

**Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева,  
Б.В. Путин, С.Б. Путин**

# **ИЗВЕСТКОВЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**



**Москва, 2012**

УДК 661.183÷66.074.7

ББК Л113.23-1

Г523

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургского  
государственного технологического университета,  
Лауреат премии Правительства Российской Федерации  
в области науки и техники

*Г.К. Ивахнюк*

Доктор химических наук, профессор кафедры общей и  
неорганической химии Воронежского государственного университета

*Г.В. Семенова*

**Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Путин Б.В., Путин С.Б.**

Г523 Известковые поглотители нового поколения. – М. : Изда-  
тельский дом «Спектр», 2012. – 136 с. – 400 экз.

ISBN 978-5-904270-98-8

Обоснованы основные критерии совершенствования химических поглотителей CO<sub>2</sub> с целью улучшения эксплуатационных показателей их качества: повышение эффективности работы химического поглотителя, улучшение защитных, эксплуатационных и эргономических характеристик средств химической регенерации воздуха на основе научно-технической информации и экспериментальных исследований. Представлены принципиально новые подходы к получению хемосорбента на основе гидроксида кальция в виде сорбирующего материала, которому можно придать любые формы (листы, ленты, пластины, рулоны и др.). Разработана математическая модель для расчета реальных режимов использования известкового поглотителя в средствах очистки воздуха.

Для научных работников, инженеров, аспирантов, магистрантов и студентов, специализирующихся в области разработки технологии, исследования и практического применения хемосорбентов кислых газов. Представляет интерес для широкого круга специалистов, применяющих средства защиты индивидуального, коллективного типа и любителей дайвинга.

УДК 661.183÷66.074.7

ББК Л113.23-1

**ISBN 978-5-904270-98-8**

© Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева,  
Б.В. Путин, С.Б. Путин, 2012

## ВВЕДЕНИЕ

---

Проблема очистки газовоздушной среды от диоксида углерода существует в различных отраслях промышленности и техники, например, в процессах обработки природного газа, получения водорода путем паровой конверсии углеводородов, криогенного разделения воздуха, создания защитных атмосфер в металлургии, производстве полимеров и др. Изучение процессов улавливания, хранения и утилизации диоксида углерода  $\text{CO}_2$  поставлено в ряд наиболее приоритетных задач в связи с проблемой глобального потепления и изменения климата, предусматривая значительное снижение техногенных выбросов газа.

Существует большое количество приемов очистки газа от повышенной концентрации диоксида углерода, например, для накапливания и длительного хранения  $\text{CO}_2$  используется способ закачивания газа в геологические породы, где диоксид углерода образует карбонаты. Известен способ хранения  $\text{CO}_2$  в океане на больших глубинах и способ минерализации (подобие естественной эрозии) [1 – 15]. Эти направления, конечно же, не рассматриваются для решения проблемы жизнеобеспечения человека. Эффективное удаление  $\text{CO}_2$  необходимо для создания условий нормальной жизнедеятельности людей в условиях замкнутого пространства, поскольку накопление диоксида углерода смертельно опасно для человека.

В настоящее время используются различные способы очистки газа: абсорбционный, адсорбционный, каталитический, термический и др.

Основными методами удаления  $\text{CO}_2$  считаются абсорбционные и адсорбционные [16 – 26].

Примерами абсорбционной очистки газов от диоксида углерода могут служить: очистка водными растворами этаноламинов, растворами солей щелочных металлов, карбонатов, физическая абсорбция органическими растворителями и др. Данные способы очистки достаточно распространены в промышленности, однако им свойственны некоторые недостатки, которые ограничивают дальнейшее расширение их области применения. К таким недостаткам можно отнести: присутствие опасных веществ (аммиака) в технологическом процессе, способствующих коррозии оборудования, большие энергозатраты на осуществление процесса, потеря значительного количества растворителя на испарение, низкая степень извлечения  $\text{CO}_2$  и др. [27 – 47].

Практически важные процессы удаления  $\text{CO}_2$ : криогенный, мембранный и адсорбционные, включая PSA (Pressure swing adsorption) – процессы, основанные на адсорбции при повышенном и десорбции

при атмосферном (или даже пониженном) давлении, что устраняет необходимость расхода тепла при десорбции. TSA (Temperature swing adsorption) – традиционный метод проведения адсорбционных процессов в циклах адсорбции–десорбции при различных температурах. Полный технологический цикл включает стадии адсорбции, нагрев слоя адсорбента, стадию десорбции и стадию охлаждения перед проведением следующего цикла. Необходимость периодического нагревания и охлаждения слоя адсорбента осложняет использование этого метода и является его главным недостатком. Для TSA восстановление может занять несколько часов, в то время как для PSA оно может выполняться за несколько секунд. По этой причине некоторые авторы считают, что PSA является технически и экономически более реальным процессом, чем TSA.

Альтернативные процессы регенерации, например VSA (vacuum swing adsorption), работают в условиях окружающей температуры и давления, десорбция осуществляется при более низком давлении. Эта технология представляется перспективной вследствие относительно низкого энергопотребления и простоты эксплуатации. В ESA (electric swing adsorption) повышение температуры осуществляется путем передачи электроэнергии через проводник (эффект Джоуля). Главный недостаток этих процессов – необходимость охлаждения и сушки газов [48 – 71].

Криогенные процессы широко используются для получения  $\text{CO}_2$  высокой чистоты. Сложность применения данного метода состоит в том, что если существуют другие компоненты в газовой смеси с температурой заморзания выше нормальной рабочей температуры, то они должны быть удалены до охлаждения газовой смеси, чтобы избежать замораживания и возможной остановки процесса. Другая проблема – большое количество энергии, требуемой для обеспечения необходимого охлаждения. Поэтому криогенные процессы могут использоваться только в особых случаях [72 – 78].

Мембранное разделение основано на различной проницаемости компонентов газовой смеси. Существуют два класса мембран: полимерные и неорганические.

К первой группе относятся мембраны на основе полидиметилсилоксана, полиметилметакрилата, поливинилтриметилсилана и др. Неорганические мембраны представлены, в основном, мембранами на основе цеолитов типа NaY, KY и пористыми стеклами.

Полимерные мембраны относительно дешевле и обладают высокой селективностью по отношению к  $\text{CO}_2$ . К недостатку данных мембран относится невозможность их применения для очистки технологических газов при повышенных температурах из-за их деструкции. Неорганические мембраны являются менее склонными к засорению и

разрушению при повышенных температурах процесса, однако они гидрофильны и эффективность их использования сильно зависит от присутствия паров воды в газовой смеси [79 – 96].

В настоящее время наиболее перспективным методом очистки технологических газов от  $\text{CO}_2$  считается физическая и (или) химическая адсорбция. Химические адсорбенты (поглотители) способны обеспечивать очистку от  $\text{CO}_2$  при более высоких температурах. Промышленно используемые адсорбенты для этих процессов: цеолиты, пористые угли, нерегенерируемые и регенерируемые химические поглотители, высокотемпературные регенерируемые поглотители, т.е. работающие в циклах сорбция–десорбция.

Примером высокотемпературных регенерируемых поглотителей для селективного поглощения  $\text{CO}_2$  могут быть: прокаленные доломиты, гидроталькиты, силикаты и цирконаты щелочных металлов, оксид кальция, модифицированный катионами щелочных металлов (лития, натрия, калия, рубидия, цезия или их смесей). Такие поглотители способны удалять диоксид углерода из газовых смесей при температуре 400 – 900 °С [97 – 109].

Большое внимание уделяется разработке новых высокотемпературных адсорбентов  $\text{CO}_2$  [110 – 148]. К примеру, в начале нового столетия развитие получил адсорбент из цирконата лития, способный поглощать  $\text{CO}_2$  в 400 раз больше собственного объема, другой сорбент – силикат лития, является весьма эффективным при температуре 250...550 °С, давлении – 0...20 атм, концентрации  $\text{CO}_2$  – 2...20 % и в присутствии загрязняющих веществ, таких, как сероводород. Кроме того, сорбент показал хорошую устойчивость при термоциклических испытаниях. Силикат лития поглощает  $\text{CO}_2$  в 30 раз быстрее, чем цирконат лития при высоких температурах, он на 15 % дешевле цирконата лития и на 70 % легче по весу.

Имеется сообщение фирм Toshiba Corp. и Toshiba Ceramics Co., Ltd. (Япония) – ведущих производителей керамических материалов, о получении силиката лития, способного поглощать  $\text{CO}_2$ , начиная цикл при малых скоростях от комнатной температуры. С ростом температуры скорость сорбции значительно увеличивается. Десорбция осуществляется при высокой температуре.

В последние два десятилетия получил развитие класс кристаллических пористых материалов на основе металлоорганических систем (Metal-organic frameworks – MOF) как адсорбентов или мембранных материалов для сепарации газа. В качестве носителя применена металлорганическая каркасная структура. MOF – гибридные цеолитоподобные материалы, содержащие органические линкеры (например, остатки бензолполикарбонной или бифенилкарбонной кислоты) и неорганические узлы. В узлах решетки – кластеры в виде неорганических

оксометаллатных многогранников, содержащих ионы цинка, меди, кобальта и других металлов.

Как и для большинства пористых материалов, адсорбция и поглощение  $\text{CO}_2$  в MOF зависит от размера/объема пор и удельной площади поверхности.

Разработано большое количество способов синтеза для получения MOF различной пористости и свойств: сольвотермальный (в том числе гидротермальный), твердофазный и микроволновой.

На сегодня несколько тысяч видов металлоорганических систем были синтезированы и охарактеризованы конструктивно, различают «жесткие» и «мягкие» MOF. Известны более 100 отдельных видов однокомпонентных MOF, способных адсорбировать  $\text{CO}_2$ . Разработаны MOF, способные одновременно адсорбировать несколько газов, например диоксид углерода, метан и др. Хорошо изучены свойства этих материалов: изотермы адсорбции, поглощательная способность различных газов, селективная адсорбция газов, кинетика поглощения, термодинамические характеристики, сорбционная способность при высоких давлениях, теплоты адсорбции, циклическая и термическая стабильности. Время адсорбции/десорбции очень важно для практического применения этих материалов. Так, например, MOF-5 при адсорбции/десорбции при 30 и 300 °C и атмосферном давлении не выдерживает 10 циклов, а свыше 400 °C не способен адсорбировать  $\text{CO}_2$ . В качестве мембран MOF-5 обладают слабой селективностью для  $\text{CO}_2$ .

MOF являются перспективными материалами для хранения газов. Подходящий размер пор для хранения  $\text{CO}_2$  составляет около 10...20 Å при низких давлениях и температурах. MOF получают нано- и макро-размеров в виде порошков, блоков, пленок и др.

Это направление вызывает большой интерес исследователей различных стран (США, Япония, Италия, Китай и др.), о чем свидетельствует массив патентной и научно-технической информации, так, если на 2000 г. приходилось порядка 70 публикаций, то в 2010 г. это число возросло до 200.

Однако широкого практического применения металлоорганические системы пока не получили, поскольку необходимы дальнейшие исследования, чтобы решить ряд проблем, которые не позволяют внедрить этот класс веществ в качестве адсорбентов газов. Например, газовые потоки в промышленной адсорбции  $\text{CO}_2$  всегда содержат влагу, что существенно снижает сорбирующие характеристики MOF. Второй проблемой является высокая стоимость исходных веществ для их синтеза. Кроме того, при использовании MOF в мембранной технологии на образцах легко образуются трещины во время охлаждения и сушки. С целью снижения затрат на исследования применяют процессы моделирования различных видов MOF, в частности, предназначен-

ных для адсорбции и хранения  $\text{CO}_2$ . Особенно инновационными считаются комбинации молекулярных методов моделирования [149 – 172].

Ферментные системы являются еще одним потенциальным направлением для улучшения технологии очистки от  $\text{CO}_2$  [173 – 175]. Немаловажное значение придается ионным жидкостям, которые представляют собой широкую категорию солей, как правило, содержащих органические катионы, либо неорганические и органические анионы. Ионные жидкости способны растворять газообразный  $\text{CO}_2$  и устойчивы при температуре до нескольких сот градусов по Цельсию. На этом принципе разработаны сенсоры  $\text{CO}_2$ , что очень важно для быстрого анализа уровня содержания  $\text{CO}_2$  в окружающей среде. Этот экспресс-метод позволяет определять концентрации диоксида углерода вплоть до 100 %. Органические жидкости, связывающие диоксид углерода, могут поглощать до 19 %  $\text{CO}_2$  по массе, что на 7 % эффективнее существующих водно-аминных систем [176 – 180].

Поиски новых высокоэффективных процессов, систем, материалов с высокой сорбирующей способностью к  $\text{CO}_2$  продолжают. Для различных областей используется тот или иной процесс очистки от диоксида углерода с подбором соответствующего адсорбента или хемосорбента, что касается области систем жизнеобеспечения человека, альтернатив хорошо известным и применяющимся в настоящее время хемосорбентам для очистки газовой среды от повышенного содержания  $\text{CO}_2$  пока не найдено.

Первый промышленный химпоглотитель кислых газов был предложен Вильсоном, Лэмбом и Чаннеем в 1920 г. Состав химического поглотителя, в %:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – 57; цемент – 18; кизельгур – 7,5;  $\text{NaOH}$  – 1,5;  $\text{KMnO}_4$  – 3;  $\text{H}_2\text{O}$  – 13. Перманганат калия вводился в хемосорбент как окислитель, цемент – для увеличения прочности, кизельгур – для повышения пористости.

В системах жизнеобеспечения на стратостатах «СССР-1» (1933 г.) и «Осоавиахим-1» (1934 г.) диоксид углерода удалялся с помощью известкового поглотителя [181 – 183].

Исследования Вильсона показали, что для поглощения  $\text{CO}_2$  в изолирующих противогازах пригоден химический состав, так называемая «натронная известь», содержащий 4 %  $\text{NaOH}$ , 84 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 16...18 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Промышленностью России химический поглотитель известковый ХП-И выпускается с 40-х годов прошлого столетия. Поглотитель имеет влажность 13 – 19 %, представляет собой гранулы белого или светло-серого цвета. За рубежом аналогами ХП-И являются марки: Sodalime, Baralyme, Carbolime, Sodasorb, Spherasorb, Sofnolime, Draegersorb, Intersorb и др., выпускаемые в виде гранул, таблеток.

Производимые промышленностью известные хемосорбенты на основе гидроксида кальция в гранулированной форме обладают существенными недостатками: низкая прочность и, как следствие, пыление и разрушение поглотителя в процессе эксплуатации, сорбционная емкость по диоксиду углерода ниже теоретически возможной величины, высокая трудоемкость технологического процесса, большое количество отходов, требующих дополнительных технологических операций по утилизации и др.

Одним из способов улучшения технических характеристик поглотителей  $\text{CO}_2$  в последнее десятилетие рассматривается направление по изменению их формы, переходу от гранул к листовому материалу, что позволяет изготовить хемосорбент в виде ленты, листа, рулона и др. Такой прием позволит развернуть и увеличить активную поверхность для успешного протекания процесса хемосорбции, снизить массогабаритные характеристики изделий, в которых он будет применяться.

В настоящей монографии дана оценка современного состояния и перспективам развития химических поглотителей на основе гидроксида кальция в мировой практике, проведен анализ патентной и научно-технической информации за период с 1942 по 2011 гг., относящейся к разработке составов и технологии создания известковых химических поглотителей в системах очистки от кислых газов, в частности диоксида углерода, в респираторах горноспасателей и пожарных отрядов, в водолазной технике, устройствах, обеспечивающих проведение работ по освоению прибрежного шельфа и аварийно-спасательных операций, созданию и обслуживанию подводных объектов, в системах регулирования газовой среды, в водолазных барокомплексах при проведении глубоководных погружений, анестезиологии замкнутого цикла и подобных процессах.

В книге представлены исследования способов получения и физико-химических свойств известкового химического поглотителя в форме листа, что является актуальным в научном и практическом значении. Показаны перспективы дальнейшего развития и областей применения новых материалов для очистки газовой среды от диоксида углерода, дана сравнительная оценка основных технических характеристик разработанных известковых хемосорбентов и серийно выпускаемых.



# 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НА РЫНКЕ ИЗВЕСТКОВЫХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ИЗВЕСТКОВЫМ ХЕМОСОРБЕНТАМ

---

---

Все средства, используемые для защиты человека от дыма и токсичных газов, подразделяются на коллективные и индивидуальные.

В качестве хемосорбента диоксида углерода в устройствах такого типа применяется известковый поглотитель, например в регенеративных дыхательных аппаратах и самоспасателях с временем защитного действия 2 ч и менее, выпускаемых в России, Великобритании, Франции, США, Германии и других странах.

К дыхательным аппаратам индивидуального типа относятся используемые в горноспасательном, газоспасательном и пожарном деле изолирующие кислородные аппараты (Р-30, Р-34, Урал-10М, КИП-8 и др.) [184 – 187]. Респиратор Р-30 используется во время выполнения горноспасательных и технических работ в угольных шахтах, в других отраслях промышленности, где необходима защита органов дыхания человека. Респиратор «Урал-10» предназначен для индивидуальной защиты органов дыхания и зрения человека от вредного воздействия непригодной для дыхания атмосферы при тушении пожаров или ликвидации последствий аварий на химически вредных промышленных предприятиях.

На рисунке 1 представлены некоторые марки отечественных и зарубежных респираторов, в которых используется гранулированный известковый поглотитель.



**ИДА-71 (Россия)**



**ИДА-2000 (Россия)**

**Рис. 1. Дыхательные аппараты изолирующего типа  
для различных областей применения на основе гранулированного  
известкового поглотителя**



**Урал-10 и Урал-10М (Россия)**



**ИДА «Афалина», (Россия)**



**КИП-8 (Россия)**



**Р-30 (Украина)**



**Cis-Lunar MkVI Discovery (Швеция)**



**Картридж с гранулированным поглотителем CO<sub>2</sub>**

**Рис. 1. Продолжение**



**Pelagian – mCCR (Таиланд)**



**rEvo (Англия)**



**Submatix (Германия)**



**Ouroboros и Sentinel (Англия)**



**Draeger Dolphin (Германия)**



**DraegerRay E (Германия)**

**Рис. 1. Окончание**

Известковые хемосорбенты используются также для снаряжения ребризеров для дайвинга (рис. 2). Ребризер – рециркуляционный дыхательный аппарат, т.е. такой аппарат, в котором в отличие от акваланга при выдохе дыхательная смесь не поступает в воду совсем или удаляется не полностью. Вместо этого отработанная смесь обрабатывается для возможности повторного ее использования (re-breathe – повторный вдох). Для этого нужно удалить из смеси диоксид углерода и добавить в смесь кислород. Первая задача решается во всех ребризерах одинаково – в их составе всегда имеется включенная в дыхательный контур емкость (поглотительная канистра), которая заполнена химическим веществом, активно поглощающим диоксид углерода. Вторая задача – добавление в смесь кислорода – решается в различных типах ребризеров по-разному. Ребризеры завоевывают все большую популярность среди любителей дайвинга.



**Рис. 2. Применение ребризеров для дайвинга**

Для систем защиты коллективного типа используется, например, патрон РП-100 (рис. 3), снаряженный гранулированным ХП-И и предназначенный для разовой эксплуатации при температуре 18...35 °С и относительной влажности 30...95 %. Включают его при достижении в убежище концентрации диоксида углерода 2 % об., если концентрация достигла 2,5...3 %, патрон заменяют.

Патрон РП-100 [188] состоит из металлического кожуха с крышкой и дном. Внутри находятся перфорированный большой цилиндр и центральная труба, между которыми размещен химический поглотитель ХП-И (64 кг). В патроне РП-100 имеются три отверстия диаметром 100 мм: одно боковое – для входа воздуха, два торцевых – для выхода. Закрываются они заглушками с прокладками. Воздух, подлежащий очистке, поступает в патрон через боковое отверстие (с расходом 100 м<sup>3</sup>/ч), проходит через слой поглотителя, где и очищается от диоксида углерода. Патрон РП-100 монтируется в установки из одного, двух или трех штук с расходом воздуха соответственно 100, 200 и 300 м<sup>3</sup>/ч.

В медицине индивидуальными по применению являются наркозно-дыхательные аппараты (ингаляционная анестезия) и барокамеры (гипербарическая медицина) [189].

Известковый поглотитель применяется также для очистки газовых смесей в химии и нефтехимии, в угледобывающей отрасли – для снаряжения шахтных интерферометров [190, 191].

В настоящее время на зарубежном и отечественном рынках представлены химические поглотители на основе гидроксида кальция в широком ассортименте. Хемосорбенты выпускаются в виде зерен, гранул, таблеток, блоков, пластин и др.

Промышленностью России поглотитель известковый ХП-И выпускается более полувека по ГОСТ 6755–88, содержит не менее 96 %



Рис. 3. Патрон РП-100

гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и 4 % гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  (в пересчете на сухое вещество), имеет влажность 13...19 %. Представляет собой гранулы белого или светло-серого цвета, полученные из магнезиальной извести и гидроксида натрия по традиционной технологии. ХП-И (Россия) предназначается для снаряжения средств защиты индивидуального и коллективного типа, способен поглощать другие кислые газы и пары, широко применяется в угольной и металлургической промышленности, медицине и пожарном деле.

Поглотитель ХП-И (Россия) имеет следующие технические характеристики:

– время защитного действия до проскоковой объемной доли  $\text{CO}_2$  в воздухе на выходе из патрона 0,1 % не менее 40 мин; до 0,5 % – не менее 120 мин от начала опыта;

- максимальное сопротивление не более 147 Па;
- максимальная температура воздуха не более 50 °С;
- массовая доля влаги 16 – 21 %;
- массовая доля связанного диоксида углерода не более 4 %;
- основная фракция от 2,80 до 5,50 мм не менее 90 %;
- прочность на истирание не менее 65 %;
- насыпная плотность продукта около 950 г/дм<sup>3</sup>.

Внешний вид промышленного поглотителя ХП-И по ГОСТ 6755–88 представлен на рис. 4.

Анализ информационных материалов по зарубежным маркам химических известковых поглотителей (натронной извести) и фирмам-производителям показывает, что разработкой поглотителей для изолирующих средств защиты занимаются, в основном, фирмы, являющиеся и разработчиками самих средств защиты: в 40-е годы XX в. начаты работы в этом направлении в США фирмами Mine Safety Appliances Co. (MSA) [192], Mallinckrodt Chemical Work [193], в 90-е годы – фирмой Du Pont de Nemours and Co. Наиболее интенсивно работы прово-



Рис. 4. Внешний вид известкового поглотителя ХП-И

дились фирмой Draegerwerk A.G. (Германия) в 50 – 60-х гг., о чем свидетельствует серия патентов этой фирмы [194 – 198] и в 1990 г. [199 – 201]. Далее по активности разработок в этой области с 1985 по 1994 гг. следует отметить Японию [202 – 205].

Ведущими странами в области создания известковых хемосорбентов являются Россия, Великобритания, Германия, США. В России появление новых химических поглотителей связано с деятельностью, прежде всего, ОАО «Корпорация «Росхимзащита».

Ведущими мировыми лидерами являются фирмы Draegerwerk A.G. (Германия), W.R. Grace and Co., Armstrong Medical Ltd. (Великобритания), Micropore, Inc. (США) и др.

Основными марками поглотителей, признанными в мировой практике, являются Sodalime, Baralyme, Carbolime, Sodasorb, Spherasorb, Sofnolime, DraegerSorb и др., постоянно появляются на рынке новые марки, как правило, производные от известных.

Известковый поглотитель  $\text{CO}_2$  для средств защиты органов дыхания человека практически не претерпел изменений по химическому составу с момента его разработки, как за рубежом, так и в России.

В таблице 1 представлены основные фирмы-производители и марки химпродуктов на основе гидроксида кальция для очистки воздуха от повышенной концентрации  $\text{CO}_2$ .

Как следует из табл. 1, все марки поглотителей диоксида углерода имеют примерно одинаковый химический состав и выпускаются в виде гранул, таблеток, полусфер, шариков и т.д. с различным фракционным составом от 3 мм до 12 мм по традиционной технологии: смешение компонентов до пастообразного состояния, формование, сушка, увлажнение.

Практически все представленные химические продукты имеют серовато-белую окраску, большинство зарубежных образцов содержат индикатор. Изменение цвета после карбонизации поглотителя является обратимым, т.е. использованный продукт со временем восстанавливается практически до исходной окраски вследствие его высокой щелочности.

Большое внимание уделяется разработке известковых поглотителей, не взаимодействующих с анестезирующими газами в аппаратах ингаляции органов дыхания человека.

Проблема заключается в том, что взаимодействие летучих анестезирующих средств *sevoflurane* с высушенным в процессе эксплуатации адсорбирующим веществом диоксида углерода может сопровождаться экзотермическими реакциями, ведущими к воспламенению в дыхательной системе.

## 1. Основные фирмы-производители и марки химпродуктов

Компания	Страна	Наименование продукта/примерная стоимость, р./ кг	Состав продукта, %					
			H <sub>2</sub> O	NaOH	KOH	Ca(OH) <sub>2</sub>	Другие добавки	
Allied Healthcare/Chemetron	Великобритания	Baralume/240	11,0...16,0	0	<5	73	Ba(OH) <sub>2</sub>	
Allied Healthcare	Великобритания	Carboline	12,0...19,0	3	0	>75	—	
W.R. Grace and Co.	Великобритания	Sodasorb/200	15,0...17,0	3,7	—	50...100	—	
Smiths Medical PM, Inc., W.R. Grace & Company	Великобритания	Sodasorb LF/250						
W.R. Grace and Co.	Великобритания	SodasorbHP/220	14,0...19,0 0...7,0	3,7	—	50...100	—	
Smiths Medical PM, Inc., W.R. Grace & Co.	Великобритания	Sodasorb						
Intersurgical Ltd.	Великобритания	Intersorb Plus	13,5...17,5	2,6	0	81	—	
Intersurgical Ltd.	Великобритания	Spherasorb	13,5...17,5	1,3	0	78	4 % цеолита	
Wako	Япония	Wakolime A	13	1,3	2,6	80	SiO <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub>	
Intersurgical Ltd.	Великобритания	LoFloSorb	13,5...17,5	0	0	78	6,5 % силиката	
Armstrong Medical Ltd	Северная Ирландия	Amsorb/330	13,5...16,5	0	0	79...82	CaCl <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> , PVP	



Armstrong Medical Ltd	Северная Ирландия	Amsorb Plus	13,0...18,0	0	0	>80	CaCl <sub>2</sub>	
Draegerwerk A.G.	Германия	Draegersorb 400						
Draegerwerk A.G.	Германия	Draegersorb 500	14	~2	~3	80		
Draeger Medical, Inc.	Германия	Draegersorb 800	14	~2	0	80	SiO <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub>	
Draeger Medical, Inc.	Германия	Draegersorb 800 Plus	~16	1...3	нет	75...83	Индикатор ethylviolet	
Draeger Medical, Inc.	Германия	Draegersorb Free	14...18	0,5...2	нет	74...82	3...5 CaCl <sub>2</sub>	
Airgas/Molecular Products	Великобритания	Sodalime	–	<3,5	2,6	>80	–	
Molecular Products	Великобритания	Sofnolime/180	12...19	<3,5	0	–	–	
Flexicare medical Ltd.	Великобритания	Ventisorb	Состав не сообщается					
GE Medical/Molecular		Products Medisorb	16...20	<3,5	0,003	70...80	SiO <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub>	
Akron Healthcare Pvt. Ltd., India Delhi	Индия	Акросорб	16...19	<3,5	0	70...80		
г. Тамбов; г. Дзержинск, Нижегород. обл.	Россия	ХП-И, ХПИ-Г/ от 96	16...21	4	0	96	–	

Продуктами такой реакции являются, например, оксид углерода, Composition A (*haloalkene*), метанол, формальдегид, метанол, метилформиат, диметоксиметан и др. – вещества опасные для жизнедеятельности человека. Кроме того, потенциально опасные вещества продуцируются химическими поглотителями, содержащими сильные щелочи (гидроксиды калия и натрия), особенно опасен гидроксид калия [206 – 210], поэтому для анестезиологии не применяются поглотители, содержащие калиевую щелочь.

В целях безопасности пациентов для очистки воздуха от CO<sub>2</sub> в системах обезболивания в мировой практике применяются следующие марки поглотителей: *Carboline*, *Sodasorb*, *Spherasorb*, *LoFloSorb*, *Draegersorb 800*, *DraegerSorb® 800 Plus*, *Akrosorb* и др., не содержащие KOH.

Некоторые свойства известных на мировом рынке марок хемосорбентов представлены ниже.

*Sodalime* (Airgas/Molecular Products, Великобритания) – известковый поглотитель типа JERS и типа IR8. Требуемые качества этого продукта, как в отношении скорости и эффективности адсорбции CO<sub>2</sub>, так и в отношении стойкости к истиранию, определяются специальными способами изготовления. Химический состав представлен в табл. 1.

*IR8* – гранулы 1,8...2,5 мм, сорбционная емкость поглотителя 180...200 дм<sup>3</sup>/кг. Условия испытаний: масса 55 г, концентрация CO<sub>2</sub> 4 %; скорость ГВС 2 дм<sup>3</sup>/мин (при 20 °С).

*JERS* – гранулы 2 – 3 мм, минимальная автономия 4 ч для подводных аппаратов, снабженных патронами с массой хемосорбента 2 кг (испытания проводили до содержания CO<sub>2</sub> близкого к 0,1 % на выходе из патрона).

Условия испытаний: масса продукта 250 г, концентрация CO<sub>2</sub> 4 %; скорость ГВС (при 20 °С) 10 л/мин, температура воды для увлажнения потока ГВС 35 °С, температура окружающей среды 20 °С.

*Sodalime* содержит KOH, который абсолютно несовместим с трихлорэтиленом. *Sevoflurane*, содержащийся в газах при анестезии нестабилен в присутствии *Sodalime*, образует *Compound A*, CO и другие токсичные компоненты, поэтому этот поглотитель не нашел применения в медицине. Такими же свойствами обладает и *Baralyme*, он применяется в аппаратах индивидуальных и коллективных средств защиты органов дыхания человека.

*Carboline* – химической поглотитель. Не содержит KOH, его получают по традиционной технологии смешения гидроксида кальция с небольшим количеством гидроксида натрия, применяется в системах очистки воздуха, в частности, для анестезии. Он фасуется в прозрачные пластиковые картриджи (рис. 5). Масса картриджа с поглотителем составляет 1350 г.



Рис. 5. Картридж с поглотителем CO<sub>2</sub> *Carboline*

*Sodasorb* (рис. 6) специально разработан для использования в дыхательных аппаратах различного типа. В течение многих десятилетий применяется в медицинской практике Англии, Таиланда, Бразилии, Франции и других стран мира.

*Sodasorb LF* – адсорбент, специально разработанный для предотвращения разложения анестезирующих газов в системах закрытого и полузакрытого типа. *Sodasorb LF* – самый эффективный адсорбент CO<sub>2</sub> из серии *Sodasorb* при любых скоростях потока газа, проходящего через него. Продукт серовато-белого цвета имеет следующий фракционный состав: менее 4,8 мм – ниже 7 %; менее 85 % – в диапазоне 2,4...3,4 мм; 1,7 мм – менее 1 %, влажность 12...19 %.

*Sodasorb HP4-8Mesh*, *Sodasorb HP6-12Mesh* – поглотители, предназначенные для аппаратов, применяемых под водой (ребризеры, субмарины).

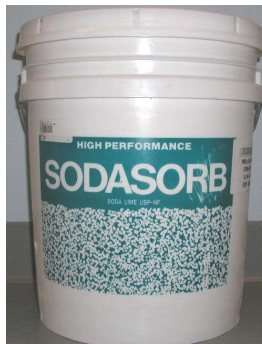


Рис. 6. Упаковка с поглотителем *Sodasorb*

*Sodasorb HP* изготавливается с разным содержанием влаги: низким – 0...7,0 % для адсорбции кислых газов в промышленности и высоким – 14...19 % для использования в дыхательных аппаратах различного типа, в частности, для подводного плавания в аквалангах, гипербарических камерах и др. Для ряда областей поглотитель выпускается различного размера гранул 4...8 мм, 6...12 мм и др.

*Spherasorb* – известковый препарат, разработанный специально для использования в медицинском оборудовании, продукт с пониженным риском взаимодействия с летучими компонентами обезболивающих препаратов, прошел клинические и технические испытания в России, имеет регистрационное удостоверение Минздрава РФ и сертификат соответствия Госстандарта РФ.

Во Франции под маркой *Le Drum* хемосорбенты *Spherasorb*, *IntersorbPlus*, *LoFloSorb* поставляются в картриджах, масса поглотителя 1 кг (рис. 7).

*Sofnolime* – хемосорбент для применения в медицине, аппаратах подводного плавания и других областях, отвечает качеству Европейского стандарта EN 4600.

В 2001 г. в отделении анестезиологии – реанимации Научно-исследовательского института трансплантологии и искусственных органов Минздрава РФ проходили сравнительные клинические испытания гранулированных адсорбентов *Sofholime* фирмы *Molecular Products* (Великобритания) и *Spherasorb* фирмы *Intersurgical* (Великобритания).

Целью испытаний являлась сравнительная оценка эксплуатационных характеристик указанных сорбентов для выяснения реальной рентабельности их применения в процессе проведения ингаляционной



Рис. 7. Картридж *Le Drum* с известковым поглотителем для аппаратов анестезии

анестезии с рециркуляцией газонаркотической смеси по методике «низких потоков».

Гранулы *Sofnolime* имеют размер 2,5...5 мм, *Spherasorb* – 3...4 мм. Адсорбенты использовали во время общей ингаляционной анестезии с помощью одного и того же наркозно-дыхательного аппарата фирмы *Ohmeda*. Адсорбенты засыпали в двойной адсорбер наркозно-дыхательного аппарата из расчета 1000 г/емкость (общая масса 2 кг). Скорость газовоздушной смеси 1...6 л/мин. Критерием завершения работы хемосорбента являлось увеличение содержания CO<sub>2</sub> во вдыхаемой смеси до 0,2 %.

При анализе продолжительности эффективной работы в реальных клинических условиях установлено, что в условиях низкотоковой ингаляционной анестезии эффективность адсорбента *Sofnolime*, в среднем, на 24 % выше, чем у адсорбента *Spherasorb*. Однако нельзя однозначно дать ответ на вопрос, сколько часов может работать известковый поглотитель. Срок работы зависит от многих факторов, включая скорость газового потока, уровень метаболизма, конструкции дыхательного контура и т.п. В среднем, 1 кг известкового поглотителя *Sofnolime* работает примерно 24 ч со средним пациентом (200 см<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/мин, возвратное дыхание примерно 50 %).

*Sofnolime* прошел клинические и технические испытания в России, имеет регистрационное удостоверение Министерства Здравоохранения РФ и сертификат соответствия Госстандарта РФ.

*Intersorb Plus* – традиционный хемосорбент для медицины, отвечает требованиям фармакопии США.

*LoFloSorb* (Intersurgical Ltd.) – не содержит щелочей, разработан специально для клинического использования, особенно при низких и минимальных потоках газа. Содержит устойчивый краситель, исключает риск взаимодействия с летучими анестетическими веществами.

Фирмой *Draegerwerk* (Германия) разработаны хемосорбенты различных марок: *Draegersorb400*, *Draegersorb500*, *Draegersorb800*, *Draegersorb800Plus* и др. Поглотители *Draegersorb400* и *Draegersorb500* предназначены для аппаратов с переснаряжаемыми патронами, в том числе и водолазных. *Draegersorb400* – известковый хемосорбент в форме таблеток специального назначения, предназначен для установок регенерации воздуха в убежищах или подводных лодках. *Draegersorb800* и *DraegerSorb®800Plus* применяются, в основном, в анестезиологии. Состав *DraegerSorb®800Plus* был далее улучшен за счет исключения из состава КОН. Это позволило значительно снизить содержание продуктов разложения анестетиков в дыхательной смеси.

В обычном поглотителе, помещенном в адсорбер, очень быстро образуются каналы, по которым проходит значительный объем газа. В результате часть известкового поглотителя не вступает в контакт с

газовой смесью и не поглощает  $\text{CO}_2$ . Благодаря полусферической форме гранул *DraegerSorb® 800 Plus* не происходит образование каналов, газ распределяется равномерно по всему объему адсорбера, обеспечивая более эффективное поглощение углекислоты и полное использование хемосорбента, благодаря чему поглотительная способность продукта значительно выше *Draegersorb800*.

Полусферические гранулы *DraegerSorb®800Plus* отличаются повышенной прочностью и устойчивостью к механическим воздействиям, что препятствует их разрушению и образованию пыли. Наличие в композиции цветного индикатора, меняющего окраску в зависимости от pH среды, дает возможность визуально оценить степень истощения хемосорбента. Изменение окраски гранулированного продукта с белой на фиолетовую сигнализирует о необходимости замены адсорбента (рис. 8). Хемосорбент марки *DraegerSorb®800Plus* содержит: 81 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; 3 %  $\text{NaOH}$ ; 16 %  $\text{H}_2\text{O}$ , цветной индикатор.

*Amsorb* (*Armstrong Medical Ltd.*, Колрейн, Северная Ирландия) поглотитель был запланирован для введения на американский рынок в 2000 г., но не для широкого распространения.

*AmsorbPlus* – поглотитель диоксида углерода нового поколения не содержит щелочей, не разлагает поступающие анестетические газы, следовательно, не угрожает образованию  $\text{CO}$ , формальдегида или Compound A в дыхательной системе, разработан специально для использования в аппаратах для анестезии. Основной компонент –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с небольшими добавками, которые поддерживают скорость и емкость поглощения. Его свойства были улучшены по поглотительной способности к  $\text{CO}_2$ , интенсивности и однородности индикатора по сравнению с *Amsorb*.



**DraegerSorb®800Plus**



**Draegersorb® Free**



**Free Draegersorb® – CLIC**

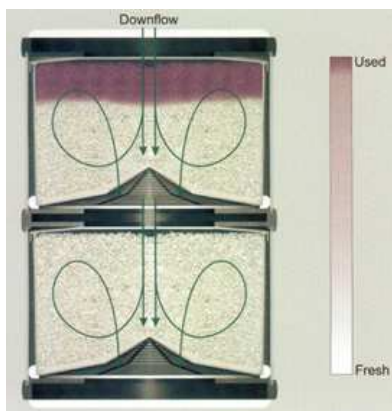
**Рис. 8. Картриджи с известковым поглотителем фирмы *Draegerwerk* (Германия) для аппаратов анестезии**

Химический состав остался прежним, но увеличения поглощающей способности добились за счет изменения технологии. Поставляется поглотитель в различных упаковках и готовых картриджах (рис. 9).

Существенными недостатками известных химических гранулированных поглотителей являются: низкая прочность и, как следствие, пыление и разрушение поглотителя в процессе эксплуатации, что приводит к снижению сорбционной емкости по диоксиду углерода ниже теоретически возможной величины. Технологический процесс в течение многих лет остается неизменным и отличается высокой трудоемкостью, наличием большого количества отходов, требующих дополнительных технологических операций по утилизации и т.д.



а)



б)

**Рис. 9. Адсорбент CO<sub>2</sub> AmsorbPlus:**

*а* – в упаковке; *б* – картридж с поглотителем AmsorbPlus и схема распределения потоков поступающего газа

Поэтому основными критериями совершенствования химических поглотителей  $\text{CO}_2$  на основе гидроксида кальция являются улучшение эксплуатационных показателей их качества, таких как:

- физиолого-гигиенические и эргономические (снижение массы и габаритов, снижение сопротивления слоя сорбента потоку воздуха, повышение сорбционной емкости при различных температурах и давлениях, пористости, прочности, удобства использования, наличие цветовой индикации и др.);

- эксплуатационные (увеличение сроков хранения и эксплуатации, повышение устойчивости к механическим, климатическим и другим воздействиям, снижение затрат на эксплуатацию, повышение надежности).

Однако тенденции развития в этой области мало заметны, поскольку в течение многих лет состав и технология изготовления поглотителей многих фирм оставались практически неизменными, так за период с 1942 по 2011 гг. опубликовано около 50 патентов по разработке составов и способов получения хемосорбента. Следует отметить, что примерно в течение 20 лет изобретательская деятельность по созданию известкового хемосорбента была на низком уровне, так в период с 1942 по 1953 гг. фирмами *MSA* (США), *Draegerwerk A.G.* (Германия) было опубликовано по 2-3 изобретения в год, за 1961 – 1983 гг. – 7, 1984 – 2011 гг. – около 30. В течение 30 лет (1952 – 1982 гг.) всего опубликовано 7 патентов. Из чего следует, что зарубежные фирмы-разработчики в течение почти 30 лет (1953 – 1982 гг.) практически не создавали новых составов при неизменной традиционной технологии получения гранулированного поглотителя.

За период с 1942 по 2011 гг. прослеживается следующая тенденция развития в области создания известкового химического поглотителя  $\text{CO}_2$ . Так, до 1977 г. известковый поглотитель производился по традиционной технологии: смешение компонентов до пастообразного состояния, формование, сушка, увлажнение, а улучшение технических показателей стремились добиться путем введения в пасту гидроксида кальция различных химических добавок: влагоудерживающих (гексагидраты хлорида кальция или магния, октагидрат гидроксида бария или стронция, органические вещества, например, глицерол и др.), прочностных – соли карбоксиметилцеллюлозы, гексаметафосфат натрия, гексаметафосфат калия, ортофосфат натрия, ортофосфат калия, перманганат щелочного металла, хромовая, ванадиевая кислоты и др.



Попытки применения новых технологических приемов были предприняты в 1986 г. в Японии посредством введения полимерной добавки (полиэтиленовой смолы) в порошок гидроксида кальция, что позволило получить поглотитель в форме шариков и листов [202]. В Великобритании в 1988 г., а в Германии в 1990 г. осуществлен способ получения поглотителя синтезом из растворов солей кальция и гидроксидов щелочных металлов [201, 210].

Имеются единичные сведения о получении хемосорбентов методом прессования порошков. Фирма *Wako Pure Chemical Industries Ltd* в 1991 г. получила поглотитель в форме таблеток, цилиндров, дисков и т.п. [211, 212].

Новое направление в технологии получения поглотителя с введением в состав полимерного связующего получило в Японии и далее в Великобритании, США. Результатом этих исследований является технология фирмы *Micropore Inc.* (США) по производству хемосорбента марки *ExtendAir* [213].

Разработка нового химического поглотителя в форме эластичного листового материала является перспективной, хотя идет крайне медленно примерно в течение последних 20 лет. По всей видимости, это связано с необходимостью изготовления нового оборудования для его производства и аппаратов для применения, что требует вложения значительных средств.

Достоинствами хемосорбента в виде гибкого материала являются: организованная газопроницаемость (порообразование), высокая механическая прочность (поглотитель не пылит), удобство переснаряжения и др.

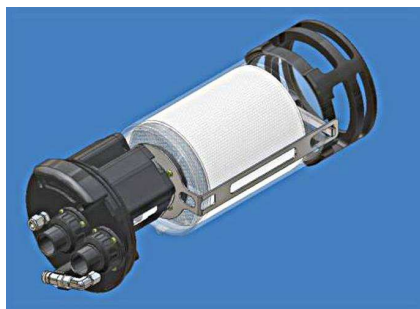
Введение полимерной добавки позволяет получать листовый микропористый материал различной толщины и ширины, его химический состав не отличается от традиционного известкового поглотителя в форме гранул.

Существенное увеличение госфинансирования фирмы *Micropore Inc.* (США), начиная с 2008 г., способствовало быстрым темпам развития технологии получения листового хемосорбента *ExtendAir*, проведению испытаний в различных областях использования и разработке серии аппаратов, предназначенных для применения картриджей, снаряженных рулонным материалом.

Некоторые аппараты на новом рулонном известковом поглотителе  $\text{CO}_2$  *ExtendAir* и картриджи с хемосорбентом представлены на рис. 10. Картриджи сделаны из прозрачного полиэтилена, пружинная система удерживает поглотитель в аппарате (рис. 10).



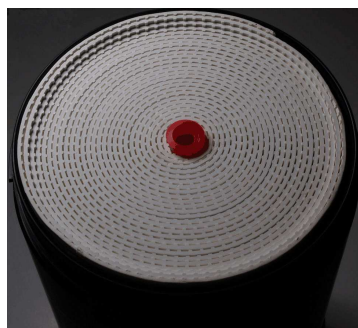
**Megalodon (компания  
VRTechnology, Англия)  
Innerspace Systems (США)**



**Картридж с поглотителем  
ExtendAir фирмы  
Micropore Inc. (США)**



**Dive Rite O2ptima (Англия)**



**Картридж Micropore's ExtendAir  
(США)**

**Рис. 10. Аппараты, разработанные для применения рулонного материала и картриджи с хемосорбентом ExtendAir фирмы Micropore Inc. (США)**



**Apocalypse Type IV iCC  
(Великобритания)**



**Картридж Micropore's  
ExtendAir (США)**



**Titan CCR (Великобритания)**



**Картридж Micropore's  
ExtendAir (США)**

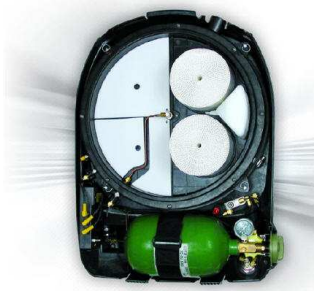
**Рис. 10. Продолжение**



**Divex Launching New Shadow Enforcer (Великобритания) с патроном ExtendAir (США, 2011 г.)**



**Рулонный хемосорбент ExtendAir, установленный в патроне**



**Рибризер 4-часового действия BioPak 240 (фирма Biomarine) с картриджами ExtendAir**



**Картриджи для аппарата анестезии с гранулированным продуктом и рулонным хемосорбентом ExtendAir фирмы Micropore Inc. (США) для аппарата BioPak 240**

**Рис. 10. Окончание**

На рисунке 10 представлен аппарат Divex Launching New Shadow Enforcer с патроном ExtendAir®, последняя разработка 2011 г. Аппарат предназначен для погружения на глубину до 24 м. Стоимость картриджа ExtendAir® массой 1,8 кг составляет около 30 долларов.

По разработанной ExtendAir-технологии изготавливаются картриджи с хемосорбентом на основе гидроксидов кальция и лития. В 2010–2011 гг. зарегистрированы несколько торговых марок для различных областей назначения: картридж марки *The Solid Choice* с хемосорбентом *ExtendAir* предназначен для использования в индивидуальных дыхательных аппаратах для шахтеров, пожарных, дайвинга и др.; марки *PowerCube* и *EAC* – для систем жизнеобеспечения в замкнутых объемах, убежищах, на подлодках; марки *Eclipse* – в аппаратах для анестезии [214 – 219].

Полученная информация из опубликованных научных источников (статей, материалов конференций, патентов и др.) свидетельствует о высокой конкуренции на мировом рынке фирм, производящих известковые хемосорбенты CO<sub>2</sub>, поскольку традиционный способ получения гранулированного известкового поглотителя CO<sub>2</sub> остается и развивается наряду с новыми технологиями.

## 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗВЕСТКОВЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ

---

---

В настоящем разделе рассмотрены известные на сегодня способы получения известковых химических поглотителей и составы, определяющие основные технические характеристики хемосорбентов (сорбционная емкость, газопроницаемость, прочность и др.).

### 2.1. ФОРМОВАНИЕ ГРАНУЛ (ТРАДИЦИОННЫЙ СПОСОБ)

Химические поглотители на основе гидроксида кальция, описанные в главе 1, в основном производятся в форме гранул. Традиционная технология включает несколько стадий:

- приготовление пасты путем гашения оксида кальция  $\text{CaO}$  водой или использование порошка гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;
- внесение добавок;
- формование пасты;
- сушка;
- дробление, получение гранул;
- отделение гранул на сите (рассев);
- увлажнение гранул.

Поглотитель может быть получен также в форме полусфер или таблеток.

В некоторых процессах стадия гашения извести исключена за счет использования готового порошка гидроксида кальция либо гашение осуществляют не водой, а щелочным раствором. Например, фирмой *Draegerwerk A.G.* (Германия) разработан способ получения химического поглотителя, в котором известь гасят разбавленным щелочным раствором (содержание щелочи в готовом продукте 2 %) двух-трехкратным избытком воды, после чего полученную массу формуют в гранулы, сушат в вакууме при температуре 50...70 °С, затем их орошают водой до содержания влаги 18 % [220].

По способу [221] обожженную известь гасят водным раствором модифицирующего агента из ряда: хлорид аммония, уксусная кислота, нашатырный спирт, хлорид кальция. Обработанную массу перемешивают до получения однородного пастообразного состояния, гранулируют, сушат сухим паром и пропитывают водным раствором полиакриламида, а по способу [222] в процессе получения хемосорбента исключена стадия сушки, при этом к гидроксиду кальция добавляют 30 % воды, перемешивают и гранулируют смесь. Избыток влаги удаляют, добавляя к гранулам такое же по массе количество порошка ок-

сида кальция. В результате химической реакции между влагой, содержащейся в гранулах, и оксидом кальция смесь становится сухой, ее просеивают и отделяют гранулы. С целью получения продукта стабильного качества, например, в процессе гашения извести воду подают непрерывно, меняя скорость подачи для различных периодов гашения, и вода равномерно распределяется по всей поверхности. Активирующие добавки могут быть введены как в процессе гашения, так и после его завершения. При получении продукта таким способом процент брака не превышает 5 % [222].

Фирмой *Draegerwerk A.G.* (Германия) разработан процесс, в котором гашение, прессование и сушка осуществляются непрерывно с получением хемосорбента в виде полусфер диаметром 4 мм [223]. Технологическая схема представлена на рис. 11.

Процесс осуществляется следующим образом. Тонко размолотую известь 1 и воду постоянно подают в дозатор 2, транспортируют в зону гашения 3 и зону перемешивания через отверстия 4 и 5, одновременно и непрерывно дозируют воду и добавляют в секцию 3, затем при помощи винта подают в секцию 6, где компоненты смешиваются. Температуру в зоне реакции поддерживают не ниже 60 °С и не выше 80 °С при помощи устройств 7 и 8. В процессе смешения замеряют электропроводность смеси через отвод 9. Дополнительные компоненты вводят в состав (секция 6) через отверстие 10. Контроль процесса смешивания осуществляют через отвод 11.

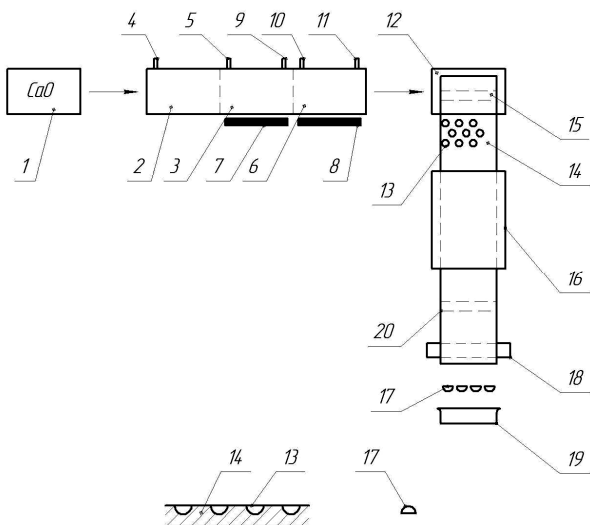


Рис. 11. Технологическая схема получения хемосорбента в виде полусфер

Образующуюся тестообразную массу с помощью специального приспособления 12 втирают в углубления вращающейся конвейерной ленты 13, которая непрерывно проходит через зону сушки 16. Сухой продукт в виде полусфер 17 удаляется с конвейерной ленты 13 и генератором 18, смежным с поясом 14, подается в контейнер 19. Конвейерная лента 13 после выгрузки продукта очищается щеткой 20. Поглотитель в форме полусфер имеет, по данным авторов изобретения [223], высокую прочность и пористость, его сорбционная емкость повышается на 30 % при увеличении выхода готового продукта и снижении трудозатрат.

В другом способе измельченный оксид кальция СаО гидратируют и добавляют NaOH [224]. Полученную массу подсушивают до влажности ниже 40 % и пластифицируют при 30 °С, после чего выдерживают более 10 ч при комнатной температуре. Формуют гранулы при минимальном сжатии 1500 кПа и температуре 50 °С, затем сушат до влажности примерно 2 % и вновь увлажняют водой до 10...20 %. Перед формованием гранул к массе добавляют 10 % измельченного СаО или к гидроксиду (оксиду) кальция, в процессе его приготовления, добавляют гидроксид (оксид) магния.

В целях повышения динамической активности и увеличения скорости поглощения СО<sub>2</sub> предлагается введение в состав поглотителя гидроксида лития в количестве 20...30 % и солей лития (хлорида, карбоната) в количестве 1...5 % [198]. Поглотитель еще может содержать в качестве добавок едкие щелочи или минеральные соли [194].

В анестезиологии используется хемосорбент в форме таблеток диаметром 1...15 мм или гранул со средним размером частиц 1...15 мм, содержащий безводный гидроксид лития и/или безводный пероксид лития, гидроксид щелочноземельного металла, в частности гидроксид кальция, и/или инертное вспомогательное вещество, например силикагель [225].

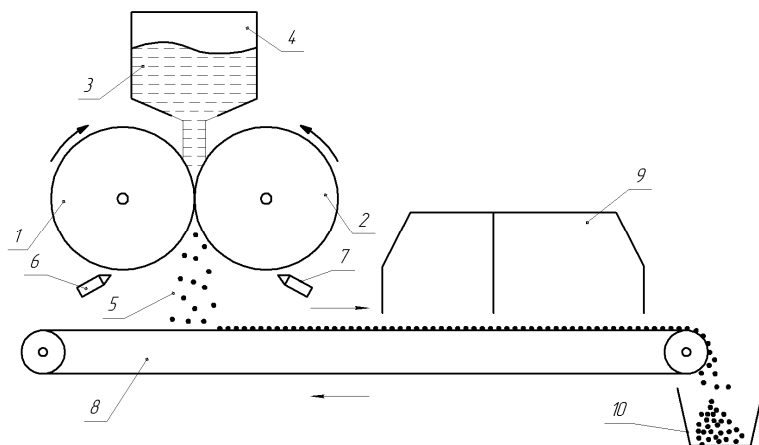
Для этих же целей в состав хемосорбента входят: гидроксид кальция 83...99 %, вода – 5...25 %, реологический модификатор (фосфорная кислота и ее соли) – 0,05...5,0 %, гидроксиды калия и/или натрия – 0,01...6 %, индикатор 0,01...0,5 % [226].

Известковый поглотитель для анестезии марки *Amsorb* содержит гидроксид кальция как основной компонент, небольшое количество гидроксида натрия и/или калия, воду и алюмосиликат натрия (цеолит), индикатор в количестве 0,01...0,1 % [227]. Смешивают требуемые количества гидроксида кальция, алюмосиликата натрия и индикатора (все компоненты в форме порошка) до образования гомогенной порошкообразной массы. Готовят щелочной раствор путем растворения требуемого количества гидроксида натрия и/или калия в воде. Щелочной раствор добавляют к порошкообразной массе до образования пас-



ты. Пасту выдерживают в течение 20...60 мин для образования необходимой консистенции, после чего осуществляют формование пасты на специальном оборудовании для получения сферических гранул размером от 3 до 4,5 мм (рис. 12). Гранулы подвергают сушке в две стадии: при температуре 100 и 140 °С. Конечный продукт содержит менее 1 % воды. Для повышения химической активности влажность конечного продукта доводят до 13...19 %.

Введение в состав поглотителя 38...42 % гидроксида лития, по мнению авторов [228], приводит к увеличению его динамической активности до 600 г/кг. Адсорбент  $\text{CO}_2$  содержит 75...85 % гидроксида металла IA, ПА группы или их смеси, 15...20 % воды и 3...5 % добавки (KOH, NaOH,  $\text{CaCl}_2$  или их смеси). При получении адсорбента к гидроксиду кальция, взятому в количестве 75...85 %, прибавляют 60...70 % воды, тщательно перемешивают до получения однородной пасты, формируют экструзией и сушат до полного удаления воды при 140 °С в течение 12 ч, размалывают, рассеивают, получают гранулы диаметром 2,4...4 мм и распыляют на гранулы раствор, содержащий 15...20 % воды, 2...3 % гидроксида натрия, 1...2 % гидроксида калия, 0,1...1 % хлорида кальция. После ровного покрытия гранул раствором их выдерживают в герметично закрытом аппарате при 4...20 °С в течение 2 суток и получают адсорбент, содержащий 16,7 % воды, 2,7 % гидроксида натрия, 1,4 % гидроксида калия, 0,1 % хлорида кальция и гидроксида кальция 79,1 %.



**Рис. 12. Устройство для получения сферических гранул хемосорбента:**

1, 2 – вальцы, профилированные полусферическими раковинами; 3 – паста;

4 – загрузочная воронка; 5 – сферические гранулы; 6, 7 – ножи;

8 – конвейерная лента; 9 – печь; 10 – емкость

В состав поглотителя дополнительно входят соли (хлориды или нитраты) и/или оксиды тяжелых металлов, в качестве которых могут быть использованы медь, цинк, железо, марганец, либо в шихту вводят до 1 % оксида кремния и небольшое количество других примесей [197, 199]. При изготовлении адсорбента все компоненты перемешивают до образования пасты, формуют гранулы диаметром 4...5 мм. Далее гранулы сушат до содержания влаги 16 %.

В некоторых способах для повышения прочности и влагоудерживающей способности к гидроксиду (оксиду) добавляют растворимые соли магния (хлорид или сульфат магния) [195] или октагидрат гидроксида бария (стронция) в количестве 18,5...27,5 % [196]. Для этих же целей, например, вводят хлорид кальция и/или магния 0,1...5 %, отверждающий агент (алюмосиликат) 0,1...5 %, не образующий пленку связующий агент (производные целлюлозы) 0,1...5 % [197].

Известковый хемосорбент диоксида углерода для анестезиологии в качестве влагоудерживающей добавки содержит, например, гексагидраты хлорида кальция или магния, органические вещества, в частности глицерол, в качестве связующего используют, преимущественно, полугидрат сульфата кальция. Кроме того, адсорбент содержит компонент, выделяющий водород (порошок металлического алюминия) для создания пористости формованного материала [229, 230]. В состав поглотителя может быть введена модифицирующая добавка – хлорид лития, которая также способствует сохранению влажности поглотителя. Состав поглотителя, %: гидроксид кальция – 83,0...78,0; гидроксид натрия – 0,1...3,7; хлорид лития – 3,7...0,1; вода 13,2...18,2 [231].

Для увеличения механической прочности известкового поглотителя в патентах [232 – 234] смешивали известь с влажностью 5...19 % с 0,8...1,5 % низкомолекулярной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы или с 1,5...3 % высокомолекулярной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с последующей выдержкой до затвердевания массы и дроблением. Кроме того, для снижения пыления гранул рассматривалась возможность использования растворов поверхностно-активных веществ, органических полимеров, солей хлорида лития и бромида лития, однако, эти компоненты в то же время отрицательно влияют на хемосорбционные свойства поглотителя.

Упрочнение гранул достигается также путем смешения адсорбента на основе оксидов или гидроксидов металлов, например натрия, лития, кальция, бария, с мелкодисперсными неорганическими негигроскопическими частицами, например, диоксида титана, оксидов цинка, никеля, олова, марганца, кобальта, свинца, железа, хрома, предпочтительно, оксидов титана и цинка. По способу [207] перед формованием в пасту вводят соль щелочного металла, в качестве которой могут быть использованы: гексаметафосфат натрия (калия), ортофосфат на-

трия (калия), перманганат щелочного металла, а также хромовая и ванадиевая кислоты.

Известны приемы повышения механической прочности поглотителя путем дополнительной обработки гранул поглотителя водяным паром под давлением, обработкой формованного гидроксида кальция водным раствором карбоната щелочного металла. На стадии формования или после сушки в адсорбент вводят модифицирующий агент, в качестве которого используют 3...10 % карбоната калия. Конечный состав хемосорбента (%): карбонат калия 3...10, вода 10...17, гидроксид кальция – остальное [235], или добавляют в состав поглотителя хлорид кальция [236]. Состав поглотителя: 70...80 % гидроксида кальция, 5...10 % хлорида кальция, 16...20 % воды.

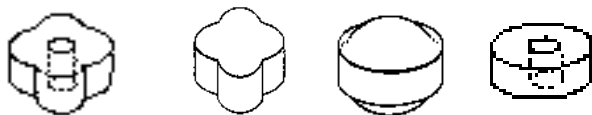
Пути повышения активности известкового поглотителя к диоксиду углерода изучены на стадии смешения или увлажнения при введении в его состав добавок (буферных растворов, органических кислот, их солей, а также некоторых других веществ), влияющих на рН поверхностного раствора хемпоглотителя и способствующих переводу механизма поглощения  $\text{CO}_2$  на гидрокарбонатный маршрут [237 – 244]. Отмечено, что максимальное повышение активности модифицированного хемосорбента соответствует величине рН используемых растворов в интервале 7...10 и это полностью согласуется с теми значениями рН, при которых образуется максимальное количество гидрокарбонат-ионов. Применение модификаторов позволяет получить, по мнению авторов [242], почти двукратное увеличение времени защитного действия поглотителя в составе средств индивидуальной защиты органов дыхания пользователя, при этом наблюдается снижение температуры газовой среды на вдохе до 10 %.

Для определения отработки известкового поглотителя в процессе эксплуатации в его состав вводят индикаторы, изменяющие свою окраску в зависимости от рН среды. В качестве индикаторов могут быть использованы титановый желтый, анилиновый красный или синь Пуарье, метил-фиолетовый и др. [193, 245].

## 2.2. ПРЕССОВАНИЕ ПОРОШКОВ

Имеются единичные сведения о получении натронной извести методом прессования порошков [211]. Фирма *Wako Pure Chemical Industries Ltd.* в 1991 г. получила поглотитель в форме таблеток, цилиндров, дисков и т.п. (рис. 13) при давлении прессования 200...1300 кг/см<sup>2</sup>.

Для повышения прочности к истиранию в состав адсорбента добавляют гидроксид щелочного металла (лития, калия, натрия). Формованный продукт импрегнируют водным раствором хлорида кальция, хлорида натрия и индикатора отработки [212].



**Рис. 13. Формы таблеток хемосорбента**

Дальнейшего развития этот способ не получил, возможно потому, что сухие смеси с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  очень плохо формуются, требуется большое давление прессования, высока адгезия порошка гашеной извести к металлу, вследствие чего происходит налипание химического вещества на стенки пресс-формы. Способ трудоемкий с невысоким выходом готовой продукции.

### **2.3. СИНТЕЗ ИЗ РАСТВОРОВ**

Известковый хемосорбент диоксида углерода успешно может быть получен из растворов. Процесс включает несколько стадий: приготовление водной суспензии гидроксида кальция и геля неорганического материала путем осаждения гидроксида кальция из водного раствора соли кальция (хлорид или нитрат кальция) добавлением водного раствора гидроксида щелочного металла (натрия или калия). Осаждение осуществляют в присутствии неорганического геля, в частности, раствора силиката натрия. Гидроксид кальция отделяют от суспензии, например, фильтрованием, центрифугированием или декантацией. Полученный твердый гидроксид кальция промывают водой и подвергают автоклавной обработке при температуре  $40 \dots 200$  °С и давлении выше атмосферного, после чего доводят содержание влаги в конечном продукте до примерно 21 %. Далее продукт формуется в гранулы или таблетки обычным способом [201, 210].

Такой способ позволяет регулировать технические характеристики хемосорбента за счет изменения условий проведения синтеза, в частности, температуры раствора при осаждении гидроксида кальция, концентрации исходных компонентов и др.

Сведения о промышленном использовании этого способа отсутствуют, поскольку он является более сложным, трудоемким, дорогим с невысоким выходом целевого хемосорбента кислых газов.

### **2.4. НАНЕСЕНИЕ НА МАТРИЦУ**

Известны способы получения хемосорбента путем нанесения его на эластичный пористый материал. В качестве матрицы может быть войлок из хлопковых волокон, фильтровальная бумага, тканые или нетканые материалы, синтетические волокна. Поглотитель наносят в

виде пасты или гранул на матрицу, размещают между двумя слоями матрицы в форме сэндвича или обматывают нетканой тканью, имеющей воздухопроницаемость  $0,1 \text{ см}^3/\text{см}^2/\text{с}$  [246]. Респиратор [247], используемый при сильном пожаре или смоге, содержит ворсовый материал, наполненный адсорбционными материалами, в качестве которых используют натронную известь, пылевидный активированный уголь, пылевидную медь или пылевидный диоксид марганца, либо одновременно два последних.

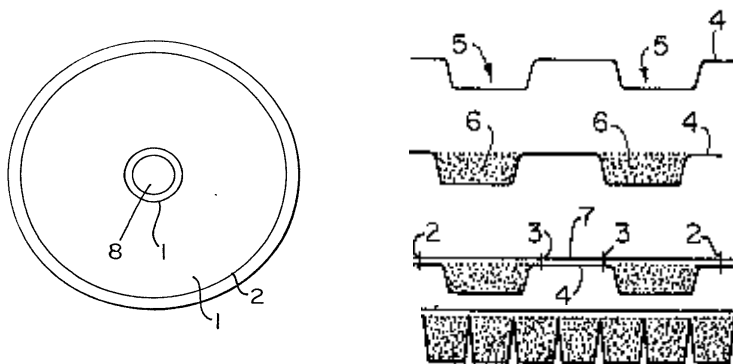
Адсорбционный материал осаждают на подложку из вспененного алюмосиликата кальция. Подложку с адсорбентом вводят в ворсовый материал [246 – 249] или осаждают на подложку из вспененного алюмосиликата кальция, затем подложку вводят в ворсовый материал [248].

## 2.5. ПОЛУЧЕНИЕ ХЕМОСОРБЕНТА В ФОРМЕ ЛИСТА

Фирмой *Sumitomo Bakelite K.K.* разработана нетрадиционная технология получения поглотителя на основе гидроксида кальция, обеспечивающая получение хемосорбента  $\text{CO}_2$  с высокой активностью и длительным сроком эксплуатации. В первом варианте поглотитель получают путем смешивания порошкообразной полиэтиленовой смолы и гашеной извести с последующим формованием полученной смеси при температуре  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , затем обрабатывают кипящей водой и сушат при температуре  $50\dots 80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Продукт формуют в виде шариков. Во втором варианте смесь термопластичной смолы и гашеной извести формуют в виде листа, который обрабатывают кипящей водой и перед сушкой с поверхности листа удаляют влагу. Например, смешивают 100 мас.ч. смолы и 50...200 мас.ч. гашеной извести, обработанной связывающим титановым агентом. Смесь формуют в лист, обрабатывают кипящей водой и после удаления влаги с поверхности лист нагревают до  $50\dots 80 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5...30 мин, после чего его растягивают в одно- или двухосевом направлении [203, 204].

Авторами [205] предложено устройство для адсорбции диоксида углерода (для подводных дыхательных аппаратов), содержащее адсорбент в виде ленты. Лентообразный сорбирующий материал сворачивают в виде цилиндра и устанавливают в зазор между внутренней и внешней стенками патрона. Такое выполнение адсорбента упрощает процедуру снаряжения патрона.

Фирмой *Sabre Safety Ltd.* (Великобритания) в 1987 г. предложена система удаления  $\text{CO}_2$  [251], которая включает фильтрующий картридж, выполненный из гибкого пористого листового материала, заполненный частицами адсорбента диоксида углерода, например, *Sodalime*, гидроксидом лития или надпероксидом калия (рис. 14).

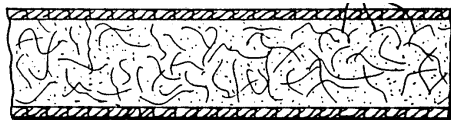


**Рис. 14. Фильтрующий картридж с хемосорбентом:**

1 – одноразовый фильтр-картридж (вид сверху); 2, 3 – перегородки; 4 – первый гибкий лист; 5 – канавка; 6 – адсорбент  $\text{CO}_2$ ; 7 – второй гибкий лист; 8 – шпилька для намотки

В качестве гибкого пористого листового материала может быть использована обычная фильтровальная бумага, стекловолно, пенопласт с открытыми порами или любой нетканый текстильный материал. Для изготовления картриджа адсорбент размещают между двумя листами гибкого пористого материала 4, 7, при этом в одном листе формируют канавки 5, которые заполняют адсорбентом 6, после чего листы сваривают в рулон и помещают в фильтрующий патрон.

В способе изготовления поглотителя диоксида углерода фирмой *Du Pont* (США) [252, 253] порошок хемосорбента предварительно гидратируют и набивают ячейки формованной сетки (например, из PTEF, Naltex. RTM, изготовленной «Delstar Technologies», толщина от 0,015 см до 0,5 см, ячейки от 200 мкм до 6,35 мм), затем ламинируют пористой мембраной, либо используют сухой порошок, а вместо сеток смешивают с волокнистым материалом. Смесь компонентов диспергируется в жидкость, в качестве которой используется любая жидкость, не растворяющая волокнистый материал и соответствующий гидроксид металла. В качестве такой жидкости могут использоваться алифатические и ароматические углеводородные растворители. Полученную дисперсию отливают в форму листа обычной техникой изготовления бумаги. На рис. 15 показан в разрезе лист хемосорбента.



**Рис. 15. Слоистая структура хемосорбента в форме листа (в разрезе)**

Альтернативно смесь волокнистого материала и гидроксида металла может гранулироваться. Гранулы могут включаться в структуру листа сухим способом. Например, гранулированный адсорбент распределяют между двумя листами проницаемой мембраны и осуществляют их соединение иглопробивным способом.

Фирмой *Micropore Inc.* (США) разработана и осваивается промышленностью технология производства химического поглотителя марки *ExtendAir* [213, 254], по которой к смеси порошка гидроксида металла, например, безводного гидроксида лития (или кальция) и полиэтилена добавляют смазочный материал (минеральное масло), механическую смесь экструдируют в форме листа. Методом каландрования на листе материала формируются выступы, благодаря чему лист приобретает ребристую форму, что обеспечивает создание необходимых каналов для потока газа (рис. 16) при эксплуатации поглотителя в ребризах соответствующей конструкции.

Лист может скручиваться в цилиндр или использоваться как панель в системах жизнеобеспечения [254]. Формованные каналы выполняют роль свободного пространства между слоями адсорбента, выполняя роль направляющих воздушного потока. Данная конфигурация создает пористую структуру между частицами, способствуя увеличению газопроницаемости хемосорбента по сравнению с гранулами.

Поглотитель имеет следующий примерный химический состав (в %): гидроксид лития (или кальция) 65,3; минеральное масло 33; полиэтилен 1,7. С целью удаления смазки из рулона, его насыщают гексаном, затем нагревают до 120 °С и высушивают в вакууме до полного удаления гексана, затем охлаждают до температуры окружающей среды и хранят в атмосфере свободной от CO<sub>2</sub>.

В России исследования по созданию химического поглотителя диоксида углерода в форме листа на основе гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов проводятся в ОАО «Корпорация «Росхимзащита» [255 – 273].

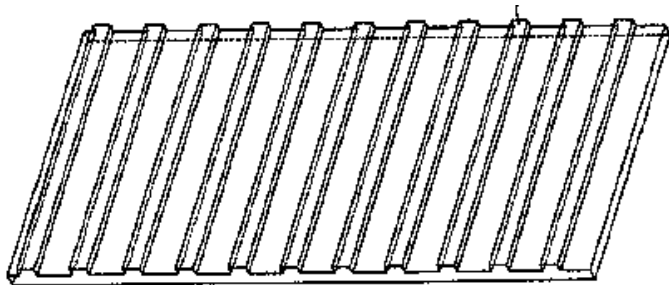


Рис. 16. Рельеф поверхности листового хемосорбента

С созданием новых технологий и производства широкого спектра современных волокнистых полимерных материалов с различными требуемыми характеристиками (физико-механическими, термическими, химическими и др. свойствами) появилась возможность разработки известкового химического адсорбента в форме листа без применения органических растворителей [255 – 273].

Разработаны несколько составов и способов получения известкового хемосорбента. Один из способов включает размещение активных к  $\text{CO}_2$  частиц гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов в пористом волокнистом материале, формирование поглотителя в виде листа и сушку, причем размещение адсорбционных частиц осуществляют путем нанесения водной дисперсии гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов в виде пасты или суспензии, не содержащей связующего, на слой тканого или нетканого волокнистого щелочестойкого материала с последующим нанесением поверх дисперсии второго слоя волокнистого щелочестойкого материала. Полученную композицию формируют путем прокатывания между вальками, затем сушат при  $100 \dots 140 \text{ }^\circ\text{C}$  до содержания остаточной влаги  $15 \dots 22 \%$  [255].

Использование гидроксидов в виде водной дисперсии, размещаемой между слоями волокнистого материала, обеспечивает при последующем формовании листа полное и равномерное заполнение пор волокнистого материала активным компонентом адсорбента (гидроксидом металла), что дает возможность создания равномерной толщины слоя листа адсорбента.

Волокнистый материал несет функцию армирующего компонента и обеспечивает структуру адсорбента с определенной механической прочностью. В качестве волокнистого материала (тканого или нетканого) могут быть использованы любые материалы, например, стеклобумага, стекломат, термостойкие негорючие материалы типа Nomex, Kevlar (фирмы Du Pont, США), Русар, Арселон (Россия) или любые другие щелочестойкие материалы с низкой удельной плотностью.

В качестве гидроксидов металлов могут быть использованы гидроксиды щелочных и/или щелочноземельных металлов (K, Na, Li, Mg) и другие, обладающие химической активностью к диоксиду углерода.

Следует отметить, что в отличие от способа получения гранулированных продуктов, где хемосорбент полностью высушивают, а затем вновь увлажняют, в способе по патенту [255] листовой материал частично дегидратируют до заданной остаточной влаги. Этот прием не ухудшает хемосорбционных свойств поглотителя, но обеспечивает его прочность. Хемосорбент получил название ХЭЛП-ИК (химический эластичный листовой поглотитель – известково-калиевый). Поглотитель диоксида углерода ХЭЛП-ИК выпускается по ТУ 2165-235-05807954–2008 «Хемосорбент ХЭЛП-ИК» и имеет санитарно-эпидеми-



ологическое заключение и Сертификат о типовом одобрении «Морского регистра РФ» № 10.00007.003.

Интерес представляют технологические приемы, где в состав поглотителя в небольших количествах вводят структуро- или волокнообразующие полимеры, что позволяет менять его морфологические свойства и получать хемосорбент от листа до волокна, создавая нетканые материалы с заданными хемосорбционными свойствами. Прежде всего, полимер-связующие должны быть химически и термически стойкими. Класс таких полимеров велик от алифатических к карбоциклическим, содержащим атомы фтора.

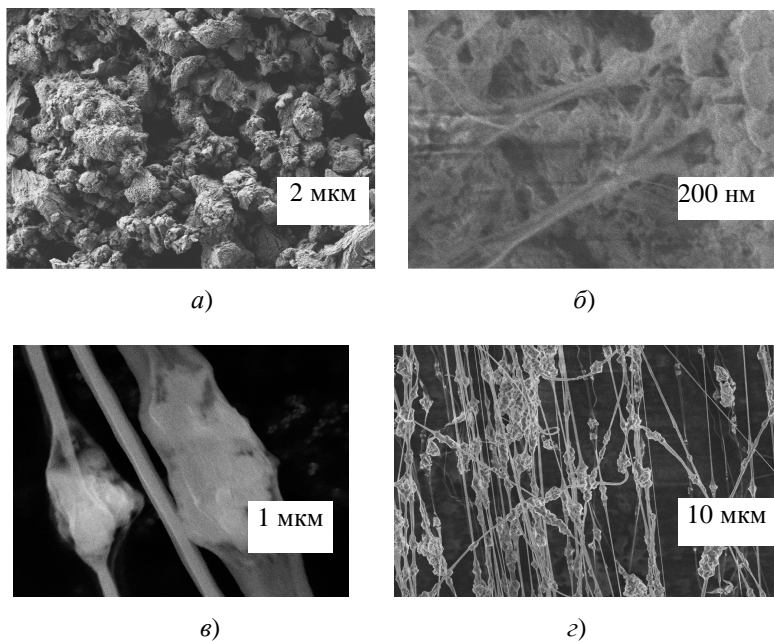
Из карбоциклических ароматических полимеров повышенной термостойкостью обладают полифенилены, простые и сложные полиэфиры, полисульфоксиды, полиамиды, полибензилены, полисилилены, полисульфиды, полиэфирэфиркетоны и политиоэфиркетоны, длительно сохраняющие прочность на воздухе при нагревании до 200 °С, а выбор гетероциклических полимеров поднимает этот предел до 300 °С и выше [274 – 277].

Для получения волокон, устойчивых к действию агрессивных сред в широком диапазоне температур, целесообразно применять фторполимеры, температура потери прочности которых достигает 310 °С. Этот класс полимеров может применяться в виде водной дисперсии или порошка с последующим добавлением в смесь соответствующего растворителя [278 – 280].

На рисунке 17, *a – z* представлены микроснимки полученных в лаборатории образцов хемосорбентов с различным содержанием полимер-связующего. Так, введение в состав добавки полимерного раствора или водной дисперсии порядка 2...3 % от массы гидроксида кальция частицы активного компонента «скрепляются» друг с другом и прочно удерживаются на матрице из спанбонда или стекловолкна (рис. 17, *a*). При увеличении в составе хемосорбента связующего до 6...10 % образуется «паутина» из полимера (рис. 17, *б*), которая обеспечивает высокопористую структуру, обволакивая частицы гидроксида кальция. В этом способе не требуется применение матрицы. На основе такой композиции хемосорбент может быть получен в виде листов или любой другой формы (блоки, пластины, ленты и др.). Содержание полимер-связующего более 10 % позволяет получать волокна с внедренными в них частицами хемосорбента, напоминающими «кокон» (рис. 17, *в*), а нитевидные волокна представляют собой бесконечные «бусы» (рис. 17, *z*).

Введение полимерного связующего упрочняет композицию и не препятствует доступу CO<sub>2</sub> из газовой фазы к активному компоненту.

Это направление привлекает исследователей тем, что открывается возможность получения хемосорбентов с новыми свойствами: эла-



**Рис. 17. СЭМ-изображение образцов хемосорбента с различным содержанием полимерного связующего:**  
*a* – 2...3 %; *б* – 6...10 %; *в* и *г* – более 10 %

стичность, прочность при воздействии механических нагрузок, исключение пыления, получение хемосорбента различной толщины (от нескольких микрон и более), различных геометрических форм или нетканых сорбирующих материалов с высокими показателями химической активности в системах очистки воздуха от избыточной концентрации кислых газов.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗВЕСТКОВЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ В ФОРМЕ ЛИСТА

В настоящей главе изложены результаты испытаний и исследований физико-химических свойств известковых хемосорбентов в форме листа марки ХЭЛП-ИК (химический эластичный листовый поглотитель-известково-калиевый), ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (Россия) и марки ExtendAir, Micropore Inc. (США).

Для оценки технических характеристик известковых поглотителей применяли различные методы химического и физико-химического анализа, а также испытательные стенды и установки, обеспечивающие различные параметры газовой среды ГВС (объемная доля диоксида углерода, температура, скорость ГВС, влажность и др.).

#### 3.1. ВНЕШНИЙ ВИД

Известковые хемосорбенты представляют собой гибкие листовые материалы белого или светло-серого цвета, которые могут изготавливаться в форме удобной для использования в средствах защиты индивидуального и коллективного типа (листы, полотна, шторы, рулоны, ленты и др.), из них можно вырезать пластины любой конфигурации и использовать в различных конструкциях, например, в виде блоков, составленных из отдельных элементов, пластин, шайб, колец и др. (рис. 18, 19).



*а)*



*б)*

**Рис. 18. Хемосорбент марки ХЭЛП-ИК:**

*а* – размещение картриджа в патроне Apocalypse; *б* – картридж-блок из пластин; *в* – листы хемосорбента с индикатором отработки и без (белый); *г* – картридж-блок из шайб



б)



з)

**Рис. 18. Окончание**



а)



б)



в)



з)

**Рис. 19. Хемосорбент марки ExtendAir:**

*а* – развернутый лист с нанесенными рибсами; *б* – увеличенное изображение торца поверхности рулона материала с организованными каналами; *в* – в форме рулона; *з* – размещение картриджа в патроне Arosalpurse

Хемосорбент ХЭЛП-ИК получают в виде листов различной длины, ширины и толщины с рельефным рисунком или гладкой поверхностью в зависимости от области назначения (рис. 18). Дополнительно

может быть нанесен индикатор отработки (рис. 18, *в*), который меняет свою окраску в процессе контакта с диоксидом углерода, но восстанавливается по истечении некоторого времени после испытания. Контрастный переход индикатора помогает исследователям при разработке конструкции аппарата оценить распределение газоздушных потоков в патроне и обеспечить их направление через хемосорбент.

Сформованные ребры (ребра) на листе хемосорбента ExtendAir создают каналы, через которые проходит поток дыхательного газа (рис. 19, *б*). Высота ребра составляет примерно 0,7 мм; ширина ребра – 1,5 мм, ширина канала – 2,1 мм; средняя толщина листа – 1,55 мм, благодаря чему сопротивление дыханию адсорбента можно точно контролировать путем изменения высоты ребрыс и расстояния между ними.

### 3.2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Известковый поглотитель ExtendAir имеет такой же химический состав, что и гранулы известных марок натронной извести, но дополнительно содержит полимерное связующее, например, в состав на основе гидроксида кальция (без учета влаги) входят:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – 85,0 %,  $\text{NaOH}$  – 3 %,  $\text{KOH}$  – 2 %, полиэтилен – 10 %, на основе гидроксида лития:  $\text{LiOH}$  – 92,0 %,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 3,0 %, полиэтилен – 5,0 % [214].

На рисунке 20, *а, б* представлены фотографии поверхностей известковых поглотителей, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки Neop фирмы Carl Zeiss (снимки сделаны в УИЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов).

На микроснимке исходного образца хемосорбента ExtendAir (рис. 20, *а*) отчетливо видно, что полимерная добавка, выступая в роли

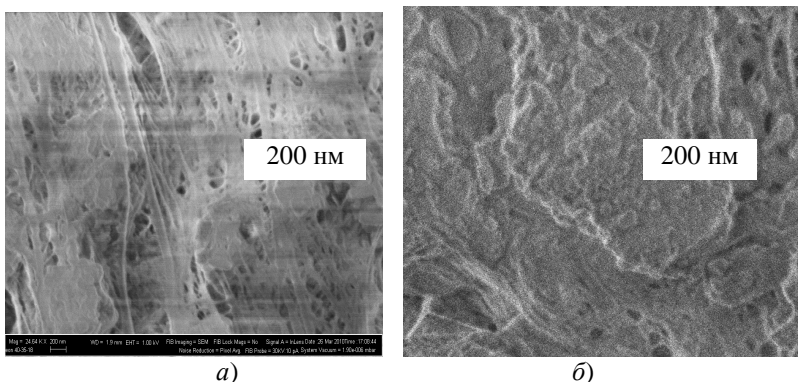


Рис. 20. СЭМ-изображение поверхности образца хемосорбента ExtendAir исходного (*а*) и после карбонизации (*б*)

связующего для частиц адсорбента на основе гидроксидов металлов (лития или кальция), прочно скрепляет их, при этом создавая пористую структуру, благодаря которой  $\text{CO}_2$  проникает в слой хемосорбента и вступает в реакцию с активными веществами.

На микрофотографии образца после реакции взаимодействия с диоксидом углерода видно, что поры практически закрыты продуктом реакции и поверхность образца покрыта плотным карбонатным слоем (рис. 20, б).

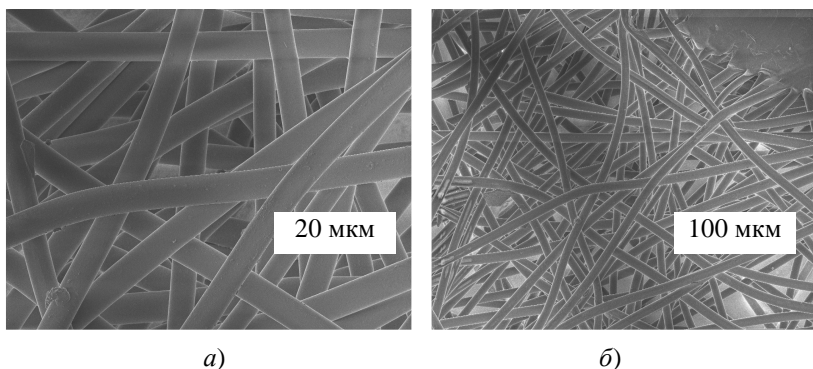
Основной химический состав ХЭЛП-ИК включает, %:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – 73...85;  $\text{KOH}$  – 2...10;  $\text{H}_2\text{O}$  – 17...21. Дополнительно в состав могут быть введены структуро- или волокнообразующие компоненты, которые обеспечивают эластичность и прочность листового материала без снижения хемосорбционных свойств.

Одной из целей разработки листового поглотителя  $\text{CO}_2$  являлось создание хемосорбента активного к диоксиду углерода в широком диапазоне температур, как при положительных, так и при отрицательных температурах вплоть до минус  $40^\circ\text{C}$ . Выпускаемый отечественной промышленностью гранулированный ХП-И, содержащий около 4 % гидроксида натрия, резко снижает свою активность при температурах ниже  $0^\circ\text{C}$ , и при более низких температурах реакция взаимодействия с  $\text{CO}_2$  не протекает вследствие вымораживания свободной воды. Этот недостаток относится и к ряду других составов известных зарубежных марок хемосорбентов, содержащих гидроксид натрия.

Бинарная система  $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$  образует кристаллогидраты при более низких температурах, чем система  $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  и, следовательно,  $\text{KOH}$  будет обеспечивать протекание реакции карбонизации при более низких температурах, чем гидроксид натрия [287]. При температурах около или ниже  $0^\circ\text{C}$  вязкость водного раствора натриевой щелочи значительно выше, чем калиевой.

Хемосорбент ХЭЛП-ИК по способу [255] получают в форме листа, используя подложку (матрицу) из различных нетканых материалов, например, стекловоломата или волокнистого полипропиленового материала спанбонд – это общее название нетканых материалов, изготовленных из термоскрепленных бесконечных волокон. Плотность материала варьируется от 13 до  $150 \text{ г/м}^2$ . Микрофотография поверхности спанбонда представлена на рис. 21.

Нетканый полимерный материал представляет собой систему хаотично переплетенных волокон толщиной 20...30 мкм, что обеспечивает его пористую структуру и благодаря чему он может выполнять функцию армирующего компонента в составах композиционных материалов. Листовой поглотитель ХЭЛП-ИК получают путем размещения пасты между двумя слоями волокнистого материала, прокатывают, затем дегидратируют [255].



**Рис. 21. СЭМ-изображение поверхности волокнистого нетканого материала спанбонд**

Пористая структура полимерной оболочки обеспечивает высокую газопроницаемость хемосорбента. Поскольку размер частиц гидроксида кальция соизмерим или больше размера пор спанбонда, слой хемосорбента, содержащий примерно 20 % влаги, находится между листами матрицы как в «сетке». При таком способе получения листовая поглотитель не осыпается, практически не пылит, легко гнется, сворачивается в рулон без деформаций. Микроснимки ХЭЛП-ИК не удалось получить, поскольку толщина листа поглотителя составляет примерно 2 мм, т.е. образец оптически непроницаем.

Для определения химического состав известковых хемосорбентов применяли известные в лабораторной практике методы.

Массовую долю гидроксида калия определяли по ГОСТ 24363, гидроксида натрия – по ГОСТ 2263–79, воды – по ГОСТ 14870–77; диоксида углерода – по ГОСТ 22688–77 газообъемным методом (экспресс-метод). Метод основан на измерении выделившегося диоксида углерода в результате воздействия соляной кислоты на карбонат кальция по реакции:



Массовую долю гидроксида кальция определяли косвенно путем трилонометрического титрования ионов  $\text{Ca}^{2+}$  с последующим пересчетом на гидроксид кальция.

Образцы ХЭЛП-ИК хорошо растворимы в растворе соляной кислоты, за исключением спанбонда, результаты химических анализов хорошо воспроизводились.

При химическом анализе образцов марки ExtendAir как исходных, так и карбонизованных, наблюдали большой разброс результатов анализа. Причина была установлена благодаря полученным СЭМ-изобра-

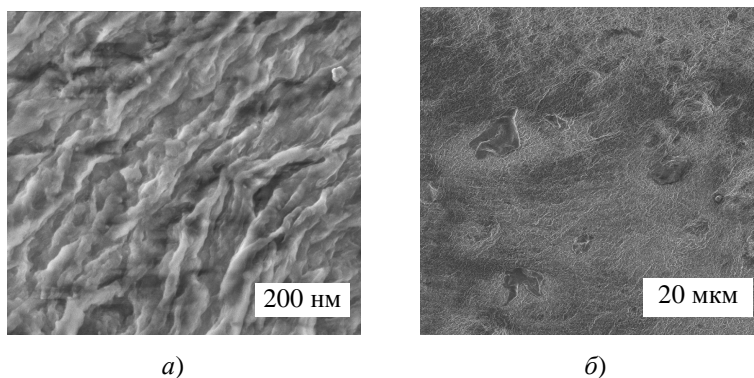
жениям образцов, предварительно выдержанных в течение длительного времени в растворе соляной кислоты. На микроснимках при различном увеличении (рис. 22, *a*, *б*) отчетливо видна плотная рельефная поверхность полимерного компонента образца, поры практически отсутствуют по сравнению с исходным образцом (рис. 20, *a*) и на отдельных участках при сканировании поверхности наблюдаются оставшиеся нерастворенными частицы гидроксида или карбоната кальция внутреннего слоя хемосорбента, плотно «упакованные» в полимерном связующем.

Для идентификации образца ExtendAir были применены такие методы количественного химического анализа, как: потенциометрический, трилометрический, пламенно-ионизационный, термогравиметрический и энергодисперсионный рентгеновский анализ (ЭДРА).

Установлено, что результаты анализа зависят от способа подготовки пробы: образец 1 измельчали; образец 2 разрезали на кусочки площадью 1...2 см<sup>2</sup>. В обоих случаях пробу обрабатывали раствором соляной кислоты (разбавление водой 1:1) при нагревании.

Теоретическое содержание ионов кальция и гидроксид-иона в гидроксиде кальция составляет 54,1 % и 45,9 % соответственно. В измельченной пробе (образец 1) доля кальция составляла 47,3 % или в пересчете на Ca(OH)<sub>2</sub> – 87,7 %. В образце 2 массовая доля кальция составляет 45,4 % или в пересчете на Ca(OH)<sub>2</sub> – 83,99 % (при условии длительного кипячения образца в соляной кислоте). Массовая доля гидроксид-иона в образцах 1 и 2 составляла 40,3 % и 38,59 % соответственно.

Из приведенных данных видно, что более высокие результаты получаются при измельчении пробы за счет лучшего растворения гидроксида кальция в соляной кислоте.



**Рис. 22. СЭМ-изображения текстуры полимерного компонента поглотителя ExtendAir после выдержки в растворе соляной кислоты**



Массовую долю гидроксид-иона (общая щелочность) определяли потенциометрическим методом титрованием водного раствора пробы раствором соляной кислоты с массовой долей 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Массовая доля гидроксид-иона в исследуемом образце составляла 3,77 %.

Массовую долю ионов калия и натрия определяли пламенно-фотометрическим методом. Массовая доля ионов калия в исследуемом образце составляет 1,05 % или в пересчете на КОН – 1,5 %. Массовая доля ионов натрия в исследуемом образце составляет 1,42 % или в пересчете на NaOH – 2,5 %.

Проведенный энергодисперсионный рентгеновский микроанализ поверхности ExtendAir в трех произвольно взятых участках размером 200 × 200 мкм дал результаты, представляемые в табл. 2.

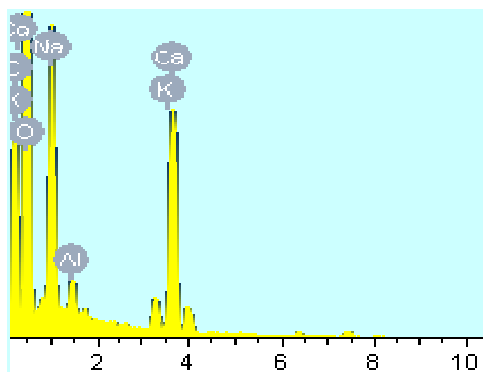
Из приведенных в табл. 2 значений следует, что соотношения атомных процентов углерода, кислорода и системы кальций-натрий (наличие Al можно рассматривать в качестве примеси) для рассмотренных произвольных участков поверхности, выбранных случайным образом, имеют приблизительно одинаковые значения: 1:5,4:1,5; 1:5,9:1,6; 1:5,3:1,5 (нормировка на атомный процент углерода), что указывает на однородность химического состава хемосорбента ExtendAir. Микроанализ подтверждает присутствие органического связующего и элементный состав отвечает заявленному химическому составу [214].

Вид рентгеновского энергодисперсионного спектра участка поверхности среза хемосорбента ExtendAir представлен на рис. 23 (интегральный сигнал с области ~ 100 × 100 мкм).

На основании полученных результатов можно заключить, что в пределах ошибки определения различными методами количественного состава образца ExtendAir основным компонентом является гидроксид кальция, массовая доля которого составляет, в среднем, около 85 %.

## 2. Содержание химических элементов в составе ExtendAir

Химический элемент	Участок № 1	Участок № 2	Участок № 3
	Атомный %		
C	12,61	11,66	12,82
O	67,79	68,72	67,47
Na	4,65	5,01	8,63
Al	0,19	0,21	0,22
K	0,89	0,89	0,81
Ca	13,86	13,50	10,06



**Рис. 23. Вид рентгеновского энергодисперсионного спектра участка поверхности среза хемосорбента ExtendAir**

В качестве дополнительных компонентов присутствуют гидроксид калия (1,5 %) и гидроксид натрия (2,5 %), остальное (примерно 10 %) – полимерное связующее. Полученные результаты хорошо согласуются с составом, заявленным в [213, 214].

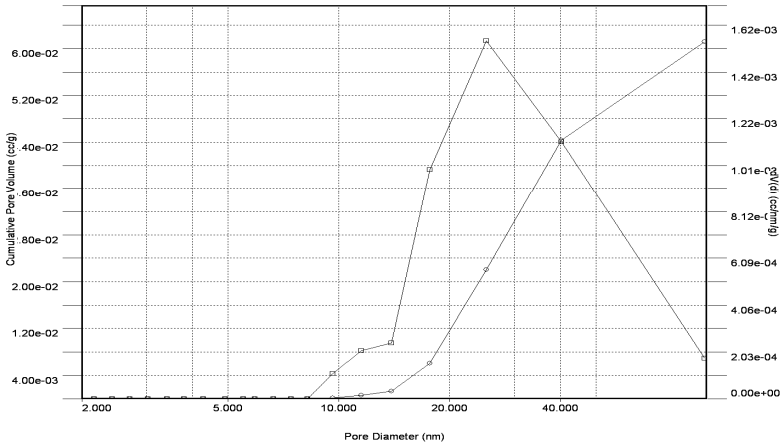
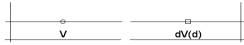
### **3.3. УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ, ПОРИСТОСТЬ**

Измерения изотерм адсорбции-десорбции паров азота проведены при температуре жидкого азота ( $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в диапазоне относительных давлений от 0,0025 до 0,995 на измерителе сорбции газов NOVA-1200e фирмы Quantachrome Ins. (США). Дегазация образцов осуществлялась в течение 1 ч при температуре  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  в вакууме.

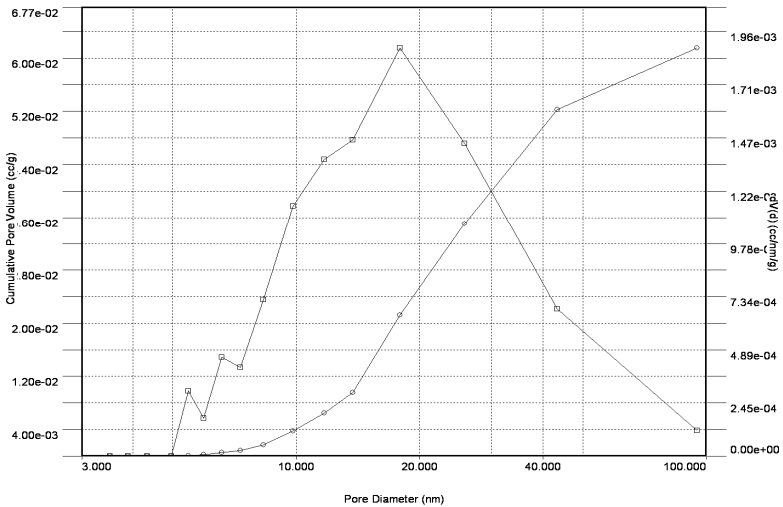
Регистрация данных и их обработка осуществлялась с использованием программного обеспечения NovaWin V.11.0, поставляемого вместе с прибором, с привлечением модельных уравнений БЭТ (определение удельной поверхности) и ВЖН (метод Баррета, Джойнера и Халенда) (определение распределения пор по диаметрам исходя из десорбционной ветви изотермы).

Исследованы образцы известковых поглотителей ExtendAir (США) и гранул ХП-И (Россия). Образец ХЭЛП-ИК при измельчении и последующем удалении влаги терял форму и превращался в порошок, что не отвечало структуре исходного образца.

Для исследуемых образцов изотермы адсорбции азота (рис. 24, 25) относятся ко II структурному типу в соответствии с классификацией IUPAC, характерному для непористых или макропористых материалов, при этом либо отсутствуют существенные явления адсорбционного гистерезиса, либо они могут быть отнесены к типу С (клиновидные поры с открытыми концами).



**Рис. 24. Интегральное и дифференциальное распределения мезо- и макропор по диаметру, определенные из десорбционной ветви изотермы по методу ВЈН для образца ExtendAir**



**Рис. 25. Интегральное и дифференциальное распределения мезо- и макропор по диаметру, определенные из десорбционной ветви изотермы по методу ВЈН для образца гранул ХП-И**

### 3. Результаты измерения адсорбционных свойств хемосорбентов

№ п/п	Образец	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	Метод ВЈН (0,0025 ≤ P/P <sub>0</sub> ≤ 0,995) десорбция			Метод ВЈН (0,35 ≤ P/P <sub>0</sub> ≤ 0,995) десорбция		
			$S_{ВЈН}$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , нм	$V$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{ВЈН}$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , нм	$V$ , см <sup>3</sup> /г
1	ExtendAir	8,054	18,125	0,912	0,064	6,936	25,207	0,061
2	ХП-И	11,299	34,012	1,144	0,069	10,319	17,916	0,061

Адсорбционные свойства, рассчитанные исходя из уравнения БЭТ и метода ВЈН, представлены в табл. 3.

Из полученных результатов следует, что образец ExtendAir имеет удельную поверхность и пористость, сравнимую с гранулированным ХП-И.

### 3.4. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

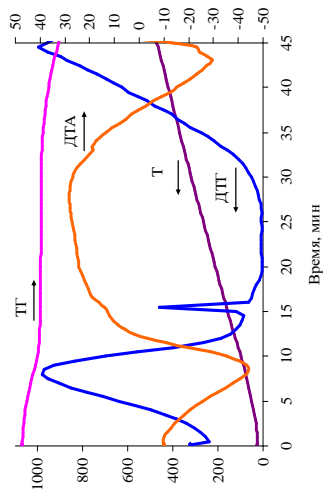
Термическую устойчивость образцов ХЭЛП-ИК, ExtendAir, промышленного гранулированного ХП-И и порошка гидроксида кальция Са(ОН)<sub>2</sub> исследовали на термогравиметрическом/дифференциальном термическом анализаторе EXSTAR TG/DTA 7200 (SH NanoTechnology, Япония) при следующих условиях:

- метод взвешивания – дифференциальный метод определения массы;
- динамический диапазон изменения массы ±400 мг;
- метод измерения сигнала ДТА – дифференциальная термопара;
- динамический диапазон ДТА ±1000 мкВ;
- скорость изменения температуры – от 0,01 до 150 °С/мин (дискретность 0,01 °С/мин);
- температурный диапазон – от комнатной до 1100 °С;
- масса навески образца от 15 до 50 мг;
- среда – азот;
- линейная скорость нагрева 5 и 10 °С/мин;
- термолиз образцов – от комнатной до 500 °С и 1000 °С.

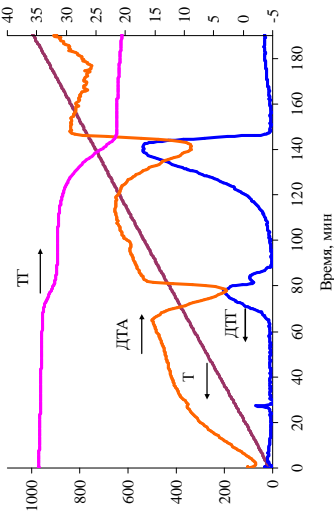
Исследования проводились в УИЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов.

Программное обеспечение прибора позволяло регистрировать следующие параметры и характерные кривые: Т – температурная кривая (°С); ТГ – термогравиметрическая кривая изменения массы образца (мг); ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая (мкг/мин); ДТА – кривая дифференциального термического анализа (мкВ/мин). Полученные экспериментальные данные исследованных образцов представлены на рис. 26 – 29.

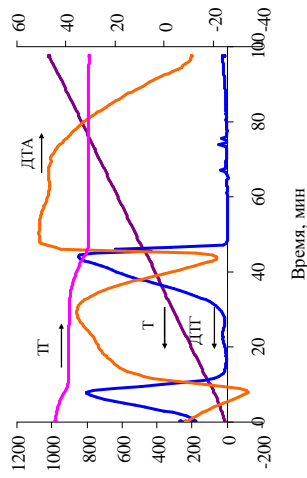
Исходные образцы



Образцы после карбонизации



ХЭЛП-ИК



ExtendAir

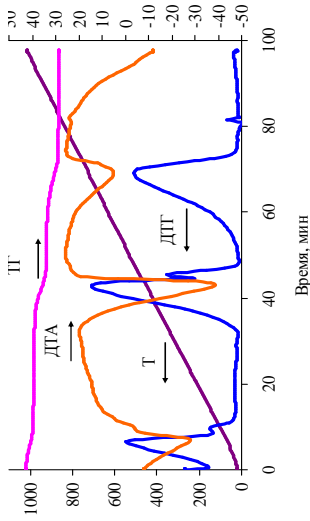
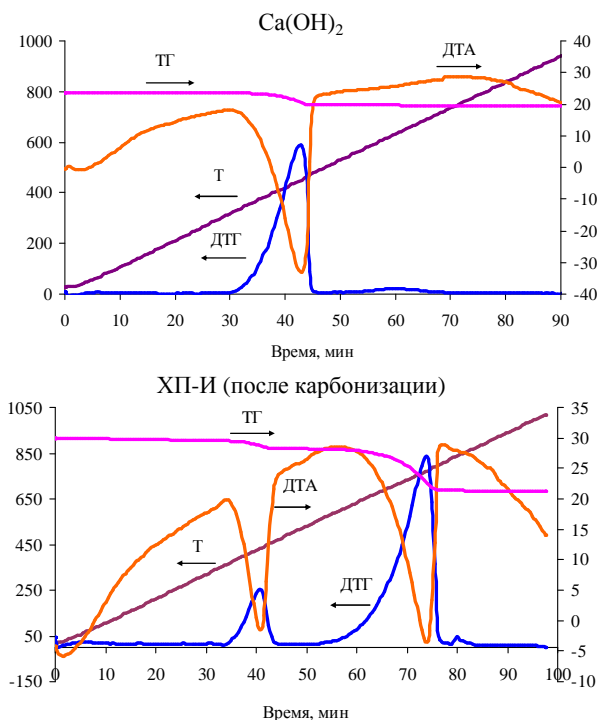


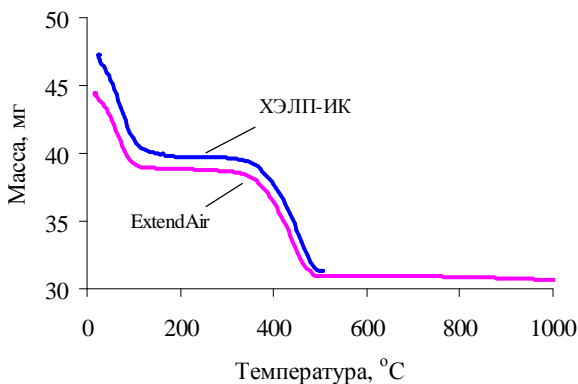
Рис. 26. Экспериментальные результаты термогравиметрических исследований



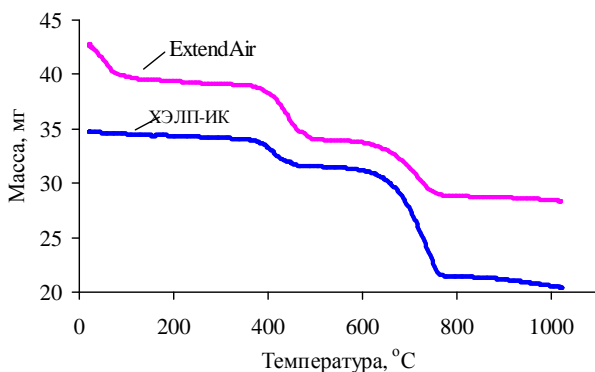
**Рис. 26. Окончание**

Исходный образец ХЭЛП-ИК прогревали до 500 °С, поскольку примесь карбоната кальция, согласно химическому анализу, составляла не более 2...3 %. Образец исходного продукта ExtendAir, фирмы Micropore Inc. – до 1000 °С, как и образцы после карбонизации. На рисунке 26 для сравнения продемонстрированы характерные кривые термического разложения для порошка  $\text{Ca(OH)}_2$  и гранул ХП-И после карбонизации. Для удобства анализа полученные данные представлены таким образом, что в качестве аргумента на графиках выступает температура образца, а в качестве функции масса образца (рис. 27), дифференциальные значения изменения массы (рис. 28) и дифференциальные изменения температуры (рис. 29).

Термогравиметрические кривые на рис. 27 имеют схожий вид, на всех приведенных графиках имеют место характерные области. Для исходных образцов ХЭЛП-ИК и ExtendAir наблюдаются две основные температурные области со значительной потерей массы (рис. 27, 28) и изменением тепловых характеристик с наличием двух эндозффектов (рис. 29).



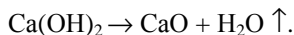
a)



б)

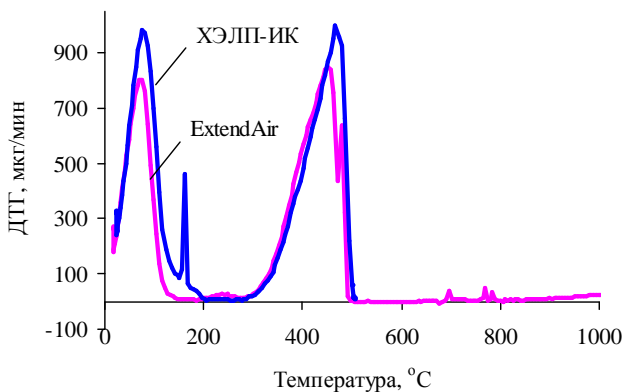
**Рис. 27. Зависимость массы исходных образцов от температуры до (а) и после (б) карбонизации**

Первый эндозффект при температуре 50...120 °С отвечает удалению (дегидратации) свободной воды при нагревании образца, второй эндозффект при температуре 320...500 °С – удалению химически связанной воды при разложении гидроксида кальция по реакции:

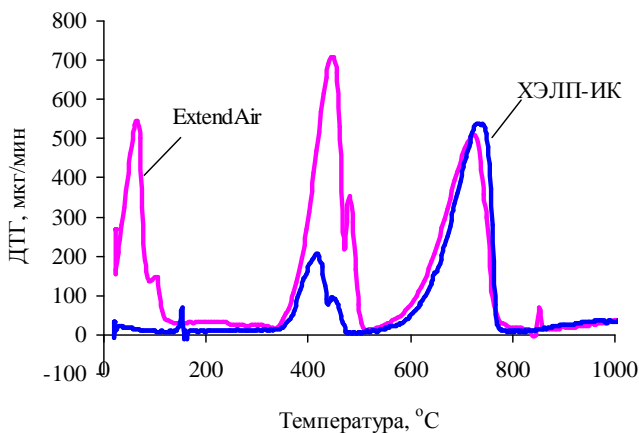


Порошок гидроксида кальция не содержит свободной влаги и имеет одну температурную область, отвечающую разложению  $\text{Ca(OH)}_2$  в диапазоне температур 320...500 °С (рис. 26).

На термограмме исследованных образцов после реакции взаимодействия с  $\text{CO}_2$  наблюдаются три основные температурные области, в которых отмечаются значительная потеря массы (рис. 27, 28) и изменение тепловых характеристик с наличием трех эндозффектов (рис. 29).



a)



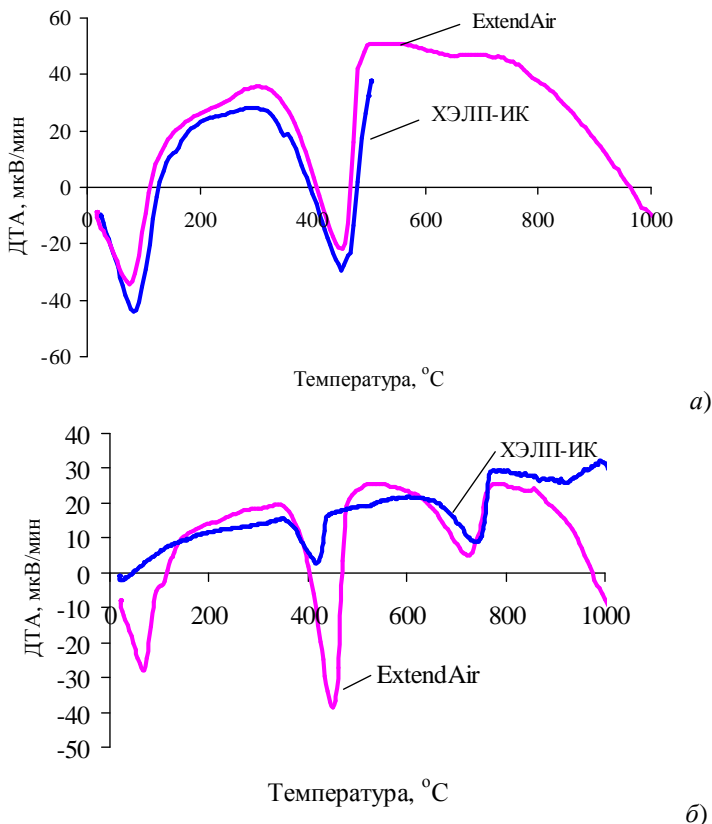
b)

**Рис. 28. Дифференциальные кривые изменения массы образцов до (а) и после (б) карбонизации**

Первый эндоэффект при температуре 50...120 °С отвечает удалению (дегидратации) свободной воды при нагревании образца, второй эндоэффект при температуре 320...500 °С – удалению химически связанной воды при разложении остаточного (не вступившего в реакцию с  $\text{CO}_2$ ) гидроксида кальция, третий эндоэффект 550...850 °С – области разложения карбоната кальция по реакции:







**Рис. 29. Дифференциальные кривые термического анализа образцов до (а) и после (б) карбонизации**

На термических кривых ХЭЛП-ИК и ExtendAir отмечены некоторые особенности. Так, для образца ХЭЛП-ИК в области температур 150...190 °С наблюдается незначительная потеря массы (около 2,5 %), сопровождаемая эндоэффектом (рис. 27 – 29). Этот эффект можно отнести к разложению армирующего материала из полипропиленовых волокон. На кривых ТГ, ДТА и ДТГ (рис. 27 – 29) образца ExtendAir обнаружен небольшой эффект в области температур 190...260 °С, который можно отнести к плавлению и разложению полимерного компонента.

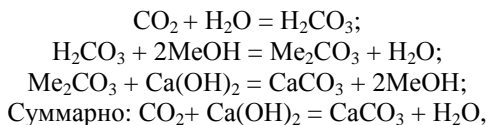
Для гранул ХП-И дополнительных отличительных особенностей не отмечено.

## 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ

### 4.1. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ

Процесс хемосорбции известен давно и достаточно хорошо изучен его механизм. Химическая активность поглотителя к диоксиду углерода влажного воздуха – один из основных показателей качества разрабатываемых материалов для очистки воздуха от кислых газов.

Известно, что гидроксид кальция не взаимодействует с  $\text{CO}_2$  в отсутствии влаги. В известковых поглотителях взаимодействие с  $\text{CO}_2$  осуществляется через пленку раствора едкой щелочи  $\text{NaOH}$  (или  $\text{KOH}$ ), который при взаимодействии с диоксидом углерода превращается в карбонат натрия (калия). Процесс хемосорбции описывается последовательностью протекания следующих реакций:



где  $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$ .

Гидроксид натрия (калия) поглощает из газовой смеси различные кислые примеси даже при очень малой концентрации последних, поддерживает в указанных пределах влажность, так как он очень гигроскопичен, снижает упругость пара над хемосорбентом и препятствует его обезвоживанию. Сохранение жидкой пленки на активной поверхности поглотителя и конденсация влаги на ней будут проходить, пока упругость водяных паров в газе будет выше упругости водяных паров над раствором в порах [181]. Влага, поступающая с ГВС и содержащаяся в поглотителе (порядка 20 % от массы), обеспечивает необходимые условия хемосорбции. Возрастание влажности воздуха до определенного предела увеличивает активность поглотителя к  $\text{CO}_2$ , но дальнейшая конденсация воды в порах хемосорбента препятствует диффузии газа к поверхности активного к диоксиду углерода компонента, в результате чего его активность падает [16 – 22].

Основными недостатками известных в настоящее время хемосорбентов являются низкие скорости реакции взаимодействия с  $\text{CO}_2$  и степень использования стехиометрической емкости.

На работоспособность поглотителя кислых газов влияние оказывают как химические факторы (состав активных компонентов, наличие влаги, структурирующих добавок и др.), так и физические, например,

размер гранул, слоя поглотителя, пористость, прочность, внешние условия процесса хемосорбции: температура, влажность, скорость газовой смеси и др.

В работе [242], например, предложено для увеличения хемосорбционной емкости гранулированного ХП-И проводить его химическое модифицирование путем введения добавок, способствующих переводу механизма поглощения  $\text{CO}_2$  на гидрокарбонатный маршрут. По результатам исследований авторам удалось установить наиболее оптимальные рецептуры модифицирующих добавок, введение которых в состав поглотителя обеспечивает повышение его защитных, прочностных характеристик, способствует снижению температуры отходящего воздуха за слоем хемосорбента.

Это одно из новых направлений, которое в настоящее время пока не нашло практического применения в технологии производства гранулированного известкового поглотителя [237 – 244].

В настоящей работе рассмотрен другой путь увеличения поглотительной способности хемосорбента – изменение формы известкового поглотителя, изготовление хемосорбента в виде листового материала. Авторами монографии исследован процесс поглощения диоксида углерода в динамических и статических условиях, определены факторы, влияющие на хемосорбционные характеристики известкового поглотителя в форме листа.

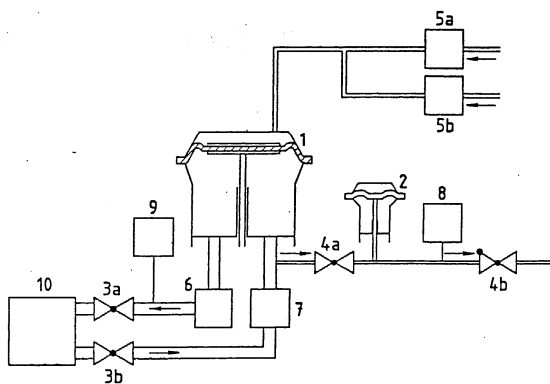
Метод определения сорбционной емкости химического известкового поглотителя по  $\text{CO}_2$  в динамических условиях основан на пропускании через слой хемосорбента потока ГВС с заданными параметрами (скорость, влажность, температура, время).

Для гранулированного поглотителя известен ряд методов исследований и испытаний динамической активности. Качество промышленных отечественных и зарубежных поглотителей  $\text{CO}_2$  проверяют на образцах массой до 2 кг в специальных патронах или картриджах.

Испытания отечественного известкового поглотителя ХП-И проводят на стенде-имитаторе внешнего дыхания человека «Искусственные легкие» в соответствии с ГОСТ 6755–88. Схема установки представлена на рис. 30, а; внешний вид – на рис. 30, б.

Стенд-имитатор внешнего дыхания человека «Искусственные легкие» предназначен для объективной оценки средств защиты органов дыхания человека при различной дыхательной нагрузке и внешних микроклиматических условиях.

Метод основан на пропускании через слой поглотителя пульсирующего потока ГВС с заданными параметрами и определения в ГВС за слоем объемной доли  $\text{CO}_2$  по истечении заданного времени испытаний: в первые 40 мин не более 0,1 %; через 120 мин от начала испытания – не более 0,5 % при следующих условиях:



a)



b)

**Рис. 30. Стенд-имитатор внешнего дыхания человека  
«Искусственные легкие» с термокамерой:**

- a* – схема; *б* – внешний вид стенда-имитатора; *1* – искусственные легкие;  
*2* – вспомогательные легкие; *3a* – серво-клапан на линии выдоха;  
*3b* – серво-клапан на линии вдоха; *4a* – серво-клапан отсоса;  
*4b* – невозвратный клапан; *5a* – регулятор подачи CO<sub>2</sub>;  
*5b* – регулятор подачи N<sub>2</sub>; *6* – увлажнитель дыхательного газа;  
*7* – охлаждающее устройство; *8* – газоанализатор выдыхаемого газа (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>);  
*9* – газоанализатор выдыхаемого газа (CO<sub>2</sub>);  
*10* – стандартный соединительный элемент

- объемный расход ГВС –  $(30,0 \pm 1,1)$   $\text{дм}^3/\text{мин}$ ;
- объемный расход диоксида углерода –  $(1,2 \pm 0,1)$   $\text{дм}^3/\text{мин}$ ;
- объемная доля диоксида углерода в ГВС – 4,0 %;
- относительная влажность ГВС –  $(87 \pm 3)$  %;
- температура ГВС –  $(35 \pm 1,0)$  °С;
- высота слоя поглотителя в патроне –  $(190 \pm 5)$  мм.

Испытания средств защиты органов дыхания человека проводятся также на стенде-имитаторе внешнего дыхания человека «Искусственные легкие» в соответствии с ГОСТ 12.4.220–2001, ГОСТ Р 53260–2009 и Европейским стандартом EN 13794:2002.

Патроны с хемосорбентом могут быть предварительно выдержаны при отрицательных температурах определенное время, после чего испытаны при положительных температурах. Испытания могут проводиться также при различных давлениях окружающей среды.

Испытания хемосорбента, предназначенного для анестезиологии, проводят в картриджах или патронах при скорости ГВС от 1 до 6  $\text{дм}^3/\text{мин}$ . Критерием завершения работы хемосорбента является увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  во вдыхаемой смеси до 0,2 %.

В лабораторных условиях исследования образцов разрабатываемых хемосорбентов проводят, как правило, на небольших количествах продукта от нескольких гранул или таблеток (слоем в одно зерно) до массы более 100 г. Так, например, авторы [284] изучали реакцию взаимодействия диоксида углерода с хемосорбентом в потоке газовой среды, содержащей 95 % азота и 5 %  $\text{CO}_2$ . Образец для анализа готовили следующим образом. Порошок вещества подпрессовывают, дробят и рассеивают. Отбирают фракцию 0,5; 1,0 и 2,5 мм. Для испытаний образец слоем 3,0...4,5 см засыпают в реактор диаметром 1,06 см. Через слой пропускают газовый поток со скоростью 0,1...0,3  $\text{дм}^3/\text{мин}$  определенное время.

В [242] хемосорбционные свойства образцов исследовали при следующих условиях: объемная доля  $\text{CO}_2$  в ГВС – 2 % об., влажность ГВС – 87 %, скорость ГВС – 0,3  $\text{дм}^3/(\text{мин}\cdot\text{см}^2)$ , температура ГВС – 20 °С, длина слоя поглотителя – 10 см. Проскок  $\text{CO}_2$  за слоем поглотителя фиксировали по слабому помутнению раствора баритовой воды, а за окончание эксперимента принимали время достижения проскоковой объемной доли  $\text{CO}_2$ , величины, равной 0,1 %.

Известен метод, в котором образцы хемосорбентов помещают в динамическую трубку [285]. Вид динамической трубки с образцом представлен на рис. 31.

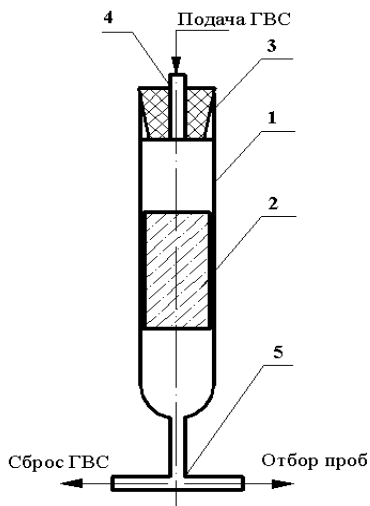
Поток ГВС пропускают через слой хемосорбента при следующих условиях:

объемный расход ГВС .....	$(7,0 \pm 0,3)$ дм <sup>3</sup> /мин;
объемный расход диоксида углерода в ГВС ...	$(0,28 \pm 0,005)$ дм <sup>3</sup> /мин;
объемная доля диоксида углерода в ГВС .....	$(4,0 \pm 0,2)$ %;
температура ГВС .....	$(23,0 \pm 1,0)$ °С;
относительная влажность ГВС .....	$(95 \pm 3)$ %;

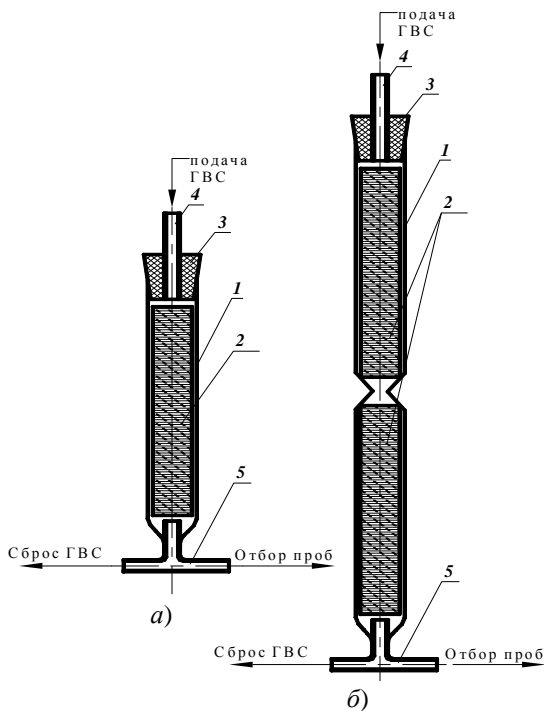
Испытания хемосорбента в потоке ГВС проводили до достижения объемной доли CO<sub>2</sub> в газовой смеси за слоем хемосорбента, равной 2,0 %.

Перечисленные методы были разработаны для хемосорбентов в форме гранул, зерен или таблеток. Применить какой-либо из этих методов для листового поглотителя оказалось проблематичным из-за низкой сходимости результатов опыта. Листовой материал ХЭЛП-ИК для испытаний сворачивали в виде рулона и загружали в динамическую трубку. Конечный результат опыта зависел от способа укладки продукта, при плотной – возрастало сопротивление ГВС, при слабой – регистрировали проскок CO<sub>2</sub> за слоем хемосорбента в первые минуты эксперимента, что свидетельствовало о случайном направлении газового потока в различных опытах. Поэтому был предложен другой подход в методике оценки сорбционной емкости известкового поглотителя в форме листа.

Авторы [285] проводили исследования хемосорбента в одно- или двухсекционных проточных реакторах (рис. 32), внутри которых размещали пластины поглотителя размером 20 × 140 мм.



**Рис. 31. Динамическая трубка с химическим поглотителем:**  
 1 – динамическая трубка из стекла; 2 – поглотитель CO<sub>2</sub>; 3 – пробка; 4 – патрубок для подачи ГВС; 5 – патрубок для отбора проб и сброса ГВС



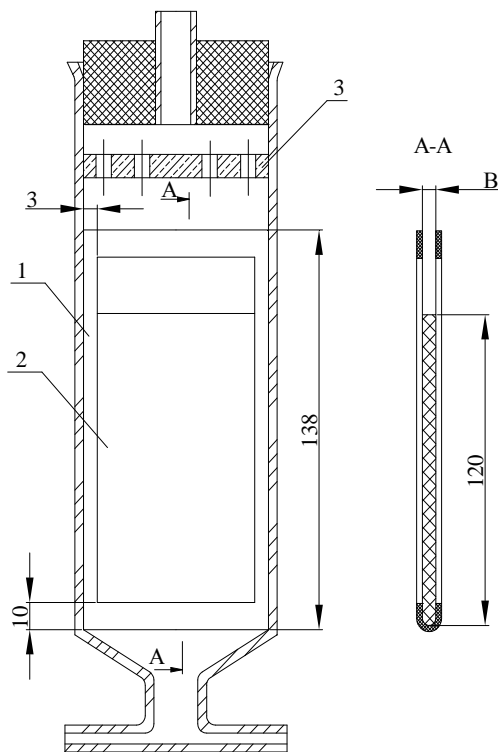
**Рис. 32. Проточные реакторы для испытаний хемосорбента в форме пластин:**

- a* – с параллельным расположением пластин хемосорбента;
- б* – с параллельно-последовательным расположением пластин хемосорбента;
- 1* – корпус реактора из полипропиленовой пленки;
- 2* – пластины хемосорбента;
- 3* – пробка;
- 4* – патрубок для подачи ГВС;
- 5* – патрубок для отбора проб и сброса ГВС

Исследования проводили при следующих условиях ГВС:

- объемная скорость подачи диоксида углерода (соответствующая объемной доли его в ГВС 4 %)  $V_{\text{CO}_2}^{\text{H}} - 0,112 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ;
- объемная скорость  $V_0 - 2,8 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ;
- температура –  $(23 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ .
- относительная влажность ГВС при температуре  $(23 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$  – 96 %.

Аналогичный метод был использован для определения динамической активности листовых хемосорбентов. Образцы для испытаний ХЭЛП-ИК и ExtendAir готовили следующим образом. Из листа хемо-



**Рис. 33. Динамическая трубка для испытаний образца листового хемосорбента:**

*1* – рамка; *2* – хемосорбент; *3* – газораспределительная решетка

сорбента вырезали пластину размером  $120 \times 38$  мм и крепили в рамке из полимерного материала. Рамку *1* с хемосорбентом *2* помещали в динамическую трубку, как показано на рис. 33. Над рамкой с хемосорбентом устанавливали газораспределительную решетку *3*.

Испытания образцов проводили на лабораторной динамической установке при следующих условиях:

- объемный расход ГВС –  $(3 \dots 7)$   $\text{дм}^3/\text{мин}$ ;
- объемный расход диоксида углерода в ГВС –  $(0,28 \pm 0,01)$   $\text{дм}^3/\text{мин}$ ;
- объемная доля диоксида углерода ГВС –  $(4,0 \pm 0,2)$  %;
- температура ГВС – от 17 до 23 °С;
- относительная влажность ГВС – от 28 до 70 %;
- продолжительность испытаний – от 5 до 40 мин.



## 4.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ХЕМОСОРБЕНТОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Активность известных марок зарубежных и отечественного ХП-И гранулированных поглотителей к диоксиду углерода хорошо изучена и, в среднем, составляет  $80 - 90 \text{ дм}^3/\text{кг}$ , как при испытаниях в динамической трубке, так и в составе изделия.

Исследование хемосорбционных свойств ХЭЛП-ИК проводили по разработанной методике, описанной выше при различных скоростях, влажности ГВС, влажности и толщине исходного продукта (см. 4.1).

На рисунке 34 показана линейная зависимость толщины листа хемосорбента от плотности распределения известкового поглотителя на подложке. Это соотношение позволяет рассчитать объем и массу поглотителя, размещенного на единице поверхности подложки. Полученные значения нужны для расчета необходимого количества продукта для испытаний в изделиях различных типов средств защиты.

Толщина листового материала существенно влияет на динамическую активность поглотителя к  $\text{CO}_2$ , что следует из графика на рис. 35. Опыты проводили при указанных выше условиях. Так, при толщине листа поглотителя от 1 до 2,2 мм сорбционная емкость падает за 30 мин от 110 до  $65 \text{ дм}^3/\text{кг}$  и за время опыта 40 мин от 150 до  $70 \text{ дм}^3/\text{кг}$ , при толщине листа поглотителя более 2 мм динамическая активность хемосорбента выходит на плато, сорбционная емкость при этом составляет  $40...50 \text{ дм}^3/\text{кг}$ , следовательно, получать известковый хемосорбент с толщиной листа более 2 мм нецелесообразно.

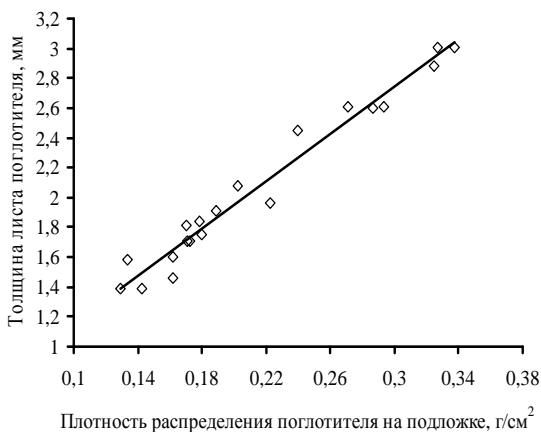
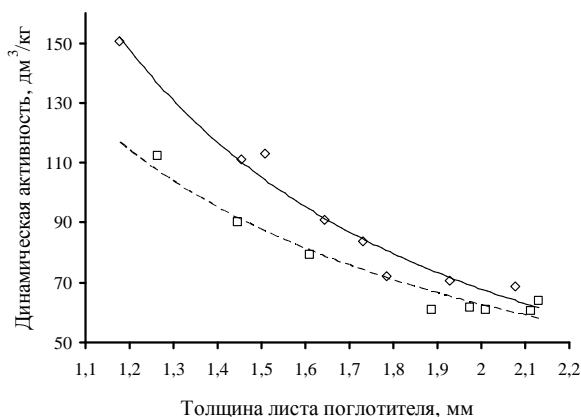
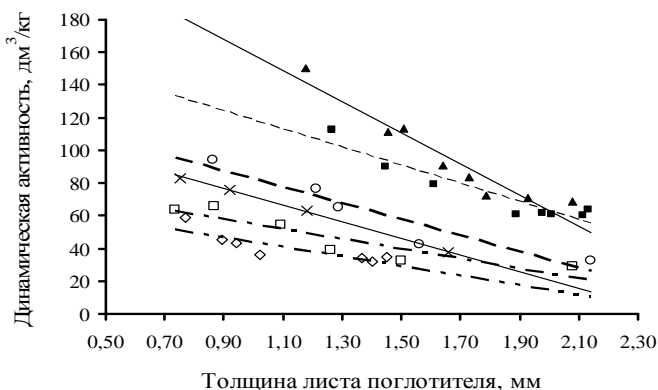


Рис. 34. Зависимость толщины листа хемосорбента от плотности распределения на подложке за время опыта

На рисунке 36 представлена зависимость активности по  $\text{CO}_2$  поглотителя ХЭЛП-ИК от толщины листа, времени опыта при влажности ГВС 40 и 70 %. Увлажненный до 40 % поток ГВС пропускали через динамическую трубку с хемосорбентом в течение 5; 10; 30 и 40 мин, при 70 %-ной влажности ГВС время экспозиции образцов поглотителя составляло 30 и 40 мин. Динамическая активность химического поглотителя по  $\text{CO}_2$  закономерно возрастает с увеличением времени опыта и влажности газового потока.



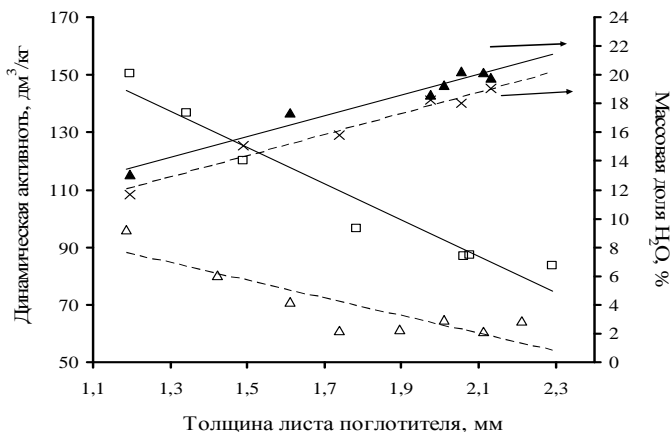
**Рис. 35. Зависимость динамической активности хемосорбента от толщины листа:**  
 ◇ – 40 мин; □ – 30 мин



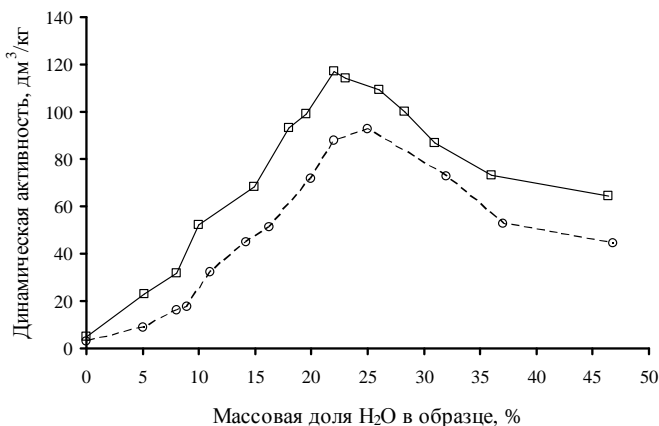
**Рис. 36. Зависимость динамической активности хемосорбента от толщины листа, влажности ГВС 40 и 70 % и времени опыта:**  
 ◇ – 5 мин, 40 %; □ – 10 мин, 40 %; × – 30 мин, 40 %;  
 ○ – 40 мин, 40 %; ■ – 30 мин, 70 %; ▲ – 40 мин, 70 %

На рисунке 37 представлены значения результатов химических анализов по  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  образцов ХЭЛП-ИК различной толщины после испытаний в динамическом потоке ГВС при скорости  $7 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , объемной доле  $\text{CO}_2$  4 %, влажности – 70 % в течение 30 и 40 мин. Как следует из полученных данных, с увеличением толщины листа поглотителя ХЭЛП-ИК динамическая активность по  $\text{CO}_2$  падает, а массовая доля влаги растет. Влажность образцов до испытаний составляла около 22 %. Фактически во всех образцах это значение не достигается, но образцы с меньшей толщиной после испытания в потоке ГВС более сухие, так, например, массовая доля влаги образца при толщине 1,2 мм составляет примерно 13...14 %, а при толщине более 2 мм – 19...20 %, т.е. при меньшей толщине листа хемосорбента влага уносится быстрее из образца за одно и то же время опыта.

Образцы с различным содержанием влаги в исходных образцах испытывали в потоке ГВС в течение 5 и 15 мин при скорости  $7 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , объемной доле  $\text{CO}_2$ , равной 4 %, и влажности ГВС 70 %. Установленная экспериментально зависимость активности по  $\text{CO}_2$  поглотителя ХЭЛП-ИК от содержания влаги в исходном образце представлена на рис. 38. Характер кривых (наличие максимума) сохраняется и не зависит от времени экспозиции, т.е. на скорость реакции карбонизации существенное влияние оказывает содержание влаги в исходном образце.



**Рис. 37. Зависимость количества поглощенного диоксида углерода и влаги в образце от толщины листа поглотителя после испытаний:**  
 $\Delta$  –  $\text{CO}_2$  за 30 мин;  $\square$  –  $\text{CO}_2$  за 40 мин;  $\blacktriangle$  –  $\text{H}_2\text{O}$  за 30 мин;  $\times$  –  $\text{H}_2\text{O}$  за 40 мин



**Рис. 38. Зависимость динамической активности от содержания влаги в исходном образце за время испытания:**

○ – 5 мин; □ – 15 мин

Максимальные значения динамической активности химпоглопителя за время опыта 5 мин относятся к содержанию H<sub>2</sub>O примерно 20...25 % и за 15 мин – 18...22 % H<sub>2</sub>O. При дальнейшем увеличении содержания влаги в продукте его активность к CO<sub>2</sub> заметно снижается, а это означает, что известковый поглотитель в форме листа должен содержать в своем составе влаги не более 20...22 %.

Данные, полученные экспериментальным путем на листовом хемосорбенте ХЭЛП-ИК, хорошо согласуются и подтверждают ранее полученные значения, ограничивающие наличие массовой доли влаги в промышленных гранулированных хемосорбентах различных известных марок, например, отечественный ХП-И по ГОСТ 6755–88 должен содержать 16...19 % влаги, зарубежные образцы также содержат не более 20 % влаги. Это оптимальная доля влаги в хемосорбентах, необходимая для создания «благоприятных» условий реакции взаимодействия газообразного диоксида углерода с поглотителем, является существенной технической характеристикой повышения его активности к CO<sub>2</sub> и не зависит от формы продукта (таблетки, гранулы, листы и др.).

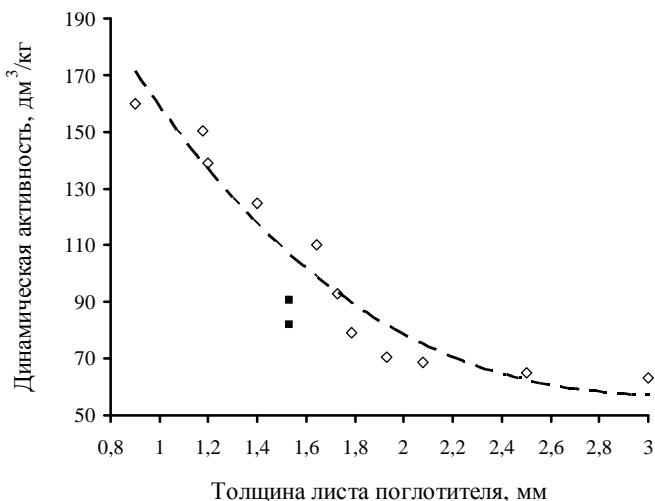
Степень или полнота обработки гидроксида кальция (основного компонента известкового поглотителя) также существенно зависит от толщины листа, поскольку этот показатель влияет на диффузионные процессы – удаление влаги из слоя поглотителя и проникновение газообразного CO<sub>2</sub> внутрь слоя к не прореагировавшему гидроксиду кальция. В то же время карбонатный слой, который образуется на поверхности известкового поглотителя, также препятствует диффузии исход-

ной и реакционной влаги из слоя поглотителя, что значительно снижает сорбционную емкость продукта, при этом массовая доля влаги увеличивается, препятствуя проникновению  $\text{CO}_2$  вглубь хемосорбента. Таким образом, существует ряд факторов, которые не позволяют достичь стехиометрической емкости гидроксида кальция при реакции взаимодействия хемосорбента с диоксидом углерода в динамических условиях газового потока для гранулированных продуктов и поглотителей с развернутой поверхностью в форме листа.

Поэтому для определения параметров и критериев показателей качества создаваемых поглотителей кислых газов требуется тщательное изучение его свойств, зависящих как от различных условий окружающей среды, так и от химических (состав) и физических (толщина, плотность и др.) составляющих самого хемосорбента.

Для сравнения проведены испытания листового известкового поглотителя марки ExtendAir (США) на динамической установке. Он имеет рифленую поверхность, которая представляет собой чередование ребер и каналов, их толщина:  $2,06 \pm 0,07$  мм и  $1,0 \pm 0,03$  мм, соответственно, т.е. средняя толщина листа составляет около 1,55 мм.

На рисунке 39 показаны сравнительные результаты исследований образцов хемосорбентов ХЭЛП-ИК и ExtendAir в динамическом потоке ГВС в течение 40 мин.



**Рис. 39. Зависимость динамической активности хемосорбентов  $\text{CO}_2$  ExtendAir и ХЭЛП-ИК от толщины листа:**  
◇ – ХЭЛП-ИК; ■ – ExtendAir

Динамическая активность известкового поглотителя ХЭЛП-ИК при толщине листа примерно 1,5 мм составляет около 115 дм<sup>3</sup>/кг, а образца поглотителя ExtendAir (США) 80...90 дм<sup>3</sup>/кг, что в среднем на 20 % ниже. По всей видимости, наличие плотного полимерного слоя не обеспечивает достаточную газопроницаемость и снижает активность хемосорбента в динамических условиях потока ГВС.

#### **4.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ХЕМОСОРБЕНТОВ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ В ГЕРМЕТИЧНО ЗАМКНУТЫХ ОБЪЕКТАХ**

Контроль диоксида углерода в окружающей атмосфере имеет важное значение в системах жизнеобеспечения гермообъектов (подводные лодки, космические корабли, спасательные объекты, герметично закрытые системы управления и др.) [287 – 292]. Для регулирования концентрации СО<sub>2</sub> применяются химические вещества, как регенерируемые, так и нерегенерируемые. Постоянно продолжаются работы по их усовершенствованию, улучшению технических характеристик, таких как сорбционная емкость по диоксиду углерода при одновременном снижении объема и массы химического продукта.

В настоящей главе представлены результаты исследований последних лет зарубежных и отечественных хемосорбентов СО<sub>2</sub> в форме листа в сравнении с гранулированными и блоковыми поглотителями диоксида углерода на основе гидроксидов кальция и лития, которые применяются в современных системах очистки воздуха от диоксида углерода в герметично замкнутых объектах.

##### **4.3.1. ИСПЫТАНИЯ ЗАРУБЕЖНЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ**

В большинстве случаев фактором, который ограничивает время спасения на подлодках, является способность спецсредств эффективно очистить окружающую атмосферу в замкнутом объеме от диоксида углерода. В [217] представлены сравнительные результаты лабораторных исследований по очистке от СО<sub>2</sub>, выполненных в Военно-морской Подводной Медицинской Научно-исследовательской лаборатории США (NSMRL) на действующей системе очистки, в которой гранулированный гидроксид лития (LiOH) распределяется на горизонтальных поверхностях (при необходимости использования), и двух новых продуктов Battelle Curtain (занавес), разработка Battelle Memorial Inst. [215] и Reactive Plastic Curtain (Реактивный Пластмассовый Занавес) [254], разработка Micropore Inc. (сведения по испытаниям известкового хемосорбента не представлены в вышеуказанных источниках).

Рассматривается ситуация, когда на подлодке создаются чрезвычайные условия, при которых стационарное устройство для очистки

воздуха от  $\text{CO}_2$  недоступно либо полностью отсутствует электроподача. В этом случае могут быть открыты канистры с гранулами химического поглотителя, который рассыпается на доступных горизонтальных поверхностях, и воздух камеры перемешивается вручную над гранулами  $\text{LiOH}$  с периодическим перемешиванием слоя продукта. Отмечается, что при таких условиях перемешивания газовой среды используемая масса гранулированного  $\text{LiOH}$  очистит только половину количества  $\text{CO}_2$ , чем в случае с принудительной вентиляцией через кассету, снаряженную хемосорбентом. Способ свободного распределения гранул на поверхности нежелателен, поскольку наблюдается попадание большого количества едкой высокотоксичной пыли литиевого продукта в атмосферу.

Предметом исследований являлась оценка работоспособности средств очистки  $\text{CO}_2$ , которые не требуют электроэнергии, т.е. этот процесс можно назвать как «пассивное очищение» в статических условиях.

Очищающая система с химическим поглотителем Battelle Curtain (BC) представляет собой гибкий контейнер в виде рукава, изготовленного из воздухопроницаемого материала с эффективным размером пор 3 мкм [215]. Размер пор материала намного меньше, чем частиц хемосорбента. В процессе хранения гранулы хемосорбента находятся в канистре, к которой присоединен рукав. Полотно рукава прошито вдоль и делит его на пять секций диаметром примерно 2,5 см.

Для того чтобы такой хемосорбент привести в рабочее состояние, содержимое канистры пересыпают в прошитый рукав, продукт распределяется в пяти секциях по всей длине, при этом пыль остается внутри закрытой системы. Хемосорбент в рабочем состоянии представлен на рис. 40, а. Два прошитых полотна с продуктом были размещены «спина к спине» таким образом, что минимальное расстояние между ними составляло приблизительно 5 см. Длина одного рукава составляла 1,8 м.

Химический поглотитель Reactive Plastic Curtain (RPC) изготовлен по технологии [213], где частицы щелочного или щелочноземельного металла включены в полимерную матрицу, образуя материал в форме гибкого листа (рис. 40, б). Его можно закатывать в рулоны (картриджи ExtendAir®), которые применяются в аппаратах для дайвинга. Объемная плотность  $\text{LiOH}$  в этих патронах (масса  $\text{LiOH}$  на объем единицы патрона) приблизительно на 30 % больше, чем у гранулы из обычных канистр  $\text{LiOH}$ . Патроны с RPC могут также быть развернуты в лист 31,8 см, × 7,6 м, который может быть разделен по желанию на листы любой длины, а листы развешаны вертикально как RPC (рис. 40, б). Пыление или потери частиц этого материала во время размещения и использования не наблюдались. После карбонизации материал становился хрупким и легко ломался.

Хемосорбенты размещали в камере следующим образом. Четыре штуки поглотителя ВС размещали попарно. Интервал между полотнами в их самой близкой точке составлял не более 5 см. Такой способ, по мнению авторов, формирует «конвективный поток».

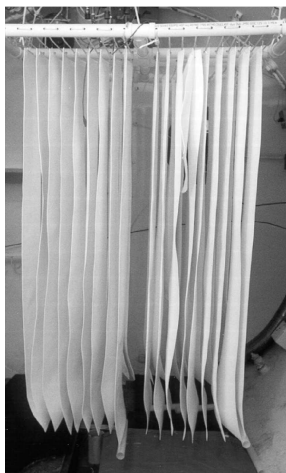
Листы RPC шириной 31,8 см и приблизительно 1,5 м длиной в количестве 18 штук развешивали параллельно друг другу, интервал между листами в их самой близкой точке также составлял не более 5 см.

Испытания хемосорбентов ВС и RPC были проведены в условиях отсутствия подачи электроэнергии и без участия команды, так называемый метод «статической пассивной техники». CO<sub>2</sub> добавляли в камеру в заданном количестве.

Эксперименты проводили при начальной объемной доле CO<sub>2</sub>, равной 3 %, и, когда уровень CO<sub>2</sub> возвращался к исходному максимальному пределу, считали, что поглотительная способность, т.е. работоспособность хемосорбента, исчерпана. Испытания проводили при следующих условиях: объем камеры – 21,2 м<sup>3</sup>; масса продукта – 5,6 кг; норма метаболического производства CO<sub>2</sub> – 40,9 г/ч/чел. (0,38 дм<sup>3</sup>/мин<sup>-1</sup> при 0 °С и давлении 1 атм абсолютно сухого воздуха); температура внутри камеры – (4,4...9,4) °С; начальная объемная доля CO<sub>2</sub> – 3 %; влажность – более 85 %. Для создания необходимой влажности в камере размещали емкость с теплой водой. Перемешивание газа в пределах камеры осуществлялось путем естественной конвекции.



а)



б)

**Рис. 40. Размещение новых химических продуктов в испытательной камере:**

а – Battelle Curtain (BC); б – Reactive Plastic Curtain (RPC)



Массу продуктов ВС и RPC брали в количестве, необходимом для достижения  $\text{CO}_2$  3 % в течение приблизительно двух дней. Во всех экспериментах поддерживался постоянный массовый поток  $\text{CO}_2$  6,69 г/мин, что соответствовало производству  $\text{CO}_2$  9 человек, предполагая, что каждый человек производит приблизительно 45 г  $\text{CO}_2$  в час. Все эксперименты были выполнены при давлении в камере приблизительно 1 атм.

Каждое дополнительное вывешивание ВС составляло по массе примерно 5,73 кг продукта. Листы дополнительно вывешивались по мере достижения начальной концентрации  $\text{CO}_2$  в камере, но отработанный продукт не снимали, он продолжал медленно поглощать диоксид углерода, практически до полной отработки, т.е. до достижения стехиометрической емкости. Следовательно, весь эксперимент начинался и заканчивался при 3 %  $\text{CO}_2$ , так же как и каждое дополнительное вывешивание листов хемосорбента.

Полное время отработки для этих двух продуктов ВС и RPC было почти одинаково. Оба продукта обеспечили сорбционную емкость близкую к стехиометрической (0,919 г  $\text{CO}_2$ /г LiOH), т.е. масса  $\text{CO}_2$ , поглощенного на единицу массы продукта в среднем, для ВС была 0,756 г и для RPC – 0,808 г. Продукты не выделяли едкой пыли гидроксида лития.

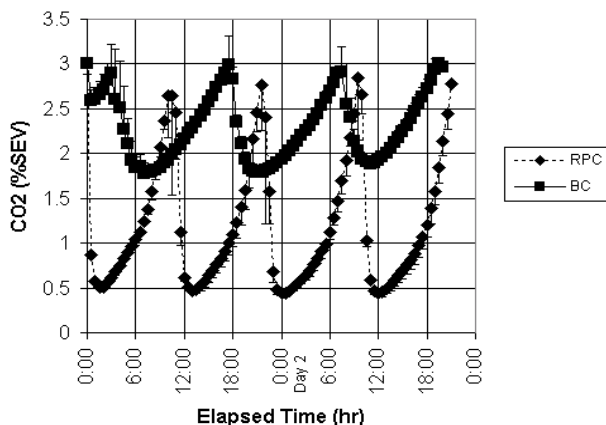
Для обычного гранулированного LiOH, используемого в серийном бункере, эта величина составляет 0,75 г  $\text{CO}_2$ /г LiOH.

На рисунке 41 представлены сравнительные графики поглощения  $\text{CO}_2$  для двух продуктов ВС и RPC. В обоих случаях было четырехкратное вывешивание продуктов за двое суток, но из представленных кривых видно, что скорость поглощения ВС ниже, чем RPC. Это может быть следствием относительно большей площади контакта поверхности RPC с атмосферой, поскольку при каждом новом вывешивании использовали 9 полотен RPC, тогда как при каждом вывешивании продукта ВС – только 2 полотна (высота и ширина обоих типов полотен была примерно равна, как и масса LiOH каждого вывешивания).

Если сравнить результаты с гранулированным продуктом, то наблюдается следующая зависимость. Например, масса необходимого гранулированного LiOH на шесть дней и для 120 мужчин составляет 2095 кг продукта, тогда как необходимая масса RPC – 989 кг (меньше на 1106 кг) и необходимая масса ВС – 1073 кг (меньше на 1022 кг).

Если рассматривать по объему, то число канистр с гранулированным LiOH в настоящее время для этих условий использования составляет 733 шт., тогда как для ВС – 376 шт. (меньше на 357 канистры) и 257 канистр с RPC.

## Atmospheric CO<sub>2</sub> - Both Curtains



**Рис. 41.** Содержание CO<sub>2</sub> в атмосфере камеры на протяжении всего эксперимента с продуктами BC и RPC. Каждая точка – среднее значение данных четырех экспериментов

Согласно [292], установленная объемная доля CO<sub>2</sub> как предельная, составляет 1,5 % в течение 24 ч, 0,7 % CO<sub>2</sub> – более 24 ч, тогда как рекомендуется 3 %-ная концентрация CO<sub>2</sub> в атмосфере для замкнутого объема, чтобы максимально использовать продукт с минимальным воздействием на здоровье команды. Этот предел выбран в связи с тем, что в режиме пассивного очищения в статических условиях при более низких концентрациях CO<sub>2</sub> прод. BC и RPC на основе LiOH в виде полотен не смогут разрабататься и останется много непрореагировавшего LiOH.

В [218] рассматриваются новые технологии для замены действующей системы, где в качестве поглотителя CO<sub>2</sub> применяется натронная известь в виде гранул, основным компонентом которой является гидроксид кальция Ca(OH)<sub>2</sub> (отечественный аналог – гранулированный продукт ХП-И). Система очистки, представленная на рис. 42, включает 4 канистры с натронной известью.

Воздух, обогащенный CO<sub>2</sub>, проходит сквозь слой адсорбента в канистрах, где CO<sub>2</sub> реагирует с натронной известью. По мере отработки натронной извести содержание CO<sub>2</sub> в атмосфере герметично замкнутой камеры начнет повышаться. Когда парциальное давление CO<sub>2</sub> превышает 2,0 кПа, эти 4 канистры заменяют на новые. Evans M. & Loveman G. [291] установили, что с существующей системой поглотительная способность натронной извести в канистре



**Рис. 42 Система очистки от CO<sub>2</sub> (США)**

при достижении уровня CO<sub>2</sub> 2,0 кПа составляет только 50 % от теоретически возможной. Установлено, что при давлении 5 бар производительность канистры с натронной известью падает на 54 %, а при температуре 5 °С – на 58 %. Исследование также показало, что при условиях высокого давления и низкой температуры совокупный эффект вызывает сокращение производительности по CO<sub>2</sub> более чем на 80 %.

Как альтернатива существующей системе очистки рассмотрены следующие варианты:

а) адсорбер CARbon dioxide Self Powered Absorber (CASPA) с гранулированным продуктом натронной извести фирмы Molecular Product's. Адсорбер представлен на рис. 43;

б) Reactive Plastic Curtain (RPC) фирмы Micropore Inc. в форме листа, свернутого в рулон, описанный выше (рис. 40, б). Продукт на основе гидроксида лития. Испытания проводили при 20 °С и давлениях 1,2; 3 и 5 бар. Другие испытания проводили при этих же давлениях, но при низкой температуре 5 °С;



**Рис. 43. Поперечное сечение модели адсорбера CASPA**

в) Battelle Curtain (BC), разработанный Battelle Memorial Institute (США), также описанный выше и представленный на рис. 40, а. В качестве химического поглотителя используется гранулированный гидроксид лития.

Способность системы удалять  $\text{CO}_2$  из окружающей среды подлодки исследовали в течение 7-дневного периода. Уровень  $\text{CO}_2$  должен быть ниже 2 кПа по крайней мере в течение 7 дней. Для каждого испытания использовали партию из 12 листов.

По результатам испытаний более высокую эффективность показал хемосорбент RPC по сравнению с адсорбером CASPA, снаряженным гранулированной натронной известью и продуктом BC. Продукт RPC обеспечивал концентрацию  $\text{CO}_2$  ниже 1,0 кПа при 1,2 барах и 1,0...1,2 кПа при 5,0 барах, что на 25 % больше, чем с гранулированным продуктом в подобных условиях. При низкой температуре испытаний наблюдалась та же тенденция (результаты испытаний не представлены).

Испытания с участием добровольцев-испытателей (25 человек в возрасте от 25 до 48 лет, средний возраст составлял 33 года) проведены при следующих условиях:

- объем камеры – 200 м<sup>3</sup>;
- время испытаний – 48 ч;
- количество продукта RPC – 6 листов по 1,5 м длиной в одном рулоне (9 м в рулоне).

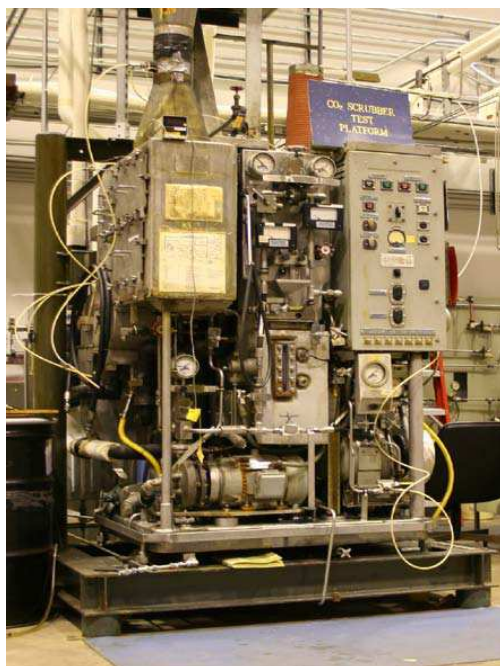
На первом этапе испытаний было открыто три рулона (27 м), что позволило поддерживать концентрацию  $\text{CO}_2$  приблизительно 1 % (от начальных 0,06 %). Всего использовали 12 рулонов (108 м).

Последние 30 лет в качестве поглотителя  $\text{CO}_2$  на подлодках используется моноэтаноламин. На рис. 44 представлена фотография скруббера ВМС США.

Эти скрубберы могут работать свыше 90 дней с минимальным обслуживанием. Регенеративный скруббер дает преимущества по объему и весу по сравнению с нерегенерируемыми системами. Недостатками этой системы являются высокие требования к мощности (~50 кВт на 100 человек), высокая начальная стоимость и механико-химические сложности.

Нерегенерируемые системы поглощения  $\text{CO}_2$ , как правило, используются для поддержки атмосферы в дизельных подводных лодках и спасательных системах.

Фирмой Micropore Inc. для таких систем разработан продукт в форме листов, полученных путем инкапсулирования мелких зерен гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов.



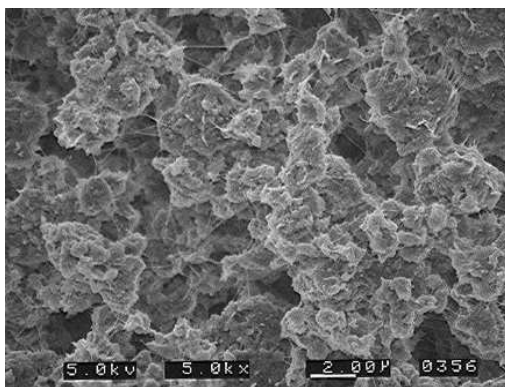
**Рис. 44. Регенерируемый МЭА скруббер**

Гранулы связаны в этом цельном листе микроскопическими нитями из полимерного материала [213]. На рис. 45 представлена микрофотография твердого листа ExtendAir®, иллюстрирующая мало открытые гранулы (адсорбент для поглощения  $\text{CO}_2$ ), и небольшого количества связующего полимера, который прочно удерживает частицы вместе. Плотность абсорбирующего листа сравнима с гранулами натронеи известии.

На основе листа ExtendAir фирмой Micropore Inc. разработана марка известкового поглотителя PowerCube™. Хемосорбент изготовлен в форме куба из стопки листов адсорбента ExtendAir, который заменяет гранулы в системах очистки от  $\text{CO}_2$  [288, 292].

Внешний вид продукта представлен на рис. 46.

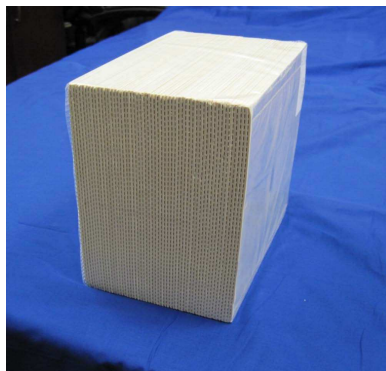
Пакет пластин упаковывается в плотную полимерную газонепроницаемую оболочку, затем – в картонные коробки и хранится в местах, защищенных от механических повреждений. Для использования куб удаляется из упаковки и устанавливается в канистру (рис. 47). Канистра используется такая же, что и для гранулированного продукта. Канистра устанавливается в системе скруббера или подключается к вентилятору, который подает приточный воздух.



**Рис. 45. Микрофотография частиц гидроксида кальция, скрепленных в твердом листе ExtendAir**



*a)*



*б)*

**Рис. 46. Внешний вид известкового хемосорбента PowerCube™:**

*a* – внешний вид листа; *б* – внешний вид картриджа

Канистра содержит необходимую систему распределения потока для обеспечения подачи прямого равномерного потока воздуха через абсорбент.

На рисунке 48 показаны места и размещение шести канистр в скруббере.

Плотность хемосорбента  $735 \text{ кг/м}^3$ , габариты: длина – 24,0 см; высота – 13,5 см; ширина – 21,0 см; масса – 5 кг.

Испытания проводились в сравнении с гранулами размером 8... 12 меш.



**Рис. 47. Канистра для хемосорбента**



**Рис. 48. Внешний вид скруббера и канистры с хемосорбентом**

В таблице 4 представлены результаты измерения сопротивления продуктов при различных скоростях воздушного потока.

PowerCube™ абсорбент обеспечивает повышенную сорбционную емкость и скорость по сравнению с гранулами. Сравнительное тестирование показало, PowerCube™, занимающий эквивалентный объем хранения гранул, имеет на 33 % больше массы и поглощает на 50 % больше CO<sub>2</sub> при работе в скруббере.

Авторы [254] предлагают применять хемосорбент ExtendAir в форме листов в портативных убежищах для населения. На рис. 49 представлен порядок вскрытия и размещения хемосорбента ExtendAir

#### 4. Испытания на сопротивление (Па) хемосорбентов PowerCube™ и гранул в потоке воздуха

Продукт	Скорость потока, дм <sup>3</sup> /мин				
	100	150	200	250	300
PowerCube™	56	77	115	138	174
Гранулы		461	563		



Рис. 49. Защитные полотна ExtendAir

в форме полотна внутри изолированного помещения (комната, палатка, убежище и др.)

По результатам представленных исследований хемосорбенты в форме листа по сравнению с применяющимся в настоящее время гранулированным продуктом имеют следующие преимущества:

- высокая скорость поглощения CO<sub>2</sub>;
- удобство использования в аварийных ситуациях;
- значительно меньшее количество пыли гидроксида лития выделялось по сравнению с гранулами LiOH;
- улучшенные характеристики даже без электроэнергии (пассивное использование);
- простота использования, быстрое и легкое вскрытие упаковки не требует применения дополнительных инструментов и защитных масок;
- для жизнеобеспечения требуется на 25 – 40 % контейнеров меньше, чем для традиционных поглотителей в виде гранул;
- для хранения контейнеров требуется меньшая площадь;
- в условиях чрезвычайной ситуации не требуются источники электропитания.



### 4.3.2. ИСПЫТАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ

Испытания хемосорбента ХЭЛП-ИК проводили в герметичных объектах объемом 3 и 24 м<sup>3</sup> при различных режимах (температура, влажность, давление, скорость подачи СО<sub>2</sub>) на аттестованном оборудовании в Испытательном центре «Спиротехнотест» ОАО «Корпорация «Росхимзащита», имеющем Аттестат аккредитации испытательной лаборатории (центра), выданный Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии.

Дана сравнительная оценка поглотительной способности хемосорбента ХЭЛП-ИК с серийным блоковым хемосорбентом на основе гидроксида лития LiOH (блоки) и гранулированным ХП-И, исследованы кинетика поглощения СО<sub>2</sub> различными хемосорбентами и влияние химического состава на реакционную способность. Проведены сравнительные испытания известковых поглотителей ХЭЛП-ИК и ExtendAir (США) при температуре 10 °С.

Листы поглотителя развешивали, как показано на рис. 50, *а*. В одном из опытов – параллельно друг другу на расстоянии 5 см (рис. 50, *б*).



*а)*



*б)*

**Рис. 50. Расположение листов поглотителя в камере во время испытаний**

### 4.3.2.1. Испытания хемосорбента в режиме постоянной подачи $\text{CO}_2$ $120 \text{ дм}^3/\text{ч}$

Листы поглотителя развешивали хаотично (рис. 50, *а*), в опыте № 9 – параллельно на расстоянии 5 см друг от друга (рис. 50, *б*). Изучено влияние температуры окружающей среды в камере, химического состава и толщины листов на хемосорбционные свойства продукта.

В опытах № 1, 2 поглотитель получали путем размещения пасты между слоями стекломата (СМ) и стеклобумаги (СБ) с последующей дегидратацией до содержания остаточной влаги в продукте  $(19 \pm 2) \%$ , в остальных опытах стекломатериалы заменены на полипропиленовый волокнистый нетканый материал спанбонд (СП) с поверхностной плотностью  $17 \text{ г}/\text{м}^2$ .

В опытах № 6, 7, 9, 10 дополнительно в пасту вносили небольшое количество реологической добавки (РД). В опытах № 7, 8 одну сторону листа закрывали полиэтиленовой пленкой. Условия испытаний и характеристики продуктов представлены в табл. 5.

За окончание испытания принимали время, при котором объемная доля диоксида углерода в камере достигала 2,6 %.

Экспериментальные результаты изменения объемной доли  $\text{CO}_2$  в камере в процессе испытаний хемосорбентов (табл. 5) представлены графически на рис. 51. Цифры обозначения символов кривых графика соответствуют номерам опытов табл. 5.

На рис. 52, *а* – *г* представлены результаты различных серий испытаний: рис. 52, *а* – при  $20^\circ\text{C}$  (опыты № 4 – 8, табл. 5); рис. 52, *б* – при  $10^\circ\text{C}$

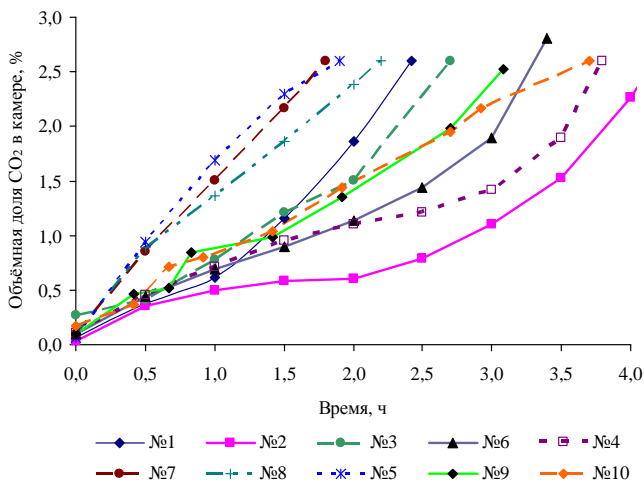
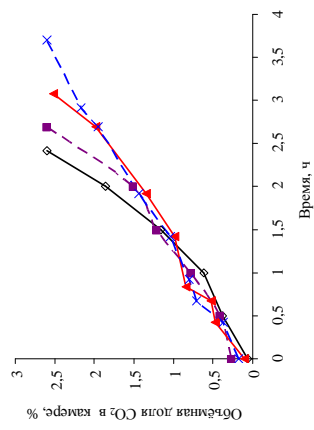


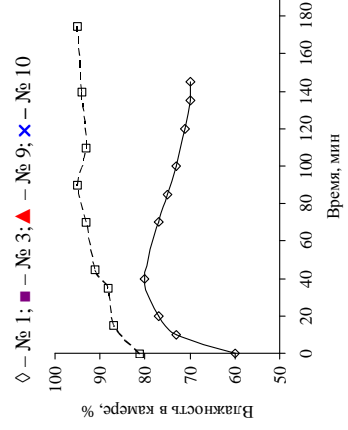
Рис. 51. Зависимости объемной доли  $\text{CO}_2$  в камере от условий испытаний, толщины и химического состава продукта

### 5. Условия испытаний в режиме постоянной подачи CO<sub>2</sub> 120 дм<sup>3</sup>/ч и характеристики продуктов

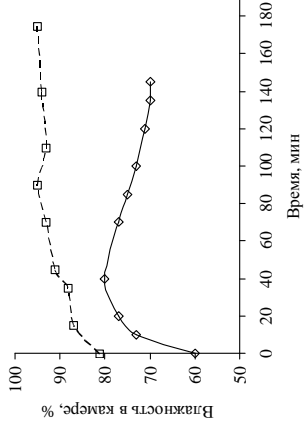
Номер опыта	Температура в камере, °С	Влажность средн. в камере, %	Масса продукта, кг	Размер листа, см	Количество листов, шт./толщина, мм	Материал подложки	Плотность распределения продукта, кг/м <sup>2</sup>	Сорбционная емкость, средн., дм <sup>3</sup> /кг	КОН в пасте, %	Примечание
1	10	65	2,0	17×150	6/3	СТМ, СБ	1,31	110,30	6	
2	30	98	2,1	17×150	6/3	СТМ, СБ	1,37	173,81	6	
3	10	97	1,93	17×100	5/2	СП	2,27	119,10	6	
4	20	98	1,77	17×50	10/2	СП	2,08	172,20	6	
5	20	98	1,74	17×50	5/4	СП	4,1	65,22	6	
6	20	98	1,65	17×50	10/2	СП	1,94	163,24	2 (РД)	
7	20	98	1,72	17×50	9/2	СП	2,25	66,69	2 (РД)	Одна сторона на закрыта пленкой
8	20	98	1,63	17×50	10/2	СП	1,92	83,30	6	То же
9	10	98	1,72	17×50	10/2	СП	2,02	121,15	2 (РД)	Параллельно через 5 см
10	10	98	1,67	17×50	10/2	СП	1,96	125,30	2 (РД)	



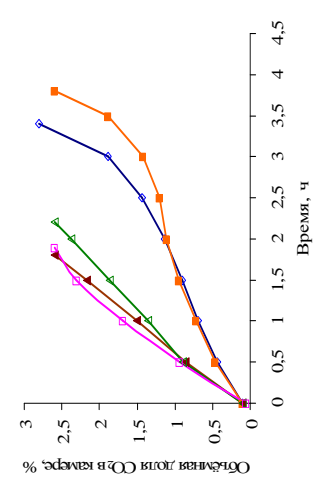
а)



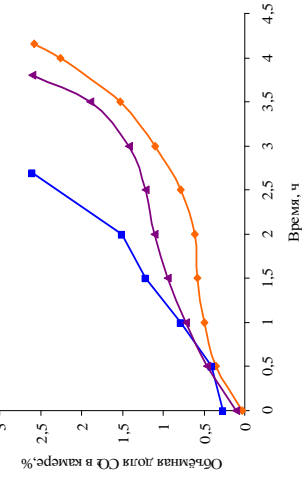
б)



в)



а)



б)

**Рис. 52. Изменение объемной доли CO<sub>2</sub> и влажности в камере в процессе испытаний:**  
 а – испытания при 20 °С; б – испытания при 10 °С; в – испытания при 10, 20 и 30 °С;  
 2 – влажность в камере от времени испытания

(опыты № 1, 3, 9, 10, табл. 5); рис. 52, *з* – при различных температурах 10, 20 и 30 °С (опыты № 2, 3, 4, табл. 5). Графическое изображение результатов испытаний наглядно демонстрирует процесс поглощения CO<sub>2</sub> хемосорбентом, т.е. чем ниже объемная доля CO<sub>2</sub> в камере, тем активнее продукт реагирует с диоксидом углерода. Полученные результаты позволяют выявить влияние химического состава, величины активной поверхности продукта и условий проведения испытаний на его сорбционные характеристики в отношении рассматриваемого газа.

Как следует из данных в табл. 5 и графиков (рис. 51, 52), на снижение сорбционной активности поглотителя к диоксиду углерода одинаково влияют увеличение толщины выше 2 мм (рис. 52, *а, б*, опыты № 1, 3, 5), уменьшение площади активной поверхности (рис. 52, *а*, опыты № 7, 8), снижение температуры в камере от 30 (опыт № 2) до 10 °С (опыты № 3). Влияния реологической добавки и уменьшения массовой доли гидроксида калия в составе продукта от 6 до 2 % на сорбционную активность поглотителя не отмечено, так же, как и способ развешивания листов поглотителя (рис. 52, *б*, опыты № 9, 10) хаотично или параллельно через 5 см, как рекомендуется в инструкции по использованию листов ExtendAir [255].

На рисунке 52, *з* показаны кривые изменения влажности в камере во время испытаний хемосорбента при температурах 10 °С (опыт № 1) и 30 °С (опыт № 2).

Средняя влажность в опыте № 1 составила 65 % (начальная 40 %), в опыте № 2 – 92 %. Поддерживать низкую влажность в камере во время испытания хемосорбента (как планировалось по программе) при низкой температуре (опыт № 1) оказалось сложной задачей, поскольку поглотитель ХЭЛП-ИК проявил высокую активность к диоксиду углерода с первых минут работы и реакционная влага способствовала росту влажности в камере (рис. 52, *з*). Дополнительных осушителей не применяли. По истечении 50...60 мин активность хемосорбента к диоксиду углерода понизилась и влажность окружающей среды упала из-за уменьшения поступления в камеру реакционной влаги (рис. 52, *з*).

#### 4.3.2.2. Испытания хемосорбента в режиме постоянной подачи CO<sub>2</sub> 29,5 дм<sup>3</sup>/ч

Испытания в герметичной камере объемом 24 м<sup>3</sup> проводили при следующих условиях:

масса хемосорбента в камере .....	≈1,4 кг;
подача CO <sub>2</sub> , дм <sup>3</sup> /ч .....	29,5 ± 1,5;
начальная объемная доля CO <sub>2</sub> , % .....	0,8 ± 0,09;
температура в камере, °С .....	20 ± 2; 10 ± 2
влажность в камере, % .....	65 ± 5

Условия испытаний и характеристики продуктов представлены в табл. 6.

### 6. Условия испытаний в режиме постоянной подачи CO<sub>2</sub> 29,5 дм<sup>3</sup>/ч и характеристики продуктов

Номер опыта	Температура в камере, °С	Влажность, % средн. в камере,	Масса продукта, кг	Размер листа, см	Количество листов, шт./толщина, мм	Материал подложки	Плотность распределения продукта, кг/м <sup>2</sup>	Сорбционная емкость, средн., дм <sup>3</sup> /кг	КОН в пасте, %	Примечание
1	20	70	1,46	Гранулы ХП-И	0	Нет	-	115,6	Na(OH) – 4	Слой в одну гранулу
2	20	65	1,40	Блоки LiOH	0	Нет	-	127,81	0	гирлянды
3	20	65	1,40	17×50	10/2	СП	1,66	168,37	6	
4	20	65	1,46	17×50	9/3	СП	1,89	175,86	6	После 5 лет хранения в климат. камере
5	20	65	1,40	17×50	8/3	СП	2,06	160,42	6	После 10 лет хранения в климат. камере
6	20	65	1,49	15×45	12/1,8	СП	1,82	145,04	2	
7	20	65	1,42	15×45	10/1,8	СП	2,12	140,43	2, РД	
8	20	65	1,49	15×45	9/2	СП	2,44	127,2	РД	
9	10	65-85	1,45	17×50	8/2	СП	2,13	125,3	2, РД	
10	10	65-85	1,72	17×50	9/2	СП	2,3	123,41	0	Ca(OH) <sub>2</sub> без добавок
11	10	65-85	1,63	17×50	10/2	-	-	67,32	(Na(OH), KOH), полиэтилен	ExtendAir

В образцах № 7, 8, 9 дополнительно в пасту вносили небольшое количество реологической добавки (РД), в № 6 в состав пасты вводили только 2 % калиевой щелочи, в № 10 продукт содержал 78 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  без добавок, примерно 20 % влаги, остальное – полимерный армирующий волокнистый материал спанбонд.

Экспериментальные результаты изменения объемной доли  $\text{CO}_2$  в камере сравнительных испытаний ХЭЛП-ИК, гранул ХП-И и блоков из гидроксида лития представлены на рис. 53.

Поглотители ХЭЛП-ИК и ExtendAir в форме листов размещали в камере, как показано на рис. 50, а, блоки на основе  $\text{LiOH}$  развешивали в виде гирлянды, а гранулы ХП-И рассыпали слоем в одно зерно на сечтатом противне. Испытания проводили при 20 °С.

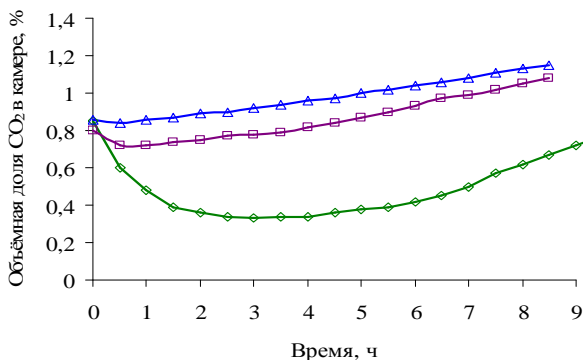
Из представленных данных следует, что объемная доля  $\text{CO}_2$  для серийного блокового хемосорбента на основе гидроксида лития  $\text{LiOH}$  линейно повышается в течение всего времени эксперимента. Это свидетельствует о том, что скорость поглощения  $\text{CO}_2$  хемосорбентом меньше скорости его подачи. Для гранулированного хемосорбента ХП-И объемная доля  $\text{CO}_2$  в первый момент времени снижается, а затем линейно повышается практически с тем же углом наклона, как и для хемосорбента на основе гидроксида лития  $\text{LiOH}$ .

Иная картина для хемосорбента ХЭЛП-ИК в форме листа. При помещении хемосорбента в камеру объемная доля  $\text{CO}_2$  начинает снижаться до величины в два раза меньше начальной.

Начальная скорость поглощения (рис. 53) у хемосорбента ХЭЛП-ИК в форме листа в 2,5 раза больше, чем у гранулированного ХП-И и в 4 раза больше, чем у блокового хемосорбента на основе гидроксида лития. После примерно 5 ч отработки скорость поглощения диоксида углерода известковым хемосорбентом ХЭЛП-ИК сравнивается со скоростью поглощения хемосорбентами ХП-И и блоковым хемосорбентом на основе гидроксида лития. За это время хемосорбент успевает поглотить в два раза больше диоксида углерода, чем хемосорбенты ХП-И и хемосорбент на основе гидроксида лития  $\text{LiOH}$ , т.е. средняя скорость поглощения диоксида углерода за время защитного действия хемосорбентом ХЭЛП-ИК в два раза больше, чем у ХП-И и  $\text{LiOH}$ .

За время защитного действия 8 ч хемосорбент ХЭЛП-ИК достигает емкости в 200  $\text{дм}^3/\text{кг}$  продукта, в то время как ХП-И и блоки  $\text{LiOH}$  поглощают только около 120  $\text{дм}^3/\text{кг}$  продукта, т.е. на 40 % меньше.

На рисунке 54 представлены результаты испытаний поглотителя ХЭЛП-ИК с различным содержанием щелочи от 2 до 10 % и реологической добавки РД, а также поглотителя, изготовленного в форме листа из

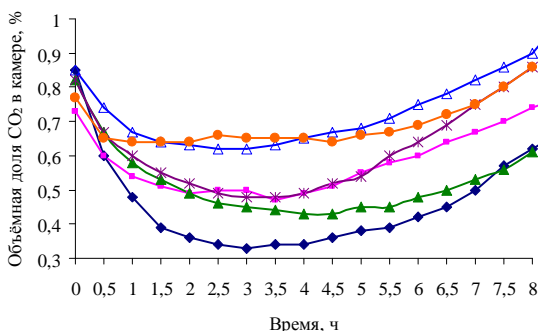


**Рис. 53. Зависимости объемной доли диоксида углерода от времени экспонирования для различных хемосорбентов:**

Δ – блоки LiOH; □ – гранулы ХП-И; ◇ – листы ХЭЛП-ИК

гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Содержание влаги во всех составах – 19...21 %. Испытания проводили при 10 и 20 °С. Результаты испытаний изображены в виде графиков (рис. 54 – при 20 °С, 55 – при 10 °С).

Рассматривая влияние химического состава ХЭЛП-ИК на сорбционную способность, следует отметить, что увеличение калиевой щелочи до 10 % (из расчета на сухой гидроксид кальция) не оказывает заметного эффекта на поглотительную способность хемосорбента. Замена щелочи на реологическую добавку, имеющую щелочной характер, не ухудшает сорбционных свойств поглотителя. Сорбционная емкость ХЭЛП-ИК для всех опытов составила, в среднем, 160...180  $\text{дм}^3/\text{кг}$ .



**Рис. 54. Результаты испытаний ХЭЛП-ИК при 20 °С:**

◆ – № 3; ■ – № 4; Δ – № 5; ▲ – № 6; \* – № 7; ● – № 8



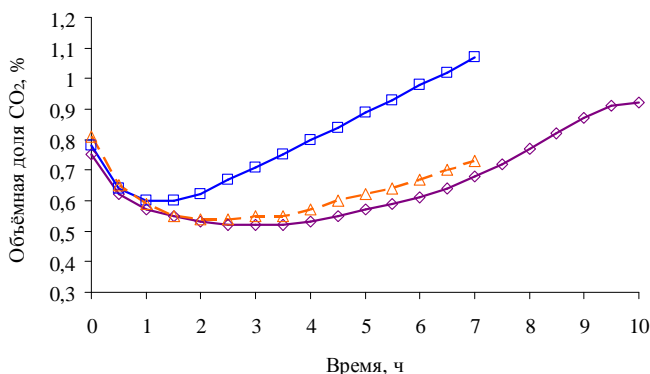
Введение реологической добавки в виде полимерной дисперсии упрочняет листовый материал и практически полностью исключает пыление продукта, что является важной характеристикой при его эксплуатации в герметично замкнутых объектах систем жизнеобеспечения. Токсичных примесей не обнаружено при термостатировании образцов ХЭЛП-ИК с реологической добавкой в колбе объемом 1 дм<sup>3</sup> в течение 1 ч при 50 и 100 °С с последующим анализом воздушной среды колбы методом газовой хроматографии.

Результаты сравнительных испытаний при температуре 10 °С листовых поглотителей ХЭЛП-ИК (состав № 9, табл. 6), ExtendAir (№ 11, табл. 6) и продукта на основе увлажненного до 20 % Ca(OH)<sub>2</sub> без добавок (№ 10, табл. 6) представлены на рис. 55.

Поглотитель марки ExtendAir проработал до достижения объемной доли CO<sub>2</sub> в камере 0,6 % 1,5 ч, после чего концентрация диоксида углерода стала постепенно нарастать.

По всей видимости, этот факт можно объяснить химическим составом данного продукта, в котором содержится около 10 % полиэтилена.

При охлаждении продукта полимерный компонент «дает усадку», что влечет за собой снижение площади активной поверхности, газопроницаемости, «затухание» реакции хемосорбента. Влага как продукт реакции не удаляется из продукта в окружающую среду, задерживаясь в порах, препятствует диффузии газа внутрь слоя листового материала. Поэтому по данным, представленным в разд. 4.1, для разработки поглотителя ExtendAir рекомендуется начальная объемная доля CO<sub>2</sub> в камере на уровне 3,0 % против 0,8 % для отечественных продуктов.



**Рис. 55. Сравнительные испытания ExtendAir, ХЭЛП-ИК и продукта из Ca(OH)<sub>2</sub> без добавок в камере при 10 °С:**

□ – ExtendAir (США); ◊ – ХЭЛП-ИК; Δ – Ca(OH)<sub>2</sub>

После окончания испытания карбонизованный продукт был хрупким, легко ломался, разрушался.

Хемосорбент ХЭЛП-ИК обеспечивал объемную долю диоксида углерода ниже 0,8 % в течение 8 ч, визуально никаких деформаций листов поглотителя не наблюдалось, а после 9 ч заметен выход на плато, что говорит о его дальнейшей работоспособности и поддержании объемной доли  $\text{CO}_2$  в камере на достаточно низком уровне – ниже 1,0 %. Продукт на основе увлажненного гидроксида кальция, армированный спанбондом, без введения дополнительных компонентов показал такую же реакционную способность к  $\text{CO}_2$ , что и поглотитель ХЭЛП-ИК, содержащий дополнительно 2 % калиевой щелочи и небольшое количество реологической добавки. Недостатком продукта, состоящего только из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , являлось пыление. В процессе испытания поглотитель теряет влагу от 20 % (в исходном составе) до 5...8 % и после завершения эксперимента, при вскрытии камеры, наблюдали мелкодисперсную пыль карбонизованного продукта, что недопустимо для использования в средствах очистки воздуха для человека. Хотя ПДК карбоната кальция значительно выше, чем гидроксида лития, тем не менее, в замкнутых объемах должно быть обеспечено комфортное дыхание пользователя и химические реагенты не должны попадать в окружающую среду. Введение реологической добавки в состав поглотителя упрочняет его, исключает пыление, удерживая влагу, и обеспечивает необходимые эксплуатационные характеристики поглотителя.

#### **4.3.2.3. Испытания хемосорбента в режиме различной поддерживаемой объемной доли $\text{CO}_2$ в камере**

Испытания хемосорбента в режиме различной поддерживаемой объемной доли  $\text{CO}_2$  проводили в камере объемом  $3,2 \text{ м}^3$ . Масса продукта составляла примерно 1,40 кг. Условия испытаний и результаты химического анализа представлены в табл. 7.

Такой режим позволяет уже в процессе испытаний экспериментально определить скорость поглощения диоксида углерода хемосорбентом. Результаты суммарного объема поглощенного  $\text{CO}_2$  и скорости хемосорбции  $\text{CO}_2$  представлены на рис. 56 – 58. Значения на графиках (рис. 56, *a – z*) для известного поглотителя ХЭЛП-ИК получены при следующих поддерживаемых объемных долях  $\text{CO}_2$ : 0,2; 0,4; 0,8; 1,2 и 2,6 % и температурно-влажностных условиях: рис. 56, *a* – температура 20 °С, влажность 100 %; рис. 56, *б, в* – температура 30 °С, влажность 60 и 100 %; рис. 56, *z* – температура 12...14 °С, влажность 100 %.

На рисунке 57 представлены сравнительные графики зависимости объема и скорости хемосорбции  $\text{CO}_2$  от температуры при постоянной объемной доле  $\text{CO}_2$  и максимальной влажности воздуха в камере около 100 %.

## 7. Условия проведения испытаний и результаты химического анализа

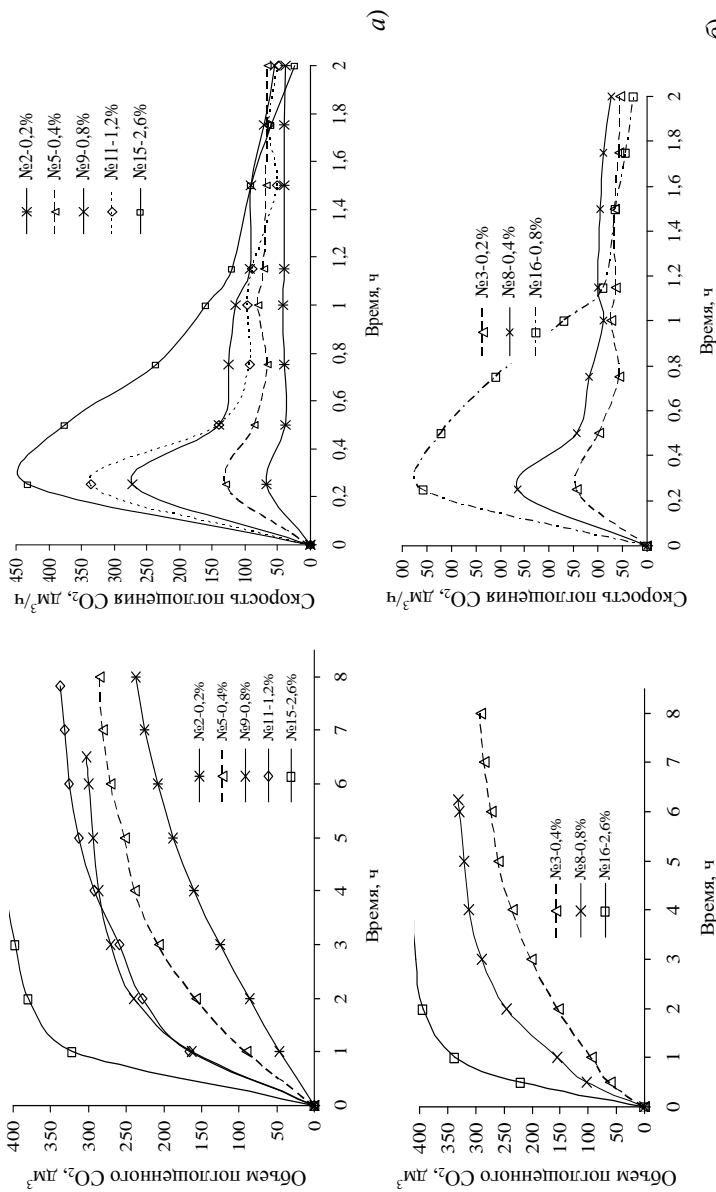
Номер опыта	Температура в камере, °С	Влажность в камере, средняя, %	Объемная доля CO <sub>2</sub> , %	Время испытания, мин	Сорбционная емкость, средняя (химанализ), дм <sup>3</sup> /кг
1	30	91	0,2	705	161,49
2	20	100	0,2	750	128,32
3	30	60	0,4	525	151,24
4	30	100	0,4	470	163,27
5	20	91	0,4	540	148,23
6	12	87	0,4	465	168,78
7	30	100	0,8	435	178,88
8	30	54	0,8	375	180,34
9	20	91	0,8	390	164,61
10	30	96	1,2	420	180,34
11	20	100	1,2	470	164,61
12	30	54	1,2	415	165,79
13	12	95	1,2	390	161,73
14	30	94	2,6	360	181,28
15	20	100	2,6	225	158,88
16	30	50	2,6	275	166,04
17	12	89	2,6	270	155,6

При 20 и 30 °С (рис. 57, а – д) характерные кривые объема поглощенного CO<sub>2</sub> практически совпадают, при 12 °С активность хемосорбента ниже, чем при 20 и 30 °С (рис. 57, з, д).

На рисунке 58 приведены сравнительные графики зависимости объема и скорости поглощения CO<sub>2</sub> от влажности при постоянной объемной доле CO<sub>2</sub> и температуре воздуха в камере 30 °С.

По данным рис. 58, а – з можно заключить, что в пределах ошибки подачи диоксида углерода в камеру кривые объема и скорости поглощения диоксида углерода при влажностях 60 и 100 % практически совпадают, следовательно, при постоянной поддерживаемой объемной доле CO<sub>2</sub> и температуре воздуха в камере 30 °С влажность воздуха не влияет на скорость поглощения диоксида углерода поглотителем. Объем и скорость поглощения CO<sub>2</sub> в интервале температур 20...30 °С не зависят от температуры.

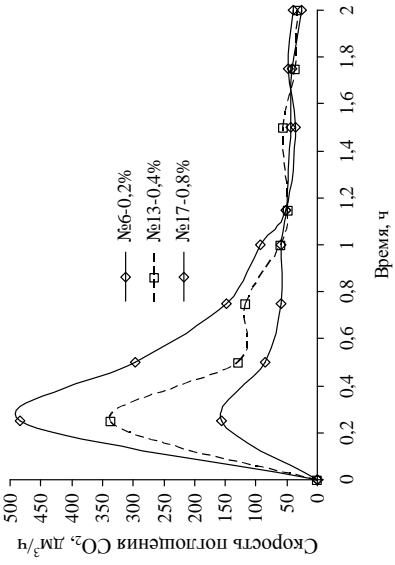
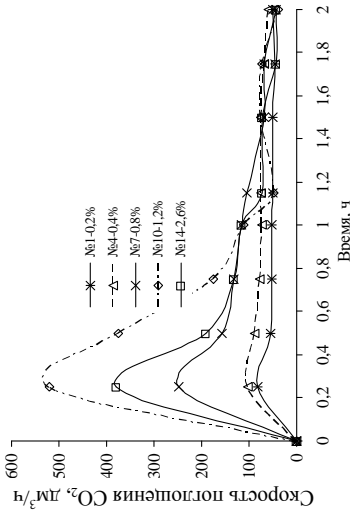
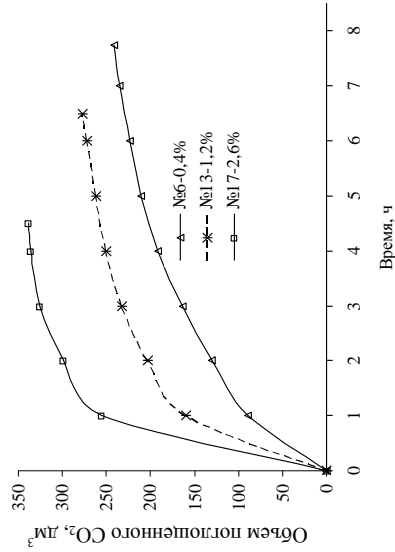
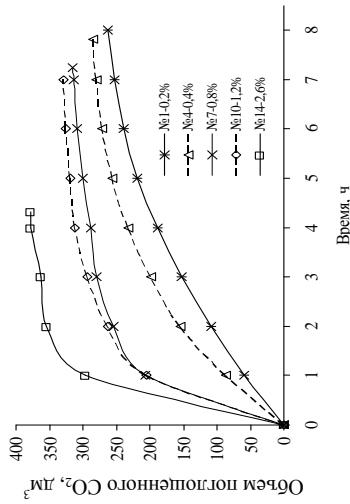
Как видно из представленных на рис. 58, а – з кривых, скорость поглощения диоксида углерода тем больше, чем больше его объемная



**Рис. 56. Зависимости объема поглощенного CO<sub>2</sub> и скорости поглощения CO<sub>2</sub> хемосорбентом от объемной доли CO<sub>2</sub> при:**

*a* – температуре в камере 20 °С, влажности – 100 %; *б* – температуре в камере 30 °С, влажности – 60 %;

*а* – температуре в камере 20 °С, влажности – 100 %; *б* – температуре в камере 12 °С, влажности – 100 %

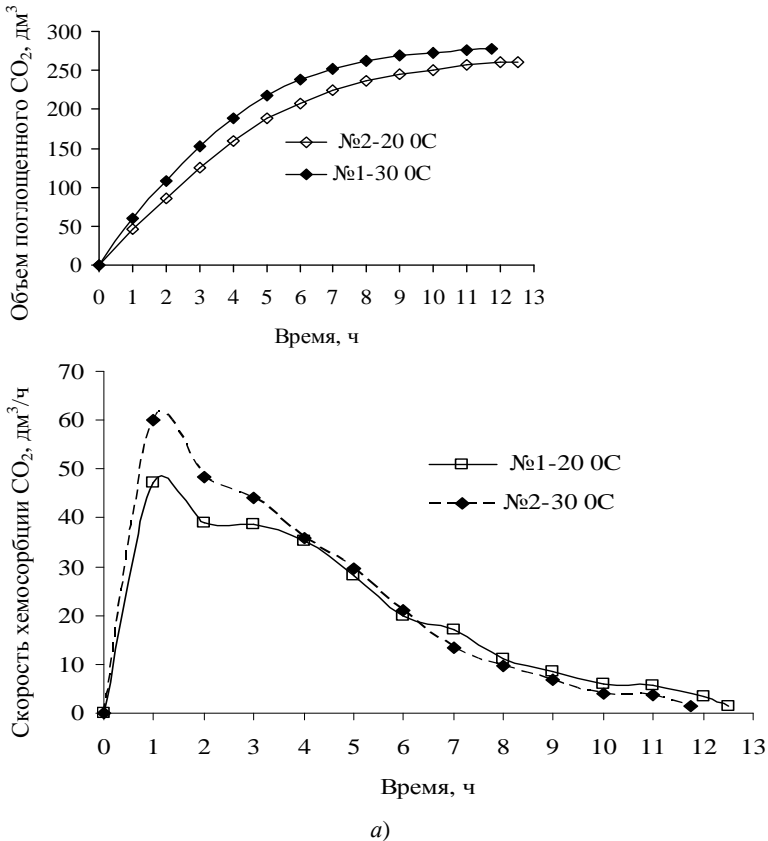


2)

Рис. 56. Окончание

доля в камере. При этом с течением времени скорость поглощения диоксида углерода снижается. Начальные скорости поглощения диоксида углерода даже при низких объемных долях  $\text{CO}_2$  – не ниже  $100 \text{ дм}^3/\text{ч}$  (рис. 58, а), а при высоких объемных долях  $\text{CO}_2$  превышают  $300 \text{ дм}^3/\text{ч}$  (рис. 58, з).

В таблице 8 приведены рассчитанные из экспериментальных данных значения средней скорости поглощения  $\text{CO}_2$  поглотителем ХЭЛП-ИК за различные промежутки времени испытания при заданной объемной доле диоксида углерода в герметичной камере.



**Рис. 57. Зависимости объема и скорости поглощения  $\text{CO}_2$  хемосорбентом от температуры при поддерживаемой объемной доле  $\text{CO}_2$  и максимальной влажности воздуха в камере около 100 %:**

а – 0,2 %; б – 0,4 %; в – 0,8 %; з – 1,2 %; д – 2,6 %

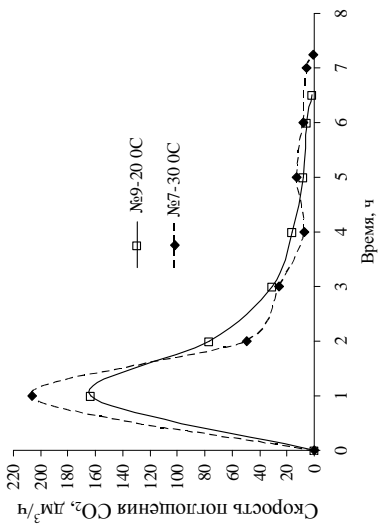
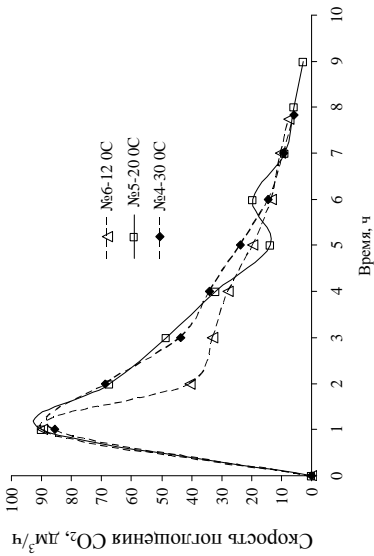
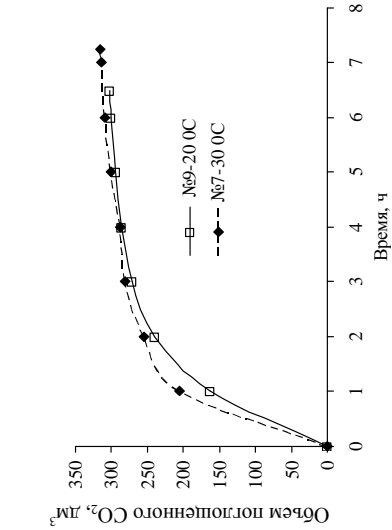
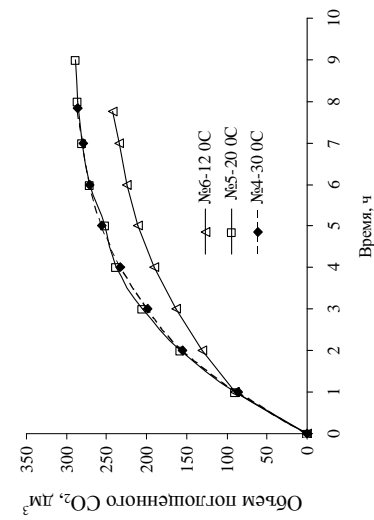


Рис. 57. Продолжение

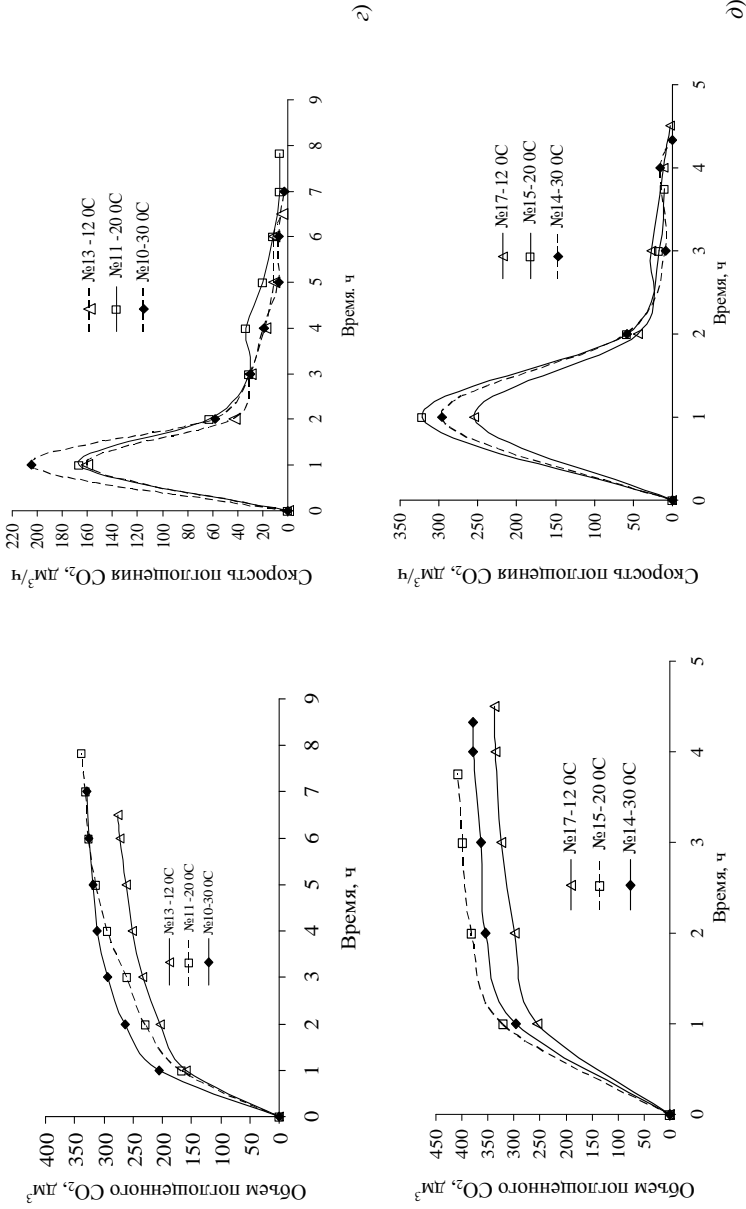
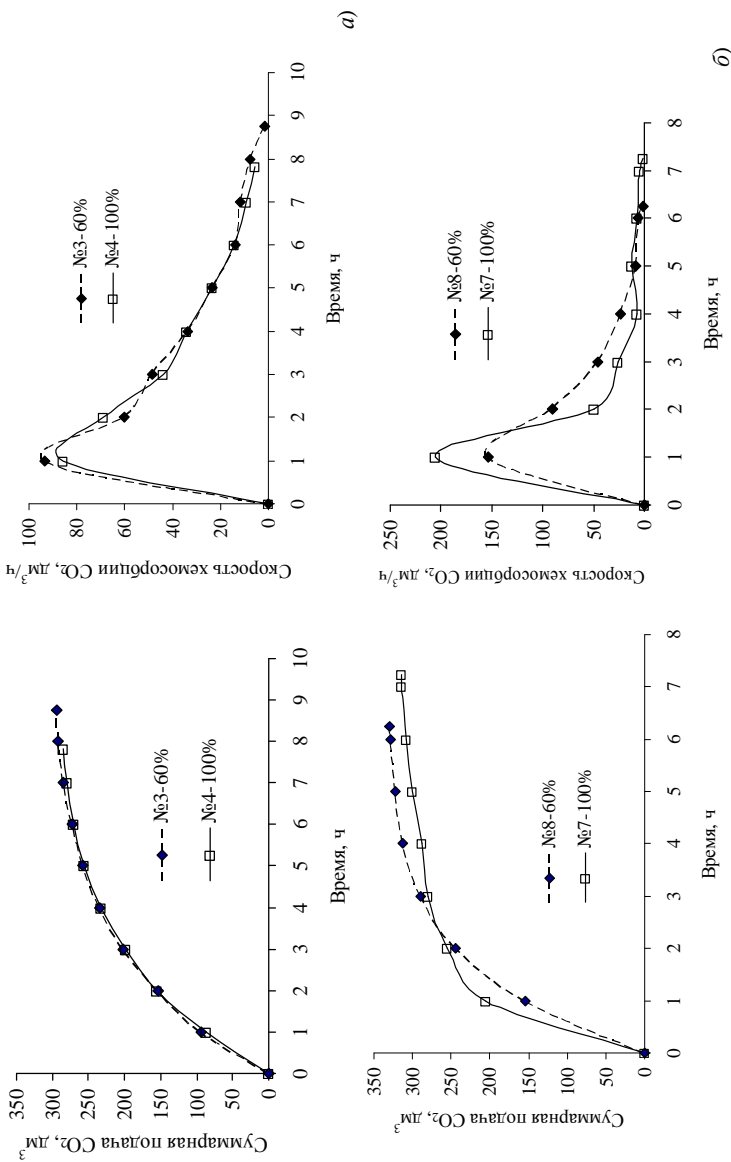


Рис. 57. Окончание





**Рис. 58.** Зависимости объема поглощенного  $\text{CO}_2$  и скорости поглощения  $\text{CO}_2$  хемсорбентом от влажности при поддерживаемой объемной доле  $\text{CO}_2$  и температуре воздуха в камере  $30^\circ\text{C}$

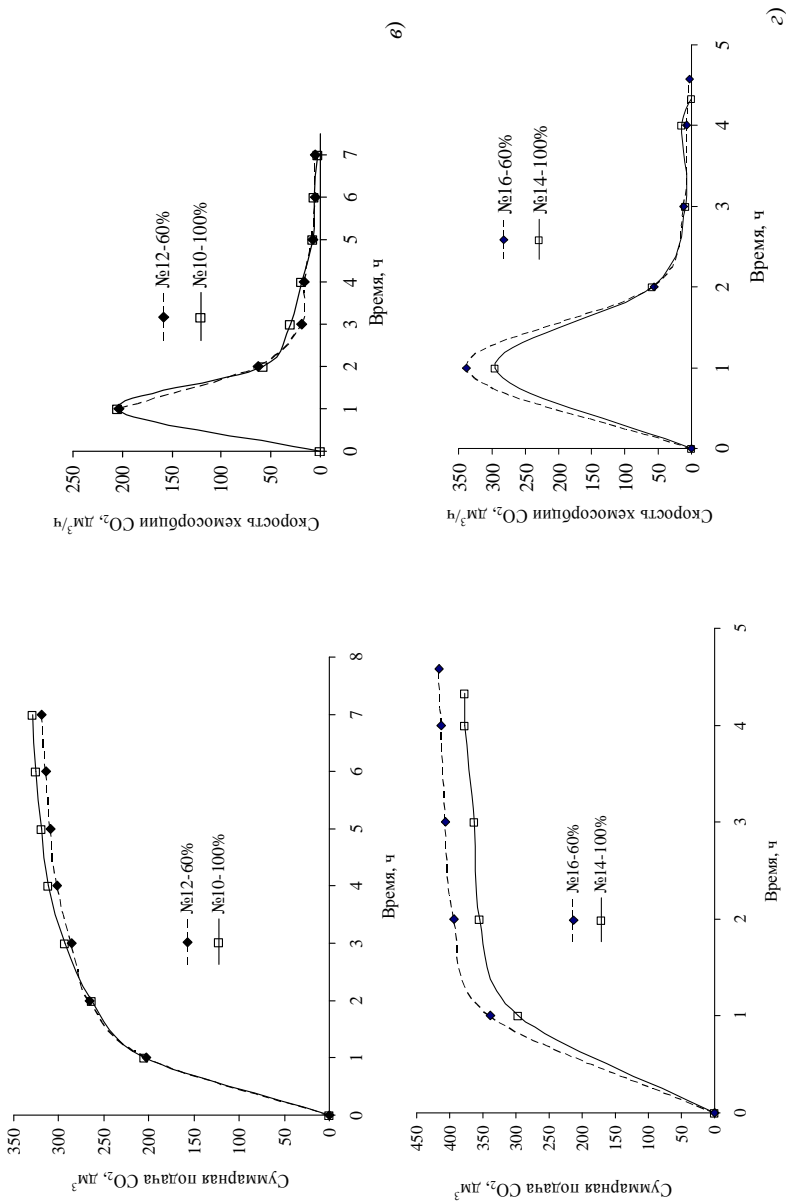


Рис. 58. Окончание

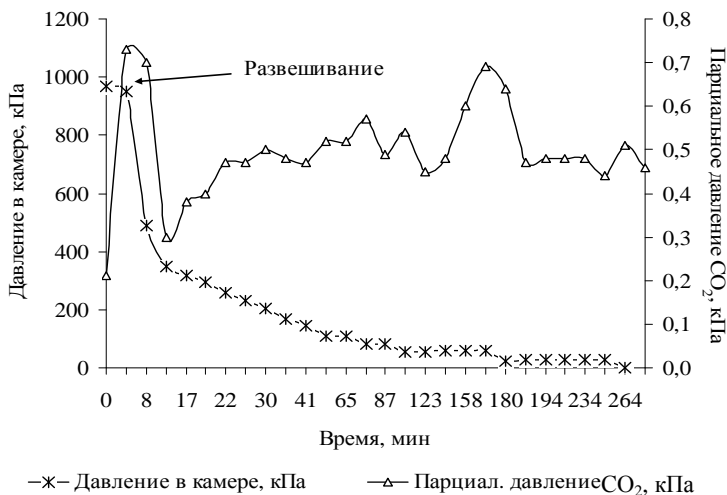
## 8. Средние скорости поглощения CO<sub>2</sub> известковым хемосорбентом ХЭЛП-ИК за различные промежутки времени испытания

№ опыта	Температура в камере, °С	Влажность, средняя, %	Масса поглотителя, кг	Объемная доля CO <sub>2</sub> в камере, %	Средняя скорость поглощения CO <sub>2</sub> , дм <sup>3</sup> /ч, за время, мин				
					15	30	60	90	120
1	30	91	1,40	0,2	80,8	68,2	60,0	56,4	54,3
2	20	100	1,41	0,2	65,6	52,8	47,1	44,5	43,1
4	30	100	1,43	0,4	102,8	96,0	85,7	82,1	77,3
3	30	60	1,40	0,4	144,8	121,4	93,2	83,8	76,6
5	20	91	1,40	0,4	128,0	107,0	90,0	83,0	78,8
6	10	87	1,40	0,4	156,0	120,0	89,6	75,5	65,1
7	30	100	1,43	0,8	248,0	202,0	163,0	137,3	117,0
8	30	54	1,40	0,8	264,0	204,0	154,0	135,3	122,0
9	20	91	1,40	0,8	272,0	206,2	163,0	139,0	120,5
10	30	96	1,45	1,2	380,0	286,0	205,0	160,7	131,5
11	20	100	1,44	1,2	336,0	238,0	166,2	134,0	114,5
12	30	54	1,40	1,2	320,0	270,0	203,0	160,9	133,1
13	10	95	1,40	1,2	336,0	232,0	160,0	124,0	101,5
14	30	94	1,44	2,6	520,0	448,0	296,0	218,0	177,4
15	20	100	1,41	2,6	432,0	404,0	321,0	236,1	190,0
16	30	50	1,42	2,6	456,0	438,0	338,0	250,7	197,0
17	10	89	1,40	2,6	484,0	390,0	255,0	184,7	149,5

Как видно из табличных данных, средняя скорость поглощения диоксида углерода увеличивается при увеличении объемной доли CO<sub>2</sub> в камере и уменьшается с увеличением времени хемосорбции. При этом средняя скорость поглощения за 2 ч при средних объемных долях диоксида углерода 0,8 – 1,2 % составляет более 110 дм<sup>3</sup>/ч.

### 4.3.2.4. Испытания поглотителя ХЭЛП-ИК под давлением до 1,0 МПа (10 кгс/см<sup>2</sup>)

Испытания проводились в 40-м ГНИИ МО РФ (г. Санкт-Петербург) в барокамере ПДК-2уМ (крышка между отсеками открыта, штатные агрегаты очистки газовой среды от диоксида углерода (скрубберы) отключены, кассеты с поглотителем удалены из барокамеры).



**Рис. 59. Зависимости давления в камере и парциального давления CO<sub>2</sub> от времени**

Нагрузка по CO<sub>2</sub> составляла 100 дм<sup>3</sup>/ч, контроль газовой среды осуществляли приборами: «Конвой-2», КАГВ, ИВА-1В, ИТВ-2805. Развешивание листов поглотителя ХЭЛП-ИК в барокамере осуществлялось после поднятия давления (6 листов ХЭЛП-ИК). Испытатели находились в покое. На рис. 59 представлены зависимости парциального давления диоксида углерода и общего давления в барокамере от времени эксперимента.

Содержание диоксида углерода после испытаний каждого из шести листов – 136, 98, 113, 107, 92, 111 дм<sup>3</sup>/кг, а среднее содержание диоксида углерода после испытаний составило 109,5 дм<sup>3</sup>/кг.

Результаты испытаний показали высокую сорбционную емкость химического поглотителя ХЭЛП-ИК в конвективном режиме при повышенном давлении.

## 5. ИСПЫТАНИЯ ХЕМОСОРБЕНТА ХЭЛП-ИК НА СТОЙКОСТЬ К КЛИМАТИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

---

---

Для оценки сохраняемости свойств хемосорбента со временем, в частности химической активности к  $\text{CO}_2$ , используется метод ускоренного хранения веществ и материалов в соответствии с ГОСТ 28198–89 «Основные методы испытаний на воздействие внешних факторов». Сущность метода заключается в имитировании естественных условий хранения воспроизведением климатических циклов, эквивалентных определенному сроку хранения (месяц, год). Испытания проводятся в климатической камере, представленной на рис. 60. Климатическая камера – камера, позволяющая точно моделировать условия воздействия окружающей среды.

Ускоренные испытания, эквивалентные одному году хранения в условиях неотапливаемого хранилища, проводили в климатической камере по программе, представленной в табл. 9.

При этих условиях проводили испытания ХЭЛП-ИК при имитировании срока хранения, эквивалентного 5 и 10 годам. После окончания испытаний была оценена его поглотительная способность по диоксиду углерода. Для сравнения проведены испытания сорбционной емкости по  $\text{CO}_2$  в тех же условиях исходного хемосорбента, который не подвергался испытаниям в климатической камере.



Рис. 60. Внешний вид климатической камеры

## 9. Режимы испытаний хемосорбента в климатической камере

Номер цикла	Температура, °С	Влажность, %	Время, ч
1	минус (40 ± 2)	Окружающая среда	20 ± 1
2	плюс (50 ± 2)	Окружающая среда	36 ± 1
3	плюс (20 ± 2)	Окружающая среда	4,0 ± 0,1
4	минус (15 ± 2)	Окружающая среда	2,0 ± 0,1
5	плюс (15 ± 2)	95 ± 5	2,0 ± 0,1
6	плюс (40 ± 2)	Окружающая среда	4,0 ± 0,1
7	плюс (40 ± 2)	95 ± 5	120 ± 0,1
8	плюс (25 ± 5)	95 ± 5	10,0 ± 0,1

Расчетные значения скоростей поглощения диоксида углерода хемосорбентов (исходным, после 5 и 10 лет хранения в климатической камере) имеют линейную зависимость от  $\ln t$ . Рассчитанные коэффициенты уравнения  $\omega = k \ln t + c$  и их ошибки представлены в табл. 10.

Как видно из представленных данных, коэффициенты  $k$  и  $c$  совпадают в пределах ошибки экспериментальных значений.

Следовательно, скорости поглощения диоксида углерода хемосорбентами (исходным, после 5 и 10 лет хранения в климатической камере) имеют линейную зависимость от  $\ln t$  и практически совпадают. Следовательно, их можно усреднить и построить общую зависимость скорости поглощения диоксида углерода хемосорбентами от  $\ln t$  (рис. 61).

Уравнение скорости поглощения диоксида углерода

$$y = -24,853x + 58,388$$

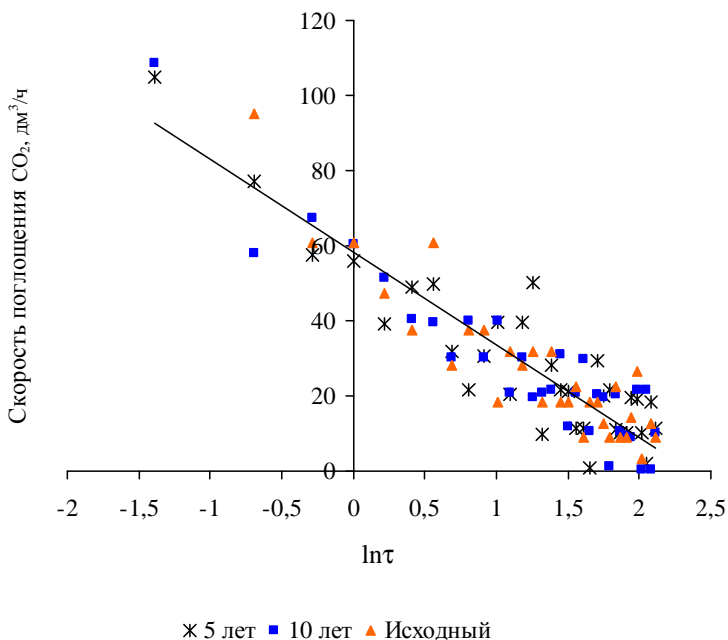
$$R^2 = 0,9311$$

примет вид

$$\omega = (-25 \pm 1) \ln t + (58 \pm 2) c.$$

## 10. Коэффициенты уравнения $\omega = k \ln t + c$

Время хранения, лет	Значения коэффициента $k$	Значения коэффициента $c$
0	-25 ± 2	59 ± 3
5	-23 ± 2	57 ± 3
10	-24 ± 2	57 ± 3



**Рис. 61. Зависимость скорости поглощения диоксида углерода хемосорбентом ХЭЛП-ИК от логарифма времени**

Таким образом, условия испытаний, эквивалентные 5 и 10 годам хранения в климатической камере хемосорбента диоксида углерода, не влияют на его поглотительную способность по диоксиду углерода.

## 6. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Математическая модель процесса в общем виде сводится к решению уравнения вида [295]

$$\omega(C_{\text{CO}_2}, \tau, \varphi, T, \chi, m) = 0, \quad (1)$$

где  $\omega$  – скорость поглощения диоксида углерода;  $C_{\text{CO}_2}$  – концентрация диоксида углерода;  $\tau$  – время;  $\varphi$  – влажность;  $T$  – температура;  $\chi$  – степень превращения;  $m$  – масса поглотителя.

Процесс взаимодействия диоксида углерода с гидроксидом кальция имеет сложный многоступенчатый характер. Однако интегрально – это процесс взаимодействия газа (диоксида углерода) с твердым веществом (гидроксидом кальция). Такие процессы относятся к типу топохимических реакций. Отметим также, что самой медленной стадией процесса взаимодействия диоксида углерода с поглотителем является диффузия карбоната щелочного металла в жидкой пленке к поверхности твердого гидроксида кальция.

В кинетике топохимических процессов [296] вместо термина «концентрация» применяется термин «степень превращения» ( $\chi$ ), определяемый как отношение количества уже прореагировавшего твердого вещества к его общему количеству. В нашем случае его можно определить как количество поглощенного диоксида углерода к стехиометрической емкости поглотителя. Для описания кинетики топохимических реакций в диффузионной области превращения используется уравнение [297]

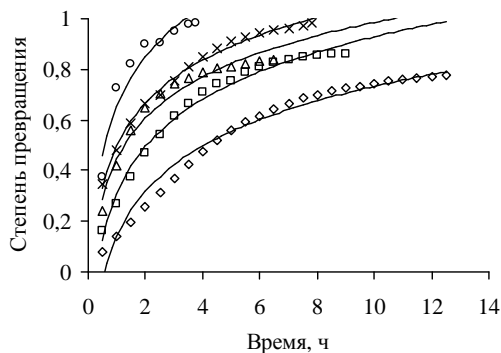
$$\chi = k \ln \tau + c, \quad (2)$$

где  $k$  – константа, зависящая от реагентов и условий процесса;  $\tau$  – время процесса;  $c$  – постоянная для данного процесса

На рис. 62, 63 представлены графики изменения степени превращения в зависимости от времени при температурах 20 и 30 °С для различных концентраций  $\text{CO}_2$  и относительной влажности до практически 100 %. Там же сплошными линиями приведены аппроксимирующие кривые по уравнению (2).

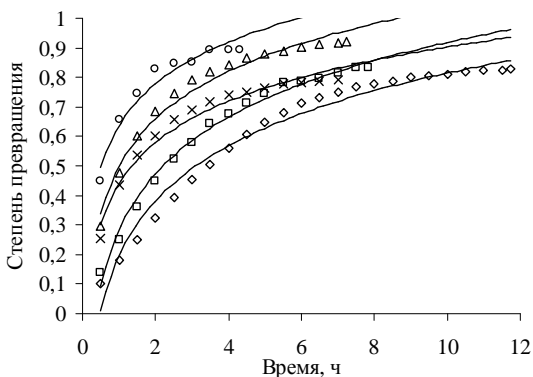
На рис. 64 и 65 приведены те же данные в координатах  $\chi - \ln \tau$ . Как видно, степень превращения достаточно хорошо описывается уравнением (2).





**Рис. 62.** Изменение степени превращения от времени при температуре 20 °С для различных концентраций CO<sub>2</sub>:

◇ – 0,2 %; □ – 0,4 %; △ – 0,8 %; × – 1,2 %; ○ – 2,6 %



**Рис. 63.** Изменение степени превращения от времени при температуре 30 °С для различных концентраций CO<sub>2</sub>:

◇ – 0,2 %; □ – 0,4 %; △ – 0,8 %; × – 1,2 %; ○ – 2,6 %

Отметим, что и скорость процесса поглощения диоксида углерода также линейно зависит от логарифма времени (рис. 66 – 69).

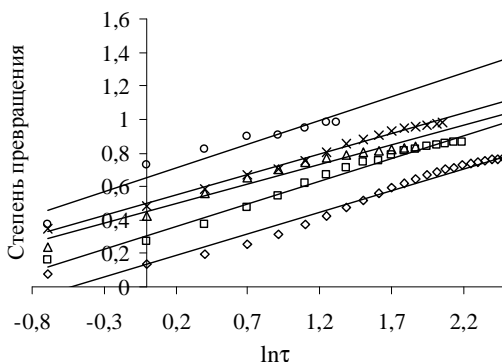
В табл. 11 – 13 приведены значения коэффициентов уравнений  $\chi = k \ln \tau + c$  и  $\omega = k_1 \ln \tau + c_1$  при 20 и 30 °С.

Выделяя  $\ln \tau$  из уравнений  $\chi = k \ln \tau + c$  и  $\omega = k_1 \ln \tau + c_1$  и приравнявая их правые части, после несложных преобразований получим

$$\omega = \frac{k_1}{k} \chi + c_1 - \frac{ck_1}{k},$$

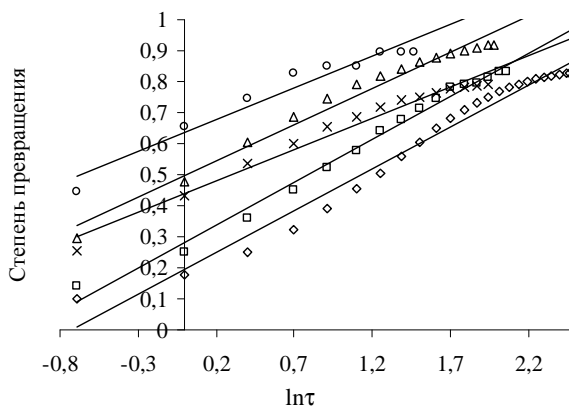
если обозначить  $a = \frac{k_1}{k}$  и  $b = c_1 - \frac{ck_1}{k}$ , то несложно вычислить коэффициенты уравнения  $\omega = a\chi + b$ .

Как видно из табл. 13, коэффициенты  $a$  и  $b$  зависят от концентрации диоксида углерода. Для определения уравнения этой зависимости отметим, что при концентрации диоксида углерода равной нулю скорость процесса также должна быть равна нулю независимо от степени превращения. Это означает, что коэффициенты  $a$  и  $b$  при концентрации  $\text{CO}_2$  равной нулю равны нулю.



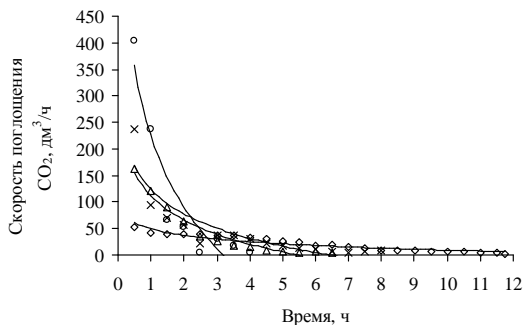
**Рис. 64.** Изменение степени превращения от логарифма времени при температуре 20 °С для различных концентраций  $\text{CO}_2$ :

◇ – 0,2 %; □ – 0,4 %; △ – 0,8 %; × – 1,2 %; ○ – 2,6 %



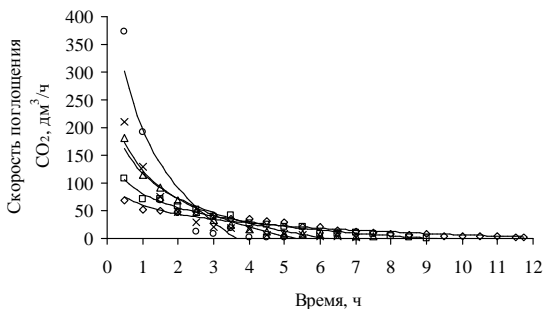
**Рис. 65.** Изменение степени превращения от логарифма времени при температуре 30 °С для различных концентраций  $\text{CO}_2$ :

◇ – 0,2 %; □ – 0,4 %; △ – 0,8 %; × – 1,2 %; ○ – 2,6 %



**Рис. 66.** Изменение скорости поглощения диоксида углерода от времени при температуре 20 °С для различных концентраций CO<sub>2</sub>:

◇ – 0,2 %; □ – 0,4 %; △ – 0,8 %; × – 1,2 %; ○ – 2,6 %



**Рис. 67.** Изменение скорости поглощения диоксида углерода от времени при температуре 30 °С для различных концентраций CO<sub>2</sub>:

◇ – 0,2 %; □ – 0,4 %; △ – 0,8 %; × – 1,2 %; ○ – 2,6 %

### 11. Коэффициенты уравнений $\chi = k \ln t + c$ и $\omega = k_1 \ln t + c_1$ при 20 °С

Концентрация CO <sub>2</sub> , %	$k$	$c$	$k_1$	$c_1$
0,2	$0,26 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,02$	$-17 \pm 1$	$49 \pm 2$
0,4	$0,27 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$	$-37 \pm 2$	$82 \pm 3$
0,8	$0,23 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,02$	$-65 \pm 4$	$111 \pm 5$
1,2	$0,24 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,01$	$-66 \pm 9$	$123 \pm 12$
2,6	$0,25 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,03$	$-135 \pm 15$	$146 \pm 14$

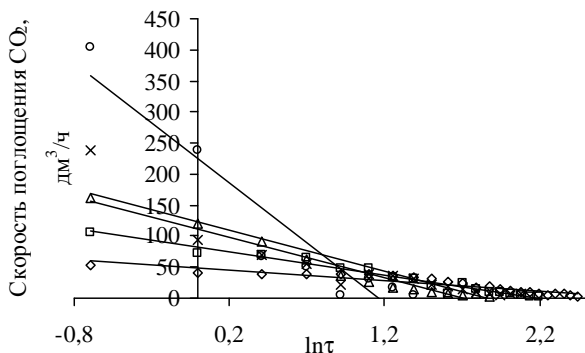


Рис. 68. Изменение скорости поглощения диоксида углерода от логарифма времени при температуре 20 °С для различных концентраций CO<sub>2</sub>:

◇ – 0,2 %; □ – 0,4 %; △ – 0,8 %; × – 1,2 %; ○ – 2,6 %

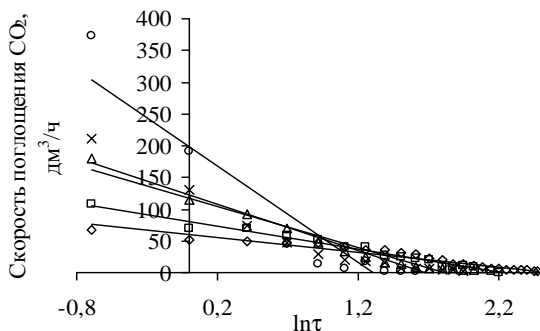


Рис. 69. Изменение скорости поглощения диоксида углерода от логарифма времени при температуре 30 °С для различных концентраций CO<sub>2</sub>:

◇ – 0,2 %; □ – 0,4 %; △ – 0,8 %; × – 1,2 %; ○ – 2,6 %

На рисунках 70, 71 представлены графики зависимости коэффициентов  $a$  и  $b$  от концентрации диоксида углерода. Там же представлены и аппроксимирующие прямые в виде графиков уравнений  $a = hC_{\text{CO}_2}$ ;  $b = rC_{\text{CO}_2}$ .

Подставляя значения  $a$  и  $b$  из уравнений  $a = hC_{\text{CO}_2}$ ;  $b = rC_{\text{CO}_2}$  в уравнение  $\omega = a\chi + b$ , получим  $\omega = hC_{\text{CO}_2}\chi + rC_{\text{CO}_2}$ . Подставив значение  $\chi$  из уравнения (2), имеем конечное уравнение для расчета скорости поглощения диоксида углерода:

$$\omega = C_{\text{CO}_2} (hk \ln \tau + hc + r). \quad (3)$$

### 12. Коэффициенты уравнений $\chi = k \ln t + c$ и $\omega = k_1 \ln t + c_1$ при 30 °С

Концентрация CO <sub>2</sub> , %	$k$	$c$	$k_1$	$c_1$
0,2	0,27 ± 0,01	0,2 ± 0,02	-23 ± 1	60 ± 2
0,4	0,28 ± 0,01	0,28 ± 0,01	-36 ± 2	79 ± 3
0,8	0,23 ± 0,01	0,5 ± 0,01	-69 ± 5	123 ± 8
1,2	0,2 ± 0,01	0,44 ± 0,01	-65 ± 5	111 ± 7
2,6	0,21 ± 0,02	0,64 ± 0,02	-140 ± 18	165 ± 18

### 13. Коэффициенты уравнения $\omega = a\chi + b$

Концентрация CO <sub>2</sub> , %	Температура 20 °С		Температура 30 °С	
	$a$	$b$	$a$	$b$
0,2	-68 ± 4	59 ± 2	-85 ± 4	76 ± 3
0,4	-136 ± 7	123 ± 5	-129 ± 8	116 ± 5
0,8	-279 ± 8	235 ± 6	-302 ± 12	275 ± 8
1,2	-266 ± 38	254 ± 31	-327 ± 13	256 ± 8
2,6	-442 ± 94	448 ± 80	-659 ± 52	586 ± 41

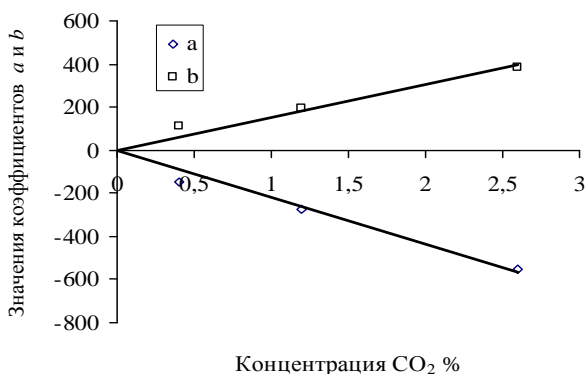
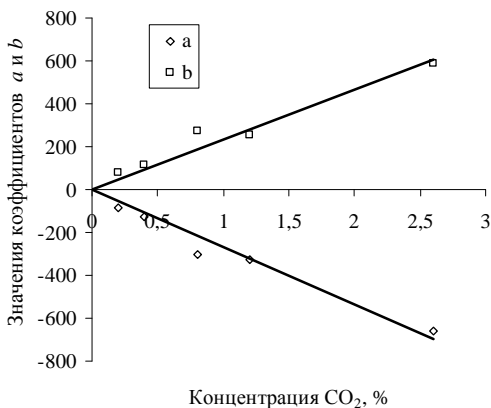


Рис. 70. Зависимость коэффициентов  $a$  и  $b$  уравнения  $\omega = a\chi + b$  от концентрации диоксида углерода при температуре 20 °С



**Рис. 71. Зависимость коэффициентов  $a$  и  $b$  уравнения  $\omega = a\chi + b$  от концентрации диоксида углерода при температуре 30 °C**

#### 14. Значения коэффициентов $h$ и $r$ уравнений $a = hC_{CO_2}$ ; $b = rC_{CO_2}$

Температура 20 °C		Температура 30 °C	
$h$	$r$	$h$	$r$
-195	190	-267	234

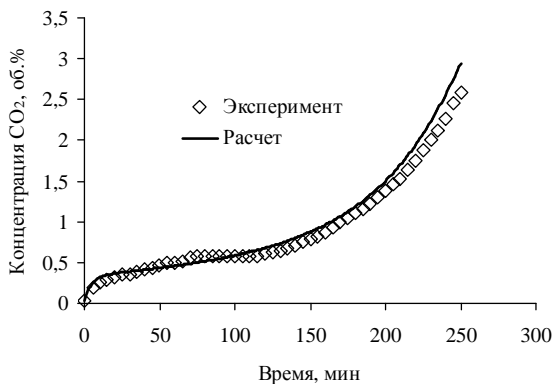
В таблице 14 приведены значения коэффициентов  $h$  и  $r$ .

Коэффициенты в табл. 11 – 14 рассчитаны для массы поглотителя равной примерно 1,4 кг.

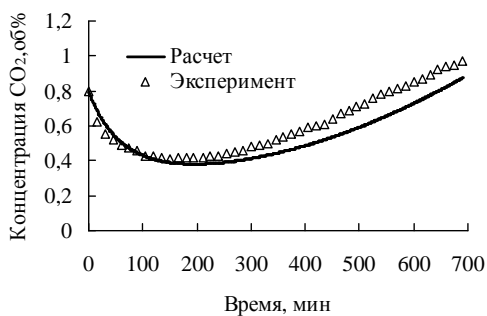
Учитывая, что скорость поглощения прямо пропорциональна массе поглотителя, мы получили все необходимые данные для расчета скорости поглощения диоксида углерода по уравнению (3) при постоянной влажности.

Уравнение (3) применили для расчета изменения концентрации диоксида углерода в камере при режимах, приведенных в табл. 5 (см. разд. 4.3.1), считая, что газовая смесь в камере ведет себя как идеальный газ, и пренебрегая изменением давления в камере, которое составляло не более 50 мм вод. ст.

На рисунке 72 приведены экспериментальные данные и расчетные кривые при следующих условиях испытаний:  $a$  – объем камеры 3,2 м<sup>3</sup>; подача CO<sub>2</sub> 120 дм<sup>3</sup>/ч; температура в камере 30 °C; влажность 92 %; масса поглотителя ХЭЛП-ИК 2,1 кг;  $b$  – объем камеры 24 м<sup>3</sup>; подача CO<sub>2</sub> 29,4 дм<sup>3</sup>/ч; температура в камере 20 °C; влажность 64 %; масса поглотителя ХЭЛП-ИК 1,4 кг.



a)



б)

**Рис. 72. Изменение концентрации диоксида углерода в герметичной камере**

Как можно видеть из рис. 72, расчет по уравнению (3) хорошо совпадает с экспериментальными данными. Таким образом, уравнение (3) можно применять для реальных режимов использования известкового поглотителя ХЭЛП-ИК.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

---

Проведенный анализ тенденций развития химических поглотителей  $\text{CO}_2$  на основе гидроксида кальция показал, что основными являются улучшение эксплуатационных показателей их качества, таких как:

- физиолого-гигиенические и эргономические (снижение массы и габаритов, снижение сопротивления дыханию, повышение сорбционной емкости при различных температурах и давлениях, пористости, прочности, удобства использования, наличие цветовой индикации и др.);
- эксплуатационные (увеличение сроков хранения и эксплуатации, повышение устойчивости к механическим, климатическим и другим воздействиям, снижение затрат на эксплуатацию, повышение надежности).

Рассмотрены известные на сегодня способы получения известковых химических поглотителей и составы, определяющие основные технические характеристики хемосорбентов. Показано, что наиболее перспективным направлением является создание листовых поглотителей с применением полимерных связующих, имеющих лучшие физиолого-гигиенические и эргономические характеристики (снижение массы и габаритов, снижение сопротивления дыханию, повышение сорбционной емкости при различных температурах и давлениях, пористости, прочности, удобства использования, наличие цветовой индикации).

Представляют интерес технологические приемы, где в состав поглотителя в небольших количествах вводят структуро- или волокнообразующие полимеры, что позволяет менять его морфологические свойства и получать хемосорбент от листа до волокна, создавая нетканые материалы с заданными хемосорбционными свойствами.

Проведены экспериментальные исследования сорбционных свойств известковых хемосорбентов в форме листа.

Исследования активности по  $\text{CO}_2$  поглотителя ХЭЛП-ИК в зависимости от содержания влаги в исходном образце показали, что максимальные значения динамической активности хемопоглотителя относятся к содержанию  $\text{H}_2\text{O}$  от 18 до 25 %. При дальнейшем увеличении содержания влаги в продукте, его активность к  $\text{CO}_2$  заметно снижается.

Исследования активности по  $\text{CO}_2$  поглотителя ХЭЛП-ИК в зависимости от толщины листа показали, что при толщине листа поглотителя от 1 до 2,2 мм сорбционная емкость падает от 170 до 65  $\text{дм}^3/\text{кг}$ , а при толщине листа поглотителя более 2 мм динамическая активность хемосорбента выходит на плато.



Проведенные сравнительные испытания разработанного хемосорбента с его американским аналогом показали, что динамическая активность известкового поглотителя ХЭЛП-ИК при толщине листа примерно 1,5 мм (средняя толщина поглотителя ExtendAir) составляет около 115  $\text{дм}^3/\text{кг}$ , а образца поглотителя ExtendAir (США) 80...90  $\text{дм}^3/\text{кг}$ .

Экспериментальные исследования активности разработанного хемосорбента в статических условиях показывают, что хемосорбент на эластичной подложке ХЭЛП-ИК по скорости поглощения диоксида углерода в статических условиях превосходит серийные хемосорбенты как минимум в два раза.

При постоянной поддерживаемой объемной доле  $\text{CO}_2$  и температуре воздуха 30 °С в камере влажность воздуха не влияет на скорость поглощения  $\text{CO}_2$  хемосорбентом.

Объем поглощенного  $\text{CO}_2$  и скорость поглощения  $\text{CO}_2$  в интервале температур 20...30 °С не зависят от температуры.

Использование разработанного хемосорбента ХЭЛП-ИК для очистки воздуха от диоксида углерода в герметичных объектах в условиях отсутствия энергетики позволит:

- снизить объемную долю диоксида углерода и, тем самым, повысить комфортность пребывания пользователей в герметичном объекте;
- снизить количество хемосорбента, необходимого для очистки воздуха от диоксида углерода вследствие более полной отработки продукта и, как следствие, уменьшить массо-габаритные характеристики изделий, в состав которых будет входить разработанный хемосорбент ХЭЛП-ИК.

Представленные данные по новому материалу позволяют сделать вывод о возможности использования хемосорбента ХЭЛП-ИК для эффективного удаления  $\text{CO}_2$ :

- при больших и малых удельных объемах, приходящихся на одного защищаемого в герметичном объекте;
- при больших и малых нагрузках по  $\text{CO}_2$ ;
- при относительно низких температурах и низкой относительной влажности воздуха;
- в условиях гипербарии;
- в условиях отсутствия энергии на объекте;
- в случаях необходимого резкого снижения объемной доли диоксида углерода в объекте.

Разработанная математическая модель позволяет применять полученные результаты для расчета реальных режимов использования известкового поглотителя ХЭЛП-ИК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

---

1. Ennis-King J., Paterson L. Coupling of geochemical reactions and convective mixing in the long-term geological storage of carbon dioxide // *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2007. V. 1. P. 86 – 93.
2. Strak M., Wardencki W. Carbondioxide ocean and ground storage as a method of climate change mitigation // *Int. J. Environ. Health.* 2007. V. 1. P. 291 – 308.
3. Annunziatellis A., Beaubien S.E., Bigi S. Gas migration along fault systems and through the vadose zone in the Latera caldera (central Italy): implications for CO<sub>2</sub> geological storage // *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2, 2008. P. 353 – 372.
4. Bachu S. CO<sub>2</sub> storage in geological media: role, means, status and barriers to deployment // *Prog. Energy. Combust.* 2008. V. 34. P. 254 – 273.
5. Celia M.A., Nordbotten J.M. Practical modeling a proaches for geological storage of carbon dioxide // *Ground Water.* 2009. V. 47. P. 627 – 638.
6. Damen K., Faaij A. and Turkenburg W. Health, safety and environmental risks of underground CO<sub>2</sub> storage – overview of mechanisms and current knowledge // *Clim Change.* 2006. V. 74. P. 289 – 318.
7. Eccles J.K., Pratson L., Environ R.G. Physical and economic potential of geological CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers // *Sci. Technol.* 2009. V. 43. P. 1962 – 1969.
8. Hatziyannis G., Falus G., Georgiev G., Sava C. Assessing capacity for geological storage of carbon dioxide in central-east group of countries (EU GeoCapacity project) // *Energy Procedia.* 2009. V. 1. P. 3691 – 3697.
9. Roosa S.A., Jhaveri A.G. Carbon Reduction: Policies. Strategies and Technologies // *The Fairmont Press.* 2009.
10. Abass A. Olajirea. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications. A review // *7th International Conference on Sustainable Energy Technologies, Energy.* 2010. V. 35. Issue 6. June. P. 2610 – 2628.
11. KoP A., Binning P.J., Johannsen K., Helmig R., Class H. A contribution to risk analysis for leakage through abandoned wells in geological CO<sub>2</sub> storage // *Adv. Water Resour.* 2010. P. 1001.
12. Israelsson V.H., Chow A.C. and Adams E.E. An updated assessment of the acute impacts of ocean carbon sequestration by direct injection // *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2010. V. 4. P. 262 – 271.
13. Pires J.C.M., Martinsa F.G., Alvim-Ferraza M., Simõesa M. Recent developments on carbon capture and storage: An overview // *Chem. Eng. Research and Design.* 2011. V. 89. Issue 9. P. 1446 – 1460.
14. Jun-Han Kima, Ji-Hyun Leea, In-Young Leea, Kyung-Ryoung Janga. Performance evaluation of newly developed absorbents for CO<sub>2</sub> capture // *10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.* 2011. V. 4. P. 81 – 84.

15. Yokoyama K., Takamoto S., Kikkawa H., Katsube T. Hitachi's carbon dioxide scrubbing technology with new adsorbent for coal fired power plants // 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Energy Procedia. 2011. V. 4. P. 245 – 252.
16. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 512 с.
17. Мельников А.Х. Основы хемосорбции. М.–Л.: Оборонгиз, 1938. 216 с.
18. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. М., 1932.
19. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. 278 с.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
21. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во ин. лит., 1948. 379 с.
22. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. РАН, 2004. 440 с.
23. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М., 1962.
24. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
25. Аристов Ю.И., Гордева Л.Г., Токарев М.М. Композитные сорбенты соль в пористой матрице: синтез, свойства, применение. М.: Изд-во СО РАН, 2008. 362 с.
26. Самонин В.В. и др. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. СПб.: Наука, 2009. 89 с.
27. Rao A.V., Rubin E.S., Keith D.W., Morgan M.G. Evaluation of potential cost reductions from improved amine-based CO<sub>2</sub> capture systems // Energy Policy. 2006. V. 34. P. 3765 – 3772.
28. Kim S.N., Son W.J., Choi J.S. Micropores CO<sub>2</sub> adsorption using amine-functionalized mesoporous silica prepared via anionic surfactant-mediated synthesis // Mesopores Materials. 2008. 115. P. 497 – 503.
29. Lu J., Zhang H., Cheng M., Wang L. CO<sub>2</sub> capture through membrane gas absorption with aqueous solution of inorganic salts-amino acid salts // J. Fuel Chem. Technol. 2009. V. 37. P. 77 – 81.
30. J. van Hoist, Versteeg G.F., Brilman D.W.F., Hogendoorn J.A. Kinetic study of CO<sub>2</sub> with various amino acid salts in aqueous solution // Chem. Eng. Sci. 2009. V. 64. P. 59 – 68.
31. Majchrowicz M.E., Brilman D.W.F., Groeneveld M.J. Precipitation regime for selected amino acid salts for CO<sub>2</sub> capture from flue gases // Energy Procedia. 2009. V. 1. P. 979 – 984.
32. Rochelle G.T. Amine scrubbing for CO<sub>2</sub> capture // Science. 2009. 325. P. 1652 – 1654.

33. Kim K.A., Hoff, Hessen E.T., Haug-Warberg T., Svendsen H.F. Enthalpy of absorption of CO<sub>2</sub> with alkanolamine solutions predicted from reaction equilibrium constants // *Chem. Eng. Sci.* 2009. V. 64. P. 2027–2038.
34. Kozak F., Petig A., Morris E., Rhudy R. and Thimsen D. Chilled ammonia process for CO<sub>2</sub> capture // *Energy Proced.* 2009. V. 5. P. 1419 – 1426.
35. McLarnon C.R., Duncan J.L. Testing of ammonia based CO<sub>2</sub> capture with multi-pollutant control technology // *Energy Procedia.* 2009. V. 1. P. 1027 – 1034.
36. Valenti G., Bonalumi D., Macchi E. Energy and exergy analyses for the carbon capture with the Chilled Ammonia Process (CAP) // *Energy Procedia.* 2009. V. 1. P. 1059 – 1066.
37. Darde V., Willy J.M. van Well. CO<sub>2</sub> capture using aqueous ammonia: kinetic study and process simulation // *Energy Procedia.* 2011. V. 4. P. 1443 – 1450.
38. Aronu U.E., Svendsen H.F., Hoff K.A. Investigation of amine amino acid salts for carbon dioxide absorption // *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 2010.
39. Darde V., Thomsen K., M. van Well, Stenby E.H. Chilled ammonia process for CO<sub>2</sub> capture // *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2010. V. 4. P. 131 – 136.
40. Lepaumier H., Martin S., Picq D., Delfort B., Carrette P.L. New amines for CO<sub>2</sub> capture III. Effect of alkyl chain length between amine functions on polyamines degradation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 4553 – 4560.
41. Mathias P.M., Reddy S., O’Connell J.P. Quantitative evaluation of the chilled-ammonia process for CO<sub>2</sub> capture using thermodynamic analysis and process simulation // *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2010. V. 4. P. 174 – 179.
42. Plaza M.G., García S., Rubiera F., Pis J.J., Pevida C. Evaluation of ammonia modified and conventionally activated biomass based carbons as CO<sub>2</sub> adsorbents in postcombustion conditions // *Separation and Purification Technology.* 2011. V. 80. Is. 1. P. 96 – 104.
43. Alie C., Backham L., Croiset E., Douglas P.L. Simulation of CO<sub>2</sub> capture using MEA scrubbing: a flow sheet decomposition method // *Energy Conversion and Management.* 2005. V. 46. P. 475 – 487.
44. Dey A., Aroonwilas A. CO<sub>2</sub> absorption into MEA-AMP blend: mass transfer and absorber height index // *Energy Procedia.* 2009. V. 1. P. 211 – 215.
45. Mangalapally H.P., Notz R., Hoch S., Asprion N. Pilot plant experimental studies of post combustion CO<sub>2</sub> capture by reactive absorption with MEA and new solvents // *Energy Procedia.* 2009. V. 1. P. 963 – 970.
46. Kittel J., Idem R., Gelowitz D., Tontiwachwuthikul P. Corrosion in MEA units for CO<sub>2</sub> capture: pilot plant studies // *Energy Procedia.* 2009. V. 1. P. 791 – 797.

47. Mosadegh Sedghia S., Josée Brissonb, Rodriguea D. Chemical alteration of LDPE hollow fibers exposed to monoethanolamine solutions used as absorbent for CO<sub>2</sub> capture process // *Separation and Purification Technology*. 2011. V. 80. Issue 2. P. 338 – 344.
48. Siriwardane R., Biegler L.T. Optimization of pressure swing adsorption and fractionated vacuum pressure swing adsorption processes for CO<sub>2</sub> capture // *Industry Eng. Chem. Research*. 2005. V. 44. P. 8084 – 8094.
49. Reynolds S.P., Ebner A.D., Ritter J.A. Carbon dioxide capture from flue gas by pressure swing adsorption at high temperature using a K-promoted HTlc: effects of mass transfer on the process performance // *Environ. Prog.* 2006. V. 25. P. 334 – 342.
50. Ho M.T., Allinson G.W. Wiley Reducing the cost of CO<sub>2</sub> capture from flue gases using pressure swing adsorption // *Ind. Eng. Chem. Research*. 2008. V. 47. P. 4883 – 4890.
51. Alonso-Vicario A., José R. Ochoa-Gómez, Gil-Río S. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. V. 134. Iss. 1 – 3. P. 100 – 107.
52. Alessandra Mosca, Jonas Hedlund, Paul A. Webley. Structured zeolite NaX coatings on ceramic cordierite monolith supports for PSA applications // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. V. 130. Iss. 1 – 3. P. 38 – 48.
53. Tirzhá L.P. Dantas, Francisco Murilo T. Luna. Carbon dioxide–nitrogen separation through pressure swing adsorption // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 172. Iss. 2–3. P. 698 – 704.
54. Merel J., Clause M. and Meunier F. Carbon dioxide capture by indirect thermal swing adsorption using 13X zeolite // *Environment Program*. 2006. V. 25. P. 327 – 333.
55. Merel J., Clause M., Meunier F. Experimental investigation on CO<sub>2</sub> post-combustion capture by indirect thermal swing adsorption using 13X and 5A zeolites // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 209 – 215.
56. Tlili N., Grevillot G. and Vallieres C. Greenh. Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA // *Int. J. Gas Con.* 2009. V. 3. P. 519 – 527.
57. Adam Hughmanick Berger, Abhoyjit S. Bhowna. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO<sub>2</sub> from flue gas using temperature swing adsorption // 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Energy Procedia. 2011. V. 4. P. 562 – 567.
58. Chou C.T., Chen C.Y. Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption // *Separation Purification Technology*. 2004. V. 39. P. 51 – 65.
59. Li G., Xiao P., Webley P., Zhang J., Singh R. Capture of CO<sub>2</sub> from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X // *Adsorption*. 2008. V. 14. P. 415 – 422.

60. Xiao P., Zhang J., Webley P., Li G., Singh R. Capture of CO<sub>2</sub> from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption // *Adsorption*. 2008. V. 14. P. 575 – 582.
61. Zhang J. and Webley P.A. Cycle development and design for CO<sub>2</sub> capture from flue gas by vacuum swing adsorption // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. P. 563 – 569.
62. Zhang J., Webley P.A., Xiao P. Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO<sub>2</sub> capture from flue gas // *Energ. Convers. Manage.* 2008. V. 49. P. 346 – 356.
63. José A. Delgado, María A. Uguina, José L. Sotelo. Numerical analysis of CO<sub>2</sub> concentration and recovery from flue gas by a novel vacuum swing adsorption cycle // *Computers & Chem. Eng.* 2011. V. 35. P. 1010 – 1019.
64. Zhang J., Xiao P., Li G., Webley P.A. Effect of flue gas impurities on CO<sub>2</sub> capture performance from flue gas at coal-fired power stations by vacuum swing adsorption // *Energy Procedia*. 2009. V. 1. P. 1115 – 1122.
65. Zhen Liu, Carlos A. Grande, Ping Li, Jianguo Yu, Alirio E. Rodrigues. Multi-bed Vacuum Pressure Swing Adsorption for carbon dioxide capture from flue gas // *Separation and Purification Technology*. 2011. V. 81. Issue 3. 10. P. 307 – 317.
66. Carlos A.G., Alirio E.R. Electric swing adsorption for CO<sub>2</sub> removal from flue gases // *Intern. J. of Greenhouse Gas Control*. 2008. V. 2. P. 194 – 202.
67. Carlos A.G., Rui P.L.R., Eduardo L.G.O. Electric swing adsorption as emerging CO<sub>2</sub> capture technique // *Energy Procedia*. 2009. V. 1. P. 1219 – 1225.
68. Grande C.A., Ribeiro R.P.P.L., Rodrigues A.E. CO<sub>2</sub> capture from NGCC power stations using electric swing adsorption (ESA) // *Energ Fuel*. 2009. V. 23. P. 2797 – 2803.
69. Hui An, Bo Feng. Desorption of CO<sub>2</sub> from activated carbon fibre-phenolic resin composite by electrothermal effect // *Intern. J. of Greenhouse Gas Control*. 2010. V. 4. Issue 1. P. 57 – 63.
70. Hui Ana, Bo Fenga, Shi Su. CO<sub>2</sub> capture by electrothermal swing adsorption with activated carbon fibre materials // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2011. V. 5. Issue 1. P. 16 – 25.
71. Матвейкин В.Г., Погонин В.А., Путин С.Б., Скворцов С.А. Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового адсорбции. М.: Изд-во «Машиностроение», 2007.
72. Northrop P.S., Valencia J.A. The CFZ<sup>TM</sup> process: a cryogenic method for handling high-CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S gas reserves and facilitating geosequestration of CO<sub>2</sub> and acid gases // *Energy Procedia*. 2009. V. 1. P. 171 – 177.
73. Zanganeh K.E., Shafeen A., Salvador C. CO<sub>2</sub> capture and development of an advanced pilot-scale cryogenic separation and compression unit // *Energy Procedia*. 2009. V. 1. P. 247 – 252.

74. Kather A., Scheffknecht G. The oxycoal process with cryogenic oxygen supply // *Naturwissenschaften*. 2009. 96. P. 993 – 1010.
75. Pfaff I., Kather A. Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation // *Energy Procedia*. 2009. V. 1. P. 495 – 502.
76. Kansha Y., Kishimoto A., Nakagawa T. A novel cryogenic air separation process based on self-heat recuperation // *Separation and Purification Techn.* 2011. V. 77. P. 389 – 396.
77. Zhu Y., Legg S., Laird C.D. Optimal design of cryogenic air separation columns under uncertainty // *Comput. Chem. Eng.* 2010.
78. Tuinier M.J., Annaland M.V., Kramer G.J., Kuipers J.A.M. Cryogenic CO<sub>2</sub> capture using dynamically operated packed beds // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 114 – 119.
79. Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛи принт, 2007. 280 с.
80. Yan S.P., Fang M.X., Zhang W.F., Zhong W.L. Comparative analysis of CO<sub>2</sub> separation from flue gas by membrane gas absorption technology and chemical absorption technology in China // *Energ. Convers. Manage.* 2008. V. 49. P. 3188 – 3197.
81. Zhao L., Riensche E., Menzer R., Blum L. A parametric study of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membrane processes for post-combustion capture // *J. Membr. Sci.* 2008. 325. P. 284 – 294.
82. Xomeritakis G., Tsai C.Y., Jiang Y.B. Tubular ceramic-supported sol-gel silica-based membranes for flue gas carbon dioxide capture and sequestration // *J. Membr. Sci.* 2009. 341. P. 30 – 36.
83. Rizk J., Nemer M., Clodic D. A real column design exergy optimization of a cryogenic air separation unit // *Energy*. 2012. V. 37. P. 417 – 429.
84. Powell C.E., Qiao G.G. Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases // *J. Membr. Sci.* 2006. 279. P. 1 – 49.
85. Scholes C.A., Kentish S.E., Stevens G.W. The effect of condensable minor components on the gas separation performance of polymeric membranes for carbon dioxide capture // *Energy Procedia*. 2009. V. 1. P. 311 – 317.
86. Su-Hsia Lin, Chun-Fan Hsieh, Meng-Hui Li. Determination of mass transfer resistance during absorption of carbon dioxide by mixed absorbents in PVDF and P membrane contactor // *Desalination*. 2009. V. 249. Issue 2. P. 647 – 653.
87. Mendes D., Mendes A., Madeira L.M. The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors – a review // *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2010. V. 5. P. 111 – 137.
88. Merkel T.C., Lin H., Wei X. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes // *J. Membr. Sci.* 2010.

89. Okabe K., Mano H., Fujioka Y. Separation and recovery of carbon dioxide by a membrane flash process // *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2008. V. 2. P. 485 – 491.

90. Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E. The effect of hydrogen sulfide, carbon monoxide and water on the performance of a PDMS membrane in carbon dioxide/nitrogen separation // *J. Membr. Sci.* 2010. 350. P. 189 – 199.

91. Thiam-Leng Chew, Abdul L. Ahmad, Subhash Bhatia. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2010. V. 153. Issues 1–2. 15. P. 43 – 57.

92. Mansourizadeh A., Ismail A.F., Matsuura T. Effect of operating conditions on the physical and chemical CO<sub>2</sub> absorption through the PVDF hollow fiber membrane contactor // *J. of Membrane Science.* 2010. V. 353. Issues 1–2. P. 192 – 200.

93. Rami Faiz, Alarzuqi M. CO<sub>2</sub> removal from natural gas at high pressure using membrane contactors: Model validation and membrane parametric studies // *J. of Membrane Science.* 2010. V. 365. Issues 1–2. P. 232 – 241.

94. Brunetti A., Scura F., Barbieri G., Drioli E. Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation // *J. of Membrane Science.* 2010. V. 359. Issues 1–2. P. 115 – 125.

95. Shia-Chung Chena, Su-Hsia Linc, Rean-Der Chiend. Chemical absorption of carbon dioxide with asymmetrically heated polytetrafluoroethylene membranes // *J. of Envir. Management.* 2011. V. 92. Issue 4. P. 1083 – 1090.

96. Amir Mansourizadeh, Ahmad Fauzi Ismail. A developed asymmetric PVDF hollow fiber membrane structure for CO<sub>2</sub> absorption // *Intern. J. of Greenhouse Gas Control.* 2011. V. 5. Issue 2. P. 374 – 380.

97. Zou Yong, Vera Mata, Alirio E. Rodrigues. Adsorption of carbon dioxide at high temperature: a review // *Separation and Purification Techn.* 2002. V. 26. P. 195 – 205.

98. Пат. 2244586 РФ, МПК В 01 D 53/62, В 01 J 20/02. Поглотитель диоксида углерода и способ удаления диоксида углерода из газовых смесей / Окунев А.Г., Аристов Ю.И., Шаронов В.Е.; Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. 2003.

99. Шаронов В.Е. Регенерируемые поглотители диоксида углерода на основе оксида кальция и карбонатов щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2004. 15 с.

100. Пат. 2221627 РФ, МПК В 01 D 53/02, В 01 J 20/04. Поглотитель диоксида углерода, способ его получения (варианты), способ его регенерации, способ удаления диоксида углерода из газовых смесей, способ паровой или парокислородной конверсии углеводородов, способ паровой конверсии оксида углерода, способ запасания или выде-



ления тепловой энергии с использованием поглотителя / Окунев А.Г., Аристов Ю.И., Шаронов В.Е.; Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. 2004.

101. Пат. 2229335 РФ, МПК В 01 D 53/62, В 01 J 20/02. Поглотитель диоксида углерода, способ его получения и способ удаления диоксида углерода из газовых смесей / Окунев А.Г., Аристов Ю.И., Шаронов В.Е.; Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. 2004.

102. Manovic V., Anthony E.J., Loncarevic D. CO<sub>2</sub> looping cycles with CaO-based sorbent pretreated in CO<sub>2</sub> at high temperature // Chem. Eng. Sci. 2009. V. 64. P. 3236 – 3245.

103. Elzinga G.D., Reijers H.T.J., Cobden P.D., Haije W.G. CaO sorbent stabilisation for CO<sub>2</sub> capture applications // Energy Procedia. 2011. V. 4. P. 844 – 851.

104. Лысыков А.И. Исследование поглотителей и катализаторов для абсорбционно-каталитической конверсии метана в неподвижном слое: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2009. 16 с.

105. Manovic V., Charland J.P., Blamey J., Fennell P.S. Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-based sorbent in CO<sub>2</sub> looping cycles // Fuel. 2009. 88. P. 1893 – 1900.

106. Alonso M., Rodriguez N., Gonzalez B. Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop experimental results and process development // Int. J. Greenh. Gas Con. 2010. V. 4. P. 167 – 173.

107. Blamey J., Anthony E.J., Wang J. and Fennell P.S. The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture // Prog. Energ. Combust. 2010. V. 36. P. 260 – 279.

108. Nicholas Florin, Paul Fennell. Synthetic CaO-based sorbent for CO<sub>2</sub> capture // Energy Procedia. 2011. V. 4. P. 830 – 838.

109. Alonso M., Rodriguez N., Gonzalez B. Capture of CO<sub>2</sub> during low temperature biomass combustion in a fluidized bed using CaO. Process description, experimental results and economics // Energy Procedia. 2011. V. 4. P. 795 – 802.

110. Ida J.-H. and Lin Y.S. Mechanism of high-temperature CO<sub>2</sub> sorption on lithium zirconate // Environmental Science and Technology. 2003. V. 37. P. 1999 – 2004.

111. Xiong R., Ida J., Lin Y.S. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate // Chem. Eng. Sci. 2003. V. 58. P. 4377 – 4385.

112. Ida J.-H., Xiong R., Lin Y.S. Synthesis and CO<sub>2</sub> sorption properties of pure and modified lithium zirconate // Separation and Purification Technology. 2004. V. 36. P. 41 – 51.

113. Pfeiffer H., Bosch P. Thermal stability and high-temperature carbon dioxide sorption on hexa-lithium zirconate (Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 1704 – 1710.

114. Escobedo Bretado M., Guzman Velderrain V. A new synthesis route to  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  as  $\text{CO}_2$  catalytic/sorbent // *Catal. Today*. 2005. 107–108. P. 863 – 867.
115. Fernandez E.O., Ronning M., Grande T. Nanocrystalline lithium zirconate with improved kinetics for high-temperature  $\text{CO}_2$  capture // *Chemistry Materials*. 2006. V. 18. P. 1383 – 1385.
116. Pat. 101254453 CN, MIIK B 01 J 20/04; B 01 J 20/08. Preparation of high-temperature adsorbing agent for simultaneously removing portion gas in stack gas / Wenhui Yuan, Huijing Yan, Li Li, Yuesheng Lin; Univ. South China Tech. 2008.
117. Pat. 101214977 CN, MIIK B 01 D 53/62, C 01 D 15/00. Preparation method of lithium zirconate material for absorbing carbon dioxide at high temperature / Yinjie Wang, Lu Qi, Hui Chen, Ping An; Beijing Inst. Technology. 2008.
118. Iwan A., Stephenson H., Ketchie W.C. High temperature sequestration of  $\text{CO}_2$  using lithium zirconates // *Chem. Eng. J.* 2009. 146. P. 249 – 258.
119. Martínez-dlCruz L., Pfeiffer H. Effect of oxygen addition on the thermokinetic properties of  $\text{CO}_2$  chemisorption on  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 9038 – 9042.
120. Alcerreca-Corte I., Fregoso-Israel E.  $\text{CO}_2$  absorption on  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ : a kinetic analysis of the chemisorptions and diffusion processes // *J. Phys. Chem. C*. 2008. 112. P. 6520 – 6525.
121. Kato M. and Nakagawa K. New Series of lithium containing complex oxides, lithium silicates for application as a high temperature  $\text{CO}_2$  absorbent // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2001. 109. P. 911 – 914.
122. Kato M., Yoshikawa S. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations // *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. 2. P. 485 – 487.
123. Kato M., Essaki K., Yoshikawa S., Nakagawa K. and Uemoto H. Reproducibility of  $\text{CO}_2$  absorption and emission for cylindrical pellet type lithium orthosilicate // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2004. 112. P. 1338 – 1340.
124. Essaki K., Kato K., Uemoto H. Influence of temperature and  $\text{CO}_2$  concentration on the  $\text{CO}_2$  absorption properties of lithium silicate pellets // *J. Mater. Sci.* 2005. 21. P. 5017 – 5019.
125. Kato M., Nakagawa K., Essaki K. Novel  $\text{CO}_2$  absorbents using lithium-containing oxide // *Int. J. API Ceram. Technol.* 2005. 2. P. 467 – 475.
126. Reproducibility of  $\text{CO}_2$  absorption and emission for lithium silicate pellets: Proceedings of the twenty-second annual international Pittsburgh coal conference. Pittsburgh, USA. September, 2005.
127. Essaki K., Imada T., Kato Y., Maezawa Y.  $\text{CO}_2$  removal at high temperature using packed bed of lithium silicate pellets // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2006. 114. P. 739 – 742.
128. Ramdas B. Khomane, Bijay K. Sharma. Reverse microemulsion mediated sol-gel synthesis of lithium silicate nanoparticles under ambient

conditions: Scope for CO<sub>2</sub> sequestration / Chem. Eng. Science. 2006. V. 61. Issue 10. P. 3415 – 3418.

129. Cruz D., Bulbulian S., Lima E., Pfeiffer H. Kinetic analysis of the thermal stability of lithium silicates (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> and Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) // J. of Solid State Chem. 2006. 179. P. 909 – 916.

130. Gauer C., Heschel W. Doped lithium orthosilicate for absorption of carbon dioxide // J. Mater. Sci. 2006. 41. P. 2405 – 2409.

131. CO<sub>2</sub> absorbents using lithium-containing oxide: materials Science and Technology Conference and Exhibition, MS and T'07 – Exploring Structure, Processing, and Applications Across Multiple Materials Systems. 2007. 5. P. 3434 – 3443.

132. Venegas M.J., Fregoso-Israel E., Escamilla R. Kinetic and reaction mechanism of CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: study of the particle size effect // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. 46. P. 2407 – 2412.

133. Yamaguchi T., Niitsuma T., Nair B.N. Lithium silicate based membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation // J. Membr. Sci. 2007. 294. P. 16 – 21.

134. Essaki K., Muramatsua T. and Kato M. Effect of equilibrium-shift in the case of using lithium silicate pellets in ethanol steam reforming // International Journal of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. Issue 22. P. 6612 – 6618.

135. Mejía-Trejo V.L., Fregoso-Israel E., Pfeiffer H. Textural, structural, and CO<sub>2</sub> chemisorption effects produced on lithiumorthosilicate by its doping with sodium (Li<sub>4</sub>xNaxSiO<sub>4</sub>) // Chem. Mater. 2008. 20. P. 7171 – 7176.

136. Olivares-Marín M., Drage T.C. Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO<sub>2</sub> capture at high temperatures // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2010. 4. P. 623 – 629.

137. Rodríguez-Mosqueda R., Pfeiffer H. Thermokinetic analysis of the CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by using different gas flow rates and particle sizes // J. Phys Chem. A. 2010. 114. P. 4535 – 4541.

138. Seggiani M., Puccini M., Vitolo S. High-temperature and low concentration CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> based sorbents: Study of the used silica and doping method effects // Intern. J. of Greenhouse Gas Control. 2011. V. 5. Issue 4. P. 741 – 748.

139. Pat. 101885490 CN, MПК B 01 D 53/02, B 01 D 53/62. Method for preparing lithium silicate material for absorbing CO<sub>2</sub> at high temperature from micro silicon powder / Xia Yin, Taimin Guo, Xiaohua Huang; Jiangxi Ceramics Res Inst. 2010.

140. Pat. 101696015 CN, MПК B 01 J 20/10, B 01 J 20/30. Method for preparing lithium silicate serving as high-temperature CO<sub>2</sub> absorbing material / Shaoyun Shan, Qingming Jia; Univ Kunming Science & Tech. 2010.

141. Pat. 101653718 CN, MПК B 01 J 20/10; B 01 J 20/30. Method for preparing lithium silicate material for absorbing CO<sub>2</sub> at high temperature / Shaoyun Shan, Qingming Jia, Yaming Wang; Univ. Kunming Science & Tech. 2010.

142. Pat. 101214967 CN, МПК В 01 D 53/62, С 01 В 33/32. Preparation method of lithium silicate material for absorbing carbon dioxide at high temperature / Yinjie Wang, Lu Qi, Hui Chen, Ping An; Beijing Inst Technology. 2007.

143. Pat. 20090089642 KR, С 01 В 33/32. С 01 D 15/00. Manufacturing method of lithium silicate powder / Lee Young Hwan, Hwang Kyu Seog; Chunnam Techno College Industr. 2009.

144. Pat. 2005342607 JP, МПК В 01 J 20/10, С 01 В 33/32. Method for manufacturing carbon dioxide absorbing material / Kawai Kazuhide, Uemoto Hideo, Matsuyama Kazuji, Suzuki Kenji. 2005.

145. Pat. 2004267925 JP, МПК В 01 J 20/10, С 01 В 33/32. Carbon dioxide absorption material / Uemoto Hideo, Matsuyama Kazuji, Kawai Kazuhide. 2004.

146. Pat. 2004217471 JP, МПК В 01 J 20/10, С 01 В 33/32. Method of manufacturing gaseous carbon dioxide absorption material / Kawai Kazuhide, Uemoto Hideo, Matsuyama Kazuji. 2004.

147. Pat. 2004216245 JP, МПК В 01 J 20/10, С 01 В 33/32. Carbon dioxide absorbent, and its production method / Kawai Kazuhide, Uemoto Hideo, Matsuyama Kazuji. 2004.

148. Essaki K., Nakagawa K., Kato M., Uemoto H. CO<sub>2</sub> absorption by lithium silicate at room temperature / J. Chem. Eng. Jpn. 2004. 37. P. 772 – 777.

149. Пат. 2420352 РФ, МПК В 01 J 20/22. Адсорбент для улавливания, концентрирования и хранения CO<sub>2</sub> / В.И. Исаева, В.И. Богдан; ООО «Энвайрокет». 2001.

150. Millward A.R., Yaghi O.M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature // J. Amer Chem. Soc. 2005. 127. P. 17998–17999.

151. Snurr R.Q., Park T.H. Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling // J. of Amer. Chem. Soc. 2009. 131. P. 18198–18199.

152. Batten S.R., Neville S.M., Turner D.R. Coordination Polymers: Design. Analysis and Application, RSC Publishing // J. Am. Chem. Soc. 2009. 131. P. 9186.

153. Pat. 2010069234 US, МПК В 01 J 20/22. Gas adsorption on metal-organic frameworks / R.R. Willis, Low John J., S.A. Faheem. 2010.

154. Pat. 2009220400 US, МПК В 01 D 53/14, В 01 D 53/62. Gas adsorption and gas mixture separations using carborane-based MOF material / R.Q. Snurr, A.M. Spokoyny, C.A. Mirkin; Univ Northwestern. 2009.

155. Pat. 2009178558 US, МПК В 01 D 53/02, В 01 D 53/047. Gas adsorption and gas mixture separations using mixed-ligand MOF material / J.T. HuP, K.L. Mulfort, R.Q. Snurr, Bae Youn-Sang; Univ. Northwestern. 2009.

156. Pat. 7637983 US, МПК В 01 D 53/22. Metal organic framework-polymer mixed matrix membranes / Liu Chunqing, B. McCulloch, S.T. Wilson, A.I. Benin, M.E. Schott. 2009.

157. Dipendu Saha, Zongbi Bao, Feng Jia and Shuguang Deng. Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub> on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A; *Environ. Sci. Technol.* 2010. 44 (5). P. 1820 – 1826.
158. MacGillivray L. *Metal-Organic Frameworks: Design and Application* / John Wiley & Sons. 2010.
159. Pat. 2944217 FR, МПК B 01 D 53/047, B 01 J 20/34. Method for collecting carbon dioxide in flue gases from e.g. power station, involves recycling heated refrigerant to constitute part of purging gas introduced into adsorbing solid loaded with carbon dioxide to regenerate solid / P.A. Bouillon, G. Pirngruber, S. Louret, R.T. Janeiro; *Inst Francais Du Petrole.* 2010.
160. Pat. 2011217217 US, МПК B 01 D 53/40, B 01 D 53/46. Nanocomposite Materials Comprising Metal-Organic-Framework Units and Graphite-Based Materials, and Methods of Using Same / Bandosz Teresa J., Petit Camille; *Res Foundation Of The City University Of New York.* 2011.
161. Заявка WO 2011081779, МПК B 01 D 67/00, B 01 D 69/00. Metal organic framework polymer mixed matrix membranes / Willis Richard R.; *Uop Llc.* 2011.
162. Jian-Rong Lia, Yuguang Mab, M. Colin McCarthyb, Julian Sculleya. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks // *Coordination Chemistry Reviews.* 2011. V. 255. Issues 15–16. P. 1791 – 1823.
163. Wanga M., Lawala A., Stephensonb P. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review // *Chem. Eng. Res. and Design.* 2011. V. 89. Issue 9. P. 1609 – 1624.
164. Sayaria A., Belmabkhouta Y., Serna-Guerrero R. Flue gas treatment via CO<sub>2</sub> adsorption // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 171. Issue 3. P. 760 – 774.
165. Moellmer J., Moellera A., Dreisbachb F. High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal-organic framework HKUST-1 // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2011. V. 138. Issues 1–3. P. 140 – 148.
166. Chao Chen, Jun Kim, Da-Ae Yang. Carbon dioxide adsorption over zeolite-like metal organic frameworks (ZMOFs) having a sod topology: Structure and ion-exchange effect // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 168. Issue 3. P. 1134 – 1139.
167. Schlichtenmayer M., StrePel B., Hirscher M. Hydrogen physisorption in high SSA microporous materials – A comparison between AX-21\_33 and MOF-177 at cryogenic conditions // *Intern. J. of Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. Issue 1. P. 586 – 591.
168. Haquea E., Juna J.W. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235) // *J. of Hazardous Materials.* 2011. V. 185. Issue 1. P. 507 – 511.
169. Basu S., Cano-Odena A., Ivo F.J. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations // *Van-kelecom, Separation and Purification Techn.* 2011. V. 81. Issue 1. P. 31 – 40.

170. Prasantha K.P., Rallapallia Ph., Manoj C. Raja. Enhanced hydrogen sorption in single walled carbon nanotube incorporated MIL-101 composite metal-organic framework // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2011. V. 36. Issue 13. P. 7594 – 7601.
171. Gaaba M., Trukhana N., Maurera St. The progression of Al-based metal-organic frameworks – From academic research to industrial production and applications // Microporous and Mesoporous Materials. 2011.
172. Marco-Lozar J.P., Juan-Juan J., Suárez-García F. MOF-5 and activated carbons as adsorbents for gas storage // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2011. V. 3.
173. Boa L., Trachtenberg M.C. Facilitated transport of CO<sub>2</sub> across a liquid membrane: comparing enzyme, amine, and alkaline // J. Membr. Sci. 2006. 280. P. 330 – 334.
174. Yang W.C., Ciferno J. Assessment of Carbozyme Enzyme-Based Membrane Technology for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas // DOE/NETL 401/072606. 2006.
175. Krüger M., West J. Ecosystem effects of elevated CO<sub>2</sub> concentrations on microbial populations at a terrestrial CO<sub>2</sub> vent at Laacher See, Germany // Energy Procedia. 2009. 1. P. 1933 – 1939.
176. Kanel J.S. Overview: industrial application of ionic liquids for liquid extraction, presented at Chemical Industry Vision 2020 Technology Partnership Workshop. New York, 2003.
177. Ilconich J., Myers C., Pennline H. Luebke. Experimental Investigation of the Permeability and Selectivity of Supported Ionic Liquid Membranes for CO<sub>2</sub> / He Separation at Temperatures up to 125 °C // J. Membr. Sci. 2007.
178. Luis P., Neves L.A., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J.G., Garea A., Irbien A. Facilitated transport of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> through Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) // Desalination. 2009. V. 245. Issues 1 – 3. P. 485 – 493.
179. Hasib-ur-Rahman M., Sijaj M., Larachi F. Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture—Development and progress. Review Article // Chem. Eng. and Processing: Process Intensification. 2010. V. 49. Issue 4. P. 313 – 322.
180. Pinyarat Jindratsamee, Yusuke Shimoyama. Effects of temperature and anion species on CO<sub>2</sub> permeability and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation coefficient through ionic liquid membranes // The J. of Chem. Thermodynamics. 2011. V. 43. Issue 3. P. 311 – 314.
181. Алексеевский Е.Н. Общий курс химии защиты. М.–Л.: Оборонгиз, 1939. Ч. 2. 346 с.
182. Аполлонов А., Гурвич Х., Стрельцов В.В. Санитарное обеспечение полета стратостата «СССР» // Труды всесоюзной конференции по изучению стратосферы. Л.–М.: Изд-во АН СССР, 1935.
183. Бресткин М.П. Регуляция содержания углекислоты и влаги в гондоле стратостата // Труды всесоюзной конференции по изучению стратосферы. Л.–М.: Изд-во АН СССР, 1935.

184. ГУ ГПС МВД РФ. Концепция развития газодымозащитной службы в системе Государственной противопожарной службы МВД России. М., 1999. 15 с.
185. Дехтерев В.В. Противогазы, применяемые в пожарной охране. М., 1959. 108 с.
186. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: федер. закон РФ № 123-ФЗ от 22.07.2008.
187. Closed circuit breathing apparatus. Instructions for Use PSS BG 4 EP/IP/FEP. Draeger Safety AG & Co. 2002.
188. Регенеративный патрон РП-100. <http://www.tambovmash.ru>.
189. Дж. Эдвард Морган-мл., Мэгид С. Михаил. Клиническая анестезиология. 2-е изд., испр. / Пер. с англ. М.–СПб.: Издательство «БИНОМ-Невский Диалект», 2001. Кн. 1. 396 с.
190. Evaluating methods of training of mineworkers for hot inspired air when wearing self-rescuers // Mines Rescue Service Limited in association with RPS Business Healthcare for the Health and Safety Executive. 2008.
191. Диденко Н.С. Регенеративные респираторы для горноспасательных работ. М.: Недра, 1990.
192. Pat. 2401484 US, МПК А 62 d 9/00. Composition for purification of air a process of making same / Mine Safety Appliances Co. 1946.
193. Pat. 2270025 US, МПК В 01 D 53/02. Self-Indicating soda lime / Mallinckrodt Chemical Works. 1942.
194. Pat. 860318 DE, МПК А 62 Д 9/00. Absorptionsmittel fuer saure Gase zur Verwendung in Atemschutzgeraeten / A.G. Draegererwerk. 1952.
195. Pat. 911353 DE, МПК А 62 Д 9/00. Verfahren zur Herstellung eines Absorptionsmittels / A.G. Draegererwerk. 1953.
196. Pat. 873798 DE, МПК А 62 Д 9/00. Kohlensaureabsorptionsmittels, ins besondere fuer Aemschutzgeraete / A.G. Draegererwerk. 1953.
197. Pat. 942608 DE, МПК 61 В 1/02. Saure Gase insbesondere Kohlendioxyd absordierende Massen fuer Aemschutzgeraete und Absorptionssapparate / A.G. Draegererwerk. 1952.
198. Pat. 1104346 DE, МПК А 62 Д 9/00. Absorptionsmittel fuer Kohlensaure zur Verwendung in alkalipatronen fuer atemschutzgeraete / A.G. Draegererwerk. 1961.
199. Заявка 3901062 DE, МПК А 62 D 9/00. Kohlendioxid-Absorptions masse. Smissen, Carl-Ernst van der / A.G. Draegererwerk. 1990.
200. Заявка 3842048 DE, А 62 D 9/00. CO<sub>2</sub> Absorbermasse. Smissen, Carl-Ernst van der / A.G. Draegererwerk. 1990.
201. Заявка 3904110 DE, А 62 D 9/00 Verfahren zur Herstellung einer Kohlendioxid-Absorptions masse. Smissen, Carl-Ernst van der / A.G. Draegererwerk. 1990.
202. Pat. 61295231 JP, МПК С 01 F 11/02. Production of granular lime / Mori Masaharu. 1986.
203. Pat. 60139339 JP, МПК В 01 J 20/26. Carbon dioxide absorbent / S. Toshio, M.Kiyousuke; Sumitomo Bakelite Co. 1985.

204. Pat. 60139335 JP, МПК B 01 J 20/26. Carbon dioxide absorbing sheet / S. Toshio, M. Kiyosuke; Sumitomo Bakelite Co. 1985.

205. Pat. 6171591 JP, МПК B 63 C 11/22. Carbon Dioxide Absorbing device of respiring devise for diving / Kobayashi Karunori, Guran K.K. bull. 1994.

206. Calcium hydroxide lime a new carbon dioxide absorbent: a rationale for judicious use of different absorbents / J. Baum, van Aken H. // Eur J. Anaesthesiol. 2000. V. 17(10). P. 597 – 600.

207. Newsletter, V. 20, No. 2, P. 25 – 44 Circulation 75, 648 Summer 2005. www.apsf.org The Official Journal of the Anesthesia Patient Safety Foundation by Michael A. Olympio, MD.

208. Carbon dioxide absorbents containing potassium hydroxide Produce much larger concentrations of compound a from Sevoflurane in clinical practice / Department of anesthesiology, sapporo medical university school of medicine, sapporo, japan by the International Anesthesia Research Society / J. Anesth. Analg. 2000.

209. Marie-Paule L.A. Bouche, Pha, Linda F.M. Versichelen. No Compound A Formation with Superia During Minimal-Flow Sevoflurane Anesthesia: A Comparison with Sofnolime // J. Anesth. Analg. 2000.

210. Pat. 2194523 GB, МПК C 01 F 11/02. Modified soda lime product / Ian William McKerman, MP United Drug Co. Limited. 1988.

211. Pat. 3047533 JP, МПК B 01 J 20/04, B 01 J 20/30. Preparation of acidic gas absorbent / Y. Sacata, S. Fukanory; Wako Pure Chem Ind Ltd. 1991.

212. Pat. 2006142280 JP, МПК B 01 J 20/04. Carbon dioxide absorbent / S. Noboru, I. Kenji; Wako Pure Chem. Ind. Ltd. 2006.

213. WO 2006025853, МПК B 01 D 053/14. Enhanced carbon dioxide absorbent / Hrycak Michael B., McKenna Douglas B., Micropore, Inc. 2006.

214. Micropore Inc. <http://www.extendair.com>.

215. Pat. 6699309 US, МКИ B 01 D 53/04. Delivery system for carbon dioxide absorption material / T. Worthington Ii James, J. Koenig Mark; Battelle Memorial Institute. 2004.

216. Заявка WO 2008085306, МКИ A 61 M 16/22, B 01 D 53/62. Carbon dioxide absorbent / J. Robertson, C. Benitez, D.L. Woerner; Allied Healthcare Prod. 2008.

217. Carbon dioxide scrubbing capabilities of two new non-powered technologies by William Norfleet, M.D. CDR Wayne Horn, MC, USNR. 2003. <http://www.dtic.mil>.

218. The Selection, Installation, and Operation of a Modern Chemical Based Technology for the DISSUB CO<sub>2</sub> Removal System in Royal Navy Submarines / Neil Scholes UK Ministry of Defence. [www.extendair.com](http://www.extendair.com). 2007.

219. Заявка WO 2009152264, МКИ A 61 M 16/22, B 01 D 53/02. Adsorbents and inhalation devices / D.B. McKenna, N.J. Dunlop; Micropore Inc. 2009.



220. Pat. 856101 DE, МПК А 62 Д 9/00. Verfahren zur Herstellung eines Kohlensäureabsorptionsmittels, insbesondere fuer assechutzgeraete / A.G. Draegerwerk. 1952.

221. Пат. 2073561 РФ, МПК В 01 J 20/04. Способ получения адсорбента углекислого газа / В.В.Самонин, Р.К.Ивахнюк, Н.Ф. Федоров и др. 1997.

222. Pat. 42685 DDR, МПК А 62 D 9/00. Verfahren zur Herstellung von saure Gase, insbesondere Kohlendioxid, absorbierenden Massen / V. Fielder, W. Wiesner. 1965.

223. Pat. 2715635 DE, МПК А 62 D 9/00, В 01 J 20/30. Verfahren zur herstellung eines kohlensaureabsorptionsmittels, eine vorrichtung zur durchfuehrung des verfahrens und ein damit hergestelltes kohlensaureabsorptionsmittel in koernerform / J. Schafer, A.G. Dratgerwerk. 1978.

224. Pat. 216195 PL, МПК А 62 Д 9/00, С 01 В 1/06. Sposob otrzymwania warpa sodawanero do dynamicznero pochlaniania dwutlenku wegla / B. Kubica, J. Grzeslo, W. Jerzy; Os Bad Rozwojowy Kauczukow. 1981.

225. Заявка WO 0145837, МПК В 01 J 20/04. Method for dry absorption of CO<sub>2</sub> in anaesthetic apparatuses / Foerster Harald. 2001.

226. Pat. 2004048742 US, МПК В 01 J 20/04. Calcium hydroxide absorbent with rheology modifier and process involving same / David Chin, W.R. Grace & Co. 2005.

227. Заявка WO 9817385, МПК В 01 J 20/04. Process for the manufacture of chemical absorbents, and chemical absorbent formulations / M.J. Holder, Intersurgical Ltd. 1998.

228. Pat. 4407723 US, В 01 D 53/02, В 01 J 20/04. Absorption of carbon dioxide / MacGregor, D.R. Clive, G. Forsyth William; United Kingdom Government. 1983.

229. Заявка WO 0216027, МПК В 01 J 20/04. Improvements in or relating to carbon dioxide absorbent formulations / M.J. Clarke; Molecular Products Ltd. 2002.

230. Заявка WO 9823370, МПК В 01 J 20/04. Carbon dioxide absorbent in anasttheology / Armstrong, John Raymond, Murray James, Armstrong Medical Ltd. 1998.

231. Пат. 2107774 РФ, МПК В 01 J 20/04. Химический поглотитель двуокиси углерода / В.В. Самонин, А.Н. Тамамьян, С.Л. Осокин. 1998.

232. Pat. 3259464 US, МПК В 01 J 2/00, В 01 J 20/04. Process for imparting antidusting properties to absorbents and product produced thereby / W.R. Grace and Co. 1966.

233. Pat. 1147919 DE, МПК В 01 D 53/02. Verfahren zur Herstellung eines staubfreien, schuttffahigen, andere Meballhydroxyde und ein Binde-mittel enthaltenden Absorptionskalkes / W.R. Grace and Co. 1963.

234. Pat. 3847837 US, МПК В 01 J 11/00, А 62 D 9/00. Carbon dioxide absorbent granules / Foote Mineral Co. 1974.

235. Пат. 2152251 РФ, МПК В 01 J 20/04. Способ получения адсорбента диоксида углерода / С.И. Симаненков, Б.В. Путин и др. 2000.

236. А. с. 1840416 РФ, МПК В 01 J 20/04. Химический поглотитель двуокси углерода / С.И. Симаненков, В.Н. Шубина. 2007.

237. Королева Л.А., Крыжановская Ю.В., Ивахнюк Г.К. Мобильный комплекс по производству химического известкового поглотителя с улучшенными тактико-техническими характеристиками // Вестник СПб. ГПС МЧС России. СПб., 2004. № 1(4).

238. Корешонкова М.О., Ивахнюк Г.К., Крылов В.К., Малинин В.Р. Поверхностное модифицирование известкового химического поглотителя // ЖПХ. 1997. Т. 70, № 10. С. 1743–1744.

239. Корешонкова М.О., Ивахнюк Г.К., Крылов В.К., Малинин В.Р. Модифицирование известкового химического поглотителя веществами, влияющими на величину рН поверхностного раствора активных компонентов // ЖПХ. 1997. Т. 70, № 9. С. 1573 – 1575.

240. Химический метод повышения поглотительной способности хемо- и абсорбентов / Л.А. Королева, С.Ю. Котова, Г.К. Ивахнюк, Г.А. Денисов, Ю.В. Крыжановская // VII Международная конференция «Экология и развитие Северо-Запада России». СПб., 2002. С. 425 – 428.

241. Королева Л.А., Котова С.Ю., Ивахнюк Г.К. Получение химического известкового поглотителя с улучшенными тактико-техническими характеристиками в условиях чрезвычайных ситуаций // Экология. Энергетика. Экономика: Сб. науч. тр. СПб.: Изд-во «Менделеев», 2003. Вып. VII. С. 67 – 70.

242. Королева Л.А. Получение химического известкового поглотителя с улучшенными тактико-техническими характеристиками в условиях чрезвычайных ситуаций: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2003.

243. Королева Л.А., Ивахнюк Г.К., Крыжановская Ю.В., Родионов В.А. Химический метод повышения защитной мощности известкового химического поглотителя и снижения температуры отходящего воздуха // Экология. Энергетика. Экономика: Сб. науч. тр. СПб.: Изд-во «Менделеев», 2003. Вып. VII. С. 67 – 70.

244. Королева Л.А., Крыжановская Ю.В., Ивахнюк Г.К. Пути улучшения тактико-технических характеристик известкового химического поглотителя // Вестник СПб. ГПС МЧС России. СПб., 2003. № 1(4).

245. Pat. 227969 PL, МПК В 01 J 20/00. Method of obtaining carbon dioxide absorbent with mass consumption indication / W. Jerzy, Jaworska Janina; Os Bad Rozwojowy Kauczukow. 1982.

246. Pat. 1468526 GB, МПК В 01 D 53/02. Respiratory or breathing device with means for absorbing carbon dioxide / B.R. Paluch. 1977.

247. Pat. 4627431 US, МПК А 62 В 7/00. Protective hood with CO<sub>2</sub> absorbent / E.I. Du Pont de Nemours. 1986.

248. Pat. 2024651 GB, МПК А 62 D 9/00. Respiratory device / Н. Holter. 1980.
249. Pat. EP 0201468, МПК В 01 D 53/34, А 62 В 19/00. A device for removing carbon dioxide from a gas mixture / A.B. Isor. 1986.
250. Pat. 3157136 JP, МПК В 01 J 20/04. Absorbent for carbon dioxide / Otsuka Kiyoto; Kuraray Co. Ltd. 1999.
251. Pat. 2191958 GB, МПК В 01 L 53/04. Breathing system / Swatton Edwin John; Sabre Safety Ltd. 1987.
252. Pat. 5165399 US, МПК В 01 D 53/62. CO<sub>2</sub> absorbtion means / Hochberg Jerome; Du Pont. 1992.
253. Pat. 5165394 US, МПК В 01 D 53/62. Emergency life support unit / Hochberg Jerome; Du Pont. 1992.
254. Заявка WO 2007117266, МКИ А 61 Н 31/00. System and method for providing a non-powered personal protective shelter / R.A. Oddo, D.B. McKenna; Micropore Inc. 2007.
255. Заявка WO 2009/139664, МПК А 62 В 23/02, В 01 J 20/04. Способ изготовления химического адсорбента диоксида углерода / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, М.П. Архипова и [др.]. 2009.
256. Вихляева М.П. Аппаратурно-технологическое оформление производства известкового хемосорбента с улучшенными сорбционными свойствами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Тамбов, 2011. 16 с.
257. Пат. 2410616 РФ, МПК F 26 В 15/04. Центробежная сушилка / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, М.П. Архипова и др. 2011.
258. Пат. 2389544 РФ, МПК В 01 J 20/04. Устройство для изготовления поглотителей кислых газов // Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, М.П. Архипова и др. 2010.
259. Пат. 2399393 РФ, МПК А 62 В 19/00. Кассета для поглотительного патрона / Н.Ф. Гладышев, Б.В. Путин, С.Б. Путин, М.П. Архипова и др. 2010.
260. Пат. 2400272 РФ, МПК А 62 В 19/00. Кассета для поглотительного патрона / Н.Ф. Гладышев, Б.В. Путин, С.Б. Путин, М.П. Архипова и др. 2010.
261. Исследование возможности нанесения гидроксида кальция на пористые материалы / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, С.И. Дворецкий, М.П. Архипова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2006. Т. 12, № 4А. С. 1065 – 1070.
262. Гладышева Т.В., Архипова М.П. Обоснование выбора материала пористой волокнистой матрицы и способа нанесения на нее гидроксида кальция // Труды ТГТУ, 2007. Вып. 20. С. 7 – 10.
263. Разработка известкового хемосорбента на волокнистых материалах / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, М.П. Вихляева и [др.] // Восьмые Петряновские чтения, М., 2011. С. 45–46.

264. Поиск путей создания энергосберегающего процесса сушки химического поглотителя на эластичной подложке / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, В.М. Рогов, М.П. Архипова // Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов) СЭТТ-2008: Труды Третьей Международ. науч.-практ. конф. М., 2008. Т. 1. С. 243–244.

265. Архипова М.П., Рогов В.М. Расчет энергозатрат различных способов сушки хемосорбента на эластичной подложке // Фундаментальная наука – ресурс сохранения здоровья здоровых людей: Материалы Всерос. науч. конгресса. Тамбов: Издательский дом ТГУ им. Г.Р. Державина, 2008. С. 27–28.

266. Усовершенствование технологии получения хемосорбента на эластичной подложке / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, М.П. Архипова // Фундаментальная наука – ресурс сохранения здоровья здоровых людей: Материалы Всерос. науч. конгресса. Тамбов: Издательский дом ТГУ им. Г.Р. Державина, 2008. С. 48–49.

267. Интенсификация процесса сушки хемосорбента на эластичной подложке / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков М.П. Архипова // Фундаментальные и прикладные исследования, инновационные технологии, профессиональное образование: Сб. трудов XIII науч. конф. ТГТУ / Тамб. гос. техн. ун-т. Тамбов, 2008. С. 131 – 135.

268. Разработка непрерывной технологии получения поглотителя кислых газов / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, М.П. Архипова и [др.] // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Тез. докл. III Международ. конф., 22 – 24 сент. 2008 г. Белгород, 2008. С. 44.

269. Поглотитель диоксида углерода на эластичной подложке / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, М.П. Архипова // Системы жизнеобеспечения как средство освоения человеком дальнего космоса: Тез. докл. Международ. конф. 24 – 27 сент. 2008 г. М., 2008.

270. Хемосорбент диоксида углерода на эластичной подложке / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, М.П. Архипова, А.В. Тяников // Фундаментальная наука – ресурс сохранения здоровья здоровых людей: Материалы Всерос. науч. конгресса. 4–5 дек. 2008 г. Тамбов: Издательский дом ТГУ им. Г.Р. Державина, 2008. С. 34–35.

271. Результаты испытаний известкового поглотителя кислых газов на эластичной подложке в статических условиях герметично замкнутой камеры: Отчет о НИР / ОАО «Корпорация «Росхимзащита»; М.П. Архипова (Вихляева), Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков и др. Тамбов, 2009. 34 с. № ГР У90652, инв. № Г44410.

272. Исследование кинетики поглощения диоксида углерода химическим поглотителем известково-калиевым / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, М.П. Архипова // Стратегия развития научно-производственного комплекса Российской Федерации в области разработки и производства систем жизнеобеспечения и защи-

ты человека в условиях химической и биологической опасности: Материалы Рос. науч. конф. 14 окт. 2009 г. Тамбов, 2009. С. 103 – 106.

273. Исследование кинетики адсорбции диоксида углерода листовым известковым хемосорбентом / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, М.П. Архипова // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: Материалы XIV Всерос. симп. с участием иностранных ученых. М.–Клязьма, 26 – 30 апр. 2010. С. 167.

274. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.

275. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981. 320 с.

276. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. проф. В.Н. Кириченко. М., 2001.

277. Пат. 2429048 РФ, МПК В 01 D 39/16. Фильтрующий материал для тонкой очистки газов и способ получения / Ю.Н. Филатов, М.С. Якушкин, А.И. Гуляев. 2011.

278. Заявка 2011139686 РФ, МПК В 01 J 20/18. Способ получения гибких композиционных сорбционно-активных материалов / Ю.А. Ферапонтов, Н.Ф. Гладышев, Л.А. Ферапонтова, Т.В. Гладышева и [др.]. 2011.

279. Заявка 2011140110 РФ, МПК В 01 J 20/18. Способ изготовления химического адсорбента диоксида углерода / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Ю.А. Ферапонтов, Л.А. Ферапонтова и [др.]. 2011.

280. Заявка 2010126091 РФ, МПК В 01 J 20/18. Способ получения агломерированного цеолита / Ю.А. Ферапонтов, Н.Ф. Гладышев, Л.А. Ферапонтова, Т.В. Гладышева и [др.]. 2010. (Решение о выдаче патента от 21.09.11).

281. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Наука, 1966. 253 с.

282. Браун М.И. Доллимор Д., Халвей А. Реакция твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.

283. Кожина Т.Г., Самонин В.В., Федоров Н.Ф., Евстафьева Г.М. О влиянии некоторых гидрофильных полимеров на хемосорбционную активность известкового химического поглотителя // Сорбенты и сорбционные процессы: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛГИ им. Ленсовета, 1990. 186 с.

284. Ивахнюк Г.К., Крылов В.К., Слесарева М.О., Бабкин О.Э. Химический метод повышения защитной мощности массивных химических поглотителей диоксида углерода // ЖПХ. 1992. Т. 65, № 4. С. 926 – 929.

285. NASA Technical Memorandum 86671 / Peter C. Wood, Department of Chemistry, San Jose, California, Theodore Wydeven, Ames Research Center, Moffett Field, California–Review. 1985.

286. Гладышев Н.Ф. и др. Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратурное оформление: Монография. М.: Изд-во «Машиностроение-1», 2007. 156 с.
287. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1965. Т. 4. 1182 с.
288. Аксель-Рубинштейн В.З. Санитарная химия атмосферы гермообъектов. СПб., 2010. 354 с.
289. Tom Daley. A new approach to non-regenerative CO<sub>2</sub> removal // Micropore Inc.-Submarine Air Monitoring and Atmosphere Purification. Conference. 2009.
290. Naval sea systems command technical manual for nuclear powered submarine atmosphere control. 1992. S9510-AB-ATM-010/(U) Rev 2. Washington, DC: Dept Navy.
291. Evans M.A., Loveman G.A. Effects of pressure and temperature on the endurance of Carbon Dioxide Absorption Unit soda lime canisters. 2003. [www.extendair.com](http://www.extendair.com).
292. Pat. WO 2011094296, МПК В 01 D 53/02, В 01 J 8/02. Adsorbent system for removal of gaseous contaminants / D.B. McKenna, J.A. Delnegro, T. Daley; Micropore Inc. 2011.
293. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1964.
294. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 324 с.
295. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964.
296. Бенсон С. Основы химической кинетики: Пер. с англ. М., 1964. 604 с.
297. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика). М.: Наука, 1980. 324 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НА РЫНКЕ ИЗВЕСТКОВЫХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ИЗВЕСТКОВЫМ ХЕМОСОРБЕНТАМ .....	9
2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗВЕСТКОВЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ .....	30
2.1. Формование гранул (традиционный способ) .....	30
2.2. Прессование порошков .....	35
2.3. Синтез из растворов .....	36
2.4. Нанесение на матрицу .....	36
2.5. Получение хемосорбента в форме листа .....	37
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗВЕСТКОВЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ В ФОРМЕ ЛИСТА .....	43
3.1. Внешний вид .....	43
3.2. Химический состав .....	45
3.3. Удельная поверхность, пористость .....	50
3.4. Термогравиметрические исследования .....	52
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ .....	58
4.1. Методы испытания сорбционной емкости поглотителей .....	58
4.2. Результаты испытаний хемосорбентов в динамических условиях .....	65
4.3. Результаты испытаний хемосорбентов в статических условиях в герметично замкнутых объектах .....	70
4.3.1. Испытания зарубежных хемосорбентов .....	70
4.3.2. Испытания отечественных хемосорбентов .....	81
4.3.2.1. Испытания хемосорбента в режиме постоянной подачи $\text{CO}_2$ 120 $\text{дм}^3/\text{ч}$ .....	82
4.3.2.2. Испытания хемосорбента в режиме постоянной подачи $\text{CO}_2$ 29,5 $\text{дм}^3/\text{ч}$ .....	85
4.3.2.3. Испытания хемосорбента в режиме различной поддерживаемой объемной доли $\text{CO}_2$ в камере .....	90
4.3.2.4. Испытания поглотителя ХЭЛП-ИК под давлением до 1,0 МПа (10 $\text{кгс}/\text{см}^2$ ) .....	99
5. ИСПЫТАНИЯ ХЕМОСОРБЕНТА ХЭЛП-ИК НА СТОЙКОСТЬ К КЛИМАТИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ .....	101
6. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ .....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	114

Научное издание

**ГЛАДЫШЕВ Николай Федорович,  
ГЛАДЫШЕВА Тамара Викторовна,  
ПУТИН Борис Викторович,  
ПУТИН Сергей Борисович**

## **ИЗВЕСТКОВЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

Редактор Т.М. Г л и н к и н а  
Инженер по компьютерному макетированию М.А. Ф и л а т о в а

Сдано в набор 1.02.2012 г.

Подписано в печать 30.03.2012 г. Формат 60 × 84/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman

Усл. печ. л. 7,9. Уч.-изд. л. 7,6

Тираж 400 экз. Заказ № 128

ООО «Издательский дом «Спектр»,  
119048, Москва, ул. Усачева, д. 35, стр. 1  
[Http://www.idspektr.ru](http://www.idspektr.ru). E-mail: [idspektr@rambler.ru](mailto:idspektr@rambler.ru)

Подготовлено к печати и отпечатано  
в Издательско-полиграфическом центре  
ФГБОУ ВПО «ПГТУ»

392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14

По вопросам приобретения книги обращаться по  
телефону 8(4752)638108

E-mail: [izdatelstvo@admin.tstu.ru](mailto:izdatelstvo@admin.tstu.ru)

ISBN 978-5-904270-98-8



9 785904 270988