

ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ ПАРОВ ВОДЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ ЛИСТОВОМ ОСУШИТЕЛЕ

Е.Е. Ломовцева¹, Н.Ц. Гагапова², М.А. Ульянова¹,
С.А. Попова¹, И.А. Ряшенцева¹

*ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов (1);
Кафедра «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (2); modest-77@mail.ru*

Ключевые слова и фразы: волокнистый листовый материал; гидрогель; изотерма сорбции; кинетика сорбции; коэффициент диффузии; полиакриловая кислота; степень оплывания; электронная микроскопия.

Аннотация: Исследованы сорбционно-кинетические характеристики, внутренняя структура и морфология поверхности сорбирующего материала, состоящего из гидрогеля полимера акриловой кислоты, нанесенного на волокнистый листовый материал на основе 1,3,4-оксадиазола. По экспериментальным данным найден эффективный коэффициент диффузии паров воды, выведена зависимость изменения относительной величины сорбции на волокнистом материале после нанесения на него полимерного гидрогеля.

Развитие сорбционной техники во многом определяется новыми сорбционными материалами, позволяющими повысить эффективность процесса. В последние годы появились композиционные сорбционно-активные материалы, представляющие собой сорбционно-активное вещество на связующем или нанесенное на высокопористый ячеичный материал либо на пористую листовую матрицу. Это позволяет формировать целостные блоки, таблетки, использовать их в виде плоских матов и рулонов, а также применять в составе различных изделий [1–3].

В настоящей работе описан сорбирующий материал, состоящий из гидрогеля полимера акриловой кислоты (ПАК), нанесенного на волокнистый листовый материал на основе 1,3,4-оксадиазола Арселон (А-ПАК) [4].

Важным аспектом для практического применения данного типа листового осушителя является понимание механизма процесса сорбции паров воды.

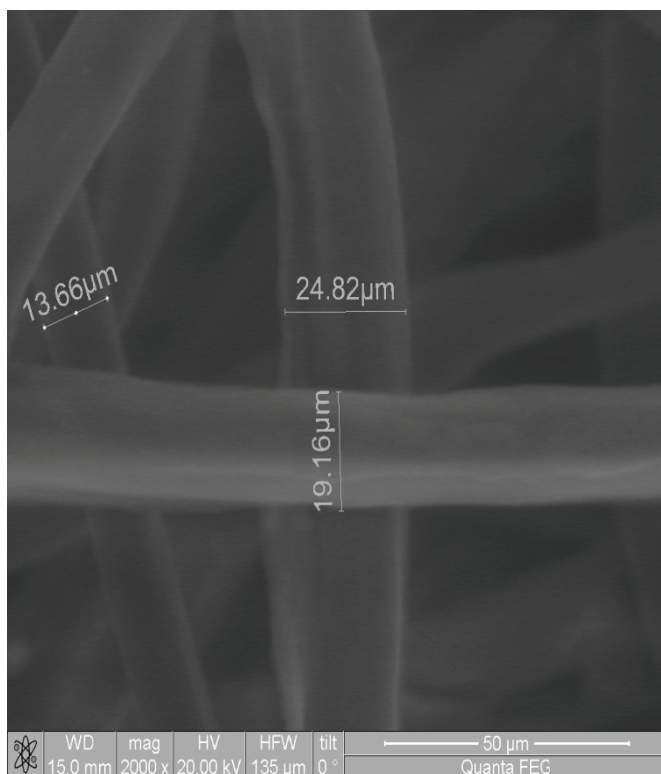
Цель исследования – изучение кинетических характеристик композиционного волокнистого материала после нанесения на него ПАК.

Задачи исследования:

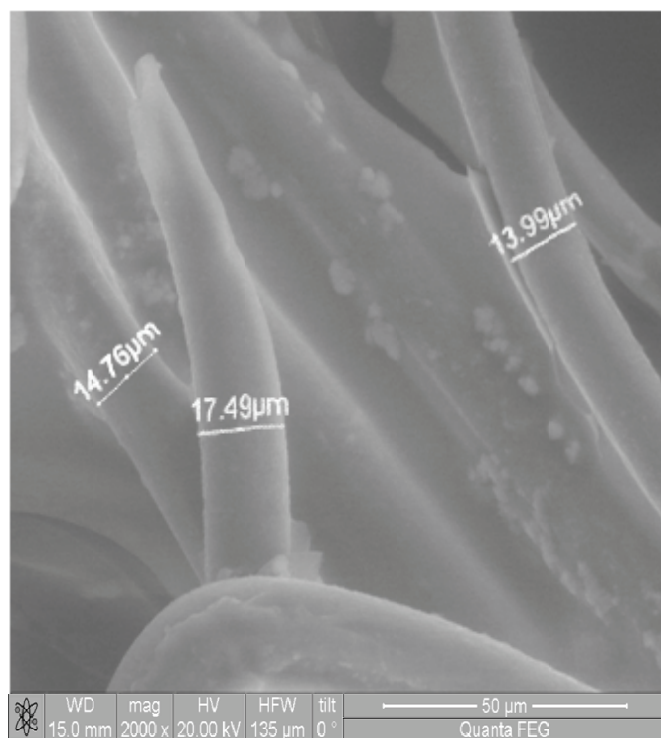
1) изучение диффузии воды на волокнистом листовом материале на основе А-ПАК;

2) изучение изменения характера диффузии на материале после нанесения на него ПАК.

Для осуществления поставленных задач первоначально исследована структура волокнистого листового материала до и после нанесения на него ПАК. Исследования проводились с помощью электронной микроскопии на электронном микроскопе Quanta 200 3D с интегрированной системой Pegasus 2000 для микроанализа (рентгеновский детектор Sapphire со сверхультратонким окном – диапазон элементов Be-V) (рис. 1) [4–8] и сканирующем зондовом микроскопе модели Solver P47 PRO в полуконтактном режиме (рис. 2) [9].

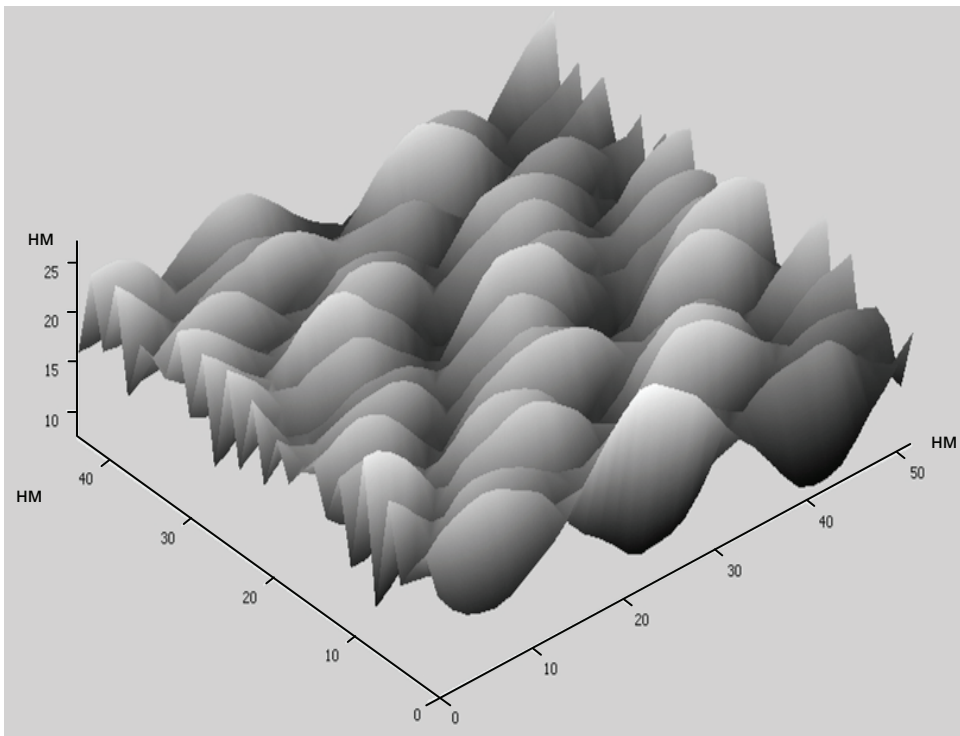


a)

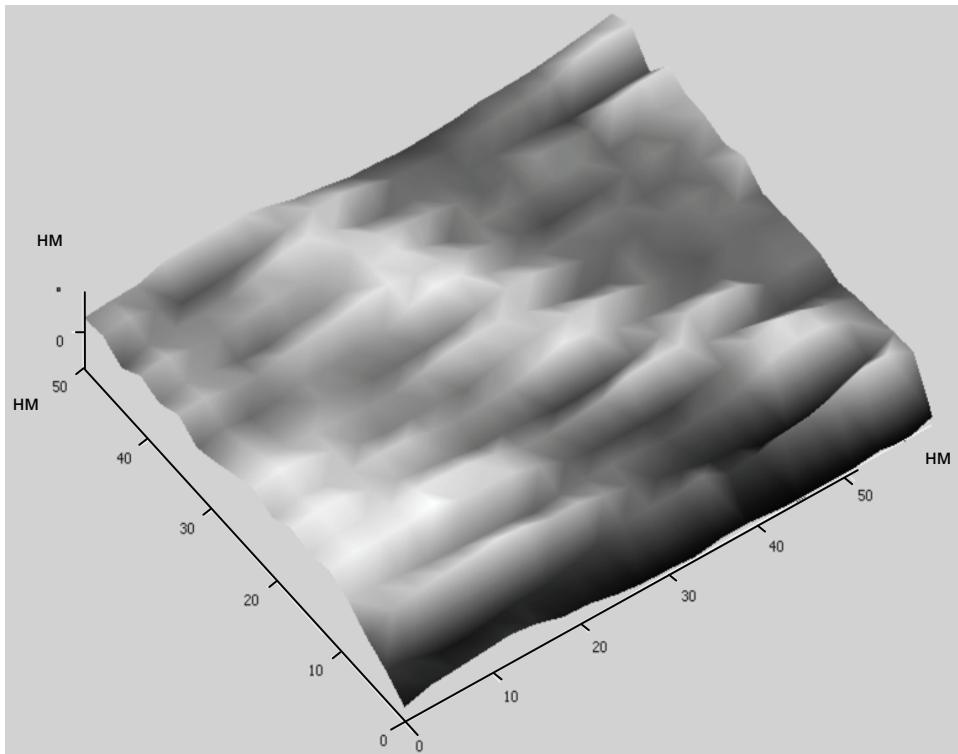


b)

Рис. 1. Электронный микроснимок материала Арселон (a) и А-ПАК (б)



a)



б)

Рис. 2. Электронный микроснимок морфологии поверхности активного образца А-ПАК (а) и образца А-ПАК после поглощения паров воды (б)

Сорбционно-кинетические характеристики всех исследуемых образцов изучали эксикаторным методом при температуре воздуха $T = 293$ К и равновесном давлении насыщенного водяного пара $P/P_s = 0,75$, поддерживаемом раствором серной кислоты определенной плотности.

Расчет коэффициента диффузии на волокнистом материале Арселон проводился с использованием методики, изложенной в работе [10].

При оценке кинетических процессов использовали больцмановское решение для диффузии в полубесконечном пространстве.

Для расчета принято допущение, что волокна Арселона имеют вид бесконечного цилиндра (см. рис. 1, а), следовательно уравнение для расчета эффективного коэффициента диффузии будет иметь вид

$$\frac{\gamma_A}{\sqrt{\tau}} = \frac{4}{R} \sqrt{\frac{D_{eA}}{\pi}}, \quad (1)$$

где γ_A – относительная величина адсорбции на Арселоне; τ – время установления относительной величины адсорбции, с; R – радиус волокна, м; для расчета принимали средний радиус волокон (см. рис. 1, а); D_{eA} – эффективный коэффициент диффузии на Арселоне, $\text{м}^2/\text{с}$.

Относительная величина адсорбции γ определена экспериментальным путем, исходя из предельной влагоемкости материала Арселон при определенной относительной влажности. Результаты представлены на рис. 3.

На первоначальном этапе для определения коэффициента диффузии материала после нанесения на него ПАК проведены эксперименты, позволяющие оценить изменение степени оплывания гидрогеля во времени при абсорбции влаги из окружающего воздуха различной относительной влажности. Готовили образцы гидрогеля в виде тонких пленок толщиной менее 1 мм и определяли кинетические характеристики вышеописанным эксикаторным методом. Экспериментальная кривая графика функции

$$\text{grad } C_{\text{ПАК}} = f(\sqrt{\tau}), \quad (2)$$

где $\text{grad } C_{\text{ПАК}}$ – градиент концентрации воды в гидрогеле, то есть степень его оплывания (рис. 4); τ – время абсорбции, с.

Проведенные испытания (см. рис. 4) 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 [11, 12].

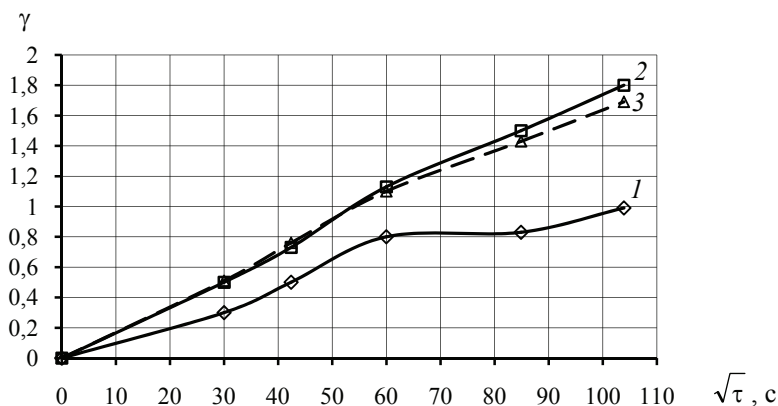


Рис. 3. Кинетика сорбции:
1 – Арселон; 2 – А-ПАК; 3 – А-ПАК расчет

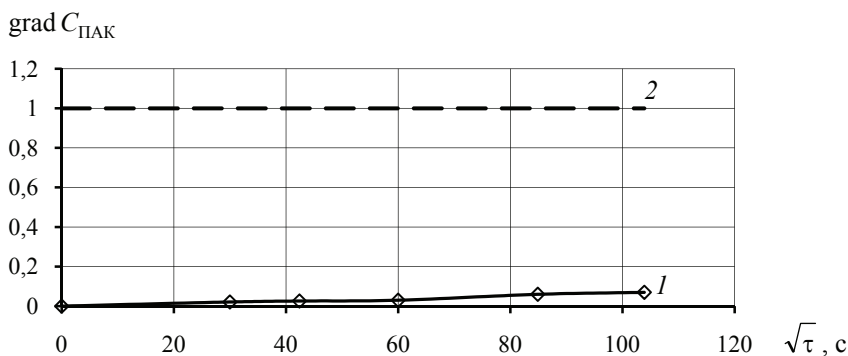


Рис. 4. Степень оплывания гидрогеля при $P/P_s = 0,75$ (1) и полное растворение гидрогеля (2)

Представленные в работах [4–8] результаты свидетельствуют, что нанесение ПАК на волокнистый гидрофильный материал Арселон позволяет получить сорбенты, имеющие высокие сорбционно-кинетические показатели.

Полученные кинетические характеристики (см. рис. 3) 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.

Исследования внутренней структуры и морфологии поверхности волокон Арселона после нанесения на него ПАК позволяют объяснить достигнутый эффект (см. рис. 1, б и 2).

Гидрогель распределяется на волокнах Арселона в виде чешуек и капель размером около 1 мкм (см. рис. 1, б), поверхности которых имеют волнообразный рельеф с высотой выступов не более 25 нм (см. рис. 2, а).

Вышеизложенные исследования свидетельствуют, что благодаря гидрофильной способности Арселона, влага из воздуха адсорбируется на поверхности волокон, после чего происходит контакт влаги с ПАК, нанесенной на Арселон, за счет чего осуществляется абсорбция в объеме гидрогеля, сопровождающаяся его оплыванием (см. рис. 2, б).

Данная комбинированная форма использования двух видов сорбции (адсорбция на поверхности волокна и абсорбция в объеме ПАК) позволяет использовать абсорбционную способность ПАК в полной мере, то есть достигать высоких значений абсорбционной емкости (в частности 270 масс. % ПАК при $P/P_s = 0,75$).

Полученные из уравнения (1) по экспериментальным данным (см. рис. 3) коэффициенты диффузии Арселона и А-ПАК представлены на рис. 5.

Для дальнейшего применения полученных диффузионных характеристик, при возможности использования различных волокнистых основ и рецептур полимерных гидрогелей, выведена зависимость изменения относительной величины сорбции волокна Арселона после нанесения на него ПАК, которая имела следующий характер

$$\gamma_{А-ПАК} = \gamma_A + \alpha \text{ grad } C_{ПАК}, \quad (3)$$

где α – параметр, связанный с константами квазихимического равновесия и характеризующий жесткость цепей полимера; для волокон подобного типа (Арселон, Арселон-С, лен) $\alpha = 10$ [10].

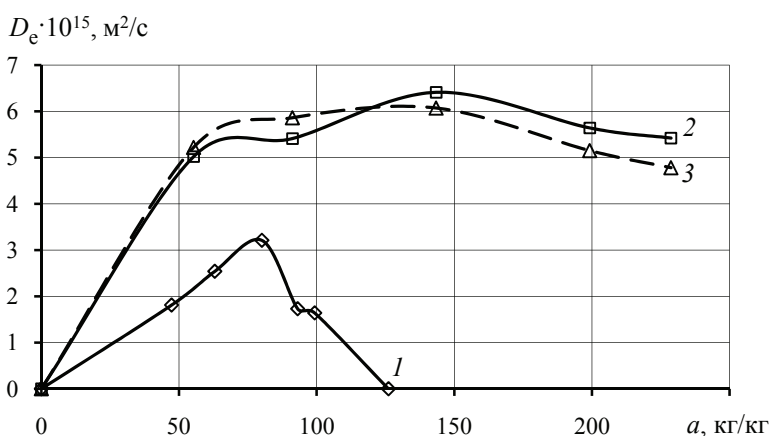


Рис. 5. Коэффициент диффузии:
1 – Арселон; 2 – А-ПАК; 3 – А-ПАК расчет

Следовательно, формула для расчета эффективного коэффициента диффузии А-ПАК приобретает вид

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

Зависимость (4) характерна для сорбции паров воды при значениях относительной влажности воздуха $P/P_s > 0,4$. Изотерма сорбции паров воды на А-ПАК, представленная на рис. 6, свидетельствует, что при более низких значениях P/P_s абсорбция паров воды на гидрогеле не происходит. Также необходимо отметить, что при $P/P_s < 0,4$ наблюдается некоторое снижение сорбционной активности А-ПАК. Это связано с частичным «замазыванием» поверхности волокон Арселона после нанесения ПАК (см. рис. 1, б). Эксперимент проводился эксикаторным методом при различных значениях относительной влажности воздуха до времени сорбции 180 мин.

Полученные расчетные значения относительной величины сорбции и эффективного коэффициента диффузии А-ПАК представлены на рис. 3 и 5 соответственно (кривая 3).

Расхождение расчетных значений эффективного коэффициента диффузии с экспериментальными составил в среднем 7,5 %.

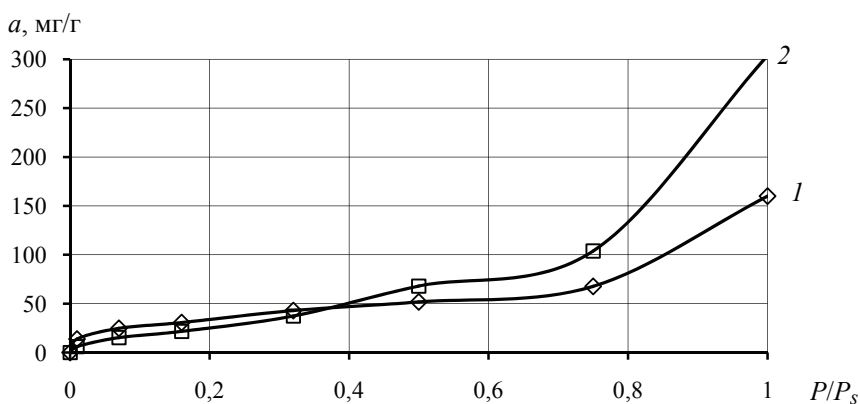


Рис. 6. Изотерма сорбции паров воды:
1 – Арселон; 2 – А-ПАК

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о комбинированной форме сорбции паров воды при относительной влажности воздуха $P/P_s > 0,4$ на волокнистом материале Арселон с нанесенным на него гидрогелем на основе ПАК, состоящей из адсорбции на поверхности волокна и абсорбции в объеме ПАК.

По экспериментальным данным вычислен эффективный коэффициент диффузии паров воды на волокнистом материале Арселон с нанесенным на него гидрогелем на основе ПАК.

Выведена зависимость изменения относительной величины сорбции на волокнистом материале после нанесения на него полимерного гидрогеля, что позволяет упростить подбор комбинированного листового сорбционного материала для определенных условий сорбции паров воды из воздуха.

Полученная погрешность расчетных значений эффективного коэффициента диффузии (7,5 %) позволит использовать заключения, сделанные в настоящей работе, для дальнейшего практического применения разработанного полимерного осушителя.

Список литературы

1. Композитные сорбенты «соль в пористой матрице»: синтез, свойства, применение / Ю.И. Аристов [и др.]. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2008. – 362 с.
2. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции / В.В. Самонин [и др.]. – СПб. : Наука, 2009. – 271 с.
3. Шумяцкий, Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы / Ю.И. Шумяцкий. – М. : КолосС, 2009. – 183 с.
4. Поглотитель водяных паров на основе органического материала / Е.Е. Ломовцева [и др.] // Вопр. оборон. техники. Сер. 15. Композиц. неметал. материалы в машиностроении. – 2012. – С. 69–74.
5. Ломовцева, Е.Е. Сорбционные осушители воздуха на основе органических материалов / Е.Е. Ломовцева, М.А. Ульянова, В.П. Андреев // Стратегия развития научно-производственного комплекса Российской Федерации в области разработки и производства систем жизнеобеспечения и защиты человека в условиях химической и биологической опасности : материалы Рос. науч. конф., г. Тамбов, 14 окт. 2009 г. / ред. кол. : Ю.Г. Сорокин [и др.]. – Тамбов, 2009. – С. 113–115.
6. 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 Всерос. симп. с участием иностран. ученых, 26–30 апр. 2010 г. / Рос. акад. наук, Отд-ние химии и наук о материалах, Науч. совет РАН по физ. химии, Ин-т физ. химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. – Москва–Клязьма, 2010. – С. 129.
7. 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 Междунар. конф., г. Хотьково Московской обл., 2010 г. / ОАО «НИИ стали». – Хотьково, 2010. – С. 84.
8. 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 Междунар. конф. СЭТТ / Моск. гос. агроинж. ун-т им. В.П. Горячкина. – М., 2011. – Т. 2. – С. 393–396.

9. 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.

10. Сорбция и диффузия воды в полиоксадиазольных нитях арселон, арселон-С / Е.Н. Дресвянина [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 3. – С. 503–509.

11. 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. – № 2007139503 ; заявл. 24.10.2007 ; опубл. 27.04.2009, Бюл. № 28. – 36 с.

12. Патент 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, Накахага Сей ; заявитель и патентообладатель НИППОН ШОКУБАИ КО., ЛТД. – № 2007140959/04 ; заявл. 06.04.2006 ; опубл. 27.03.2010, Бюл. № 9. – 38 с.

The Process of Sorption and Diffusion of Water Vapor in Organic Sheet Drying Agent

E.E. Lomovtseva¹, N.Z. Gatapova², M.A. Ulyanova¹,
S.A. Popova¹, I.A. Ryashentseva¹

*ОАО “Corporation “Roskhimzashchita”, Tambov (1);
Department “Technological Processes, Devices and Technosphere Safety”, TSTU (2);
modest-77@mail.ru*

Key words and phrases: degree of dislodging; diffusion coefficient; electron microscopy; fibrous sheet material; hydrogel; polyacrylic acid sorption isotherm; sorption kinetics.

Abstract: The paper studies sorption-kinetic characteristics, the internal structure and morphology of the surface of the sorbent material, consisting of a hydrogel polymer of acrylic acid deposited on the fibrous sheet material based on 1,3,4-oxadiazole. By the experimental data the effective diffusion coefficient of water vapor is calculated; the dependence of the relative value of the absorption on the fibrous material after coating with a polymeric hydrogel is obtained.

Prozesse der Sorption und der Diffusion der Wasserdämpfe im organischen Blattrockner

Zusammenfassung: Es sind die sorptionskinetischen Charakteristiken, die Innenstruktur und die Morphologie der Oberfläche des Sorptionsmaterials, das aus dem auf das faserigen Blattmaterial auf Grund des 1,3,4-Oxadiazols aufgetragenen Hydrogel des Polymers der Acrylsäure besteht, untersucht. Nach den experimentalen Angaben ist der wirksame Diffusionskoeffizient der Wasserdämpfe ausgerechnet, es ist die Abhängigkeit der Veränderung der relativen Größe der Sorption auf dem faserigen Material nach dem Auftragen auf ihn des Polymerhydrogels gefolgert.

Processus de la sorption et de la diffusion des vapeurs d'eau dans un sécheur organique en feuilles

Résumé: Sont étudiées les caractéristiques cinétiques de sorption, la structure intérieure et la morphologie de la surface du matériel de sorption se composant d'hydrogel du polymère de l'acide acrylique porté sur le matériel fibreux en feuilles à la base de l'oxidiazol-1,3,4. D'après les données expérimentales est calculé le coefficient de la diffusion des vapeurs d'eau, est introduite la dépendance du changement de la valeur relative de la sorption sur le matériel fibreux après qu'on y avait porté l'hydrogel du polymère.

Авторы: *Ломовцева Елена Евгеньевна* – научный сотрудник отдела химии и новых химических технологий, ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов; *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; *Ульянова Марина Александровна* – кандидат технических наук, начальник лаборатории отдела химии и новых химических технологий; *Попова Светлана Анатольевна* – инженер отдела химии и новых химических технологий; *Ряшенцева Ирина Александровна* – инженер отдела химии и новых химических технологий, ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов.

Рецензент: *Дмитриев Вячеслав Михайлович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Безопасность жизнедеятельности и военная подготовка», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
