

低温吸附剂袋对低温绝热气瓶真空影响的评价研究

何晓冬¹, 黄强华², 陈光奇^{1*}, 陈 联³, 朱 鸣², 李晓峰¹

(1. 张家港富瑞特种装备股份有限公司, 江苏 张家港 215637;

2. 中国特种设备检测研究院, 北京 100029;

3. 兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理重点实验室, 兰州 730000)

摘要:为改进低温吸附剂在低温绝热气瓶制造中的应用工艺,采用高分子无纺布对出炉时的低温吸附剂分子筛实施密封包装,这种新方法可以免去吸附剂在装填前的活化工艺、减少工艺成本和能源消耗,有助于提高吸附剂的使用性能。针对所选择的高分子无纺布材料是否对低温绝热气瓶真空夹层带来出气污染进行了试验研究。介绍了高分子无纺布出气试验装置、试验方法及试验结果。给出了在常温下和高温下试验的出气速率曲线。试验表明,所选择的高分子无纺布出气量远小于多层绝热材料的出气量,因而对低温绝热气瓶真空夹层的影响可忽略。

关键词:低温绝热气瓶;低温吸附剂;再生活化;材料放气;高分子无纺布

中图分类号:O658.6²;TG435¹.1

文献标志码:A

文章编号:1006-7086(2020)04-0283-05

DOI:10.3969/j.issn.1006-7086.2020.04.005

Nonwoven Molecular Sieve Package on Vacuum Interlayer of Cryogenic Insulated Cylinder

HE Xiaodong¹, HUANG Qianghua², CHEN Guangqi^{1*}, CHEN Lian³, ZHU Ming², LI Xiaofeng¹

(1. Zhangjiagang Furui Special Equipment Co., Ltd., Zhangjiagang 215637, Jiangsu, China;

2. China Special Equipment Inspection and Research Institute, Beijing 100029, China;

3. Science and Technology on Vacuum technology and Physics Laboratory,

Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract: In order to improve the application process of cryogenic adsorbent in cryogenic insulated cylinders, a new method of sealed packaging of low temperature adsorbent molecular sieve was introduced by using polymer non-woven fabric. This will eliminate the activation process of adsorbent before loading, reduce the process cost and energy consumption, and help to improve the performance of adsorbent. In this paper, whether the selected polymer non-woven material can pollute the vacuum interlayer of cryogenic insulated cylinder was studied. The equipment, test steps and test results of the material outgassing test for polymer nonwoven fabrics are also introduced. Experiments show that the outgassing rate of polymer nonwovens is much lower than that of multi-layer insulation materials, so the influence on the vacuum interlayer of cryogenic insulated cylinder can be neglected.

Key words: cryogenic insulated cylinder; cryogenic adsorbent; re-activation; material outgassing; polymer non-woven fabric

0 引言

在高真空多层绝热低温容器制造过程中,低温

吸附剂选择及活化处理控制、多层绝热材料处理及包覆控制、夹层抽真空控制常作为关键控制点^[1]。

收稿日期:2019-12-11

基金项目:国家重点研发计划公共安全风险防控与应急技术装备项目(2017YFC0805600)

作者简介:何晓冬,工程师,主要从事低温容器设计工作。E-mail:hexiaodong@cit.furuise.com。

通信作者:陈光奇,高级工程师,主要从事低温容器测试与绝热技术研究。E-mail:chengq510@qq.com。

引用本文:何晓冬,黄强华,陈光奇,等.低温吸附剂袋对低温绝热气瓶真空影响的评价研究[J].真空与低温,2020,26(4):283-287.

HE X D, HUANG Q H, CHEN G Q, et al. Nonwoven molecular sieve package on vacuum interlayer of cryogenic insulated cylinder[J]. Vacuum and Cryogenics, 2020, 26(4): 283-287.

高真空多层绝热低温容器的结构一经确定,其辐射传热、传导传热就已基本确定,多层绝热夹层真空度的变化就成为低温容器绝热性能变化的重要因素。对于超低温 LH_2 绝热气瓶来说,提高绝热夹层真空度及维持时间,降低气体分子带来的导热,减少 LH_2 的气化蒸发就显得更加重要。利用低温吸附剂在低温下的吸附作用来维持低温绝热气瓶夹层良好的真空状态是维持低温绝热气瓶绝热性能的主要方法。低温吸附剂的吸附量取决于吸附温度、吸附压力和吸附剂初始状态三个因素。吸附温度由低温绝热气瓶盛装的低温液体及吸附剂放置的位置所确定,低温吸附剂在 LH_2 温度下的吸附量要高于在 LN_2 温度下的吸附量,而在 LN_2 温度下的吸附量又高于在液化天然气温度下的吸附量;吸附量随着吸附压力的降低而减小,尤其是当压力小于 10^{-2} Pa以后,吸附量迅速下降;吸附剂的初始状态,是指吸附剂出厂时的技术参数,是指吸附剂填装至低温容器抽空封口时的物理状态。第一、第二因素主要由吸附剂的物理属性决定,第三因素取决于技术控制手段,即吸附剂填装前的活化处理工艺决定吸附剂在低温下的吸附量或吸附速率,从而影响到低温绝热气瓶夹层的真空寿命。在超低温 LH_2 绝热气瓶的国家资助项目研究中,针对 LH_2 温度低、易挥发的特点,有必要保持更高的夹层真空度及真空寿命。为了提高超低温 LH_2 绝热气瓶真空绝热性能,开展了新的吸附剂处理装填工艺的研究。低温绝热气瓶在制造过程中要对在真空夹层中装填的低温吸附剂进行活化处理,活化处理及装填的控制水平受企业的制造技术、工艺装备、工艺水平、组装环境、过程控制等诸多因素的影响。传统吸附剂的活化处理工艺过程一般是纯 N_2 置换、加热-抽气。为使吸附剂达到好的吸附效果,有关院校、研究机构和企业对吸附剂低温活化、测试、工艺装备等研究方面投入了大量精力。如早期在低温容器的制造过程中配备吸附剂再生活化工艺的装置^[2];研究利用“老练”效应改善吸附剂吸附能力的“ LN_2 温度下高纯 N_2 吸附-真空加热脱附多次循环 N_2 置换再生活化工艺”^[3];采用预先设置在真空绝热容器的吸附剂盒来装填低温吸附剂^[4]。近年来龚媛媛等^[5]、邵景景等^[6]、陈淑花等^[7]对吸附剂再生活化工艺的试验研究,以及杨敬尧等^[8]、许红等^[9]、李明等^[10]、丁配之等^[11]对吸附剂测试和结构性能的大量研究,取得了较满意的实用效果。这些方法能起到提高吸附剂性能的作用,但是吸附剂在装填过程中还是会或多或少地暴

露在大气中,使空气中的水气很容易进入到吸附剂内部。试验证明,对分子筛吸附剂吸附效果影响最大的是物理吸附水^[12],其次是化学结晶水。物理吸附水完全脱附后,吸附性能可恢复75%左右。化学结晶水完全脱附,吸附性能有可能100%恢复。绝大多数吸附剂对水有强烈的吸附作用,即使极少量的水气吸附也会极大地降低分子筛的 N_2 吸附容量。只要将分子筛置于空气中(露点高于 -60°C)24 h,就会使分子筛吸附过量水而失效,造成低温绝热气瓶产品的真空性能及真空寿命的实际指标出现较大的散差。

1 改进途径

用于真空绝热夹层内理想状态的低温吸附剂(分子筛)在使用前应该避免水气等有害极性分子的吸附或污染导致的吸附性能的严重下降。分子筛的生产流程包括配料、造粒、筛分、干燥、激活、包装等工序,在产品成型出炉包装时应该具备了最佳吸附性能。然而在包装、运输、存放到使用的过程中,其吸附性能随着逐渐地暴露大气而降低,以至于在其填装前必须进行二次再生活化处理。虽然也有分子筛制作出炉后用密闭容器包装的情况,但其密封方法或设备并不严格,往往经过一段时间后其性能就已经下降,填装后亦不能起到很好的吸附作用。如果将分子筛产品出炉包装时的状态作为最佳吸附状态,直到将其装填在低温绝热气瓶的真空夹层中都尽量保持在此状态,就可以最大限度地发挥分子筛的吸附作用。据此,可以设想在分子筛产品出炉包装时,采用真空密闭的方法将其袋装为每个低温绝热气瓶所需要的单元。每个包装袋采用透气性能好、放气速率低、疏水性能好的材料制作,再用真空密闭包装,使分子筛的最佳状态在真空密闭包装中得以保存,在组装低温绝热气瓶时按规定的工艺将真空密闭包装去除后,整体放入绝热气瓶的吸附剂位置,立刻进行密封组焊。这一改进方法至少必须满足三个要求:(1)用于分子筛袋的材料在空气中具有疏水性质,以减少进入袋内的水气;(2)用于分子筛袋的材料不能对真空夹层带来新的污染或放气,须要选择出气速率低、透气效果好的材料制作;(3)包装后的分子筛产品须保证达到吸附性能的要求。这不但要控制分子筛的生产工艺,还要有效地控制包装环境,保证在干燥、无水气下进行真空包装。为此专门选择了一款高分子疏水无纺布材料制作分子筛袋,对其进行高低温抽气条件下的出气性能评价试验。在高温高真空中

纤维织物材料若产生有机分解^[13]是不可用的。

2 试验测试

参照 GB/T3 1480-2015 深冷容器用高真空多层绝热材料^[14]设计安装了无纺布分子筛袋真空下的放气率测试试验装置,其原理如图 1 所示。装置的技术指标为:电容薄膜真空计测量范围: $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^3$ Pa,测量精度 1%。样品测试室可达极限压力 2×10^{-4} Pa,测量室本底漏放气速率小于 2×10^{-8} Pa·m³/s。

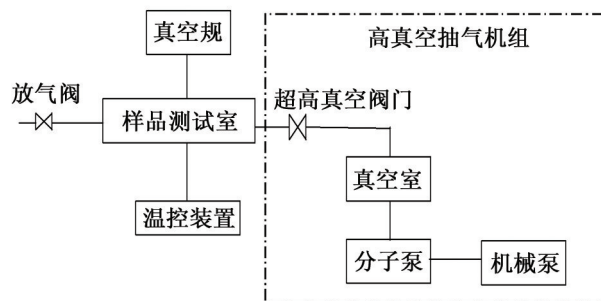


图1 无纺布分子筛袋材料放气速率测试装置原理图

Fig. 1 Principle diagram of the system for measuring the outgassing rate of polymer breathable bags

采用静态升压法,按标准规定的程序对无纺布分子筛袋进行常温下及高温下的放气速率测试。

(1) 常温下放气速率测试及结果分析

测试样品为梯形结构: $L_1=12.9$ cm; $L_2=22.0$ cm; $H=19.5$ cm,一次裁出三块,如图 2 所示。

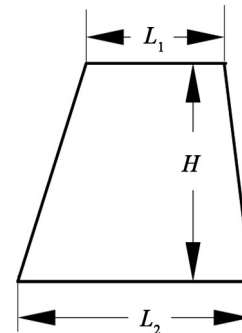


图2 无纺布分子筛袋放气速率测试样品示意图

Fig. 2 Sample of non-woven molecular sieve bag for normal temperature outgassing rate test

采用高精度微量天平称重,三块样品总质量为 $m=51.1$ g,总放气面积为 $2\,041$ cm²。按照图 1 所示方法将三块样品同时放入测试室进行测试,对不同抽气时间的样品测试静态 1 h 的放气速率,由总质量和总面积换算为单位质量和单位面积的放气速率,如表 1 所列。

表1 无纺布分子筛袋常温下不同抽气时间后静态 1 h 的放气速率测试值

Tab. 1 Outgassing rate of static 1 h at room temperature in different pumping time

时间/ min	抽气 2 h 放气速率		抽气 3 h 放气速率		抽气 4 h 放气速率	
	Pa·m ³ /(s·g)	Pa·m ³ /(s·cm ²)	Pa·m ³ /(s·g)	Pa·m ³ /(s·cm ²)	Pa·m ³ /(s·g)	Pa·m ³ /(s·cm ²)
10	1.07×10^{-8}	2.68×10^{-10}	3.93×10^{-9}	9.84×10^{-11}	2.05×10^{-9}	5.13×10^{-11}
20	1.03×10^{-8}	2.58×10^{-10}	3.89×10^{-9}	9.75×10^{-11}	1.87×10^{-9}	4.68×10^{-11}
30	9.97×10^{-9}	2.50×10^{-10}	3.63×10^{-9}	9.08×10^{-11}	1.89×10^{-9}	4.73×10^{-11}
40	9.67×10^{-9}	2.42×10^{-10}	3.57×10^{-9}	8.93×10^{-11}	1.97×10^{-9}	4.93×10^{-11}
50	9.39×10^{-9}	2.35×10^{-10}	3.51×10^{-9}	8.80×10^{-11}	1.93×10^{-9}	4.84×10^{-11}
60	9.08×10^{-9}	2.27×10^{-10}	3.40×10^{-9}	8.50×10^{-11}	1.89×10^{-9}	4.73×10^{-11}

试验表明:常温下抽气 4 h,无纺布分子筛袋的放气速率小于 2×10^{-9} Pa·m³/(s·g),远低于标准对低温容器用绝热纸规定的放气速率 8×10^{-7} Pa·m³/(s·g) 的指标^[5]。可见,无纺布分子筛袋常温下对绝热气瓶真空夹层产生的影响也远小于国家标准对绝热纸的规定。

图 3 为常温下无纺布分子筛袋与 Z 型绝热纸放气速率^[15]的对比曲线。可以看出,无纺布分子筛袋在抽真空 2 h、3 h、4 h 后的放气速率分别是 Z 型绝热纸的 11.4%、7.6%、7.6%。在所有相同条件下,无纺布分子筛袋的放气速率都远小于 Z 型绝热纸的放

气速率。

将文献[16]对国内 P 型绝热纸、国内 PN 型绝热纸、国外 Z 型绝热纸的放气速率试验结果与表 1 的数据进行对比,如表 2 所列。可以看出,无纺布分子筛袋的放气速率远低于国内 P 型绝热纸、国内 PN 型绝热纸的放气速率,且在抽气 4 h 时的放气速率就已经与国外 Z 型绝热纸抽气 6 h 的放气速率相当。随着抽气时间的延长,无纺布分子筛袋放气速率的下降比绝热纸下降的更明显。试验表明,常温下无纺布分子筛袋的放气对真空夹层的影响远低于绝热纸。

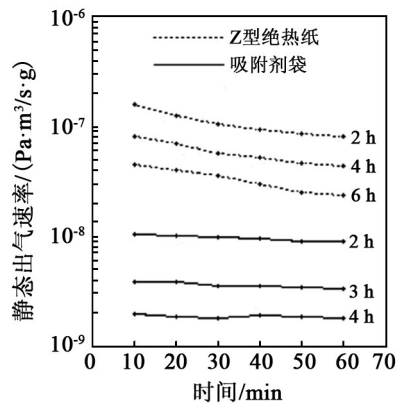


图3 常温下无纺布分子筛袋与Z型绝热纸放气速率对比曲线

Fig.3 Variation curve of unit area outgassing rate at room temperature with different pumping time

(2)高温下放气速率测试及结果分析
在低温容器制造过程中,为了使真空夹层具有

良好的真空度,一般要进行加热抽气。当材料被加热时,放气量会成倍或呈数量级的增加,复合材料尤为明显。所以高温下高分子无纺布分子筛袋的放气性能也是影响低温容器夹层真空度的重要参数,必须进行测试。选取与常温测试形状相同、尺寸不同的样品作为无纺布分子筛袋高温放气速率测试样品: $L_1=12.6\text{ cm}$ 、 $L_2=21.8\text{ cm}$ 、 $H=19.3\text{ cm}$,如图2所示。采用高精度微量天平称重,样品总质量为 $m=49.9\text{ g}$,总放气面积为 $1\,991\text{ cm}^2$ 。

将三块样品同时放入测试室,在保持测试室 $125\text{ }^\circ\text{C}\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下,对不同抽气时间的样品测试静态1 h的放气速率,由总质量和总面积换算为单位质量和单位面积的放气速率,如表3所列。

将文献[16]对国内P型绝热纸、国内PN型绝热纸、国外Z型绝热纸的高温试验结果与表3高温下无纺布分子筛袋的出气速率的对比列于表4。

表2 不同型号绝热纸与分子筛袋静态1 h的放气速率对比

Tab. 2 Comparison of outgassing rates between different type insulation paper and molecular sieve ladle

绝热纸及分子筛包	抽气2 h放气速率/ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$	抽气4 h放气速率/ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$	抽气6 h放气速率/ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$
国内P型绝热纸	4.3×10^{-7}	3.4×10^{-7}	3.1×10^{-7}
国内PN型绝热纸	5.4×10^{-7}	3.2×10^{-7}	2.1×10^{-7}
国外Z型绝热纸	5.4×10^{-7}	1.8×10^{-8}	1.9×10^{-9}
分子筛包	9.08×10^{-9}	3.40×10^{-9} (抽气3 h)	1.89×10^{-9} (抽气4 h)

表3 无纺布分子筛袋在高温下不同抽气时间后静态1 h的放气速率测试值

Tab. 3 Outgassing rate of static 1 h at high temperature in different pumping time

时间/ min	抽气2 h放气速率		抽气3 h放气速率		抽气4 h放气速率	
	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$
10	2.11×10^{-7}	5.28×10^{-9}	1.21×10^{-7}	3.04×10^{-9}	5.49×10^{-8}	1.38×10^{-9}
20	2.00×10^{-7}	5.01×10^{-9}	1.61×10^{-7}	2.90×10^{-9}	5.13×10^{-9}	1.29×10^{-9}
30	1.97×10^{-7}	4.93×10^{-9}	1.19×10^{-7}	2.97×10^{-9}	4.66×10^{-9}	1.17×10^{-9}
40	1.91×10^{-7}	4.78×10^{-9}	1.24×10^{-7}	3.11×10^{-9}	4.29×10^{-9}	1.08×10^{-9}
50	1.85×10^{-7}	4.64×10^{-9}	1.15×10^{-7}	2.88×10^{-9}	3.95×10^{-9}	9.91×10^{-10}
60	1.82×10^{-7}	4.56×10^{-9}	1.11×10^{-7}	2.79×10^{-9}	3.75×10^{-9}	9.39×10^{-10}

表4 高温下不同型号的绝热纸与无纺布分子筛袋的放气速率对比表

Tab. 4 Comparison of outgassing rates between different type insulation paper and molecular sieve ladle at high temperatures

绝热纸及分子筛包	抽气2 h放气速率/ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$	抽气4 h放气速率/ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$	抽气6 h放气速率/ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$
国内P型绝热纸	4.60×10^{-6}	2.20×10^{-7}	1.60×10^{-7}
国内PN型绝热纸	1.50×10^{-7}	1.30×10^{-6}	1.40×10^{-6}
国外Z型绝热纸	5.00×10^{-7}	1.10×10^{-7}	1.10×10^{-7}
分子筛包	1.82×10^{-7}	1.11×10^{-7} (抽气3 h)	3.75×10^{-8} (抽气4 h)

由表4的对比可知,无纺布分子筛袋的放气速率均低于各类绝热纸的放气速率,可以看出随着抽气时间的延长,无纺布分子筛袋的放气速率下降的要比绝热纸快得多,即在高温下对真空夹层的影响低于绝热纸的影响。又因为无纺布分子筛袋质量($<100\text{ g}$)相比绝热纸(数千克)占总体质量比例很小,所以在高温下对真空夹层的影响是可以忽略不计的。

3 结论

(1)研究表明,无论在常温下还是在高温下,高分子无纺布分子筛袋的出气量都远低于多层绝热纸的出气量,随着抽气时间的延长,无纺布分子筛袋的出气速率下降的要比绝热纸快得多。由于无纺布分子筛袋在总体质量中占比很小,因而对低温绝热气瓶真空夹层的影响可忽略。

(2)采用无纺布分子筛袋的低温吸附剂装填工艺,省去了制造过程中的二次重复再活化环节,减少了再次活化带来的不确定因素,提高了吸附剂吸附性能的一致性,有利于减小超低温 LH_2 绝热气瓶真空性能及真空寿命实际指标的散差。

(3)采用无纺布分子筛袋的低温吸附剂装填简化工艺,减少了二次活化消耗的能源和周期,提高了生产效率。

致谢:感谢上海天鸿分子筛有限公司为试验研究提供的高分子无纺布分子筛袋制作及其有益的帮助。

参考文献:

- [1] 朱春薇,马福峰.低温多层绝热容器绝热性能的几个控制要点[J].中国特种设备安全,2008,24(6):20-22.
- [2] 符锡理.吸附剂吸附等温线测试与活化工艺研究装置[J].低温工程,1996(3):19-24.
- [3] 符锡理.活性炭和5A分子筛的吸附特性及其在真空获得中的应用[J].低温工程,1994(1):11-16.
- [4] 潘俊兴.真空绝热容器夹层吸附剂盒的结构设计[J].低温工程,2003(3):63-65.
- [5] 龚媛媛,龚继文,蒋柏泉.椰壳活性炭制备工艺的优化及其模型[J].南昌大学学报,2018(4):312-317.
- [6] 邵景景,熊楚安,孙晓楠.煤制活性炭工艺及吸附性能研究[J].矿产综合利用,2017(5):111-114.
- [7] 陈淑花,刘学武,邹久朋,等.13X沸石分子筛再生吸附性能实验研究[J].新型工业化,2017,7(11):68-72.
- [8] 杨敬尧,吴昊,甘智华,等.绝热材料放气速率测试台研制[J].低温工程,2017(1):8-12.
- [9] 许红,欧阳峥嵘,李俊杰,等.椰壳活性炭在77 K下动态吸附性能测试及分析[J].低温工程,2018(6):59-64.
- [10] 李明,王章鸿,沈德魁.木质素基活性炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子的吸附性能研究[J].热能动力工程,2018,33(8):61-68.
- [11] 丁配之,王国栋,陈长琦.低温吸附泵用椰壳活性炭材料的结构测试分析[J].真空科学与技术学报,2019,39(6):472-476.
- [12] 郝香欣,李宏煦.水分对分子筛结构及吸附性能的影响[J].材料科学与工艺,2017,25(3):13-18.
- [13] SINHAROY S. Outgassing properties of a commercial fiber fabric material for high temperature use in high vacuum [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films, 1990, 8(2):930-932.
- [14] 应建明,施锋萍,陈朝晖,等. GB/T31480-2015. 深冷容器用高真空多层绝热材料[S]. 北京:中国标准出版社,2015.
- [15] 孙冬花,王荣宗,陈光奇.阻燃型低温绝热纸的出气速率和出气成分测试[J].真空与低温,2007,13(2):111-115.
- [16] 孙冬花,陈联,王丽红.低温材料出气及成分分析[C]//第十四届全国质谱分析和检漏会议·第九届全国真空计量测试年会,2007.