

УДК 621.56

Блоковый сорбент-поглотитель водяных паров для осушки хладонов в контуре холодильных машин

М. А. УЛЬЯНОВА, В. П. АНДРЕЕВ, Е. Е. ЛОМОВЦЕВА, В. С. БОБКОВ

ОАО «Корпорация "Росхимзащита"»
392680, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 19

In the work the results of researches and tests (conducted in the refrigerating machine) of block sorbent on the basis of granulose silica gels and zeolites with use of organic-mineral binding, are stated.

Key words: refrigerant, block sorbent-an absorbant, silica gel, zeolite.

Ключевые слова: хладагент, блоковый сорбент-поглотитель, силикагель, цеолит.

Для холодильной техники большой интерес представляют минеральные адсорбенты-силикагели, активные оксиды алюминия, синтетические цеолиты, позволяющие адсорбировать различные примеси [1]. Жесткие условия работы холодильных машин создают предпосылки для протекания химических процессов в маслохладоновой системе. При наличии в системе агрегата влаги сверх допустимого количества синтетическое масло разлагается на жирные кислоты и спирты. С одной стороны, жирные кислоты являются причиной коррозии и повреждения трущихся пар в компрессоре, а с другой — образуют металлическое мыло, которое закупоривает капиллярные трубки.

В настоящее время в качестве осушителей в отечественных холодильных машинах применяются в основном гранулированные цеолиты. Применение цеолитов в таком виде имеет ряд существенных недостатков, основным из которых является истирание гранул в процессе эксплуатации, что приводит к выходу из строя компрессора установок. Для устранения этого недостатка сорбенты могут применяться в виде блоков, обладающих значительной механической прочностью.

В сорбционной технике существует два типа блоковых продуктов. Первый продукт получают путем формования реакционной массы сорбционно-активного компонента в виде мелкодисперсного порошка или кристаллита со связующим. Второй продукт формируют связыванием клеящей композицией предварительно гранулированных сорбентов. Опытные данные, полученные ранее, свидетельствуют о том, что в качестве связующих для частиц сорбентов были опробованы такие минеральные вяжущие вещества, как оксисоли алюминия, гидрат оксида кальция, цемент, кремнезоль. Однако полученные изделия имели низкую механическую прочность, или меньшую адсорбционную емкость по парам воды.

Известен способ получения блоковых сорбентов методом прессования, с использованием в качестве связующего глины, как наиболее дешевого и доступного сырья. Для снижения сопротивления и повышения проницаемости блока в рецептуру шихты вводилась выгорающая добавка, в качестве которой использовались древесные опилки [2].

Еще более сложной задачей является связывание гранул сорбента в единую композицию. Большинство зарубежных работ освещают методы получения блочных сорбентов с использованием в качестве связующих синтетических полимеров, например эпоксидной смолы или

полиэфирной смолы с добавкой дихлорметана, что создает значительное количество технологических и экологических проблем.

Исследование возможности применения в технологии формования блоков минеральных вяжущих веществ: алюмофосфата, аллюмината и силиката Na, переосажденного гидроксида алюминия (ПГА) — показало, что полученные блоки не имеют удовлетворительной механической прочности.

Большой объем исследований по созданию блоковых сорбентов с использованием органических связующих проведен авторами работы [3]. В качестве связующих были опробованы полиакриламид (ПАА), кремнеорганический латекс СКТВ, поливинилбутираль (ПВБ) с фенолформальдегидной смолой (ФФС). Каждое из примененных связующих имело следующие недостатки [4]. Так, ПАА не стоек к кислым примесям. Использование латекса СКТВ, ПВБ с ФФС или ПВБ с СКВТ приводит к снижению сорбционных свойств.

Поэтому поиск новых связующих остается актуальной задачей. Решить эту задачу возможно, используя свойства кремнезоля образовывать водородные связи с органическими веществами, имеющими полярные группы, т. е. получить композицию обладающую свойствами, отличными от кремнезоля и поливинилового спирта (ПВС).

С учетом сказанного, целью настоящего исследования является оценка возможного использования органического связующего на основе кремнезоля и ПВС для получения гранул сорбентов, а также блоков, формованных из гранул сорбентов.

Экспериментальная часть

Поливиниловый спирт относится к синтетическим полимерам алифатического ряда, содержащим в макромолекулах гидроксильные группы; одним из его особенных свойств является масло-, бензо- и керосиностойкость.

При нагревании ПВС выше 100 °С уменьшается его эластичность (температура стеклования составляет 80 °С) и растворимость. Кратковременное термическое воздействие (150–220 °С) вызывает полную потерю растворимости полимера в воде.

В работе [5] изложены результаты исследований особенностей получения синтетического связующего кремнезоль-ПВС и даны характеристики сорбционной емкости силикагелевых сорбентов, полученных с использованием данного связующего.

Процессы, происходящие при смешении и термообработке в период взаимодействия кремнезоля и ПВС, предположительно можно описать следующим образом.

При добавлении кремнезоля к ПВС происходит омыление остаточных ацетатных групп ПВС ввиду понижения его растворимости, которое связано с вытеснением молекул воды из межглобулярного пространства из-за увеличения количества водородных связей в молекулах между ОН-группами. Так как омыление происходит за счет щелочи, находящейся в кремнезоле, количество ПВС уменьшается, что вызывает падение стабильности и образование кремневой кислоты (КК). Образующаяся КК представляет собой глобулы, имеющие на поверхности ОН-группы, способные образовывать водородные связи. В результате получается смесь двух глобулярных систем (КК)+(ПВС), которые взаимодействуют между собой за счет водородных связей. При дальнейшей термообработке ОН-группы ПВС частично сближаются и по реакции этерификации могут образовывать простую эфирную связь; увеличение их количества приводит к возрастанию степени трехмерной шивки макромолекул, что может способствовать повышению механической прочности полимера.

Проведенные дериватографические исследования и исследования сканирующей электронной микроскопии структуры пленок связующего подтвердили высказанные предположения.

При исследовании высушенных пленок смесового связующего были выявлены их адсорбционные свойства. Результаты исследований показаны на рис. 1. Испытания осуществлялись в статических условиях при относительной влажности 55 %.

Как видно из представленных данных, с увеличением процентного содержания SiO_2 наблюдается рост сорбционной активности по парам воды.

Прочностные свойства связующего оценивались на таблетках, сформованных из гранул мелкопористого силикагеля, размером 1,0–1,2 мм с использованием связующего, содержащего различные соотношения SiO_2 /ПВС, после термообработки при 200 °С в течение трех часов (рис. 2).

Полученная зависимость свидетельствует, что прочность резко падает при снижении содержания ПВС в связующем ниже 50 %.

В ходе проведенных исследований было установлено, что разработанное органоминеральное связующее обеспечивает получение сорбентов, обладающих высокой механической прочностью и сорбционной активностью. Существенным положительным признаком этого связующего является то, что сорбционные свойства сорбентов не отличаются от свойств исходного силикагеля, но приобретают такое положительное для силикагеля качество, как водостойкость. Важно, что в процессе его приготовления и использования не выделяются вредные вещества и не требуется существенных энергозатрат.

Выбор типа и количества связующего проводили, применяя в качестве основного сорбента силикагель КСМГ. В качестве связующих при формовании блоков были использованы поливиниловый спирт и золь кремневой кислоты в соотношении 1 : 1.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что блоки, полученные с применением предложенного связующего, по глубине осушки не уступают исходному си-

ликагелю; влагосодержание воздуха за слоем сорбента характеризуется точкой росы от минус 55 до минус 65 °С.

В связи с тем что блок должен обеспечивать глубокую осушку, в его состав необходимо включать цеолитовый сорбент, так как его емкость при малых значениях влажности существенно выше, чем у силикагеля (рис. 3).

Однако цеолит, в силу особенностей пористой структуры, не обеспечивает поглощения органических примесей, которые могут образоваться в начальный моменты работы масло-хладоновой смеси, поэтому предлагается для формования блока использовать смесь силикагеля и цеолита.

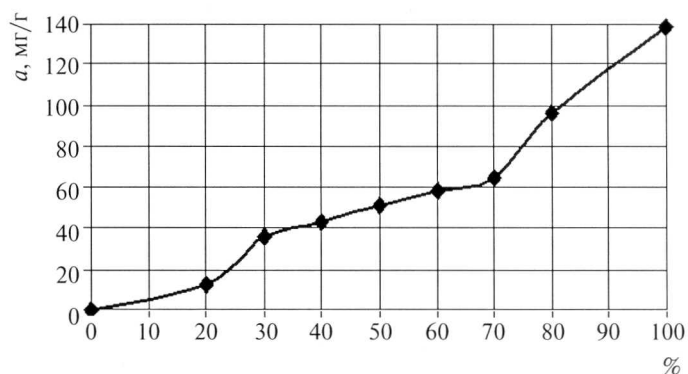


Рис. 1. Зависимость адсорбционной емкости от содержания диоксида кремния в связующем

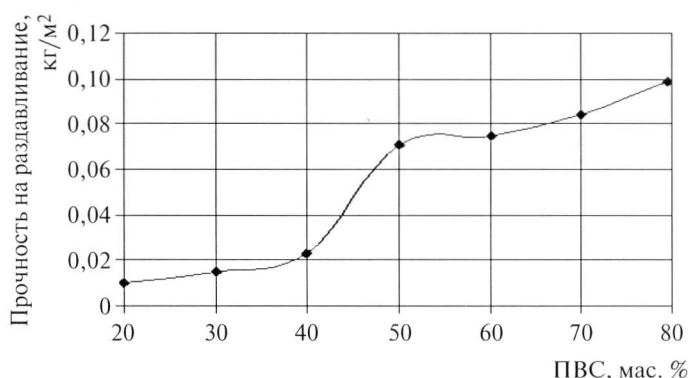


Рис. 2. Влияние процентного содержания ПВС на прочностные характеристики связующего

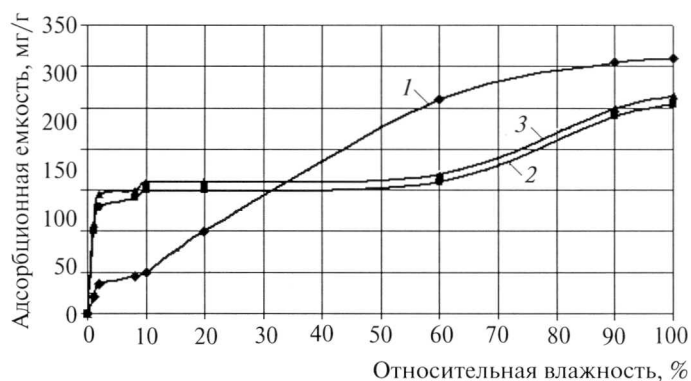


Рис. 3. Изотерма сорбентов:

- 1 — КСМГ (регенерация при 200 °С);
- 2 — NaA-2ММ-Т (регенерация в вакууме при 200 °С);
- 3 — NaA-2ММ-Т (регенерация при 450 °С)

Исследования влияния данного связующего на емкостную и динамическую активность блокового минерального сорбента проводились на образцах, изготовленных с использованием микросфер, сформованных из молотого мелкопористого силикагеля и гранул цеолитового сорбента NaA, с применением водного раствора предложенного связующего в количестве 15 % от массы сорбентов по сухому остатку.

Для изготовления блоков использовались цеолитовый сорбент NaA-2ММ-Т с размером зерна 0,8–1,5 мм и дробленый силикагель марки КСМГ в соотношении 1:3. К сухой смеси добавлялся при перемешивании водный раствор связующего.

Формование блоков осуществлялось методом одностороннего глухого прессования в одноместной пресс-форме. Габаритные размеры полученного блока показаны на рис. 4. Масса единичного блока составляет 50 г.

Экспериментальные данные (см. рис. 3) свидетельствуют о том, что адсорбционная активность образцов цеолита, регенерированного при температуре 200 °С в вакууме и при 450 °С при нормальном давлении, имеют близкие значения. Поэтому окончательная термообработка проводилась в вакуумном шкафу при температуре 200 °С в течение двух часов.

Испытание полученных блоков осуществлялось в два этапа. На первом этапе оценивались их общие характеристики. Результаты приведены в таблице.

На втором этапе испытание блоков-осушителей проходило в составе действующей холодильной установки «Климатическая камера "КТК 1250"» фирмы ILKA. Технические характеристики камеры:

- объем рабочей камеры — 1200 дм³;
- диапазон температур — от минус 20 °С до плюс 60 °С;
- хладагент — фреон 22;
- рабочее давление в цепи хладагента — 16 кгс/см²;
- масса хладагента — 2,1 кг (максимальная — 2,5 кг).

Время проведения испытаний холодильной установки с экспериментальными блоками — 340 ч, из них 80 ч — непрерывной работы. Число испытаний — 5.

До начала и по окончании испытаний измерялись масса патрона с блоком-осушителем и его аэродинамическое сопротивление потоку воздуха.

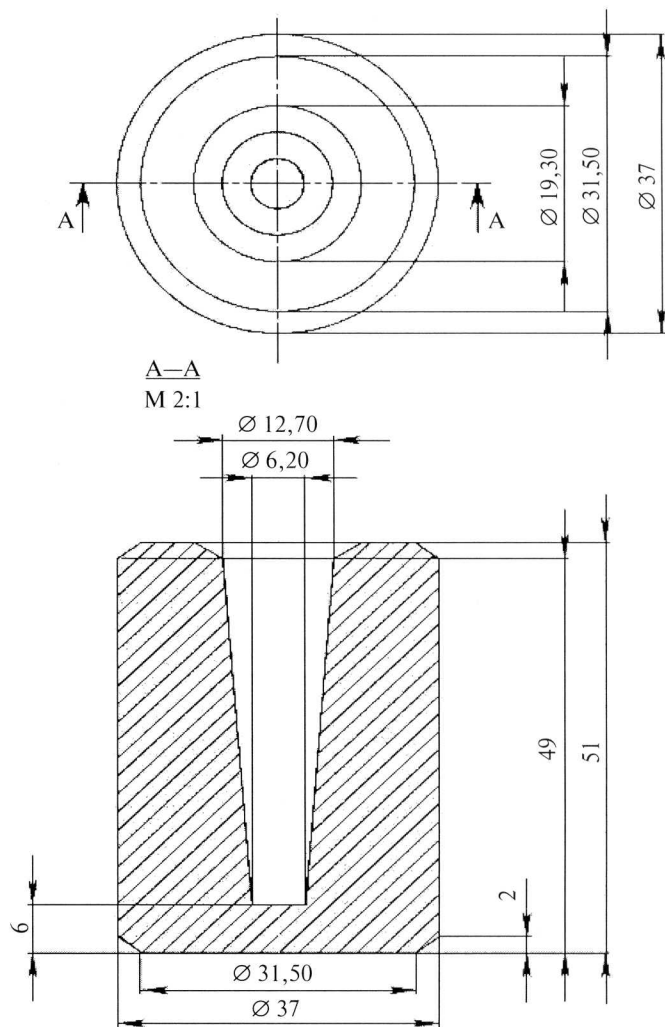


Рис. 4. Габариты лабораторного блока

Работа холодильной установки проходила без сбоев и в стабильном температурном режиме. При раснаряжении патронов разрушений блоков не обнаружено. Среднее значение привеса блоков за время работы составило 21,5 %. Сопротивление блоков воздушному потоку после испытаний увеличивается в среднем на 0,05 кгс/см². Характер изменения сопротивления блока показан на рис. 5.

Исследуемый параметр	Метод испытаний	Полученный результат
Экспозиция в растворителях: бензин бутилацетат вода четырёххлористый углерод	Выдержка 2 ч в растворителе	Без изменений Без изменений Без изменений Без изменений
Термостойкость: плюс 250 °С плюс 300 °С	Выдержка при нагреве 2 ч	Без изменений Рассыпался
Адсорбционная емкость по парам воды, мг/г	Эксикаторный метод	$\varphi = 9\% - 114,4$ $\varphi = 34\% - 171,3$ $\varphi = 50\% - 239,1$ $\varphi = 75\% - 329,7$ $\varphi = 100\% - 354,2$
Адсорбционная емкость по малеиновой кислоте, мг/г	Эксикаторный метод	34,52

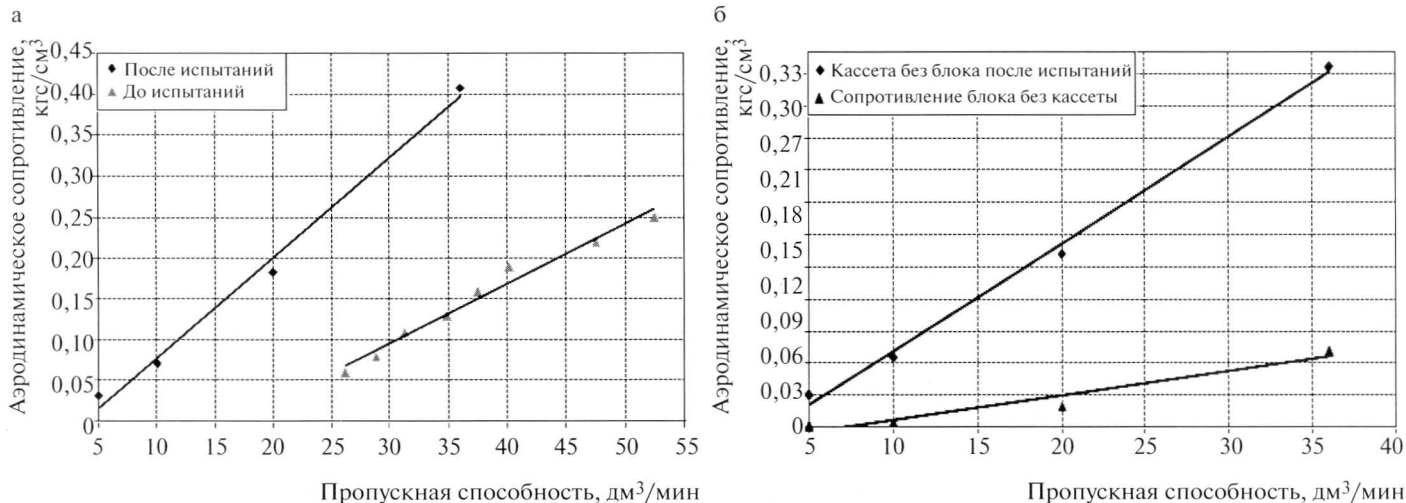


Рис. 5. Изменение сопротивления блока:

а — сопротивление воздушному потоку блока в кассете и сопротивление кассеты;
 б — сопротивление кассеты без блока и блока после проведенных испытаний

Выводы

1. В результате проведенных комплексных исследований была разработана технология композиционного связующего материала на основе полимеров — поливинилового спирта и кремнезоля.

2. С использованием органоминерального связующего разработаны блокочные сорбенты, которые рекомендуются использовать для осушки и очистки фреонов холодильных машин.

Список литературы

1. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы. — М.: КолосС, 2009.

2. Пат. 2064334 РФ. МКИ В01J20/18. Способ получения сорбента для очистки и осушки хладонов.

3. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции / В. В. Самонин, М. Л. Подвязников, В. Ю. Никонова и др. — СПб.: Наука, 2009.

4. Самонин В. В., Григорьева Л. В., Далидович В. В. Композиционные сорбирующие материалы на основе неорганических сорбентов и связующих // ЖПХ. 2001. Т. 74. Вып. 7.

5. Органоминеральные композиционные материалы для осушки газовых сред. М. А. Ульянова, А. С. Гурова, В. Е. Шредер и др. // Известия АН. Серия химическая. 2009. № 4.