

УДК 662.995: 662.997

DOI: 10.15587/1729-4061.2018.123896

Дослідження властивостей композитних адсорбційних матеріалів «силікагель – кристалогідрат» для теплоакумуючих пристроїв

К. М. Сухий, О.А. Бєляновська, В. Л. Коваленко, В. А. Коток, М. П. Сухий, О. В. Коломієць, М. В. Губинський, О. О. Ерьомін, О. М. Прокопенко

Вивчено процеси застосування композитних адсорбційних матеріалів «силікагель – натрій сульфат» та «силікагель – натрій ацетат», отриманих золь – гель методом. За допомогою диференційно-термічного аналізу виявлено якісну відмінність адсорбційних властивостей синтезованих композитів та механічної суміші сіль – силікагель, сорбційна ємність якої поступається їм в середньому на 30 %. Встановлено, що теплоти адсорбції водяної пари композитними адсорбентами матеріалів «силікагель – натрій сульфат» та «силікагель – натрій ацетат» близько на 30 % більше, ніж лінійна суперпозиція солі та силікагелю

Ключові слова: теплоакумуючі матеріали, композитні сорбенти, золь – гель синтез, теплота адсорбції, густина запасання енергії, кінетика гідратації

1. Введение

Адсорбционное преобразование тепловой энергии, основанное на тепловых эффектах адсорбции на твердых сорбентах, является одним из перспективных технических решений, позволяющих оптимизировать процессы эксплуатации возобновляемых источников энергии, а также поглощения, аккумуляирования и трансформации низко-потенциальной тепловой энергии. Тем не менее, применение адсорбционных преобразователей тепловой энергии в качестве тепловых аккумуляторов и тепловых насосов в системах теплоснабжения, в холодильных гелиоустановках значительно ограничено низким уровнем эксплуатационных характеристик применяемых адсорбентов.

Согласно данным [1], перспективными для аккумуляирования тепловой энергии могли бы быть рабочие пары $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{SrBr}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, позволяющие реализовать плотность запасания энергии 1,9–2,7 ГДж/м³ кристаллогидрата. Однако физическая и химическая нестабильность, наряду с коррозионной активностью данных солей при высоких температурах наряду с нестабильностью при многократном циклировании, деградацией во времени, а также слаборазвитой поверхностью теплообмена, ограничивает их применение. Плотность запасания энергии гептагидратом сульфата магния составляет 1 ГДж/м³, но скорость дегидратации $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при низких давлениях невелика [2]. Аналогичные проблемы типичны, по-видимому, для любой массивной соли.

Так, в работе [3] предложено использовать рабочую пару $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ в аккумуляторе тепловой энергии открытого типа. Однако необратимый гидролиз

хлорида магния при повышенной температуре потребовал его замены на цеолит 13X [4]. В Нидерландах разработана гелиоустановка для теплоснабжения жилых помещений, включающая адсорбционный модуль [1]. В качестве теплоаккумулирующего материала наряду с массивными солями испытаны цеолит и силикагель.

Тем не менее, широкому внедрению систем на основе традиционных адсорбентов препятствует низкая сорбционная емкость и высокая температура регенерации. Поэтому целенаправленная разработка теплоаккумулирующих устройств, на основе адсорбционных теплоаккумулирующих материалов становится актуальной задачей.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Эффективность устройств для поглощения, аккумулирования и трансформации тепловой энергии определяется прежде всего характеристиками теплоаккумулирующих сред. В этих условиях наиболее перспективным становится целенаправленный синтез теплоаккумулирующих материалов, учитывающий особенности процессов эксплуатации устройств на их основе.

Попытки усовершенствования адсорбционных теплоаккумулирующих материалов ориентированы преимущественно на выбор среди существующих адсорбентов [1], либо синтез и исследование композитных сорбентов «пористая матрица – соль» вследствие повышенной сорбционной емкости к обычным рабочим жидкостям [5]. Кроме того, распределение в пористой матрице позволяет стабилизировать соль в течение повторяющихся циклов гидратации – дегидратации [1]. В качестве матрицы при этом широко используют силикагель [6], цеолиты [7], вермикулит [8], графит [9], а солей – хлорид магния и бромид лития [10], хлорид лития [8], оксид магния [9], хлорид кальция [11]. Адсорбтивом являются водяной пар [8, 9] и аммиак [7, 11, 12], метанол [13].

Очевидно, что аккумулирование тепловой энергии композитными сорбентами основано на трех механизмах: емкостном, фазово-переходном и адсорбционном. Соль реагирует с водяным паром, что приводит к образованию кристаллогидрата, дальнейшая адсорбция приводит к комплексному растворению и трансформации в раствор «соль – сорбат». Тем не менее, присутствие кристаллической соли в матрице способствует не только росту адсорбционной емкости, но и к качественному изменению кинетики сорбции. Широкое распространение получили композитные сорбенты воды типа «соль в пористой матрице» в устройствах запасаения тепловой энергии, адсорбционных холодильных установках и устройствах для кондиционирования воздуха. Однако изготовление связано с использованием достаточно сложных технологий пропитки растворами кристаллогидратов пористых сред, часто дорогостоящих, что мешает коммерциализации в устройствах хранения энергии [5, 7].

Данная проблема может быть решена путем синтеза композитов типа силикагель – кристаллогидрат золь-гель методом [14–16]. Однако корреляция свойств теплоаккумулирующих сред (состав, структура, кинетика адсорбции водяного пара) композитных сорбентов «силикагель – соль», синтезированных

золь-гель методом, и эксплуатационных характеристик теплоаккумулирующих устройств, изучены недостаточно. Поэтому перспективным может быть использование применения аккумуляторов тепловой энергии на основе композитов «соль в пористой матрице силикагеля» и исследование корреляции свойств и эксплуатационных характеристик.

3. Цель и задачи исследования:

Целью работы было изучение свойств (состав, структура, кинетика адсорбции водяного пара) композитного сорбента «силикагель – сульфат натрия», синтезированного золь – гель методом и его эксплуатационных характеристик в качестве теплоаккумулирующего материала.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- синтезировать золь – гель методом образцы композитов «соль в пористой матрице силикагеля»;
- изучить адсорбционные свойства образцов полученных композитных материалов;
- провести сравнительный анализ характеристик композитных материалов и аккумуляторов тепловой энергии на их основе.

4. Материалы и методы получения образцов композитных теплоаккумулирующих материалов и изучения характеристик

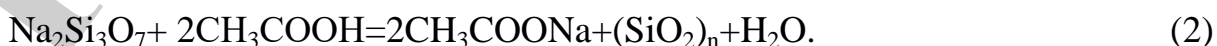
4. 1. Методика золь – гель синтеза композитного теплоаккумулирующего материала

Пористые композитные материалы получали методом осаждения жидких натриевых силикатных стекол различными кислотами – серной и уксусной. Получены композитные материалы в трехмерносшитой силикатной матрице, в которых содержится 20–40 мас. % сульфата или ацетата натрия. Композитный материал «силикагель – Na₂SO₄» получен с помощью реакции нейтрализации серной кислоты H₂SO₄:



Для синтеза композитного материала «силикагель – Na₂SO₄», при использовании 98 %-ной серной кислоты и 54 % жидкого натриевого силикатного стекла, необходимо принимать компоненты в таком соотношении (масс. %): раствор жидкого натриевого силикатного стекла – 81,76 и серная кислота – 18,24.

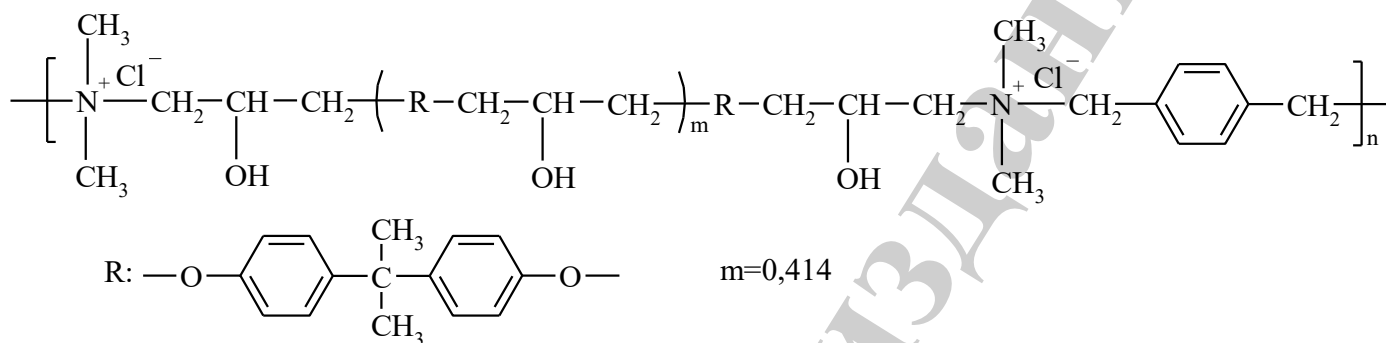
Реакция нейтрализации 98 % -го раствора уксусной кислоты 54 %-ным раствором жидкого натриевого силикатного стекла описывается следующей реакцией:



При таких концентрациях исходных веществ при синтезе композитного материала «силикагель – CH₃COONa» использовалось такое соотношение ком-

понентов (масс. %): раствор жидкого натриевого силикатного стекла – 78,54 и уксусная кислота – 21,46.

Процесс синтеза композитных сорбентов «силикагель – кристаллогидрат» состоит из двух стадий. На первой стадии к 50 % -ному водному раствору силикатного стекла (с силикатным модулем 3,2) добавляли полимерную четвертичную аммониевую соль (ПЧАС), следующего строения:



из расчета 1г на 100 г сухого остатка SiO₂ и при перемешивании нагревали до температуры 35 °С, после чего, по каплям, добавляли соответствующую кислоту (серную или уксусную) до требуемого значения рН. Затем полученный раствор нагревали в течение часа до температуры 95°С. На этой стадии образовывались зародыши кремнийорганической фазы, о чем судили по помутнению реакционной среды. На второй стадии, при интенсивном перемешивании одновременно по каплям добавляли растворы соответствующей кислоты и силикатного стекла определенной концентрации. При этом происходило укрупнение частиц и образование высокопористого силикагеля, в порах которого внедрены соответствующие кристаллогидраты (сульфат натрия в случае использования серной кислоты и ацетат натрия при использовании уксусной кислоты). Композитные сорбенты осаждались в виде мелкодисперсного осадка, отфильтровывались от жидкой фазы и высушивались до постоянной массы при температуре 40–50 °С.

Разработана технология синтеза композитных сорбентов типа «соль в пористой матрице». На первой стадии в колбу вместимостью 250 мл загружали 7 г жидкого стекла (2,39 % SiO₂ – 100 мл), 93 мл Н₂О и 0,07 г ПЧАС. Эту смесь нагревали до 35 °С и интенсивно перемешивали при добавлении 1 г Н₂SO₄ и 39 мл Н₂О (2,4 % раствор) в течение 30 минут. При этом нейтрализуется около 80 % щелочи и значение рН снижается до 9. По окончании добавления кислоты наблюдалось существенное помутнение раствора. Такой прозрачный золь нагревали до 95 °С в течение 15 минут, для увеличения размера частиц. Щелочь, выделявшаяся вследствие уменьшения поверхности кремнезема, вызывает увеличение рН примерно до 10. На второй стадии, в одну капельную воронку загружали 7,25 г жидкого стекла и 13 мл Н₂О (13,22 % SiO₂ – 100 мл), во вторую – 1 г Н₂SO₄ (или СН₃COОН) и 20 мл Н₂О (4,65 % раствор). Одновременно при интенсивном перемешивании в течение 2:00 при температуре 95 °С по каплям добавляли к основному раствору.

Приведенные пропорции позволяют поддерживать рН на уровне 10. На этой стадии композитный сорбент осаждался из раствора. После этого в течение 20 минут по каплям добавляли 4,65 %-ный раствор H_2SO_4 (или CH_3COOH) для снижения рН до 5 и проводили выдержку реакционной смеси при $90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4-х часов для полного гидролиза функциональных ОН-групп, что исключало слипание частиц при фильтрации.

По окончании синтеза композитный сорбент в виде тонкодисперсного осадка (200–500 мкм) отфильтровывали от водной фазы и высушивали при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Насыпная плотность для композитных сорбентов «силикагель - сульфат натрия» составляла $0,72\text{ г/см}^3$, а для композитных сорбентов «силикагель - ацетат натрия» $0,65\text{ г/см}^3$.

4. 2. Исследование фазового состава композитов

Исследование фазового состава композитов и его изменение в процессе термообработки, изменение массы в процессе сорбции-десорбции проводилось с помощью дифференциально-термического анализа на деривотографе Q-1500Д системы Р. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей в воздушной среде в динамическом режиме в диапазоне температур $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $5\text{ }^\circ\text{C/мин}$. Инертное вещество – корунд. Масса образцов составляла 200 мг.

4. 3. Исследование адсорбционного равновесия в системе «композитный сорбент – вода»

Сорбционное равновесие между парами воды и сухим сорбентом изучали весовым методом. Использовали аналитические весы «AXIS-ANG200C», II класса точности при температурах $20, 40$ и $60\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 20 и 760 мм рт. ст. Перед опытами исследуемые вещества выдерживали в термическом шкафу при температуре $140\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4–6 часов. После сушки образцы (в количестве 1–2 г) помещали в эксикатор, на дне которого содержалась дистиллированная вода.

Заполненные эксикаторы загружались в термические шкафы с заранее заданной температурой. Температура в термических шкафах поддерживалась с точностью $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$. Необходимое давление поддерживали с помощью вакуумного насоса, который присоединяли к эксикатору. Давление регистрировали с помощью датчика «MKS Baratron type 626A». Через каждые 20 мин извлекали исследуемые образцы и взвешивали на аналитических весах. Образцы выдерживали при заданных температурах до установления равновесия, пока сорбент не поглощал теоретически необходимое количество воды.

5. Результаты изучения сорбционных свойств и теплоаккумулирующей способности композитных материалов

Композитные сорбенты «силикагель – кристаллогидрат» синтезировали без и с добавлением полимерной четвертичной аммониевой соли (ПЧАС). Без добавления ПЧАС при взаимодействии жидкого силикатного стекла с H_2SO_4 и CH_3COOH в течение нескольких секунд образовывался гель во всем реакцион-

ном объеме, который после высыхания плохо поддавался механическому диспергированию. В присутствии ПЧАС, по описываемой технологии, образовывался тонкодисперсный (200–500 мкм) осадок композитных сорбентов «силикагель - кристаллогидрат».

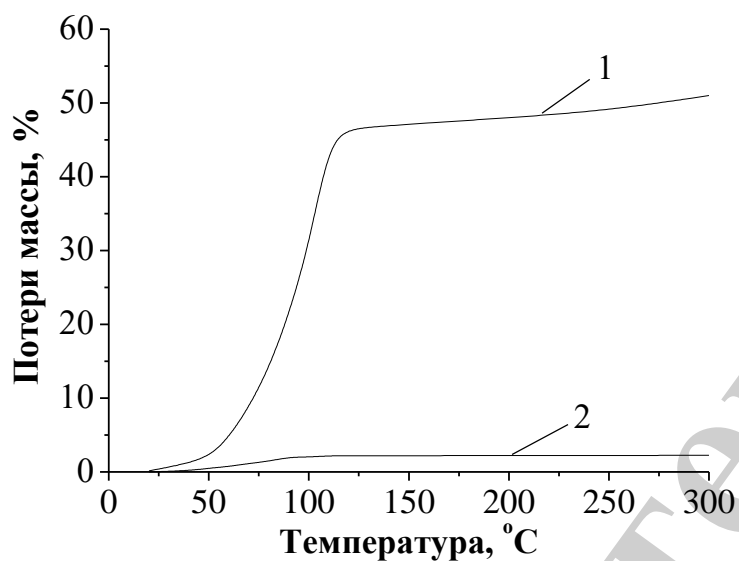
Отличия в образовании кремнийорганической фазы в присутствии ПЧАС объясняется следующим. В случае, когда частицы кремнезема присутствуют в горячей суспензии, при снижении рН до 7 (при добавлении кислоты) они начинают коагулировать. При нейтрализации раствора силиката натрия кислотой в присутствии сильноосновной катионактивной ПЧАС коллоидные частицы кремнезема растут в слабощелочном растворе и флокулируют в мицелярном растворе катионактивных ПЧАС. Эти простые факты лежат в основе многих процессов осаждения кремнезема.

Оптимизированы температурные условия синтеза композитных сорбентов «силикагель – кристаллогидрат». При синтезе композитных сорбентов «силикагель – кристаллогидрат» при комнатной температуре наблюдалось гелеобразование на первой стадии синтеза и постепенный переход геля на второй стадии в отдельные студни, которые при высушивании плохо поддаются механическому диспергированию.

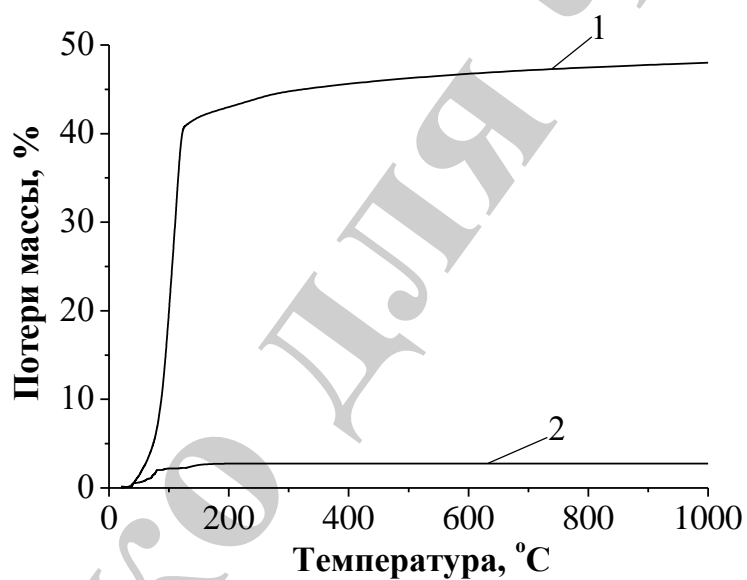
Осаждение кремнезема, которое происходило при температуре более 50 °С существенно отличается от описанного. При повышенных температурах студни образовывались в конце первой стадии и переходили в осадок по окончании второй. Таким образом, повышение температуры синтеза способствует образованию дисперсных частиц размером 200–500 мкм композитных сорбентов «силикагель – кристаллогидрат».

Последовательность введения компонентов существенно влияет на результат синтеза. Во всех случаях кислоту по каплям добавляли к раствору силикатного стекла. При добавлении по каплям силикатного стекла в раствор кислоты на первой стадии наблюдалось образование геля, как при использовании серной, так и уксусной кислот. Это объясняется тем, что в избыточно кислом растворе кремниевая кислота, которая образуется при взаимодействии жидкого стекла с введенной в него кислотой, полимеризуется в чрезвычайно малые по размеру частицы. Эти частицы собираются в виде цепочек и образуют сетку геля, которая пронизывает водную фазу по всему объему.

Анализируя кривые потери массы композита «силикагель – натрий сульфат» (рис. 1, *a*), можно отметить, что композит после десорбции при нагревании до 1000 °С, теряет лишь 2 % массы (кривая 2). Потеря массы для композита после адсорбции влаги воздуха составляет 46 %. Для композита «силикагель – натрий ацетат» в полностью гидратированном состоянии потеря массы составляет 42 % (рис. 1, *b*). Для выяснения различий теплофизических свойств исследуемых композитных сорбентов от свойств массивных кристаллогидратов проведен дифференциально-термический анализ для 10-водного ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и безводного сульфата натрия, а также для высушенного до постоянной массы при 100 °С силикагеля марки КСМ. Силикагель может рассматриваться как аналог кремний-кислородной матрицы исследуемых композитов (рис. 2).

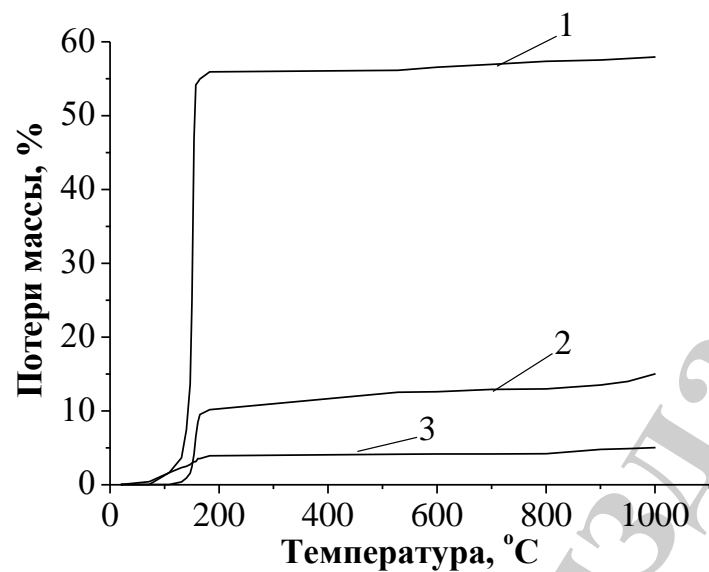


a

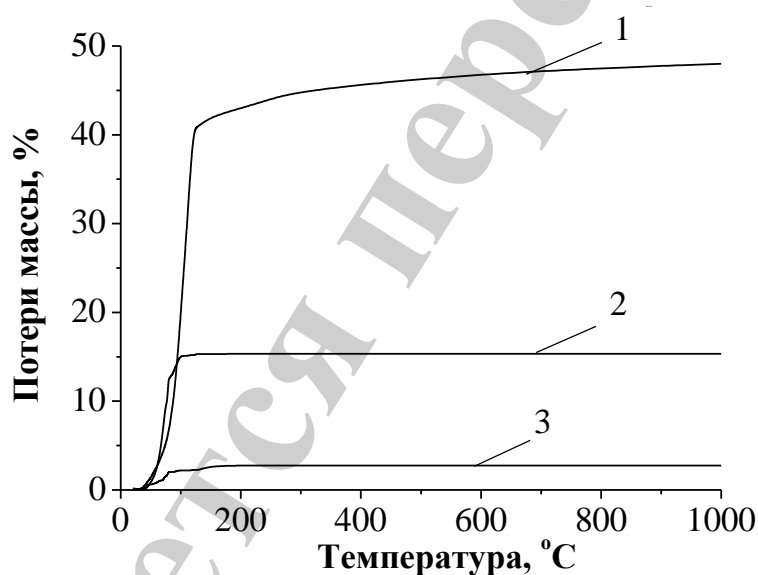


б

Рис 1. Кривые потери массы композитов: *a* – «силикагель – сульфат натрия»;
б – «силикагель – ацетат натрия»; 1 – в гидратированном и
 2 – дегидратированном состояниях



a



б

Рис. 2. Кривые потери массы массивных солей и силикагеля:
a – силикагель – сульфат натрия; *б* – силикагель – ацетат натрия;
 1 – солей после адсорбции; 2 – силикагеля марки КСМ; 3 – солей после десорбции

Сорбционные свойства композита «силикагель – натрий сульфат» несколько отличаются от свойств массивной соли и силикагеля из-за особенностей этой дисперсной системы. Это можно проиллюстрировать, сравнивая сорбционные емкости данных веществ. Исходя из проведенных исследований, сорбционная емкость «чистого» силикагеля составляет 0,18 г/г, массивного сульфата натрия 1,27 г/г и массивного ацетата натрия 0,65 г/г. Сорбционная ем-

кость композитов «силикагель – натрий сульфат» и «силикагель – натрий ацетат» равна 0,85 г/г и 0,42 г/г соответственно. Стехиометрический состав композитного сорбента, согласно условиям синтеза составляет $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{SiO}_2=1:1,27$. Линейную суперпозицию сорбционных способностей «чистого» силикагеля и сульфата натрия рассчитывали по следующей формуле:

$$m_{\Sigma} = a \cdot m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + (1-a) \cdot m_{\text{SiO}_2}, \quad (1)$$

где a – массовая доля сульфата натрия в композите $a=0,44$; $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, m_{SiO_2} – масса воды (г), поглощенная 1 г массивных солей Na_2SO_4 та CH_3COONa и 1 г силикагеля соответственно, $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=1,27$, $m_{\text{CH}_3\text{COONa}}=0,65$ та $m_{\text{SiO}_2}=0,18$.

Подстановкой соответствующих данных в уравнение (1) рассчитана линейная суперпозиция сорбционной емкости механических смесей силикагеля и сульфата натрия (табл. 1), а также силикагеля и ацетата натрия (табл. 2). Действительные значения сорбционных емкостей изученных композитов превышают примерно на 30 % линейную суперпозицию сорбционных емкостей механических смесей силикагеля и солей. Как следствие, на 30 % повышается и теплота адсорбции.

Таблица 1

Адсорбционные свойства композитного сорбента «силикагель – Na_2SO_4 »

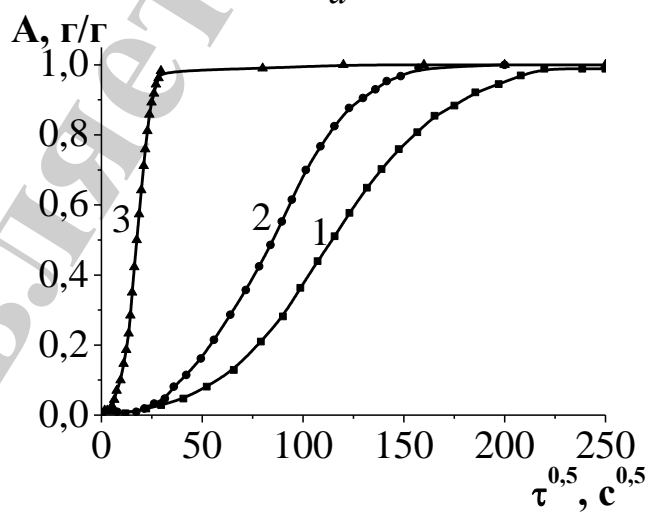
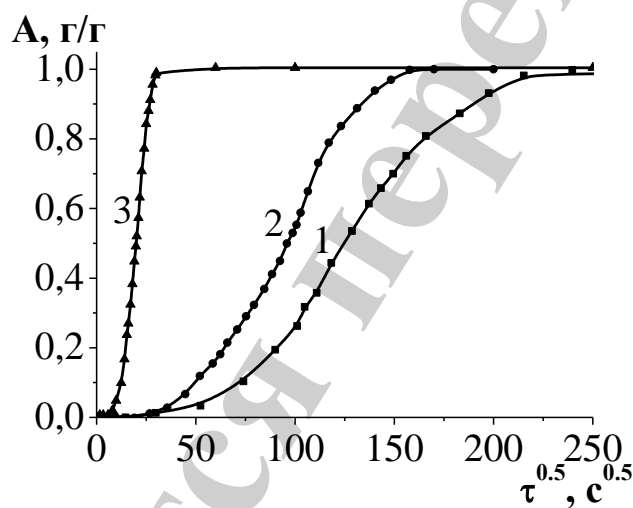
Содержание силикагеля, %	Содержание Na_2SO_4 , %	Результаты ДТА-анализа Потеря массы, %	Величина предельной адсорбции, кг/кг		Теплота адсорбции, кДж/кг	
			Рассчитанная по линейной суперпозиции	Действительное значение	Рассчитанная по линейной суперпозиции	Действительное значение
20	80	57,4	1,046	1,349	3486,67	4497,81
40	60	51,4	0,822	1,060	2740,00	3534,60
60	40	43,5	0,598	0,771	1993,33	2571,40
80	20	32,5	0,374	0,482	1246,70	1608,24

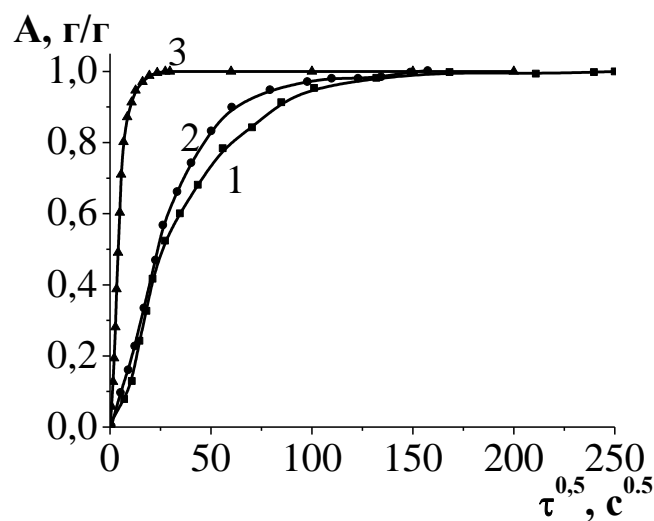
Кинетические кривые сорбции воды исследуемыми веществами в сравнении с массивными солями представлены на рис 3. Кинетика установления равновесия в системе композитный сорбент – вода предоставляет важную информацию о механизме сорбции и временных характеристиках этого процесса. С целью определения указанных параметров, была изучена кинетика сорбции воды композитами «силикагель – натрий сульфат» и «силикагель – натрий ацетат» при температурах 20, 40 и 60 °С и давления 1010,8 мбар (атмосферное давление).

Таблица 2

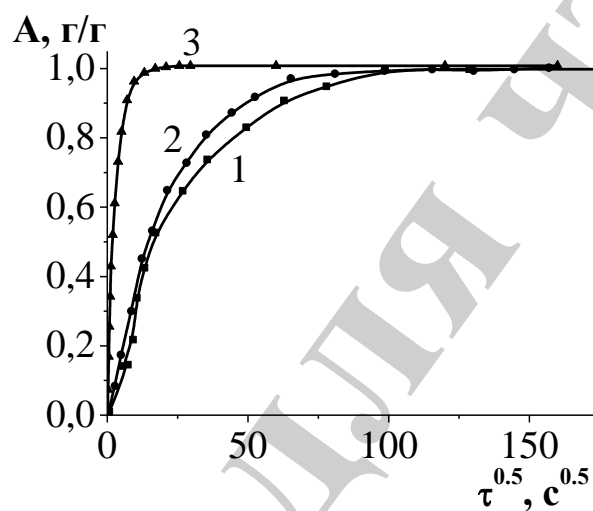
Адсорбционные свойства композитного сорбента «силикагель –CH₃COONa»

Содержание силикагеля, %	Содержание CH ₃ COONa, %	Результаты ДТА-анализа	Величина предельной адсорбции, кг/кг		Теплота адсорбции, кДж/кг	
		Потеря массы, %	Расчетанная по линейной суперпозиции	Действительное значение	Расчетанная по линейной суперпозиции	Действительное значение
20	80	43,1	0,557	0,756	1856,10	2431,49
40	60	37,3	0,455	0,596	1517,07	1987,36
60	40	31,6	0,353	0,462	1178,05	1543,25
80	20	24,8	0,252	0,330	1099,11	1608,24





а



б

Рис. 3. Кинетические кривые сорбции воды: *а* – массивной солью сульфатом натрия; *б* – массивной солью ацетатом натрия; *в* – композитным сорбентом «силикагель – натрий сульфат»; *г* – композитным сорбентом «силикагель – натрий ацетат» (г). Давление водяного пара 1010,8 мбар. Температура, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

Кинетические кривые сорбции наглядно свидетельствуют, что механизм процессов сорбции паров воды для композитных сорбентов «силикагель – кристаллогидрат» существенно отличается от сорбции массивными солями.

6. Обсуждение результатов изучения корреляции сорбционных свойств и теплоаккумулирующей способности композитных материалов

Внедрение в пористую кремнийкислородную матрицу кристаллов солей сульфата натрия или ацетата натрия, очевидно, способствует повышению сорбционной емкости композитных сорбентов. Как следствие, теплота адсорбции и плотность запасаения энергии увеличиваются, что подтверждают

результаты расчета линейной суперпозиции сорбционных емкостей силикагеля и ацетата или сульфата натрия (табл. 1, 2). Технология золь – гель синтеза позволяет получить кристаллы солей, распределенных в кремний-кислородной матрице силикагеля на молекулярном уровне. Таким образом, сорбционные свойства синтезированных композитных сорбентов «силикагель – кристаллогидрат» не являются линейной комбинацией свойств силикагеля и массивной соли. Синтезированные композитные сорбенты обладают уникальной структурой, которая повышает скорость протекания реакций между кристаллами соли и парами воды в развитых порах кремний-кислородной матрицы, что подтверждают кинетические кривые сорбции (рис. 3).

Так, для массивных солей гидратация протекает в кинетическом режиме, о чем свидетельствует S-образная форма кинетической кривой (рис. 3, а, б). Для композитных сорбентов начальный участок кинетической кривой практически линеен в координатах $A - \tau^{0,5}$ (рис. 3, в, г). Это свидетельствует о диффузионном характере процесса – то есть сорбция воды кристаллогидратом протекает быстро, а лимитирующим фактором является транспорт воды по системе пор силикагеля. Кинетическое равновесие для массивных солей достигается значительно медленнее, чем для композитов. Повышение температуры, очевидно, способствует росту скорости как скорости диффузии, так и химической реакции. Наблюдается более быстрое достижение кинетического равновесия при повышении температуры в интервале 20–60 °С. С повышением температуры начальный участок кинетической кривой адсорбции воды массивными солями выпрямляется (рис. 3 а, б), что, вероятно, является следствием изменения лимитирующей стадии. При 60 °С форма кинетических кривых для сульфата и ацетата натрия подобна аналогичным кривым для композитных сорбентов (кривая 3).

Коэффициент диффузии водяного пара в порах композитов «силикагель – сульфат натрия» и «силикагель – ацетат натрия» рассчитывали по формуле [17]:

$$D_n = 0,308 \cdot \frac{R^2}{\pi^2 \cdot \tau_{0,5}}, \quad (1)$$

где $\tau_{0,5}$ – время достижения максимальной концентрации, с; R – радиус гранулы композита, м.

Величину $\tau_{0,5}$ определяли по кривым, приведенным на рис. 3 в и г.

Установлено, что для обоих композитных сорбентов зависимость коэффициента диффузии водяного пара по системе пор от температуры является линейной в полулогарифмических координатах. Для сорбентов «силикагель – сульфат натрия» и «силикагель – ацетат натрия»:

$$\ln D_n = -2,95 - 6282,02 \cdot \frac{1}{T}, \quad (2)$$

$$\ln D_n = 2,52 - 7733,59 \cdot \frac{1}{T}. \quad (3)$$

По тангенсу угла наклона зависимостей (2) и (3) определена энергия активации этого процесса, которая для композита «силикагель – сульфат натрия» составляет около 52 кДж / моль, а для композита «силикагель – ацетат натрия» – 64 кДж/моль.

Таким образом, можно говорить о том, что синтезированные композитные сорбенты представляют собой высокопористую трехмерную кремний-кислородную матрицу, в порах которой расположены молекулы кристаллогидрата.

Для массивных кристаллогидратов сорбция воды осложняется кинетическими препятствиями, а для композитных сорбентов транспорт воды по системе пор происходит значительно легче. Следует отметить, что негативных изменений внешнего вида, гранулометрического состава и сорбционных свойств композитного сорбента не наблюдалось в течение 2–3-х циклов в сутки в течение 4–6 месяцев.

7. Выводы

1. Разработана технология золь – гель синтеза композитных сорбентов типа «соль в пористой матрице». Исследованы композитные сорбенты «силикагель – натрий сульфат» и «силикагель – ацетат натрия», синтезированные золь – гель методом. Показано, что сорбционные свойства не являются линейной комбинацией свойств силикагеля и соли. Это свидетельствует о формировании уникальной структуры, которая способствует повышению скорости протекания реакции между кристаллогидратами и парами воды в развитых порах кремний-кислородной матрицы.

2. Показаны качественные различия кинетики гидратации композитных сорбентов и массивных солей. Установлена температурная зависимость коэффициента диффузии водяного пара, по системе пор сорбента, которая описана уравнениями сорбентов «силикагель – сульфат натрия» и «силикагель – ацетат натрия» соответственно: $\ln D_n = -2,95 - 6282,02 \cdot T^{-1}$ и $\ln D_n = 2,52 - 7733,59 \cdot T^{-1}$. Определено, что энергия активации диффузии водяного пара для адсорбента «силикагель – сульфат натрия» составляет около 52 кДж/моль, а для «силикагель – ацетат натрия» – 64 кДж/моль.

3. Выявлена корреляция состава изученных композитов и предельной адсорбции водяного пара композитными сорбентами «силикагель – сульфат натрия» и «силикагель – ацетат натрия». Установлено, что эта величина возрастает от 1608,24 кДж/кг до не менее 2431,49 кДж/кг с повышением содержания кристаллогидрата в композите от 20 до 80 мас. %. Показано, что теплота адсорбции, и, следовательно, плотность запасания энергии композитными сорбентами, на 30 % превышает величину, рассчитанную по линейной суперпозиции сорбционных емкостей сорбента и массивной соли.

Литература

1. Thermochemical Heat Storage – System Design Issues / De Jong A.-J., Trausel F., Finck C., van Vliet L., Cuypers R. // Energy Procedia. 2014. Vol. 48. P. 309–319. doi: 10.1016/j.egypro.2014.02.036

2. Thermochemical Seasonal Solar Heat Storage in Salt Hydrates for Residential Applications – Influence of the Water Vapor Pressure on the Desorption Kinetics of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / Ferchaud C. J., Scherpenborg R. A. A., Zondag H. A., de Boer R. // *Energy Procedia*. 2014. Vol. 57. P. 2436–2440. doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.252
3. Prototype thermochemical heat storage with open reactor system / Zondag H., Kikkert B., Smeding S., Boer R. de, Bakker M. // *Applied Energy*. 2013. Vol. 109. P. 360–365. doi: 10.1016/j.apenergy.2013.01.082
4. Optimization and testing on an adsorption dishwasher / Santori G., Frazzica A., Freni A., Galieni M., Bonaccorsi L., Polonara F., Restuccia G. // *Energy*. 2013. Vol. 50. P. 170–176. doi: 10.1016/j.energy.2012.11.031
5. Cabeza L. F., Solé A., Barreneche C. Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage // *Renewable Energy*. 2017. Vol. 110. P. 3–39. doi: 10.1016/j.renene.2016.09.059
6. Composites “binary salts in porous matrix” for adsorption heat transformation / Gordeeva L., Grekova A., Krieger T., Aristov Y. // *Applied Thermal Engineering*. 2013. Vol. 50, Issue 2. P. 1633–1638. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.07.040
7. Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale / Scapino L., Zondag H. A., Van Bael J., Diriken J., Rindt C. C. M. // *Applied Energy*. 2017. Vol. 190. P. 920–948. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.12.148
8. Grekova A. D., Gordeeva L. G., Aristov Y. I. Composite “LiCl/vermiculite” as advanced water sorbent for thermal energy storage // *Applied Thermal Engineering*. 2017. Vol. 124. P. 1401–1408. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.06.122
9. Zamengo M., Kato Y. Comparison of magnesium hydroxide/expanded Graphite composites for thermal energy storage in cogeneration nuclear power plants // *Energy Procedia*. 2017. Vol. 131. P. 119–126. doi: 10.1016/j.egypro.2017.09.463
10. Tanashev Y. Y., Krainov A. V., Aristov Y. I. Thermal conductivity of composite sorbents “salt in porous matrix” for heat storage and transformation // *Applied Thermal Engineering*. 2013. Vol. 61, Issue 2. P. 401–407. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2013.08.022
11. Hiremath C. R., Kadoli R. Experimental studies on heat and mass transfer in a packed bed of burnt clay impregnated with CaCl_2 liquid desiccant and exploring the use of gas side resistance model // *Applied Thermal Engineering*. 2013. Vol. 50, Issue 1. P. 1299–1310. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2012.08.002
12. Bao H., Ma Z., Roskilly A. P. Integrated chemisorption cycles for ultra-low grade heat recovery and thermo-electric energy storage and exploitation // *Applied Energy*. 2016. Vol. 164. P. 228–236. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.11.052
13. Frazzica A., Freni A. Adsorbent working pairs for solar thermal energy storage in buildings // *Renewable Energy*. 2017. Vol. 110. P. 87–94. doi: 10.1016/j.renene.2016.09.047

14. Structure and adsorption properties of the composites ‘silica gel–sodium sulphate’, obtained by sol–gel method / Sukhyi K. M., Belyanovskaya E. A., Kozlov Y. N., Kolomiyets E. V., & Sukhyi M. P. // Applied Thermal Engineering. 2014. Vol. 64, Issue 1-2. P. 408–412. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2013.12.013

15. Resistive humidity sensors based on proton-conducting organic–inorganic silicophosphates doped by polyionenes / Sukhyi K. M., Gomza Y. P., Belyanovskaya E. A., Klepko V. V., Shilova O. A., Sukhyi M. P. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2015. Vol. 74, Issue 2. P. 472–481. doi: 10.1007/s10971-015-3622-7

16. Investigation of physical and chemical properties and structure of tripolyphosphate coatings on zinc plated steel / Vlasova O., Kovalenko V., Kotok V., Vlasov S., Cheremysynova A. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. Vol. 3, Issue 12 (87). P. 4–8. doi: 10.15587/1729-4061.2017.103151

17. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М.: АН СССР, 1962. 252 с.