

ВОЛОКНИСТЫЙ ЛИСТОВОЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ВЛАГИ ИЗ ВОЗДУХА

М.А. Ульянова¹, А.С. Гурова¹, Н.П. Юркина¹, Е.С. Рагулина¹
А.И. Везенцев², Е.Л. Румянцева², Н.Ц. Гатапова³

ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов (1); mail@roshimzaschita.ru;
ГОУ ВПО «Белгородский государственный университет», г. Белгород (2);
кафедра «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ» (3)

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: гигроскопические добавки; изотермы сорбции паров воды; кинетика сорбции паров воды; пористый волокнистый материал; силикагель.

Аннотация: Введение гигроскопических солей и силикагелей в пористый волокнистый материал на основе термостойких органических волокон позволяет обеспечить более высокую кинетику сорбции водяных паров, чем при использовании гранулированных сорбентов.

Введение

Адсорбционная осушка воздуха является одним из самых распространенных технологических процессов при создании комфортной среды обитания человека, вынужденного работать и существовать в условиях изолированного пространства.

Выбор того или иного осушителя, а также способа его использования, определяется техническими возможностями объекта, в котором необходимо производить осушку воздуха. Часто возникают задачи поддержания оптимальной влажности в замкнутом объеме без возможности принудительной вентиляции (условия естественной конвекции). В таких случаях предпочтение следует отдавать осушителям с «развернутой» геометрической поверхностью и малым диффузионным сопротивлением. Этими свойствами будут обладать известные волокнистые материалы в виде отдельных листовых поверхностей с использованием в качестве основы осушителя картона, асбеста, бумаги, пористых полимеров, то есть материалов с низкой термостойкостью и стекловолоконных материалов, которые имеют удовлетворительные показатели термостойкости, но характеризуются как «хрупкие». В этом случае с открытых поверхностей в осушаемый воздух возможно попадание частиц стекловолокна, что при создании искусственной газовой среды, пригодной для дыхания человека, недопустимо. Кроме того, во всех цитируемых работах авторы используют значительные количества гигроскопических добавок (гигроскопических солей), что, несомненно, будет приводить в процессе эксплуатации к образованию раствора с возможным выделением его из пористой структуры носителя.

Экспериментальная часть

В ходе проведения исследований нами разработаны состав и способ получения листового волокнистого осушителя, лишенного вышеуказанных недостатков. В качестве основы сорбента мы использовали нетканые материалы, изготовлен-

ные из волокон оксадиазола, отличающиеся высокой термостойкостью, благодаря чему деструкция материала отсутствует до температуры 230...250 °С. В качестве гигроскопической соли использовали хлорид кальция.

Фотографии структуры основы и полученного листового осушителя представлены на рис. 1 и 2.

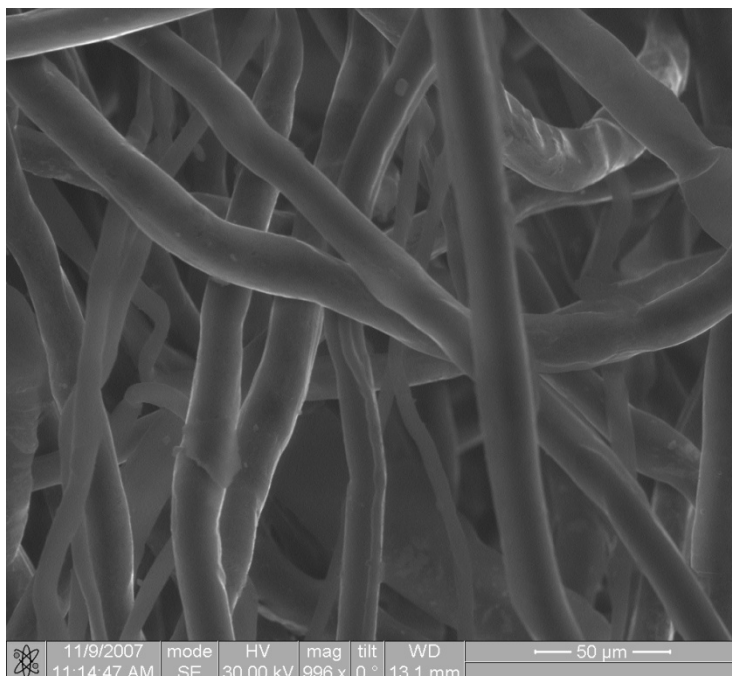


Рис. 1. Структура основы листового осушителя

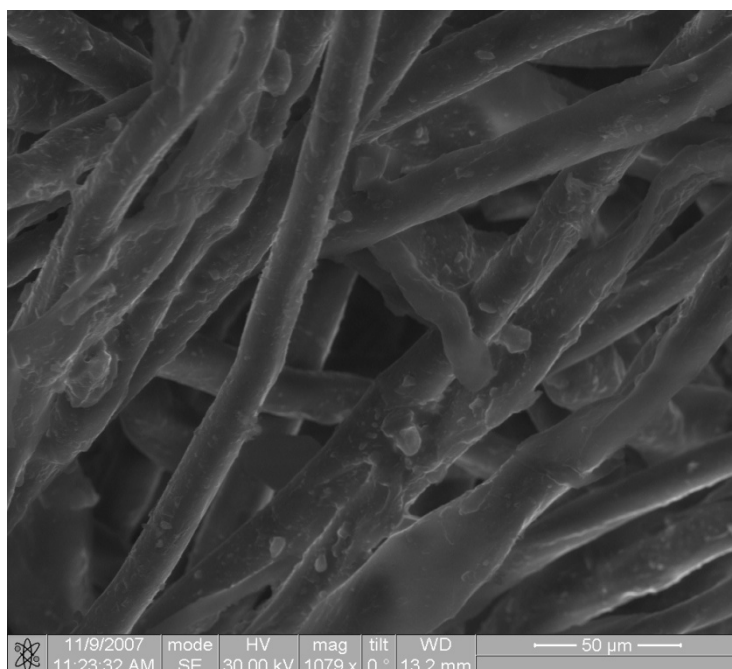


Рис. 2. Структура полученного листового осушителя

Снимки сделаны на электронном микроскопе Quvanta 200 3D с интегрированной системой Peqasus 2000 для микроанализа (рентгеновский детектор Sapphire со сверхультратонким окном – диапазон элементов Be-V).

На рис. 2 хорошо просматриваются кристаллы размером около 10 мкм, по данным рентгеновского исследования химический состав кристаллов соответствует хлориду кальция.

В ходе исследований сорбционных характеристик образцов были получены данные, представленные в табл. 1. Для сравнения в той же таблице приведены характеристики гранул хлорида кальция (слой в одно зерно). Все образцы предварительно термообработаны при температуре 200 °С. В этой же таблице представлены расчетные данные кинетики сорбции паров воды хлоридом кальция, находящимся в пористой структуре материала на основе оксадиазола, данные получены расчетным путем. При расчете из сорбционной емкости импрегнированного осушителя вычитали сорбционную емкость основы и делили на количество хлорида кальция, находящееся в пористой структуре после сушки. Кинетику сорбции паров воды определяли при относительной влажности 75 % в статических условиях, что приближает условия опыта к условиям использования листового осушителя в замкнутом объеме без принудительного подвода осушаемого воздуха.

Из анализа представленных данных следует, что скорость сорбции паров воды хлоридом кальция, распределенным в пористой структуре, выше, чем скорость сорбции гранулированного хлорида кальция.

Известно, что обработка гранул химпоглощителей начинается с поверхности и продолжается внутри зерна. При этом внешняя и внутренняя поверхности зерна покрываются раствором, концентрация которого будет меняться от разбавленного к насыщенному, от наружного слоя к внутреннему слою гранулы. Оплывание гранул происходит гораздо раньше, чем образуется даже шестиводный кристаллогидрат хлорида кальция, в котором число молей воды составляет $54 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ [хлорид кальция образует кристаллогидраты с разным количеством кристаллизационной воды: $\text{CaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($90 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$); $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($18 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$); $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($36 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$); $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($54 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$)].

Таблица 1

Кинетика сорбции паров воды листовым осушителем и хлоридом кальция

Образец	Размерность величины адсорбции	Количество сорбированных паров воды за время, мин				
		15	30	60	120	180
Материал на основе оксадиазола	$\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$	44,0	63,0	76,0	95,0	110,0
Материал на основе оксадиазола пропитан 5 %-м раствором CaCl_2		88,0	139,0	180,0	237,0	312,0
CaCl_2 в порах материала		192,0	333,0	456,0	622,0	885,0
	$\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	10,6	18,5	25,3	34,5	49,2
CaCl_2 , гранулы (фракция 1,0...2,0 мм)	$\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$	101,0	160,0	297,0	541,0*	776,0
	$\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	5,6	8,9	16,5	30,0	43,1

* На поверхности гранул появилась пленка раствора.

Это наглядно видно из данных табл. 1, в которой указано, что оплывание гранул хлорида кальция начинается при $30 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$, что формально соответствует формуле кристаллогидрата $\text{CaCl}_2\cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$.

Жидкая поверхностная пленка создает диффузионное сопротивление сорбирующимся молекулам воды. Диффузия ухудшается и из-за уменьшения движущей силы процесса сорбции, представляющей разность концентраций паров воды в газовом объеме и на поверхности раздела фаз, так как упругость паров воды над безводным хлоридом кальция $0,14\dots 0,25 \text{ мм рт. ст.}$ существенно ниже, чем над насыщенным раствором $5,6 \text{ мм рт. ст.}$ Оба эти фактора, помимо размерных, также влияют на ухудшение кинетики сорбции паров воды. Естественно, что влияние указанных факторов уменьшается с увеличением диспергирования. Надо отметить, что у всех рассмотренных волокнистых материалов поглощение паров воды не сопровождается выделением визуально наблюдаемой жидкой фазы, что связано с достаточно развитым объемом пор носителей.

Аналогичные зависимости влияния диспергирования гигроскопической добавки на увеличение кинетики сорбции паров воды были выявлены нами и при использовании образцов, где в качестве добавки был силикагель, образующийся в порах за счет обезвоживания кремнезоля нанесенного на волокна материала (данные табл. 2). Отметим, что в этом случае мы использовали добавку, не меняющую в процессе сорбции своего физического состояния.

Из табл. 2 видно, что кинетика сорбции паров воды силикагелем, находящегося в порах волокнистого носителя, выше такого же силикагеля в виде гранул.

При сравнении изотермы сорбции паров воды силикагелем в виде гранул и изотермы сорбции паров воды силикагелем, находящимся в порах носителя (табл. 3) видно, что они практически одинаковы, что свидетельствует об идентичности пористых структур, что подтверждается также показателями удельной поверхности силикагелей: $637 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ у силикагеля, введенного в пористый материал, и $672 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ у гранулированных образцов. Полученные значения удельной поверхности соответствуют характеристикам мелкопористого силикагеля.

Данные табл. 2 позволяют также определить коэффициент диффузии, D ($\text{мм}^2\cdot\text{с}^{-1}$) паров воды в зерне по уравнению (1), выведенному для частиц шарообразной формы [1], что вполне приемлемо для гранул силикагеля

$$D = K \frac{R^2}{\pi^2 \tau_{0,5}}, \quad (1)$$

Таблица 2

**Кинетика сорбции паров воды нерастворимыми
гигроскопическими импрегнатами, при относительной влажности 75 %**

Образец	Количество сорбированных паров воды, $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$, за время, мин				
	15	30	60	120	180
Силикагель в порах материала на основе полиэфирного волокна	111	167	211	213	216
Силикагель в порах материала на основе оксидазола	94	134	162	202	234
Силикагель в порах материала на основе поливинилхлорида	100	145	180	210	260
Силикагель в гранулах (получен из кремнезоля, фракция $1,2\dots 2,0 \text{ мм}$)	30	49	73	103	121

Таблица 3

Изотермы сорбции паров воды силикагелем из кремнезоля в виде гранул и силикагелем, образовавшимся в пористой структуре волокнистого носителя

Образец	Величина адсорбции, мг·г ⁻¹ , при относительной влажности, %				
	10	30	50	75	100
Силикагель в порах материала на основе оксидазола	80	170	225	280	340
Силикагель в виде гранул	73	168	231	277	360

где R – радиус частицы, мм; $\tau_{0,5}$ – время достижения сорбционной емкости равной 0,5 от полной сорбционной емкости, с; K – коэффициент, значение которого определяется формой частиц. Для частиц шарообразной формы $K = 0,308$, согласно [1].

Для определения коэффициента диффузии средний радиус частиц R приняли равным 0,8 мм, учитывая, что размер гранулы силикагеля, используемого для определения кинетики сорбции, был в пределах 1,2...2,0 мм. Зная $\tau_{0,5} = 160$ мин для гранул, по уравнению (1) рассчитали коэффициент диффузии паров воды в грануле. Его значение составило $2,4 \cdot 10^{-7}$ мм²·с⁻¹.

Учитывая идентичность пористых структур силикагелей в матрице и в грануле (что следует из сопоставления изотерм адсорбции, приведенных в табл. 3), можно предположить, что коэффициент диффузии паров воды в силикагеле, расположенном в пористой структуре матрицы, будет таким же, как и в пористой структуре гранулированного сорбента. Это дает возможность рассчитать радиус частиц силикагеля, образовавшегося в пористой структуре волокнистого материала.

Расчет, проведенный по уравнению (1), показал, что радиус частиц составил 0,083 мм, что соизмеримо с частицами хлорида кальция.

Для оценки эффективности использования осушителя волокнистого типа, имеющего форму прямоугольной пластины, он был размещен на боковой поверхности герметичной камеры с постоянным источником влаги. Нарастание влаги без осушителя до 100 % происходило за 10 мин, при использовании исследуемого осушителя влажность не превышала 70 % в течение 330 мин (рис. 1). При использовании гранулированного осушителя той же массы нарастание влажности до 100 % происходило за 40 мин.

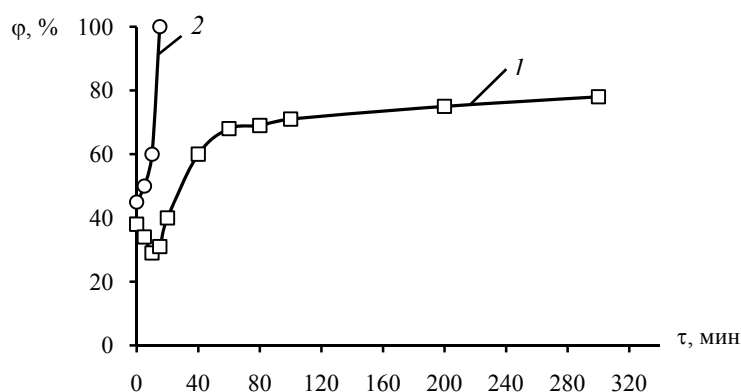


Рис. 1. Изменение относительной влажности в камере в присутствии сорбента (1) и без него (2)

Выводы

1. Диспергирование гигроскопической добавки в волокнистой основе повышает скорость сорбции паров воды по сравнению с осушителем зерненной формы.
2. Применение листовых волокнистых осушителей позволяет поддерживать заданную влажность в замкнутом объеме в условиях естественной конвекции.

Список литературы

1. Тимофеев, Д.П. Кинетика адсорбции / Д.П. Тимофеев. – М. : Изд-во Академии наук СССР, 1962. – 251 с.

Fiber Sheeting for Air Dehydration

M.A. Ulyanova¹, A.S. Gurova¹, N.P. Yurkina¹, E.S. Ragulina¹, A.I. Vezentsev²,
E.L. Rumyantseva², N.Ts. Gatapova³

“Corporation Roskhimzashchita”, Tambov (1); mail@roshimzaschita.ru;
Belgorod State University, Belgorod (2);
Department “Chemical Engineering”, TSTU (3)

Key words and phrases: porous fiber material; silica gel; sorption isotherms of water vapor; sorption kinetics of water vapor; water-absorbing agents.

Abstract: Infusion of hygroscopic salts and silica gels in porous fiber material on the basis of thermal-resistant organic fiber enables to provide much higher sorption kinetics of water vapor than when granulated sorbent agents are used.

References

1. Timofeev, D.P. Adsorption kinetics / D.P. Timofeev. – M. : Publishing House of Academy of Sciences of the USSR, 1962. – 251 p.

Faserblattstoff für die Entfernung der Feuchtigkeit aus der Luft

Zusammenfassung: Die Einführung der hygroskopischen Salze und der Silikagele in den porösen Faserstoff auf Grund der thermostabilen organischen Fasern erlaubt die viel höhere Kinetik der Sorption der Wasserdämpfe als bei der Benutzung der granulierten Sorbens zu gewährleisten.

Matériel fibreux de feuille pour l'élimination de l'humidité à partir de l'air

Résumé: L'introduction des sels hygroskopiques et des silicagels dans le matériel fibreux poreux à la base des fibres organiques de rigidité thermique permet d'assurer la plus haute cinétique de la sorption des vapeurs d'eau que lors de l'utilisation des sorbants granulés.

Авторы: *Ульянова Марина Александровна* – кандидат технических наук, начальник лаборатории № 2; *Гурова Александра Сергеевна* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник; *Юркина Наталия Петровна* – научный сотрудник; *Рагулина Елена Сергеевна* – младший научный сотрудник, ОАО «Корпорация «Росхимзащита»; *Везенцев Александр Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии; *Румянцева Елена Леонидовна* – аспирант кафедры общей химии, ГОУ ВПО «Белгородский государственный университет»; *Гатапова Наталия Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия» ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе, заведующий кафедрой «Технологическое оборудование и пищевые технологии» ГОУ ВПО «ТГТУ».
