – источник воздуха; 2 – трубка; 3 - манометр МТП-160; 4 – герметичная емкость с водным раствором серной кислоты определенной концентрации; 5 – решетка для образца.

Предварительно готовили растворы серной кислоты в количестве 3 дм³ каждого с концентрациями, соответствующими относительной влажности воздуха над растворами (20±3), (75±3) и (90±3) % (таблица 2.5).

Приготовленный раствор наливали в герметичную емкость 4.

В герметичную емкость 4 помещали решетку 5 так, чтобы она находилась выше уровня раствора серной кислоты на (20±10) мм.

Образцы перед каждым испытанием регенерировали при температуре 150 ± 10 °С не менее 3 ч, охлаждали и взвешивали с точностью ± 0,0001 г.

Образец листового осушителя помещали на решетку для образца 9 и закрывали герметичную емкость 4.

Включали источник воздуха 1. Следили за показанием манометра МТП-160 3. При достижении давления в системе 970 мм рт. ст. трубку 2 пережимали и выключали источник воздуха 1.

Таблица 2.5 – Соответствие концентрации водных растворов серной кислоты, используемых для испытаний, относительной влажности

№ испытания	Относительная влажность воздуха, %	Концентрация раствора серной кислоты, %
1	(20±3)	(56÷59) %
2	(75±3)	(28÷32) %
3	(90±3)	(15÷21) %

Далее фиксировали время начала испытания. Продолжительность каждого испытания 5 ч.

Сорбционную емкость по парам воды (a , мг/г) образцов после испытания определяли по привесу материала по формуле

$$a = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{m_1}, \quad (2.8)$$

где m_1 - масса образца до испытания, г;

m_2 - масса образца после испытания, г.

2.2.7 Определение насыпной плотности слоя гранулированного сорбента

Определение насыпной плотности гранулированного сорбента заключалось в определении массы слоя сорбента, занимающего единицу объема.

Цилиндр объемом 100 см³ заполняли гранулами осушителя, уплотняя слой образца постукиванием по цилиндру палочкой с резиновым наконечником. Затем сорбент высыпали в противень и сушили в электропечи при температуре $(180 \pm 20) ^\circ\text{C}$ в течение $(3,0 \pm 0,5)$ ч.

По истечении указанного времени сушки образец горячим выгружали в предварительно взвешенный с точностью $\pm 0,0001$ г стаканчик для взвешивания с крышкой и охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения стаканчик с гранулами сорбента взвешивали с точностью $\pm 0,0001$ г.

Насыпную плотность (Δ , г/см³) определяли по формуле

$$\Delta = \frac{m_1 - m}{100}, \quad (2.9)$$

где m – масса пустого стаканчика с крышкой, г;

m_1 – масса стаканчика с активной навеской, г;

100 – объем цилиндра, см³.

2.2.8 Определение кажущейся плотности листового волокнистого материала

Для определения кажущейся плотности образцы вырезали образец и измеряли линейкой его размеры с точностью ± 1 мм, определяли площадь образца ($S_{об}$, см²). Штангенциркулем измеряли толщину образца. Рассчитывали объем образца ($V_{об}$, см³).

Образец термообрабатывали при температуре 150 ± 10 °С не менее 3 ч, а затем взвешивали, определяя массу образца.

Кажущуюся плотность на единицу площади (δ_1 , г/см²) определяли по формуле

$$\delta_1 = \frac{m}{S_{об}}, \quad (2.10)$$

где m – масса образца после термообработки, г.

Кажущуюся плотность на единицу объема (δ_2 , г/см³) определяли по формуле

$$\delta_2 = \frac{m}{V_{об}}, \quad (2.11)$$

2.2.9 Определение водостойкости

Определение водостойкости гранулированных осушителей заключалось в определении сохранения целостности гранул сорбента при взаимодействии его с водой.

Гранулы сорбента просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм и отбирали навеску массой (5 ± 1) г. Образец регенерировали в электропечи при температуре (180 ± 20) °С в течение $(3,0 \pm 0,5)$ ч.

Затем гранулы горячими помещали в фарфоровую чашку, заливали дистиллированной водой на 10 мм выше слоя образца и выдерживали в течение 1 ч. Далее воду осторожно сливали и сорбент сушили в электропечи при температуре (180 ± 20) °С в течение $(3,0 \pm 0,5)$ ч.

Высушенный образец просеивали через сито, с тем же диаметром отверстий, после чего остаток на сите взвешивали.

Водостойкость (B , %), определяли по формуле

$$B = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\%, \quad (2.12)$$

где m_1 , m_2 – масса навески до и после опыта соответственно, г.

2.2.10 Определение радиуса пор

Сущность метода заключается в определении сопротивления образца потоку, пропускаемой через него ГВС, с последующим теоретическим расчетом радиуса пор.

Определение сопротивления образца потоку, пропускаемого через него газовой смеси, проводили на установке, схема которой представлена на рисунке 2.5.

Образец закрепляли в патроне-держателе 4 и пропускали через него определенный объем воздуха, подаваемого из источника 1 и регулируемый зажимом 2 по показаниям реометра 3. По микроманометру ММН-2400(5)-10 5 измеряли давление воздуха в системе до и после образца. Для расчета радиуса пор использовали закон Пуазейля, применимый для случая, когда длина свободного пробега молекул воздуха намного меньше радиуса капилляра. Средний радиус пор (r , м) рассчитывали по формуле [130]

$$r = \sqrt[4]{\frac{8 \cdot V \cdot l_{об} \cdot \mu}{\pi \cdot p \cdot t}}, \quad (2.13)$$

где V - объем воздуха, м^3 , протекающий через образец за время t , сек;

$l_{об}$ - толщина образца, м;

μ - вязкость воздуха, $\frac{\text{н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2}$;

p - разность давлений по разные стороны образца, $\frac{\text{н}}{\text{м}^2}$.



Рисунок 2.5 – Установка для определения сопротивления образца потоку ГВС:

1 – источник воздуха; 2 – зажим; 3 – реометр; 4 – патрон-держатель; 5 – микроманометр.

2.2.11 Определение механической прочности

Определение механической прочности заключалось в определении усилия на раздавливание активного образца гранулированного сорбента.

Отбирали двадцать шесть гранул образца диаметром 1,5 – 2, 0 мм, торцы каждой гранулы тщательно отшлифовывали с помощью напильника или шлифо-

вальной шкурки. Образец регенерировали в электропечи при температуре $(180 \pm 20) ^\circ\text{C}$ в течение $(3,0 \pm 0,5)$ ч.

Затем гранулы охлаждали. Испытания проводили на приборе ИПГ-1 в соответствии с [131]. Гранулы поочередно помещали на съемную матрицу прибора ИПГ-1 и измеряли усилие на раздавливание. Из полученных результатов отбрасывали три минимальных и три максимальных значения. Из оставшихся значений вычисляли среднюю величину механической прочности на раздавливание (q , кг/гранулу) по формуле

$$q = \frac{q_1 + q_2 + \dots + q_{20}}{20}. \quad (2.14)$$

2.12 Определение вибропрочности

Определение вибропрочности заключалось в определении массовой доли остатка пробы гранулированного сорбента после истирания ее в процессе вибрации и отсева образовавшейся при этом пыли.

Испытания проводили на вибростенде, схема которого представлена на рисунке 2.6.

На технических весах любого типа взвешивали (200 ± 10) г гранулированного сорбента. Продукт помещали на противень и сушили в электропечи при температуре $(180 \pm 20) ^\circ\text{C}$ в течение $(3,0 \pm 0,5)$ ч.

Из подготовленной пробы отбирали в сухую предварительно взвешенную на технических весах тару три навески продукта массой по $(60 \pm 0,1)$ г каждая. Навески помещали в стаканы 10, которые в свою очередь помещали в гнезда установочной плиты 4. Затем вибростенд включали в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Параметры вибрации:

- частота колебаний (50 ± 10) Гц;
- виброускорение (амплитуда перемещения) стола стенда (11 ± 2) g.

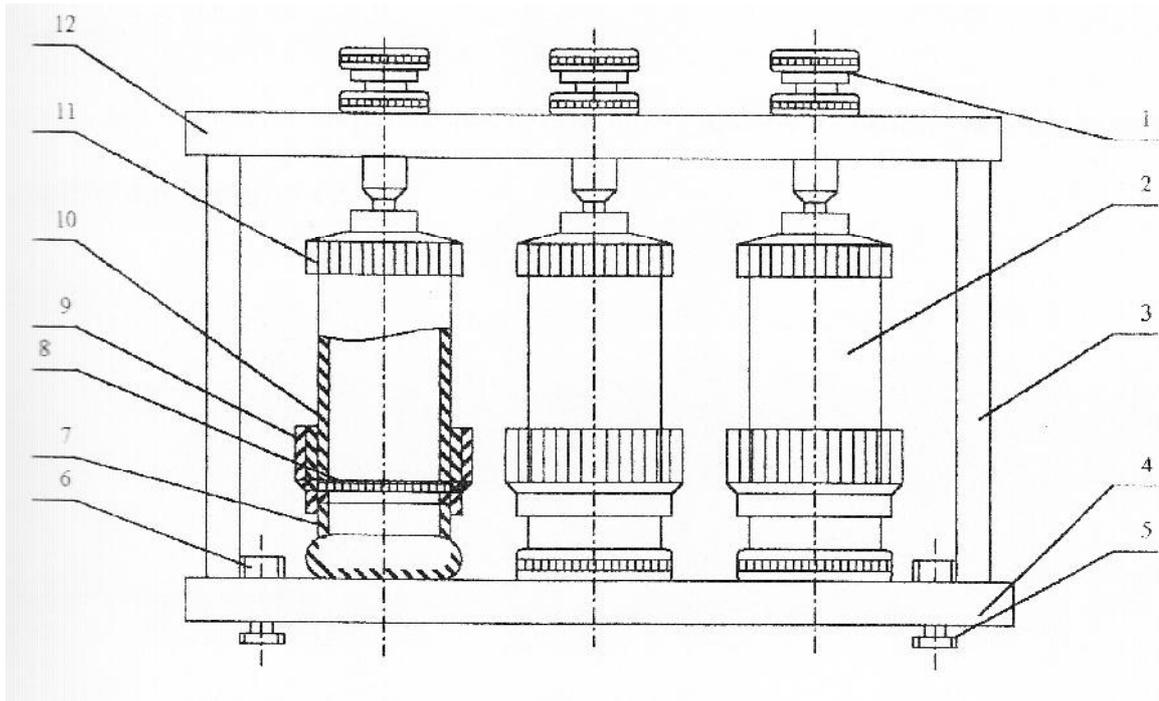


Рисунок 2.6 – Схема вибростенда:

1 – винт специальный; 2 – емкость; 3 – стойка; 4 – установочная плита; 5 – болт; 6 – гайка; 7 – поддон; 8 – сетка; 9 – муфта; 10 – стакан; 11 – крышка верхняя; 12 – планка.

Длительность испытания 15 мин.

Вибропрочность (Π_i , %) определяли по формуле

$$\Pi_i = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\%, \quad (2.15)$$

где i – номер стакана для испытаний;

где m_1, m_2 – масса гранул до и после опыта соответственно, г.

Окончательный результат – среднее значение вибропрочности ($\bar{\Pi}$, %) определяем по формуле

$$\bar{\Pi} = \frac{\sum \Pi_i}{3}. \quad (2.16)$$

2.2.13 Определение термостойкости

Определение термостойкости заключалось в определении термической стабильности образцов под влиянием различных температур.

Предварительно взвешенные воздушно-сухие образцы помещали в электропечь и выдерживали при температуре 50 °С до постоянной массы. Затем температуру в электропечи повышали. Интервал повышения температуры 10 °С. При каждой температуре образец выдерживали до постоянной массы. Термостойкость определяли визуально и по потере массы.

Для отдельных образцов термостойкость оценивалась методом термогравиметрии (ТГ) на термоанализаторе модульного типа TAG-24 французской фирмы «SETARAM» [132].

2.2.14 Определение дисперсности

Определение дисперсности заключалось в определении соответствия размеров частиц (D , мкм) порошка сорбента заданным значениям весовой доли (P , %) образца.

Определение проводили на лазерном анализаторе частиц «Микросайзер 201С» [133].

2.2.15 Определение текстурных характеристик

Определение текстурных характеристик заключалось в измерении объема газа-адсорбата (азота), адсорбируемого на поверхности дисперсных и пористых материалов при температуре жидкого азота и различных значениях пропорционального состава газовой смеси с целью получения изотермы адсорбции (десорбции).

Испытания проводили на анализаторе удельной поверхности «Сорботметр - М».

Результаты измерений использовали для расчёта удельной поверхности, объёма микропорповерхности мезопор, объёма мезопор, внешней удельной поверхности и других текстурных характеристик исследуемых материалов, используя одноточечный метод БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера), многоточечный метод БЭТ, t – метод («методом сравнения со стандартом») [134]. Под стандартом сравнения понимается изотерма адсорбции, измеренная на непористом материале с регулярной поверхностью.

2.2.16 Метод оценки сохранности адсорбционных и механических свойств гранулированных осушителей

Прогнозирование сохранности исследуемых образцов осуществляли по циклическим лабораторным испытаниям, состоящим из 100 циклов, что соответствует 2400 часам работы сорбента. Каждый цикл заключался в насыщении образца влагой в эксикаторе с относительной влажностью $\varphi=97-98\%$ в течение 12 ч. Затем гранулы переносили в сушильный шкаф и термообработывали при температуре $(100 \pm 10)^\circ\text{C}$ не менее 12 ч. После каждого цикла отбирали пробу для определения адсорбционных свойств и механической прочности образцов по методам, описанным выше.

На основании методики [135], полученные в ходе этого эксперимента данные были использованы для оценки сроков сохраняемости сорбентов в упаковке при температуре окружающей среды $-40 \div +50^\circ\text{C}$.

Для этого использовали рекомендованную в [135] зависимость

$$H = \frac{\tau_y}{\exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_y} - \frac{1}{T_x}\right)\right]}, \quad (2.17)$$

где τ_y - время сохранения стабильности образцов гранул в условиях испытания, ч;

E_a – энергия активации процесса, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/К·моль;

T_y – температура в условиях испытания, К;

T_x – температура хранения в нормальных условиях, К.

При этом было принято следующее допущение: энергия активации процессов полимеризации равна 13000 кал/моль (как заведомо неустойчивое при повышенной температуре соединение).

2.2.17 Метод рентгеноструктурного анализа

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на установках ДРОН-3.0 в режимах «на прохождение» и «на отражение». В дифрактометрических исследованиях применялась рентгенооптическая схема фокусировки первичного пучка по Иоганну, что обеспечивало исследование как изотропных, так и ориентированных пленок исходных образцов.

Юстировка образца, заключающаяся в выводе его на ось гониометра, производилась следующим образом. После установки образца так, чтобы вертикаль проходила строго в плоскости скола (002), "нащупывается" искомый рефлекс независимыми поворотами образца и счетчика. Затем вращением образца относительно оси первичного пучка необходимо добиться наибольшей интенсивности дифракционного максимума. Перемещением вдоль оси первичного пучка образец выводится на ось гониометра, причем вывод считается строгим, если положение рефлекса при повороте образца на 180° меняется не более чем на $+0,01^\circ$. Этот контроль проводится как в положительных, так и в отрицательных углах съемки. Юстировка заканчивается окончательной корректировкой положения образца относительно первичного пучка.

Экспериментальная ошибка определения положения рефлекса с использованием данной методики юстировки не превышает 0,05%. Экспериментальная ошибка интегральной полуширины определялась статистической обработкой результатов. Десятикратная установка образца и последующая юстировка по указанной методике показала, что эта погрешность не превышает 0,5%.

2.2.18 Метод инфракрасной спектроскопии

Исследования ИК-спектров поглощения проводили на спектрофотометре «Perkin-Elmer 599». Образцы готовились в виде пленок или суспензий в вазелиновом масле.

2.2.19 Метод сканирующей электронной микроскопии

Электронные микроскопические снимки образцов были сделаны на сканирующем электронном микроскопе Neon 40 (фирма Carl Zeiss, Германия) и на электронном микроскопе Quanta 200 3D с интегрированной системой Pegasus 2000 для микроанализа (рентгеновский детектор Sapphire со сверхультратонким окном – диапазон элементов Be-V)

2.2.20 Метод ядерной магнитной релаксации

Параметры пористой структуры оценивались по данным ядерной магнитной релаксации молекул воды и бензола, адсорбированных в исследуемых образцах. Содержание воды в образцах составляло 50 масс. %. Процессы ядерной магнитной релаксации исследовались при 298 К с помощью последовательностей РЧ-импульсов 90_x° - τ - 90_y° - τ -“солид-эхо” [136], позволяющей регистрировать сигналы свободной индукции (ССИ), и последовательности КПМГ 90_x° - τ - $(180_y^\circ-2\tau)_m$ на частоте резонанса протонов 19 МГц [137] для измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 . Согласно теории ядерного магнетизма в пористых средах в условиях быстрой диффузии, которое выполняется в микро- и мезопорах, значение времени спин-спиновой релаксации (T_2) идентично размеру поры [138]. Минимальное же значение времени спин-спиновой релаксации (T_{2min}) описывает релаксацию в поре с минимальным размером порядка размера молекулы адсорбированного вещества (x_{min}). Таким образом, по соотношению (2.18), можно, рассчитав

размер поры (x_i), в которой адсорбированы молекулы, время спин-спиновой релаксации которых равно T_{2i} , получить информацию о распределении пор [139].

$$T_{2\min}/x_{\min} = T_{2i}/x_i. \quad (2.18)$$

2.2.21 Метод атомно–силовой микроскопии

Микроскопические исследования проводились с использованием сканирующего зондового микроскопа модели Solver P47 PRO в полуконтактном режиме на воздушно-сухих образцах. Эксперименты проводились на воздухе при температуре 25 ± 1 °С и скорости (частоте) сканирования 1,4 Гц, используя нитрид-титановые зонды, угол при вершине зонда или угол закругления 20 нм. Сканирование осуществлялось в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

2.2.22 Газохроматографический метод

Исследования газовой выделенности образцов при различных температурах проводились на газовом хроматографе «Кристалл 2000М».

Нагревание образцов проводилось последовательно при температурах 20, 40, 120 и 150 °С.

2.2.23 Хроматомасс-спектрометрический метод

Исследования газовой выделенности образцов при температуре эксплуатации 40 °С проводили на масс-спектрометре QMS-20.

Глава 3 Процессы сорбционной осушки воздуха гранулированными гибридными сорбирующими материалами

Как показано в главе 1 для получения гранулированного силикагелевого сорбента были выбраны два состава связующих. Первая композиция состоит из ПВС и кремнезоля (ПВС-К), вторая – из ПВС и фторопласта (ПВС-Ф).

3.1 Синтез связующего из поливинилового спирта и кремнезоля

В основе процесса получения связующего ПВС-К, представляющего сополимер поливинилового спирта и кремнезоля, использовано свойство кремнезоля образовывать водородные связи с органическими веществами, в частности с ПВС, имеющими гидроксильные группы [140, 141].

Синтез связующего ПВС-К проводился следующим образом.

В литературных и патентных источниках для приготовления клеящей массы описывают применение различных по концентрации водных растворов ПВС [142, 143].

Для выявления влияния концентрации водного раствора ПВС и количественное соотношение компонентов в связующем на его вязкостные свойства были получены растворы спирта с концентрациями ПВС 10, 20 и 30 %. Для исследования был принят 10-ти % водный раствор ПВС, так как 20-ти и 30-ти % растворы ПВС после остывания приобретали свойства цельной резинообразной массы.

Одновременно с ПВС в раствор приливали Сиалит-20. Соотношение компонентов в связующем было принято 1 : 1 по сухим веществам. При изменении данного соотношения в сторону уменьшения количества Сиалита-20, а следовательно и воды, вязкость связующего увеличивалась, что делало его непригодным для приготовления шихты.

Учитывая вышеизложенное, процесс получения связующего ПВС-К производили следующим образом: на водяной бане с температурой $(70 \pm 10) ^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании с применением механической мешалки готовили вод-

ный 10 % раствор ПВС. Далее в раствор приливали Сиалит-20 в соотношении ПВС/Сиалит-20 1 : 1 по сухим веществам. Смесь выдерживали на водяной бане при постоянном перемешивании не менее 3 ч до получения гомогенной массы.

3.2 Синтез связующего из поливинилового спирта и фторопласта

Интересно было рассмотреть систему ПВС и фторопласт в качестве связующего для гранулированных сорбентов, так как компоненты предложенного связующего могут обеспечить высокие показатели механической прочности полученного гранулированного сорбента.

Синтез связующего ПВС-Ф проводился следующим образом.

Соотношения фторопласта и ПВС в составе связующего определяли в зависимости от его влияния на механическую прочность гранул (рисунок 3.1). Для формования использовали силикагель ШСМГ, предварительно подверженный размолу в шаровой мельнице с металлическими шарами диаметром 20 – 25 мм, в количестве 150 – 200 шт., в течение $(8 \pm 0,5)$ ч, количество связующего в сорбенте принимали равным 10 - 20% по сухим веществам в зависимости от консистенции получаемой шихты для формования. Соотношение фторопласта к ПВС в связующем принимали 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4. Образцы формовали на шнековом лабораторном грануляторе.

Максимальное значение механической прочности гранул сорбента получено с использованием связующего при соотношении фторопласта/ПВС 1 : 4 (рисунок 3.1)

На основании вышеизложенного процесс получения связующего ПВС-Ф производили следующим образом: на водяной бане с температурой (70 ± 10) °С при постоянном перемешивании с применением механической мешалки не менее 2 ч до полного растворения готовили водный 10 % раствор ПВС. Затем добавляли фторопласт в соотношении фторопласт/ПВС=1 : 4. Смесь дополнительно переме-

шивали для равномерного распределения порошка фторопласта в золе ПВС не менее 1 ч.

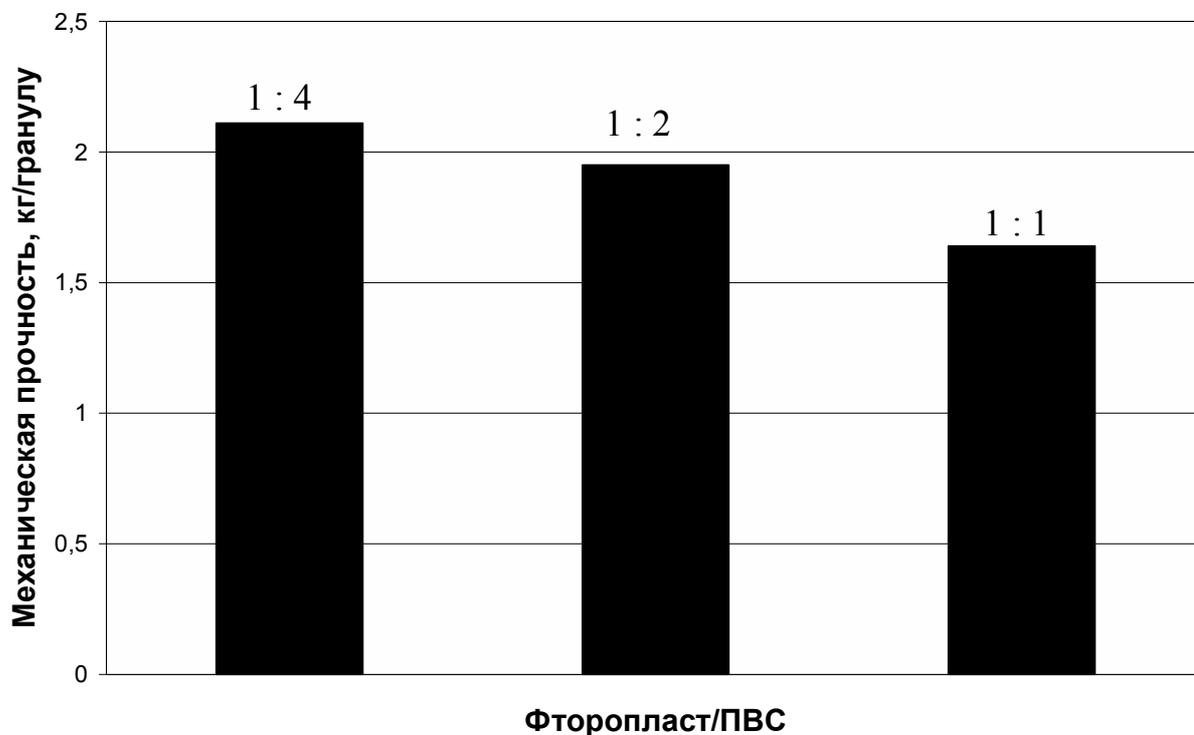


Рисунок 3.1 – Влияние соотношения фторопласта к ПВС в связующем ПВС-Ф на механическую прочность гранул

3.3 Физико-химические и сорбционные свойства твердых пленок связующих из поливинилового спирта и кремнезоля и поливинилового спирта и фторопласта

Для исследования свойств рассматриваемых связующих были изготовлены образцы в виде тонких пленок, высушенных в сушильном шкафу при температуре $(80 \pm 10) ^\circ\text{C}$ и отрегенированных при $(180 \pm 20) ^\circ\text{C}$. Образцы имели значительную твердость и хрупкость.

Для изучения сорбционных свойств твердых пленок связующих ПВС-К и ПВС-Ф были сняты изотермы сорбции паров воды ПВС-К и ПВС-Ф. Полученные результаты приведены на рисунке 3.2.

Для сравнения на этом же графике представлена изотерма крупнопористого силикагеля КСКГ. Как видно из рисунка 3.2 характер кривых полученных изотерм идентичен изотерме крупнопористого силикагеля и хорошо теоретически описывается уравнением изотермы БЭТ. Для расчета констант сорбционного равновесия и емкостей монослоя полученных образцов связующих использовалась изотерма БЭТ в линейной форме (3.1).

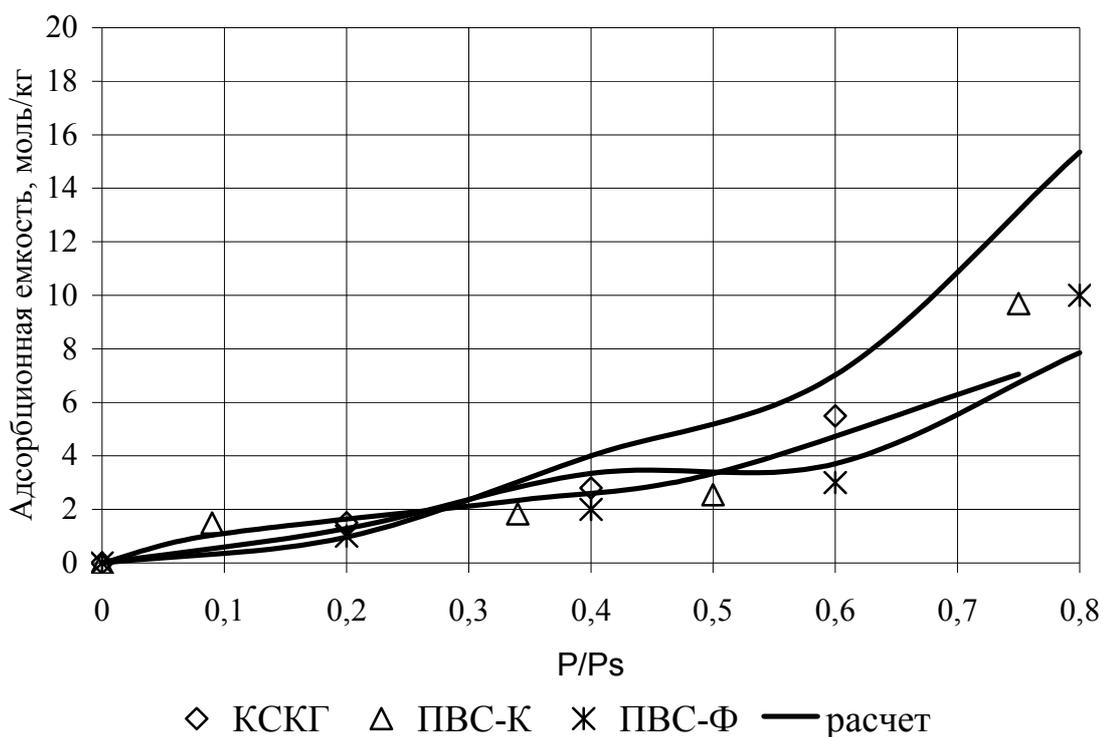


Рисунок 3.2 - Изотермы сорбции паров воды при 20 °С твердыми пленками связующих ПВС-К, ПВС-Ф и силикагелем КСКГ

$$\frac{P/P_s}{\Gamma(1-P/P_s)} = \frac{1}{\Gamma_\infty C} + \frac{C-1}{\Gamma_\infty C} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (3.1)$$

где P/P_s – относительная влажность воздуха;

Γ - сорбционная емкость, моль/кг;

Γ_∞ – емкость монослоя, моль/кг;

C – константа сорбционного равновесия.

Для поиска констант сорбционного равновесия были построены графики в координатах $\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)}$ и P/P_s (рисунок 3.3). Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $\frac{C-1}{\Gamma_\infty C}$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат - $\frac{1}{\Gamma_\infty C}$ [134, 144].

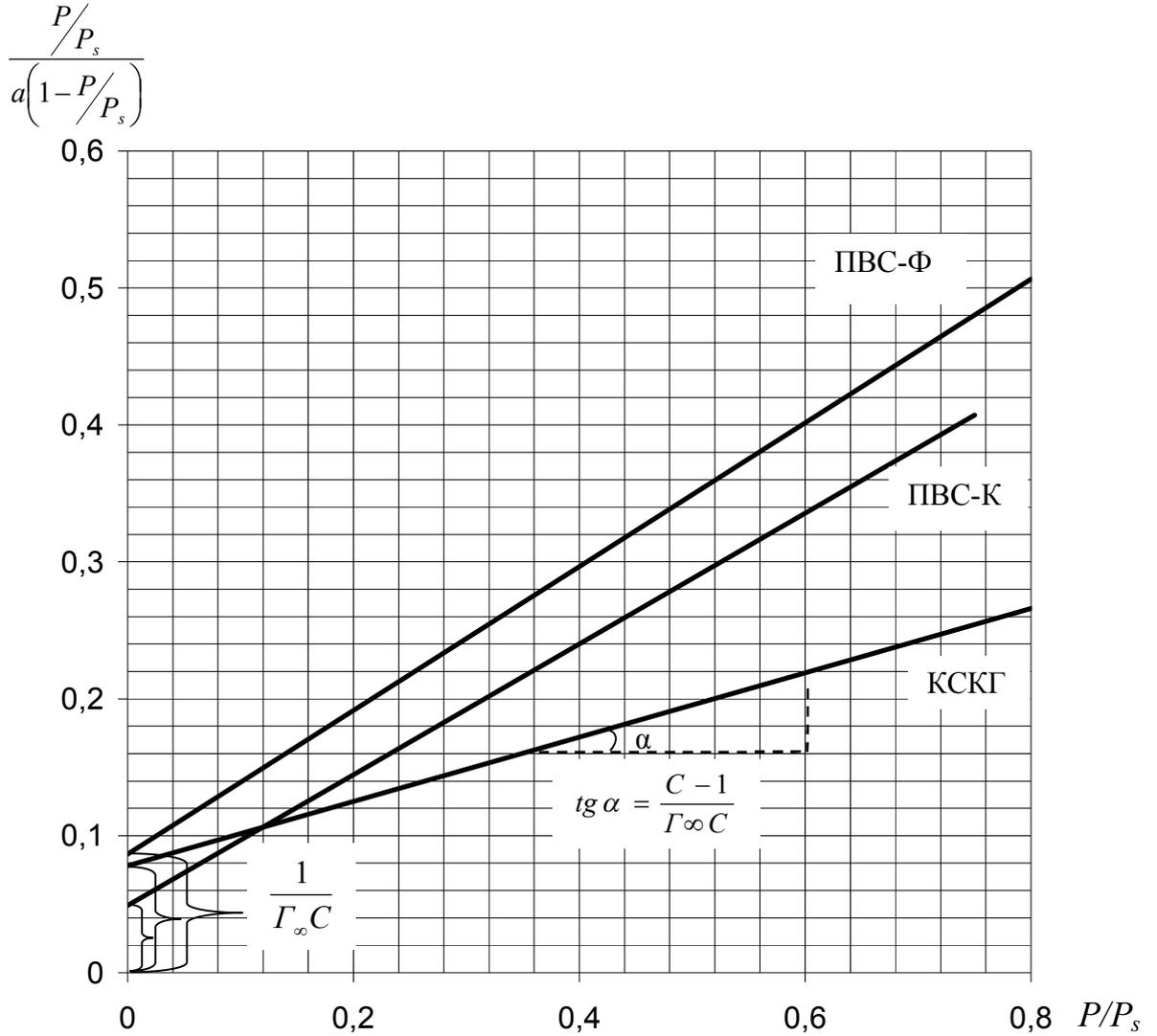


Рисунок 3.3 – Изотермы сорбции паров воды при 20 °С в линейной форме уравнения БЭТ

Полученные данные сведены в таблицу 3.1. Также в таблице 3.1 представлены значения удельных поверхностей исследуемых образцов твердых пленок свя-

зующих и крупнопористого силикагеля КСКГ, которые были рассчитаны на основе значения полученной константы Γ_{∞} по формуле [144, 145]

$$S_{y0} = \Gamma_{\infty} N_A S_0, \quad (3.2)$$

где S_{y0} – удельная поверхность исследуемого образца, м²/г;

N_A – число Авогадро, $N_A=6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

S_0 – площадь, занимаемая молекулой воды в плотном слое на поверхности адсорбента (элементарная площадка); максимально возможная элементарная площадка для молекулы воды по данным ученых Мак-Клиллана и Харсберга равна 0,182 нм² [23].

Таблица 3.1 – Сорбционные константы твердых пленок связующих

Наименование образца	Коэффициент сорбционного равновесия	Сорбционная емкость монослоя, моль/кг	Удельная поверхность, м ² /г
ПВС-К	11,000	1,818	199,25
ПВС-Ф	6,977	1,629	178,54
КСКГ	4,241	3,252	356,42

Согласно классификации изотерм С. Брунауэра, Л. Деминга, В Деминга и Е. Теллера (БДДТ) полученные значения коэффициентов сорбционного равновесия характерны для III типа изотерм, описывающих адсорбцию на непористых или макропористых, как в случае КСКГ, адсорбентах [23, 144].

Общепринятые представления о поверхности крупнопористого силикагеля позволяют сделать вывод о достоверности полученных значений удельных поверхностей.

Приведенные экспериментальные и теоретические данные позволяют с уверенностью утверждать о наличии у образцов твердых пленок исследуемых связующих собственной сорбционной емкости.

Для определения, к какому же типу (непористые или макропористые) относятся твердые пленки исследуемых связующих, как адсорбенты, были исследованы их внутренние структуры.

Исследование внутренней структуры твердой пленки связующего ПВС-К проводили методом СЭМ (рисунок 3.4).

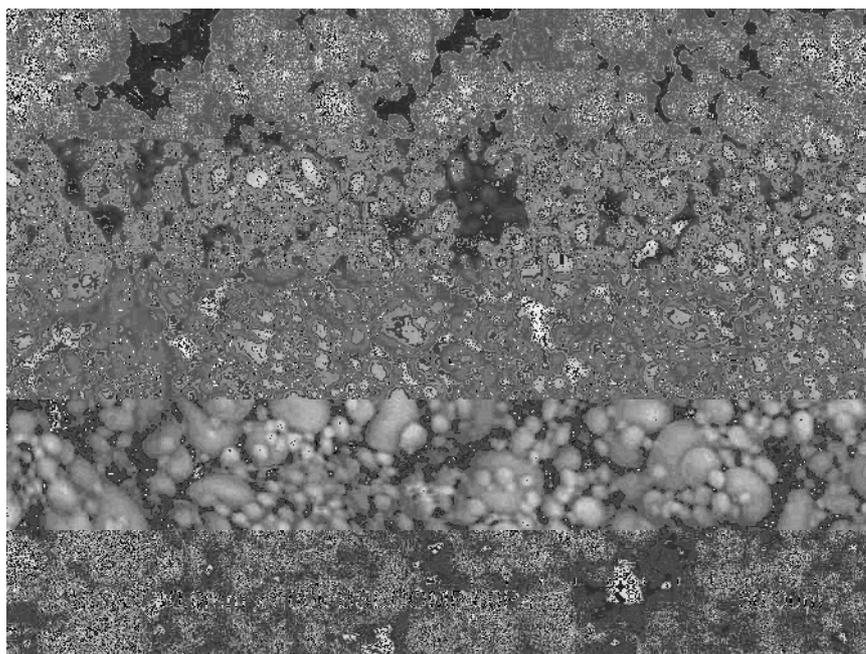


Рисунок 3.4 - Связующее ПВС-К

Внутреннюю структуру твердой пленки связующего ПВС-К можно сравнить с внутренней структурой крупнопористого силикагеля. Так же как и у крупнопористого силикагеля наблюдается корпускулярное строение. Поры полученного образца твердой пленки связующего образованы промежутками между элементарными частицами – глобулами. Упаковка глобул рыхлая.

В период формирования пленки связующего, происходят следующие процессы : ОН- группы кремнезоля, способные образовывать водородные связи, взаимодействуют с ОН- группами ПВС и по реакции этерификации образуют простые эфирные связи, увеличение количества которых приводит к возрастанию степени трехмерной сшивки макромолекул, что способствует повышению механической прочности [146, 147].

Следовательно, можно сделать вывод, что связующее ПВС-К в виде тонких твердых пленок можно отнести к группе крупнопористых сорбентов, а также, что в процессе получения образовывается химическая связь между его компонентами.

Исследование структуры компонентов и образцов связующего ПВС-Ф в виде твердых пленок производили методом РСА.

На рисунке 3.5 представлены дифрактограммы компонентов и связующего ПВС-Ф в виде твердой пленки.

Приведенные дифрактограммы свидетельствуют о том, что в полученном образце связующего в виде твердой пленки присутствуют более сглаженные пики в интервале $25 - 45 \text{ } 2\Theta$ как ПВС, так и фторопласта, что свидетельствует о рентгеноаморфности образцов.

С уверенностью можно предположить, что твердые пленки связующего ПВС-Ф не обладают порами в традиционном их понимании. Их можно отнести к группе так называемых непористых сорбентом, сорбция паров воды которыми, происходит за счет капиллярной конденсации при высоких значениях относительной влажности.

Следующим этапом исследований было изучение термической стабильности твердых пленок связующих, необходимое для дальнейшего процесса получения силикагелевых сорбентов с их использованием.

Оптимальная температура термообработки мелкопористого силикагеля для восстановления его адсорбционных свойств $200 \text{ } ^\circ\text{C}$. При более низком значении температуры термообработки не происходит полного восстановления его адсорбционных свойств, что приводит к снижению сорбционной активности силикагеля при последующем использовании. При термообработке силикагеля в условиях выше $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ начинается выделение воды за счет ОН-групп поверхности. Этот факт подтвержден масс-спектрометрическими измерениями.

Разрушение ОН-групп на поверхности силикагелей также приводит к ухудшению его адсорбционных свойств, как осушителя [23].

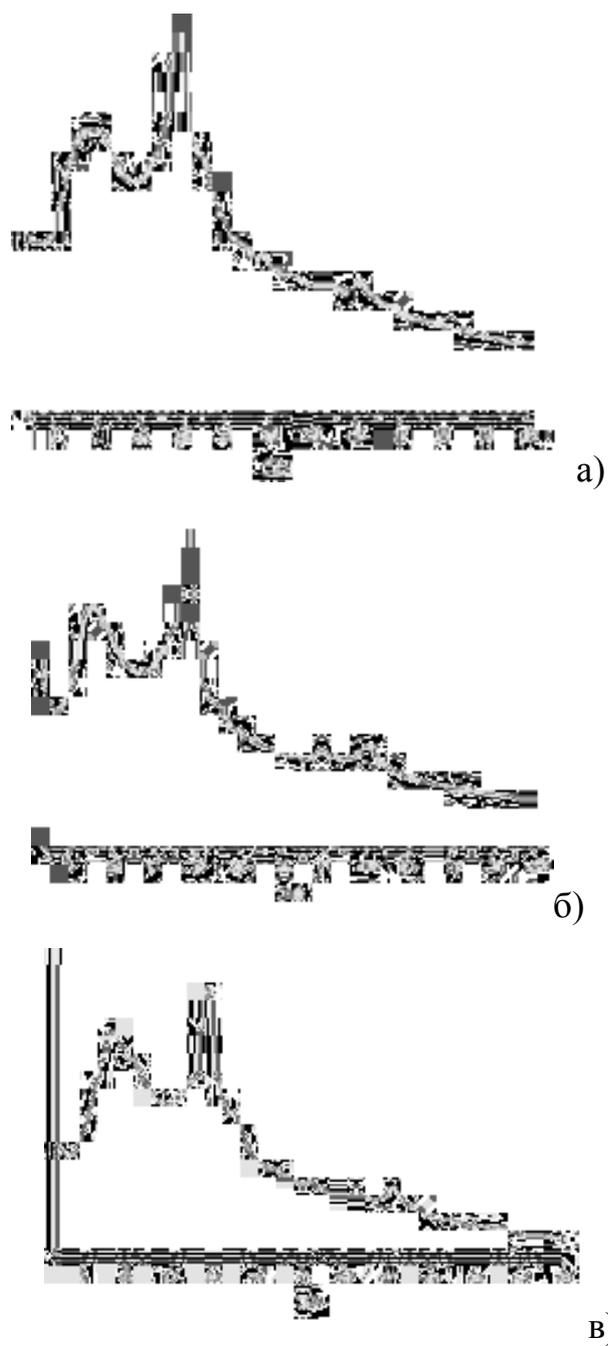


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы компонентов и связующего ПВХ-Ф в виде твердой пленки:

а) ПВХ; б) фторопласт Ф-42; в) связующее ПВХ-Ф.

Зависимость потери массы исследуемых образцов от температуры представлены на рисунке 3.6.

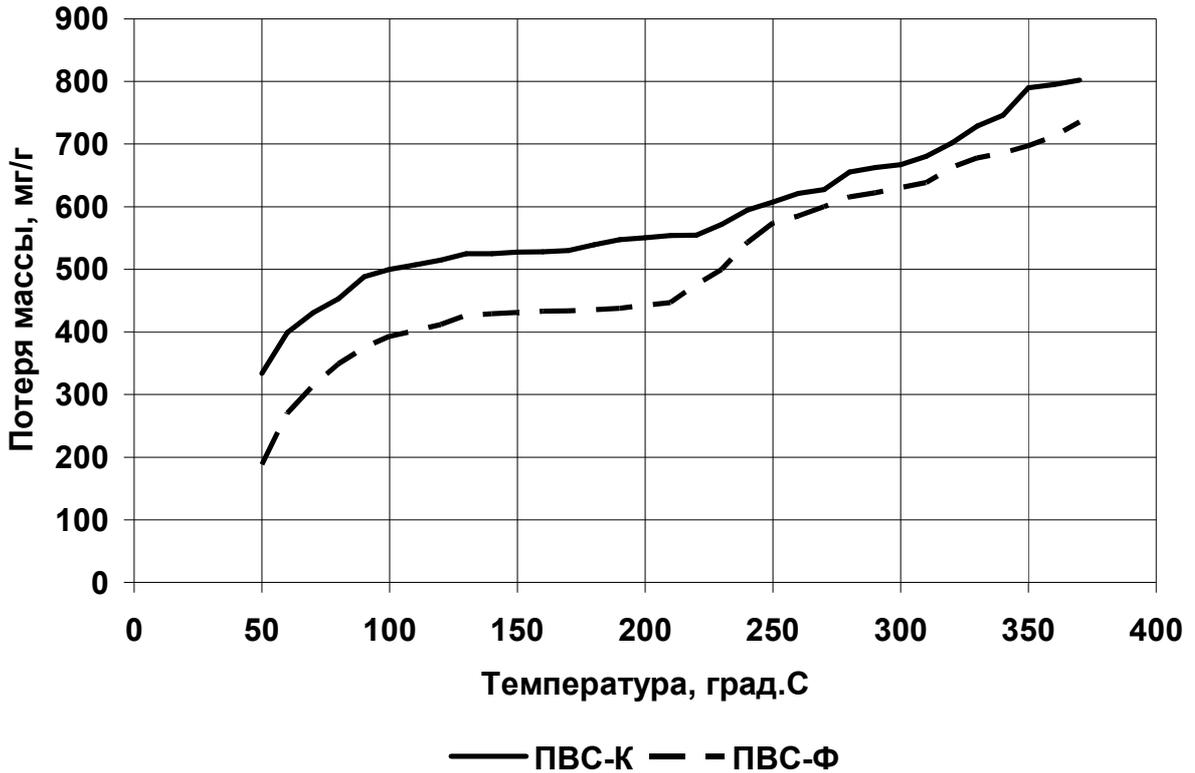


Рисунок 3.6 – Термическая стабильность твердых пленок связующих ПВС-К и ПВС-Ф

Как видно из рисунка 3.6, потеря массы образцов до температуры 100°C идет интенсивно. Это обусловлено испарением адсорбционной влаги. От 100°C до 220°C для ПВС-К и 210°C для ПВС-Ф потеря массы незначительна (7 – 10 % для обоих связующих), что свидетельствует о термической стабильности исследуемых связующих в виде твердых пленок в интервале данных температур. При дальнейшем повышении температуры потеря массы увеличивается, что может быть связано с началом процесса термодеструкции.

Следовательно, можно сделать вывод, что при оптимальной температуре термообработки силикагеля (200°C) связующие ПВС-К ПВС-Ф в виде твердых пленок сохраняют термическую стабильность и могут быть использованы для формирования гранул.

3.4 Разработка процессов получения гранулированных гибридных сорбирующих материалов

Для получения гранулированных силикагелевых сорбентов использовали метод формования тонкодисперсных частиц (ФТЧ) [148 - 150], основанный на формовании гранул сорбента из предварительно тонко измельченных частиц с применением связующих. Схема процесса получения таких сорбентов представлена на рисунке 3.7.

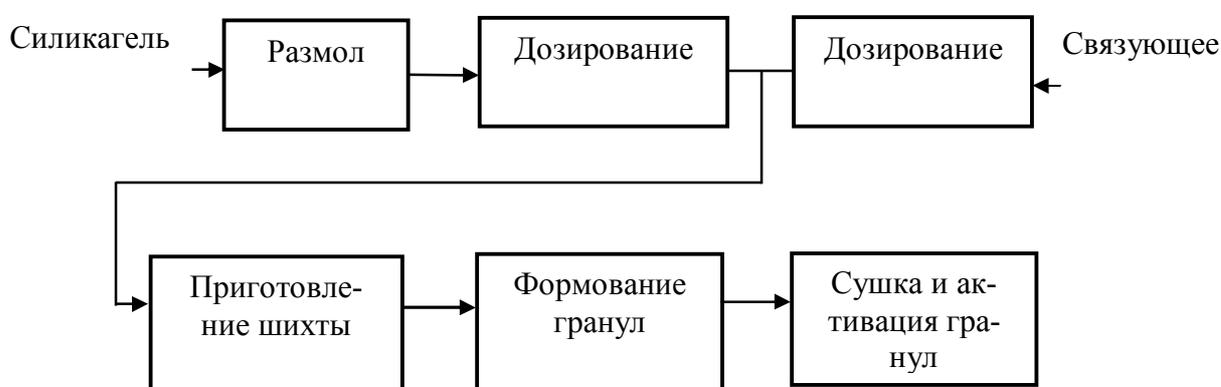


Рисунок 3.7 – Схема получения гранулированных силикагелевых сорбентов методом ФТЧ

Основоположником метода ФТЧ является Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Применение метода ФТЧ позволяет сочетать в полученных адсорбентах достаточно высокие сорбционные, прочностные и износостойкие свойства [149, 150].

Тонкое измельчение сферических гранул коагелеобразованного промышленного силикагеля ШСМГ производили на шаровых мельницах следующего типа:

- вращающаяся барабанная, при использовании металлических шаров диаметром 20 – 25 мм, в количестве 150 – 200 шт.; время измельчения от 2 до 10 ч;

- планетарная центробежная, при использовании металлических шаров диаметром 10 мм в количестве по 32 ÷ 34 штуки в каждом размольном стакане; время измельчения от 5 мин до 3 ч.

Для исследования влияния способа измельчения и дисперсности силикагеля на сорбционные и прочностные свойства конечных сорбентов были приготовлены образцы тонкодисперсного порошка силикагеля, время измельчения и дисперсность которых представлены в таблице 3.2.

Согласно данным, полученным на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометре-М», удельная поверхность всех полученных образцов находилась в интервале 430 – 670 м²/г; удельный объем пор – 0,19 – 0,25 см³/г; удельный объем микропор – 0,01 – 0,04 см³/г; средний размер пор – 1,4 – 1,9 нм.

Таблица 3.2 – Время измельчения силикагеля ШСМГ различного дисперсного состава

Образец	Тип мельницы	Время измельчения, мин	Средний размер частиц, мкм (рисунок 3.8)
1	Вращающаяся барабанная мельница	120	Образец испытанием не подвергался из-за присутствия цельных гранул силикагеля ШСМГ
2		240	50
3		360	30
4		480	20
5		600	15
6	Планетарная центробежная мельница	5	30
7		30	20
8		180	5

На рисунке 3.8 представлены графики соответствия размеров частиц (D, мкм) порошка сорбента заданным значениям весовой доли (P, %) образца.

Из экспериментальных данных видно, что при равных значениях среднего размера частиц, полученных измельчением на различном оборудовании, при ис-

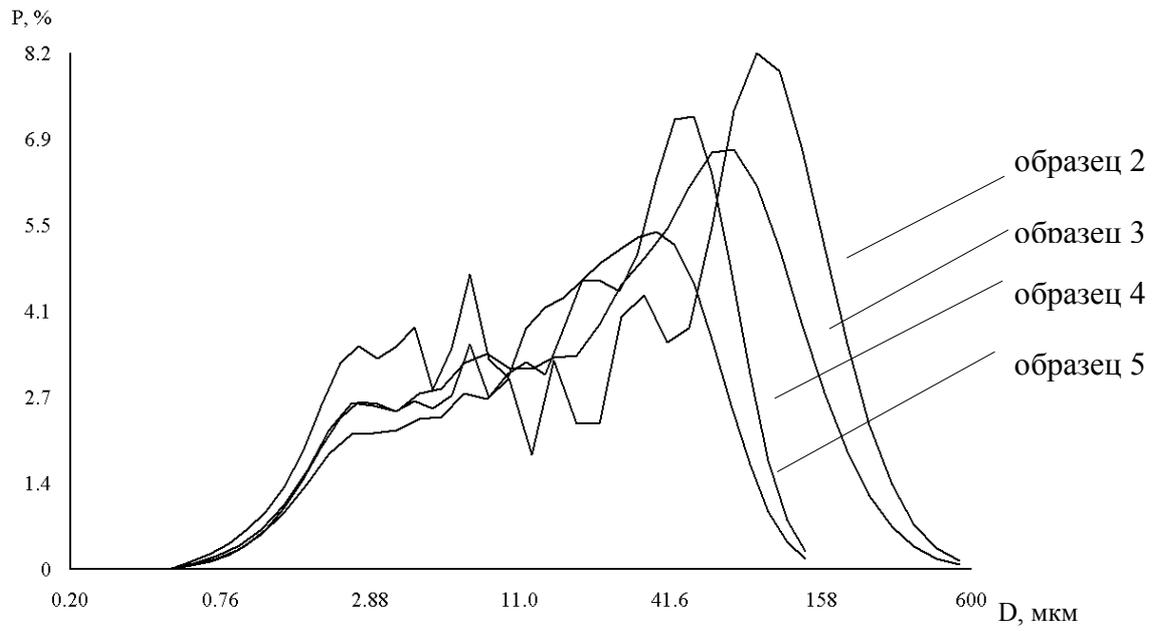
пользовании шаровой мельницы вращающегося барабанного типа остается больше частиц крупного размера (рисунок 3.8). Так, например, при равных средних диаметрах частиц 20 мкм, после измельчения на шаровой мельнице вращающегося барабанного типа в образце 4 (рисунок 3.8, а) присутствует примерно 7,5 % частиц размером около 40 мкм, а после измельчения на шаровой мельнице планетарного центробежного типа (рисунок 3.8, б) (образец 7) – только 4 %. Время измельчения до равной весовой доли для данных типов оборудования различается в разы (таблица 3.2).

Проведенные исследования сорбционных (рисунок 3.9) и прочностных (рисунок 3.10) свойств сорбентов, полученных на основе частиц силикагеля вышеназванных размеров (таблица 3.2), выявили положительный эффект присутствия в порошке большего количества крупных частиц.

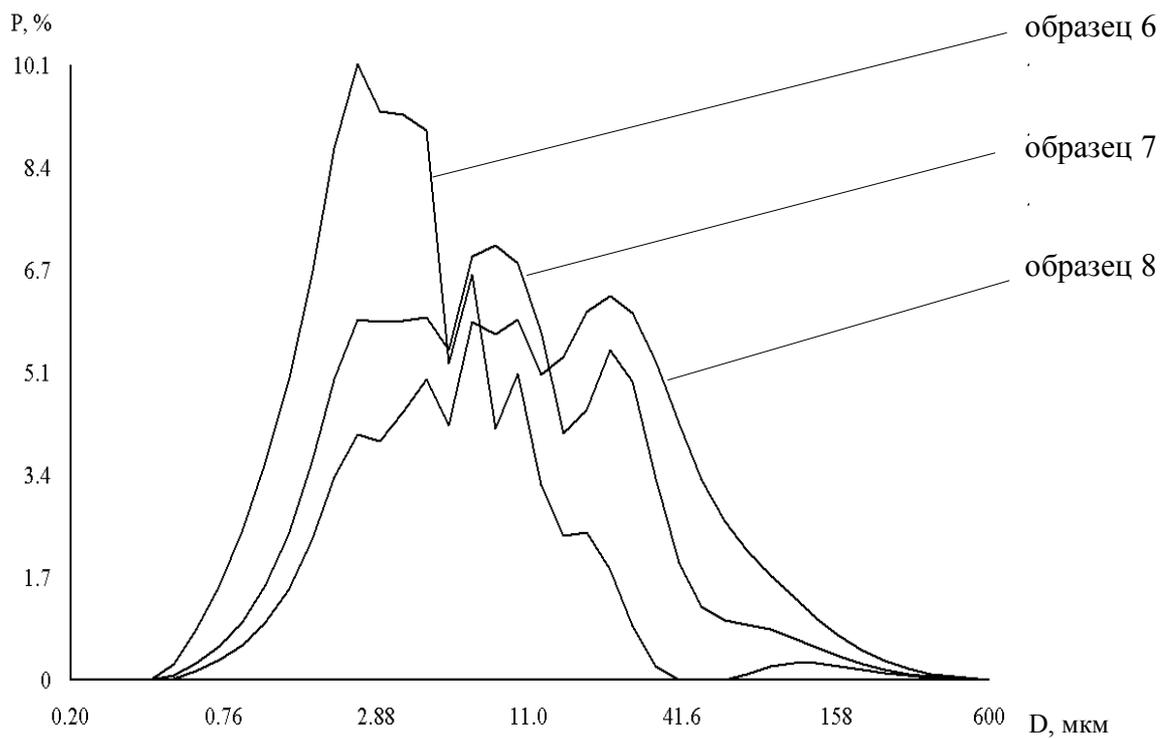
Для эксперимента были синтезированы гранулы силикагелевых сорбентов со связующими ПВС-К и ПВС-Ф. Содержание связующих в полученных сорбентах варьировали от 10 до 20 % для получения шихты пригодной к формованию.

Полученные данные (рисунок 3.9) свидетельствуют, что максимально возможными значениями сорбционной емкости обладают образцы сорбента, синтезированные из порошка мелкопористого силикагеля со средним размером частиц 20 мкм. Причем это заключение справедливо как для измельченного силикагеля на вращающейся барабанной мельнице, так и на планетарной центробежной.

Значения механической прочности полученных образцов (рисунок 3.10) после измельчения силикагеля на шаровой мельнице вращающегося барабанного типа значительно превышают (на 20 – 40 %) механическую прочность образцов после измельчения силикагеля на шаровой мельнице планетарного центробежного типа и пик возрастания этого показателя также приходится на дисперсность силикагеля в среднем 20 мкм. Эта закономерность объясняется вышеприведенными графиками распределения размеров частиц (рисунок 3.8). Как было сказано, в порошке силикагеля, измельченном на шаровой мельнице вращающегося барабанного типа присутствует большее количество частиц размера крупнее среднего.



а)



б)

Рисунок 3.8 – Дисперсность измельченного силикагеля на вращающейся барабанной мельнице (а) и планетарной центробежной мельнице (б)

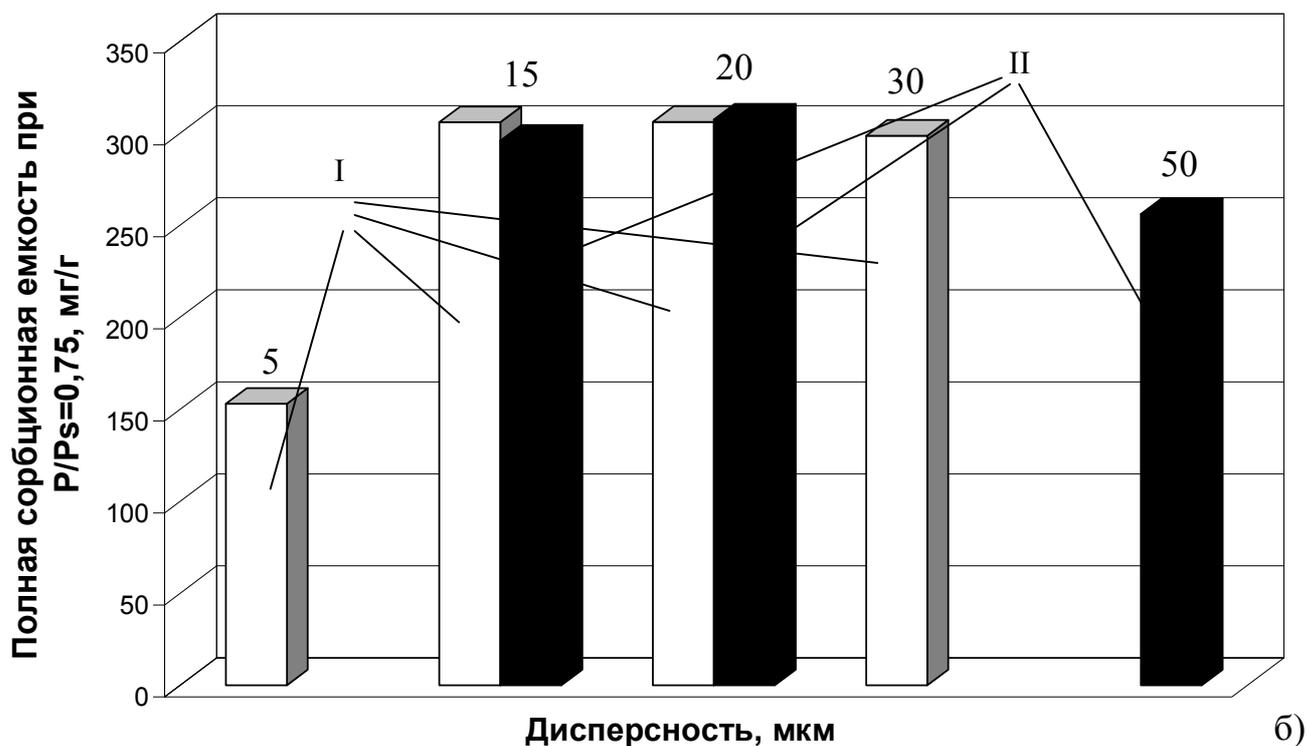
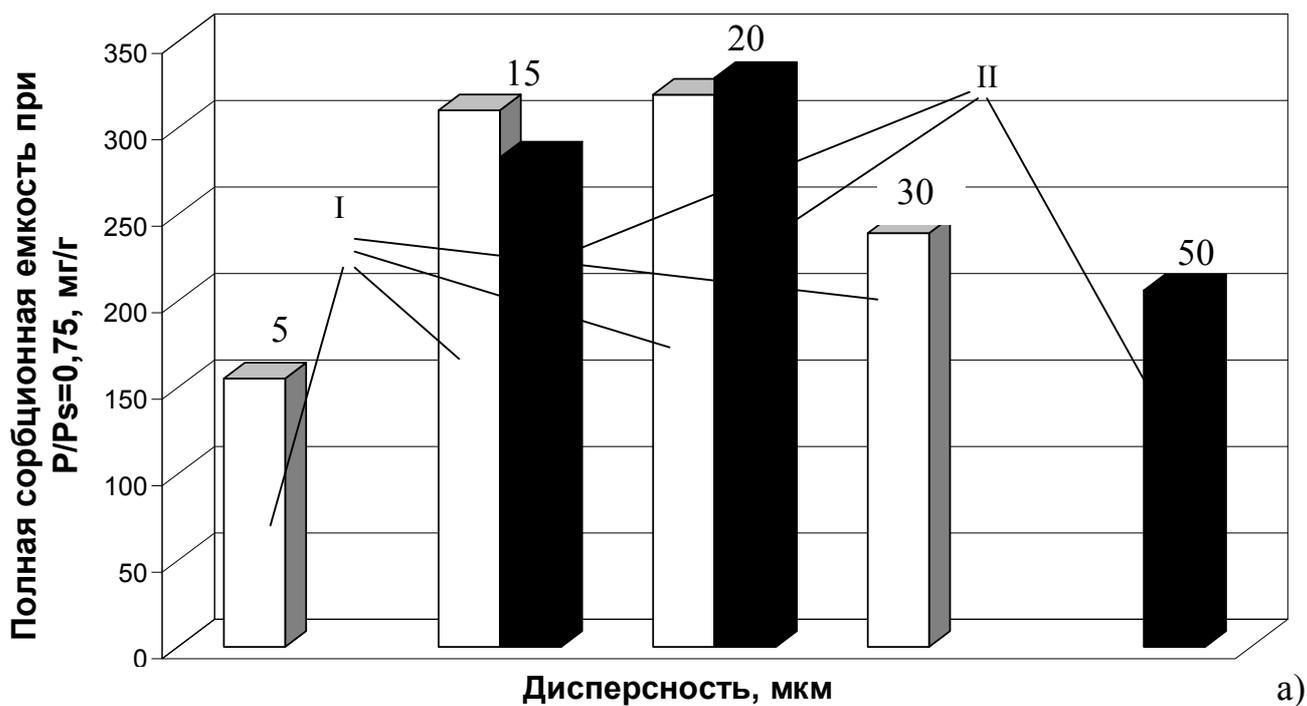


Рисунок 3.9 – Зависимость сорбционной емкости образцов ГСМ-Г со связующими ПВС-К (а) и ПВС-Ф (б) от дисперсности силикагеля, измельченного на вращающейся барабанной мельнице (I) и планетарной центробежной мельнице (II)

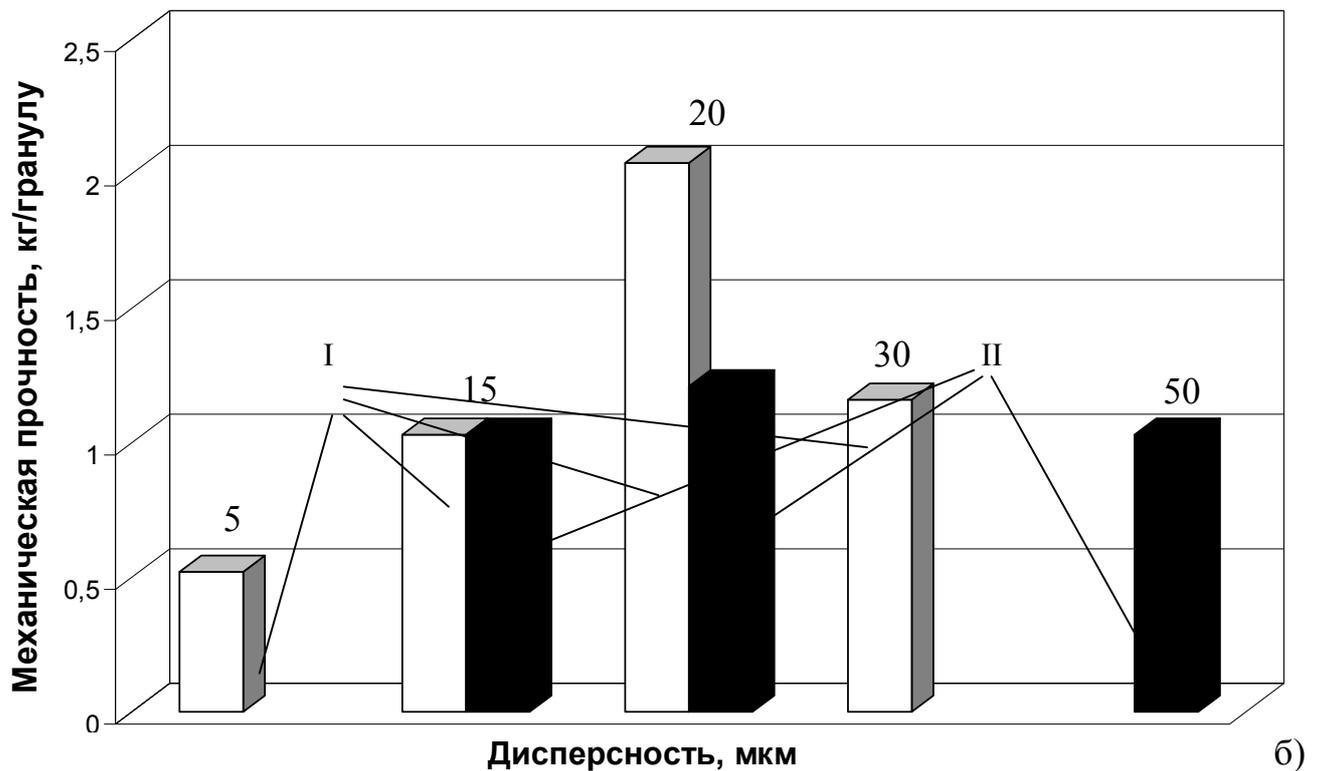
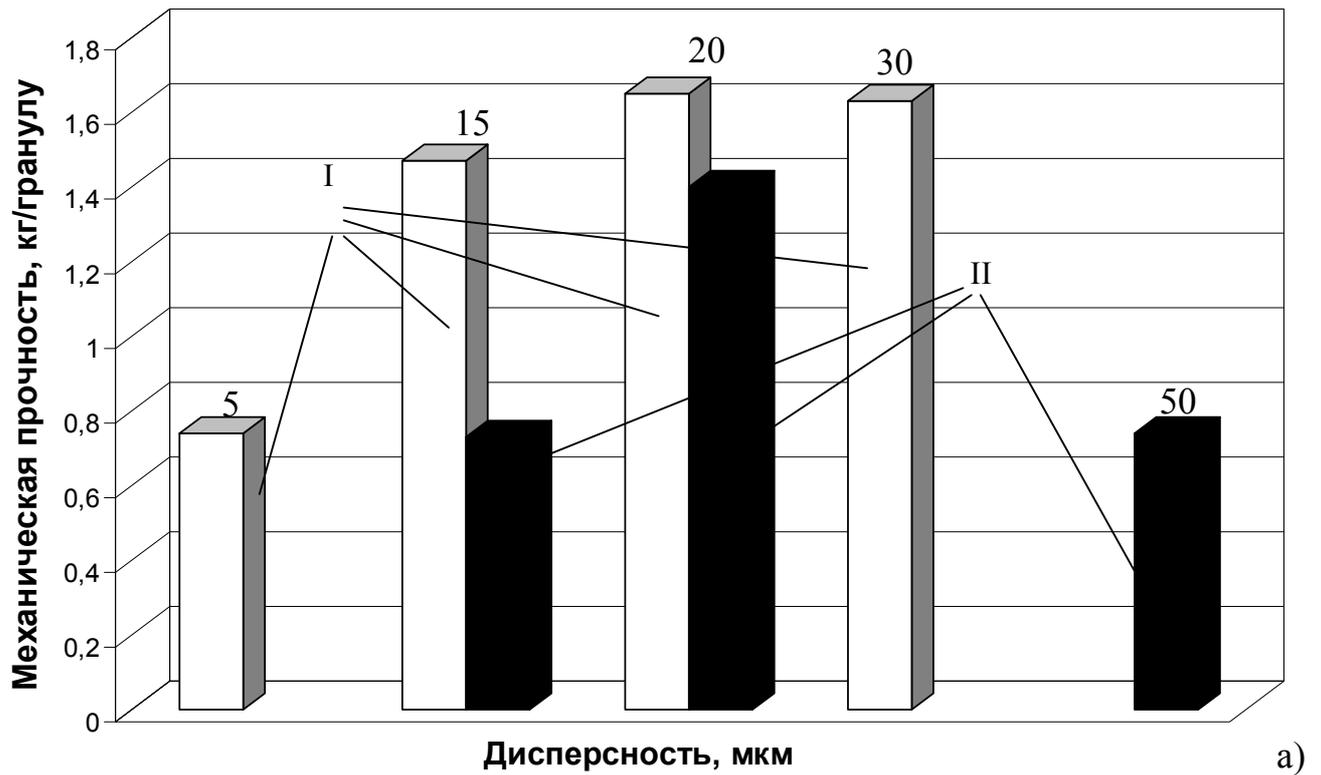


Рисунок 3.10 - Зависимость механической прочности образцов ГСМ-Г со связующими ПВС-К (а) и ПВС-Ф (б) от дисперсности силикагеля, измельченного на вращающейся барабанной мельнице (I) и планетарной центробежной мельнице (II)

Тем самым, можно с уверенностью предположить, что при измельчении силикагеля до дисперсности менее 20 мкм и при присутствии в порошке со средним размером частиц около 20 мкм большого количества более мелких частиц силикагеля, начинает происходить их конгломерация за счет возникающего между ними статического электричества. Данное свойство частиц силикагеля с размером менее 20 мкм не позволяет плотно упаковать их с помощью связующего при формовании, что приводит к снижению показателя механической прочности.

На основании вышесказанного для дальнейших исследований использовался тонкодисперсный порошок мелкопористого силикагеля ШСМГ со средним размером частиц 20 мкм, измельченный на шаровой мельнице вращающегося барабанного типа в течение 8 ч.

Следующим этапом работы было исследование влияния количества связующих на сорбционные и кинетические свойства полученных сорбентов.

Для исследования были приготовлены образцы, в которых соотношение связующего и сорбента изменяли в соответствии с данными, приведенными в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Зависимость насыпной плотности гранул и качественных характеристик шихты для их приготовления от количества связующих в силикагелевых сорбентах

Связующее	Количество связующего (по сухому остатку), %	Насыпная плотность, г/см ³
1	2	3
ПВС-К	10	Шихта не формируется, имеет вид сухой крошки
	15	0,43
	20	0,59
	25	Шихта не формируется, консистенция жидкая, налипает на шнек

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3
ПВС-Ф	5	Шихта не формуется, имеет вид сухой крошки
	10	0,47
	15	0,44
	20	Шихта не формуется, консистенция жидкая, налипает на шнек
Глина	20	0,84

Для сравнения в таблице 3.3 представлены данные о промышленно выпускаемом силикагелевом сорбенте с традиционным глинистым связующим.

Из таблицы 3.3 следует, что насыпная плотность, характеризующая массу единицы объема слоя сорбента, полученных силикагелевых образцов с исследуемыми связующими на 30 – 50 % меньше промышленных силикагелевых сорбентов с глинистым связующим. Данное свойство разработанных сорбентов будет иметь большое положительное значение при проектировании специализированных СЖО в связи с жесткими требованиями массогабаритных характеристик.

Как было сказано выше, основными сорбционными и кинетическими характеристиками сорбентов являются константа сорбционного равновесия, емкость монослоя, а также константа скорости адсорбции. Для оценки первых двух характеристик использовалось уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции Арановича [151, 152]. Преимущество уравнения Арановича перед уравнением БЭТ, используемым для описания изотерм твердых пленок исследуемых связующих, в существенном расширении интервала применимости (до $P/P_s=0,8$) [153]. Уравнение Арановича, по которому можно определить значения константы адсорбционного равновесия и емкости монослоя исследуемых сорбентов имеет вид [144]

$$\frac{P/P_s}{a\left(1-P/P_s\right)^{1/2}} = \frac{1}{a_m C} + \frac{P}{a_m P_s}, \quad (3.3)$$

где a - сорбционная емкость, моль/кг;

a_m – емкость монослоя, моль/кг.

Для проверки уравнения были построены графики для исследуемых силикагелевых сорбентов с различным содержанием связующих (таблица 3.3) и промышленного силикагелевого сорбента с глинистым связующим в координатах

$\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)^{1/2}}$ и P/P_s . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{a_m C}$, тангенс угла

наклона прямой равен $\frac{1}{a_m}$ (рисунок 3.11) [144].

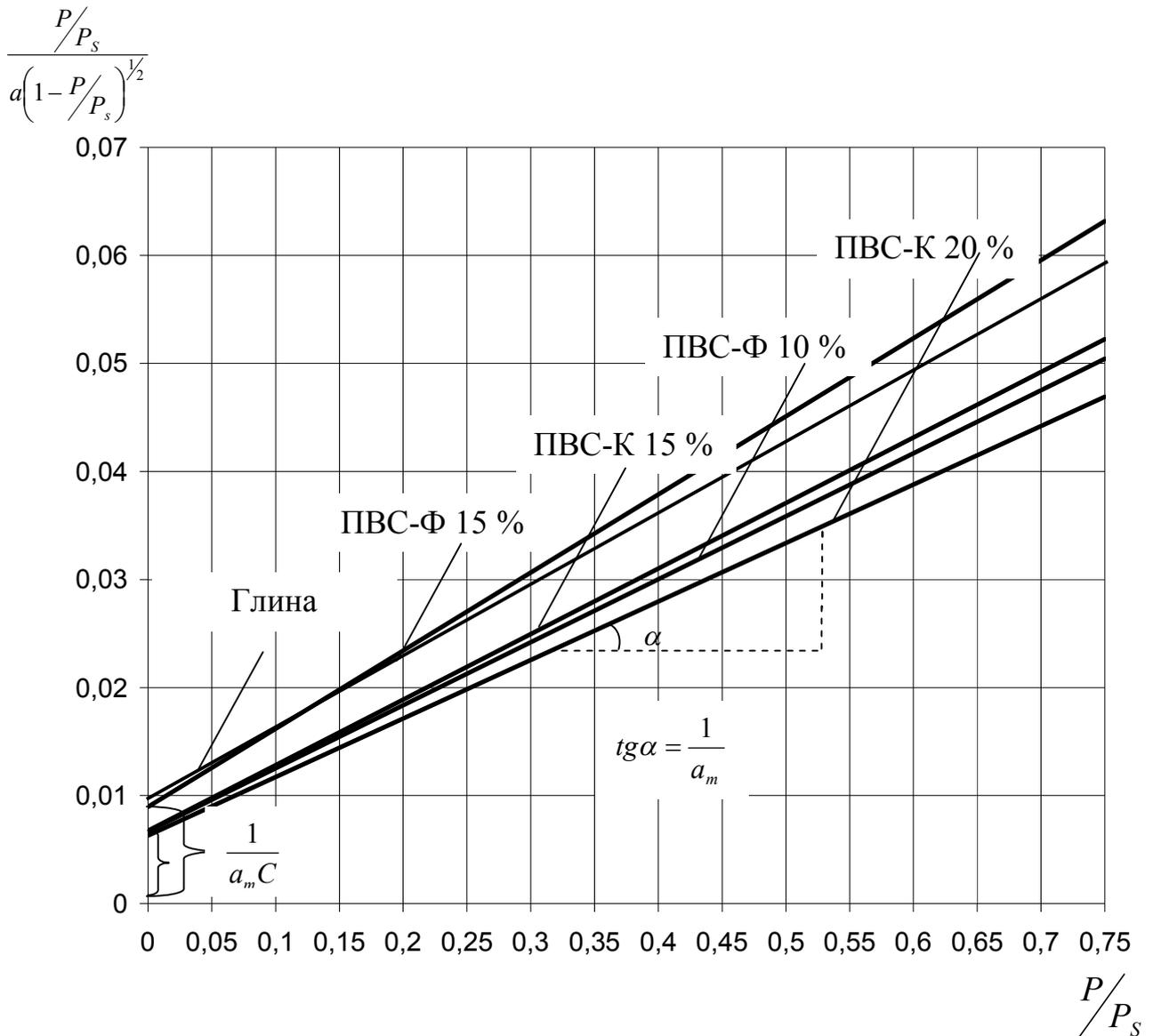


Рисунок 3.11 – Изотермы сорбции паров воды при 20 °С ГСМ-Г в линейной форме уравнения Арановича

На основании полученных значений a_m и C построены изотермы, которые с погрешностью не более 20 % (рисунок 3.12) описывают экспериментальные данные для силикагелевых сорбентов со связующими ПВС-К и ПВС-Ф в соотношениях, указанных в таблице 3.3. Причем погрешность уменьшается с увеличением относительной влажности. При $P/P_s=0,75$ она приближается к 1 %.

Также на рисунке 3.12 изображена изотерма сорбции паров воды промышленным гранулированным силикагелевым сорбентом с глинистым связующим.

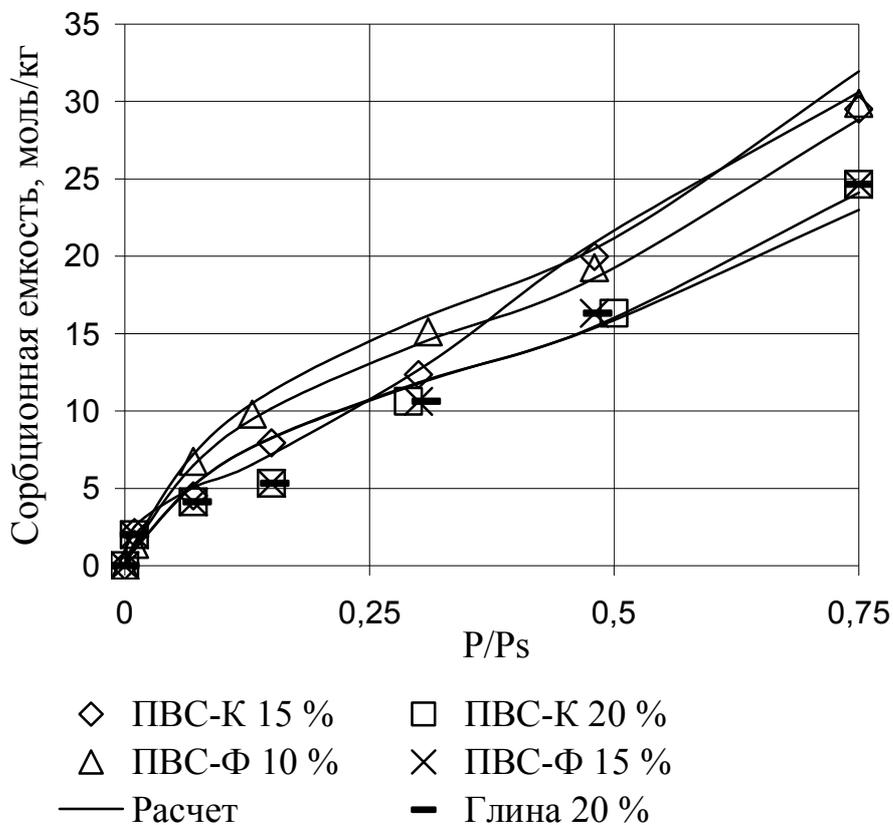


Рисунок 3.12 – Изотермы сорбции паров воды при 20 °С ГСМ-Г

На основании графически полученных значений емкостей монослоя были найдены константы скорости адсорбции по уравнению (3.4) и значения удельных поверхностей исследуемых образцов по уравнению (3.2), в котором $\Gamma_\infty = a_m$, так как данные константы имеют одинаковый физический смысл.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{адс}}(1 - \theta), \quad (3.4)$$

где $\theta = a_t/a_m$;

a_t - сорбционная емкость, моль/кг, за время t , мин;

$k_{\text{адс}}$ - константа скорости адсорбции, мин⁻¹.

Уравнение (3.4) с погрешностью 10 % (рисунок 3.13) описывает экспериментальные данные кинетических исследований для силикагелевых сорбентов с различным соотношением связующих ПВС-К и ПВС-Ф и глинистым связующим.

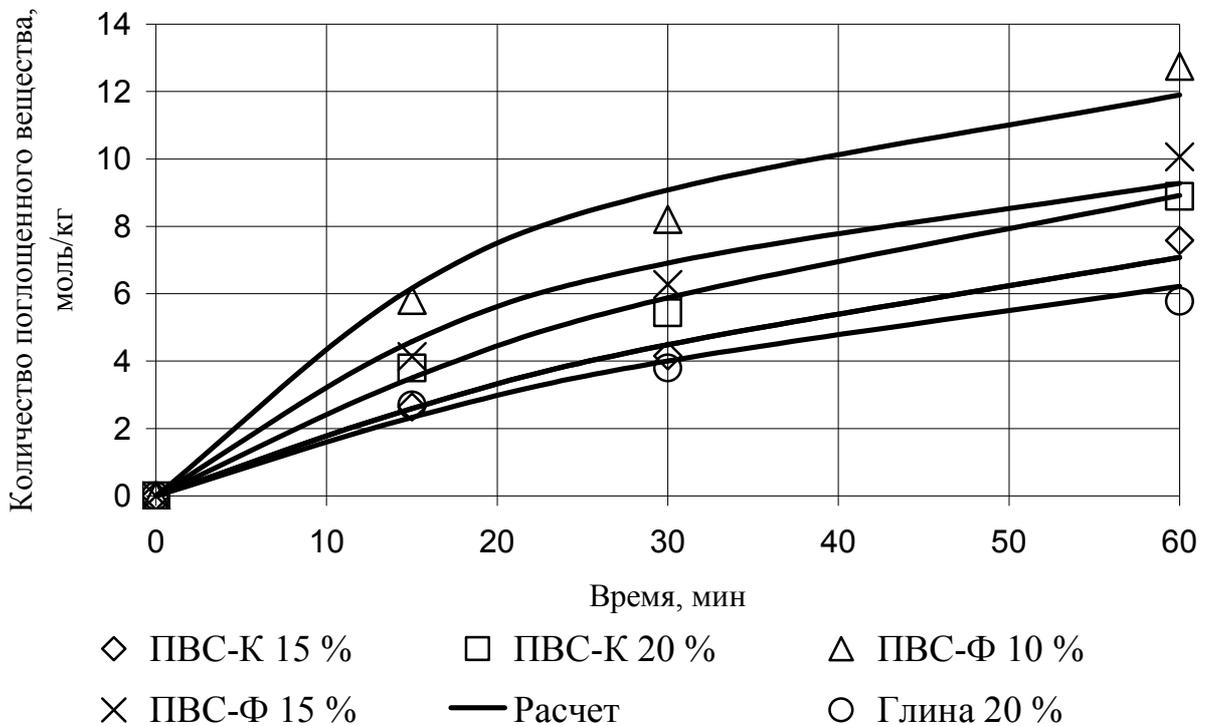


Рисунок 3.13 – Кинетика сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$ ГСМ-Г

Полученные значения сорбционных и кинетических характеристик силикагелевых сорбентов с исследуемыми связующими в соотношениях, указанных в таблице 3.3, и промышленно выпускаемого силикагелевого сорбента с глинистым связующим, используемого нами для сравнения, сведены в таблицу 3.4.

Таблица 3.4 – Сорбционно-кинетические константы силикагелевых сорбентов

Связующее	Количество связующего (по сухому остатку), %	Константа адсорбционного равновесия, C	Емкость монослоя, a_m , моль/кг	Константа скорости адсорбции, $k_{адс}$, мин ⁻¹
ПВС-К	15	8,57	16,67	0,0123
	20	8,60	18,45	0,0156
ПВС-Ф	10	8,66	17,24	0,0371
	15	7,89	14,09	0,0321
Глина	20	7,93	14,01	0,0133

Характер полученных изотерм сорбции паров воды исследуемыми образцами и, как следствие, представленные в таблицы 3.4 значения констант адсорбционного равновесия свидетельствуют, что по классификации БДДТ данные изотермы относятся ко II типу ($2 < C < 10$). Это указывает на присутствие наряду с макропорами существенного объема микропор. А незначительный начальный подъем кривых изотерм обязан полимолекулярной адсорбции адсорбентов переходного типа, каким и является мелкопористый силикагель [23]. Следовательно, можно говорить о достоверности полученных значений сорбционных констант и правильном выборе уравнения для их расчета.

Для выбора оптимального соотношения сорбента и связующего в составе конечного продукта произведено сравнение значений емкостей монослоя и констант скорости адсорбции. Из таблицы 3.4 следует, что, при увеличении количества связующего ПВС-К от 15 до 20 %, емкость монослоя силикагелевого сорбента по парам воды увеличивается на 9 %. Для сорбента со связующим ПВС-Ф характерен обратный эффект. То есть значение емкости монослоя увеличивается на 18 %, при уменьшении его содержания в сорбенте от 15 до 10 %.

Представленные закономерности подтверждаются значениями констант скорости адсорбции, разница между которыми, для ПВС-К равна 22 %. Скорость

же сорбции для сорбентов со связующим ПВС-Ф при уменьшении его количества от 15 до 10 % возрастает на 14 %.

Причем необходимо отметить, что значение емкости монослоя для лучшего образца со связующим ПВС-К на 7 % выше, чем для лучшего образца со связующим ПВС-Ф. Но скорость сорбции выше при применении связующего ПВС-Ф, чем ПВС-К, о чем свидетельствуют значения констант и кинетические кривые (рисунок 3.13).

С уверенностью можно предположить, что полученные значения сорбционных и кинетических констант напрямую зависят не только от природы компонентов использованных связующих, но и от их структуры. Пористая структура твердой пленки связующего ПВС-К (рисунок 3.4) позволяет получать сорбенты с более высокими значениями емкости монослоя. А присутствие в связующем частиц фторопласта позволяет получать сорбенты с более доступными каналами для сорбции молекул воды и, как следствие, обладающих более высокими значениями кинетических характеристик.

На основании вышеизложенного, для дальнейшего исследования принимаем образцы сорбента, полученного при использовании мелкодисперстного силикагеля ШСМГ со средним размером частиц 20 мкм, измельченного на шаровой мельнице и с содержанием связующего:

- ПВС-К – 20 %;
- ПВС-Ф – 10 %.

Сравнение значений сорбционных и кинетических констант силикагелевых сорбентов со связующими ПВС-К в количестве 20 % и ПВС-Ф в количестве 10 %, обладающими собственной сорбционной емкостью, и силикагелевых сорбентов с инертным глинистым связующим выявило преимущество исследуемых образцов по сорбционной способности в среднем на 20 %, по кинетике сорбции – на 40 %.

3.5 Динамические, механические и физико-химические свойства гранулированных гибридных сорбирующих материалов

Исследования физико-химических свойств ГСМ-Г проводились методами СЭМ, РСА, ИК-спектроскопии и ЯМР.

Электронные микроснимки (ЭМС), полученные методом СЭМ, образцов ГСМ-Г со связующими ПВС-К и ПВС-Ф представлены на рисунке 3.14.

Разрешение, с которым сделаны ЭМС, не позволяет судить о наличии или отсутствии химической связи между связующими и сорбентом. Снимки, на которых представлены сколы гранул ГСМ-Г, позволяют увидеть слоистое «чешуйчатое» строение гранулы.

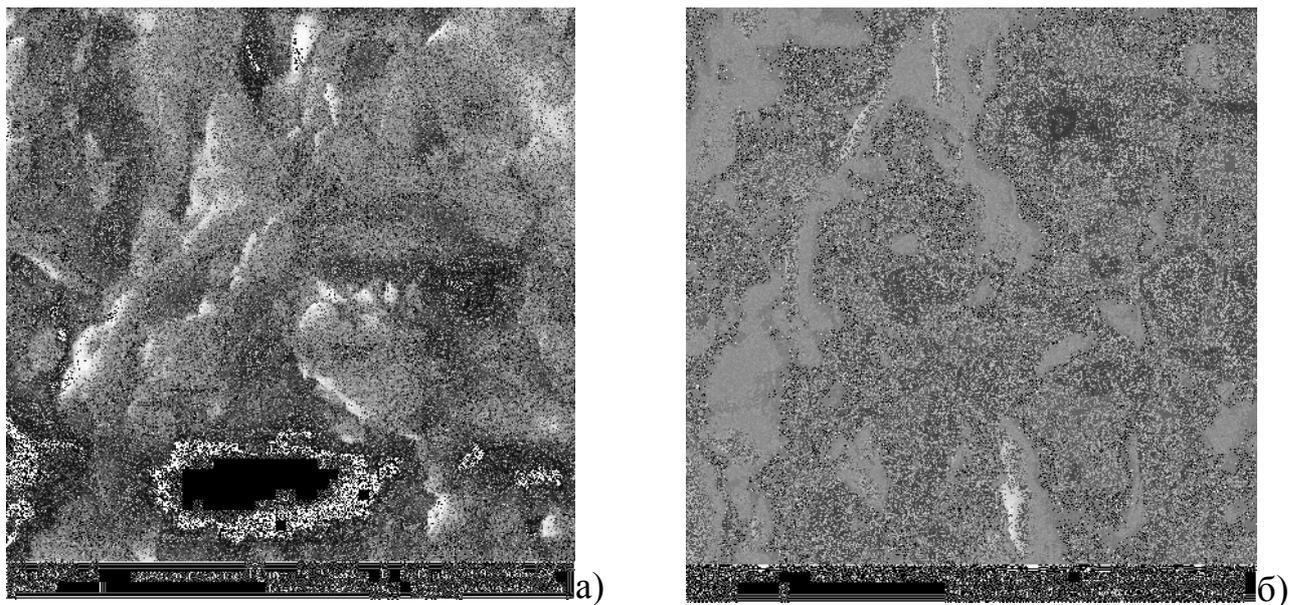


Рисунок 3.14 - ЭМС силикагелевых ГСМ-Г со связующим ПВС-К (а) и ПВС-Ф (б)

Как показано в работах [146, 156], в процессе синтеза силикагеля со связующим ПВС-К, по всей вероятности, происходит образование химической связи за счет взаимодействия оставшихся свободных после получения связующего ОН- групп кремнезоля и ПВС с поверхностными ОН- группами силикагеля. Наличие

химической связи приводит к упрочнению готового сорбента по сравнению с сорбентом, содержащим глинистое связующее более чем в 1,5 раза.

Для детального исследования структуры силикагелевых сорбентов со связующим ПВС-Ф были применены методы РСА (рисунок 3.15) и ИК-спектроскопии (рисунок 3.16).

РСА свидетельствует о рентгеноаморфности исследуемых образцов. Но полученные методом ИК-спектроскопии экспериментальные данные выявили неожиданный эффект. Анализу были подвергнуты компоненты связующего ПВС-Ф – ПВС и фторопласт, а также образцы гранул до и после термообработки.

ИК-спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре «Perkin-Elmer 599» от 4000 до 200 см^{-1} . Образцы готовились в виде пленок или суспензий в вазелиновом масле. ИК-спектр поглощения ПВС (рисунок 3.16, а, б) совершенно определенно указывает на присутствие гидроксильных групп, судя по интенсивной широкой полосе в районе 3450-2750 см^{-1} . А полоса с максимумом 1088 см^{-1} соответствует колебаниям атомов связи С-О.

ИК-спектр поглощения фторопласта (поливинилидентофторида Ф-42) (рисунок 3.16, в) указывает на наличие сильной полосы поглощения с максимумом 1190 см^{-1} , что бесспорно отвечает за колебания атомов связи С-Ф группы CF_2 . Узкая полоса с максимумом 1400 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям атомов группы CH_3 . Что касается двух интенсивных полос с максимумами 895 и 810 см^{-1} , то они отвечают за деформационные колебания атомов CH_2 групп, которые характерны для поливинилидентофторида.

ИК- спектры поглощения гранул до и после термообработки представлены на рисунке 3.16, г-ж. Что характерно, спектры обоих образцов, приготовленных в виде суспензии с вазелиновым маслом, идентичны. Они имеют широкую полосу поглощения в районе 3600 -2500 см^{-1} и одиночную с максимумом 1650 см^{-1} отвечающие валентным и деформационным колебаниям H_2O . Неожиданным оказалось присутствие в обоих спектрах широкой диффузной полосы поглощения в области длин волн от 1300 см^{-1} до 800 см^{-1} с максимумом 1050 см^{-1} .

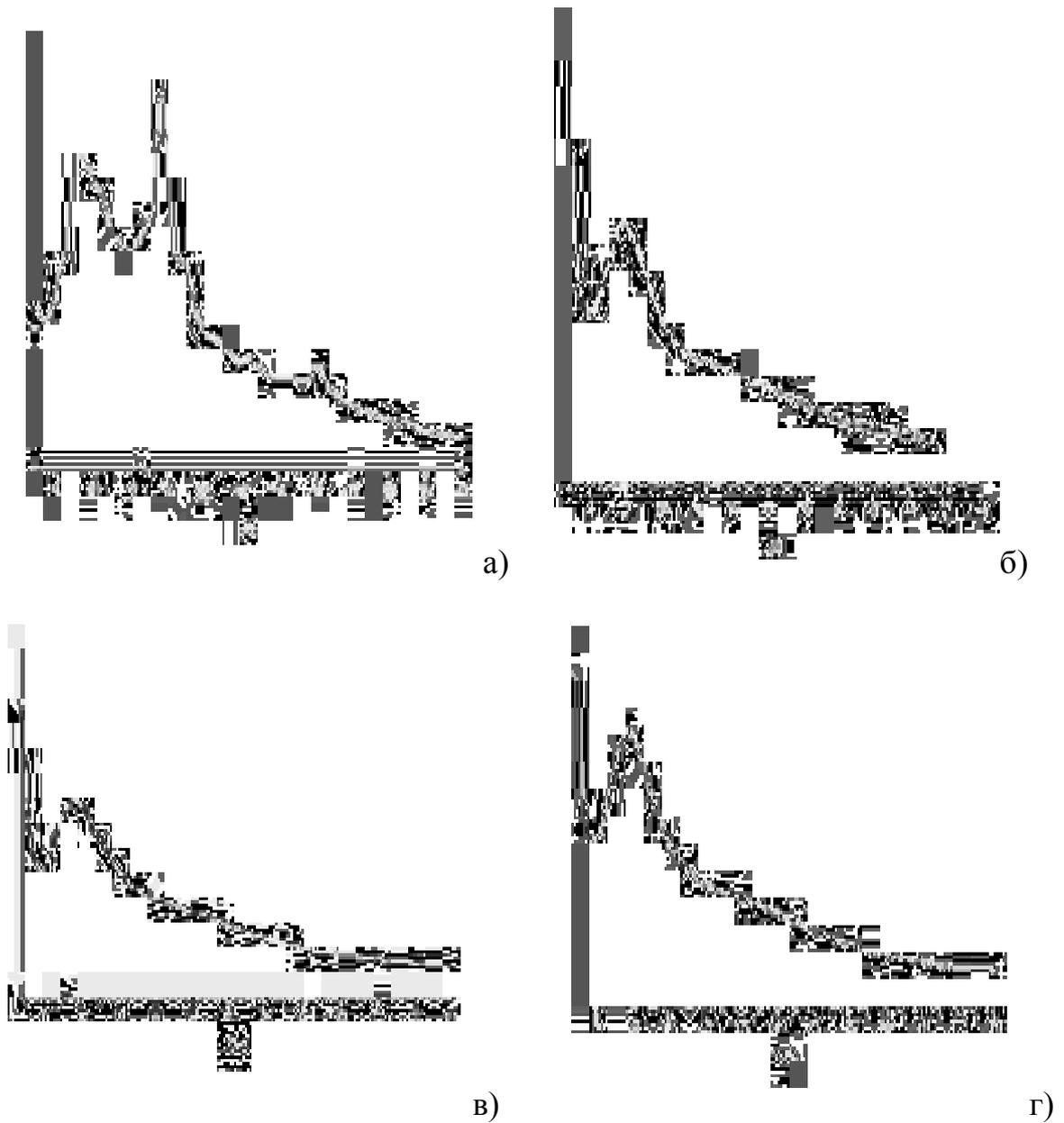


Рисунок 3.15 – Дифрактограммы компонентов силикагелевого сорбента со связующим ПВС-Ф и сорбента до и после термообработки:

а) связующее ПВС-Ф; б) порошок силикагеля ШСМГ; в) силикагелевый сорбент со связующим ПВС-Ф до термообработки; г) силикагелевый сорбент со связующим ПВС-Ф после термообработки.

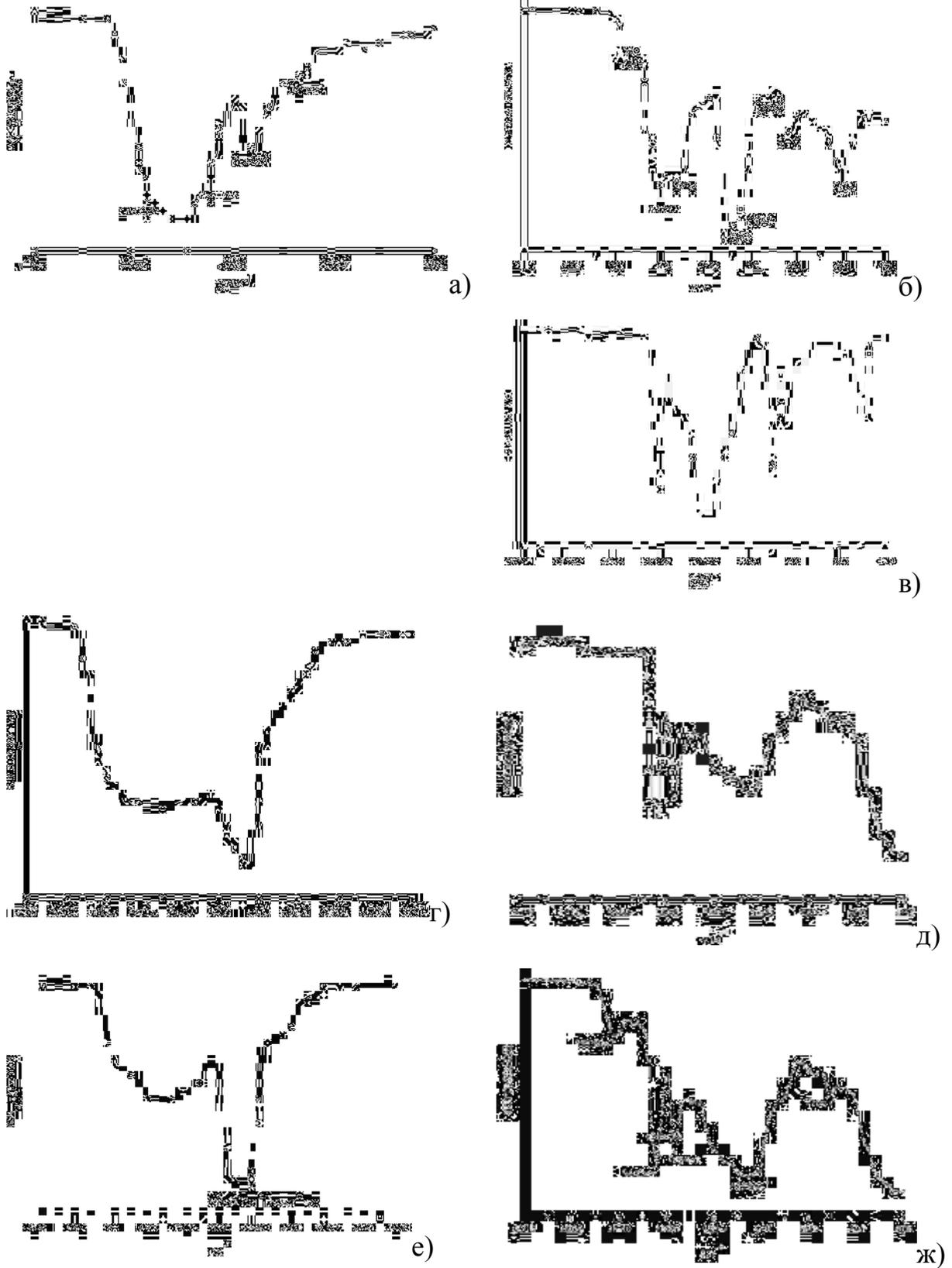


Рисунок 3.16 - ИК-спектры поглощения компонентов связующего ПВС-Ф и образцов гранул до и после термообработки:

а), б) ПВС; в) фторопласт; г), д) – гранулы до термообработки; е), ж) – гранулы после термообработки.

Такая особенность спектра не позволяет детально идентифицировать структурные превращения в данных образцах, но с уверенностью позволяет предположить присутствие химических связей составляющих гранулы веществ с близкими по величинам энергетическими параметрами.

Таким образом, исходя из результатов рентгеновских исследований и анализа ИК-спектров поглощения, с большой вероятностью можно утверждать, что в конечном продукте все химические и структурные превращения происходят на стадии смешения исходных компонентов. Процесс последующей термообработки не изменяет молекулярную структуру конечного продукта [146].

Представленные выше исследования сорбционных и кинетических характеристик ГСМ-Г были подтверждены данными ядерной магнитной релаксации молекул воды и бензола, адсорбированных в испытуемых сорбентах. Данные испытания позволили проанализировать полное распределение времен спин-спиновой релаксации в адсорбционных системах.

Многокомпонентность ССИ и спадов эхо определяется вкладами протонов связующих, главным образом ПВС, а также протонами молекул воды или бензола, адсорбированных в порах разных размеров.

Согласно данным о распределении времен релаксации адсорбированных молекул воды и бензола образец со связующим ПВС-К характеризуется бимодальным распределением пор. Размер наибольших пор данного сорбента, заполненных водой или бензолом, составляет 3 нм, что согласуется с данными адсорбции (2.7 нм) [140].

В сорбенте же со связующим ПВС-Ф, молекулы воды распределены помимо наименьших пор, в порах с размерами 0,6 и 16 нм, тогда как молекулы бензола заполняют поры больших размеров: 6 и 31 нм. Различие между оценками размеров пор образца со связующим ПВС-Ф, проведенными из данных для воды и бензола, обусловлено возможно различным распределением молекул воды и бензола по поровому пространству сорбента.

Таким образом, по результатам измерений ядерной магнитной релаксации, адсорбционные свойства и пористая структура исследуемых образцов определяются соответствующими свойствами компонентов связующих.

Статические сорбционные и кинетические характеристики исследуемых сорбентов были детально изучены на стадии разработки процесса получения ГСМ-Г. В СЖО гранулированные осушители используются, как правило, в виде работающего слоя в составе какого-либо изделия (адсорбера) при пропускании через это изделие влажного воздуха. Следовательно, необходимо изучение динамических характеристик исследуемых образцов.

Динамическую активность гранул определяли при следующих условиях:

- высота слоя сорбента $L = 10$ см;
- площадь поперечного сечения динамической трубки $S = 8,19$ см²;
- удельный объемный расход воздуха $v = 0,5$ дм³/мин·см²;
- расход воздуха $V = vS_{mp} = 0,5 \cdot 8,19 = 4$ дм³/мин;
- исходная влажность воздуха $y_0 = (10 \pm 1)$ мг/дм³.

Полученные значения динамической активности, времени защитного действия, а также механической прочности на раздавливание, вибропрочности и водостойкости ГСМ-Г представлены в таблице 3.5.

Для сравнения в таблице 3.5 представлены значения динамических и прочностных показателей, а также водостойкость силикагелевых гранулированных сорбентов с глинистым связующим.

Из таблицы 3.5 видно, что полученные образцы обеспечивают осушку воздуха до температуры точки росы $-62 \div -63$ °С, имеют высокую динамическую активность при проскоковой концентрации точки росы -50 °С и полную динамическую активность.

При сравнении полученных значений динамических характеристик силикагелевых сорбентов с исследуемыми связующими с промышленным сорбентом с глинистым связующим можно сделать вывод, что при меньшем значении насыпной плотности исследуемых образцов по сравнению с промышленными в среднем

на 30 %, динамическая активность их как на единицу веса, так и на единицу объема выше, чем у промышленных аналогов с глиной в среднем на 40 %. Время защитного действия исследуемых образцов в условиях проведенных испытаний больше чем образца с глинистым связующим в 2 – 3 раза.

Таблица 3.5 - Динамическая активность, механическая прочность и водостойкость гранулированных сорбентов

Сорбционные, кинетические и физико-химические характеристики		Связующее в силикагелевом гранулированном сорбенте		
		ПВС-К	ПВС-Ф	глина
Насыпная плотность, г/см ³		0,59	0,60	0,84
Минимальная проскоковая концентрация	Температура точки росы, °С	-63	-62	-63
	мг/дм ³	0,007	0,009	0,007
Время защитного действия при минимальной проскоковой концентрации, мин		75	55	25
Динамическая активность до точки росы -50 °С	мг/г	71,8	64,4	24,6
	мг/см ³	42,4	27,8	20,6
Полная динамическая активность	мг/г	131,6	119,2	80,1
	мг/см ³	77,7	71,5	67,3
Механическая прочность, кг/гранулу		1,65	2,04	1,00
Вибропрочность, %		98,5	99,6	99,7
Водостойкость, %		99,9	99,9	95

Результаты экспериментов по исследованию прочностных свойств полученных образцов ГСМ-Г (таблица 3.5) показали, что использование гибридных связующих для получения гранулированных силикагелевых сорбентов позволяет повысить механическую прочность на раздавливание в 1,5 раза для гранул со связующим ПВС-К и в 2 раза – со связующим ПВС-Ф по сравнению с промышленным силикагелевым сорбентом с глинистым связующим [155].

Исследования гранул на вибропрочность и водостойкость показали, что использование для синтеза силикагелевых сорбентов исследуемых связующих не снижает данных показателей по сравнению с промышленным аналогом с глиной.

Значения показателей вибропрочности и водостойкость для каждого образца около 99 %.

Процессы длительной эксплуатации регенерируемых сорбентов ставят при разработке вопрос о сохранности механической прочности в течение всего «жизненного цикла», включающего:

- хранение, в процессе которого герметично закрытый продукт под воздействием температуры окружающей среды может претерпевать изменения, связанные с процессом «старения» введенных в его состав полимеров;

- эксплуатация сорбента, связанная, во-первых с адсорбцией на его поверхности воды и возможным появлением капельной влаги, и соответственно явления «набухания» полимера; во-вторых с регенерацией сорбента, которая сопровождается циклическим нагревом материала, что может также способствовать его «старению».

Для оценки прогнозируемых процессов «старения» исследуемых образцов были проведены их испытания по методу «ускоренного хранения». Методика испытаний изложена в главе 2, подраздел 2.2.16.

Адсорбционная активность образцов на основе силикагеля на протяжении 100 циклов испытания для прогнозирования стабильности при циклическом воздействии высокой температуры и паров воды осталась неизменной.

Механическая прочность образцов на основе силикагеля в процессе определения их стабильности представлена на рисунке 3.17.

Для сравнения на этом же графике представлена механическая прочность имеющегося силикагелевого сорбента с глиной. Также на рисунке 3.17 пунктирной линией отмечена принятая нами минимально допустимая механическая прочность (0,5 кг/гранулу) для зерновых и гранулированных продуктов [157].

На основании методики, изложенной в [135], полученные в ходе этого эксперимента данные были использованы для оценки сроков сохраняемости сорбентов в упаковке при температуре окружающей среды – $40 \div + 50$ °С.

Проведенные расчеты подтвердили, что образцы на основе силикагеля со связующим ПВС-К сохранили свою механическую прочность после 100 циклов

эксперимента, что соответствует 2400 часам работы или 10 годам хранения сорбента. Механическая прочность образцов со связующим ПВС-Ф после 100 циклов несколько снизилась. Снижение прочностных показателей данных образцов до прочности сорбента с глиной выявлено после 80 циклов испытания (1920 часов работы или 8 лет хранения сорбента). Следует отметить, что механическая прочность образцов на основе силикагеля со связующим ПВС-Ф после 100 циклов испытания выше принятого нами значения минимума прочности (0,5 кг/гранулу) для зеренных и гранулированных продуктов.

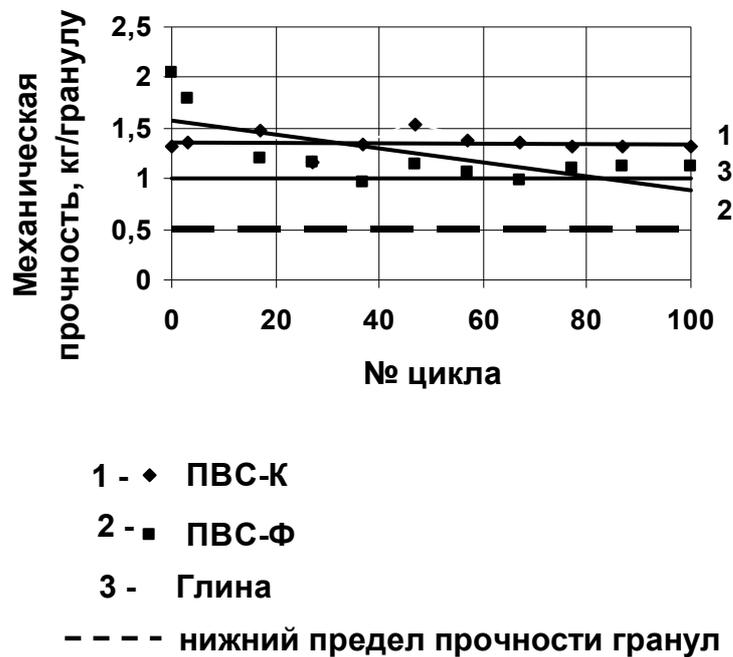


Рисунок 3.17 – Механическая прочность ГСМ-Г на основе силикагеля при циклическом взаимодействии высокой температуры и паров воды

В динамических условиях процесс массопередачи идет в некоторой ограниченной по длине L_0 области адсорбционного аппарата, которая передвигается по слою сорбента с постоянной скоростью U и которую называют стационарным фронтом адсорбции, зоной массопередачи или слоем, который действует (рисунок 3.18). Такой режим работы адсорбционного аппарата носит название режима параллельного переноса фронта адсорбции, а названные параметры (L_0 и U) и объемный коэффициент массопередачи сорбента являются основными характери-

стиками процесса, служащими основой для проектирования адсорбционного аппарата с заданной производительностью.

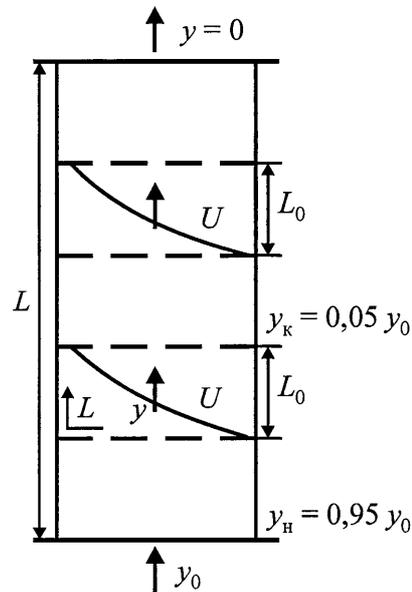


Рисунок 3.18 – Схема процесса массопередачи в адсорбционном аппарате

На рисунке 3.18 кривая $y = f(L)$ - фронт адсорбции; границы зоны массопередачи охватывают 90 % изменения концентрации газа (от $y_k = 0,05 y_0$ до $y_n = 0,95 y_0$). Такой сдвиг границ фронта массопередачи допускается для удобства расчета. Также данное допущение обусловлено тем, что формирование фронта адсорбции происходит не мгновенно [23, 24, 154].

Объемный коэффициент массопередачи K_{yV} , кг/(м³·с) в твердой фазе может быть определен по уравнению [154]

$$K_{yV} = \frac{G}{SL_0} n_{0y}, \quad (3.5)$$

где G – массовый расход воздуха, кг/с;

n_{0y} - общее число единиц переноса.

Массовый расход воздуха рассчитывается по формуле

$$G = \rho_t V, \quad (3.6)$$

где ρ_t – плотность воздуха при температуре адсорбции, кг/м³.

Длина зоны массопередачи может быть определена по формуле

$$L_0 = \frac{L(\tau^* - \tau_{np})}{\tau^* - (\tau^* - \tau_{np})(1-f)}, \quad (3.7)$$

где τ^* - время, после которого за слоем адсорбента появится нижняя граница фронта адсорбции ($y_n=0,95y_0$), мин;

τ_{np} - время проскока, по истечении которого за слоем адсорбента обнаруживается концентрация адсорбтива, соответствующая верхней границе фронта адсорбции ($y_k=0,05y_0$), мин;

f - фактор симметричности выходной кривой.

Для нахождения неизвестных величин уравнения (3.7) были построены выходные кривые адсорбции паров воды исследуемыми сорбентами (рисунок 3.19).

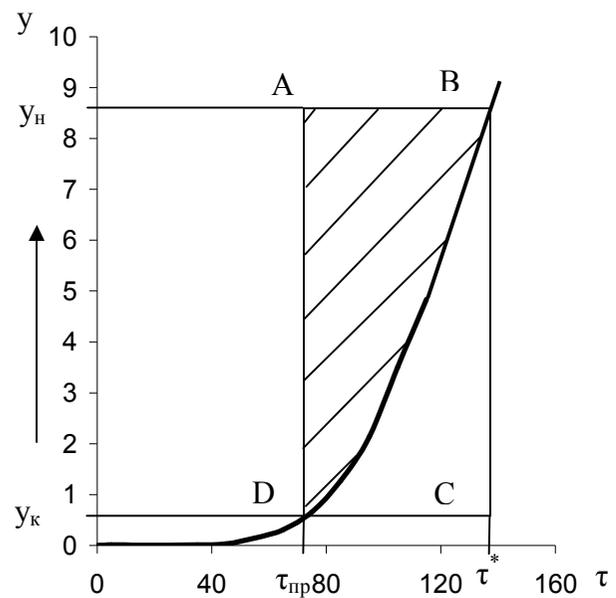
Фактор симметричности f был найден как отношение площади заштрихованного участка ABD к площади прямоугольника ABCD (рисунок 3.19).

Общее число единиц переноса со стороны газовой фазы было найдено методом графического интегрирования по x -диаграмме (рисунок 3.20), которая характеризует для системы водяной пар – исследуемый адсорбент зависимость концентрации водяного пара в твердой фазе от концентрации водяного пара в газовой фазе, то есть фазовое равновесие. Построение линий равновесия x -диаграмм проводили на основании ранее представленных изотерм соответствующих сорбентов (рисунок 3.12), где x – это влажность воздуха в абсолютных единицах, а y – соответствующая данной влажности полная сорбционная емкость силикагелевого сорбента с одним из исследуемых связующих (рисунок 3.12). Абсолютное значение влажности воздуха, соответствующее определенному значению P/P_s (рисунок 3.12), было получено по формуле [86]

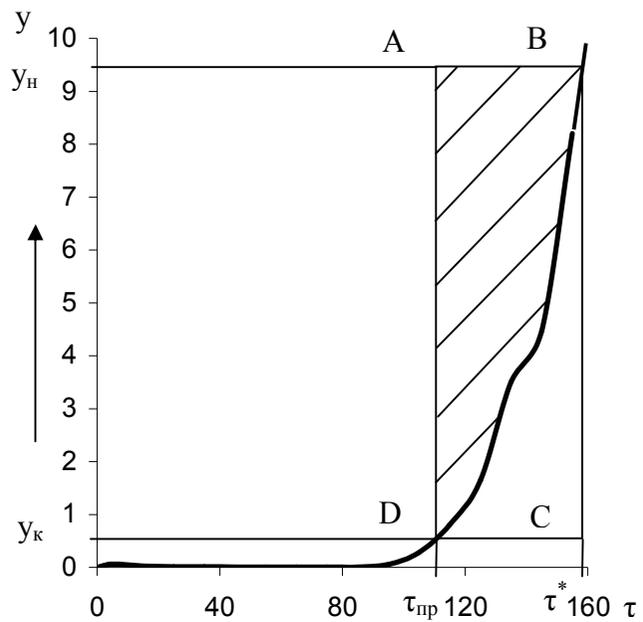
$$x = \frac{1,058P}{(1+0.00367t)}, \quad (3.8)$$

где x – абсолютная влажность при температуре воздуха ($t, ^\circ\text{C}$), г/м³;

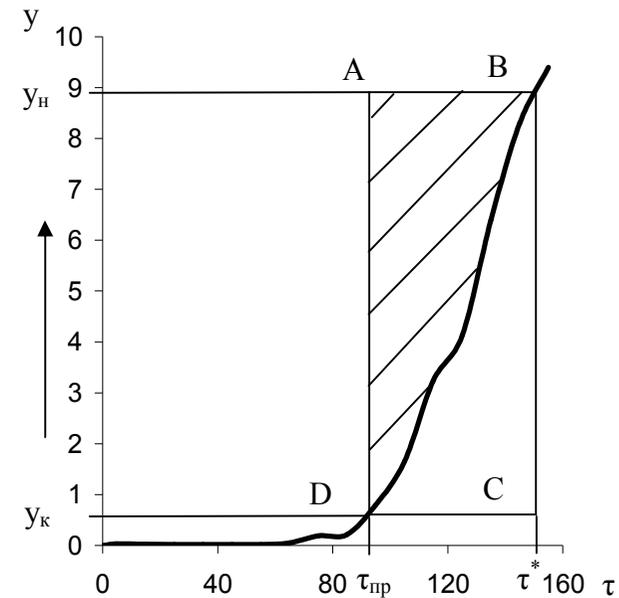
P – давление паров воды, соответствующее определенному P/P_s , при температуре воздуха ($t, ^\circ\text{C}$), мм рт. ст.



a)



б)



в)

Рисунок 3.19 – Выходные кривые динамики адсорбции паров воды гранулированными силикагелевыми сорбентами с глинистым связующим (а), со связующим ПВС-К (б) и ПВС-Ф (в)

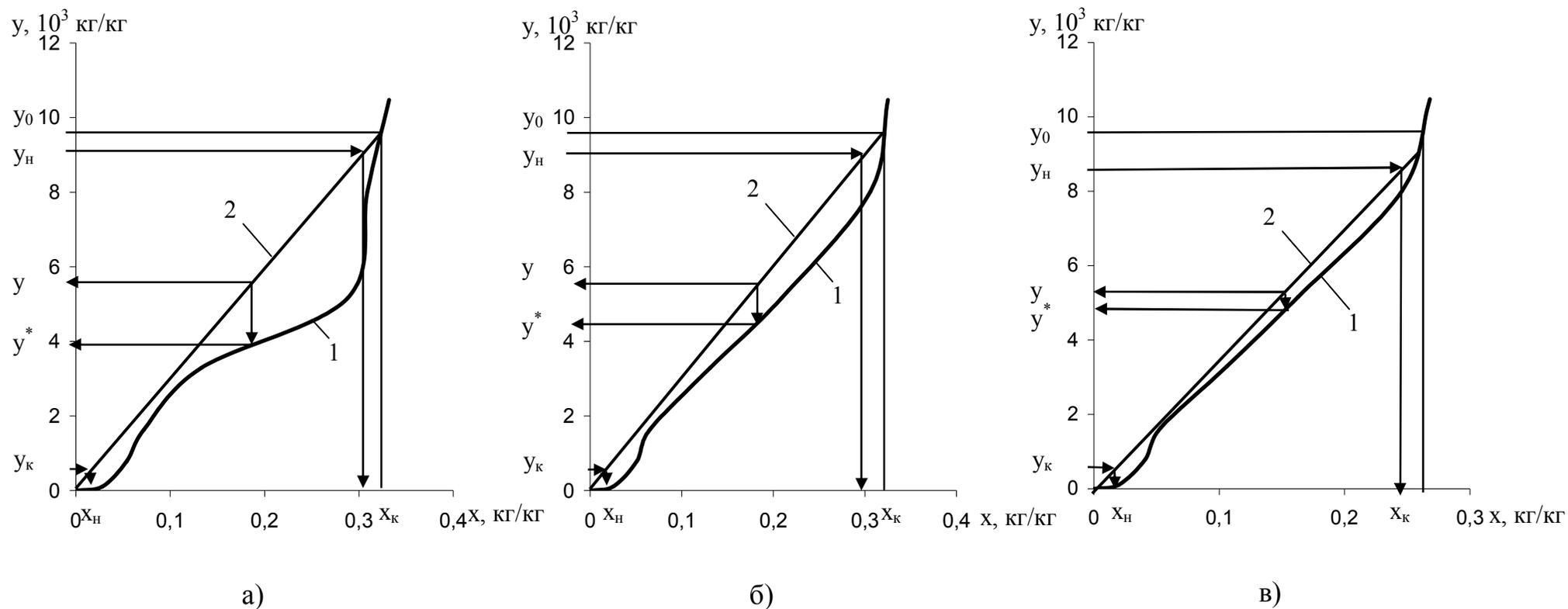


Рисунок 3.20 – x - y -диаграмма фазового равновесия системы водяной пар – силикагелевый сорбент со связующим ПВС-К (а), ПВС-Ф (б) и глиной (в):

1 – линия равновесия; 2 – линия равных концентраций.

Для построения на x -диаграмме линии равных концентраций на линии равновесия была отложена точка, соответствующая значению исходной влажности воздуха динамических испытаний ($y_0 = (10 \pm 1) \text{ мг/дм}^3$), от которой в свою очередь отложена прямая, соединяющая полученную точку с началом координат.

Далее аналогично на линии равновесия были отложены отзначения $y_k = 0,05y_0$ и $y_n = 0,95y_0$, а также несколько промежуточных значений концентраций паров воды.

Проецируя полученные точки на линию равных концентраций, получаем соответствующие значения y_0^*, y_k^*, y_n^* и т.д., на основании которых находим $\Delta y = y - y^*$.

Исходные данные для графического интегрирования, полученные по x -диаграммам (рисунок 3.20), представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Исходные данные для графического интегрирования

Наименование связующего в силикагелевом сорбенте	y	y^*	$y - y^*$	$\frac{1}{y - y^*}$
ПВС-К	0,5	0,01	0,49	2,0
	2,8	2,30	0,50	2,0
	4,8	3,60	1,20	0,8
	6,8	4,30	2,50	0,4
	9,4	6,40	3,00	0,3
ПВС-Ф	0,47	0,01	0,46	2,2
	2,80	2,40	0,40	2,5
	4,80	4,10	0,70	1,4
	6,80	5,80	1,0	1,0
	8,93	7,90	1,03	1,0
Глина	0,46	0,01	0,45	2,2
	2,40	2,10	0,30	3,3
	4,40	3,80	0,60	1,7
	6,40	5,70	0,70	1,4
	8,74	8,10	0,64	1,6

Общее число единиц:

$$n_{0y} = \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*} = S', \quad (3.9)$$

где S' - площадь, ограниченная крайними ординатами y_n и y_k и полученной кривой графика в координатах $y - \frac{1}{y - y^*}$ согласно данных таблицы 3.6 (рисунок 3.21).

Скорость прохождения фронта адсорбции по слою сорбента (U , кг/(м²·с)) прямо пропорциональна объемному коэффициенту массопередачи сорбента, длине зоны массопередачи и обратно пропорциональна общему числу единиц переноса по газовой фазе [24]. Ее значение может быть найдено по формуле

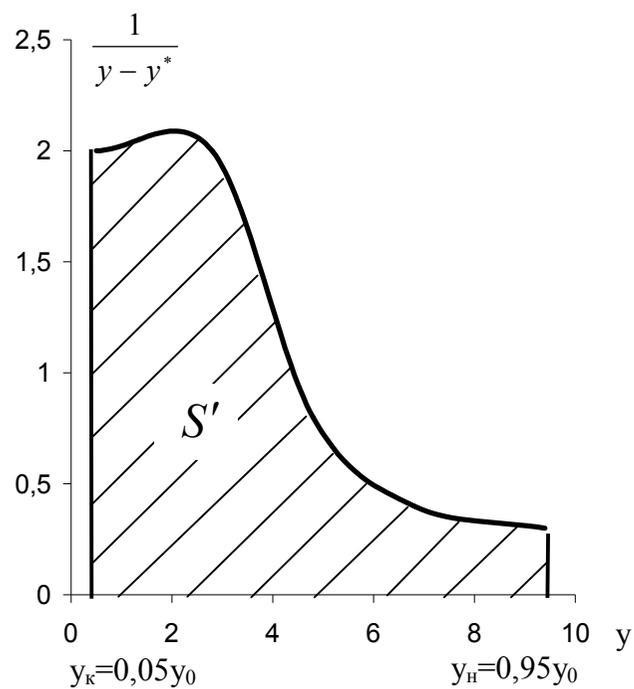
$$U = K_{yV} \frac{L_0}{n_{0y}}. \quad (3.10)$$

Полученные значения длины зоны массопередачи, скорости прохождения фронта адсорбции по слою сорбента и объемного коэффициента массопередачи гранулированных сорбентов представлены в таблице 3.7

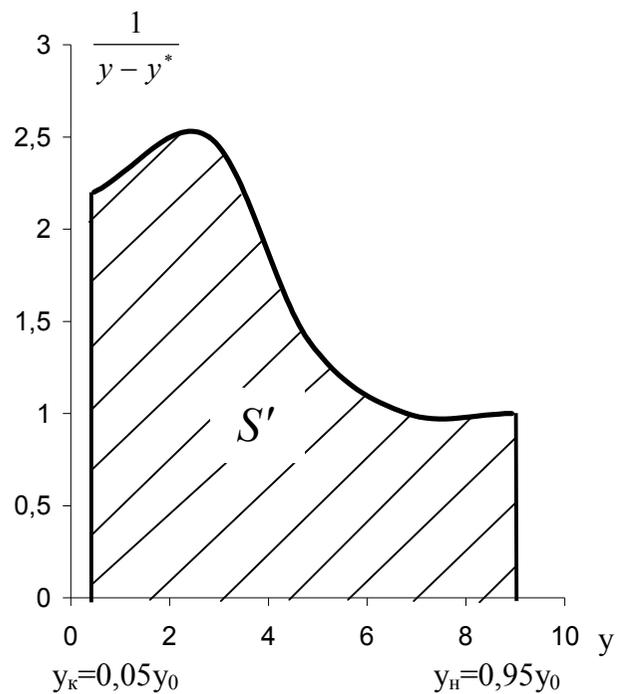
Таблица 3.7 – Длина зоны массопередачи, скорость прохождения фронта адсорбции по слою сорбента и объемный коэффициент массопередачи гранулированных сорбентов

Массопереносные характеристики	Связующее в силикагелевом гранулированном сорбенте		
	ПВС-К	ПВС-Ф	глина
Длина зоны массопередачи, м	0,03	0,05	0,07
Скорость прохождения фронта адсорбции по слою сорбента, кг/(м ² ·с)	0,0977	0,0980	0,0975
Объемный коэффициент массопередачи, кг/(м ³ ·с)	32,6	29,4	23,7

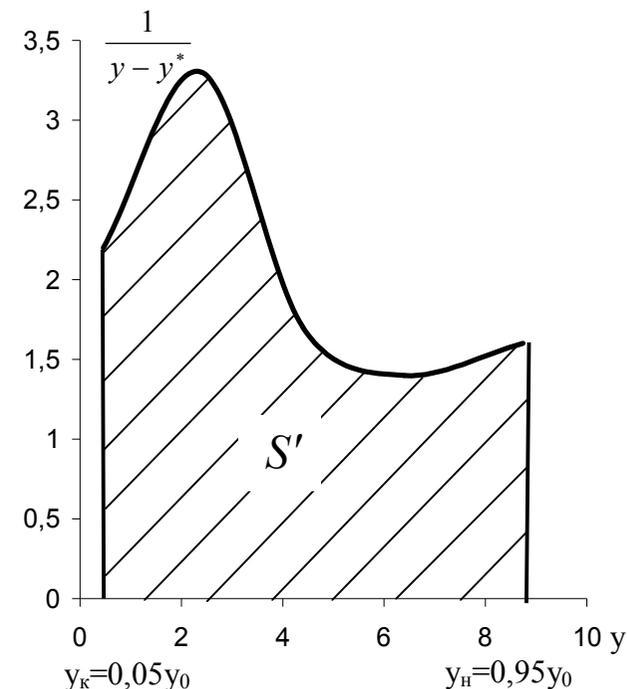
Согласно таблицы 3.7, при меньшем в 1,5 – 2 раза значении длины зоны массопередачи и практически равной скорости прохождения фронта адсорбции по этой зоне, значение коэффициента массопередачи, характеризующего количество сорбированной влаги на единицу объема осушителя в единицу времени, у исследуемых образцов превышает на 20 – 30 % значение коэффициента массопередачи промышленно выпускаемого гранулированного силикагелевого сорбента с традиционным глинистым связующим.



a)



б)



в)

Рисунок 3.21 – Определение числа единиц переноса графическим интегрированием для динамической сорбции паров воды гранулированными силикагелевыми сорбентами со связующими ПВС-К (а), ПВС-Ф (б) и глины (в)

Результаты исследований позволяют сделать рекомендации по использованию разработанных сорбентов в составе прямоточного вертикального адсорбера (рисунок 3.22), проектирование которого возможно на основании полученных значений основных характеристик процесса массопередачи с помощью выбранной методики для расчета.

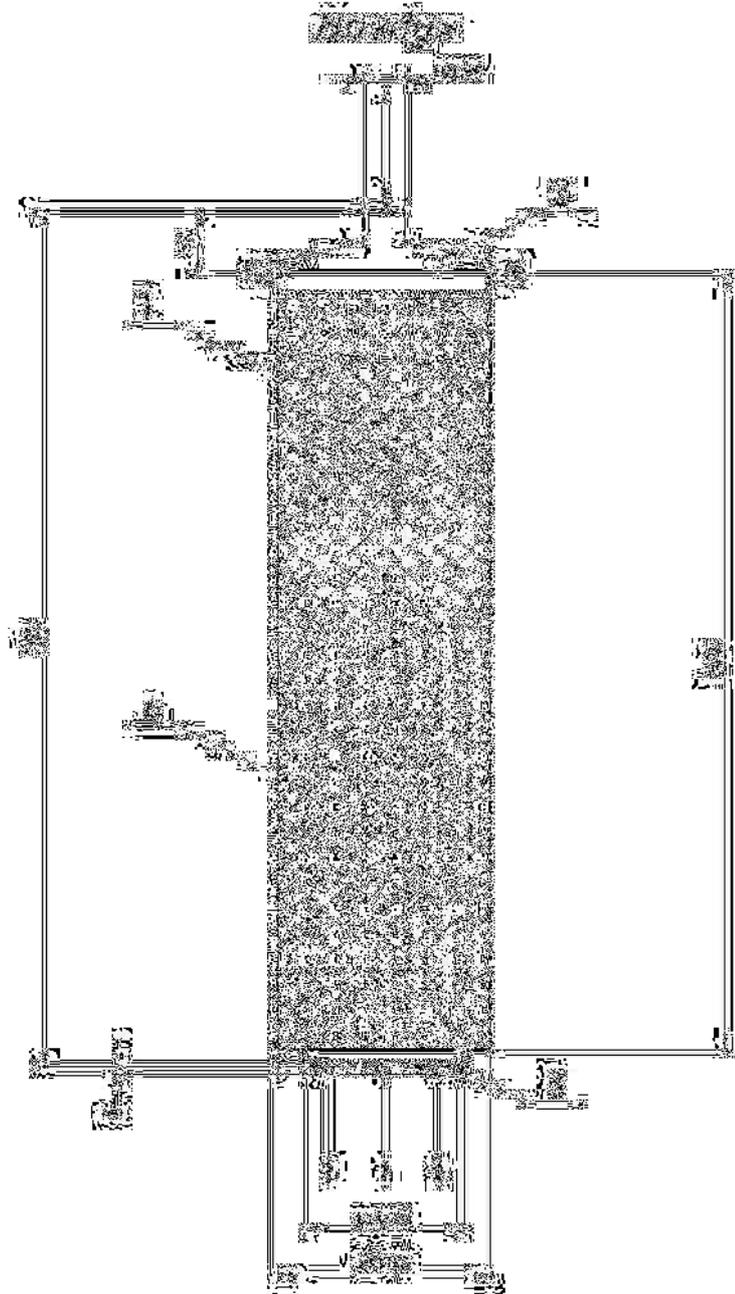


Рисунок 3.22 – Прямоточный вертикальный адсорбер, рекомендованный для использования ГСМ-Г:

1 – корпус; 2 – крышка; 3 – днище; 4 – гранулированный сорбент

Глава 4 Процессы сорбционной осушки воздуха листовыми гибридными сорбирующими материалами

4.1 Разработка процесса получения, кинетические и сорбционные свойства гигроскопического наполнителя

На основании литературно-патентного обзора в качестве гигроскопического наполнителя для листового гибридного сорбирующего материала, обладающего высокой сорбционной активностью на единицу веса и не меняющего своего агрегатного состояния, был выбран полиакрилат калия - сополимер, полученный из акриловой кислоты. ПАК получали путем водоземulsionной полимеризации и переводили в солевую форму, по карбоксильным группам, обрабатывая водным раствором гидроксида щелочного металла [158-160]



Для этого готовили водный раствор гидроксида калия определенной концентрации (таблица 4.1). Затем раствор в определенном соотношении смешивали с акриловой кислотой и термообработывали для полимеризации полученной смеси при температуре $(150 \pm 10) ^\circ\text{C}$ до приобретения образцами твердой монолитной структуры.

Выбора соотношения реагентов и концентрации водного раствора гидроксида калия проводился на основании значений констант фазового равновесия, полученных в процессе исследований сорбции паров воды образцами ПАК в виде тонких пленок. Концентрация гидроксида калия и соотношение реагентов в образцах варьировались в соответствии с таблицей 4.1.

Таблица 4.1 – Константы фазового равновесия для системы ПАК – водяной пар

№ образца	Концентрация КОН, %	Соотношение КОН и АК	Константа Генри, E , мм рт. ст.	Константа фазового равновесия, m
1	5	1 : 4	28,6	1,63
2		1 : 2	31,1	1,77
3		1 : 1	36,6	2,09
4	10	1 : 4	80,0	4,56
5		1 : 2	29,1	1,66
6		1 : 1	18,9	1,08
7	15	1 : 4	42,2	2,41
8		1 : 2	25,0	1,43
9		1 : 1	13,8	0,78
10	20	1 : 4	25,0	1,43
11		1 : 2	18,6	1,06
12		1 : 1	13,3	0,76
13	25	1 : 4	25,6	1,46
14		1 : 2	17,8	1,01
15		1 : 1	12,9	0,73
16	30	1 : 4	22,5	1,28
17		1 : 2	16,0	0,91
18		1 : 1	13,9	0,79

В состоянии равновесия при постоянной температуре и давлении зависимость между парциальным давлением пара и составом жидкой фазы ПАК выражается законом Генри:

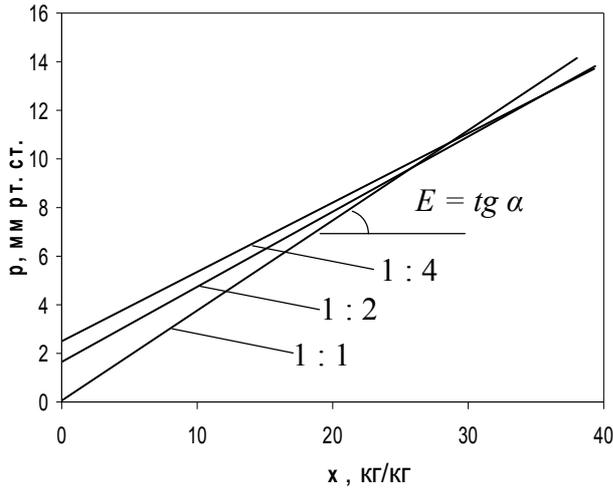
$$p^* = Ex, \quad (4.2)$$

где p^* - парциальное давление поглощаемого пара, находящегося в равновесии с раствором ПАК, имеющим концентрацию x (в мольных долях), мм рт. ст.;

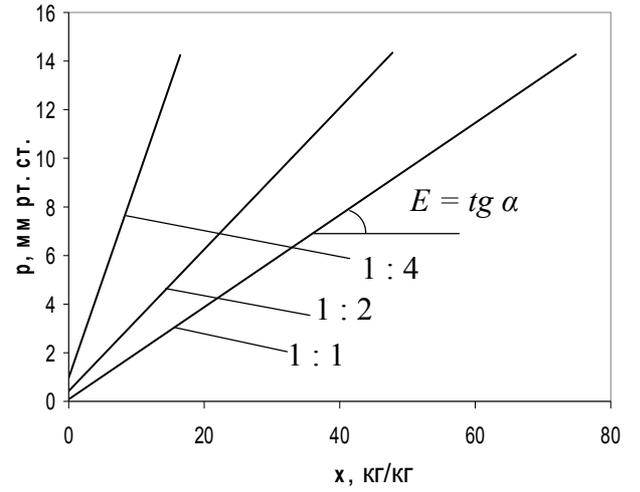
E – константа Генри, мм рт. ст.

Применение уравнения (4.2) для расчета констант Генри возможно, если процесс абсорбции протекает при умеренных давлениях и невысоких температурах, что справедливо для исследуемых процессов.

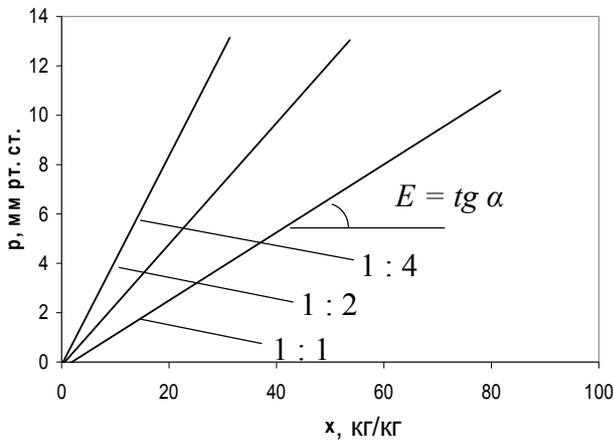
По экспериментальным данным для всех представленных в таблице 4.1 образцов были построены p - x диаграммы (рисунок 4.1), характеризующие зависи-



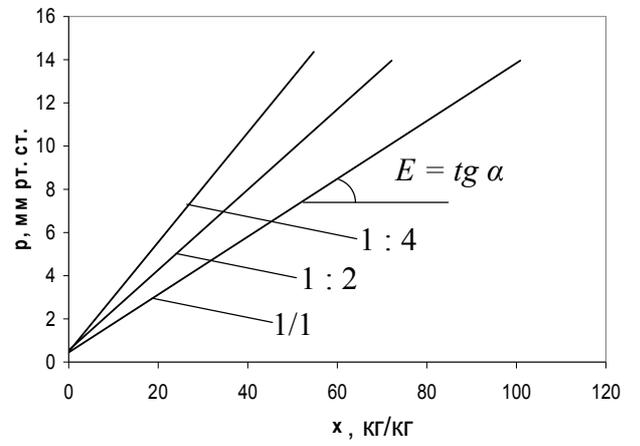
Концентрация КОН 5 %



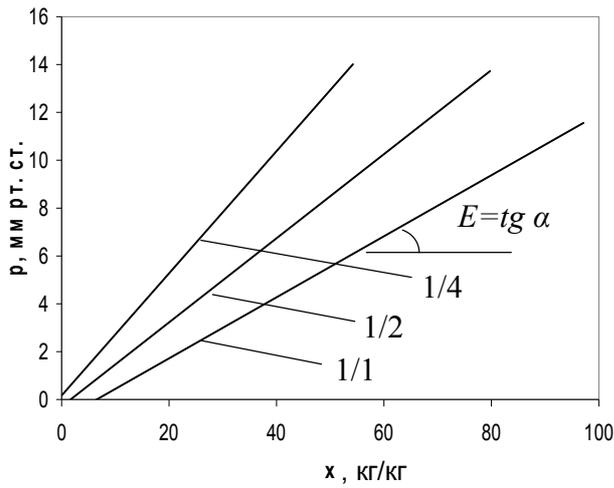
Концентрация КОН 10 %



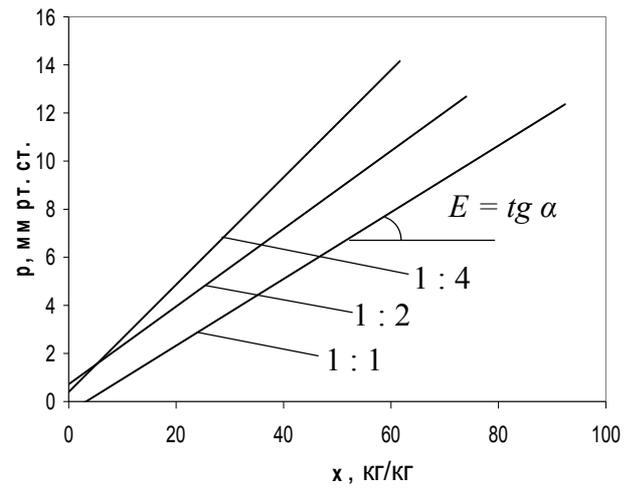
Концентрация КОН 15 %



Концентрация КОН 20 %



Концентрация КОН 25 %



Концентрация КОН 30 %

Рисунок 4.1 – p - x диаграммы для системы ПАК – водяной пар

мость концентрации ПАК, то есть его абсорбирующей способности, от парциального давления поглощаемых паров воды.

На основании полученных графиков (рисунок 4.1) были найдены константы Генри, как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

p - x зависимость изображается прямой линией с пересечением оси ординат в нулевой точке для идеальных растворов. В работе было принято следующее: полученные кривые p - x зависимостей были сглажены при помощи линий тренда, угол наклона которых к оси абсцисс, и использовался для вычисления констант Генри.

На основании значения давления в системе (P , мм рт. ст.) и полученных констант Генри были вычислены константы фазового равновесия (m) для системы ПАК – водяной пар:

$$m = E/P. \quad (4.3)$$

Числовые значения величины m обратно пропорциональны растворимости паров воды в ПАК и зависят от температуры и давления в системе: уменьшаются с увеличением давления и снижением температуры [24]. Следовательно, максимальной абсорбирующей способностью обладают образцы, синтезированные с использованием КОН с концентрацией 20 – 30 %. Соотношение КОН и АК 1 : 1 (таблица 4.1).

Необходимо отметить, что образцы ПАК с концентрацией КОН 5 – 20 %, при насыщении влагой при относительной влажности от 50 до 98 % (парциальное давление паров воды от 8 до 17 мм рт. ст.) приобретали гибкость, а при относительной влажности около 100 % (более 17 мм рт. ст.) начинали оплывать. Образцы же с концентрацией гидроксида калия выше 20 % начинали оплывать при насыщении влагой при относительной влажности воздуха от 16 % (более 3 мм рт. ст.), что делает затруднительным их дальнейшее применение в СЖО.

Таким образом для получения ПАК использовали водный раствор КОН с концентрацией 20 %, соотношение КОН и АК 1 : 1.

Для сопоставления кинетических и сорбционных свойств ПАК был проведен сравнительный анализ с промышленными образцами мелкопористого силика-

геля и крупнопористого силикагеля, импрегнированного смесью гигроскопических солей хлорида кальция и лития (рисунки 4.2, 4.3).

Полученные экспериментальные кривые изотерм сорбции паров воды (рисунок 4.2) свидетельствуют о высоких значениях у ПАК полной адсорбционной емкости (до 3000 мг/г), что больше, чем в 3,5 раза превышает значение полной сорбционной емкости промышленных образцов, импрегнированных неорганическими гигроскопическими солями, активно используемыми для повышения сорбционных характеристик традиционных промышленных осушителей [9, 10, 12 - 15].

Недостатками полученных образцов ПАК являлась низкая скорость сорбции паров воды (рисунок 4.3) и изменение агрегатного состояния в процессе эксплуатации, на что указывалось ранее.

4.2 Физические, кинетические и сорбционные свойства органических волокнистых материалов, выбор листовой матрицы

Для повышения кинетических характеристик ПАК была необходима организация пористой структуры, предназначенной для увеличения его удельной поверхности. Образование так называемых транспортных каналов позволит максимально использовать его способность абсорбировать пары воды.

На первом этапе работы вводили газообразные порообразующие добавки, такие как карбонаты щелочных металлов. Однако они не привели к положительным результатам (рисунок 4.4).

Как видно из рисунка 4.4, добавление к ПАК в процессе синтеза порошкообразного карбоната натрия Na_2CO_3 не приводит к реализации более высокого значения сорбционной емкости за 180 мин сорбции, чем у образца без порообразующей добавки.

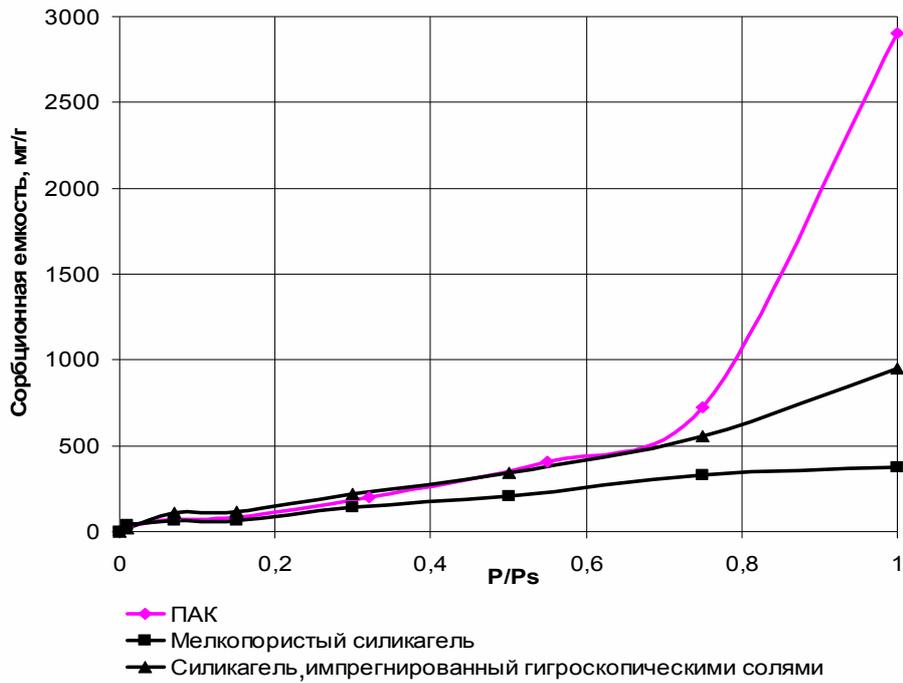


Рисунок 4.2 – Изотермы сорбции паров воды при 20 °С ПАК и промышленными осушителями

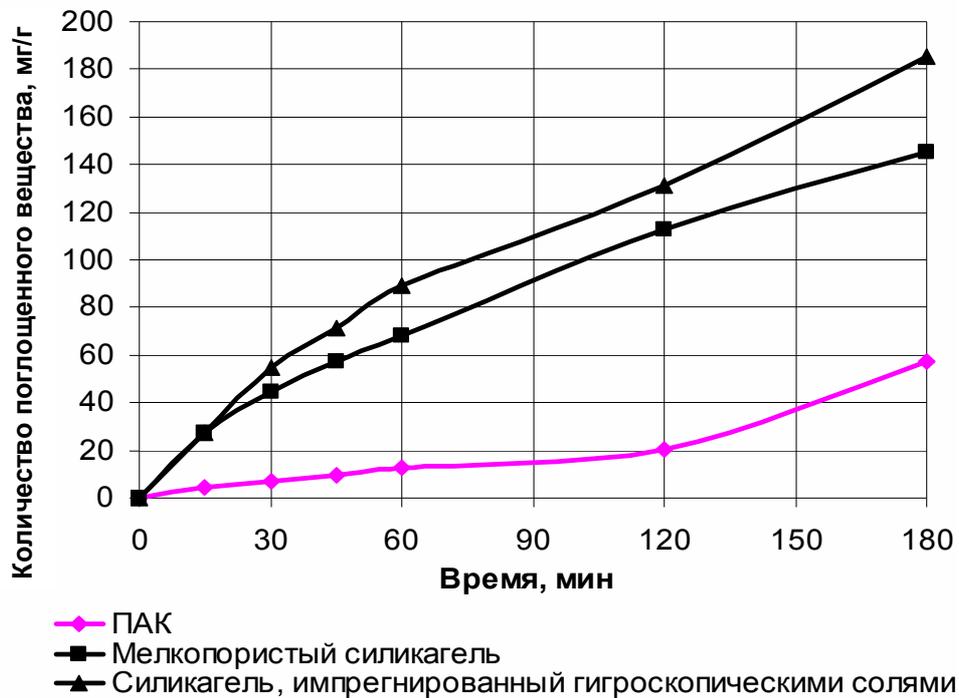


Рисунок 4.3 – Кинетика сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$ ПАК и промышленными осушителями

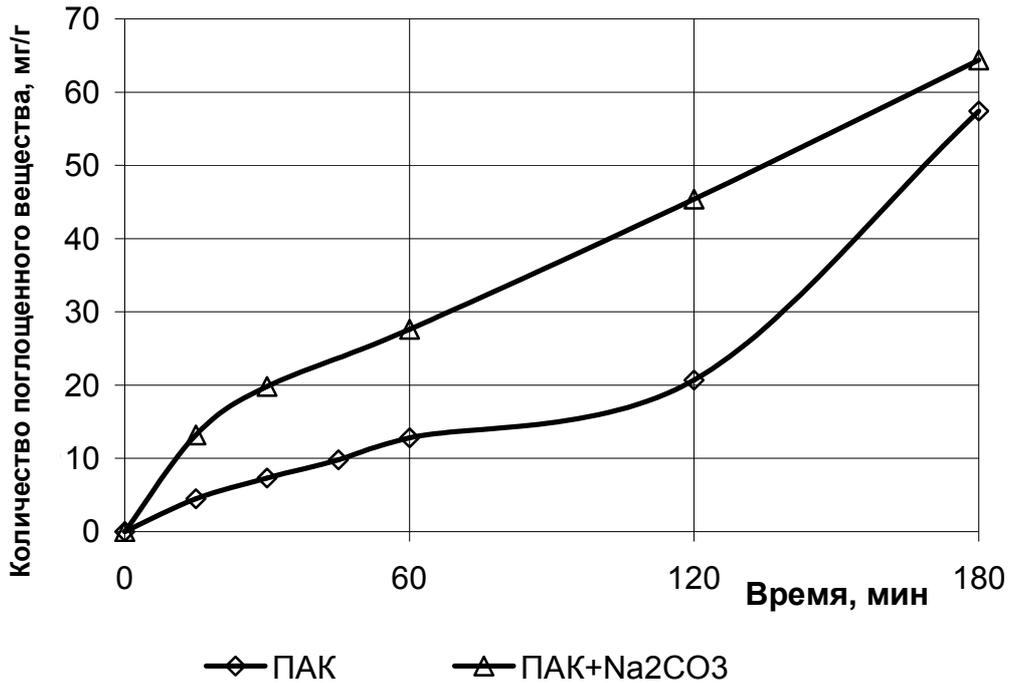


Рисунок 4.4 – Кинетика сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$ ПАК и ПАК с добавлением порообразующей добавки

График свидетельствует об изменении характера кинетической кривой образца с Na_2CO_3 , что может быть обусловлено незначительной капиллярной конденсацией паров воды в измененной с помощью карбоната натрия структуре ПАК, так как представленные данные получены при высоком значении $P/P_s = 0,75$.

Другим вариантом организации пористой структуры, использованным в работе, было нанесение ПАК на какую-либо пористую поверхность. На основании литературно-патентного обзора (глава 1, подраздел 1.4.3) в качестве пористой основы были выбраны волокнистые органические материалы (ворсин, лавсан, вискоза и арселоны различной модификации [161]).

Выбор листовой матрицы основывался на исследованиях физических, сорбционных и кинетических свойств органических волокнистых материалов. Полученные результаты сведены в таблицу 4.2.

Была определена кажущаяся плотность исследуемых образцов. Самым легким является лавсановое полотно, как на единицу площади, так и на единицу объема.

Так как использование волокнистой основы направлено на увеличение скорости сорбции паров воды ПАК, необходимо исследование сорбционных и кинетических характеристик самой основы.

Расчет констант сорбционного равновесия и емкостей монослоя для волокнистых материалов (таблица 4.2) проводился аналогично расчетам для гибридных связующих по уравнению изотерм БЭТ в линейной форме (3.1) (рисунок 4.5).

Полученные на основании расчетных значений Γ_{∞} и C изотермы с погрешностью 15 % описывают процесс адсорбции паров воды исследуемыми материалами (рисунок 4.6) [162].

Согласно классификации БДДТ тип кривых изотерм исследуемых материалов свидетельствует о механизме процесса адсорбции паров воды, характерном для мезопористых адсорбентов со слабым взаимодействием адсорбат – адсорбент. Этот вывод также подтверждается значениями констант сорбционного равновесия волокнистых материалов (таблица 4.2).

Максимальными значениями сорбционной емкости, в части емкости монослоя (таблица 4.2) обладают образцы на основе волокон вискозы и арселон-1.

Константа скорости адсорбции (таблица 4.2) была рассчитана по формуле (3.4) на основании графически полученных значений емкостей монослоя. Расчетные значения с погрешностью 5 % позволяют оценить скорость процесса сорбционной осушки воздуха исследуемыми материалами (рисунок 4.7).

Из рисунка 4.7 следует, что максимальными значениями скорости сорбции обладает волокнистый материал арселон-1. После 15 минут сорбции скорость поглощения паров воды данным материалом резко возрастает по сравнению с остальными исследуемыми образцами.

Все образцы, кроме арселона-3, 4, имеют близкие значения радиуса пор, то есть обладают идентичными размерами межволоконного пространства.

Таблица 4.2– Физические характеристики, сорбционные и кинетические константы органических материалов

Наименование материала	Кажущаяся плотность		Радиус пор, нм	Константа сорбционного равновесия	Емкость моно-слоя, моль/кг	Константа скорости адсорбции, мин ⁻¹	Термостойкость, °С
	г/см ²	г/см ³					
Лавсан	0,016	0,079	1500	40,68	0,44	0,038	230
Ворсин	0,019	0,095	1500	19,75	0,13	0,029	220
Вискоза	0,021	0,106	1500	39,17	4,26	0,026	150
Арселон-1	0,030	0,120	1500	17,47	3,01	0,013	400
Арселон-2	0,054	0,210	1500	6,66	2,83	0,007	400
Арселон-3	0,099	0,200	1800	4,20	2,74	0,013	400
Арселон-4	0,020	0,100	1600	28,29	0,47	0,016	400

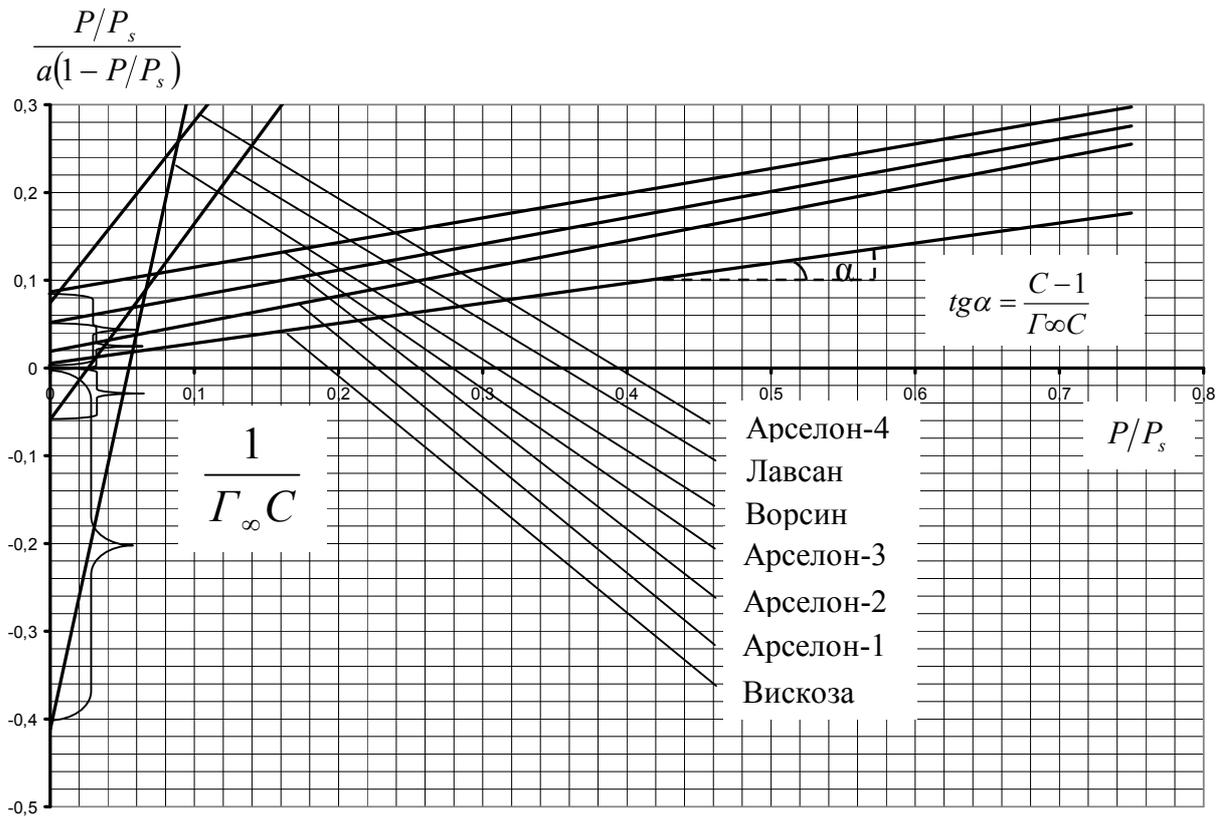


Рисунок 4.5 - Изотермы сорбции паров воды при 20 °С в линейной форме уравнения БЭТ

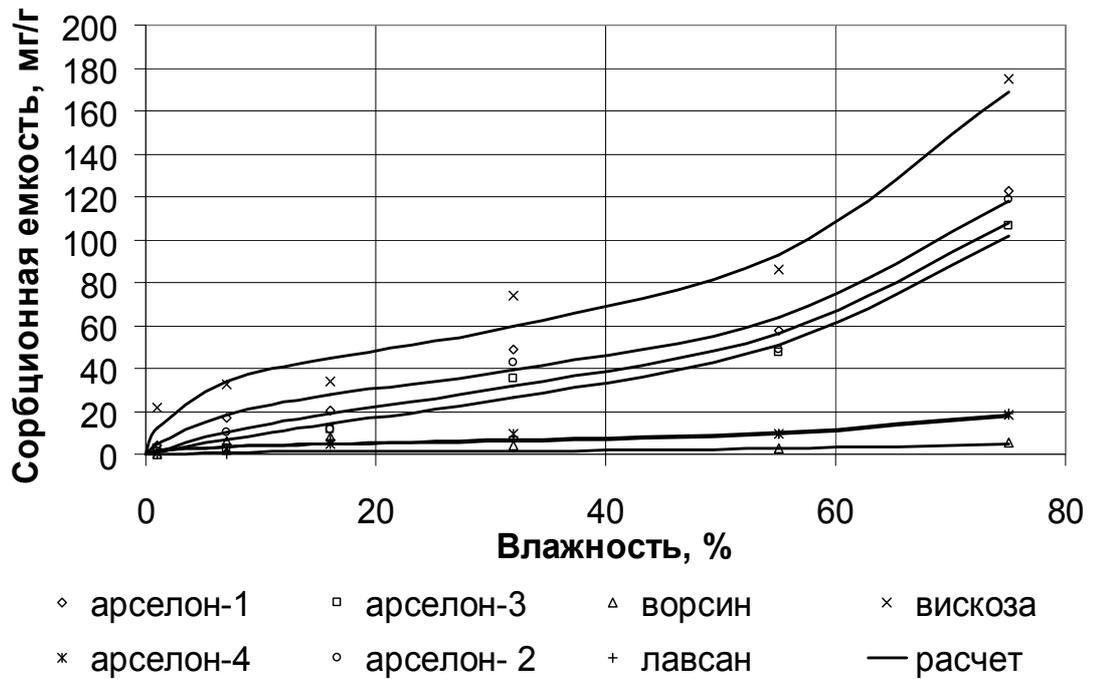


Рисунок 4.6 – Изотермы сорбции паров воды при 20 °С волокнистыми материалами

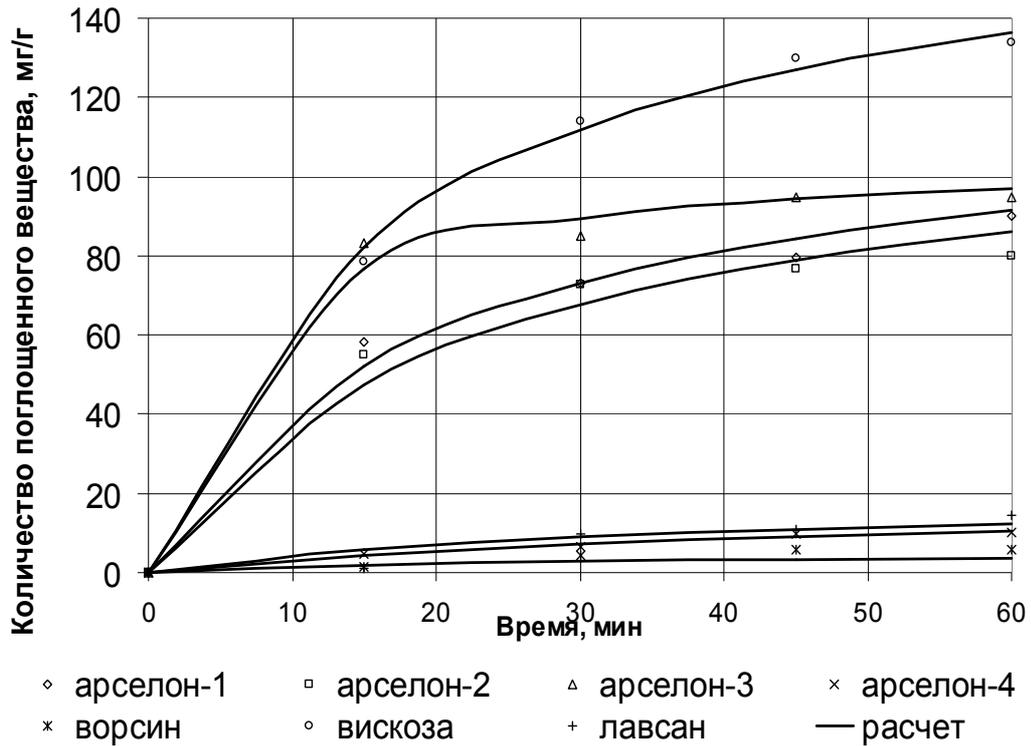


Рисунок 4.7 – Кинетика сорбции паров воды при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P/P_s = 0,75$ волокнистыми материалами

Немаловажным параметром при выборе листовой основы являлась ее термостойкость, так как согласно уравнению химической реакции (3.1) для протекания реакции полимеризации сополимера необходима температура $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Значения термостойкости образцов материалов, полученные после испытания в электропечи, представлены в таблице 4.2. Использование вискозы нецелесообразно из-за ее низкой термостойкости и склонности к обугливанию. Образец лавсана расплавился в интервале температур $220\text{--}230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Термостойкость изделий из волокон и нити на основе полипарофениле-1,2,4-оксадиазола (арселон 1, 2, 3, 4) позволяет эксплуатировать их при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кратковременно изделия выдерживают температуру $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом не усаживаются и не плавятся [93].

Аналогичные данные были получены при термогравиметрических исследованиях образцов, обладающих наибольшими значениями термостойкости (лавсан, арселон). Дериватограммы лавсанового полотна и арселона-1 представлены на рисунках 4.8, 4.9.

Убыль массы лавсанового полотна в интервале температур 70- 100 °С (рисунок 4.8) (графики 2, 3), которую можно объяснить удалением содержащейся в материале влаги, составила 0,88 %. При более высоких температурах убыль массы лавсана связана с физико-химическими изменениями образца - при 175 °С наблюдается его пожелтение. Так как лавсан устойчив до 230-250 °С, наблюдаемый термоэффект может быть объяснен разрушением клеевой составляющей, применяемой для скрепления волокон при получении нетканых материалов, каким и является использованное нами лавсановое полотно [93].

Один из способов получения нетканых материалов (аэродинамический) заключается в следующем [92]: волокна, разрыхленные струей воздуха, попадают в камеру, в которой закреплена сетка (подложка). Под сеткой поддерживается вакуум, что обеспечивает образование настила заданной толщины на поверхности сетки. Образующийся слой волокон (настил) скрепляют клеевым или механическим способом. В качестве клеящего материала используют латекс СКН-40 в комбинации с термореактивной смолой. Настил пропитывают клеевой композицией, отжимают и сушат.

Вышеназванный эффект может отрицательно сказаться на сорбционных свойствах листового осушителя, полученного пропиткой лавсанового полотна ПАК.

Подобного эффекта не наблюдается на дериватограмме арселона-1 (рисунок 4.9), свидетельствующей о стабильности материала в интервале температуры нагрева. Наличие эндотермического эффекта при 120 °С связано с удалением содержащейся в материале влаги.

Материал, изготовленный из волокна и нити на основе поли-парафенилен-1,3,4-оксадиазола - арселон-1 имеет максимальные значения термостойкости (таблица 4.2, рисунок 4.9) и сорбционной емкости среди термически устойчивых при температуре полимеризации ПАК (150 °С) образцов материалов (рисунок 4.6).

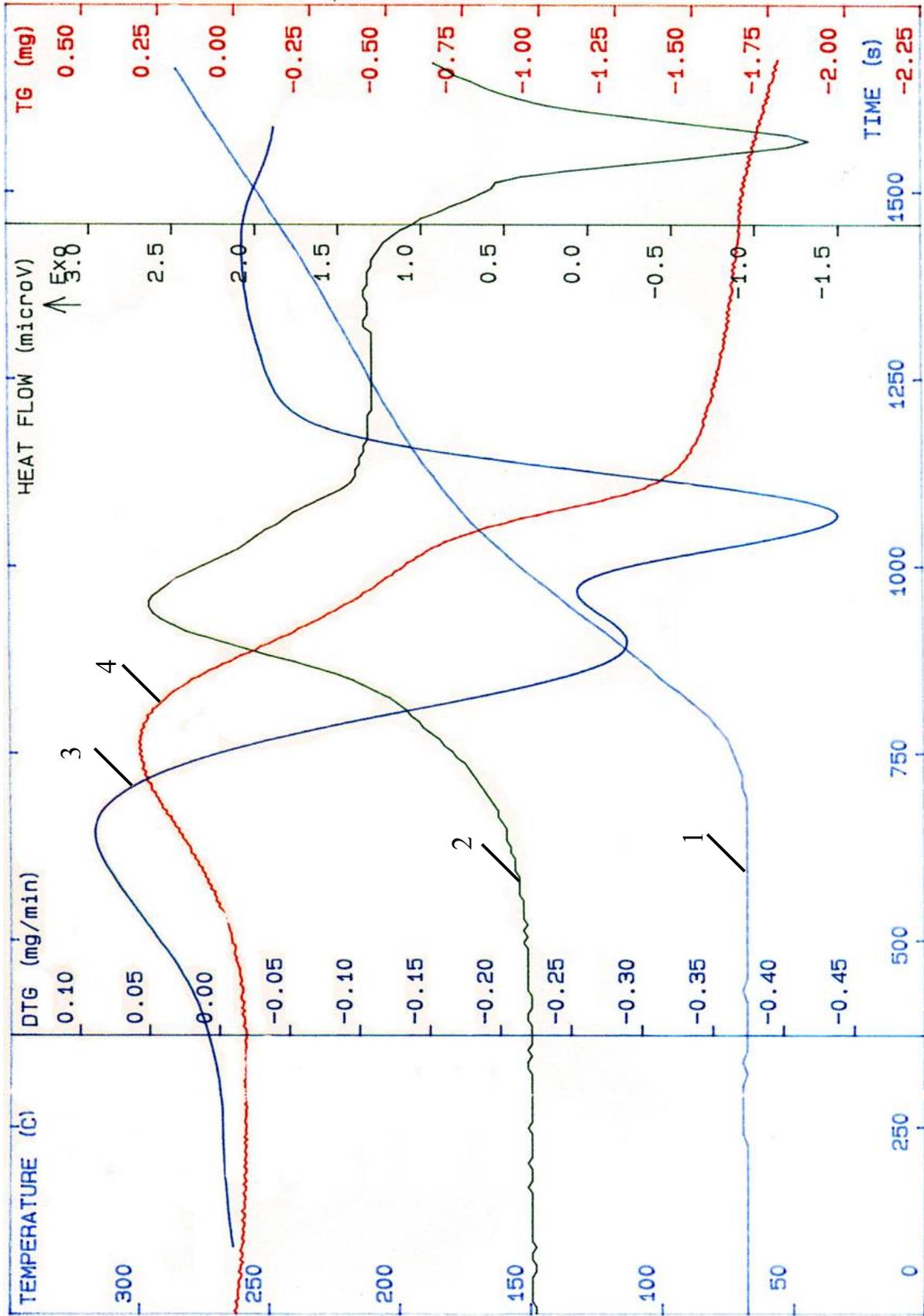


Рисунок 4.8 – Дериватограмма лавсана:

1 – температура нагрева; 2 – дифференциальная кривая изменения массы; 3 – дифференциальная кривая нагрева; 4 – кривая изменения массы.

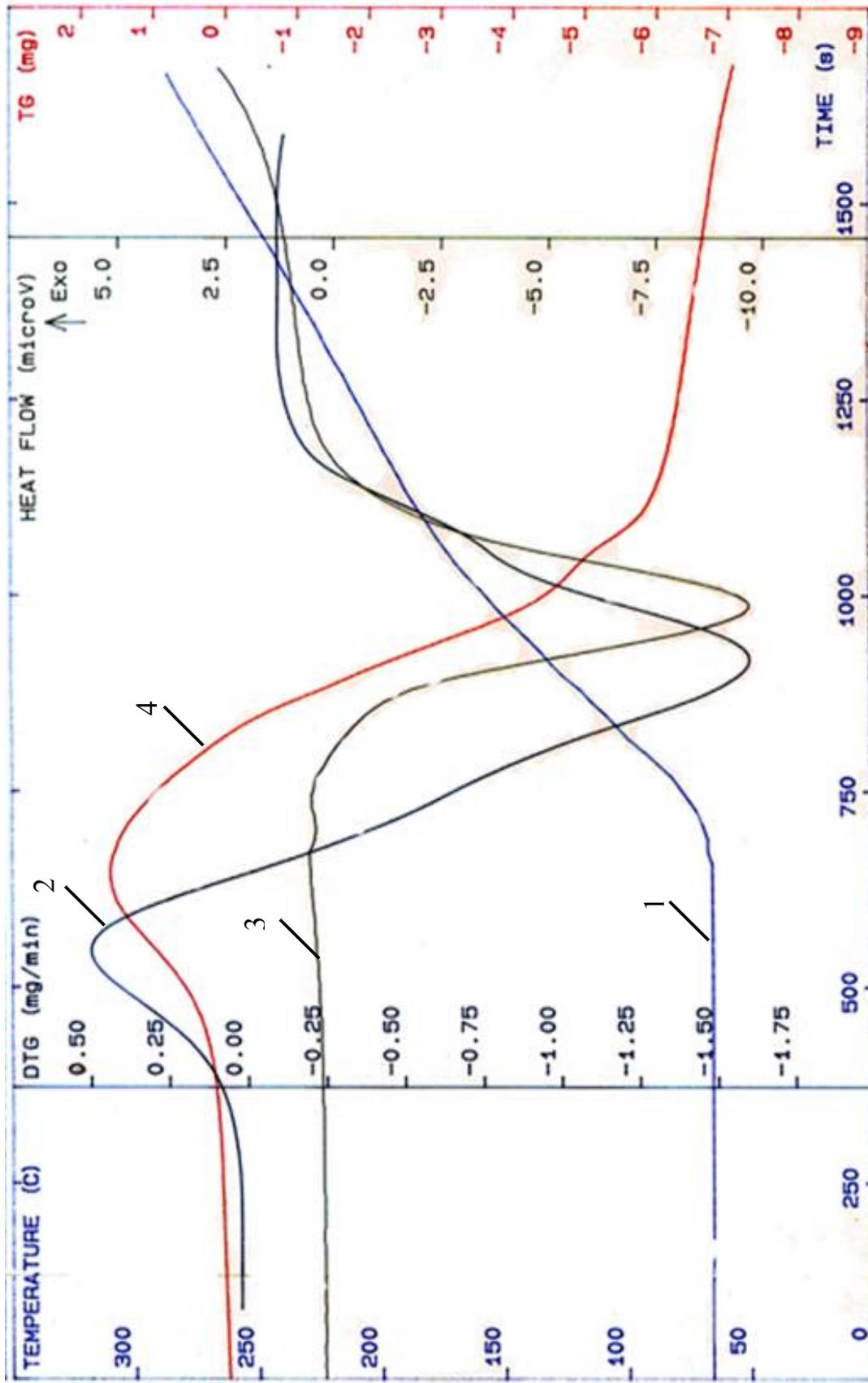


Рисунок 4.9 – Дериватограмма арселона-1:

1 – температура нагрева; 2 – дифференциальная кривая изменения массы; 3 – дифференциальная кривая нагрева; 4 – кривая изменения массы.

По величине скорости сорбции арселона-1 уступает лишь вискозе, не обладающей достаточной термостойкостью для полимеризации ПАК, и арселону-3, имеющему значение кажущейся плотности на 40 % выше, чем у арселона-1, что является немаловажным при жестких массогабаритных ограничениях в специализированных СЖО. На основании вышеизложенного в настоящей работе в качестве листовой матрицы для ПАК был выбран арселон-1.

4.3 Разработка процесса получения листового гибридного сорбирующего материала

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 конечного продукта. Увеличение объема ПАК приводит к образованию неиспользуемого излишка после пропитки.

Реакцию полимеризации ПАК, нанесенного на волокнистую подложку, осуществляли при температуре 150 °С [112].

4.4 Кинетические и сорбционные свойства листового гибридного сорбирующего материала в статических условиях

Исследование сорбционных и кинетических свойств ГСМ-Л проводили аналогично исследованиям листовых органических материалов.

Графики изотерм БЭТ в линейной форме для ГСМ-Л представлены на рисунке 4.10.

Значения сорбционных и кинетических констант (рисунок 4.10), полученных по уравнениям (3.1) и (3.4) представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Сорбционные и кинетические константы ГСМ-Л

Константа сорбционного равновесия		Емкость монослоя, моль/кг		Константа скорости адсорбции, мин ⁻¹	
ПАК	ГСМ-Л	ПАК	ГСМ-Л	ПАК	ГСМ-Л
9,97	1,29	25,71	18,52	0,004	0,013

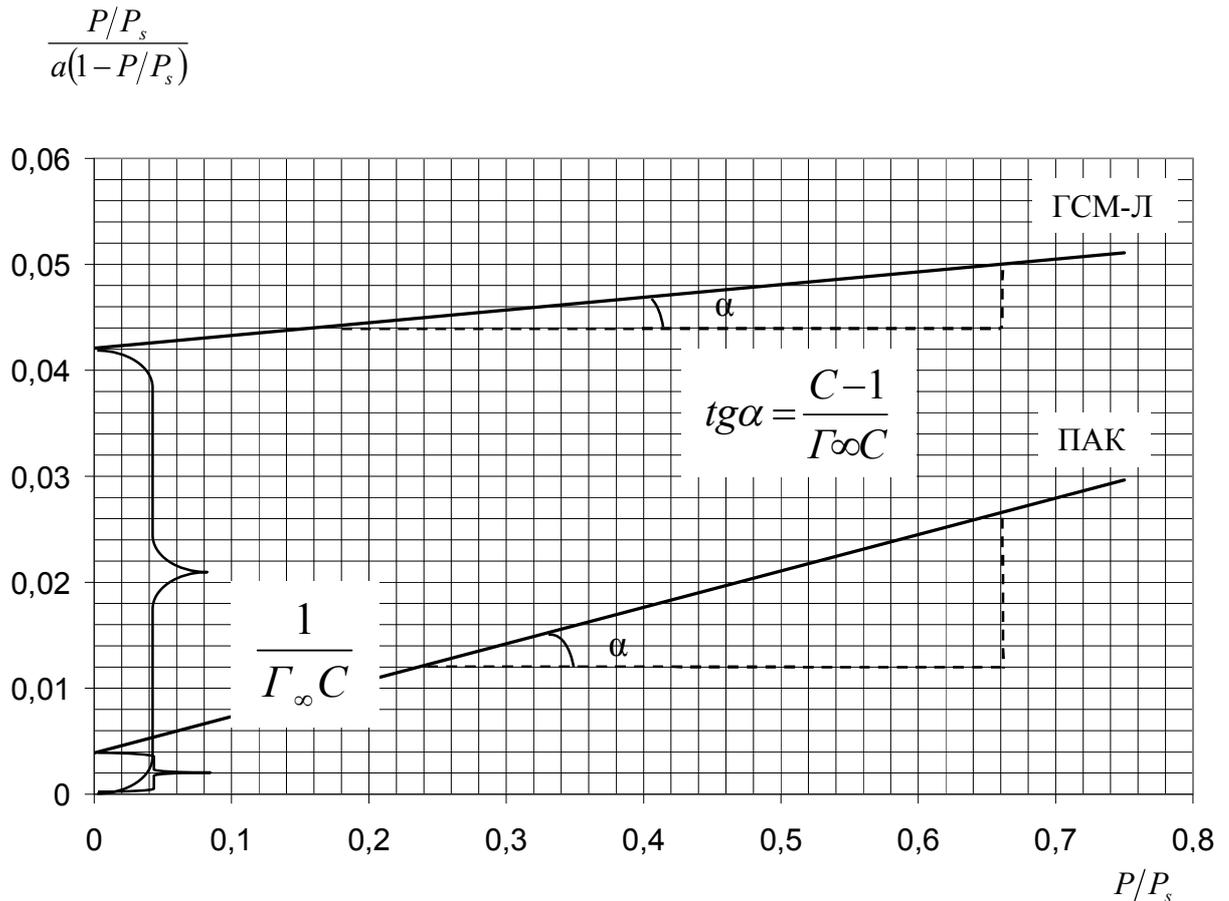


Рисунок 4.10 - Изотермы сорбции паров воды при 20 °С ГСМ-Л в линейной форме уравнения БЭТ

На графике (рисунок 4.10) и в таблице 4.3 для сравнения представлены сорбционные и кинетические константы ПАК, рассчитанные аналогично ГСМ-Л при следующем допущении: сорбция паров воды ПАК протекает в кинетической области на поверхности пленки ПАК, то есть данный процесс может быть представлен как адсорбция паров воды поверхностью ПАК.

Согласно классификации БДДТ полученные значения констант сорбционного равновесия (таблица 4.3) свидетельствуют, что после нанесения ПАК на во-

локнистый материал (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.

Также из таблицы 4.3 видно, что при незначительном уменьшении емкости монослоя (около 20 %) , происходящем, по-видимому, 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 исходного листового 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;
- абсорбцию в объеме ПАК.

Полученные расчетные значения сорбционных и кинетических констант позволяют с погрешностью 20 % оценить процесс сорбционной осушки воздуха разработанным ГСМ-Л, кинетические характеристики которого представлены на рисунке 4.11.

Согласно закону Генри (выражение (4.2)) растворимость ПАК будет увеличиваться с увеличением давления, а, следовательно, может иметь место вытекание его из листовой основы в процессе сорбции паров воды.

Возможность использования ГСМ-Л при различных давлениях окружающей среды и невытекание ПАК из волокнистой основы подтверждено испытаниями при различных давлениях окружающей среды, результаты которых представлены в таблице 4.4.

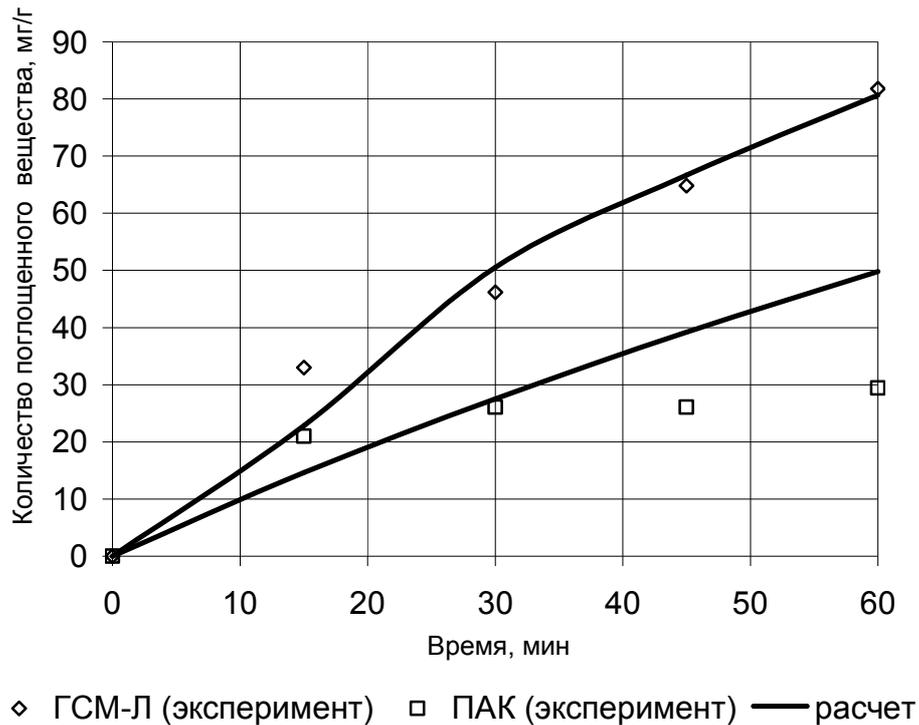


Рисунок 4.11 – Кинетика сорбции паров воды при 20 °C и $P/P_s = 0,75$ ГСМ-Л

Таблица 4.4 - Зависимость сорбционной емкости ГСМ-Л от давления

Давление окружающей среды, кПа (мм рт. ст.)	Сорбционная емкость, мг/г, при относительной влажности воздуха, %		
	20	75	90
60,0 (450)	3,5	8,3	14,7
101,3 (760)	40,3	218,7	366,9
129,5 (970)	76,9	306,0	658,8

Из таблицы 4.4 следует, что вакуумирование системы до остаточного давления 450 мм рт. ст. резко снижает сорбционную способность осушителя. Повышение давления до 970 мм рт. ст. позволяет улучшить сорбционные характеристики на 30 – 50 % (в зависимости от влажности воздуха). При повышении давления окружающей среды до 970 мм рт. ст. вытекания ПАК из листовой основы не происходит.

Одним из самых важных достоинств разработанного ГСМ-Л является возможность использования его в условиях естественной конвекции воздуха. Были проведены испытания образцов ГСМ-Л в статических условиях при изменении относительной влажности воздуха [163].

Два образца ГСМ-Л помещали в эксикатор с относительной влажностью $P/P_s=1$ на 24 ч, затем один образец переносили в эксикатор с относительной влажностью $P/P_s=0,5$, а второй - с относительной влажностью $P/P_s=0,01$. Продолжительность выдерживания при относительных влажностях $P/P_s=0,5$ и $0,01$ также 24 ч. Периодически производили взвешивание образцов.

Кривые сорбции и десорбции образца ГСМ-Л при различных значениях относительной влажности воздуха представлены на рисунке 4.12.

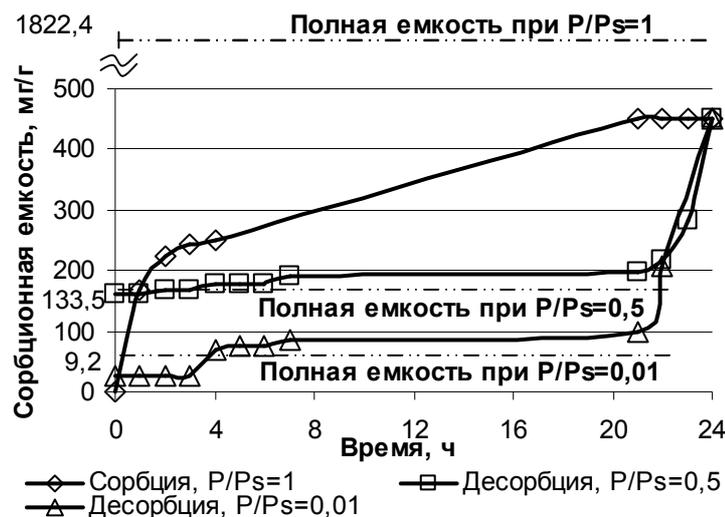


Рисунок 4.12 - Кривые сорбции и десорбции ГСМ-Л при 20°C и различных значениях относительной влажности воздуха

При многократном повторе данных экспериментов были получены аналогичные результаты, что свидетельствует о возможности циклической работы исследуемого сорбента.

Из рисунка 4.12 видно, что исследуемый ГСМ-Л без принудительной вентиляции изменяет сорбционную емкость при изменении относительной влажно-

сти воздуха, то есть способен работать в условиях естественной конвекции воздуха.

Данное свойство ГСМ-Л позволит использовать его в СЖО в виде плоских листов в качестве обшивок сидений и подвешенных на стены экранов.

4.5 Физико-химические свойства листового гибридного сорбирующего материала

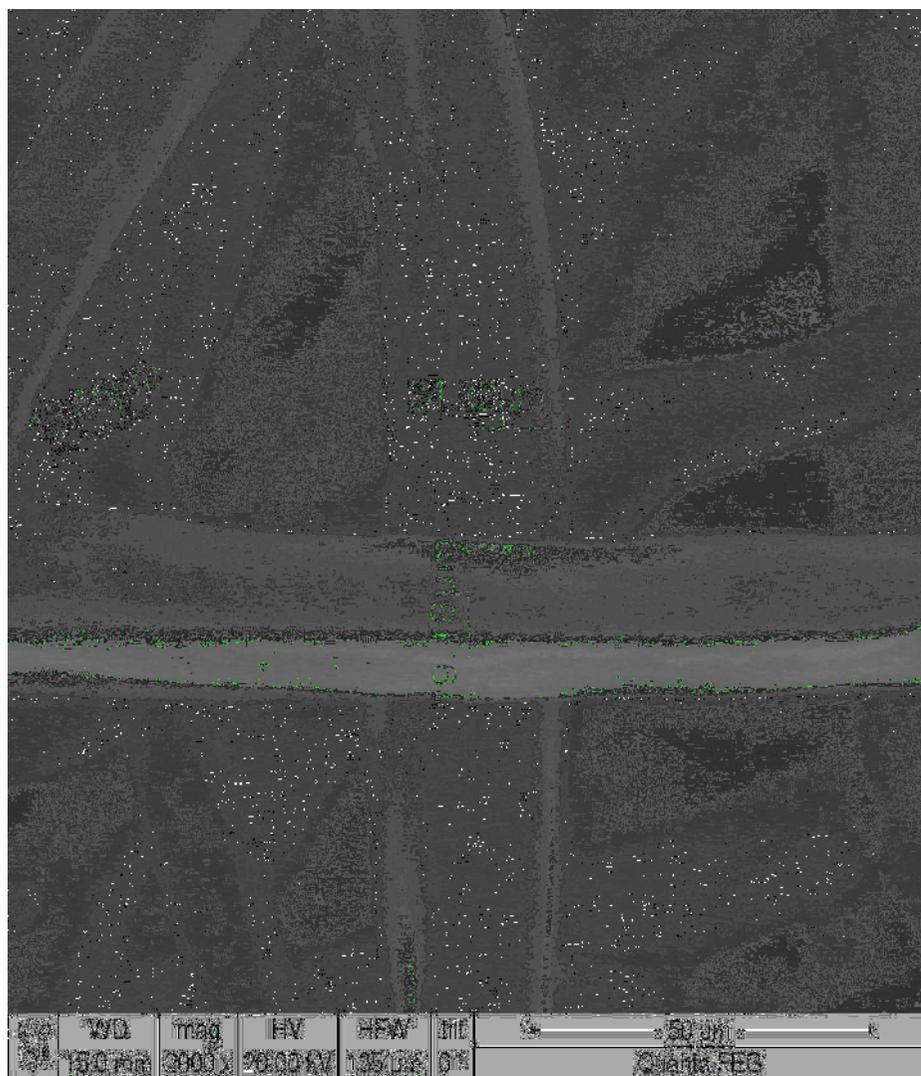
Для более детального исследования полученных сорбционных и кинетических характеристик ГСМ-Л, а также объяснения эффекта невытекания ПАК из волокнистой основы (арселон-1) были исследованы микроструктурные характеристики сорбента [164].

Электронные микроснимки и энергодисперсионные спектры материала арселон-1 до нанесения на него ПАК, образцов ГСМ-Л до и после сорбции паров воды представлены на рисунках 4.14 – 4.16. Волокна материала арселон-1 имеют цилиндрическую форму и хаотичное переплетение. Средний диаметр волокон около 15 мкм (рисунок 4.14). ПАК распределяется по волокнам арселона-1 в виде пленок, толщиной не более 1 мкм, и капель размером 1 – 2 мкм (рисунок 4.15).

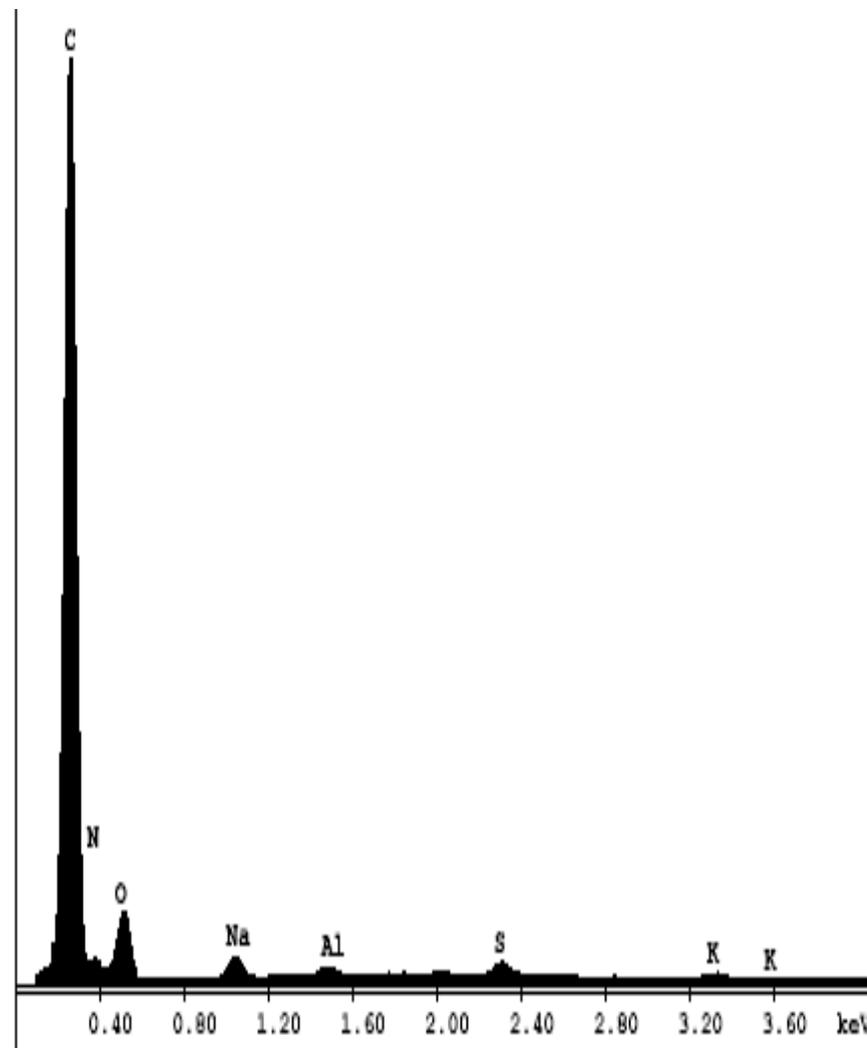
Электронный микроснимок ГСМ-Л после сорбции паров воды (рисунок 4.16) свидетельствует о незначительно набухании гигроскопического наполнителя и уменьшении удельной поверхности ГСМ-Л за счет заполнения межволоконного пространства изменившимся объемом ПАК.

Для понимания закономерности процессов, происходящих при сорбции водяных паров была проведена экспериментальная оценка морфологии поверхности с помощью зондового микроскопа [165].

На рисунках 4.17 – 4.19 в режиме «топографии» показаны трехмерные цифровые изображения образцов ГСМ-Л в активной форме и в процессе сорбции паров воды [166].

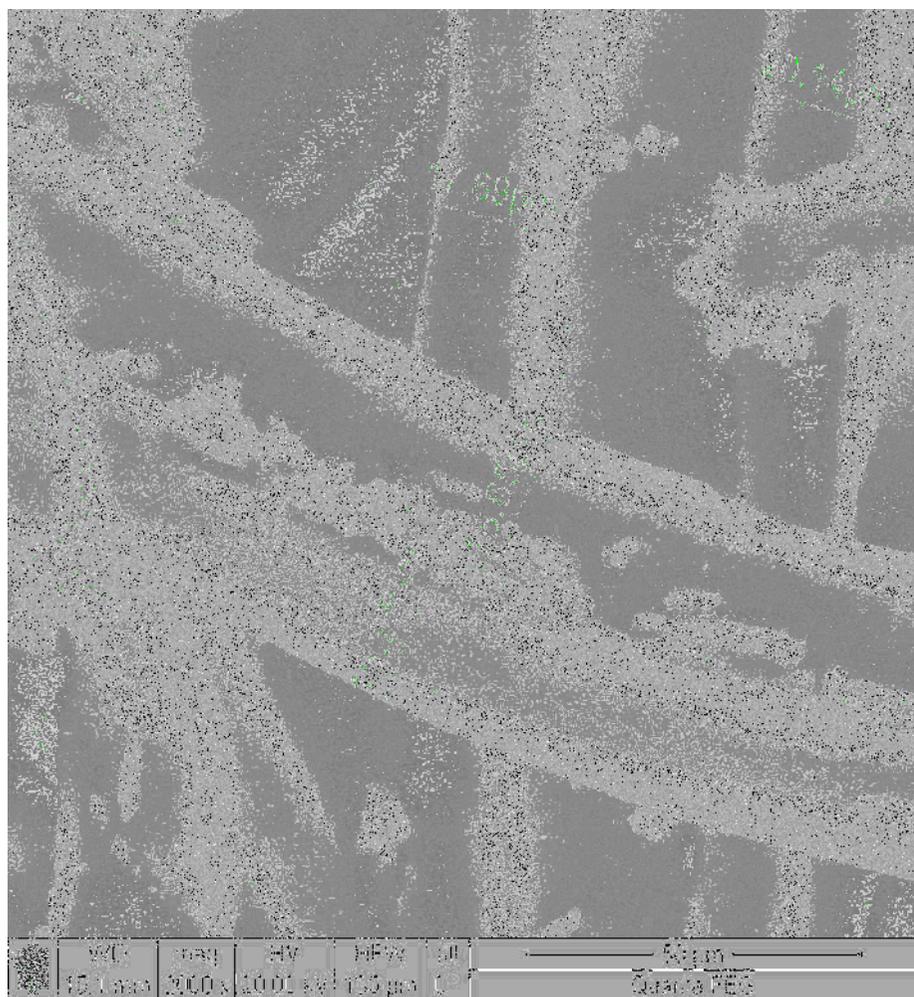


а)

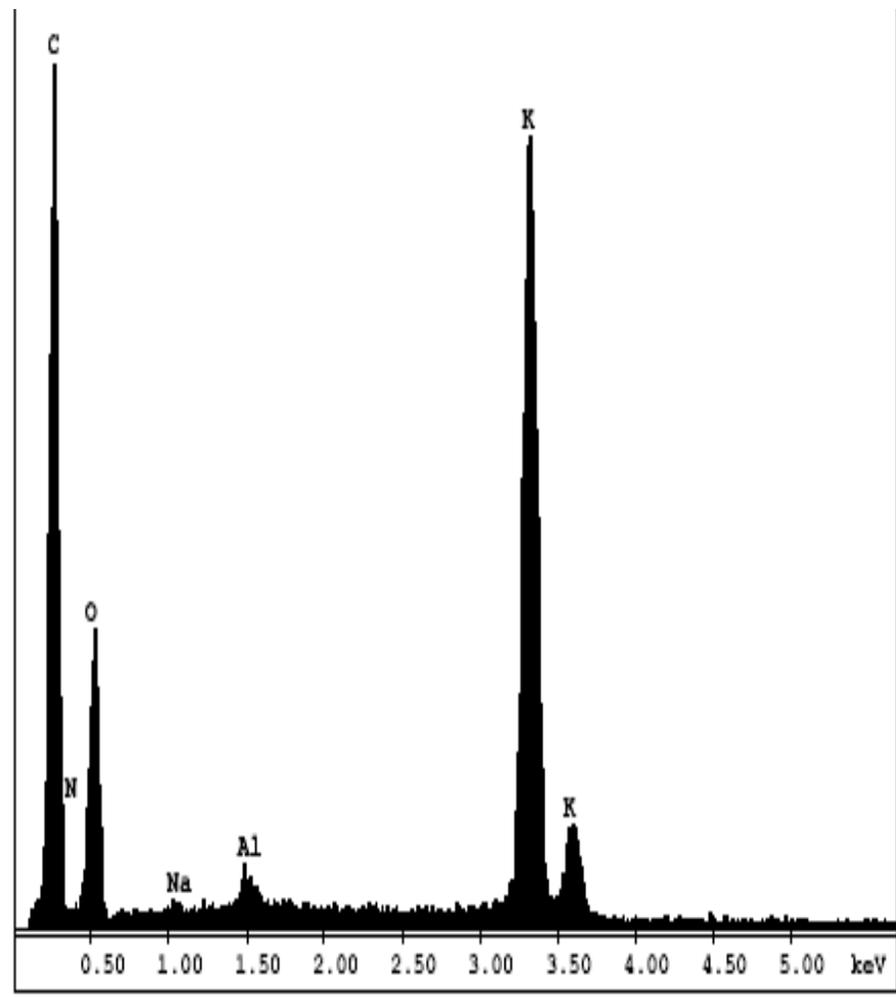


б)

Рисунок 4.14 - Электронный микроснимок (а) и энергодисперсионный спектр (б) волокнистой основы арселон-1



а)



б)

Рисунок 4.16 - Электронный микроснимок (а) и энергодисперсионный спектр (б) образца ГСМ-Л после сорбции паров воды

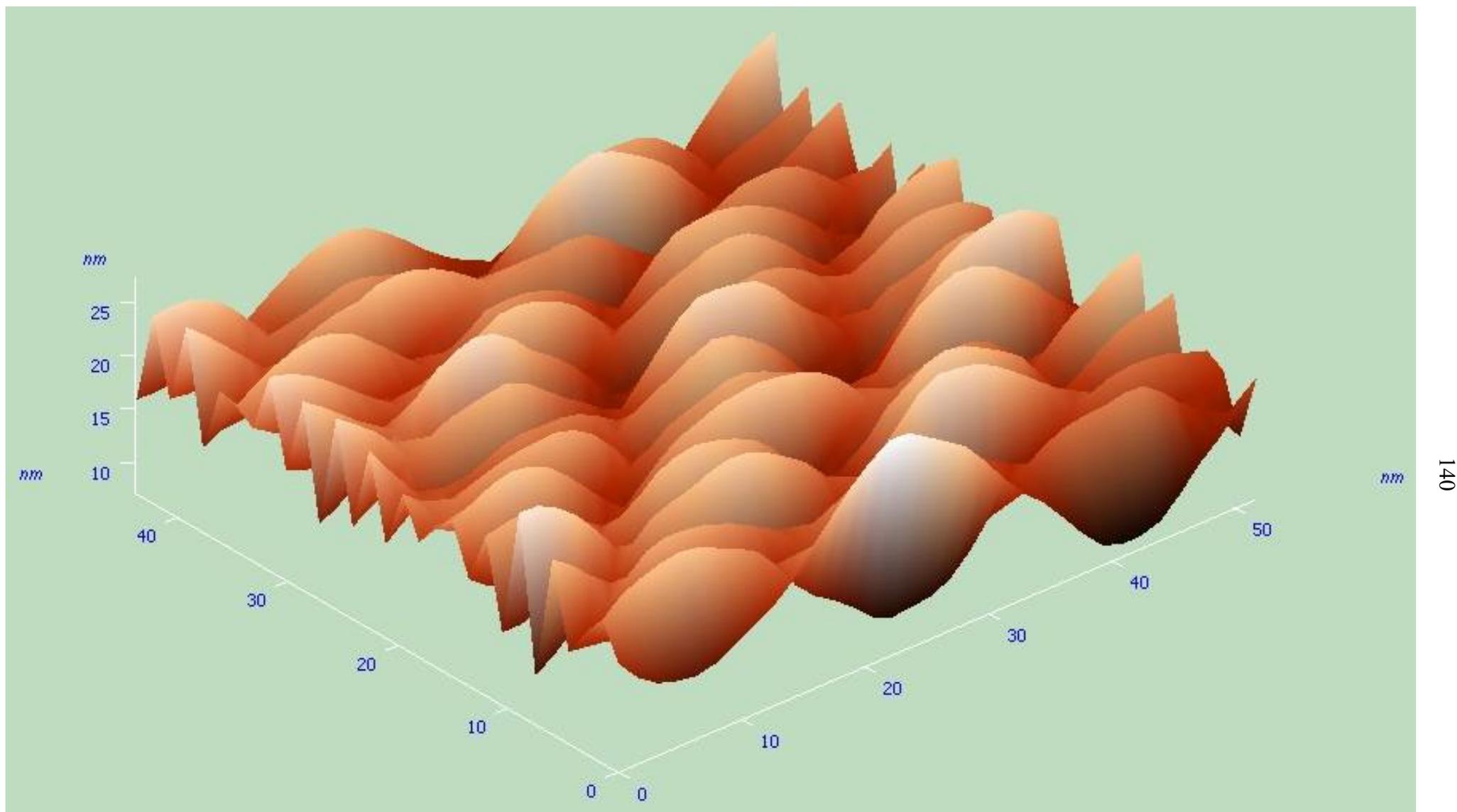


Рисунок 4.17 – Морфология поверхности активного образца ГСМ-Л

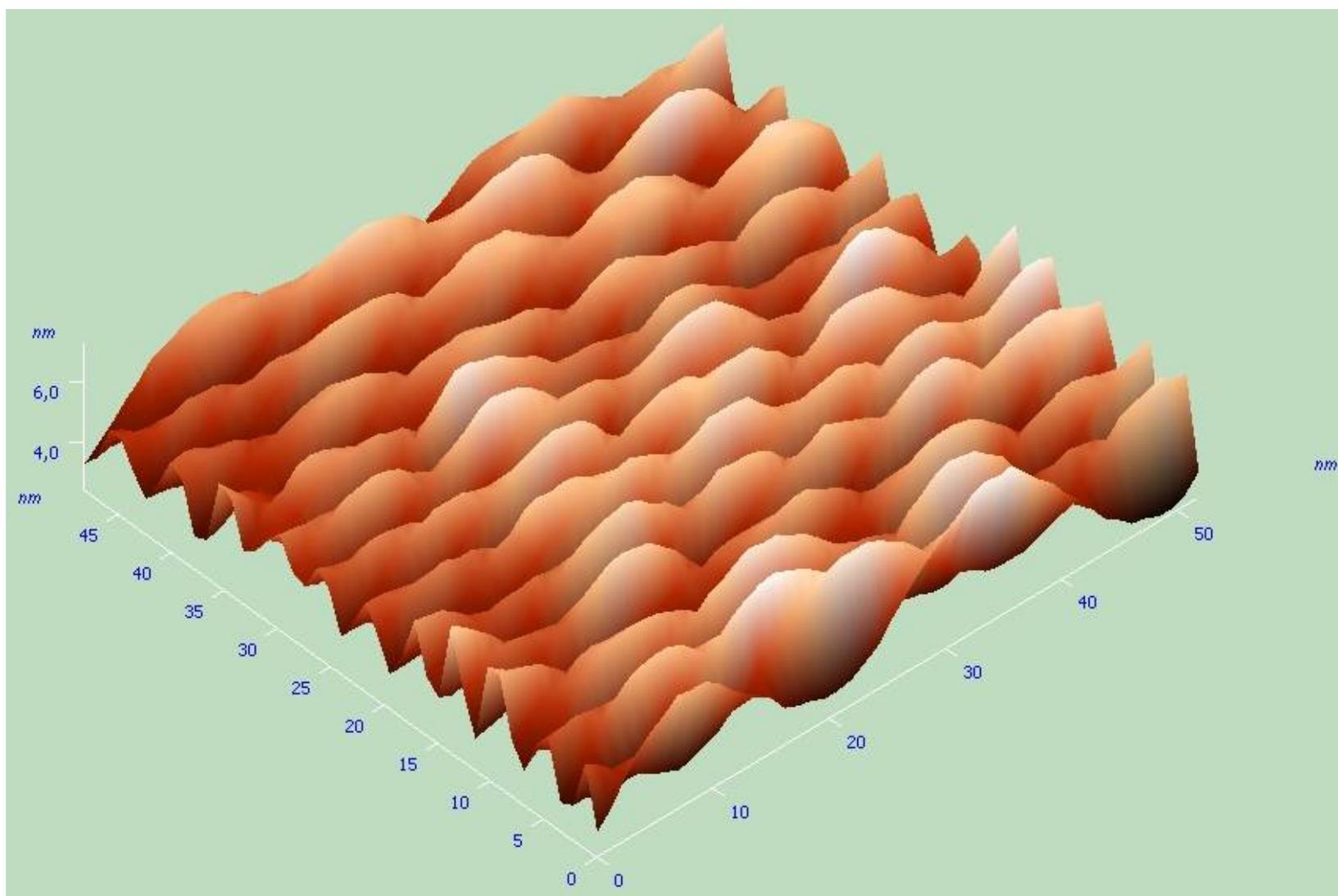


Рисунок 4.18 – Морфология поверхности ГСМ-Л после сорбции паров воды при $P/P_s = 50\%$

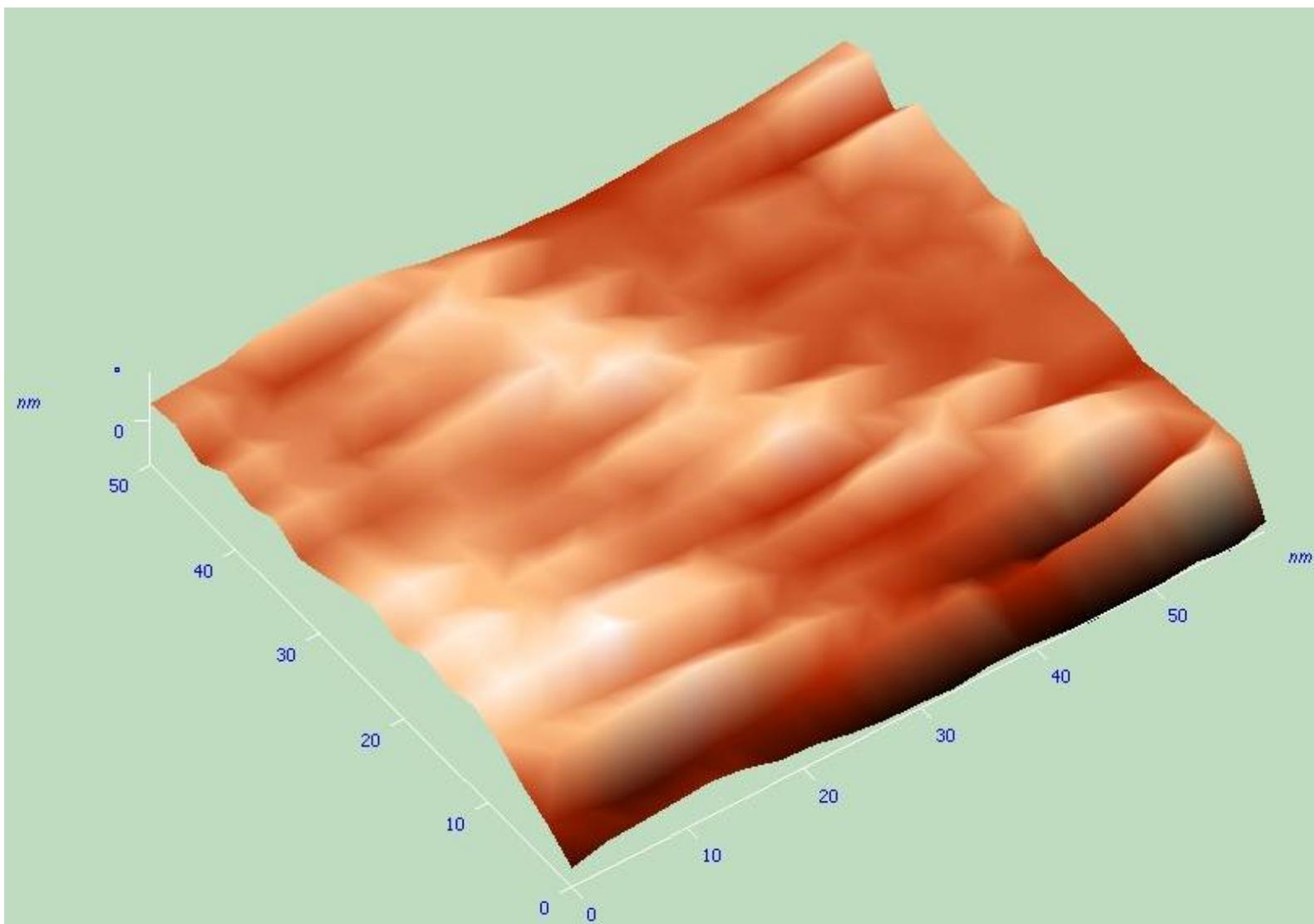


Рисунок 4.19 – Морфология поверхности ГСМ-Л после сорбции паров воды при $P/P_s = 100\%$

Из рисунков 4.17 – 4.19 видно, что характер поверхности исследуемого сорбента сильно изменяется по мере сорбции воды. Исходные обезвоженные образцы имеют стеклообразное состояние и обладают значительной твердостью и хрупкостью. Данные электронной микроскопии показывают, что морфология поверхности такого образца (рисунок 4.17) характеризуется повторяющимся волнообразным рельефом с заостренными выступами размером около 15 – 25 нм, что может свидетельствовать о развитой сорбирующей поверхности.

Насыщение образца водой до содержания около 50 % масс. приводит к «расстекловыванию» ПАК, он становится эластичным. На снимке (рисунок 4.18) видно сглаживание поверхности за счет уменьшения размера выступов до 4 – 6 нм. Это подтверждает, что процесс сорбции паров воды ГСМ-Л сопровождается набуханием ПАК с повышением подвижности его макромолекул и с изменением размеров образца в вертикальной плоскости. Очевидно, что происходящее характерно для процесса абсорбции, то есть распределения сорбата в объеме сорбирующего материала.

Дальнейшее поглощение воды (рисунок 4.19) приводит к «растворению» ПАК и образованию волнообразной поверхности с размером выступов менее одного нанометра и, как следствие, к уменьшению удельной геометрической поверхности, способной сорбировать воду. Процесс сорбции прекращается, образец сохраняет свою внешнюю форму и не растекается [166].

4.6 Газовыделение листового гибридного сорбирующего материала в процессе эксплуатации

Так как ГСМ-Л состоит из органических веществ, способных выделять в воздух рабочей зоны СЖО вредные примеси (например, при высоком содержании в воздухе (предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе 5 мг/м³ [167]) пары ПАК могут раздражающе воздействовать на оболочку глаза и кожные покровы), необходим анализ газовыделений в процессе эксплуатации сорбента.

Исследованию на газохроматографе «Кристалл 2000М» подвергались образцы волокнистой основы (арселон-1) и ГСМ-Л. Газохроматографический метод показал отсутствие вредных органических примесей в исследуемых образцах при рабочих температурах в СЖО 20 и 40 °С. Повышение температуры в специализированных СЖО выше 40 °С может привести к негативному воздействию на органы дыхания пребывающего в замкнутом объеме человека. При дальнейшем нагревании образцов до температур 120 и 150 °С выявлено присутствие органических примесей, количество которых представлено в таблице 4.5. Также для точности эксперимента исследованию на газохроматографе «Кристалл 2000М» подвергалась пустая колба до помещения в нее образцов волокнистого материала (арселона-1) и ГСМ-Л. Метод показал отсутствие вредных примесей в объеме пустой колбы, что также отражено в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Содержание вредных органических примесей при термообработке арселона-1 и ГСМ-Л

Температура, °С	Наименование примеси	Концентрация примеси, мг/м ³		ПДК _{р.з.} , мг/м ³
		Арселон-1	ГСМ-Л	
1	2	3	4	5
фон колбы	Примеси не обнаружены	-	-	-
20	Примеси не обнаружены	-	-	-
40	Примеси не обнаружены	-	-	-
120	Ацетальдегид	3,39	6,99	5
	Этанол	1,39	-	1000
	Ацетон	1,40	2,76	200
	Бутанол-1	2,16	0,908	10
	Σ примесей	8,34	10,659	

Продолжение таблицы 4.5

1	2	3	4	5
150	Ацетальдегид	5,33	19,98	5
	Этанол	0,93	-	1000
	Ацетон	1,73	9,87	200
	Этилацетат	-	5,25	200
	Бутанол-1	11,45	26,01	10
	Неизвестное вещество	-	1,91	
	Σ примесей	19,44	63,02	

Исследования, проведенные хроматомасс-спектрометрическим методом на масс-спектрометре QMS-20, также свидетельствуют, что при предполагаемой температуре эксплуатации до 40 °С выделение вредных органических примесей образцом ГСМ-Л отсутствует.

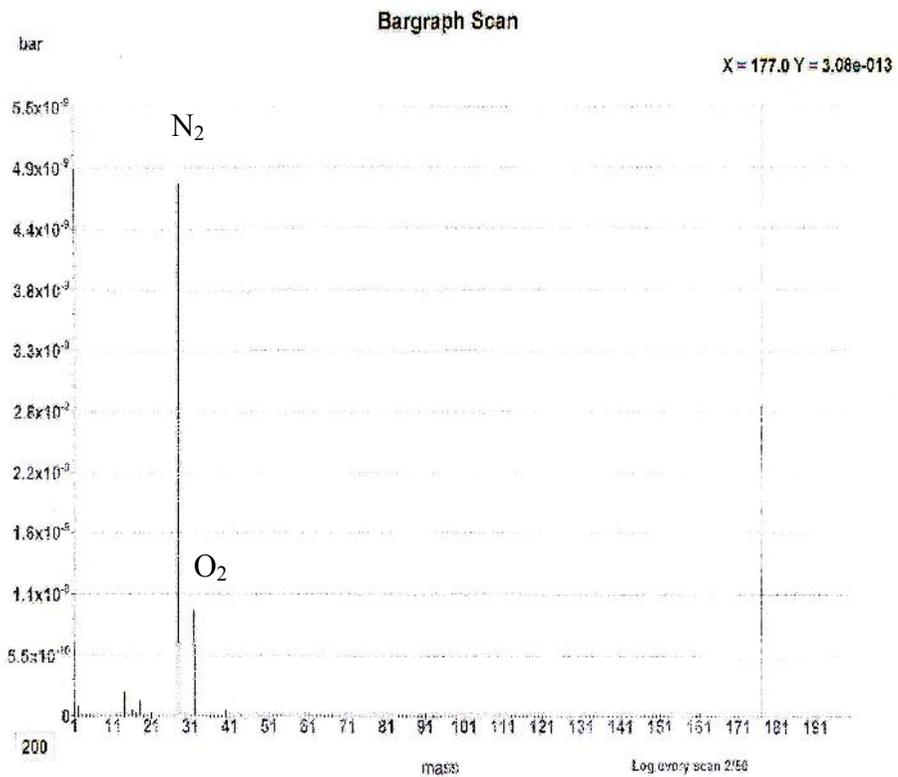
Масс-спектры газовой смеси над образцом ГСМ-Л, полученные при испытании в герметичном объеме при 40 °С представлены на рисунке 4.20.

4.7 Сорбционные свойства в динамических условиях. Влияние формы насадки на динамическую активность листового гибридного сорбирующего материала

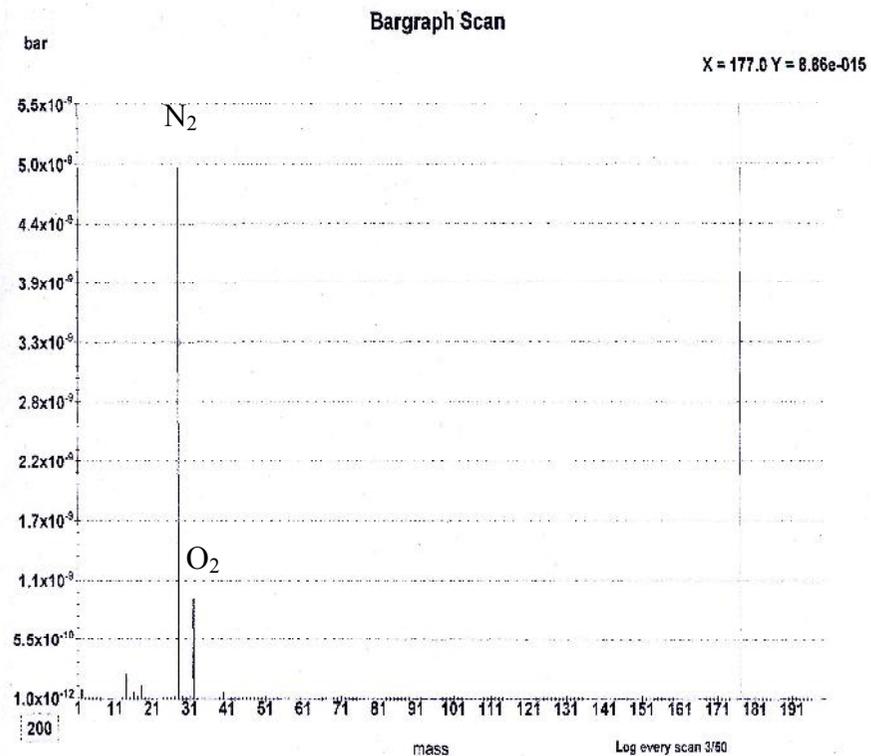
Для выбора оборудования и формы используемого ГСМ-Л в СЖО были проведены динамические испытания в адсорберах прямоточного типа при использовании ГСМ-Л в виде гранул, дисков или рулона, в условиях «развернутой шихты» в виде рулона, а также в виде плоских листов, подвешенных на штативах. Условия проведения испытаний и полученные динамические характеристики ГСМ-Л представлены в таблице 4.6.

Для проведения динамических испытаний в лабораторных условиях использовали три разных по форме образца ГСМ-Л:

- в виде дисков;
- в виде гранул;



a)



б)

Рисунок 4.20 – Масс-спектры газовой смеси над образцом ГСМ-Л в герметичном объеме:

а - фон колбы; б - ГСМ-Л.

Таблица 4.6 – Условия и результаты динамических испытаний ГСМ-Л

Оборудование	Форма ГСМ-Л	Насыпная плотность, г/см ³	Высота слоя сорбента, мм	Площадь поперечного сечения, мм ²	Расход воздуха, дм ³ /мин	Влажность воздуха, мг/дм ³		Продолжительность испытания, ч	Динамическая активность, %
						Исходная	Конечная		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Прямоточная динамическая трубка в лабораторных условиях	Диски	-	250	1390	1	16	10,600	10,0	5,2
	Гранулы	0,3	250	1390	1	17	0,002		9,7
					10	12	8,440		38,3
					15	12	6,260		44,0
					15	16	8,800		55,0
Прямоточный адсорбер в лабораторных условиях	Рулон	-	-	-	4	15	12,100	58,0	45,0
Динамическая трубка для испытаний в условиях «развернутой шихты» в лабораторных условиях	Рулон	-	-	-	5	13	6,400	10,0	28,0

Продолжение таблицы 4.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Прямоточный адсорбер в испытательной камере объемом 6 м ³	Гранулы	0,3	320	20600	12	14	9,030	12,5	30,0
Испытательная камера объемом 24 м ³	Плоские листы	-	-	10000	-	29	-	5,0	15,0
				10000		75	-		47,0
				10000		90	-		49,0

- в виде рулона.

Для динамических испытаний ГСМ-Л в виде дисков из листа сорбента были вырезаны с помощью пресса круглые диски диаметром 38 мм. Далее диски плотно укладывались в прямоточную динамическую трубку один на другой. Для испытания понадобилось 83 диска (общая высота слоя сорбента 250 мм).

Для динамических испытаний ГСМ-Л в виде гранул лист сорбента разрезали на гранулы размером 3 x 3 x 2 мм. Далее гранулы помещали в динамическую трубку с уплотнением.

Для динамических испытаний ГСМ-Л в виде рулона в прямоточном адсорбере образец плотно обматывался вокруг стержня, служившего основой для скручивания рулона. Каждый слой был проложен инертной гофрированной сеткой для образования воздушных каналов.

Выходная кривая испытаний в прямоточном адсорбере образца в виде рулона представлена на рисунке 4.21. Также на рисунке 4.21 представлена выходная кривая динамических испытаний, проведенных в аналогичных условиях для исходной волокнистой основы.

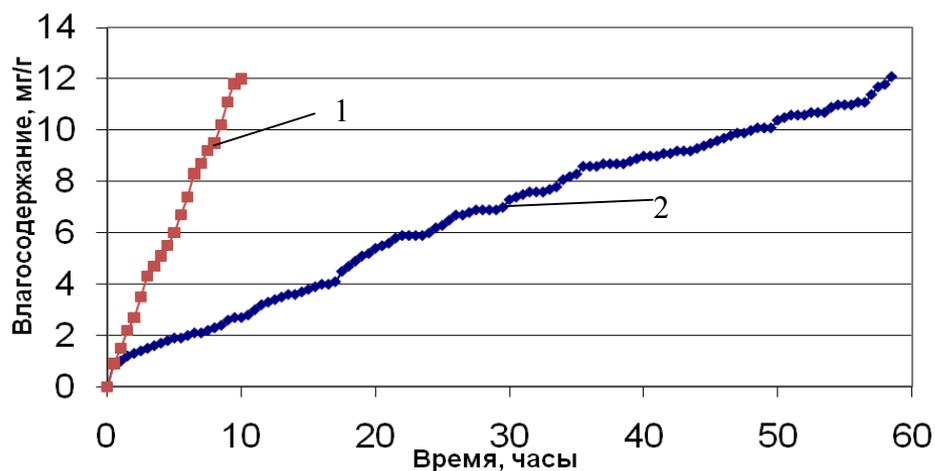


Рисунок 4.21 – Динамические испытания ГСМ-Л в виде рулона в прямоточном адсорбере:

1 – волокнистая основа; 2 – ГСМ-Л.

Из рисунка 4.21 видно, что время защитного действия ГСМ-Л в виде рулона в составе прямоточного адсорбера более чем в 5 раз превышает время защитного действия исходного материала арселона-1 в том же оборудовании в аналогичных условиях.

Для динамических испытаний ГСМ-Л в условиях «развернутой шихты» к внутреннему патрубку динамической трубки плотным слоем (для избежания «проскока» воздуха) крепился лист образца исследуемого сорбента. Для данных испытаний было принято 2 слоя образца. Общая толщина слоя осушителя 5 мм.

Для проведения динамических испытаний в испытательной камере объемом 6 м³ был взят образец ГСМ-Л в виде гранул. Значение исходной влажности в камере (таблица 4.6) было принято из соображений имитации присутствия 2 человек. Для испытаний дозировку воды в камеру осуществляли с помощью увлажнителя «Albedo» с мерной емкостью для контроля расхода воды - 70 г/ч. Перед снаряжением фиксировалась масса пустого адсорбера, начальная масса адсорбера с сорбентом и высота уплотненного слоя сорбента.

На момент начала испытаний в камере соблюдались следующие условия:

Расход воздуха - 12 м³/ч;

Влажность в камере - $13,6 \pm 0,4$ г/ м³;

Температура воздуха в камере - (20 ± 3) °С.

Изменение основных параметров воздуха в камере в процессе испытания представлены в таблице 4.7.

Графики изменения влажности в камере и на выходе из адсорбера представлены на рисунке 4.22.

Графики (рисунок 4.22) свидетельствуют, что ГСМ-Л в принятых условиях испытаний (таблица 4.6) поддерживает необходимую относительную влажность в камере объемом 6 м³ с имитацией присутствия двух человек в течение 12,5 ч.

Динамические испытания в испытательной камере объемом 24 м³ образцов ГСМ-Л в виде плоских листов проводили при следующих условиях.

Скорость движения воздушной среды через образцы изменяли в соответствии с таблицей 4.8.

Таблица 4.7 - Основные параметры в камере в процессе испытания

Время, мин	Расход подаваемого воздуха м ³ /ч	На входе в адсорбер			На выходе из адсорбера		
		Влажность в камере		Тем- пера- тура, °С	Влаж- ность, г/м ³	Темпе- ратура, °С	Аэродинами- ческое сопро- тивление, мм вод. ст.
		%	г/м ³				
0	-	62	13,80	20	-	-	-
30	12,3	54	8,91	19	2,13	34,3	50
60		47	7,71	19	2,74	30,0	50
90	13,0	46	7,76	18	3,00	28,2	50
120		45	7,58	18	3,44	28,2	50
150	13,1	62	9,94	18	4,76	28,1	50
180		63	10,00	18	5,98	27,8	50
210	13,2	64	10,12	18	6,03	26,0	62
240		62	9,93	18	6,44	25,0	64
270	13,9	61	9,85	18	7,02	24,6	65
300		61	9,81	18	7,11	24,1	65
330	14,1	66	10,46	18	7,65	24,1	65
360		64	10,32	18	7,87	24,2	102
390	18,0	63	10,32	18	8,15	24,2	106
420		65	10,60	18	8,56	24,3	104
450	18,3	64	10,51	18	8,35	23,9	107
480		66	10,77	18	8,51	23,9	106
510	17,7	66	10,88	18	8,57	23,9	107
540		64	10,64	18	8,65	24,0	107
570	17,8	63	10,67	18	8,69	24,1	107
600		65	10,94	18	9,01	24,4	109
630	18,1	63	10,58	19	8,72	23,9	109
660		63	10,61	19	8,68	24,1	111
690	17,9	65	10,93	19	8,91	24,0	112
720		65	11,05	19	9,13	24,5	112
750	9,1	65	10,91	19	9,03	24,1	113

Таблица 4.8 - Скорость движения воздуха через образец

№ образца	Скорость, м/с
1	0,05
2	0,13
3	0,20

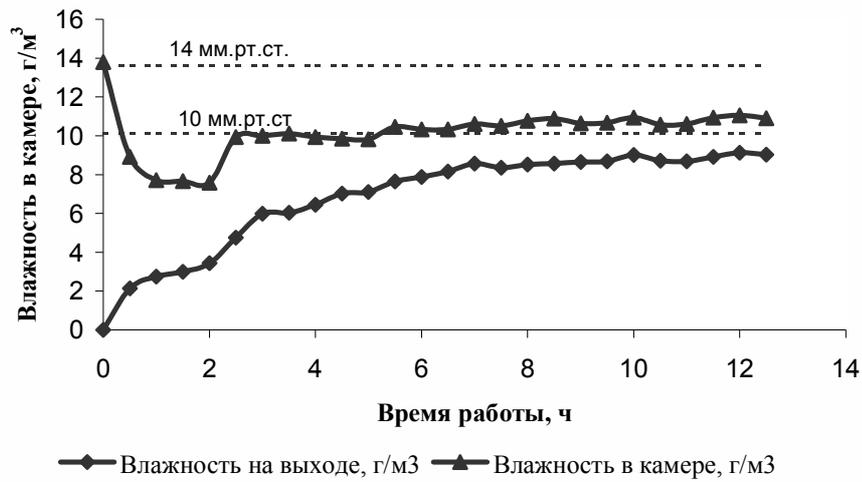


Рисунок 4.22 - Зависимость влажности в камере от времени работы

Количество экспериментов и постоянно поддерживаемые параметры в камере представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 - Параметры воздуха в камере

№ эксперимента	Параметры воздуха в камере	
	Относительная влажность, %	Температура, °С
1	2	3
1	20±3*	10±5*
2	20±3*	25±5
3	20±3*	32±5
4	75±3	10±5*
5	75±3	25±5
6	75±3	32±5
7	90±3	10±5*
8	90±3	25±5

Продолжение таблицы 4.9

1	2	3
9	90±3	32±5
В условиях испытательной камеры невозможно создать значения влажности и температуры, отмеченные в таблице *. Эксперименты при данных значениях влажности и температуры проводили в статических условиях эксикаторным методом.		

Площадь каждого образца $S=0,01 \text{ м}^2$.

Продолжительность каждого испытания 5 ч.

Результаты проведения динамических испытаний в испытательной камере объемом 24 м^3 образцов ГСМ-Л в виде плоских листов, представленные в таблице 4.6, имеют усредненный характер. Изменение влагопоглощающей способности ГСМ-Л в зависимости от температуры, влажности и скорости обдува образцов в камере представлены на рисунках 4.23, 4.24.

Влагопоглощающую способность ГСМ-Л при температуре $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ определяли в статических условиях. Из графика (рисунок 4.23) видно, что при повышении температуры от 10 до $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ сорбционная емкость материала резко возрастает (в среднем на 40 %). Дальнейшее повышение температуры до $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$ на сорбционную способность ГСМ-Л влияет незначительно (в среднем увеличивается на 8 %).

При повышении температуры окружающего воздуха от 25 до $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$ значительно увеличивается сорбционная емкость ГСМ-Л при влажности 20 и 75 %. Сорбционная емкость ГСМ-Л при влажности 90 % и температурах окружающего воздуха 25 и $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет практически равные значения.

Влагопоглощающую способность ГСМ-Л при влажности 20 % определяли в статических условиях. Из графика (рисунок 4.24) видно, что при повышении влажности от 20 до 75 % сорбционная емкость материала резко возрастает (в среднем на 90 %). Дальнейшее повышение влажности до 90 % на сорбционную способность ГСМ-Л влияет незначительно (в среднем увеличивается на 6 %).

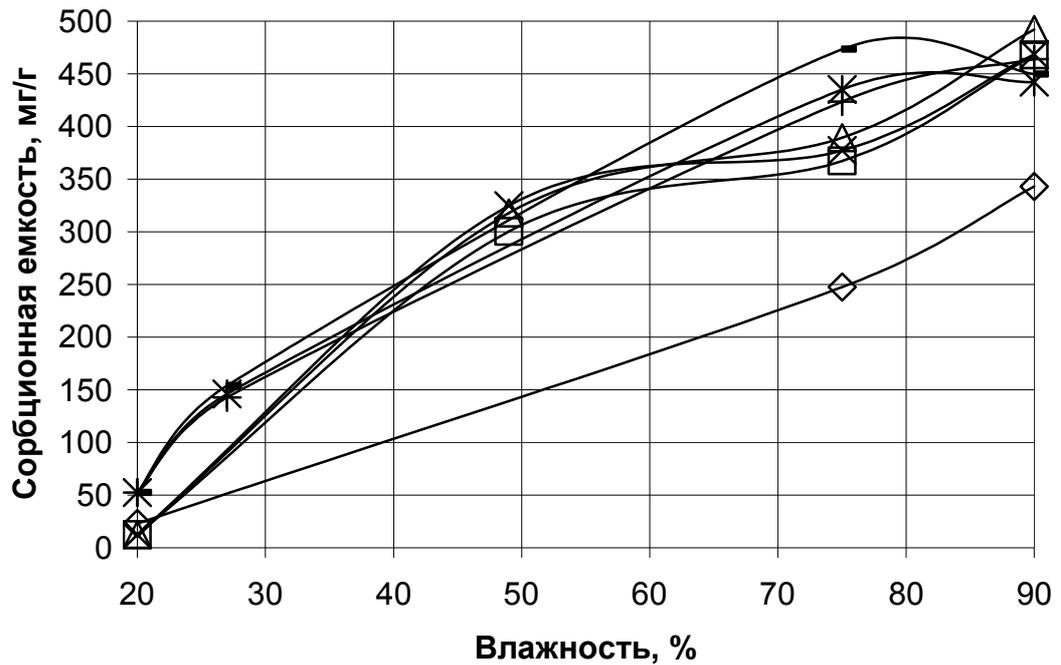


Рисунок 4.23 – Зависимость влагопоглощающей способности ГСМ-Л от температуры

При повышении влажности окружающего воздуха от 75 до 90 % значительно увеличивается сорбционная емкость ГСМ-Л при температуре 25 °С. Сорбционная емкость ГСМ-Л при температуре 32 °С и влажностях окружающего воздуха 75 и 90 % имеет практически равные значения. Существенное влияние влажности и температуры вероятно связано с изменением абсорбирующей способности полимера.

При изменении скорости обдува образцов ГСМ-Л от 0,05 до 0,2 м/с (рисунки 4.23, 4.24) сорбционная емкость ГСМ-Л остается идентичной (изменяется в пределах погрешности измерения).

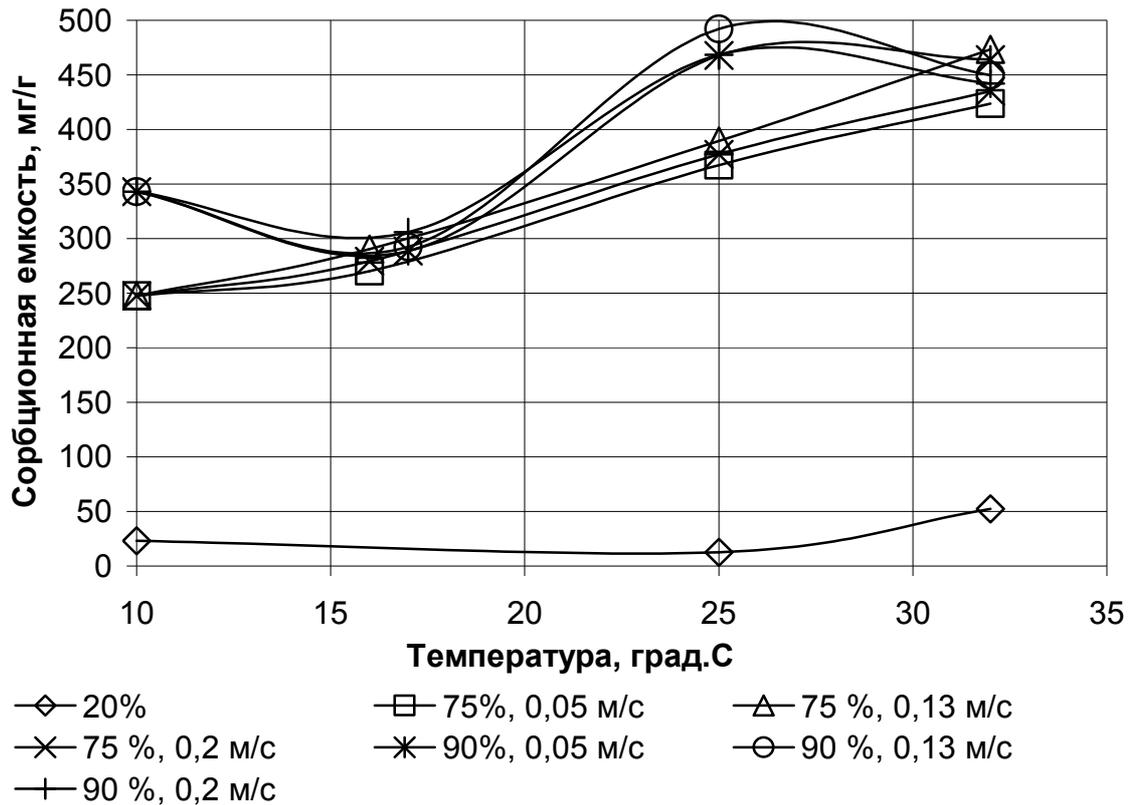


Рисунок 4.24 - Зависимость влагопоглощающей способности ГСМ-Л от влажности

Таким образом, ГСМ-Л в виде плоских листов способен эффективно работать в условиях естественной конвекции воздуха, в широком интервале температур от плюс 10 до плюс 35 °С, при высоких значениях относительной влажности воздуха (выше 75 %).

На основании полученных значений динамической активности ГСМ-Л (таблица 4.6) для использования в СЖО рекомендованы следующие варианты аппаратов и оборудования с использованием ГСМ-Л в качестве сорбента (рисунки 4.25, 4.26, 4.27):

- прямоточный адсорбер с использованием ГСМ-Л в виде гранул (рисунок 4.25);
- прямоточный адсорбер с использованием ГСМ-Л в виде рулона (рисунок 4.27);

- адсорбер для испытаний в условиях «развернутой шихты» с использованием ГСМ-Л в виде рулона (рисунок 4.26);

- каркасные конструкции с использованием ГСМ-Л в виде плоских листов, проектирование которых возможно на основании полученных значений динамических сорбционных характеристик образцов ГСМ-Л заданной площади.

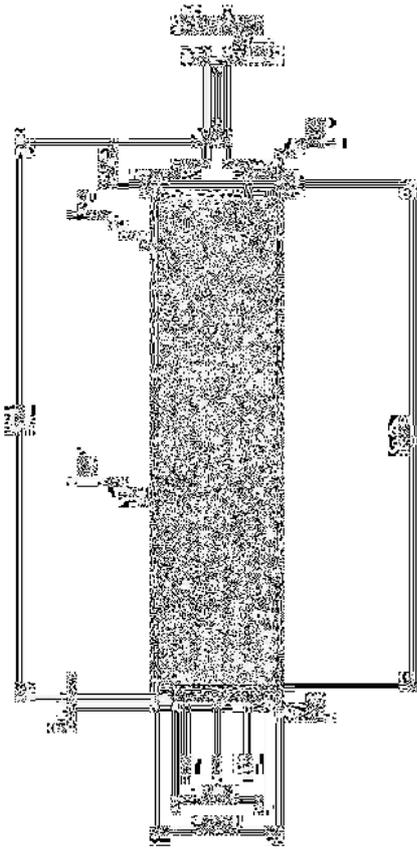


Рисунок 4.25 - Прямоточный адсорбер с использованием ГСМ-Л в виде гранул или дисков:

1 – корпус; 2 – крышка; 3 – днище; 4 - ГСМ-Л в виде гранул или дисков.

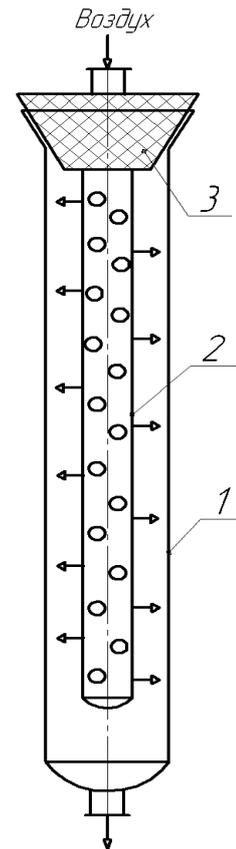


Рисунок 4.26 - Динамическая трубка для испытаний ГСМ-Л в условиях

«развернутой шихты»:

1 – динамическая трубка; 2- внутренний патрубок с отверстиями для воздушного потока; 3 – герметично закрытая пробка.

1 – динамическая трубка; 2- внутренний патрубок с отверстиями для воздушного потока; 3 – герметично закрытая пробка.

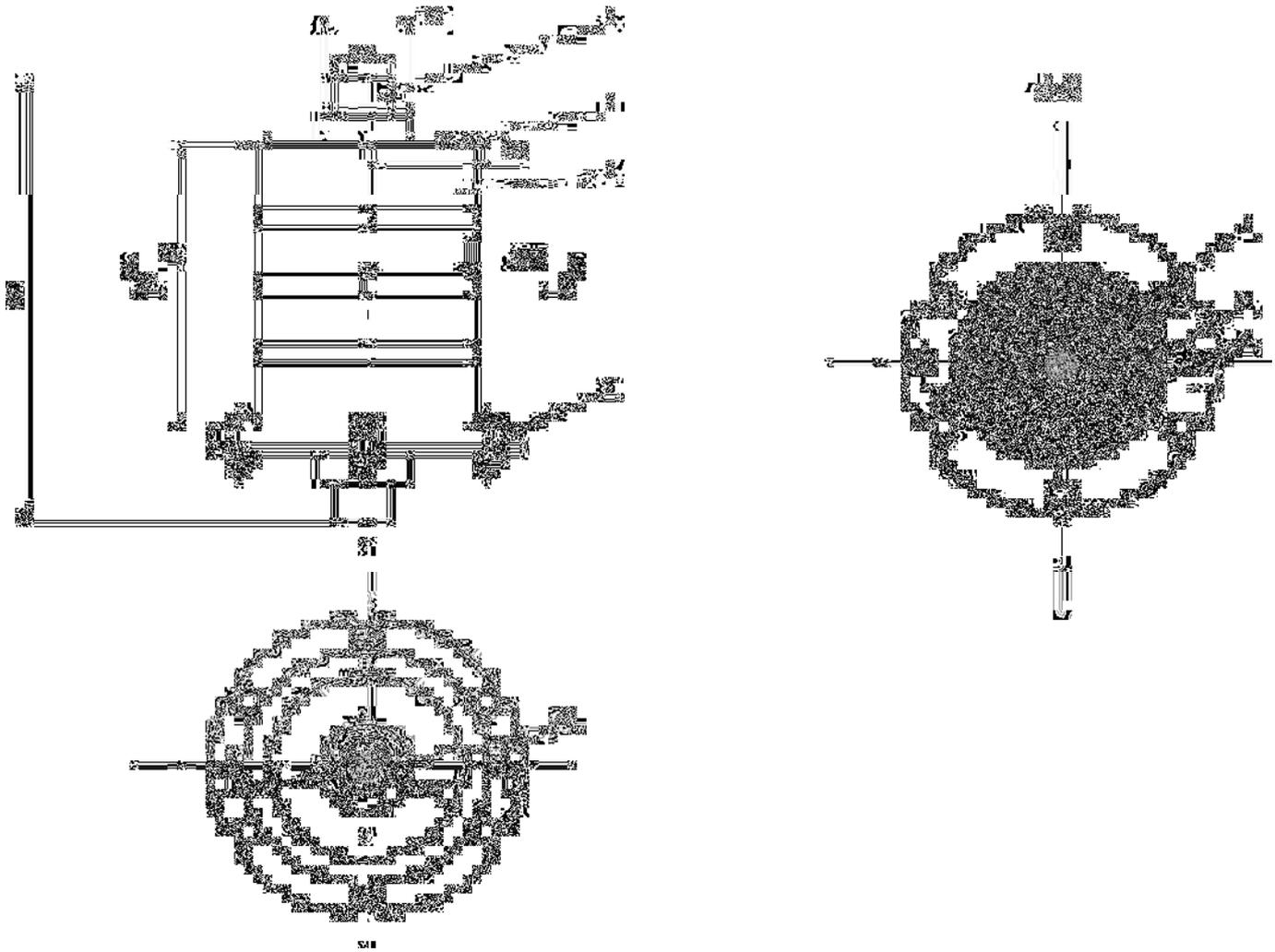


Рисунок 4.27 - Прямоточный адсорбер с использованием ГСМ-Л в виде рулона:

1 – Штуцер для подачи ГВС; 2 – крышка; 3 – корпус; 4 – стержня для скручивания рулона; 5 – днище; 6 – ГСМ-Л; 7 – гофрированная сетка.

Глава 5 Определение коэффициентов диффузии паров воды гибридных сорбирующих материалов

5.1 Эффективный коэффициент диффузии паров воды в гранулированных гибридных сорбирующих материалах

Гранулированные водостойкие силикагелевые сорбенты имеют сложное внутренне корпускулярное строение. Их первичные поры образованы промежутками между элементарными частицами. Эти частицы в случае мелкопористого силикагеля имеют сферическую форму – форму глобул [38, 39]. Промышленные водостойкие силикагели получают путем тонкого измельчения, в нашем случае до частиц размером 20 мкм, и формованием из полученного порошка изделий (гранул) с помощью связующего. Следовательно, вторичные поры гранулированных силикагелевых сорбентов образованы промежутками между частицами размером 20 мкм, соединенными между собой с помощью связующего.

В нашем случае мы имеем сорбирующий материал, связующим для частиц силикагеля в котором служит одна из предложенных нами гибридных композиций.

Значение коэффициента диффузии определяется свойствами распределяемого вещества, для процесса осушки – воды, свойств среды, через которую она диффундирует, температуры и давления. Эффективный коэффициент диффузии в процессе осушки воздуха сорбентов может быть представлен функцией величины адсорбции

$$D_e = f(a), \quad (5.1)$$

где D_e – эффективный коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

a – величина адсорбции, $\text{кг}/\text{кг}$.

За основу взяты рассуждения, используемые при расчете эффективного коэффициента диффузии паров воды образцами гранул синтетического цеолита NaA с использованием глинистого связующего [168], а также теоретические исследования, представленные в [134, 151, 152, 169].

В процессе адсорбции паров воды ГСМ-Г имеет место диффузионный процесс, определяемый поверхностной диффузией [23, 170]. Следовательно, можно сделать следующее допущение

$$D_e \approx D_{n \text{ ГСМ-Г}}, \quad (5.2)$$

где $D_{n \text{ ГСМ-Г}}$ – коэффициент поверхностной диффузии на ГСМ-Г, м²/с.

Одной из основных черт поверхностной диффузии на ГСМ-Г является ее зависимость от концентрации адсорбата, которая имеет обратную зависимость от времени сорбции. В нашем случае эта зависимость будет иметь вид

$$D_{n \text{ ГСМ-Г}} = \left[\frac{\partial \ln \frac{P}{P_s} / \partial \ln a_T}{\tau_i^z} \right], \quad (5.3)$$

где $\frac{P}{P_s}$ – относительная влажность воздуха, при которой протекает процесс адсорбции;

a_T – величина адсорбции, кг/кг, при температуре T , К, за время адсорбции τ_i , с;

z – коэффициент, зависящий от степени отработки адсорбционной емкости максимально возможной за время τ_i , с; из набранной статистики экспериментальных данных для силикагелевых сорбентов с инертным глинистым связующим $z=0,88 - 0,99$; для исследуемых силикагелевых сорбентов со связующим ПВС-К $z=1,01 - 1,06$; для исследуемых силикагелевых сорбентов со связующим ПВС-Ф $z=0,82 - 0,86$.

Такое численное отличие значений коэффициента z для названных связующих объясняется следующим образом. Связующее, состоящее из ПВС и кремнезоля, имеет свою дополнительную для поверхностной диффузии паров воды глобулярную структуру, так как кремнезоль обладает аналогичным силикагелю внутренним строением. Фторопласт, входящий в состав связующего ПВС-Ф является инертным и служит только для образования более крупных и благоприятных для поверхностной адсорбции вторичных пор.

Данный адсорбционный процесс имеет активированный характер. При активированной адсорбции не все молекулы могут проникнуть в поры и быть там поглощенными, а только те, которые обладают некоторым избыточным запасом энергии. Этот избыток называют энергией активации.

Коэффициент поверхностной диффузии связан с энергией активации и температурой, при которой происходит процесс адсорбции следующей зависимостью

$$D_{n_{ГСМ-Г}} = D_0 T^n \exp(-E_a/RT) \cdot \left[\frac{\partial \ln \frac{P}{P_s} / \partial \ln a_T}{\tau_i^z} \right], \quad (5.4)$$

где D_0 – коэффициент самодиффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

n – коэффициент, зависящий от энергии активации, в большинстве случаев $n=1,7$ [24];

E_a – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/К·моль.

Коэффициент самодиффузии обусловлен беспорядочным движением молекул и описывается первым законом Фика. В нашем случае коэффициент самодиффузии будет иметь вид [168]

$$D_0 = \frac{E_0}{M\beta_1} \tau_0, \quad (5.5)$$

где E_0 – характеристическая энергия адсорбции или предэкспоненциальный множитель, для воды $E_0=982$ Дж/моль [23];

M – молекулярная масса воды, г/моль;

β_1 – доля пути молекулы адсорбата в первичном пористом пространстве силикагеля;

τ_0 – среднее время «жизни» молекул адсорбата в адсорбированном состоянии, для воды $\tau_0=10^{-13}$ с [168].

В большинстве случаев для расчетов принимают [168]

$$E_a = Q/2, \quad (5.6)$$

где Q – теплота адсорбции паров воды на силикагеле, Дж/моль.

Подставив в уравнение (5.4) полученные значения из уравнений (5.5) и (5.6), получим

$$D_{n\text{ГСМ-Г}} = \frac{E_0}{M\beta_1} \tau_0 T^n \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right) \cdot \left[\frac{\partial \ln \frac{P}{P_s} / \partial \ln a_T}{\tau_i^z} \right]. \quad (5.7)$$

Принимаем схему протекания адсорбции на силикагеле как последовательный процесс во вторичной и первичной пористой структуре.

Зависимость доли пути молекулы адсорбата в первичном пористом пространстве силикагеля от удельного объема первичной пористости имеет вид [168]

$$\beta_1 = 1 - (1/2) \ln \varepsilon_1, \quad (5.8)$$

где ε_1 – удельный объем первичных пор, м³/кг.

Учитывая уравнение (5.8) и долю пути молекулы адсорбата во вторичном пористом пространстве силикагеля

$$\beta_2 = 1 - \varepsilon_2, \quad (5.9)$$

где β_2 – доля пути молекулы адсорбата во вторичном пористом пространстве силикагеля;

ε_2 – удельный объем вторичных пор, м³/кг;

выражение (5.7) примет вид

$$D_{n\text{ГСМ-Г}} = \frac{E_0}{M(1 - (1/2) \ln \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)} \tau_0 T^n \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right) \cdot \left[\frac{\partial \ln \frac{P}{P_s} / \partial \ln a_T}{\tau_i^z} \right]. \quad (5.10)$$

Цеолиты, расчет коэффициента диффузии которых был взят за основу [168], являются типичными представителями мелкопористых сорбентов, а исследуемые осушители на основе мелкопористого силикагеля относятся к так называемым переходным сорбентам, которые наряду с микропорами обладают порами переходного размера. Необходимо учитывать, что адсорбция в таких порах происходит по механизму капиллярной конденсации.

Капиллярная конденсация происходит вследствие понижения давления пара над вогнутым под действием сил поверхностного натяжения мениска жидкости в

капиллярах. В данном случае под капиллярами подразумеваются так называемые переходные поры.

Величину относительного давления адсорбата над вогнутым мениском сферической формы описывает уравнение Кельвина [23]

$$\ln P/P_s = -\frac{2 \sigma v}{r RT}, \quad (5.11)$$

где r – радиус мениска жидкости, м (для расчета принимаем средний размер пор ГСМ-Г);

σ – поверхностное натяжение адсорбата, н/м;

v – мольный объем адсорбата, м³/моль.

Определение размеров пор ГСМ-Г проводили по экспериментально полученным изотермам ГСМ-Г (рисунок 5.1) по методике, включающей [23, 144, 171]:

- построение структурной кривой, представляющей собой зависимость объема пор (V , см³/г), заполненных при данных величинах относительных давлений P/P_s , от их диаметров (d , м), рассчитанных по уравнению (5.11);

- построение дифференциальной кривой распределения пор по размерам в координатах $\Delta V / \Delta d$ от d_{cp} .

Для изотерм сорбентов, обладающих переходным размером пор, каким и являются исследуемые ГСМ-Г, характерно наличие петли гистерезиса (рисунок 5.1): при данном относительном давлении точки изотерм, полученных при понижении давления (то есть при десорбции), лежат выше точек, полученных при повышении давления (то есть при адсорбции). Явление гистерезиса обязано тому факту, что форма мениска при заполнении и опорожнении пор различна.

Для силикагелевых сорбентов при адсорбции паров воды мениски имеют седловидную форму, а при десорбции – преобладают мениски сферической формы [23]. Следовательно, для минимизации погрешности расчета радиуса пор необходимо пользоваться десорбционными ветвями кривых изотерм ГСМ-Г (рисунок 5.1).

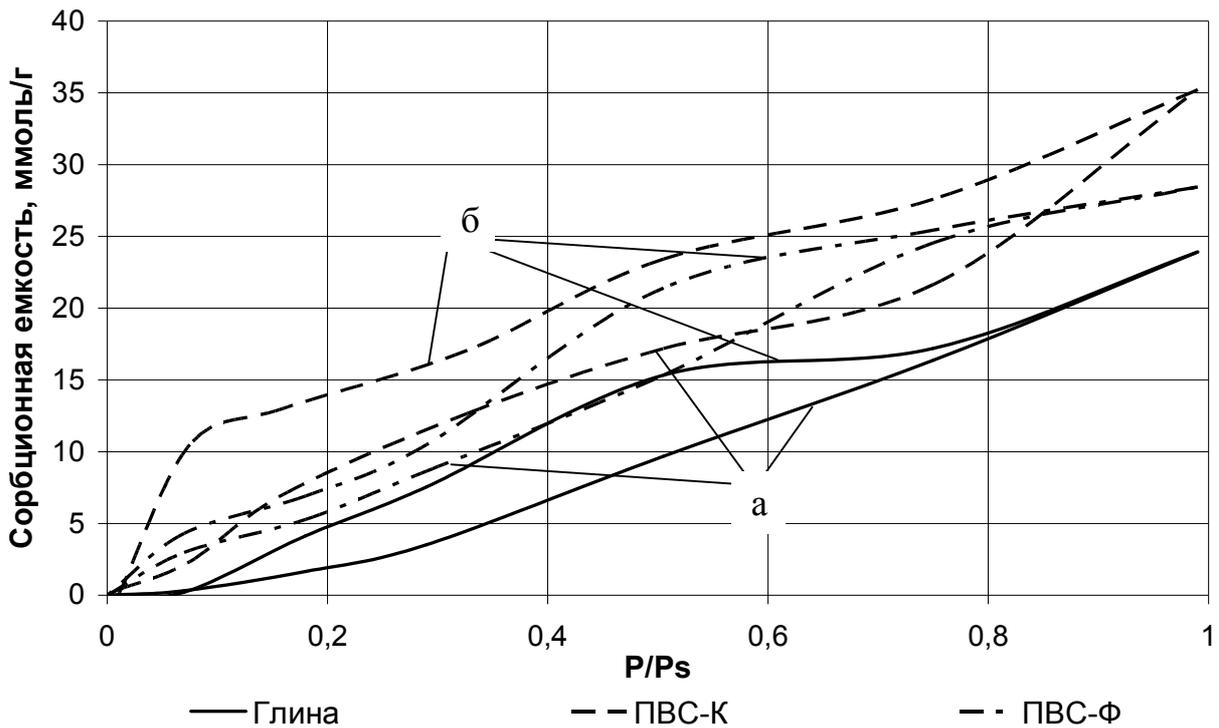


Рисунок 5.1 – Изотермы адсорбции паров воды при 20 °С ГСМ-Г:

а – адсорбционная ветвь; б – десорбционная ветвь.

Объем жидкого адсорбата (V , см³/г), соответствующего значениям сорбционной емкости (a , ммоль/г) (рисунок 5.1) для каждой точки, был найден по формуле

$$V = av \quad (5.12)$$

Результаты расчетов зависимости объема пор, заполненных при данных величинах относительных давлений P/P_s , от их диаметров, сведены в таблицу 5.1.

Интегральная кривая $V = f(d)$ представлена на рисунке 5.2.

По интегральной кривой (рисунок 5.2) можно судить, на какие размеры пор приходится основная часть объема пор. В случае исследуемых ГСМ-Г основная часть объема пор приходится на начало координат ($< 50 \cdot 10^{-8}$ м), что соответствует общепринятым представлениям о средних размерах пор мелкопористого силикагеля [23].

Таблица 5.1 – Результаты расчетов зависимости объема пор от их диаметров

Связующее силикагелевого сорбента														
Глина					ПВС-К					ПВС-Ф				
a , ммоль/г	P/P_s	$\ln(P_s/P)$	d , м·10 ⁻⁸	V , см ³ /г	a , ммоль/г	P/P_s	$\ln(P_s/P)$	d , м·10 ⁻⁸	V , см ³ /г	a , ммоль/г	P/P_s	$\ln(P_s/P)$	d , м·10 ⁻⁸	V , см ³ /г
23,915	0,97	0,031	696	0,431	35,211	0,97	0,031	696	0,634	28,448	0,97	0,031	696	0,512
17,196	0,75	0,288	73,611	0,310	27,598	0,75	0,288	73,611	0,497	25,431	0,75	0,288	73,611	0,458
15,329	0,505	0,683	31,040	0,276	23,427	0,505	0,683	31,040	0,422	21,408	0,505	0,683	31,040	0,385
7,543	0,290	1,238	17,124	0,136	17,063	0,327	1,118	18,962	0,307	10,489	0,290	1,238	17,124	0,189
4,123	0,180	1,715	12,362	0,074	13,020	0,160	1,833	11,566	0,234	6,920	0,180	1,715	12,362	0,125
0,211	0,070	2,659	7,973	0,004	10,488	0,075	2,590	8,185	0,189	4,310	0,070	2,659	7,973	0,078

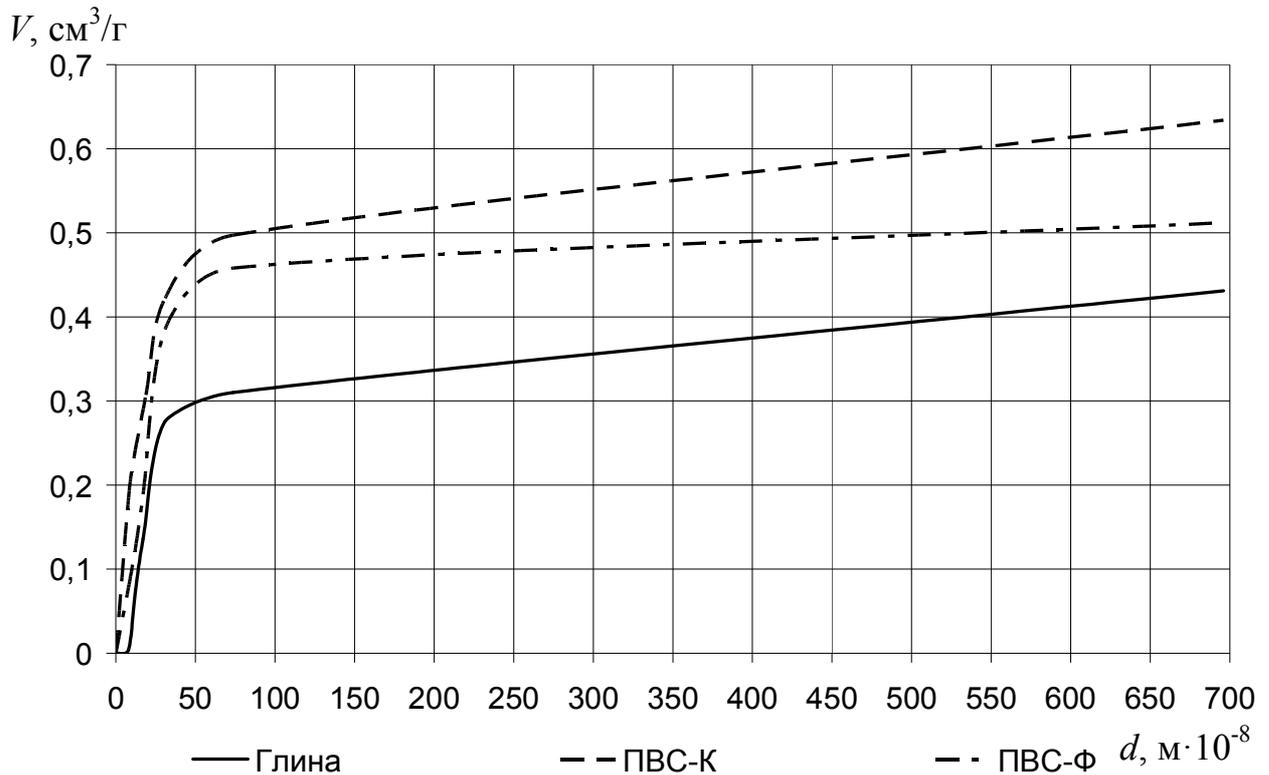


Рисунок 5.2 - Интегральная кривая $V = f(d)$

По полученным данным методом графического дифференцирования была построена кривая распределения объема пор по размерам (рисунок 5.3). Результаты расчетов представлены в таблице 5.2.

Из графика (рисунок 5.3) видно, что диаметр пор, соответствующий максимуму для силикагелевых сорбентов с гибридным связующим ПВС-К составляет $5 \cdot 10^{-8}$ м, со связующим ПВС-Ф – $20 \cdot 10^{-8}$ м.

Для сравнения аналогичным методом были проведены расчеты распределения пор по значениям эффективных диаметров для промышленного силикагелевого сорбента с глинистым связующим. Для него диаметр пор, соответствующий максимуму составляет $15 \cdot 10^{-8}$ м, что соответствует общепринятым представлениям о средних размерах пор мелкопористого силикагеля [23], а также данным, полученным на анализаторе удельной поверхности «Сорботометре-М», представленным в главе 3.

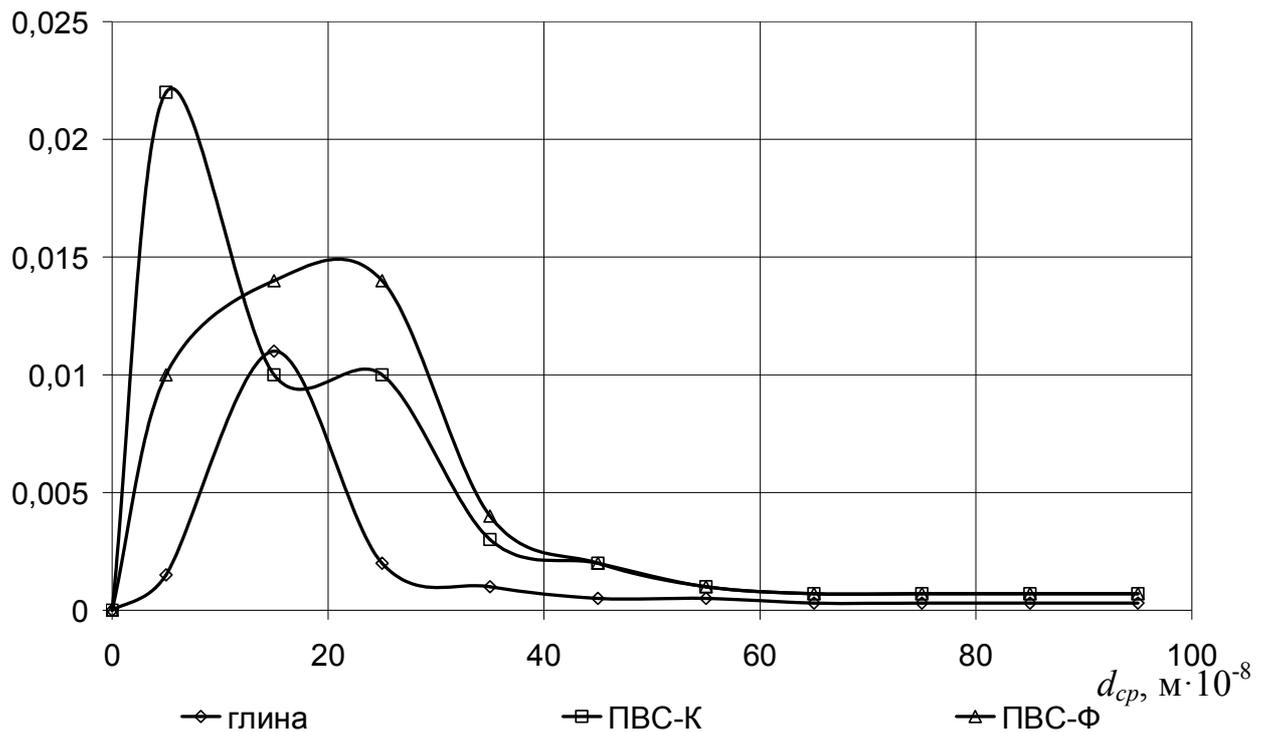


Рисунок 5.3 – Кривая распределения пор по значениям эффективных диаметров для ГСМ-Г

Таблица 5.2 – Результаты графического дифференцирования

Связующее в сорбенте	$\Delta d, \text{ м} \cdot 10^{-8}$	$d_{ср}, \text{ м} \cdot 10^{-8}$	$\Delta V, \text{ см}^3/\text{г}$	$\Delta V / \Delta d$
1	2	3	4	5
Глина	10-0	5	0,015	0,0015
	20-10	15	0,110	0,0110
	30-20	25	0,020	0,0020
	40-30	35	0,010	0,0010
	50-40	45	0,005	0,0005
	60-50	55	0,005	0,0005
	70-60	65	0,003	0,0003
	80-70	75	0,003	0,0003
	90-80	85	0,003	0,0003
	100-90	95	0,003	0,0003

Продолжение таблицы 5.2

1	2	3	4	5
ПВС-К	10-0	5	0,220	0,0220
	20-10	15	0,100	0,0100
	30-20	25	0,100	0,0100
	40-30	35	0,030	0,0030
	50-40	45	0,020	0,0020
	60-50	55	0,010	0,0010
	70-60	65	0,007	0,0007
	80-70	75	0,007	0,0007
	90-80	85	0,007	0,0007
	100-90	95	0,007	0,0007
ПВС-Ф	10-0	5	0,100	0,0100
	20-10	15	0,140	0,0140
	30-20	25	0,140	0,0140
	40-30	35	0,040	0,0040
	50-40	45	0,020	0,0020
	60-50	55	0,010	0,0010
	70-60	65	0,007	0,0007
	80-70	75	0,007	0,0007
	90-80	85	0,007	0,0007
	100-90	95	0,007	0,0007

Учитывая, что часть адсорбционной емкости реализована поверхностной адсорбцией, а часть капиллярной конденсацией (уравнение Кельвина (5.11)), а также обладание разработанных связующих собственной сорбционной емкостью, для исследуемых гибридных материалов выражение коэффициент диффузии примет вид

$$D_n = \frac{E_0}{M(1-(1/2)\ln \varepsilon_1)(1-\varepsilon_2)} \tau_0 T^n \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right) \times \left(\frac{\partial \ln \frac{P}{P_s}}{\partial \ln a_T}\right) \cdot \left(\frac{\partial \left(-\frac{2}{r} \frac{\sigma v}{RT}\right)}{\partial \ln a_T}\right) \times K \cdot \frac{1}{\tau_i^z} \quad (5.13)$$

где K – коэффициент, учитывающий собственную сорбционную емкость гибридных связующих.

На рисунке 5.4 представлены зависимости коэффициентов диффузии паров воды в гранулированный силикагелевый сорбент с глинистым связующим и связующими ПВС-К и ПВС-Ф от реализованных указанными сорбентами адсорбционных емкостей. Экспериментальные исследования проводились эксикаторным методом при относительной влажности воздуха $P/P_s=0,75$ в течение первых трех часов сорбции. Приведенное уравнение (5.13) с погрешностью не более 10 % описывает функцию (5.1).

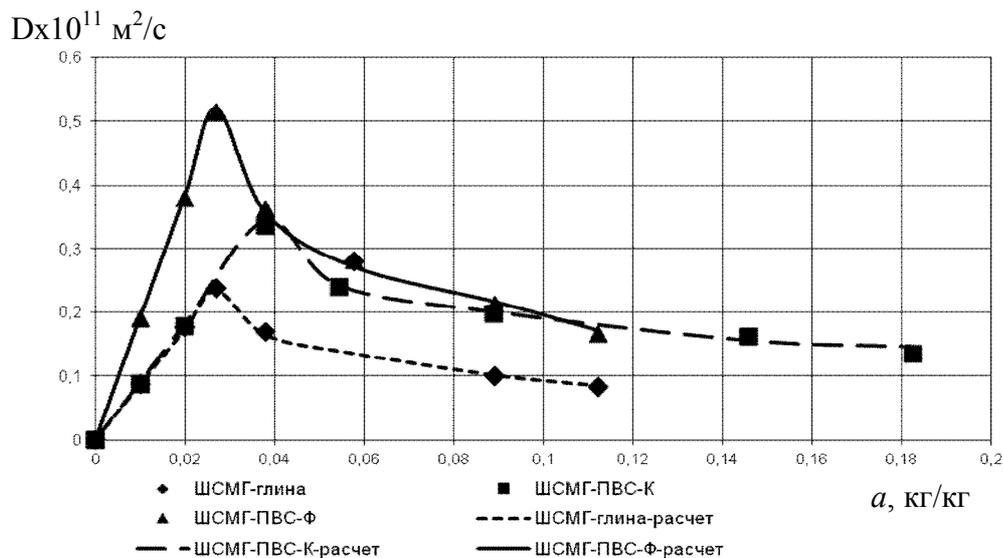


Рисунок 5.4 – Зависимость коэффициента диффузии ГСМ-Г от величины сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$

На рисунке 5.4 видно, что функция (5.1) имеет резкий скачок в начальный период времени (15 мин), который соответствует в среднем 1/6 части предельного адсорбционного объема образцов. Причем более резкий скачок наблюдается у образца силикагелевого сорбента со связующим ПВС-Ф, что, как было сказано вы-

ше, обусловлено более крупными образованными фторопластом вторичными порами.

5.2 Эффективный коэффициент диффузии паров воды в листовом гибридном сорбирующем материале

Определение эффективного коэффициента диффузии в ГСМ-Л проводили в два этапа [172]:

- 1) определение эффективного коэффициента диффузии в арселон-1 без пропитки;
- 2) определение эффективного коэффициента диффузии в арселон-1 после нанесения на него ПАК.

Сорбционные и кинетические характеристики образцов ГСМ-Л аналогично с гранулированными сорбентами изучали эксикаторным методом при температуре воздуха $T=293\text{ K}$ и равновесном давлении насыщенного водяного пара $P/P_s=0,75$ в течение первых трех часов сорбции.

Расчет коэффициента диффузии на волокнистом материале арселон-1 проводился с использованием методики, изложенной в работе [173]. Для расчета принято допущение, что волокна арселона-1 имеют вид бесконечного цилиндра (рисунок 4.18а), следовательно уравнение для расчета эффективного коэффициента диффузии будет иметь вид

$$\frac{\gamma_A}{\sqrt{\tau_i}} = \frac{4}{R_e} \sqrt{\frac{D_{eA}}{\pi}}, \quad (5.14)$$

где γ_A – относительная величина адсорбции на арселоне-1;

R_e – радиус волокна, м (для расчета принимали средний радиус волокон (рисунок 4.18, а));

D_{eA} – эффективный коэффициент диффузии на арселоне-1, $\text{м}^2/\text{с}$.

Относительная величина адсорбции γ была определена экспериментальным путем, исходя из предельной влагоемкости материала арселон-1 при определенной относительной влажности. Результаты представлены на рисунке 5.5.

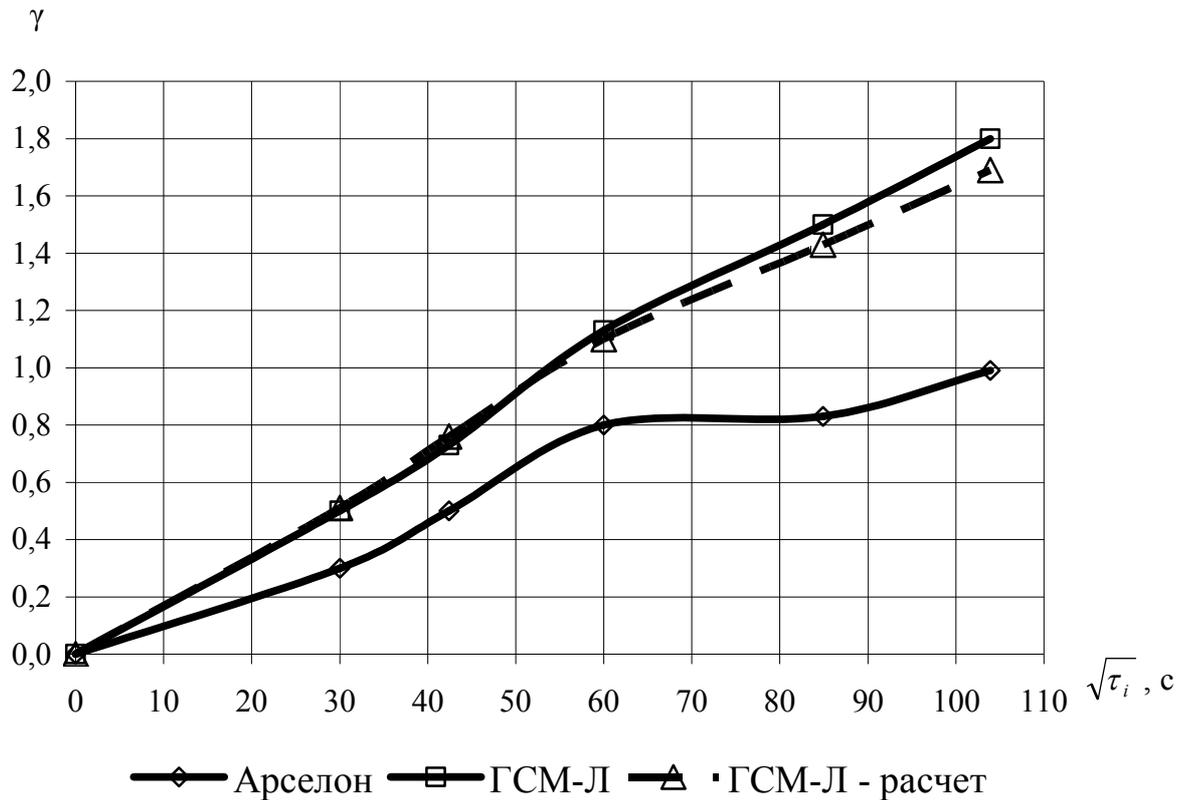


Рисунок 5.5 – Кинетика сорбции паров воды при 20 °С и P/Ps = 0,75 волокнистым материалом и ГСМ-Л

На первоначальном этапе для определения коэффициента диффузии материала после нанесения на него ПАК были проведены эксперименты, позволяющие оценить изменение степени оплывания гидрогеля во времени при абсорбции влаги из окружающего воздуха различной относительной влажности. Образцы гидрогеля готовились в виде тонких пленок толщиной менее 1 мм. Кинетические характеристики определяли эксикаторным методом, описанным выше. Экспериментальная кривая функции

$$\text{grad } C_{\text{ПАК}} = f(\sqrt{\tau_i}), \quad (5.15)$$

где $\text{grad } C_{\text{ПАК}}$ – градиент концентрации воды в гидрогеле (степень его оплывания); представлена на рисунке 5.6.

$grad C_{ПАК}$

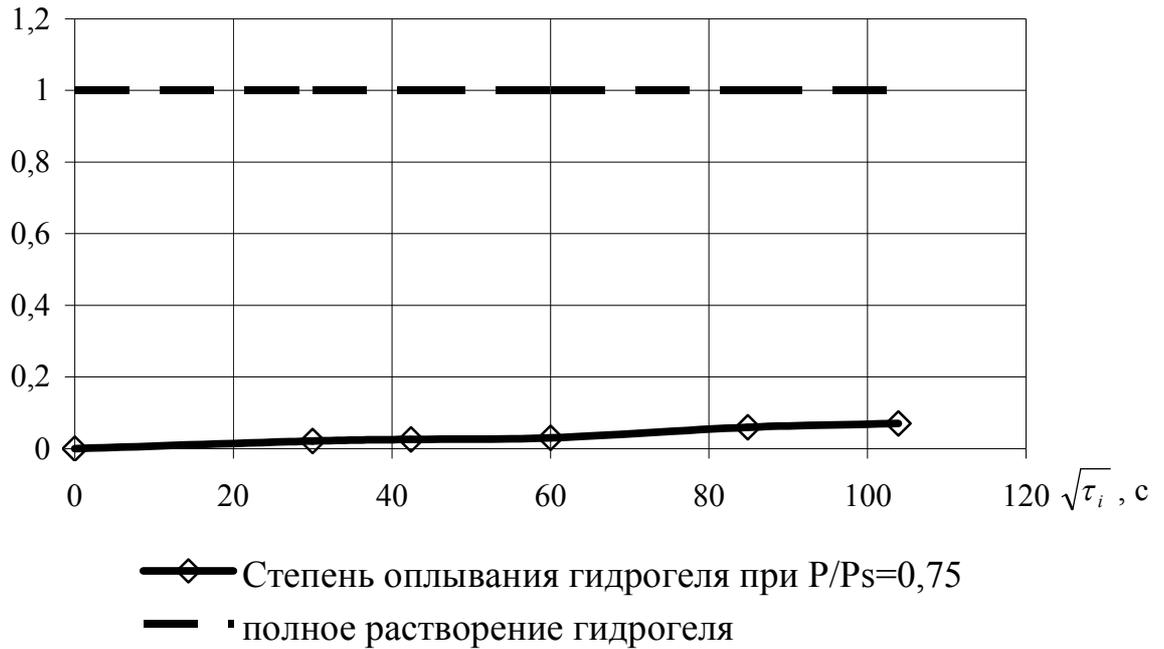


Рисунок 5.6 – Степень оплывания гидрогеля при 20°C и $P/P_s=0,75$

Результаты эксперимента (рисунок 5.6) подтверждают, что гидрогели имеют монолитную структуру и практически не способны абсорбировать влагу из воздуха (без капельной влаги), в свою очередь абсорбционная емкость их по воде достигает 70 г/г [174, 175].

Полученные кинетические характеристики в координатах относительной величины сорбции (рисунок 5.5), взятых также от предельной величины адсорбции на арселоне-1, свидетельствуют о повышении скорости сорбции паров воды на материале после нанесения на него ПАК в среднем на 40% за начальный период времени сорбции (до 180 мин), причем повышение скорости возрастает с увеличением времени сорбции.

Полученные по уравнению (5.14) и по экспериментальным данным (рисунок 5.5) коэффициенты диффузии арселона-1 и ГСМ-Л представлены на рисунке 5.7.

Для определения зависимости изменения относительной величины сорбции волокна арселона-1 после нанесения на него ПАК предложена следующая зависимость

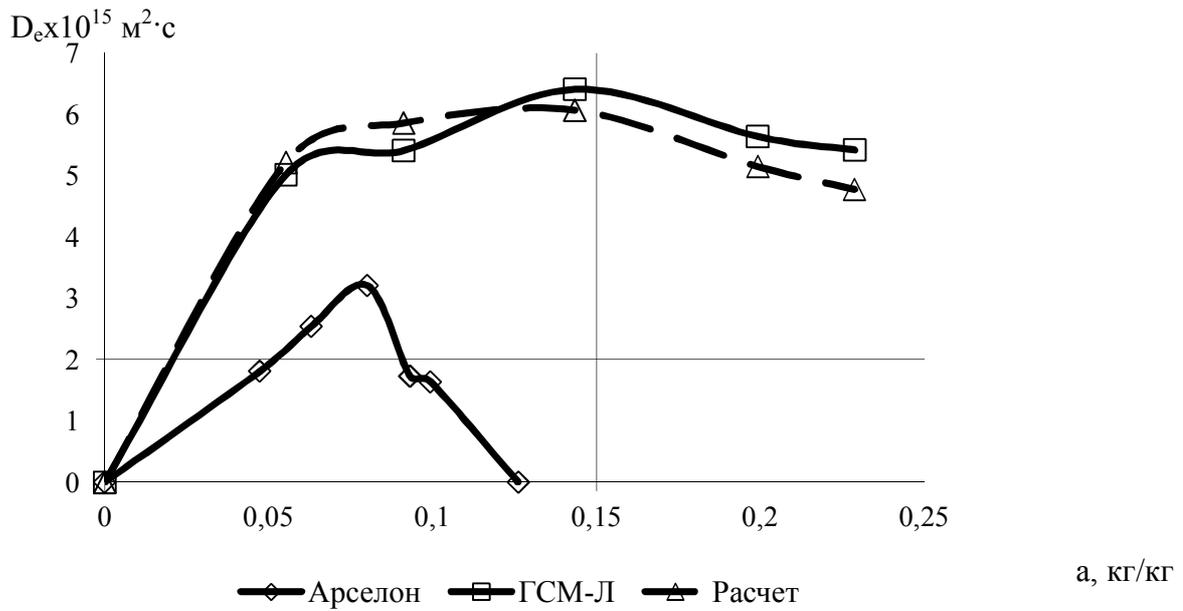


Рисунок 5.7 – Зависимость коэффициента диффузии ГСМ-Л от величины сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$

$$\gamma_{ГСМ-Л} = \gamma_A + \alpha \text{ grad } C_{ПАК}, \quad (5.16)$$

где α – параметр, характеризующий жесткость цепей полимера; для волокон подобного типа (Арселон, Арселон-С, лен) $\alpha=10$ [173].

Соответственно формула для расчета эффективного коэффициента диффузии в листовом гибридном сорбирующем материале приобретает вид

$$\frac{\gamma_A + \alpha \text{ grad } C_{ПАК}}{\sqrt{\tau}} = \frac{4}{R} \sqrt{\frac{D_{e \text{ ГСМ-Л}}}{\pi}}, \quad (5.17)$$

где $D_{e \text{ ГСМ-Л}}$ – эффективный коэффициент диффузии на ГСМ-Л, м²/с.

Полученные расчетные значения относительной величины сорбции и эффективного коэффициента диффузии ГСМ-Л представлены на рисунках 5.6 и 5.7 соответственно.

Расхождение расчетных значений эффективного коэффициента диффузии с экспериментальными составило не более 10 %.

Выводы

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 счёт 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) поливиниловый спирт и кремнезоль с соотношением 1:1 по сухим веществам; 2) поливиниловый спирт и фторопласт с соотношением 4:1 по сухим веществам.

3 На основании анализа экспериментальных изотерм сорбции и рассчитанных по уравнению БЭТ констант сорбционного равновесия и емкостей 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 емкостей 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 ха-

рактеристики 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 два 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 поли-парафенилен-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 поли-парафенилен-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 %.

Список сокращений и условных обозначений

АК – акриловая кислота;

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

БДТ - Брунауэр, Деминг, Деминг, Теллер;

БЭТ - Брунауэр, Эммет и Теллер;

ГВС газовоздушная смесь;

ГСМ-Г – гранулированный гибридный сорбирующий материал;

ГСМ-Л – листовой гибридный сорбирующий материал;

ИК – инфракрасный;

КПМГ – Карр, Парселл, Мейбум, Гилл;

ПАК – полиакрилат калия;

ПВС – поливиниловый спирт;

ПВС-К – связующее, состоящее из поливинилового спирта и кремнезоля;

ПВС-Ф - связующее, состоящее из поливинилового спирта и фторопласта;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

РСА рентгеноструктурный анализ;

РЧ – радиочастотный;

СЖО – система жизнеобеспечения;

ССИ – сигнал свободной индукции;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТГ – термогравиметрия;

ФТЧ – формирование тонкодисперсных частиц;

ЯМР - ядерная магнитная релаксация;

a – сорбционная емкость, мг/г (%), (моль/кг), (кг/кг);

C – константа сорбционного равновесия;

c, y, x - концентрация паров воды, мг/дм³ (кг/кг);

D - размер частиц, мкм;

D – коэффициент диффузии, м²/с;

d – диаметр пор, м;

E – константа Генри, мм рт. ст;

E_a – энергия активации, Дж/моль;

E_0 – характеристическая энергия адсорбции или предэкспоненциальный множитель, Дж/моль;

f – фактор симметричности выходной кривой;

G – массовый расход воздуха, кг/с;

$grad C$ – градиент концентрации;

H - сроков сохраняемости, ч;

K – коэффициент, учитывающий собственную сорбционную емкость гибридных связующих;

K_m – коэффициент зависимости массы образца от растягивания пружины;

K_{yV} - объемный коэффициент массопередачи, кг/(м³·с);

k_{adc} - константа скорости адсорбции, мин⁻¹;

L - высота слоя сорбента, см;

l – показание катетометра КМ-6, мм;

$l_{об}$ – толщина образца, м;

M – молекулярная масса воды, г/моль;

m – константы фазового равновесия;

m_i – масса, г;

N_A – число Авогадро, моль⁻¹;

n – коэффициент, зависящий от энергии активации;

n_{0y} – общее число единиц переноса;

P – весовая доля, %;

P/P_s – относительная влажность;

p, P – давление, $\frac{H}{M^2}$ (мм рт. ст.);

Q – теплота адсорбции паров воды на силикагеле, Дж/моль;

q – механическая прочность, кг/гранулу;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/К·моль;

$R_в$ – радиус волокна, м;

r – средний радиус пор, м;

S – площадь, см² (нм²);

$S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г;

T, t – температура, К (°С);

U – скорость прохождения фронта адсорбции по зоне массопередачи, кг/(м²·с);

V – расход воздуха, дм³/мин (м³/с);

$V_{об\ \rho}$ – объем образца (пор), см³ (см³/г);

z – коэффициент, зависящий от степени отработки адсорбционной емкости;

B – водостойкость, %;

Γ - сорбционная емкость, моль/кг;

Γ_{∞}, a_m – емкость монослоя, моль/кг;

Π - вибропрочность, %;

α – параметр, характеризующий жесткость цепей полимера;

$\beta_{1,2}$ – доля пути молекулы адсорбата в первичном (вторичном) пористом пространстве силикагеля;

γ – относительная величина адсорбции;

Δ - насыпная плотность, г/см³;

δ - кажущаяся плотность, г/см² (г/см³);

ε – удельный объем пор, м³/кг;

θ – степень отработки сорбционной емкости;

μ - вязкость, $\frac{н \cdot с}{м^2}$;

ν - удельный объемный расход воздуха, дм³/мин·см²;

ρ – плотность, кг/м³;

σ – поверхностное натяжение адсорбата, н/м;

τ, t - время, мин (ч), (с);

ν – мольный объем адсорбата, м³/моль.

Список литературы

1. Бреслав, И.С. Дыхание. Висцелярный и поведенческий аспекты / И.С. Бреслав, А.Д. Ноздрачев. – СПб.: Наука, 2005. – 309 с.
2. Авиация: Энциклопедия / глав. ред. Г.П. Свищев — М.: Большая Российская Энциклопедия, 1994. – 736 с.
3. Воронин, Г.И. Жизнеобеспечение экипажей космических кораблей / Г.И. Воронин А.И. Поливода. М.: Машиностроение, 1967. - 211 с.
4. Носков, А.С. Современные методы очистки отходящих газов промышленных производств / А.С. Носков. – Новосибирск: НГТУ, 2004. – 40 с.
5. Швыдкий, В.С. Очистка газов. Справочное издание / В.С. Швыдкий, М.Т. Ладыгичев. – М.: Теплоэнергетика, 2005. – 640 с.
6. Юшин, В.В. Техника и технология защиты воздушной среды / В.В. Юшин, В.Л. Лапин, В.М. Попов. – М.: Высшая школа, 2005. – 391 с.
7. Сорбционная осушка газовых и жидких сред / В.В. Самонин [и др.]. – С.-Пб.: Наука, 2011. – 138 с.
8. SORBIS GROUP. Сорбенты только высшего качества: официальный каталог продукции 2013 – 2014 г. – М.: SORBIS GROUP, 2013. – 96 с.
9. Аристов, Ю.И. Композитные сорбенты «соль в пористой матрице»: синтез, свойства, применение / Ю.И. Аристов, Л.Г. Гордеева, М.М. Токарев. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2008. – 362 с.
10. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы. Осушители и химические поглотители на их основе: каталог / Под общ. ред. В.М. Мухина. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. – 280 с.
11. Гордеева, Л.Г. Новые катализаторы и адсорбенты для термохимического запасаения тепла: автореф. дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.04 / Л.Г. Гордеева. - Новосибирск, 1998. - 18 с.

12 Мухин, В.М. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие / В.М. Мухин, В.Н. Клушин. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.

13 Гурова, А.С. Преимущества использования осушителя ОСВ в короткоцикловом безнагревном процессе осушки / А.С. Гурова, М.А. Ульянова, Н.П. Юркина, Г.Х. Степ // Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ: материалы 7 – ого Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых, Москва, 2002 г. / РАН. – М., 2002. - С. 91.

14 Гурова, А.С. Осушители газов // А.С. Гурова, М.А. Ульянова, Н.П. Юркина // Теплофизические измерения при контроле и управлении качеством: материалы международной теплофизической школы, Тамбов, 2004 г. / изд. ТГТУ. – Тамбов, 2004. - С.284 – 285.

15 Гурова, А.С. Получение композиционных материалов с осушающими свойствами / А.С. Гурова, Н.Ф. Гладышев, М.А. Ульянова, Н.П. Юркина // Современные проблемы организации пористых структур и адсорбционного разделения веществ: материалы 9 – ого Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых, Москва, 2004 г. / РАН. – М., 2004. –С. 68.

16 ТУ 6-16-2492-81. Осушитель ОС-Г. Технические условия. – 1981. - 31 с.

17 ТР 6-16-5-89. Технологический регламент производства осушителя ОС-Г. – 1989 – 43 с.

18 ТУ 6190-105-05807954-00. Осушитель ОСВ. Технические условия. – 2000. – 21 с.

19 ТУ 2161-167-05807954-2003. Осушитель ОСГ-4. Технические условия. – 2003. – 25 с.

20 Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции / В.В. Самонин [и др.]. – СПб.: Наука, 2009. – 271 с.

21 Сычев, М.М. Неорганические клеи / М.М. Сычев. – Л.: Химия, 1986. – 152 с.

22 Фотин, Б.С. Очистка и осушка газов: учеб. пособие / Б.С. Фотин. – СПб.: Изд. СПбГТУ, 1997. – 80 с.

23 Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

24 Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. - : М.: Химия, 1973. – 752 с.

25 Пат. 2354441 Российская федерация, МПК В 01 D 53/02. Вертикальный адсорбер / Кочетов О.С., Кочетова М.О.; заявитель и патентообладатель Кочетов О.С. - № 2007144013/15; заявл. 29.11.2007; опубл. 10.05.2009.

26 Пат. 2438760 Российская федерация, МПК В 01 D 53/02. Адсорбер непрерывного действия / Кочетов О.С., Стареева М.О.; заявители и патентообладатели Кочетов О.С., Стареева М.О. - № 2010129596/05; заявл. 19.07.2010; опубл. 10.01.2012.

27 Пат. 2504423 Российская федерация, МПК В 01 D 53/02. Кольцевой адсорбер Кочетова / Кочетов О.С., Стареева М.О.; заявители и патентообладатели Кочетов О.С., Стареева М.О. - № 2011140764/04; заявл. 10.10.2011; опубл. 20.01.2014.

28 Пат. 2508932 Российская федерация, МПК В 01 D 53/02. Вертикальный адсорбер Кочетова / Кочетов О.С., Стареева М.О., Стареева М.М.; заявители и патентообладатели Кочетов О.С., Стареева М.О., Стареева М.М. - № 2013115215/05; заявл. 05.04.2013; опубл. 10.03.2014.

29 Пат. 143812 Российская федерация, МПК В 01 D 53/02. Вертикальный адсорбер для разделения бутановой фракции / Еренков О.Ю., Богачев А.П., Сорокина А.С.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тихоокеанский государственный университет». - № 2014110119/05; заявл. 17.03.2014; опубл. 27.07.2014.

30 Пат. 2524229 Российская федерация, МПК В 01 D 53/02. Горизонтальный адсорбер Кочетова / Кочетов О.С., Стареева М.О., Стареева М.М.; заявители и патентообладатели Кочетов О.С., Стареева М.О., Стареева М.М. - № 2013115213/05; заявл. 05.04.2013; опубл. 27.07.2014.

31 Пат. 111022 Российская федерация, МПК В 01 D 53/02. Горизонтальный адсорбер Кочетова / Голованчиков А.Б., Хохлова Т.В., Дулькина Н.А., Ефремов М.Ю., Кузнецов А.В., Чеснокова А.О.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Волгоградский государственный технический университет. - № 2011128017/05; заявл. 07.07.2011; опубл. 10.12.2011.

32 Ивахнюк, Г.К. Активный оксид алюминия: учеб. пособие / Г.К. Ивахнюк, Н.Ф. Федоров. – СПб.: Изд. «Менделеев», 2014. – 76 с.

33 Иванова, А.С. Закономерности формирования высокодисперсных катализаторов и носителей сложного состава, содержащих оксиды II – IV, VIII групп и редкоземельных металлов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.15 / Иванова Александра Степановна. - Новосибирск, 1996. - 364 с.

34 Власов, Е.А. Физико-химические основы формирования поверхности сферических алюмооксидных носителей и катализаторов для процесса окисления: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.18 / Власов Евгений Александрович. - Санкт-Петербург, 2000. - 441 с.

35 Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М.: Мир, 1976. – 784 с.

36 Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

37 Цеолиты, их синтез, свойства и применение: материалы II всесоюзного совещания по цеолитам / отв. ред. акад. М.М. Дубинин, д.т.н., проф. Т.Г. Плаченко. - М, Л.: Наука, 1965. – 396 с.

38 Неймарк, И.Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. - Киев: Наукова думка, 1973. – 200 с.

- 39 Чукин, Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема / Г.Д. Чукин. - М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
- 40 Грим, Р.Г. Минералогия глин / Р.Г. Грим. – Л.: Изд. Иностранная литература, 1959. – 452 с.
- 41 Овчаренко, Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов / Ф.Д. Овчаренко. – Киев: АН СССР, 1961. – 521 с.
- 42 Ничипоренко, С.П. Физико-химическая механика дисперсных минералов / С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий, А.А. Панасевич. – Киев: Наукова думка, 1974. – 248 с.
- 43 Комаров, В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии / В.С. Комаров. – Минск: Наука и техника, 1970. – 320 с.
- 44 Мчедлов-Петросян, О.П. Изменение глин при нагревании / О.П. Мчедлов-Петросян // Физико-химические основы керамики. - М.: 1956. – С. 95 – 113.
- 45 Тикавый, В.Ф. / В.Ф. Тикавый, В.А. Лесникович // ЖПХ. – 1978. - № 7. - С. 1728 – 1732.
- 46 Пат. 2391292 Российская федерация, МПК С 01 В 33/143. Способ получения кремнеземного сорбента / Лось С.Л.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Синтетические кремнеземы». - № 2009123260/15; заявл. 19.06.2009; опубл. 10.06.2010.
- 47 Тиньгаева, Е.А. Физико-химические основы получения органоминеральных сорбентов для защиты гидросферы от загрязнений ионами металлов и радиоактивными изотопами: дис. ... канд. хим. наук: 03.00.16 / Тиньгаева Елена Александровна. - Пермь, 2008. – 153 с.
- 48 Полуляхова, Н.Н. Перспективность применения композиционных сорбентов в решении экологических задач современности / Н.Н. Полуляхова // Современные наукоемкие технологии: материалы конференций. – 2010. - № 1. – С. 68.

49 Кибардин, С.А. Тонкослойная хроматография в органической химии / С.А. Кибардин, К.А. Макаров. – М.: Химия, 1978. – 128 с.

50 Исследовано в России [Электронный ресурс]: ТПК. Фильтрующие элементы системы очистки жидкостей и газов: каталог продукции. – Киев: ТПК, 2014. – Режим доступа к каталогу : <http://www.tpkfilters.com.ua>.

51 Погадаева, Н.И. Извлечение нефтяных примесей и фенола из водных сред сорбентами на основе железосодержащего осадка водоочистки: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13 / Н.И. Погадаева - Томск, 2010. – 23 с.

52 Исследовано в России [Электронный ресурс]: ЕвроХим-1. Настоящая химия будущего: каталог продукции. – М.: ЕвроХим-1, 2014. – Режим доступа к каталогу: <http://www.chem.eurohim.ru>.

53 Аверьянов, В.В. Водные связующие / В.В. Аверьянов // Художественный совет. – 2005. - № 4. – С. 44.

54 Заявка 2001129377 Российская федерация, МПК Н 01 М 4/62, Н 01 М 10/34. Отрицательный электрод из сплава, запасующего водород / Беляев А.Л., Ильенко Е.В., Кондаков К.К., Кулешов С.Ю., Лосицкий А.Ф., Родченков Н.В., Хрипунов Н.С., Черемных Г.С.; заявитель Открытое акционерное общество «Чепецкий механический завод». - № 2001129377/09; заявл. 31.10.2001; опубл. 10.07.2003.

55 Заявка 94037109 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/00, Н 01 М 4/02. Углесодержащий катодный материал и способ его получения / Митькин В.Н., Яковлев И.И., Юданов Н.Ф., Галицкий А.А., Филатов С.В., Мухин В.В., Тележкин В.В., Рожков В.В.; заявители Акционерное общество открытого типа «Новосибирский завод химконцентратов», Институт неорганической химии СО РАН. – № 94037109/25; заявл. 24.10.1994; опубл. 20.08.1996.

56 Цветников, А.К. Инновационные катодные материалы для первичных литиевых источников тока / А.К. Цветников, А.А. Попович, Д.В. Онищенко, Д.Ю. Обляков, В.Г. Курявый, В.В. Куйбашева // Исследовано в

России. - Электронный научный журнал. - 1058. – Режим доступа к журналу: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/103.pdf>.

57 Состина, Е.В. Закономерности процесса формирования электродов из водной пасты на основе оксида меди (II) и влияния параметров этого процесса на эксплуатационные характеристики литиевых источников тока: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Состина Елена Викторовна. - Саратов, 2007. – 111 с.

58 Пат. 2444404 Российская федерация, МПК В 01 J 20/18. Способ получения агломерированного цеолита / Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Ферапонтов Ю.А., Ферапонтова Л.Л., Булаев Н.А., Козадаев Л.Э., Путин Б.В., Путин С.Б.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Корпорация «Росхимзащита». - № 2010126091/05; заявл. 25.06.2010; опубл. 10.03.2012.

59 Пат. 2446876 Российская федерация, МПК В 01 J 20/30, В 01 J 20/18, В 01 J 20/10, В 01 J 20/26. Способ получения формованного сорбента / Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Ферапонтов Ю.А., Ферапонтова Л.Л., Булаев Н.А., Козадаев Л.Э., Путин Б.В., Путин С.Б.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Корпорация «Росхимзащита». - № 2010136355/05; заявл. 30.08.2010; опубл. 10.04.2012.

60 А. с. 1458654 СССР, МКИ F 24 F 3/14. Покрытие для гигроскопического материала насадки регенеративного осушителя воздуха / Грутько Н.М., Корягин В.А., Анисимов С.М., Юрманов Б.Н.; опубл. 1989.

61 Заявка 8020/79 Япония, МКИ В 01 D 53/26. Осушитель / Сяпу К.К.; опубл. 1979.

62 Заявка 49610/81 Япония, МКИ В 01 D 53/26. Способ изготовления влагообменного элемента / Сяпу К.К.; опубл. 1981.

63 Пат. 3907161 ФРГ, МКИ В 01 D 53/28, В 32 В 29/08. Verfahren zur Herstellung eines Entfeuchter / Kuma T., Okano H.; опубл. 1990.

64 Пат. 4911775 США, МКИ В 01 D 53/28, В 31 F 1/22, НКИ 156/208. Method of manufacturing dehumidifier element / Kuma Tosimi, Okano Hiroshi ;

заявитель и патентообладатель Kabushiki Kaisha Seibu Giken. – № 07214456; опубл. 27.03.1990.

65 Заявка 218235/88 Япония, МКИ В 01 D 53/26, В 01 D 53/28. Produktion of element for dehumidification / Shigeo Take.; опубл. 1988.

66 30 Пат. 4911775 США, МКИ В 01 D 53/28, В 31 F 1/22, НКИ 156/208. Method of manufakturing dehumidifier element / Kuma Tosimi, Okano Hiroshi; заявитель и патентообладатель Kabushiki Kaisha Seibu Giken. – № 07214456; опубл. 27.03.1990.

67 А. с. 778756 СССР, МКИ В 01 D 53/26. Способ осушки воздуха / Болотников Ф.С., Железнякова З.П., Ярыгин В.М.; опубл. 1980.

68 Заявка 136586/79 Япония, МКИ В 01 D 53/26. Устройство для сушки воздуха / Отиаи Хироси.; опубл. 1979.

69 Пат. 0050054 ЕВП, МКИ 01 D 53/26. Dispositif pour combattre l'humidite' d'un lokal / Rubson S.A.F.; опубл. 1982.

70 Пат. 19617755 Германия, МПК В 01 J 20/28, В 01 J 20/20. Verfahren zur Herstellung eines Filtermaterials / Ruitter Ernest de.; опубл. 1997.

71 Пат. 4405669 ФРГ, МКИ В 01 J 20/20, В 01 D 1/12. Adsorptionsmittelbeschichtung auf Metallen und Verfahren zur Herstellung / Maier-Laxhuber P., Engelhardt R., Mayer H., Widemann F. ; заявл. 23.02.1994; опубл. 24.08.1995.

72 Заявка 077667/94 Япония, МКИ В 01 D 53/26. Способ получения листового материала со свойствами осушителя / К.К. Эсуо Гикэн.; опубл. 1994.

73 Пат. 1118430 Англия, МКИ В 01 D 53/26, НКИ В 1 L 13. Encapsulated dessiccants / Ronald van Dolan, Joseph Edward Hofmann.; опубл. 1968.

74 Пат. 236879 ГДР, МКИ В 01 J 20/08. Oberflächenmodifizierte Aluminiumfolie als Adsorbens / Berg K.-H., Porsch M., Schwieger W., Jahn R., Christophori H., Semmler E.; опубл. 1986.

75 Пат. 6344073 США, МПК В 01 D 53/04, В 01 D 53/28, НПК 96/135. Dehumidifying material, dehumidifying element and manufacturing method therefor / Kurasawa Masaji, Tanaka Minoru, Matsumura Yuji, Sasaki Haruko; заявитель и патентообладатель Nichias Corporation. – № 09605647; заявл. 28.06.2000 ; опубл. 05.02.2002.

76 Пат. 3244643 США, МКИ В 01 D 53/02, D 01 J, НКИ 252-455. Method of preparing supported crystalline aluminosilicate composition / Albert V. Schwartz, Philadelphia Pa; заявитель и патентообладатель SOCONY MOBIL OIL CO INC. – № 04430212 ; заявл. 03.02.1965; опубл. 05.04.1966.

77 Заявка 8635/79 Япония, МКИ В 01 D 15/00, В 01D 53/02. Способ изготовления материала для регулирования влажности воздуха / Сяпу К.К.; опубл. 1979.

78 Заявка 51921/83 Япония, МКИ В 01 D 53/26. Листовой оберточный материал, регулирующий влажность внутри упаковки / Кэндзе Тосико.; опубл. 1983.

79 Заявка 290220/90 Япония, МКИ В 01 D 53/28, В 01 D 53/26. Plate-like desiccating agent / Shozo Fyji.; опубл. 1990.

80 Пат. 1583141 СССР, МКИ В 01 J 20/00, В 01 D 39/16. Способ получения адсорбирующего материала / Арутюнов К.Л., Грачева Л.С., Евсеев Л.Н., Ивахнюк Г.К., Лазарев Ю.П., Нечаев С.А., Нилова М.И., Пестин А.Ф., Подвязников М.Л., Самонин В.В., Слесарева М.О., Смирнов В.Ф., Федоров Н.Ф. ; заявитель и патентообладатель Ленинградский Технологический Институт им. Ленсовета, Ленинградское производственное объединение искусственных кож "ПРОЛЕТАРСКИЙ ТРУД". – № 4464566 ; заявл. 25.07.1988 ; опубл. 07.08.1990.

81 Пат. 2242278 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/28. Сорбционный материал для защиты объектов культурного наследия от воздействия окружающей среды в процессе хранения и экспонирования / Кобякова В.И., Просвириницын А.В., Богдан Н.Ф., Васильева Ю.А.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный

университет технологии и дизайна. - № 2003113573/15; заявл. 08.05.2003; опубл. 20.12.2004.

82 Пат. 19514887 Германия, МКИ В 01 J 20/28. Впитывающая эластичная фильтрующая поверхность и способ ее получения / Fa Carl Freudenberg.; опубл. 1996.

83 Заявка 5672/75 Япония, МКИ В 01 D 53/02. Способ изготовления листов для адсорбции газов / Юаса Дэнти К.К.; опубл. 1975.

84 Пат. 4787949 США, МКИ В 01 D 39/16, НКИ 156-222. Method of manufacturing highly water adsorbent pleated filter laminate / Frederic W. Cole, Greensboro N.C., John E. Thurber, Tulsa, Okla ; заявитель и патентообладатель Facet Automotive Filter Co. – № 06880206 ; заявл. 30.06.1986 ; опубл. 29.11.1988.

85 Пат. 19505174 ФРГ, МКИ В 01 D 53/04. Adsorptionsfilter / Blucher H., Rüter E., Tornblom J.; опубл. 1996.

86 Краткий справочник химика / под ред. В.И. Перельман. - М.-Л.: Химия, 1964. - 619 с.

87 Роскин, Е.С. Химические волокна / Е.С. Роскин. - М.-Л.: Химия, 1966. - 135 с.

88 Масленников, К.Н. Химические волокна: словарь-справочник / К.Н. Масленников. – М.: Химия, 1973. – 187 с.

89 Пискарев, И.В. Фильтровальные материалы из стеклянных и химических волокон / И.В. Пискарев. - М.: Легкая индустрия, 1965. - 110 с.

90 Энциклопедия полимеров. В 3 ч. Ч. 3. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – 633 с.

91 ТУ 6-11-15-135-79. Стеклобумага марки БМД-К из супертонкого штапельного волокна. Технические условия. – 1979.

92 Скобенева, И.К. Фильтрующие материалы / И.К. Скобенева. - М.: Наука, 1978. - 199 с.

93 Макарова, Р.А. Основные технические характеристики термостойкого волокна арселон и области его применения / Р.А. Макарова,

Д.Ю. Трусов // Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты: тезисы докладов VIII Международной конференции, г. Хотьково, 2005г. / М.: Хотьково, 2005. – С. 42.

94 ТУ 8397-003-11757835-2006. Арселоновый нетканый армированный термостойкий фильтровальный материал. Марка АНАТ-ФМ. Технические условия. – 2006.

95 Пат. 2475301 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/28, МПК В 01 J 20/26 Способ получения гибких адсорбирующих изделий / Гладышев Н.Ф., Козадаев Л.Э., Путин Б.В., Путин С.Б., Ферапонтов Ю.А., Ферапонтова Л.Л., Булаев Н.А.; заявитель и патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. - № 2011120012/05; заявл. 18.05.2011; опубл. 20.02.2013.

96 Пат. 2481154 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/18, МПК В 01 J 20/10 Способ получения гибких композиционных сорбционно-активных материалов / Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Путин Б.В., Путин С.Б., Козадаев Л.Э., Ферапонтов Ю.А., Ферапонтова Л.Л., Симаненков Э.И., Головин Ю.И., Родаев В.В., Абакаров А.Р.; заявители и патентообладатели Открытое акционерное общество «Корпорация «Росхимзащита», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина». - № 2011139686/05; заявл. 29.09.2011; опубл. 10.05.2013.

97 Пат. 2524608 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/30 Способ получения адсорбирующего элемента / Ферапонтова Л.Л., Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Ферапонтов Ю.А., Булаев Н.А., Путин Б.В., Путин С.Б., Козадаев Л.Э.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Корпорация «Росхимзащита».- № 2012145647/05; заявл. 25.10.2012; опубл. 27.07.2014.

98 Пат. 2401451 Российская Федерация, МПК G 05 D 22/00, В 01 D 53/26, В 65 D 81/26. Устройство для регулирования относительной влажности / Пауэрс Т., Патрон Л. ; заявитель и патентообладатель МАЛТИСОРБ ТЕКНОЛОДЖИЗ, ИНК. – №2007121666/04 ; заявл. 03.11.2005 ; опубл. 10.10.2010.

99 Пат. 2077944 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/32, В 01 J 20/02, С 01 В 31/08, В 01 D 53/28. Способ получения осушителя воздуха / Солин М.Н., Внучкова В.А., Тамамьян А.Н., Хазанов А.А., Лейф В.Э., Киреева Н.И. ; заявитель и патентообладатель Дзержинское акционерное общество открытого типа "Заря". – № 95115643/26 ; заявл. 05.09.1995 ; опубл. 27.04.1997.

100 Заявка 2000115389 Российская Федерация, МПК В 01 D 53/26, В 01 D 53/22. Устройство и способ осушки газа / Клуве Торбен, Кок Эрих, Шмидт Матиас (DE); заявитель Даймлеркрайслер аг (DE), Даймлеркрайслер Аэроспэйс Айрбас ГМБХ ; пат. поверенный Веселицкая И.А.. – № 2000115389/12 ; заявл. 19.06.2000 ; опубл. 27.08.2002.

101 Пат. 2169606 Российская Федерация, МПК В 01 D 53/26, В 01 J 20/28. Композитный осушитель газов и жидкостей / Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г., Коротких В.Н., Пармон В.Н., Токарем М.М.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН – № 99112544/12; заявл. 15.06.1999; опубл. 27.06.2001.

102 Пат. 2404850 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/22, В 01 J 20/10. Способ получения сорбента для очистки воды от органических примесей / Гавриленко М.А., Ветрова О.В. ; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Томский государственный университет". – № 2009113133/05 ; заявл. 07.04.2009 ; опубл. 27.11.2010.

103 Исследовано в России [Электронный ресурс]: Гидрогели нового поколения / гл. ред. Л.Н. Стрельникова // ежемесячный научно-популярный журнал / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Химия и жизнь - XIX век. – М.: РХТУ

им. Д.И. Менделеева, 2000. - Режим доступа к журналу: <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/chemlife/2000/gidrogeli.html>.

104 Исследовано в России [Электронный ресурс]: аналитический портал химической промышленности / Новые химические технологии. – М.: NEWCHEMISTRY.ru - Режим доступа к portalу: <http://www/newchemistry.ru>.

105 Писарев, О.А. Современные подходы к конструированию структуры полимерных сорбентов для препаративной хроматографии биологически активных веществ (обзор) / О.А Писарев, Н.М. Ежова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – Вып. 4. – С. 535-552.

106 Артюхов, А.А. Макропористые гидрогели на основе сшитого поливинилового спирта: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / А.А. Артюхов. – Москва, 2006. – 16 с.

107 Заявка 96108784 Российская Федерация, МПК А 61 L 15/00, С 08 F 8/00, С 08 J 7/12. Порошкообразные полимеры, абсорбирующие водные жидкости, способ их получения и их применение в качестве абсорбентов / Хельмут Брем, Ханс-Георг Хартан; заявитель Хемише Фабрик Штокхаузен ГмбХ – № 96108784/04; заявл. 29.04.1996; опубл. 20.07.1998.

108 Пат. 2126427 Российская федерация, МПК С 08 L 1/28, С 08 L 3/00, С 08 L 5/00, А 61 L 15/28, А 61 L 15/60. Полимерная композиция, композиция абсорбционного материала, ее получение и применение / Хельмут Климек, Уве Гюнтер, Хельмут Брюггеманн; заявитель и патентообладатель Штокхаузен ГбмХ унд Ко.КГ. - № 95122617/04; заявл. 03.05.1993; опубл. 20.02.1999.

109 Пат. 2126023 Российская Федерация, МПК С 08 L 1/28, С 08 L 31/00, С 08 L 5/00, А 61 L 15/28, А 61 L 15/60. Полимерная композиция, композиция абсорбционного материала, ее получение и применение / Хельмут Брюггеманн, Уве Гюнтер, Хельмут Климек; заявитель и патентообладатель: Штокхаузен ГмбХ унд Ко.КГ – № 95122615/04; заявл. 03.05.1993; опубл. 10.02.1999.

110 Пат. 6110533 США, МПК В 05 D 3/10. Polymeric desiccant Articles and Process for their Manufacture / Roland Cote, Sophie Hosette, Mouloud Amazouz ; заявитель и патентообладатель: Her Majesty the Queen in right of Canada, as represented by the Minister of Natural Resources. – № 09/039409; заявл. 16.03.1998; опубл. 29.08.2000.

111 Пат. 7695547 США, МПК В 01 D 53/02. Desiccant / James Hart Smith; заявитель и патентообладатель: Seagate Technologies, LLC. – № 11/709182; заявл. 21.02.2007; опубл. 13.04.2010.

112 Николаев, А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А.Ф. Николаев. – М., Л.: Химия, 1966. – 768 с.

113 Лосев, И.П. Химия синтетических полимеров / И.П. Лосев, Е.Б. Торстянская. – М.: Химия, 1964. – 530 с.

114 ГОСТ 10779-78. Спирт поливиниловый. Технические условия. – Взамен ГОСТ 10779-69 ; введ. 01.01.1980. – М. : Изд. стандартов, 1987. – 19 с.

115 Канцельсон, М.Ю. Пластические массы: справочник / М.Ю. Канцельсон, Г.А. Балаев. – Л.: Химия, 1978. – 384 с.

116 Исследовано в России [Электронный ресурс]: Клеи / История книги. – М.: МахBooks.Ru - Режим доступа к порталу: <http://www/maxbooks.ru>.

117 ГОСТ 25428-82. Фторопласт-42. Технические условия. – Введ. 01.07.1983. – М. : Изд. стандартов, 1994. – 20 с.

118 Паншин, Ю.А. Фторопласты / Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. – Л.: Химия, 1978. – 232 с.

119 Исследовано в России [Электронный ресурс]: ГалоПолимер: каталог продукции. – М.: ОАО «ГалоПолимер», 2010. – Режим доступа к каталогу: <http://www.halopolymer.ru>.

120 ТУ 2145-003-43811938-97.Термостойкое связующее «Сиалит-20» и «Сиалит-20С». Технические условия. - Взамен ТУ 2145-003-43811938-97; введ. 01.11.2010. – 2010. – 14 с..

121 Григорьева, Л.В. Получение, свойства и применение композиционных сорбирующих изделий на основе минеральных сорбентов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.21 / Л.В. Григорьева. – С.-Пр., 2001. – 20 с.

122 ГОСТ 3956-76 Силикагель технический. Технические условия. – Взамен ГОСТ 3956-54 ГОСТ 5.2286-75 ; введ. 01.01.1977. – М. : Изд. стандартов, 2008. – 11 с.

123 ТУ 6-09-4131-83 Акриловая кислота (стабилизированная 0,005 % П-метоксифенола) чистый. Технические условия.

124 Жиряков, В.Г. Органическая химия / В.Г. Жиряков. – М.: Химия, 1968. – 424 с.

125 ГОСТ 24363-80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия. Введ. 01.12.1980. – М. : Изд. стандартов, 2008. – 6 с.

126 ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия. Введ. 01.01.1974. – М.: Изд. стандартов, 2007. – 9 с.

127 Фенелонов, В.Б. О кинетике и динамике сорбции газов и паров на синтетических цеолитах / В.Б. Фенелонов, Л.Е. Фенелонова, А.Н. Салюков, В.Н. Мазин // Цеолиты, их синтез, свойства и применение: материалы II всесоюзного совещания по цеолитам, Ленинград, 1965 г. Л.: Наука, 1965. С. 345 – 349.

128 БВЕК. 43 1110.06 РЭ Измеритель параметров микроклимата Метеоскоп. Руководство по эксплуатации. – М.: ООО «НТМ-ЗАЩИТА», 2008. – 56 с.

129. Катетометр КМ-6. Описание и руководство к пользованию. – Л.: ЛЕНСОВНАРХОЗ, 1961. – 16 с.

130 Тимофеев, Д.П. Кинетика адсорбции / Д.П. Тимофеев. - М.: Изд. АН СССР, 1962. - 251 с.

131 ГОСТ 21560.2-82 Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул. – Взамен ГОСТ 21560.2-76; введ. 01.01.83. – М. : Изд. стандартов, 2003. – 4 с.

132 Козлова, Н.П. Лабораторный практикум по применению контроллеров и СКАДА - систем при исследовании химических веществ дифференциально-термическим методом анализа (ДТА): учеб. пособие / Н.П. Козлова // Выпускная работа по специальности: «Применение вычислительной техники, математического моделирования и математических методов в научных исследованиях» Факультет повышения квалификации по направлению «Инженерная педагогика». – Тамбов, 2001. – 20 с.

133 Измерение весового распределения частиц УНТ по размерам с помощью лазерного анализатора частиц «Микросайзер – 201 С»: метод. указ. / Автор - сост. И.Н. Шубин. – Тамбов.: изд. ТГТУ, 2011. – 12 с.

134 Фенелонов, В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов, отв. ред. академик В.Н. Пармон. – 2-е изд., испр. и доп. – Новосибирск : Издательство СО РАН, 2004. – 442с.

135 РТМ 6-16-3090-88 Надежность в технике. Методы оценки показателей надежности средств индивидуальной защиты органов дыхания и средств очистки воздуха объектов коллективной защиты. Статистическая обработка информации. Руководящий технический материал. – 1988.

136 Levitt, M.H. Compensation for pulse imperfections in NMR echo experiments / M.H. Levitt, R.F. Freeman // Magnetic Resonance in Medicine. – 1981. - Вып. 43. - С. 65 – 80.

137 Carr, H.Y., Purcell E.M. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments / H/Y/ Carr, E.M. Purcell // Physical Review. – 1954. – Вып. 94. - № 3. – С. 630 – 638.

138 Brownstein, K.R. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. / K.R. Brownstein, C.E. Tarr // Physical Review A. – 1979. - Вып.19. - С. 2446 - 2453.

139 Khozina, E.V. Features of nuclear magnetic relaxation of water and benzene molecules during absorption on activated carbons and estimation of pore size distribution in absorbents / E.V. Khozina, R.Sh. Vartapetyan, D.Sh. Idiyatullin

//Russian Chemical Bulletin. International Edition: Physical Chemistry. – 2002. – Вып. 11. – С. 1881.

140 Ульянова, М.А. Органоминеральные композиционные материалы для осушки газовых сред / М.А. Ульянова, А.С. Гурова, В.Е. Шредер, Г.А. Петухова, Л.А. Дубинина // Известия Академии наук: серия Химическая технология. – 2009. - № 4. - С.1 – 4.

141 Айлер, Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Р. Айлер. – М.: Химия, 1959. - 310 с.

142 Исследовано в России [Электронный ресурс]: Бумага и Жизнь / онлайн журнал о бумаге и упаковке. – М.: Бумага и Жизнь, 2014. - Режим доступа к журналу: <http://www.paperandlife.com>.

143 Пат. 2169750 Российская Федерация, МПК С 09 J 129/04. Клей синтетический СК-1Э / Шевелев В.В.; заявитель и патентообладатель Шевелев В.В. – № 2000122138/04 : заявл. 23.08.2000 ; опубл. 27.06.2001.

144 Колпакова, Н.А. Термодинамика и кинетика сорбционного концентрирования: учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1 / Н.А. Колпакова, Т.С. Минакова. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2001. – 201 с.

145 Промышленный катализ в лекциях / под ред. проф. А.С. Носкова. – № 3. – М.: «Калвис», 2006. – 128 с.

146 Ломовцева, Е.Е. 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.

147 Ломовцева, Е.Е. Блочный 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.

148 Белоцерковский, Г.М. Получение минеральных адсорбентов формированием их тонкодисперсных частиц с помощью связующих и изучение пористой структуры и свойств гранул / Г.М. Белоцерковский // Адсорбенты, их получение, свойства и применение: тр. III Всесоюзного совещания по адсорбентам, Ленинград, июнь 1969 г. - Л.: Наука, 1971. – 16 с.

149 Белоцерковский, Г.М. Получение композиционных сорбционно-активных материалов / Г.М. Белоцерковский, Г.К. Ивахнюк, Н.Ф. Федоров, О.Э. Бабкин // ЖПХ. – 1993. – Т. 66. – Вып. 2. – С. 283 – 287.

150 Гурова, А.С. Водостойкие силикагелевые осушители и области их применения / А.С. Гурова, М.А. Ульянова, В.Е. Шредер // Вестник ТГТУ. – 2006. – Т. 12. - № 1А. - С. 83 - 91.

151 Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах / под ред. акад. А.Ю. Цивадзе; ответственные за выпуск док. физ.-мат. наук А.А. Фомкин, док. хим. наук А.М. Волощук, канд. хим. наук Г.А. Петухова. – М.: Издательская группа «Граница», 2001. – 496 с.

152 Товбин, Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах / Ю.К. Товбин. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 624 с.

153 Аранович, Г.Л. Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции / Г.Л. Аранович // Журнал физической химии. – 1988. – Т. 62. – № 11. – С. 3000.

154 Марков, В.А. Процессы и аппараты химической технологии. Лабораторный практикум: учеб. пособие для студентов высших учебных заведений по химико-технологическим специальностям / В.А. Марков, С.К. Протасов, А.А. Боровик. – Минск: БГТУ, 2011. – 206 с.

155 Ломовцева, Е.Е. 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.

156 Ульянова, М.А. Блочные композиционные материалы-осушители для холодильных машин. / М.А. Ульянова, С.И. Дворецкий, А.С. Гурова, Л.Ю. Иванова // Химическая технология: материалы Международной конференции по химической технологии, Москва, 2007 г. - М, 2007. - Т. 3. - С. 57 – 61.

157 Авдеев, Б.А. Техника определения механических свойств материалов / Б.А. Авдеев. – М.: Машиностроение, 1965. – 488 с.

158 Ульянова, М.А. Сорбционные свойства по парам воды регенерируемого полимера не подверженного оплыванию / М.А. Ульянова, В.Е. Шредер, А.С. Гурова А.С. // Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии: материалы X Международной конференции, Москва - Клязьма, 24 – 28 апреля 2006 г. – М. – Клязьма, 2006. - С. 130.

159 Ломовцева, Е.Е. Сорбционные осушители воздуха на основе органических материалов / Е.Е. Ломовцева, М.А. Ульянова М.А., 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 2009г. - Тамбов, 2009. - С 113 – 115.

160 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.

161 Ломовцева, Е.Е. 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.

162 Ломовцева, Е.Е. 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.

163 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.

164 Ломовцева, Е.Е. 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.- серия 15. – С. 69 – 74.

165 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.

166 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.

167 Исследовано в России [Электронный ресурс]: Акриловая кислота – вся правда о «яде» / СалаватNews: ежедневные новости. – М.: СалаватNews, 2013. - Режим доступа к журналу: <http://www.slvnews.ru>.

168 Ермаков, А.А. Кинетика и оптимизация процесса щелочной обработки гранулированных цеолитовых сорбентов: дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / Ермаков Александр Анатольевич. - Тамбов, 2003. - 235 с.

169 Толмачев, А.М. Термодинамика адсорбции газов, паров и растворов (спецкурс): учебно-методическое пособие / А.М. Толмачев. - М.: изд. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. - 240 с.

170 Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С.П. Рудобашта. - М.: Химия, 1980. - 248 с.

171 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.

172 Ломовцева, Е.Е. 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.

173 Дресвянина, Е.Н. Сорбция и диффузия воды в полиоксидазольных нитях арселон, арселон-С / Е.Н. Дресвянина, С.Ф. Гребенников, К.Е. Перепелкин, Т.В. Смотрина, В.А. Иванов // Журнал прикладной химии. - СПб.: Наука, 2010. - Т.83. - Вып. 3. - С. 503 - 509.

174 Пат. 2369434 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/26, А 61 L 15/60. Порошковая водопоглощающая смола и поглощающее изделие / Вада Кацуюки, Накамура Масатоси, Кимура Казуки, Исизаки Кунихико ; заявитель и патентообладатель НИППОН СОКУБАИ КО., ЛТД. (JP). - № 2007139503/15 ; заявл. 24.10.2007 ; опубл. 10.10.2009.

175 Пат. 2385328 Российская Федерация, МПК С 08 F 20/06, С 08 F 2/44, С 08 F 8/00. Водопоглощающая смола на основе полиакриловой кислоты (соли), способ ее получения и акриловая кислота, используемая в полимеризации для получения водопоглощающей смолы / Фуджимару

Хиротаку, Ишизаки Кунихиро, Накахара Сей ; заявитель и
патентообладатель НИППОН ШОКУБАИ КО., ЛТД. (JP). –
№ 2007140959/04; заявл. 06.04.2006 ; опубл. 27.03.2010.

Список иллюстративного материала

Рисунок 1.1 – Адсорберы периодического действия с неподвижным слоем адсорбента, стр. 13.

Рисунок 1.2 – Схема адсорбционной установки с движущимся слоем адсорбента, стр. 14.

Рисунок 1.3 – Однокамерный адсорбер с кипящим слоем адсорбента, стр. 15.

Рисунок 1.4 – Многокамерный адсорбер с кипящим слоем адсорбента, стр. 15.

Рисунок 1.5 – Области применения полимерных гидрогелей, стр.49.

Рисунок 2.1 – Схема динамической установки, стр. 59.

Рисунок 2.2 - Внешний вид испытательного стенда с объемом испытательной камеры $6,3 \text{ м}^3$, стр. 62.

Рисунок 2.3 – Схема установки для испытаний ГСМ-Л при разряжении, стр. 63.

Рисунок 2.4 – Схема установки для испытаний ГСМ-Л при повышенном давлении, стр. 65.

Рисунок 2.5 – Установка для определения сопротивления образца потоку ГВС, стр. 69.

Рисунок 2.6 – Схема вибростенда, стр. 71.

Рисунок 3.1 – Влияние соотношения фторопласта к ПВХ в связующем ПВХ-Ф на механическую прочность гранул, стр. 79.

Рисунок 3.2 - Изотермы сорбции паров воды при $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ твердыми пленками связующих ПВХ-К, ПВХ-Ф и силикагелем КСКГ, стр. 80.

Рисунок 3.3 – Изотермы сорбции паров воды при $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в линейной форме уравнения БЭТ, стр. 81.

Рисунок 3.4 - Связующее ПВХ-К, стр. 83.

Рисунок 3.5 – Дифрактограммы компонентов и связующего ПВС-Ф в виде твердой пленки, стр.85.

Рисунок 3.6 – Термическая стабильность твердых пленок связующих ПВС-К и ПВС-Ф, стр. 86.

Рисунок 3.7 – Схема получения гранулированных силикагелевых сорбентов методом ФТЧ, стр. 87.

Рисунок 3.8 – Дисперсность измельченного силикагеля на вращающейся барабанной мельнице (а) и планетарной центробежной мельнице (б), стр. 90.

Рисунок 3.9 – Зависимость сорбционной емкости образцов ГСМ-Г со связующими ПВС-К (а) и ПВС-Ф (б) от дисперсности силикагеля, измельченного на вращающейся барабанной мельнице (I) и планетарной центробежной мельнице (II), стр. 91.

Рисунок 3.10 - Зависимость механической прочности образцов ГСМ-Г со связующими ПВС-К (а) и ПВС-Ф (б) от дисперсности силикагеля, измельченного на вращающейся барабанной мельнице (I) и планетарной центробежной мельнице (II), стр. 92.

Рисунок 3.11 – Изотермы сорбции паров воды при 20 °С в линейной форме уравнения Арановича, стр. 95.

Рисунок 3.12 – Изотермы сорбции паров воды при 20 °С ГСМ-Г, стр. 96.

Рисунок 3.13 – Кинетика сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$ ГСМ-Г, стр. 97.

Рисунок 3.14 - ЭМС силикагелевых ГСМ-Г со связующим ПВС-К (а) и ПВС-Ф (б), стр. 100.

Рисунок 3.15 – Дифрактограммы компонентов силикагелевого сорбента со связующим ПВС-Ф и сорбента до и после термообработки, стр. 102.

Рисунок 3.16 - ИК-спектры поглощения компонентов связующего ПВС-Ф и образцов гранул до и после термообработки, стр. 103.

Рисунок 3.17 – Механическая прочность ГСМ-Г на основе силикагеля при циклическом взаимодействии высокой температуры и паров воды, стр. 108.

Рисунок 3.18 – Схема процесса массопередачи в адсорбционном аппарате, стр. 109.

Рисунок 3.19 – Выходные кривые динамики адсорбции паров воды гранулированными силикагелевыми сорбентами с глинистым связующим (а), со связующим ПВС-К (б) и ПВС-Ф (в), стр. 111.

Рисунок 3.20 – *ху*-диаграмма фазового равновесия системы водяной пар – силикагелевый сорбент со связующим ПВС-К (а), ПВС-Ф (б) и глиной (в), стр. 112.

Рисунок 3.21 – Определение числа единиц переноса графическим интегрированием для динамической сорбции паров воды гранулированными силикагелевыми сорбентами со связующими ПВС-К (а), ПВС-Ф (б) и глины (в), стр. 115.

Рисунок 3.22 – Прямоточный вертикальный адсорбер, рекомендованный для использования ГСМ-Г, стр. 116.

Рисунок 4.1 – *p-x* диаграммы для системы ПАК – водяной пар, стр. 119.

Рисунок 4.2 – Изотермы сорбции паров воды при 20 °С ПАК и промышленными осушителями, стр. 122.

Рисунок 4.3 – Кинетика сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$ ПАК и промышленными осушителями, стр. 122.

Рисунок 4.4 – Кинетика сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$ ПАК и ПАК с добавлением порообразующей добавки, стр. 123.

Рисунок 4.5 - Изотермы сорбции паров воды при 20 °С в линейной форме уравнения БЭТ, стр. 126.

Рисунок 4.6 – Изотермы сорбции паров воды при 20 °С волокнистыми материалами, стр. 126.

Рисунок 4.7 – Кинетика сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$ волокнистыми материалами, стр. 127.

Рисунок 4.8 – Дериватограмма лавсана, стр. 129.

Рисунок 4.9 – Дериватограмма арселона-1, стр. 130.

Рисунок 4.10 - Изотермы сорбции паров воды при 20 °С ГСМ-Л в линейной форме уравнения БЭТ, стр. 132.

Рисунок 4.11 – Кинетика сорбции паров воды при 20°C и $P/P_s = 0,75$ ГСМ-Л, стр. 134.

Рисунок 4.12 - Кривые сорбции и десорбции ГСМ-Л при 20°C и различных значениях относительной влажности воздуха, стр. 135.

Рисунок 4.13 – Динамические испытания ГСМ-Л в прямоточном адсорбере в виде рулона, стр. 137.

Рисунок 4.14 - Электронный микроснимок (а) и энергодисперсионный спектр (б) волокнистой основы арселон-1, стр. 137.

Рисунок 4.15 - Электронный микроснимок (а) и энергодисперсионный спектр (б) активного образца ГСМ-Л, стр. 138.

Рисунок 4.16 - Электронный микроснимок (а) и энергодисперсионный спектр (б) образца ГСМ-Л после сорбции паров воды, стр. 139.

Рисунок 4.17 – Морфология поверхности активного образца ГСМ-Л, стр. 140.

Рисунок 4.18 – Морфология поверхности ГСМ-Л после сорбции паров воды при $P/P_s = 50\%$, стр. 141.

Рисунок 4.19 – Морфология поверхности ГСМ-Л после сорбции паров воды при $P/P_s = 100\%$, стр. 142.

Рисунок 4.20 – Масс-спектры газовой смеси над образцом ГСМ-Л в герметичном объеме, стр. 146.

Рисунок 4.21 – Динамические испытания ГСМ-Л в виде рулона в прямоточном адсорбере, стр. 149.

Рисунок 4.22 - Зависимость влажности в камере от времени работы, стр. 152.

Рисунок 4.23 – Зависимость влагопоглощающей способности ГСМ-Л от температуры, стр. 154.

Рисунок 4.24 - Зависимость влагопоглощающей способности ГСМ-Л от влажности, стр. 155.

Рисунок 4.25 – Прямоточный адсорбер с использованием ГСМ-Л в виде гранул или дисков, стр. 156.

Рисунок 4.26 – Динамическая трубка для испытаний ГСМ-Л в условиях «развернутой шихты», стр. 156.

Рисунок 4.27 – Прямоточный адсорбер с использованием ГСМ-Л в виде рулона, стр. 157.

Рисунок 5.1 – Изотермы адсорбции паров воды при 20 °С ГСМ-Г, стр. 163.

Рисунок 5.2 - Интегральная кривая $V = f(d)$, стр. 165.

Рисунок 5.3 – Кривая распределения пор по значениям эффективных диаметров для ГСМ-Г, стр. 166.

Рисунок 5.4 – Зависимость коэффициента диффузии ГСМ-Г от величины сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$, стр. 168.

Рисунок 5.5 – Кинетика сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$ волокнистого материала и ГСМ-Л, стр. 170.

Рисунок 5.6 – Степень оплывания гидрогеля при 20 °С и $P/P_s = 0,75$, стр. 171.

Рисунок 5.7 – Зависимость коэффициента диффузии ГСМ-Л от величины сорбции паров воды при 20 °С и $P/P_s = 0,75$, стр. 172.

Таблица 1.1 - Классификация цеолитов, стр. 22.

Таблица 1.2 - Сравнительные данные по скорости осушки воздуха листовыми сорбентами, полученными пропиткой основ насыщенным раствором хлорида лития в динамических условиях, стр. 36.

Таблица 1.3 – Основные характеристики сорбентов типа «соль в пористой матрице», стр. 44.

Таблица 2.1 – Основные характеристики материалов для получения гибридных связующих, стр. 54.

Таблица 2.2 – Основные характеристики мелкопористого силикагеля, стр. 56.

Таблица 2.3 – Свойства акриловой кислоты (давление 760 мм рт. ст.), стр. 57.

Таблица 2.4 - Значения влажности и количества впрыскиваемой воды, стр. 64.

Таблица 2.5 – Соответствие концентрации водных растворов серной кислоты, используемых для испытаний, относительной влажности, стр. 66.

Таблица 3.1 – Сорбционные константы твердых пленок связующих, стр. 82.

Таблица 3.2 – Время измельчения силикагеля ШСМГ различного дисперсного состава, стр. 88.

Таблица 3.3 – Зависимость насыпной плотности гранул и качественных характеристик шихты для их приготовления от количества связующих в силикагелевых сорбентах, стр. 93.

Таблица 3.4 – Сорбционно-кинетические константы силикагелевых сорбентов, стр. 98.

Таблица 3.5 – Динамическая активность, механическая прочность и водостойкость гранулированных сорбентов, стр. 106.

Таблица 3.6 – Исходные данные для графического интегрирования, стр. 113.

Таблица 3.7 – Длина зоны массопередачи, скорость прохождения фронта адсорбции по слою сорбента и объемный коэффициент массопередачи гранулированных сорбентов, стр. 114.

Таблица 4.1 – Константы фазового равновесия для системы ПАК – водяной пар, стр. 118.

Таблица 4.2– Физические характеристики, сорбционные и кинетические константы органических материалов, стр. 125.

Таблица 4.3 – Сорбционные и кинетические константы ГСМ-Л, стр. 132.

Таблица 4.4 - Зависимость сорбционной емкости ГСМ-Л от давления, стр. 134.

Таблица 4.5 – Содержание вредных органических примесей при термообработке арселона-1 и ГСМ-Л, стр. 144.

Таблица 4.6 – Условия и результаты динамических испытаний ГСМ-Л, стр. 147.

Таблица 4.7 - Основные параметры в камере в процессе испытания, стр. 151.

Таблица 4.8 - Скорость движения воздуха через образец, стр. 151.

Таблица 4.9 - Параметры воздуха в камере, стр. 152.

Таблица 5.1 – Результаты расчетов зависимости объема пор от их диаметров, стр. 164.

Таблица 5.2 – Результаты графического дифференцирования, стр. 166.

УТВЕРЖДАЮ

Исполнительный директор

ОАО «Корпорация «Росхимзащита»

Романов А. Д.

АКТ

по результатам выпуска опытно-экспериментальной партии
продукта ОС-ПВС-К

1. Общие положения

1.1. В марте 2011 г. в ОЭИ была выпущена опытно-экспериментальная партия сорбента-осушителя ОС-ПВС-К с целью оценки технических характеристик и возможности его изготовления в условиях опытного производства.

Продукт ОС-ПВС-К был получен по технологической процессу № 71, тетрадь № 1591, методом смешения предварительно измельченного на шаровой мельнице сырья с вяжущим, изготовленным в лаборатории № 2, формованием на роторном грануляторе с последующей окаткой гранул в вальцевальном. Количество продукта 10 кг.

2. Объект испытаний

2.1. Продукт ОС-ПВС-К – гранулы сферической формы с номинальным размером гранул 2 мм.

2.2. Состав продукта в массовых долях:

мелкопористый сорбент ССМГ	-	80 %
связующее	+	20 %
2.3. Состав связующего в массовых долях:		
полиэтиленовый спирт	-	50 %
кремнезем	-	50 %

2.4. Исходные сырье для выпуска партии имело следующие характеристики:

Меткопористый сыпучателъ ИСМГ (ГОСТ 3956-76) - стекловидные прозрачные или стекловидные матовые зерна овальной, сферической или неправильной формы, цвет - от бесцветного до темного с черными включениями. Размер зерен 1,0 - 3,6 мм, механическая прочность не менее 85 %, насыпная плотность, не менее 720 г/дм³.

Подлинный старт марки 161 (ГОСТ 10779-78) - порошок от белого до светло-серого цвета. Плотность 1,26-1,30 г/см³, температура стеклования 80-85 °С, температура плавления 222-225 °С.

Кристаллический порошок марки Термостойкое магнезитовое сырье - ПМ-1 (ТУ 14-01-001-83) - порошок от белого до светло-серого цвета, зерно от 0,075 до 0,15 мм, насыпная плотность 1,133-1,135 г/дм³.

3. Методика испытаний

3.1. Сырье подвергли воздействию температуры и влажности, соответствующей условиям хранения, в соответствии с ГОСТ 3956-76 и ГОСТ 10779-78.

3.2. Сырье подвергли воздействию температуры и влажности, соответствующей условиям хранения, в соответствии с ГОСТ 3956-76 и ГОСТ 10779-78.

- таблицей двадцать шесть гранул выжиганого продукта ОС-ПВС-К. Испытания проводили на приборе ИИП-1 в соответствии с паспортом на прибор. Гранулы последовательно помещали на специальную матрицу прибора ИИП-1 и измеряли удельное раздвигание. Из полученных результатов отбирали три максимальных и три минимальных значения. Из оставшихся значений вычисляли среднее значение механической прочности на раздвигание (Q , кг/гранулу) по формуле:

$$Q = \frac{Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n}{20}$$

(1)

3.3 Оценка статической активности изготовленного продукта проводилась следующим образом:

- активную навеску испытуемого сорбента массой 0,3 - 0,5 г помещали в эксикатор с относительной влажностью $\varphi = 75\%$, которая обеспечивалась насыщенным раствором хлорида натрия, и выдерживали до постоянной массы.

Статическую активность (a , мг/г) определяли по формуле

$$a = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m} \cdot 1000, \quad (2)$$

где m - масса пустого стаканчика, г;

m_1 - масса стаканчика с активной навеской, г;

m_2 - масса стаканчика с инертной навеской, г;

1000 - переводный коэффициент.

3.4 Оценка динамической активности изготовленного продукта проводилась при следующих условиях эксперимента:

- высота слоя сорбента $L_{\text{ср}} = 10$ см;

- площадь поперечного сечения дилатационной трубки $S_{\text{дт}} = 2,19$ см²;

- удельный объемный расход воздуха $Q = 0,1$ дм³/мин или дм³/см²;

- расход воздуха $V = v_{\text{ср}} \cdot S_{\text{дт}} = 0,3 \cdot 2,19 = 0,66$ дм³/мин;

- исходная влажность воздуха $E_0 = (10 \pm 1)$ мг/дм³.

4. Структура и материалы

4.1. Структура и материалы прототипов и образцов

Таблица 1

Наименование показателя	Значение показателя
Насыпная плотность, г/см ³	0,59
Водоустойчивость, %	99,9
Виброустойчивость, %	98,5
Механическая прочность, кг/гранулу	1,65
Статическая активность при относительной влажности воздуха $P/P_s=0,75$, мг/г	319,3
Динамическая активность, мг/г:	
- при температуре точки росы до -50°C	111,2
- при температуре точки росы до 0°C (дошная)	313,0

5. Выводы

5.1. В процессе выполнения опытно-технологических работ с использованием указанного в ОЗД оборудования наработана опытно-экспериментальная партия продукта ОС-ЛВС-К (сорбент-осушитель) в количестве 10 кг. Полученные характеристики продукта представлены в таблице 1.

Н.а. лаб. № 2 ОХиТХТ

Е.В. Помозная

Нач. лаб. № 2 ОХиТХТ

М.А. Уланова

Нач. ОХиТХТ

Н.Ф. Глазышев

Нач. отделения ОЗД

В.Я. Хрубчих

Зам. нач. ОЗД

А.Н. Купринов

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

ОАО «Оборонщине» (ФСКН) имени Гагарина

Романов А. Д.



АКТ

по результатам выпуска опытно-экспериментальной партии
продукта ОС-ПВС-Ф

1. Общие положения

1.1 В соответствии с требованиями технического задания на разработку и выпуск опытно-экспериментальной партии продукта ОС-ПВС-Ф, утвержденной в установленном порядке, и в целях проверки качества выпускаемого продукта...

Продукт ОС-ПВС-Ф предназначен для использования в качестве наполнителя в изделиях, работающих в условиях воздействия агрессивных сред. Испытания проводились в соответствии с требованиями технического задания и стандарта ГОСТ 9.014-88. Результаты испытаний удовлетворительны, что подтверждает возможность выпуска опытно-экспериментальной партии продукта ОС-ПВС-Ф.

2. Объект испытаний

2.1 Продукт ОС-ПВС-Ф - гранулы сферической формы с номинальным размером гранул 2 мм.

2.2 Состав продукта и численные доли

маслополиэфирная смола ПЭСМГ	~	90%
активатор	~	10%

2.3 Состав связующего и численные доли

полиэфирная смола	~	80%
активатор	~	20%

2.4. Исходное сырье для выпуска партии имеет следующие характеристики:

Мелкопористый силикатный наполнитель ПСМГ (ГОСТ 1956-76) - стеклообразные прозрачные или стекловидные матовые зерна правильной, сферической или неправильной формы, цвет - от безцветного до темного с черными включениями. Размер зерен 1,0 - 1,6 мм; механическая прочность не менее 85%; насыпная плотность, не менее 720 г/дм³.

Полупрозрачный слиток марки ПСЛ (ГОСТ 10779-78) - корочка от белого до светло-серого цвета. Плотность 1,26-1,30 г/см³; температура стеклования 100-105 °С; температура -120 - 220 °С.

Полупрозрачный слиток марки ПСЛ (ГОСТ 10779-78) - корочка от белого до светло-серого цвета. Плотность 1,26-1,30 г/см³; температура стеклования 100-105 °С; температура -120 - 220 °С.

1. Подготовка сырья

2.1. Сырье подвергается очистке, измельчению и просеиванию на сите с размером ячейки 0,25 мм.

2.2. Сырье подвергается просеиванию на сите с размером ячейки 0,25 мм.

2.3. Сырье марки ПСМГ имеет размер зерен 1,0-1,6 мм. Испытания проводили на приборе ИИ-1 в соответствии с инструкцией на прибор. Результаты испытаний показаны на скановом микроскопе ИИ-1 и приведены в таблице 1. Из полученных результатов следует, что материал имеет тип разломных включений. Из полученных результатов следует, что материал имеет тип разломных включений. Из полученных результатов следует, что материал имеет тип разломных включений.

3.3 Оценка статической активности изготовленного продукта 3
 проводилась следующим образом:

- активную навеску испытуемого сорбента массой 0,3 – 0,5 г помещали в десикатор с относительной влажностью $\varphi=75\%$, которая обеспечивалась насыщенным раствором хлорида натрия, и выдерживали до постоянной массы.

Статическую активность (a , мдг/г) определяли по формуле

$$a = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m} \cdot 1000, \quad (2)$$

где m - масса пустого стаканчика, г

m_1 - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_2 - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_3 - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_4 - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_5 - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_6 - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_7 - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_8 - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_9 - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{10} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{11} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{12} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{13} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{14} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{15} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{16} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{17} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{18} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{19} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{20} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{21} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{22} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{23} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{24} - масса стаканчика с активным продуктом, г

m_{25} - масса стаканчика с активным продуктом, г

Таблица 1

Наименование показателя	Значение показателя
Насыпная плотность, г/см ³	0,60
Подостойкость, %	99,9
Выборочность, %	99,6
Механическая прочность, кг/гранулу	2,04
Статическая активность при относительной влажности воздуха $P/P_0=0,75$, мг/г	306,1
Динамическая активность, мг/г	
- при температуре точки росы до -50°C	127,6
- при температуре точки росы до 0°C (показан)	276,0

3. Выводы

3.1. В процессе выполнения опытно-технологических работ с использованием имеющегося в ОЭЦ оборудования карбоната кальция экспериментальной партией продукта ОС-ПВС-Ф (сорбент-осушитель) в количестве 10 кг. Полученные характеристики продукта представлены в таблице 1.

Нач. лаб. № 2 ОХМЗХТ

Е.Е. Любовская

Нач. лаб. № 2 ОХМЗХТ

М.А. Яблонская

Нач. ОХМЗХТ

Н.С. Климовская

Нач. отделения ОЭЦ

В.Я. Крейба

Зам. нач. ОЭЦ

А.И. Куприянов

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

ОАО «Корпорация «Росхимзащита»

Романов А.Д.
2012

АКТ

по результатам выпуска опытно-экспериментальной партии
влагопоглощающего полимерного материала

1 Общие положения

1.1 В сентябре 2012 г. в ОЭЦ ОАО «Корпорация «Росхимзащита» была изготовлена опытно-экспериментальная партия влагопоглощающего полимерного материала (ВГМ).

1.2 ВГМ был получен по технологической прописи от 15.08.12 г., журнал проведения испытаний № 9, путем пропитки волокнистой подложки гелем из влагопоглощающего компонента, изготовленного в лаборатории № 2. Количество продукта 10 кг (10 шт. ВГМ в виде плоских матов размерами 300 x 500 мм и массой 1 кг каждый).

2 Объект испытаний

2.1 ВГМ – влагопоглощающий материал в виде плоского мата размерами 300 x 500 мм.

2.2 Состав ВПМ в массовых долях по сухому веществу

2.2.1 Нетканый волокнистый материал на основе поли-парафенилен-1,3,4-оксидианола (арселон-1)	75 %
2.2.2 Влагопоглощающий компонент	25 %

2.3 Состав влагопоглощающего компонента в объемных долях

2.3.1 Акриловая кислота	50 %
2.3.2 Вода (75 ± 5) % масс. фракция гидроксида натрия	50 %

Образцы:

• образцы массой 0,5 - 0,5 г помещали в тарелку и сушили в вакуумной сушилке при температуре $(100 \pm 30)^\circ\text{C}$ в течение $(1,5 \pm 0,5)$ ч.

Затем образец горючей массы в стандартных условиях высушили до постоянной массы при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Массу сухого остатка определяли с помощью аналитических весов с точностью $\pm 0,0001$ г. После окончательной сушки с помощью образцы помещали в точностные $\pm 0,0001$ г; затем уменьшали в вакуумной сушилке с относительной влажностью $\varphi = 75\%$, жаром высушенными высушенными растительными маслами.

предварительно сняв крышку. Стаканчик оставляли в эксикаторе до достижения постоянной массы, определяемой периодическим взвешиванием. Первое взвешивание производили через сутки.

Среднюю активность (α , мкг) определяли по формуле

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m} \cdot 1000, \quad (1)$$

где m - масса пустого стаканчика, г;

m_1 - масса стаканчика с активной навеской, г;

m_2 - масса стаканчика с пассивной навеской, г;

1000 - переводной коэффициент.

4. Результаты испытаний

4.1. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование препарата	Активность, мкг/кг
Средняя активность, мкг/кг	1000

4. Выводы

4.1. В процессе выполнения санитарно-технологических работ с кормосмесочной массой в ОПЦ обнаружены выделение санитарно-гигиенические партии ВПМ в количестве 10 кг. Полученные характеристики ВПМ представлены в таблице 1.

Н.з. лей. № 2 ОПЦ

И.о. лей. ОПЦ

Нач. отделения ОПЦ

Зам. нач. ОПЦ

Е.Б. Демочкина

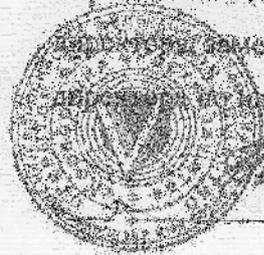
Ю.А. Ферарицкая

В.Я. Хрибак

А.Н. Курьянов

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора, заместитель генерального
директора по науке и инновациям



С.Б. Пуши

2014

АКТ

использования диссертационной работы научного сотрудника

ООО «Фирма «Автоматизация», кандидат наук Ю.В. ПУШУ

И.Е. Давыдовой в процессе работы по теме «Исследования по разработке

интегрированной системы управления и мониторинга объектов в составе

«Автоматизация»

Настоящим подтверждается, что автором Ю.В. ПУШУ и результаты
диссертационной работы «Исследования по разработке интегрированной
системы управления объектами на основе системных и интеллектуальных
методов» Ю.В. ПУШУ и И.Е. Давыдовой при разработке системы управления
«Автоматизация», выполненной ООО «Фирма «Автоматизация» И.Е. Давыдовой
при разработке системы управления (СУУ) (Тех. задание № 121-000001 от 24.04.2014 на базе СУУ «ИТРС» в период с 2012 по 11
11 января 2014 г. в лице ООО «ИТРС», ООО «Автоматизация» и ООО «Автоматизация»

И.Е. Давыдова