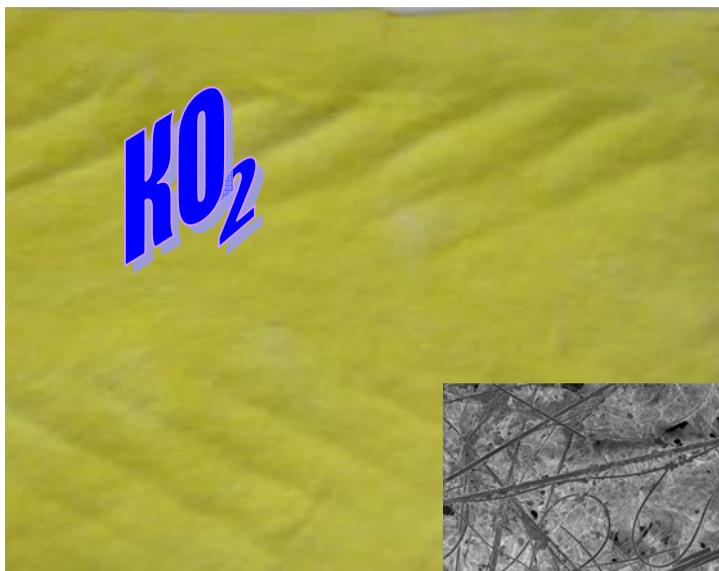


**Т. В. ГЛАДЫШЕВА, Н. Ф. ГЛАДЫШЕВ,
С. И. ДВОРЕЦКИЙ**

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ РЕГЕНЕРАТИВНЫЙ ПРОДУКТ

СИНТЕЗ • СВОЙСТВА • ПРИМЕНЕНИЕ



Т. В. Гладышева, Н. Ф. Гладышев, С. И. Дворецкий

**Москва
2014**

**Т. В. ГЛАДЫШЕВА, Н. Ф. ГЛАДЫШЕВ,
С. И. ДВОРЕЦКИЙ**

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ РЕГЕНЕРАТИВНЫЙ ПРОДУКТ

СИНТЕЗ • СВОЙСТВА • ПРИМЕНЕНИЕ



Москва, 2014

УДК 661.183:546.32-39(-022.532):546.05:66.011

ББК Л113.2

DOI 10.14489/4442-0081-0

Г52

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой общей химической технологии Российского
химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева
В. Н. Грунский

Доктор химических наук, профессор кафедры общей и
неорганической химии Воронежского государственного университета
Е. Г. Гончаров

Гладышева Т. В., Гладышев Н. Ф., Дворецкий С. И.
Г52 Нанокристаллический регенеративный продукт. Синтез.
Свойства. Применение. – М.: Издательский дом «Спектр»,
2014. – 120 с. – ISBN 978-5-4442-0081-0.

Изложены результаты исследований в области синтеза и свойств регенеративного продукта – нанокристаллического надпероксида калия на высокопористой стекловолокнистой матрице. Представлены современное состояние и проблемы создания регенеративных продуктов на основе надпероксидов калия и натрия, отражены способы получения надпероксидов калия и натрия и составов регенеративных продуктов на их основе.

Книга предназначена для научных работников, инженеров, аспирантов, магистрантов и студентов, специализирующихся в области разработки, проектирования и эксплуатации изделий сорбционной техники и разрабатывающих химические технологии адсорбентов, регенеративных продуктов, фильтрующие материалы. Представляет интерес для широкого круга специалистов, применяющих средства химической защиты индивидуального и коллективного типа.

УДК 661.183:546.32-39(-022.532):546.05:66.011

ББК Л113.2

ISBN 978-5-4442-0081-0

© Гладышева Т. В., Гладышев Н. Ф.,
Дворецкий С. И., 2014

ВВЕДЕНИЕ

Регенерация воздуха в замкнутых объемах – одна из главных задач создания систем жизнеобеспечения (СЖО) человека.

Основной частью комплексной системы жизнеобеспечения в закрытых помещениях являются системы регенерации воздуха по кислороду и диоксиду углерода, которые можно разделить на две группы, принципиально отличающиеся друг от друга: регенерационные системы с применением сжатого кислорода и кислорода, полученного химическим путем. В качестве источников химически связанного кислорода, как правило, применяются надпероксиды калия или натрия, сформованные в виде гранул, таблеток или блоков из механических смесей порошков.

Надпероксид калия KO_2 служит источником кислорода и химическим адсорбентом диоксида углерода в средствах защиты человека индивидуального и коллективного типа. Технология изготовления регенеративных продуктов многие десятилетия непрерывно совершенствовалась. На смену гранулам различного размера, цилиндрам, таблеткам и спрессованным дискам пришли регенеративные продукты нового поколения в виде пластин надпероксида калия на стекловолоконной матрице.

Способы получения, свойства и области применения кристаллического порошка KO_2 достаточно хорошо изучены и описаны в монографиях И. И. Вольнова [1, 2], где подробно изложены различные приемы получения этого соединения: окислением кислородом воздуха щелочных металлов, их расплавов или амальгам, электрохимическим окислением щелочей, синтезом в тлеющем разряде, путем анодного окисления в жидком аммиаке, в среде легко окисляющихся органических растворителей, из кристаллогидратов пероксольватов и др.

Надпероксид калия в промышленности получают двумя способами:

1) окислением в кислородной среде металлического калия (Россия, Китай, США);

2) реакцией гидроксида калия с пероксидом водорода и последующей дегидратацией пероксигидратов пероксида калия в потоке горячего осушенного воздуха (Франция, Германия).

Второй способ в России получил развитие совсем недавно: создана пилотная установка, освоена технология лабораторного способа получения кристаллического порошка KO_2 методом распылительной сушки в потоке сушильного агента. Разработанная технология откры-

вает возможность получения композиционных смесей регенеративного продукта из раствора в противоположность способам механического смешения исходных компонентов [3].

Одновременно предпринята попытка нанесения щелочного раствора пероксида водорода на индифферентную пористую волокнистую матрицу из стекловолокна с последующей термообработкой при атмосферном давлении в потоке горячего, очищенного от диоксида углерода воздуха, или в вакууме.

Полученные результаты положили начало новому направлению в технологии создания регенеративных продуктов, разработан лабораторный способ получения нового регенеративного продукта в форме пластин, состоящих из хаотически переплетенных стеклянных волокон, покрытых нанокристаллическим KO_2 . Продукт, содержащий в своих порах кристаллы надпероксида калия, не пылит, легко поддается обработке, получают его в виде пластин толщиной 2...3 мм [3].

Предложенная технология позволяет решить задачу создания экологически чистого и ресурсосберегающего химического производства, единственными «отходами» которого являются пары воды и кислород, образующиеся при сушке матрицы, пропитанной щелочным раствором пероксида водорода.

Полученный регенеративный продукт имеет максимально разветвленную поверхность, легко доступную практически каждому кристаллу надпероксида калия к взаимодействию с парами воды и диоксидом углерода. При этом достигаются полное выделение активного кислорода с коэффициентом регенерации примерно равным 1,5, т.е. близким к оптимальному, снижение сопротивления дыханию, исключается оплывание продукта при эксплуатации средств защиты.

Преимуществом способа получения продукта для регенерации воздуха из щелочного раствора пероксида водорода является получение не только чистого KO_2 на пористой матрице, но и составов на его основе, аналогичных известным регенеративным продуктам, изготовленным из механических смесей.

На основе наноструктурированного продукта на пористой волокнистой матрице специалистами Научно-образовательного центра (НОЦ) ТГТУ – ОАО «Корпорация «Росхимзащита» «Новые химические технологии хемосорбентов, композитных сорбционно-активных материалов и средств защиты населения при угрозах техногенного, природного характера и террористических проявлений» проводятся исследования по разработке новых регенеративных продуктов и средств регенерации воздуха нового поколения.

Мировой опыт развития химической основы для средств химико-биологической защиты и систем жизнеобеспечения свидетельствует о том, что функциональные наноструктурированные химические продукты и материалы могут в значительной степени улучшить технические и эксплуатационные возможности существующих средств и систем защиты человека, а их создание является одним из приоритетных направлений исследований и разработок в соответствующей области техники и технологий.

Настоящая книга является продолжением научных исследований, изложенных в монографии [3], и содержит новые результаты, полученные с 2007 г. в области синтеза и свойств нанокристаллического KO_2 на высокопористой стекловолокнистой матрице по настоящее время, направленные на создание промышленной технологии производства новой формы регенеративного продукта.

Особое внимание уделено изучению хемосорбционных характеристик нанокристаллического регенеративного продукта – одного из перспективных материалов для применения в современных системах жизнеобеспечения.

Авторы благодарят специалистов «ОАО Корпорация «Росхимзащита» И. И. Луговскую, Э. И. Симаненкова за помощь, оказанную в поиске научно-технической и патентной информации.

Монография подготовлена при финансовой поддержке со стороны Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного заказа № 2014/219, проект № 995 «Исследование и математическое моделирование процесса регенерации воздуха в герметичном объеме наноструктурированными хемосорбентами при естественной конвекции газодыхательной смеси».

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ НАДПЕРОКСИДОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ

В настоящей главе приводится аналитический обзор научно-технической и патентной информации, технических решений и современного состояния направлений разработок регенеративных продуктов (хемосорбентов) на основе надпероксидов калия KO_2 и натрия NaO_2 , предназначенных для изолирующих дыхательных аппаратов (самоспасателей) с химически связанным кислородом и средств химической регенерации воздуха для систем жизнеобеспечения в закрытых помещениях (средств защиты коллективного типа).

В книгах И. И. Вольнова [1, 2] подробно рассмотрены (по 1980 г.) способы получения, свойства, реакционная способность и области применения соединений щелочных и щелочноземельных металлов, содержащих активный кислород, в частности, пероксидов и надпероксидов калия и натрия. Технологии получения этих соединений и ряда других сорбентов, хемосорбентов и катализаторов, в частности, хемосорбентов, необходимых для средств и систем жизнеобеспечения человека, представлены в [4].

Пероксид натрия Na_2O_2 как полупродукт для синтеза надпероксида натрия NaO_2 получают сжиганием металлического натрия в токе воздуха, обогащенного кислородом, при температуре процесса $400\text{...}500\text{ }^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении. В основу технологического процесса получения NaO_2 положены две реакции:



По этой технологии надпероксид натрия производится как в России, так и за рубежом в течение многих лет практически без каких-либо изменений. Варьированием параметров температуры и давления авторы регулировали чистоту целевого продукта и плотность [1, 2, 5 – 13]. По способу, представленному в [14], окисление оксида натрия Na_2O кислородом с воздухом или инертным газом проводили при давлении 5 атм. и температуре $350\text{...}490\text{ }^\circ\text{C}$, либо расплав металлического натрия вводили в кипящий слой Na_2O [15], а по способам [16 – 23] Na_2O_2 получали окислением смеси пероксида натрия в присутствии $1\text{...}10\%$ металлического натрия в инертной атмосфере, увлажненной паром, при атмосферном давлении и температуре $130\text{...}200\text{ }^\circ\text{C}$. В работе [24] количество металлического натрия в смеси увеличили до 37% и вво-

дили небольшое количество 0,02...0,04 % от общей смеси минерального трансформаторного масла в качестве стабилизирующей добавки, затем смесь перемешивали в среде инертного газа при нагревании от температуры плавления натрия 97,86 °С до 130 °С. В результате получали оксид натрия Na_2O , далее смесь окисляли в кипящем слое до Na_2O_2 .

По способу [25] расплавленную пленку металлического натрия наносили на поверхность стального барабана и окисляли в токе воздуха при температуре 450...575 °С. В работах [26, 27] парообразный металлический натрий, полученный в электролизере, окисляли при 250 °С, а по способам [28 – 36] – при температуре 20...40 °С.

Известен также способ анодного окисления амальгамы металлического натрия, калия в жидком аммиаке. На дно стеклянного сосуда помещали 0,1...0,2%-ную амальгаму калия и заливали 5...10%-ным раствором бромида калия в жидком аммиаке. Опыт проводили при силе тока 1,5...3 А, напряжении 7,5 В при температуре – 32...35 °С и скорости пропускания кислорода 100 см³/мин. Таким способом получали KO_2 с содержанием активного кислорода 28...32 % [37, 38]. Известны и другие способы синтеза пероксидных соединений щелочных металлов, например, в тлеющем разряде, методом электрохимического окисления NaOH при 350 °С, термическим разложением солей натрия при 200...400 °С или в среде легкоокисляющихся органических растворителей [1, 2, 39 – 49]. Обезвоживание кристаллогидратов в среде изобутилового спирта проводили в вакууме при 85...90 °С [50 – 55].

Из всех известных способов получения пероксида и надпероксида натрия промышленное внедрение получил способ, предложенный И. А. Казарновским в 1949 г. [56], который был позже проверен Я. Клейнбергом [57].

В работах [58, 59] продукт, содержащий около 96 % NaO_2 , получали окислением Na_2O_2 при температуре около 400 °С и давлении 122...150 атм., а в работах [60 – 62] – методом диспропорционирования дипероксосольвата пероксида натрия $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ в вакууме при температуре 70...100 °С. Продукт с чистотой NaO_2 до 80 % получали окислением $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в присутствии катализаторов [63].

Как уже сообщалось, промышленное производство порошка надпероксида калия KO_2 в мире осуществляют двумя способами:

– окислением в кислородной среде металлического калия (Россия, Китай, США) [1, 2, 64 – 70];

– реакцией гидроксида калия с пероксидом водорода и последующей дегидратацией пероксосольватов пероксида металла в вакууме или в потоке горячего воздуха (Франция и, возможно, Германия) [1, 2, 71 – 78].

Наиболее распространенный в настоящее время промышленный способ получения KO_2 состоит в сжигании распыленного жидкого металла в атмосфере воздуха, содержащего следы влаги, обогащенного кислородом (от 13 до 35 об. %) и нагретого до $75 \dots 79^\circ\text{C}$ при избыточном давлении 0,13 атм. Температура в зоне реакции поддерживается порядка 300°C [64 – 70]. Количество воздуха, подаваемого в реактор, должно быть в $5 \dots 15$ раз больше количества кислорода, необходимого по стехиометрии реакции:



В основу второго промышленного способа положены две следующие реакции:



На первом этапе готовят исходный раствор дипероксогидрата пероксида калия путем смешения раствора пероксида водорода концентрацией от 50 до 85 % с раствором гидроксида калия концентрацией $50 \dots 60\%$ (или кристаллической щелочью) в мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH} = 1,5 \dots 2,0$. Температура в зоне реакции не должна превышать 45°C , предпочтительно, температура составляет $10 \dots 18^\circ\text{C}$. Приготовленный раствор дипероксогидрата пероксида калия подвергают дегидратации, например, распыляют на поверхность вращающегося цилиндра, нагретого до 160°C . Исходный пероксид водорода должен содержать в качестве стабилизатора сульфат магния. Полученный таким способом продукт содержит до 85 % KO_2 [78].

Фирмой L'Air Liquide (Франция) запатентован способ получения KO_2 , по которому в раствор гидроксида калия KOH во фреоне-11 или в четыреххлористом углероде добавляют при 0°C в токе азота концентрированный раствор пероксида водорода H_2O_2 . Смесь перемешивают в течение 2 ч, затем удаляют фреон с помощью вакуума, а четыреххлористый углерод – декантацией. Оставшийся водный раствор упаривают в токе азота и сушат осадок при $150 \dots 155^\circ\text{C}$, если синтез проведен в среде фреона, и при 180°C , если синтез проведен в среде четыреххлористого углерода. Готовый продукт содержит около 62 % KO_2 [71].

В статье [79] методом растворимости изучены области существования и составы твердых фаз пероксосоединений калия в изотермических условиях при различных температурах в широком интервале концентраций пероксида водорода. Из водных или водно-спиртовых растворов, содержащих гидроксид калия и пероксид водорода, выделены соединения состава $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$.

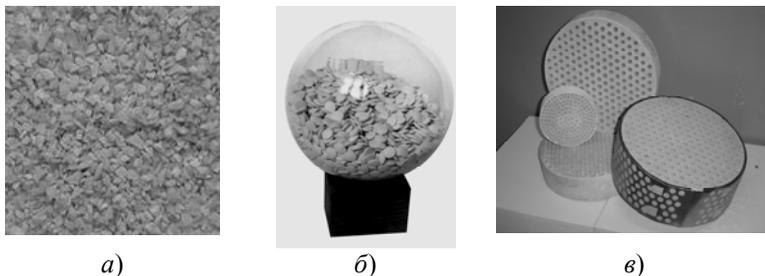


Рис. 1. Регенеративный продукт:
a – гранулы неправильной формы; *б* – таблетки; *в* – блоки

Начиная с 1930 г. XX века, надпероксиды щелочных металлов используются в качестве хемосорбентов для поглощения диоксида углерода и выделения кислорода в индивидуальных средствах защиты органов дыхания и системах для очистки воздуха в герметично обитаемых объектах (космические, подводные и др.).

В России в 30-х гг. XX века применение получил надпероксид натрия, а в послевоенные годы NaO_2 был заменен на KO_2 . Вначале хемосорбент для регенерации воздуха изготавливали в виде плоских пластин, а затем регенеративный продукт стали производить в виде гранул неправильной формы, блоков, цилиндров, таблеток (рис. 1).

Способ изготовления регенеративного продукта (хемосорбента) включает в себя несколько технологических стадий:

1) получение основного компонента регенеративного вещества – порошка KO_2 или NaO_2 методом окисления соответствующего металла или его пероксида в кислородной среде, либо реакцией диспропорционирования продукта взаимодействия высококонцентрированного раствора пероксида водорода со щелочью KOH при температуре выше $100\text{ }^\circ\text{C}$;

2) приготовление шихты путем обычного смешения основного компонента регенеративного продукта – надпероксидов натрия или калия с модифицирующими добавками, катализаторами или другими составляющими;

3) переработка шихты в виде гранул, таблеток, блоков или любой другой формы, пригодной для использования в средствах и системах регенерации воздуха.

В США KO_2 выпускался фирмой Mine Safety Appliances Co. (MSA) в виде гранулированного продукта размером $2...4\text{ мм}$ с плотностью гранул $0,7\text{ г/см}^3$, позже широкое распространение получил

регенеративный продукт на основе KO_2 в виде таблеток. В середине 70-х гг. XX века продукт изготавливался фирмой La Spirotechnique, входившей в группу L'Air Liquide (Франция), и использовался многими зарубежными фирмами для снаряжения средств защиты органов дыхания.

В России основным сырьем для регенеративных продуктов в настоящее время остается KO_2 и небольшое количество производится из NaO_2 .

Все проводимые ранее и в настоящее время исследования отечественными и зарубежными учеными направлены на увеличение эффективности работы регенеративного продукта с целью максимального выделения кислорода и достижения высокой хемосорбционной активности к CO_2 .

Применение того или иного регенеративного продукта в реальной конструкции устройства регенерации воздуха существенно влияет на температурно-влажностные параметры газовой смеси (ГВС), вдыхаемой пользователем из аппарата, а также на его массу и габариты, поэтому правильно подобранный химический состав регенеративного продукта в сочетании с усовершенствованиями средств защиты повышает надежность их применения, а также улучшает эргономические и эксплуатационные характеристики: время защитного действия, сопротивление дыханию, температуру вдыхаемой газовой смеси и др.

Существенным недостатком известных и применяющихся в настоящее время регенеративных продуктов на основе надпероксидов калия и натрия является свойство образовывать плавкие продукты реакции в процессе регенерации воздуха как на поверхности, так и внутри гранул, что снижает эффективность использования исходного продукта до 50 %. Кроме того, при использовании регенеративных продуктов в составе изделий имеет место высокий коэффициент регенерации.

Для снижения коэффициента регенерации используют поглотители CO_2 (гидроксиды лития или натрия) в виде слоя в регенеративном патроне или в дополнительном патроне [80 – 87].

Для улучшения работы регенеративного продукта при низких температурах в [88] предложено гидратировать KO_2 небольшим количеством воды в пределах 0,02...0,05 молей воды на моль KO_2 . Автор отмечает, что вода в указанном количестве не вступает в реакцию с надпероксидом, а только вызывает ее нестабильность при низких температурах. Для получения такого регенеративного продукта KO_2

распределяют тонкими слоями и выдерживают на воздухе в течение времени, достаточном для поглощения влаги.

Для увеличения пористости формованных регенеративных продуктов, улучшения условий диффузии и уменьшения оплывания продукта при работе в регенеративном патроне в составы на основе надпероксида калия, надпероксида натрия или их смесей могут быть введены различные инертные добавки (асбест, кизельгур, оксид магния, оксид кальция и т.п.) [82, 89 – 92]. Оксиды кальция или магния добавляют в количестве 2...30 %. Состав готовят смешением надпероксида калия и оксида кальция (или магния) в порошковом смесителе обычного типа, причем размер частиц оксида выбирают соответствующим размеру частиц надпероксида калия. В смесь может быть добавлен катализатор, формуют таблетки диаметром 9 мм и толщиной 4,5 мм.

Для снижения температуры воздуха на входе пользователя продукт окружают осушителем [93], а для поглощения влаги выдыхаемого воздуха и десорбции на входе используется насадка из влагообменного материала: силикагеля, полиамида, вязкого волокна и др. [84].

Замена оксида кальция на надпероксид кальция позволяет существенно увеличить эффективность использования регенеративного продукта на основе надпероксида калия, при этом не наблюдается спекания продукта [94 – 99]. Исследования проводились в США и России, однако эта композиция не получила промышленного внедрения из-за сложности и высокой стоимости технологии получения надпероксида кальция $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ или основного надпероксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ [98].

Фирмой Mine Safety Appliances Co. (США) в качестве исходных компонентов применялись KO_2 и пероксиды щелочных и щелочноземельных металлов [100 – 102]. Смесь этих компонентов обрабатывали в автоклаве при температуре 438...482 °С в атмосфере кислорода под давлением более 105 кг/см². Полученный продукт с содержанием KO_2 от 30 до 55 % плавится при температуре ниже 371 °С. Температура плавления продукта, содержащего 50 % KO_2 , составляет 321 °С. Варьируя соотношение компонентов в составе, можно получить продукт с различной скоростью выделения кислорода.

Наряду с надпероксидом калия в качестве регенеративных продуктов могут быть использованы другие пероксидные соединения щелочных металлов. В начале 40-х гг. XX века фирма Mine Safety Appliances Co. (США) разработала состав продукта на основе пероксида натрия Na_2O_2 , работоспособного при низких температурах [103 – 105]. При этом пероксид натрия смешивали либо с гидроксидом лития, либо с бором или ортоборной кислотой.

Для лучшей отработки продукта в его состав вводят катализаторы, например, окислы молибдена, ванадия, кадмия, железа, хрома, никеля, кобальта, меди, титана, а также гидроксида лития.

Для увеличения скорости выделения кислорода в регенеративный продукт на основе надпероксида натрия добавляют катализатор – оксихлорид меди, гидрат оксихлорида меди, пентагидросульфат меди [105 – 107] или манганат бария [108].

Согласно [105], регенеративный продукт в качестве основного компонента содержит пероксид лития, при этом в состав вводятся катализатор разложения пероксида Mn_2O_3 в количестве 3...7 % и гигроскопичное соединение $LiCl$ в количестве 3...7 %.

В качестве катализатора в регенеративном продукте на основе надпероксида калия использован гопкалит [109, 110]. Состав шихты по способу [110], состоящий из технического KO_2 85%-ной чистоты и гопкалита в количестве примерно 2 %, формовали под давлением 20...40 кг/см² в виде пластин толщиной 1...5 мм. Двенадцать таких пластин весом около 10 г каждая, помещенных в регенеративный патрон, обеспечивали работу аппарата в течение 30...40 мин.

С целью обеспечения равномерного выделения кислорода гопкалит распределяли в формованном регенеративном продукте таким образом, чтобы его количественное содержание в отдельных частях было различным [110]. Так, в центральной части формованного изделия содержание гопкалита может составлять 0,5...8,0 %, а в периферийной части – в 2...10 раз меньше. Продукт изготавливали в форме моноблока и помещали в регенеративный патрон перпендикулярно направлению потока выдыхаемого воздуха.

Аналогичное решение разработано фирмой Draegerwerk AG для регенеративного продукта на основе надпероксида калия в форме таблеток [111]. Таблетированная форма продукта создана в конце 60-х годов фирмой L'Air Liquide во Франции. Таблетки представляют собой цилиндрическое тело с двумя выпуклыми основаниями, радиус кривизны которых равен диаметру таблетки. Диаметр таблеток 7...10 мм, высота 4...6 мм, пористость 43...47 %. Таблетки изготавливают путем формования порошка KO_2 с насыпным весом 0,35...0,45 г/см³ при давлении 80...120 кг/см² [112]. Такая форма насадки способствует равномерному распределению плотности в каждой единице насадки и увеличению поверхности контакта твердое тело – газ. Таблетки могут иметь различные формы (рис. 2).

Авторы патента [111] разработали способ внесения катализатора в регенеративный продукт, который заключается в его фиксации на поверхности таблетки из KO_2 , что обеспечивает равномерное выделение

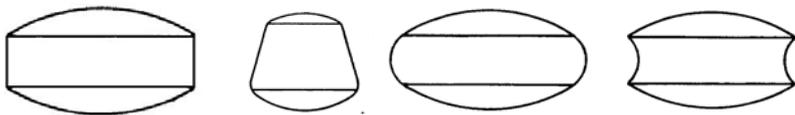


Рис. 2. Формы таблеток, прессованных из составов на основе KO_2

кислорода в течение всего периода использования регенеративного продукта. Центральная часть таблетки содержит 0...0,05 % катализатора, а периферийная – 0,15...2,0 % (рис. 3).

Формование таких таблеток осуществляется на специальной таблеточной машине в два приема. Сначала формируется центральная часть, не содержащая или содержащая незначительное количество катализатора. Затем пресс-форма заполняется продуктом, содержащим большее количество катализатора, и на втором шаге пресса вокруг центральной части формируется оболочка (периферийная часть). Получаемый таким способом регенеративный продукт более эффективен, нежели получаемые путем нанесения (напылением или разбрызгиванием) раствора катализатора на поверхность таблеток из KO_2 или NaO_2 .

В России впервые регенеративный продукт в форме таблеток получен в ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (до 2006 г. ТамбовНИХИ) в конце 80-х годов прошлого столетия. Регенеративный продукт включает в свой состав KO_2 и добавки, в качестве которых используются пероксид щелочноземельного металла и хлорид щелочного или щелочноземельного металла [113].

С целью увеличения времени выделения кислорода регенеративным продуктом фирма VEB Chemisch-Technisches Laboratorium Finowfurt (Германия) разработала способ получения гранулированного продукта, который включает в себя следующие технологические операции: формование смеси из надпероксидов KO_2 и NaO_2 под давлением 50...300 кг/см², дробление формованного материала и рассев гранул [114].

Использование регенеративных продуктов на основе надпероксидов натрия и калия для регенерации воздуха связано с рядом проблем.

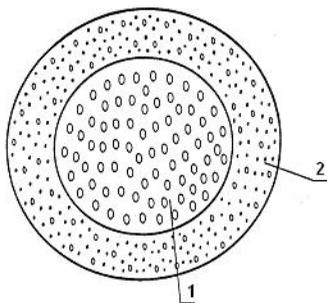


Рис. 3. Комбинированная таблетка регенеративного продукта:

1 – ядро из KO_2 ; 2 – оболочка из смеси KO_2 и катализатора (показан точками)

Во-первых, при протекании реакции с парами воды и диоксидом углерода надпероксиды натрия и калия имеют тенденцию к образованию расплава на поверхности гранул, который затрудняет диффузию газа к поверхности непрореагировавшего вещества.

Во-вторых, плавление гранул вызывает спекание размещенной в патроне шихты регенеративного продукта, что снижает проницаемость слоя, уменьшает поверхность контакта газ–твердое тело. Кроме того, наблюдается существенный рост сопротивления дыханию в регенеративном патроне. Как следствие, для обеспечения требуемого времени защитного действия патрона, в котором используется такой продукт, необходимо увеличить массу этого продукта, что неизбежно приводит к увеличению массы и габаритов регенеративного патрона.

Для снижения возможности спекания надпероксидного регенеративного продукта, его размещают в патрон совместно с неактивным к CO_2 сильнопористым веществом, например, керамическими шариками, размельченными гончарными изделиями, крошкой диатомита [115].

Известны также составы регенеративных продуктов, обеспечивающие равномерное поглощение CO_2 и выделение кислорода, снижение сопротивления дыханию и температуры регенерируемого воздуха при работе аппарата. По способу [116] получен продукт, содержащий, %: KO_2 – 50...85; KOH – 1...20; H_2O – 1...4; K_2CO_3 – 1...15; пероксид щелочноземельного металла (кальция, бария или магния) – 1...20.

По способам [117 – 119] продукт в качестве добавок к KO_2 может содержать оксид кальция в количестве 10...20 %, 5...20 % NaO_2 и волластонит в количестве 1...5 % в качестве структурообразующего компонента или хризотил. Шихту состава KO_2 – хризотил после формования термообработывают в течение 5...8 ч при температуре 350...500 °С, что улучшает технические характеристики продукта. Помимо указанных добавок рекомендуется в состав шихты для формования вводить от 5 до 20 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [120] или 2...10 % феррата (VI) калия [121]. В последнем случае формованный регенеративный продукт подвергают термообработке при температуре 100 ± 10 °С в течение 4...6 ч, а по способу [122] термообработку готового продукта проводят при температуре 150...300 °С в течение 3...8 ч. По способу [123] авторы рекомендуют перед смешением компонентов осуществлять термическую обработку KO_2 в течение 4...6 ч при температуре 140...160 °С.

Фирмой Gard Inc. Z разработан способ получения регенеративного продукта на основе KO_2 , заключающийся в микрокапсулировании порошка KO_2 с размером частиц 250...1000 мкм [124].

В качестве ядра такой капсулы может быть использован не только KO_2 , но и другие пероксидные соединения щелочных и щелочно-земельных металлов, в том числе, пербораты и перманганаты, а также гидроксиды лития, безводные оксид и гидроксид щелочных и щелочноземельных металлов.

Оболочка может быть выполнена из полимерных систем, предпочтительно включающих олефиновые гомо- или сополимеры с виниловыми соединениями, полиамиды, полиуретаны, крахмалы, желатины, смолы, или из гидрофобных или огнестойких материалов, предпочтительно включающих керамические смеси, оксид кремния, растительный уголь, силикаты и бораты с низкой точкой плавления, смеси органических полимеров с металлами.

При взаимодействии с влагой выдыхаемого воздуха материал оболочки размягчается и разбухает, в результате чего влага достигает ядра капсулы и начинает реагировать с веществом ядра, в частности, с надпероксидом калия. И хотя оболочка капсулы постепенно разрушается и отслаивается, увеличивая открытую поверхность ядра, остатки оболочки сохраняются вокруг реагирующего ядра и действуют в качестве своеобразного буфера, препятствующего контакту между ядрами капсул, их агломерации и способствующего рассеянию тепла экзотермической реакции KO_2 с влагой и CO_2 выдыхаемого воздуха.

Анализ патентной информации показал, что последние 30 лет зарубежными фирмами практически не ведутся новые разработки по составам и способам изготовления регенеративных продуктов. При разработке конструкции регенеративного патрона в большинстве случаев предусматривается использование в нем освоенного промышленностью таблетированного регенеративного продукта на основе KO_2 .

В России такие работы проводятся в НОЦ ТГТУ – ОАО «Корпорация «Росхимзащита» [3]. В начале XXI века были начаты работы по исследованию технологии получения KO_2 из щелочного раствора пероксида водорода с последующей дегидратацией промежуточного аддукта дипероксигидрата пероксида калия $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ распылением в токе сушильного агента [3, 125 – 133]. Достоинством этого способа является получение однородных составов регенеративных продуктов на основе KO_2 на уровне порошка до формования, что достигается введением функционирующих добавок в исходный реакционный раствор до момента его сушки либо в процессе сушки. Например, по способу [125] в сушильный агент перед его поступлением в камеру вводят диоксид углерода и таким образом в конечном продукте увеличивается содержание карбоната калия. В исходный щелочной раствор пероксида водорода перед его дегидратацией могут быть также добавлены: силикат щелочного металла [126], гидроксид кальция

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [127], моногидрат пероксида лития $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [128], NaOH [129]. Либо готовят более сложные смеси, когда последовательно добавляют несколько компонентов. например, в исходный раствор пероксида водорода вводят сульфат магния, гидроксид лития и силикат щелочного металла при мольном соотношении пероксида водорода и добавляемого компонента: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgSO}_4 = 500 \dots 1000$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{LiOH} = 2,65 \dots 11,78$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{силикат щелочного металла} = 31,91 \dots 337,81$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH} = 1,68 \dots 1,94$ [130]. По способу [131] $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, силикаты натрия или калия прибавляют в раствор в следующих количествах, моль вещества/моль пероксида водорода: $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 - 0,0001 \dots 0,017$; силикаты натрия или калия – $0,0001 \dots 0,028$. По способу [131] авторы рекомендуют наряду с гидроксидами лития и калия вводить хлориды лития, натрия, калия или их смеси [132, 133].

Разработанная технология получения порошка KO_2 из щелочного раствора пероксида водорода или композиции на уровне порошка регенеративного продукта путем введения различных компонентов непосредственно в раствор положила начало новому направлению в данной области – получению регенеративного продукта на стекловолокнистой матрице в форме пластин. Способ осуществляется путем нанесения щелочного раствора пероксида водорода на индифферентную пористую волокнистую матрицу из стекловолокна, не вступающую в реакцию с исходными компонентами реакционной смеси. Матрицу, пропитанную раствором, подвергают термообработке при атмосферном давлении в потоке горячего, очищенного от CO_2 воздуха, или в вакууме [3, 134]. Продукт, содержащий в своих порах нанокристаллы KO_2 , не пылит, содержание активного кислорода в пересчете на чистый порошок KO_2 может достигать 32 %. Регенеративный продукт на стекловолокнистой матрице получают в виде пластин толщиной 2...3 мм и различной площади от 10×14 до 20×28 см. Такой способ исключает механическое формование порошка KO_2 .

Методами физико-химического анализа установлено, что полученные пластины регенеративного продукта состоят из хаотически переплетенных стеклянных волокон, покрытых нанокристаллическим KO_2 [135 – 138].

Преимуществом такой технологии является возможность получения не только кристаллов KO_2 на волокнах пористой матрицы, но и составов на его основе, изготовленных из механических смесей [139].

Содержание нанокристаллического KO_2 в порах стекловолокнистой матрицы, а, следовательно, содержание активного кислорода можно регулировать в широких пределах степенью пропитки порис-

той матрицы исходным щелочным раствором пероксида водорода (или массовой долей щелочного раствора пероксида водорода по отношению к матрице), что дает возможность получать регенеративный продукт с заданными характеристиками по сорбционной емкости и времени защитного действия в индивидуальных аппаратах и средствах защиты человека в чрезвычайных ситуациях [3].

Получение регенеративного вещества на пористой матрице в виде гибкого материала, поддающегося изготовлению (выкраиванию) любых форм, открывает новые возможности создания изделий для регенерации воздуха не только в жестком металлическом каркасе, но и в виде легких гибких изделий, например, если вместо металла использовать пожароустойчивые пленки полимерных материалов, при этом придавая изделию для защиты органов дыхания форму элементов верхней одежды (жилет, куртка, воротник и т.д.). При этом существенно снижается трудоемкость изготовления продукта, технология практически безотходна, а получаемая структура регенеративного продукта позволяет придавать ему требуемые формы (трапеция, треугольник, пластины, многослойные блоки, сотовые структуры и т.п.). Последнее обстоятельство открывает широкие возможности для оптимизации конструктивных решений самоспасателя с целью использования гражданским населением [140 – 159], а также средств для защиты человека в герметичных обитаемых объектах [160 – 172].

Сравнение с известными отечественными и зарубежными аналогами, представленное авторами [3], показывает, что новый регенеративный продукт превосходит их по сорбционной емкости. Так, поглощательная способность этого продукта по диоксиду углерода за время защитного действия средств защиты, в которых он используется, составляет не менее $120 \text{ дм}^3/\text{кг}$, т.е. на 25...30 % выше, чем у аналогов, представленных в табл. 1.

На основе проведенных исследований в монографии [3] показано, что использование наноструктурированных регенеративных продуктов позволяет существенно (на 50...90 %) снизить металлоемкость дыхательных устройств на их основе, уменьшить на 15...25 % удельный вес используемых резинотехнических материалов и, таким образом, в целом уменьшить в 1,5...3 раза вес разрабатываемых изделий.

Специалистами НОЦ ТГТУ – ОАО «Корпорация «Росхимзащита» разработан лабораторный способ получения кислородосодержащего хемосорбента в форме пластин.

1. Сравнительные характеристики регенеративного продукта на матрице зарубежных и отечественных аналогов

Производитель регенеративного продукта	Форма	Сорбционная емкость по CO ₂ , дм ³ /кг
Draeger Safety AG (Германия)	Таблетки	около 90
L'Air Liquide (Франция)	Таблетки	90
Norinco (Китай)	Гранулы, таблетки	80
Предприятия России	Гранулы, таблетки	80 – 95
Регенеративный продукт на пористой волокнистой матрице (Россия)	Пластины	120 – 130

В настоящее время ведется подготовка промышленного производства для освоения технологий получения KO₂ в виде порошка и нанокристаллов, нанесенных на стекловолокно.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ИСХОДНОГО РАСТВОРА И РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА НА МАТРИЦЕ

Исследуемый регенеративный продукт содержит: надпероксид, гидроксид, карбонат калия и 2...3 % стекловолокнистой матрицы. Полный химический состав исходного щелочного раствора пероксида водорода и регенеративного продукта на стекловолокнистой матрице определен методами химического и физико-химического анализа. Исследования проведены в лабораториях ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (до 2006 г. ТамбовНИХИ, г. Тамбов), Института проблем химической физики (ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Московская обл.), НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» (Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина), центра коллективного пользования «Получение и применение функциональных наноматериалов» (Тамбовский государственный технический университет) и химического факультета Воронежского государственного университета.

2.1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Для определения химического состава образцов были использованы известные, разработанные ранее методы [1 – 3, 11, 57, 173 – 175].

В основу метода анализа активного надпероксидного кислорода положена реакция взаимодействия надпероксида калия KO_2 и раствора нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, в результате которой происходит выделение молекулярного кислорода:



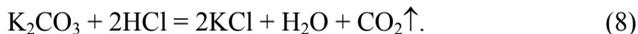
Для определения *надпероксидного кислорода* навеску вещества массой 0,2...0,4 г помещают в легкий тонкостенный прибор, схожий по конструкции с аппаратом Киппа, и приливают 10 мл 5%-ного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Образующийся молекулярный кислород выходит в атмосферу через патрубок, заполненный ангидроном для поглощения влаги из выходящего газа. Количество выделившегося активного кислорода рассчитывают по убыли массы образца.

Определение *активного пероксидного кислорода* в щелочном растворе пероксида водорода проводят по методике ГОСТ 177–88. Для этого 0,15...0,20 г щелочного раствора пероксида водорода помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, содержащую 25 см³ воды, 20 см³ раствора серной кислоты H_2SO_4 , перемешивают и титруют раствором марганцовокислого калия KMnO_4 до розовой окраски,

не исчезающей в течение минуты. В процессе анализа протекает следующая реакция:



Содержание *карбоната калия* K_2CO_3 (%) определяют гравиметрически по методу Фрезениуса [176] кипячением навески образца в солянокислой среде. По привесу массы вещества в сорбционной трубке, заполненной аскаритом, определяют количество поглощенного аскаритом CO_2 и пересчитывают на K_2CO_3 по реакции:



Или газобъемным методом, основанным на том же принципе (реакция 8), в этом случае измеряют объем выделившегося CO_2 .

Содержание *гидроксида калия* KOH (%) в регенеративном продукте определяют по ГОСТ 24363–80.

Для этого берут навеску не менее 3 г, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , разбавляют дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают. Из приготовленного раствора берут аликвоту и титруют раствором соляной кислоты HCl по фенолфталеину с последующим дотитрованием по метиловому оранжевому. По результатам титрования рассчитывают массовую долю KOH или по остатку (%): $\text{KOH} = 100 - (\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{масса пористой матрицы})$.

2.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Регенеративный продукт исследован комплексом методов физико-химического анализа.

ИК-спектры поглощения регистрировали на ИК-спектрофотометре UR-20 в области $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$.

Спектры КР порошков в капилляре регистрировали на спектрометре Coderg РНО с возбуждением линий $514,5 \text{ нм}$ ($300 \dots 450 \text{ мВт}$) аргонового лазера ПЛА-120-1 при спектральной ширине щели 2 см^{-1} в областях $700 \dots 1500$ и $3200 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$.

Рентгенограммы образцов снимали на дифрактометре ДРОН-УМ-2 с фильтрованным Cu K_α -излучением ($l = 0,15418 \text{ нм}$). Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом или фторированном масле, помещали в кюветы из фторопласта и экранировали пленкой из тефлона.

Термическую устойчивость веществ исследовали на термогравиметрическом/дифференциальном термическом анализаторе EXSTAR TG/DTA 7200 (SII NanoTechnology, Япония) при следующих условиях:

– метод взвешивания – дифференциальный метод определения массы;

– динамический диапазон изменения массы $\pm 400 \text{ мг}$;

- 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 80 мг;
- среда – азот;
- линейная скорость нагрева 5 и 10 °С/мин.

Микроснимки поверхности образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки Neop 40 фирмы Carl Zeiss.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре «E-3 Varian» при комнатной температуре [177].

Магнитную восприимчивость определяли по методу Гуи. Метод основан на изменении массы образца при воздействии на него вертикально-неоднородного магнитного поля (рис. 4).

В качестве источника постоянного магнитного поля был использован электромагнит с полузакрытым сердечником броневое типа и полюсами, отлитыми из магнитно-мягкого железа «Армико». Полостные наконечники представляют собой усеченные конусы с диаметром меньше плоской площади 5 см и конусностью по образующей относительно оси 30°. Такая конструкция магнита и полюсных наконечников обеспечивает минимальное рассеивание магнитного поля [178 – 182].

Газовую проницаемость пластин регенеративного продукта определяли на установке, схема которой представлена на рис. 5.

Образцы для испытаний готовили следующим образом. Из пластин регенеративного продукта из разных участков вырезали кружочки диаметром 24 мм, по одному помещали в патрон 1. Патрон с образцом соединяли с ротаметром 6. Предварительно очищенный и осушенный воздух в патрон 1 подавали компрессором 7 через трубку с осушителем 3 и ротаметр 6, соединенный с микроманометром 4. С помощью микроманометра измеряли сопротивление образцов при расходах воздуха от 1 до 11 дм³/мин.

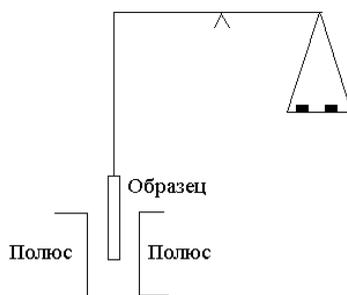


Рис. 4. Принцип магнитных весов Гуи

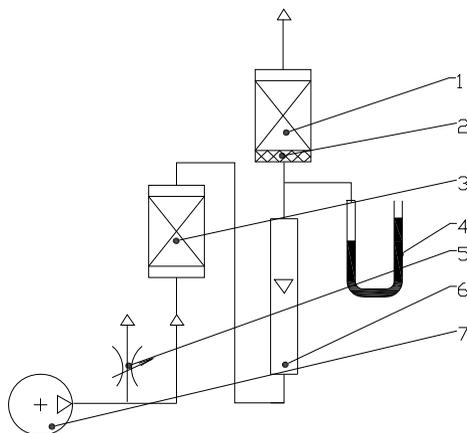


Рис. 5. Схема установки для определения сопротивления пластин:
 1 – патрон; 2 – пластина; 3 – трубка с осушителем; 4 – микроманометр;
 5 – дроссель; 6 – ротаметр; 7 – компрессор

Для оценки *динамической активности* гранулированных продуктов применялись методы, описанные в [3, 97, 183], где образцы хемосорбентов засыпают в динамическую трубку определенной массы и высоты. Вид динамической трубки с образцом представлен на рис. 6.

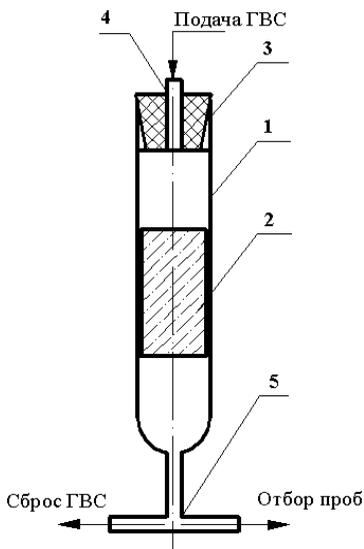


Рис. 6. Динамическая трубка с химическим поглотителем:
 1 – динамическая трубка из стекла;
 2 – поглотитель CO_2 ; 3 – пробка;
 4 – патрубок для подачи ГВС;
 5 – патрубок для отбора проб и сброса ГВС

Поток ГВС пропускают через слой хемосорбента при следующих условиях:

- объемный расход ГВС $7,0 \pm 0,3 \text{ дм}^3/\text{мин}$;
- объемный расход диоксида углерода в ГВС $0,28 \pm 0,005 \text{ дм}^3/\text{мин}$;
- объемная доля диоксида углерода в ГВС $4,0 \pm 0,2 \%$;
- температура ГВС $23,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$;
- относительная влажность ГВС $95 \pm 3 \%$.

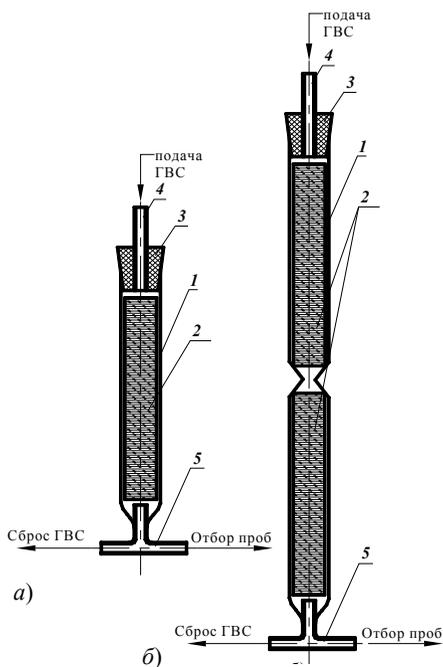
Испытания хемосорбента в потоке ГВС проводили до достижения объемной доли CO_2 в газозудшной смеси за слоем хемосорбента, равной 2,0 %. Метод разработан для хемосорбентов в форме гранул, зерен или таблеток.

Испытания пластин регенеративного продукта в [3] проводили в одно- или двухсекционных проточных реакторах (рис. 7), внутри которых размещали пластины хемосорбента размером $20 \times 140 \text{ мм}$.

Исследования проводили при следующих условиях ГВС:

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

Рис. 7. Проточные реакторы для испытаний хемосорбента в форме пластин с различным расположением:
a – параллельное;
б – параллельно-последовательное;
 1 – корпус реактора из полипропиленовой пленки;
 2 – пластины хемосорбента;
 3 – пробка; 4 – патрубок для подачи ГВС;
 5 – патрубок для отбора проб и сброса ГВС



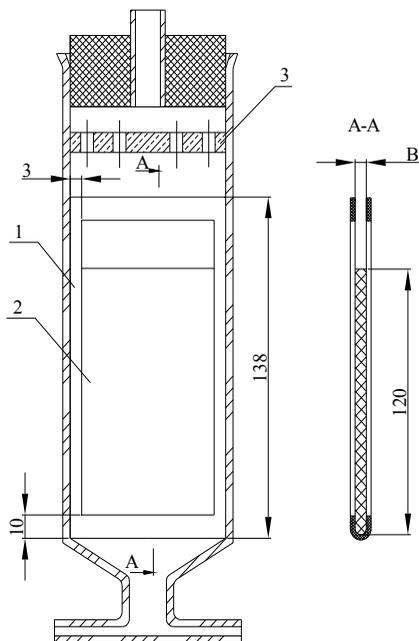


Рис. 8. Динамическая трубка для испытаний образца пластины хемосорбента:

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

Реакторы изготавливали из полимерной пленки для однократного использования, что доставляло некоторые неудобства при подготовке опытов, поэтому для испытаний CO_2 на матрице воспользовались методом оценки динамической активности по [183].

Образцы для испытаний готовили следующим образом. Из листа хемосорбента вырезали пластину размером 120×38 мм и крепили в рамке из полимерного материала. Рамку *1* с хемосорбентом *2* помещали в динамическую трубку, как показано на рис. 8. Над рамкой с хемосорбентом устанавливали газораспределительную решетку *3*.

Испытания образцов были проведены на лабораторной динамической установке при следующих условиях:

- объемный расход ГВС – $3 \dots 7 \text{ дм}^3/\text{мин}$;
- объемный расход в 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.

3. СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО KO_2 НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТОЙ МАТРИЦЕ

В монографии [3] изложены результаты лабораторных исследований процесса синтеза KO_2 из щелочного раствора пероксида водорода в форме порошка и кристаллического KO_2 , осажденного на стекловолоконной матрице. Определены оптимальные переменные процесса получения KO_2 с высоким содержанием активного кислорода (молярное соотношение исходных компонентов, количество стабилизатора, температура синтеза и др.). Исследованы различные способы синтеза KO_2 на пористой стекловолоконной матрице при атмосферном давлении и в вакууме с различными способами подвода энергии к образцу (инфракрасное (ИК) излучение, поле высокой частоты СВЧ и др.). Разработана и изготовлена пилотная установка синтеза надпероксида калия на пористой матрице в вакууме, изучена зависимость состава и свойств конечного продукта от качественных характеристик исходного сырья и технологических режимов.

В настоящей главе представлены результаты исследований условий проведения процесса получения регенеративного продукта на основе нанокристаллического надпероксида калия KO_2 на стекловолокне. Определены режимы технологического процесса, обеспечивающие заданное качество регенеративного продукта с целью создания промышленной технологии.

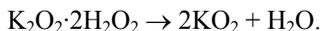
Для синтеза регенеративного продукта на пористой матрице использовали растворы H_2O_2 35...50%-ной концентрации.

Раствор пероксида водорода производится в России по ГОСТ 177–84 с содержанием не более 50 % H_2O_2 . Товарная продукция более высокой концентрации не поступает в свободную продажу как в России, так и за рубежом, поскольку водные растворы с содержанием H_2O_2 более 60 % взрывоопасны [11, 97, 175, 184, 185]. Работа с концентрированным раствором H_2O_2 требует особой осторожности.

Исходный щелочной раствор пероксида водорода готовят путем смешения раствора пероксида водорода 50%-ной концентрации с твердым КОН при соотношении исходных компонентов $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH} = 1,5...2$ и температуре в зоне реакции 15...22 °С. Раствор дипероксо-сольвата пероксида калия $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ содержит 15,0...16,0 % пероксидного кислорода. Наличие в растворе высокодисперсной твердой фазы $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ придает ему мутно-молочный цвет.

Процесс получения регенеративного продукта на стекловолоконной матрице [134, 135] включает следующие технологические операции:

- подготовка заготовок матрицы из стекломата;
- получение щелочного раствора H_2O_2 ;
- нанесение полученного промежуточного продукта – дипероксосольвата пероксида калия $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ на пористую стекловолоконную матрицу;
- диспропорционирование и дегидратация пропитанной матрицы при нагревании в вакууме или атмосферном давлении, в результате чего происходит кристаллизация KO_2 согласно реакции:



3.1. ВЫБОР МАТРИЦЫ ИЗ КЛАССА СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

В книге [3] представлены результаты исследований по выбору материала для пористой матрицы и установлены основные требования к нему. Исходный раствор для синтеза KO_2 представляет собой систему $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$, включающую калиевую щелочь и концентрированный раствор пероксида водорода. Такая система проявляет сильные окислительные свойства, а 50%-ный раствор H_2O_2 с увеличением pH легко разлагается с выделением большого количества тепла [11, 175, 184].

Пероксид водорода легко теряет активный кислород при попадании в раствор даже незначительного количества примесей, поэтому к выбору матрицы для синтеза регенеративного продукта были определены следующие требования:

- инертность, химическая стойкость к щелочам и окислителям;
- хорошая смачиваемость;
- негорючесть в контакте с кислородосодержащим веществом;
- кислородный индекс около 100 %;
- термостойкость выше 200 °С.

По этим критериям в монографии [3] рассмотрены термостойкие материалы на основе органических и неорганических соединений и испытаны образцы термостойких органических полимерных тканых и нетканых материалов таких, как аромополиамид, оксалон (фирма «Аркоком», Россия), Nomex (фирма «DuPont», США) и неорганических материалов из стекловолокна (стекломат, стеклобумага, стеклоткани различных марок производства ОАО «НПО Стеклопластик», Московская обл., п. Андреевка и ОАО «Ивотстекло», Брянская обл., п. Ивот).

Тестирование образцов на совместимость с щелочным раствором пероксида водорода проводили по следующей методике. Полимерные материалы в виде кусочков тканей, бумаги или нетканого волокна смачивали небольшим количеством рабочего раствора $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ и подвергали термообработке в сушильном шкафу при атмосферном давлении, в вакууме или в печи с СВЧ-излучением.

Исследования показали, что при нагревании матрицы из термостойких органических материалов, пропитанной щелочным раствором пероксида водорода, все образцы загорались, поскольку имели кислородный индекс значительно ниже 100 %. Из чего следует, что материалы на основе органических полимеров даже с самым высоким кислородным индексом (согласно классификации полимерных веществ) не могут применяться в контакте с кислородосодержащими веществами вследствие возгорания в среде нагретого кислорода, выделяющегося при реакции диспропорционирования щелочного раствора пероксида водорода.

Термостойкость – способность материала выдерживать воздействие повышенных температур при сохранении внешнего вида, структуры и свойств [186, 187].

Теплостойкость – характеристика обратимого процесса, связанного с физическими явлениями в полимерах при их нагревании, приводящими к потере заданной формы волокна (усадка, размягчение, плавление).

Горючесть – способность вещества или материала к распространению пламенного горения или тления.

По горючести вещества и материалы подразделяются на три группы:

- негорючие (несгораемые) – не способные к горению на воздухе;
- трудногорючие (трудносгораемые) – способные возгораться в воздухе от источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть после его удаления;
- горючие (сгораемые) – способные самовозгораться, а также возгораться от источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления.

Кислородный индекс – концентрация кислорода в смеси с азотом, при которой поддерживается непрерывное горение полимерного материала. Сжигание образца осуществляется в стеклянной камере, в нижнюю часть которой подается смесь кислорода с азотом. Испытуемый образец закрепляется в вертикальном положении к источнику огня и поджигается пламенем горелки сверху. Определяет минимальную концентрацию кислорода, при которой будет поддерживаться горение

образца пламенем. Обычно материалы, не поддерживающие горение на воздухе, имеют кислородный индекс выше 21%.

В качестве критерия оценки выбираются длительность горения образца материала и величина площади поверхности обугленного участка, например, кислородный индекс (в %) составляет: для акриловых волокон – 18,2; хлопковых – 18,4; триацетатных – 18,4; вискозных – 18,6; нейлоновых – 6,6; полиэфирных – 20,6; шерстяных – 25,6; кевлара – 26; номекса – 28; фенилона – 27...28; кермали – 32; ароматических термостойких – 40...45; аримида – 50; нитей тварон и кевлара, поли-*n*-фенилентерефталамида – 27...30; нитей терлона, сополимера (с содержанием сомономеров 5...15 %), близкого по составу к поли-*n*-фенилентерефталамиду – 27...30.

Группа гетероциклических *n*-амидных нитей (СВМ, армос, русар), имеющих наиболее высокие механические свойства среди всего семейства *n*-арамидных нитей (России), РВО-*zylon* (зилон) и РВТ РВЗ, поли-*n*-фенилбензо-бис-оксазола (РВО) и некоторые другие имеют кислородный индекс 65...68; бумага Номекс – 65 (фирма Du Pont (США)).

Кислородный индекс около 100 % имеют только фторопласты Ф4МБ, 4МБ, из которых изготавливаются волокна, ленты, ткани, пластины и др. Такие материалы имеют высокую плотность и низкую пористость. Плотность по ГОСТ 10007–80 составляет от 2,18 до 2,21 г/см³. Материал обладает очень низкими поверхностным натяжением и адгезией, не смачивается ни водой, ни жирами, ни большинством органических растворителей. У фторопласта практически отсутствует водопоглощение, поэтому нанести щелочной раствор пероксида водорода на эти материалы невозможно вследствие очень высокой гидрофобности [188 – 192].

Из класса неорганических материалов в [3] рассмотрены различные виды тканых и нетканых материалов, изготовленных из стеклянного волокна в ОАО «НПО Стеклопластик» (Московская обл., п. Андреевка) и ОАО «Ивотстекло» (Брянская обл., п. Ивот). На предприятиях были отобраны различные по фактуре виды материалов из стекловолокна. Нетканый материал – иглопробивная ткань, состоящая из беспорядочно расположенных гибких стеклянных волокон, пробитых в процессе переработки иглами, что придает материалу прочность при растяжении, сохраняя высокую пористость. Иглопробивную ткань изготавливают толщиной не менее 6 мм (рис. 9). К нетканым материалам относятся стекловата (стекломаты из ультратонкого стекловолокна) и стеклобумага. Стекловолокно (стеклянное волокно) – искусственное волокно, формируемое из расплава неорганического стекла.



a)



б)

Рис. 9. Изготовление иглопробивной ткани:

a – стекломат на транспортной ленте;

б – иглопробивная ткань из стекломата

Тканые материалы имеют плотное и редкое переплетения из тонких и толстых крученых или некрученых стеклянных нитей.

Выбор стекловолокнуистой матрицы проведен по следующим максимально возможным показателям: количество осажденного регенеративного вещества, содержание активного кислорода, плотность распределения вещества, гигроскопичность (смачиваемость) матрицы.

На основании проведенных в [3] исследований установлено, что степень насыщения (смачиваемости) матрицы исходным щелочным раствором зависит от качества переработки волокон, фактуры ткани. Поскольку нетканые материалы имеют более высокую пористость по сравнению с ткаными, то и содержание регенеративного вещества на матрице после дегидратации составляет более 70 % против 50 % для тканых материалов.

Содержание активного надпероксидного кислорода в нетканых материалах получено более 20 %, в тканых – 6...12 %. Иглопробивная ткань по своим свойствам не уступает стекломату, а по прочностным характеристикам превосходит его, однако производится она толщиной более 6 мм. Регенеративный продукт на матрице после сушки получается очень жестким, тяжелым и плохо формируется.

Как показывают исследования, для кристаллизации KO_2 – вещества с высоким содержанием активного кислорода – пригодны только неорганические материалы, в частности, из ультратонкого стекловолокна. Маты МСТВ состоят из хаотически расположенных супертонких штапельных стеклянных волокон, скрепленных силами естественного сцепления (рис. 10).

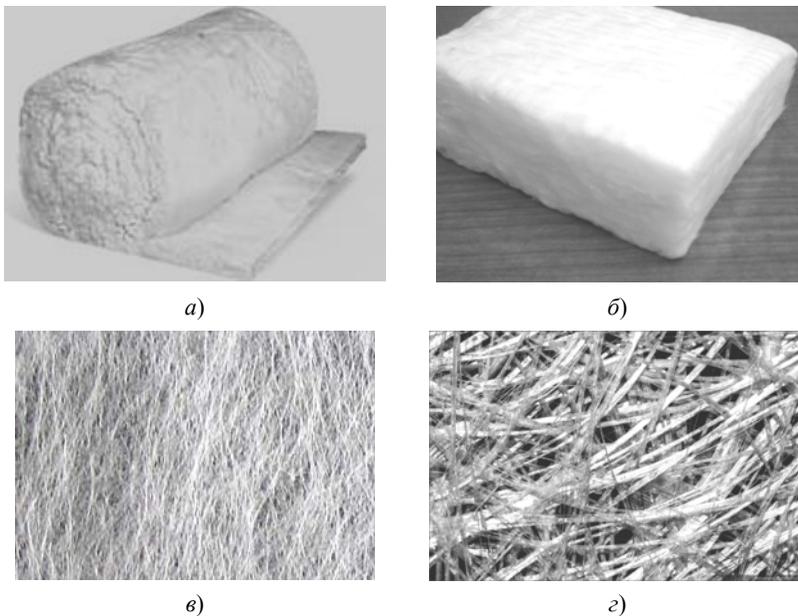


Рис. 10. Стекломат МСТВ из супертонкого штапельного стекловолокна:
a – в рулоне; *б* – внешний вид образца;
в – фотография поверхности; *г* – микрофотография

На территории России используются два типа технологий производства стекловолокна – одностадийный и двухстадийный. Последний (наиболее распространенный) способ получения волокна включает в себя стадию подготовки шихты, варки стекла, выработки эрклеза (производственного шлака), стеклошариков или штабиков и стадию плавления эрклеза и стеклошариков в плавильном сосуде и вытягивания волокна.

Вторая стадия получения волокна состоит из следующих операций: подготовка и подача стеклянных шариков или эрклеза в стеклоплавильный сосуд, плавление и подготовка стекломассы к формованию, непосредственно формование волокон, охлаждение, нанесение на волокна замасливателя и соединение их в нить, раскладка и намотка нити.

При более прогрессивном одностадийном способе волокна вытягивают из стекломассы, поступающей в выработку сразу из стекловаренной печи, питаемой шихтой, т.е. исключается промежуточная стадия выработки эрклеза и стеклянных шариков, при этом расход энергии сокращается практически в два раза. Вместо нее осуществляется

операция распределения потока стекла в распределителе стеклоплавильной печи по отдельным фильерным питателям. Одностадийным способом получают волокна толщиной от 9 до 20 мкм.

Способы выработки стеклянного волокна различают по его формированию: 1) утончают струйку стекломассы и превращают ее в непрерывное волокно; 2) разделяют и расчленяют струи расплавленного стекла и одновременно вытягивают короткие волокна (рис. 11).

Волокно из струйки стекломассы вытягивают механически (воздухом или паром). Эти способы бывают одно- или же двухстадийными. Последним способом стекловолокно вырабатывается из сосудов или стеклоплавильных печей, которые питаются шариками из стекла, эрклезом или штабиками; одностадийным способом – из печей стекловаренных, которые питают шихтой.

Для механического вытягивания волокна используют вытяжные валки, барабаны, бобины, колеса или прядильные головки, для вытягивания воздухом или паром – дутьевые головки.

Для производства штапельного стеклянного волокна применяют главным образом способы вертикального вытягивания, вертикального раздува перегретым паром или воздухом, центрифугально-фильерно-дутьевой способ, способы раздува грубых волокон горячими газами. Штапельное стекловолокно известно под названием стекловата.

Способ вертикального вытягивания и раздува включает следующие операции. Сваренная в ванной печи масса стекла поступает в фидер, на дне которого установлены фильерные питатели. Вытекающие из фильер струи стекломассы диаметром 2...3 мм раздуваются паром, поступающим из дутьевых головок. Волокна попадают в камеру осаждения, в которой на них наносится с помощью форсунок связующее, и оседают на ленте приемно-формирующего конвейера. Дальнейшая обработка волокна включает сушку, отверждение, подклейку стеклянной ткани, уплотнение и резку слоя стеклянного волокна.

Получение штапельного волокна центрифугально-фильерно-дутьевым способом. Стекломасса из стекловаренной печи поступает в питатели, установленные на дне фидера. Струя стекломассы из питателя попадает в центрифугальную чашу. Под действием центробежных сил стекломасса продавливается через фильеры в боковых стенках чаши и вытягивается в тонкие струйки. Поток раскаленных газов омывает чашу снаружи, обогревая ее, и дополнительно растягивает стеклянные волокна. Осаждение волокон на конвейере, сушка, резка и другие стадии получения штапельного стеклянного волокна такие же, как для способа вытягивания и раздува.



а)



б)



в)



г)

Рис. 11. Раздув расплавленного стекла:
а, б – электропечь; в, г (вид сбоку) – раздув штапельного
стекловолокна на транспортерную ленту

Способ получения непрерывного стеклянного волокна штабиками.
Стеклянные штабики закреплены в кассеты по 100 штук и более, вместе с которыми они автоматически подаются к нагревателям. Концы штабиков расплавляются в пламени газовой горелки или в электрическом нагревателе. Расплавленная стекломасса, как и при фильерном способе, растягивается в волокно. В зависимости от расположения штабиков различают горизонтальное или вертикальное вытягивание. Волокна формируются в нить на замасливающем устройстве, наматываются на бобину или барабан, снимаются с него и используются для дальнейшей переработки. Этим способом изготавливаются волокна диаметром 8...25 мкм. Недостатком штабикового способа по сравне-



Рис. 12. Подача штапельного волокна на транспортную ленту, формирование и укладка стекломата в рулон

нию с фильтрными (одно- и двухстадийным) является более низкая производительность труда и оборудования.

В отличие от непрерывного стекловолокна, достигающего в длину 20 км, штапельное волокно имеет длину 5...50 см. Из штапельного волокна получают нити, а из последних – стеклоткани и стекломаты. Штапельное волокно значительно слабее непрерывного, но имеет более развитую поверхность и лучше смачивается.

Процесс получения ультратонких волокон (УТВ) и супертонких волокон (СТВ) – двухстадийный, он основан на раздуве первичных стекловолокон потоками раскаленного газа. Из электропечи (рис. 12), питаемой стеклянными шариками, вращающимися валиками вытягиваются волокна.

Стекломат в форме рулонного материала имеет ряд недостатков. Неравномерная толщина слоя и многослойность нетканого стекломата, сложность разделения материала на слои вследствие сцепления стекловолокон по всей толщине, наличие хаотично распределенных волокон препятствуют размотке и подаче материала на конвейер для нарезки заготовок матрицы регенеративного продукта регламентированного размера.

Исследована возможность использования в разрабатываемой технологии стекловолокнистых материалов марок: М20 МТВ-0,4; М20 МТВ-0,25; М20 УТВ-0,6 ОАО «НЗСВ» (Новгородский завод стекловолокна, г. Великий Новгород). Сравнительные характеристики образцов стекломатов представлены в табл. 2.

Как следует из данных табл. 2, стекловолокнистые материалы ОАО «НЗСВ» (г. Великий Новгород) на порядок тоньше волокон производства ОАО «Ивотстекло» (г. Брянск). В табл. 3 представлены химические составы стекловолокон двух производителей.

2. Характеристики образцов стекловолоконного материала

Марка стекловолокна	Производитель	Средний диаметр волокна, мкм
МСТВ-2	ОАО «Ивотстекло», г. Брянск	3,0
М20 УТВ-0,6	ОАО «НЗСВ», г. В. Новгород	0,62
М20 МТВ-0,4	ОАО «НЗСВ», г. В. Новгород	0,36
М20 МТВ-0,25	ОАО «НЗСВ», г. В. Новгород	0,24

3. Химический состав стекловолокна

Химический состав стекловолокна	Производитель	
	ОАО «НЗСВ»	ОАО «Ивотстекло»
	Массовая доля, %	
SiO ₂	67,21	71,2
Al ₂ O ₃	6,06	2,0
CaO	9,51	7,2
MgO	4,16	4,1
Na ₂ O	11,46	15,5
K ₂ O	0,4	–
Fe ₂ O ₃	0,3	–
TiO ₂	0,04	–

Из таблицы следует, что волокна различных производителей имеют примерно одинаковый химический состав.

Далее проведена оценка щелочестойкости исследуемых образцов. Для этого небольшие кусочки образцов размещали в закрытые бюксы, заполненные щелочным раствором пероксида водорода, выдерживали в тяге при комнатной температуре, периодически наблюдали и отмечали изменения в образцах визуально. Результаты визуального контроля представлены в табл. 4.

Визуальная оценка химической устойчивости волокон в щелочном растворе пероксида водорода в течение 2...3 суток не выявила различия в поведении стекловолокон различных марок, тогда как с увеличением времени выдержки в растворе установлены закономерности: чем тоньше стекловолокно, тем оно быстрее вступает в реакцию со щелочью. Образец с толщиной стекловолокна 0,25 мкм полностью растворился через 19 суток, тогда как образец с толщиной стеклово-

4. Изменения стекловолокон при хранении в щелочном растворе пероксида водорода

Время, сут	Толщина стекловолокна, мкм			
	0,25	0,4	0,6	3,0
0	Погрузили в раствор			
2 ч	Всплыли на поверхность раствора			Без изменения
3 ч	То же	То же	То же	Всплыл
1	Без видимого изменения			
5	Все образцы уменьшились в объеме			
7	Частично растворился	Без видимого изменения		
11	Растворился ~70 %	Растворился ~10 %	Без видимого изменения	
19	Растворился 100 %	Растворился ~40 %	Растворился ~10 %	Без изменения

локна 3,0 мкм за этот же промежуток времени остался без изменений. В течение первых суток наблюдали появление пузырьков воздуха (кислорода) одновременно во всех бюксах. Это связано с разложением пероксида водорода в присутствии щелочи уже через 1,5...2 ч.

Такое тестирование на щелочестойкость стеклянных волокон показывает, что с целью получения качественного регенеративного продукта матрица, пропитанная щелочным раствором, должна за короткое время направляться на термообработку, чтобы предотвратить реакцию взаимодействия стекловолокна со щелочным раствором пероксида водорода и разложение пероксида водорода (активного кислорода).

Дальнейшим шагом было получение регенеративного продукта, который представляет собой пластины размером 110×140 мм, толщиной 2...3 мм, массой 1,65 г [3, 134, 135]. Продукт получен путем нанесения щелочного раствора пероксида водорода на пористую стекловолоконную матрицу с последующей дегидратацией жидкой фазы на матрице в вакууме или при атмосферном давлении. Для получения матрицы с заданными характеристиками (толщина, масса) из стекловолокна толщиной 0,25 мкм используют 3...4 слоя стекловолокна. Проведено несколько сушек для каждого образца стекловолокна. Полученные образцы сравнили по внешнему виду, содержанию активного кислорода и динамической активности к диоксиду углерода.

Пластины регенеративного продукта, полученные из всех вышеуказанных марок стекловолокна, содержали 20...21 % активного кислорода, по внешнему виду отличий не наблюдалось. Все пластины имели равномерную желтую окраску, характерную для KO_2 . Образцы регенеративного продукта на матрице марки М20 МТВ-0,25 получились очень хрупкими и не выдерживали даже небольших механических нагрузок.

Для исследования сорбционной емкости регенеративного продукта, полученного на матрицах из разного стекловолокна, проведены испытания образцов в динамических условиях, приближенных к составу газовой смеси (ГВС) выдыхаемого человеком воздуха.

Испытания образцов проводили при следующих условиях:

- объемный расход ГВС – $7 \text{ дм}^3/\text{мин}$;
- объемная доля диоксида углерода ГВС – $4,0 \pm 0,2 \%$;
- температура ГВС – $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$;
- относительная влажность ГВС – 96% ;
- время испытаний – 30 мин.

Пластины после испытаний анализировали на содержание диоксида углерода, пробы для анализа брали в трех точках (верх, центр и низ).

Исследования сорбционной емкости всех опытных образцов показывали достаточно высокую поглотительную способность к CO_2 , которая составляла, в среднем, около $130 \text{ дм}^3/\text{кг}$.

На основании проведенных исследований сделан вывод, что все рассмотренные стекловолокнистые материалы, кроме марки М20 МТВ-0,25 (толщина волокна $0,25 \text{ мкм}$) производства ОАО «НЗСВ», г. Великий Новгород, могут применяться в производстве регенеративного продукта на матрице.

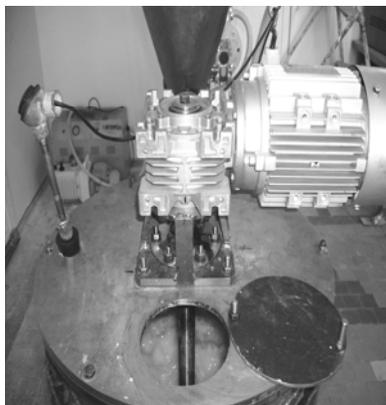
3.2. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

На первой стадии технологического процесса из стекломата нарезают заготовки (матрицы) необходимого размера, например, $110 \times 140 \text{ мм}$ и толщиной $2...3 \text{ мм}$, далее готовят раствор.

В монографии [3] изложены результаты исследований свойств щелочного раствора пероксида водорода, полученного в реакторе лабораторного типа объемом 1 дм^3 , изучено влияние температуры синтеза, материала реактора, мольного соотношения компонентов (пероксида водорода и калиевой щелочи) и других параметров на стабильность щелочного раствора H_2O_2 . При переходе на реактор объемом 40 дм^3 (рис. 13) учитывались результаты проведенных ранее исследований по приготовлению и хранению раствора.



a)



б)

Рис. 13. Реактор для получения щелочного раствора пероксида водорода:
a – внешний вид; *б* – вид сверху

Однако известно, что при масштабировании какого-либо процесса от лабораторного до опытного и промышленного требуются корректировка и уточнение определенных технологических параметров [3, 134, 135, 139]. Кроме того, при увеличении объема реактора в 40 раз (40 дм³ против 1 дм³ на лабораторной установке) необходимо исследовать возможность восстановления реакционной способности раствора при частичной потере активного кислорода и экономическую целесообразность этой операции, а также уточнить время и условия хранения щелочного раствора пероксида водорода. Общий вид химического реактора с мешалкой представлен на рис. 14 [193]. Корпус *1* выполнен из нержавеющей стали марки X18H10T, снабжен теплообменной рубашкой *2* и мешалкой *3*.

В реактор *1* периодическим способом через загрузочный патрубок *б* на крышке *5* заливают отмеренное количество 50%-ного пероксида водорода через линию подачи пероксида водорода *19*. Включают перемешивающее устройство *3* и подают охлаждающую жидкость в теплообменную рубашку *2* через патрубки *21* и *22*. После этого из линии подачи инертного газа *23* через открытое запорное устройство *24* и регулятор давления *25* в дозатор *10*, разгрузочный патрубок *7*, узел удаления пылевидных частиц *12* и узел растворения порошка *17* подают инертный газ (азот либо очищенный от CO₂ воздух). Расход инертного газа через разгрузочный патрубок *7* и узел удаления пылевидных частиц *12* регулируют с помощью дросселей *26* и *27*.

После достижения заданной температуры в реакторе, например 20 °С, последовательно добавляют регламентированное количество кристаллического порошка $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и твердого гидроксида калия в виде чешуек или порошка. Для этого с помощью привода 11 дозатора 10 и привода 15 запорного устройства 14 твердый продукт поступает в перемешиваемую жидкость через узел удаления пылевидных частиц, запорный узел 14 и загрузочный патрубок 16 из дозатора 10.

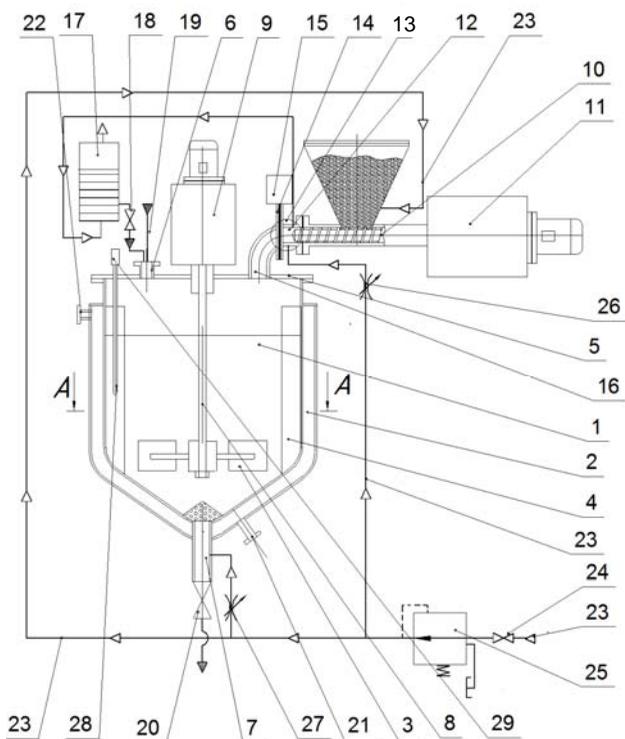


Рис. 14. Схема общего вида химического реактора:

- 1 – корпус; 2 – теплообменная рубашка; 3 – перемешивающее устройство;
- 4 – направляющие устройства; 5 – крышка; 6, 7, 16 – загрузочные патрубки;
- 8 – вал; 9 – привод вала; 10 – дозатор; 11, 15 – привод; 12 – узел удаления пылевидных частиц; 13 – сетчатая вставка; 14 – запорное устройство; 17 – узел растворения порошка; 18 – кран; 19 – линия подачи пероксида водорода;
- 20 – кран слива готового раствора; 21 – патрубок подвода теплоносителя; 22 – патрубок отвода теплоносителя; 23 – линия подачи инертного газа;
- 24 – запорное устройство; 25 – регулятор давления; 26, 27 – дроссели;
- 28 – датчик температуры; 29 – блок управления

При растворении гидроксида калия происходит повышение температуры раствора, которая контролируется датчиком температуры 28 с блоком управления 29. При повышении температуры раствора выше заданной блок управления 29 отключает привод 11, а с помощью привода 15 закрывает запорное устройство 14. Повторное включение осуществляется автоматически после снижения температуры раствора. По окончании процесса готовый щелочной раствор пероксида водорода через разгрузочный патрубок 7 и кран 20 выгружался из реактора.

Приготовленный раствор дипероксосолювата пероксида калия $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ переливают в емкость и хранят в холодильнике или направляют непосредственно на технологический процесс получения регенеративного продукта на матрице. Для хранения раствора используют чистые, специально подготовленные емкости в целях предотвращения возможного разложения полученного раствора из-за попадания каких-либо примесей. Содержание активного кислорода в растворе обычно составляло 14...15 %.

Проведены исследования стабильности растворов, приготовленных двумя способами (в лабораторном реакторе из стекла (Ст) объемом 1 дм³ и на пилотной установке с химическим реактором из нержавеющей стали (НС) объемом 40 дм³). Пробы растворов объемом по 500 см³ каждого хранят при комнатной температуре и в холодильнике при 10 °С, периодически проверяя содержание активного (пероксидного) кислорода.

Результаты длительного исследования стабильности при хранении раствора, приготовленного в стеклянной емкости, представлены на рис. 15. Пунктиром обозначена линия предельно допустимого содержания активного кислорода в щелочном растворе пероксида водорода 12 %, ниже которого наблюдается заметное снижение содержания KO_2 в регенеративном продукте.

Из представленных на рис. 15 данных следует, что щелочной раствор пероксида водорода, полученный в емкости из стекла, устойчив в течение длительного времени, медленно теряя кислород. Значение $O_{\text{акт}} = 12$ % достигается на 60-е сутки при 10 °С и на 20-е сутки при температуре хранения 20 °С.

Результаты исследований стабильности растворов, полученных в стеклянном реакторе и в реакторе из нержавеющей стали объемом 40 дм³, представлены на рис. 16.

Разложение щелочного раствора пероксида водорода проходит быстрее при хранении при 20 °С независимо от материала реактора (стекло или нержавеющая сталь). Проведенные исследования (рис. 16) показывают, что в случае остановки процесса получения регенеративного продукта щелочной раствор пероксида водорода может храниться

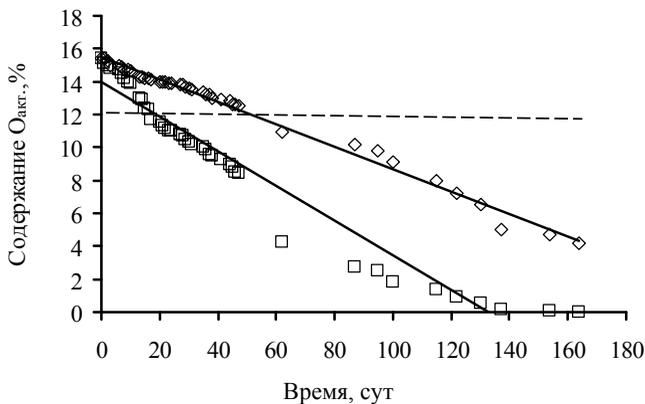


Рис. 15. Изменение активного кислорода от времени хранения при 10 и 20 °С:
 ◊ – 10 °С; ◻ – 20 °С

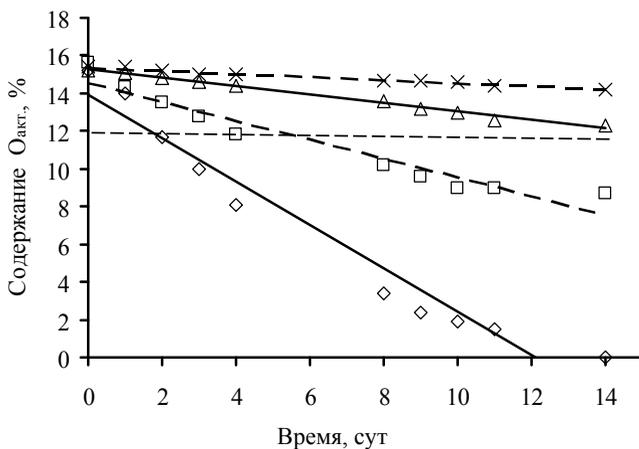


Рис. 16. Изменение активного кислорода от времени в щелочном растворе пероксида водорода при температурах хранения 10 и 20 °С:
 × – Ст, 10 °С; Δ – НС, 10 °С; ◻ – НС, 20 °С; ◊ – Ст, 20 °С

более 14 сут при температуре 10 °С до достижения массовой доли активного кислорода в растворе 12 %. При повышении температуры хранения до 20 °С массовая доля активного кислорода в растворе 12 % достигается за 6...7 сут независимо от материала реактора, в котором готовился раствор.

В случае производственной необходимости более длительного хранения раствора изучен вопрос утилизации или регенерации

5. Результаты опытов по регенерации растворов

Объем H_2O_2 , см ³	Содержание $O_{акт.}$ в растворе, %	Объем H_2O_2 , см ³	Содержание $O_{акт.}$ в растворе, %
Раствор № 1		Раствор № 2	
31,6	8,7	16	11,5
68,6	10,8	30	12,1
83,6	11,7	47	13,5
133,6	14,0	66	14,7

раствора, дана оценка экономической эффективности и целесообразности регенерации раствора.

В табл. 5 представлены результаты испытаний по возможности восстановления щелочного раствора пероксида водорода до содержания в нем активного кислорода 14 %. Начальные концентрации растворов, подлежащих восстановлению – 4 % (раствор № 1) и 10,35 % (раствор № 2). Для восстановления использовали раствор пероксида водорода концентрацией 48 %.

После достижения требуемой концентрации обоих растворов были проведены следующие испытания. Раствор наносили на матрицы из стекловолкна и проводили сушки на пилотной установке с ИК-нагревом в вакууме [3]. Затем проводили анализ образцов. Среднее содержание активного (надпероксидного) кислорода в образцах составило 21 %, что соответствовало качеству продукта, получаемого из исходного 50%-ного раствора пероксида водорода. Оценка экономической эффективности регенерации растворов проводилась путем вычисления стоимости сырья, необходимого для приготовления 1 дм³ щелочного раствора пероксида водорода из 50%-ного раствора H_2O_2 и для восстановления такого же количества вторичного раствора с остаточным содержанием активного (пероксидного) кислорода 4 % (раствор № 1) и 10,35 % (раствор № 2).

Стоимость сырья для приготовления 1 кг щелочного раствора пероксида водорода составляет 70,81 р. Для регенерации 1 кг раствора № 1 требуется 3,43 кг пероксида водорода, что составляет 209 р. Таким образом, регенерация раствора № 1 обойдется предприятию в 1,9 раза дороже, чем приготовление нового раствора. Для регенерации 1 кг раствора № 2 требуется 0,89 кг пероксида водорода, что составляет 54 р. Таким образом, регенерация раствора № 2 обойдется предприятию в 1,3 раза дешевле, чем приготовление нового раствора. Согласно проведенным расчетам, регенерация экономически выгодна только для растворов с начальным содержанием активного кислорода в них не ниже 10 % [194].

В случае длительной остановки технологического процесса целесообразнее раствор не накапливать, а полностью утилизировать или использовать для других целей, например, для отбеливания, обезжиривания и т.д.

Были проведены также исследования стабильности при хранении восстановленных растворов № 1 и № 2 при температуре 10 °С в сравнении с исходными растворами, полученными в реакторе из стекла (Ст) объемом 1 дм³ и на пилотной установке с химическим реактором из нержавеющей стали (НС) объемом 40 дм³. Результаты представлены на рис. 17, из которого следует, что восстановленный раствор № 1 устойчив при хранении не менее 15 сут до достижения концентрации пероксидного (активного) кислорода в растворе 12 %, восстановленный раствор № 2 – не менее 25 сут. Такая разница объясняется присутствием в растворе № 1 большего количества свободной щелочи по сравнению с раствором № 2.

Проведенные исследования показывают, что масштабирование объема реактора в 40 раз (40 дм³ против 1 дм³) не оказывает существенного влияния на качество регенеративного продукта.

Установлено, что при снижении температуры хранения с 20 до 10 °С потеря активного кислорода снижается в 2...3 раза, что подтверждается данными, полученными ранее [3].

Показано, что в случае остановки процесса получения регенеративного продукта щелочной раствор пероксида водорода может храниться в течение примерно 6...8 суток при 10 °С, если он приготовлен в реакторе из нержавеющей стали с добавлением стабилизатора.

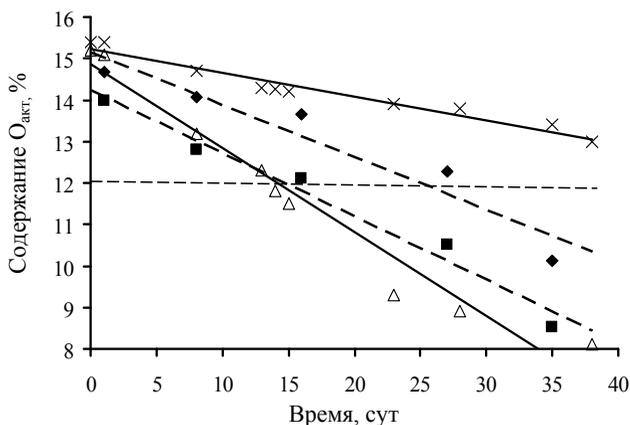


Рис. 17. Изменение содержания активного кислорода в растворе от времени:
 x – Ст; Δ – НС; ♦ – образец № 2; ■ – образец № 1

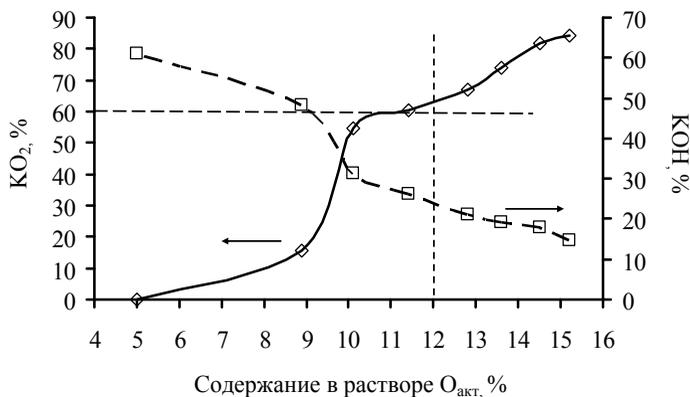


Рис. 18. Зависимость KO_2 и KOH в регенеративном продукте от содержания перексидного кислорода в исходном растворе:
 \diamond – KO_2 , %; \square – KOH , %

Исследована зависимость влияния содержания перексидного кислорода в исходном растворе пероксигидрата пероксида калия на чистоту получаемого KO_2 на матрице. Для этого готовили 500 мл щелочного раствора пероксида водорода путем смешения твердого гидроксида калия с 50%-ным раствором пероксида водорода. Раствор хранили в течение нескольких суток при комнатной температуре и, по мере уменьшения концентрации перексидного кислорода в растворе, периодически проводили сушку матрицы, пропитанной исследуемым раствором с полученной концентрацией. В готовом продукте анализировали содержание KO_2 и щелочи KOH . Результаты опытов представлены на рис. 18.

Как следует из полученных данных, с уменьшением концентрации перексидного кислорода в исходном щелочном растворе пероксида водорода наблюдаются снижение содержания KO_2 в регенеративном продукте и рост содержания щелочи. Увеличение концентрации щелочи в растворе и сухом продукте после синтеза сопряжено с рядом отрицательных моментов. Увеличение содержания щелочи в растворе способствует разложению при нагревании образующегося в процессе сушки KO_2 , к тому же избыточное количество щелочи способствует росту давления паров воды над осушаемым продуктом, в результате чего KO_2 здесь выступает в роли осушителя и при этом теряет активный кислород.

Исследования регенеративного продукта с различным содержанием KO_2 , проведенные авторами [3], в составе изолирующего



Рис. 19. Зависимость удельной проводимости от содержания активного кислорода и КОН в исходном растворе:

◇ – O_{акт.}, %; Δ – КОН, %

дыхательного аппарата показали, что при содержании KO_2 ниже 50 % (17 % надпероксидного кислорода) наблюдаются нехватка кислорода для дыхания, оплавление пластин регенеративного продукта, рост сопротивления дыханию в дыхательном аппарате и неполная отработка продукта. Следовательно, содержание активного (пероксидного) кислорода в исходном растворе не должно быть ниже 12 % (рис. 17).

При измерении удельной проводимости щелочного раствора пероксида водорода установлено, что удельная проводимость раствора повышается с ростом содержания щелочи и уменьшением концентрации пероксида водорода (рис. 19).

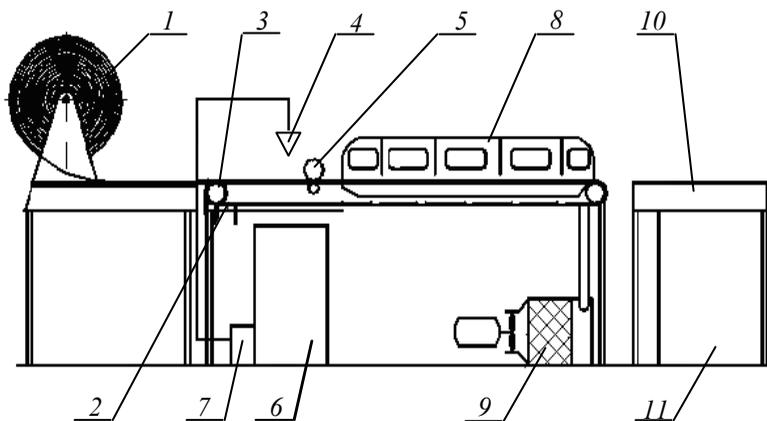
Данный способ может быть рекомендован для использования в качестве экспресс-метода для анализа состава щелочного раствора пероксида водорода в промышленной технологии синтеза регенеративного продукта.

Дана оценка экономической эффективности регенерации растворов, находящихся на хранении длительное время в случае остановки технологического процесса. Показано, что регенерация экономически выгодна только для растворов с начальным содержанием активного кислорода в них не ниже 10 %, при более низких концентрациях целесообразнее раствор не накапливать, а полностью разлагать и утилизировать, либо использовать для хозяйственных целей.

3.3. НАНЕСЕНИЕ РАСТВОРА НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТУЮ МАТРИЦУ

В работах [3, 196] предложен вариант непрерывного технологического процесса по типу транспортерной ленты с участками пропитки, сушки и резки готового регенеративного продукта на матрице (рис. 20).

Исходный материал *1* для матрицы раскручивается и подается в виде ленты толщиной от 1 до 15 мм. Его укладывают на перфорированные пластины *3* и пропитывают щелочным раствором пероксида водорода, который подают насосом *7* из емкости *6* в пропиточное устройство *4*. Одновременно производят предварительное формование продукта, вдавливая его в углубления или отверстия перфорированной пластины. Затем избыток раствора отжимают валками *5* и излишек раствора возвращают в емкость с пропиточным раствором через приемное устройство. Пропитанную раствором матрицу подают на ленточный транспортер, и продукт на перфорированных пластинах высушивают в камере *8* с температурой 100...180 °С. Охлажденный продукт разрезают на листы заданного формата, обрезают по контуру и выгружают в герметичную емкость для хранения готового продукта *11*.



**Рис. 20. Общий вид установки непрерывного процесса
получения регенеративного продукта:**

- 1* – рулон с армирующим материалом; *2* – транспортер,
3 – перфорированные формирующие пластины; *4* – пропиточное устройство;
5 – отжимные валки; *6* – емкость с исходным раствором; *7* – насос;
8 – сушильная камера; *9* – блок воздухоподготовки; *10* – раскройный стол;
11 – емкость для хранения готового продукта

Процесс сушки осуществляют в атмосфере, очищенной от паров воды и CO_2 . Регенеративный продукт на стекловолокнутой матрице получается в виде зигованных пластин.

Непрерывная технология получения регенеративного продукта была внедрена для получения известного поглотителя CO_2 в форме листа [183]. Для его изготовления используется рулонный материал спанбонд, который легко раскручивается и подается для формования хемосорбента. Как указывалось в разд. 3.1, на таком устройстве стекломат сложно разделить на листы или ленты равномерной толщины, поэтому прорабатывается вопрос с заводом-изготовителем стекловолокнустых материалов об изготовлении матриц (заготовок) заданного размера. Изготовлена пилотная установка, внешний вид которой представлен на рис. 21.

В состав пилотной установки пропитки пористой матрицы входят:

- фторопластовая профилирующая пластина в виде решетки (рис. 22);
- рабочий стол с механизмом перемещения профилирующей пластины;
- узел пропитки;
- узел отжима.



Рис. 21. Внешний вид пилотной установки пропитки пористой матрицы щелочным раствором пероксида водорода

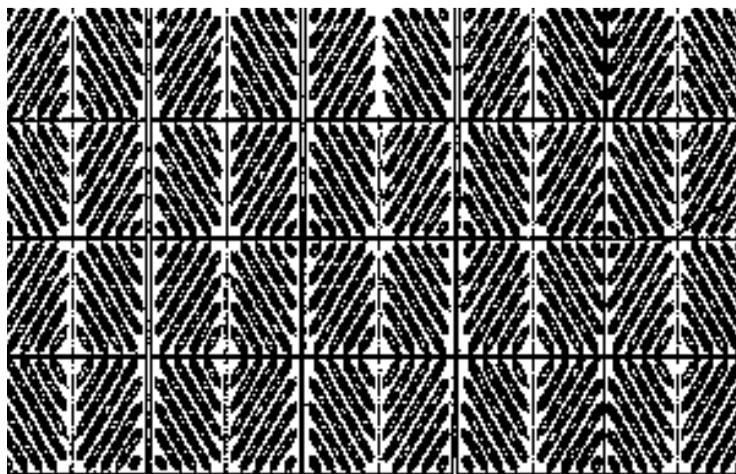


Рис. 22. Профилирующая пластина в виде решетки из фторопласта

Узел пропитки содержит: а) приемную емкость для отжатого раствора; б) разбрызгивающее устройство, установленное на раме, в виде соединенного с расходной емкостью перфорированного желоба (количество раствора на одну матрицу – 25 ± 1 мл); в) защитный экран; г) механизм перемещения разбрызгивающего устройства по высоте и отвода разбрызгивающего устройства. Узел отжима включает: а) отжимное устройство (количество отжимаемого раствора на две матрицы – $2 \dots 4$ мл); б) механизм подвода и отвода отжимного устройства; в) нажимное устройство.

Для экспериментального обоснования возможности пропитки с помощью перфорированного желоба проведены опыты по определению скорости истечения раствора из перфорированного желоба.

На рис. 23 показан внешний вид (сбоку) пилотной установки для получения регенеративного продукта на матрице, содержащей раму 1 с направляющими 2, на которых смонтировано выполненное в виде рамки гнездо 3 для установки перфорированной пластины 4 с матрицей 5. Гнездо 3 установлено с возможностью перемещения приводом, выполненным в виде мотор-редуктора 6, соединенного с барабаном 7 и гнездом 3 посредством троса 8.

Трос 8 соединен со шкивом 9, установленным на противоположном конце рамы 1. Рама 1 закрыта сверху кожухом 10, на котором на кронштейне 11 смонтировано пропиточное устройство в виде емкости 12, соединенной через вентиль 13 с желобом 14 с перфорацией 15, размещенной в днище. На кожухе 10 установлены валки 16, установ-

ленные на осях 17, закрепленных шарнирно на стойках 18, а также профилирующая плита 19, соединенная с приводом 20 вертикального перемещения. Валки 16 выполнены в виде втулок из гидрофобного материала (фторопласта Ф-4), установлены на параллельно расположенных осях 17 уступом и соприкасаются торцами друг с другом. На раме 1 также установлены сушильные валки 21, соединенные с источником электропитания 22. Внутри рамы 1 установлен поддон в виде наклонного желоба 23, в нижней части которого расположен штуцер 24, соединенный с канализацией.

Перфорированный желоб 14 изготовлен из листового полипропилена 80×80×700 мм с шагом отверстий 20 мм и диаметром отверстий 2 мм. Под желобом размещается перфорированная фторопластовая пластина 4 с пористой матрицей из ультратонкого стекловолокна 5 размером 730×450 мм, толщиной 2...8 мм.

Мотором-редуктором 6 барабан 7 приводится во вращение, и гнездо 3 тросом 8, намотанным на барабан 6 и проходящим через шкив 9, по направляющим 2, установленным на раме 1, перемещается под пропиточное устройство. Пропиточное устройство включает емкость 12 с целевым раствором, вентиль 13 и желоб 14. Пропитка матрицы целевым раствором осуществляется следующим образом. Открывается вентиль 13 и из емкости 12, установленной посредством кронштейна 11 на кожухе 10, раствор поступает в желоб 14. Из желоба 14 раствор через перфорацию 15 поступает на движущуюся матрицу 5. После от-

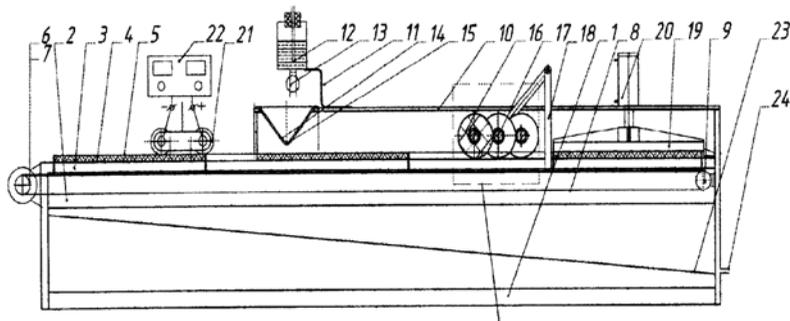


Рис. 23. Общий вид (сбоку) пилотного устройства для получения регенеративного продукта на матрице:

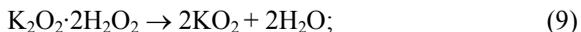
- 1 – рама; 2 – направляющие; 3 – гнездо; 4 – перфорированная пластина;
- 5 – матрица; 6 – мотор-редуктор; 7 – барабан; 8 – трос; 9 – шкив; 10 – кожух;
- 11 – кронштейн; 12 – емкость; 13 – вентиль; 14 – желоб; 15 – перфорация дна желоба; 16 – валки; 17 – оси; 18 – стойки; 19 – профилирующая плита;
- 20 – привод; 21 – сушильные валки; 22 – источник электропитания;
- 23 – поддон; 24 – штуцер

ведения гнезда 3 из-под желоба 14 в него через штуцер подается промывочная вода, которая сливается через перфорацию 15 в наклонный желоб 23, из которого сливается через штуцер 24 в канализацию. После пропитки гнездо 3 перемещается под валки 16, которые могут свободно вращаться на осях 17. Под действием мотора-редуктора 6 гнездо совершает возвратно-поступательное перемещение, обеспечивающее равномерное распределение целевого раствора по всей поверхности матрицы 5 за счет взаимодействия вращающихся валков 16 с поверхностью матрицы 5. При движении гнезда 3 в одном направлении раствор перемещается от середины к краям, а при обратном ходе от краев к середине. Прижим валков 16 к матрице 5 осуществляется за счет шарнирного вращения валков относительно стойки 18. Последующая формовка пропитанной матрицы 5 осуществляется с помощью профилирующей плиты 19.

Сушильный агрегат может быть расположен на отдельной раме или самостоятельном устройстве [195]. Подвод тепла может быть осуществлен пропуском электрического тока, подводом инфракрасного излучения либо излучения СВЧ. Последующая сушка пропитанной раствором матрицы осуществляется при ее контакте с сушильными валками 21, на которые подается напряжение от источника электропитания 22. После выхода из-под сушильных валков 21 полученный армированный материал в виде пластин отделяется от перфорированной пластины 4, разрезается по заданным размерам и укладывается в герметичную емкость.

3.4. РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СПОСОБОВ СИНТЕЗА KO_2 НА МАТРИЦЕ

Получение надпероксидов щелочных и щелочноземельных металлов из пероксосолюватов металлов является сложной технологической задачей, поскольку в процессе термоллиза в виде раствора или твердой фазы целевой продукт KO_2 является результатом реакции (1) диспропорционирования исходного вещества дипероксосолювата пероксида кальция $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ [1 – 3], а не термическим актом удаления воды из суспензии или пасты в прямом понимании процесса сушки.



Как следует из разд. 3.2, дипероксосолюват пероксида калия $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ образуется в системе $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии 50%-ного раствора H_2O_2 с твердой щелочью KOH и присутствует в виде высокодисперсных частиц в щелочном растворе пероксида водорода. Предварительного разделения фаз (жидкой и твердого

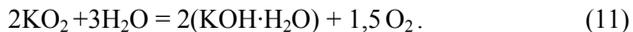
$K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$) не производится и на стекловолокнистую матрицу наносится раствор, образованный системой $KOH - H_2O_2 - H_2O$ с кристаллами $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$.

Задача оптимизации параметров технологического процесса получения KO_2 на пористой стекловолокнистой матрице многократно усложняется, поскольку требуется осуществить реакцию диспропорционирования $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ в слое высоковлажного пористого материала, т.е. осуществить синтез целевого продукта на пористой матрице из стекловолокна (твердофазное превращение одного вещества $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ в другое KO_2 с совершенно разными свойствами).

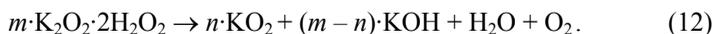
Реакция диспропорционирования $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ экзотермична и, в зависимости от окружающих условий, может протекать по двум направлениям.

По первому направлению, по реакции диспропорционирования (9), основным продуктом является KO_2 , по второму – по реакции разложения (10) – гидроксид калия KOH . Во втором случае активный (надпероксидный) кислород полностью теряется и выделяется в атмосферу.

Реакция (9) является основной, а KOH образуется либо по реакции (10), либо в процессе протекания вторичной реакции (11) образовавшихся кристаллов KO_2 с парами воды, как обязательным продуктом реакции (9):



Вследствие высокой активности KO_2 к парам воды полностью исключить реакцию (11) в промышленных условиях невозможно. Как следствие, в составе продукта термического разложения $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ будет присутствовать примесь KOH , особенно, если сушимый материал – матрица, пропитанная щелочным раствором пероксида водорода, содержащего мелкодисперсные кристаллы $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, т.е. дополнительно необходимо учитывать диффузию паров воды в слое при нагревании высоковлажной матрицы. Поэтому наиболее вероятной следует ожидать реакцию (4) как суммарную реакций (9) и (10):



Соотношение KO_2 и KOH в составе конечного продукта разложения щелочного раствора пероксида водорода на пористой матрице регулируется параметрами технологического процесса (температура, давление, скорость эвакуации паров воды из зоны реакции и др.).

В химической промышленности стадия сушки химических веществ и материалов является, как правило, основной стадией технологического процесса, определяющей качество целевого продукта. Когда

речь идет о сушке как стадии дегидратации продукта синтеза, тогда возможно осуществить выбор необходимого оборудования из большого многообразия выпускаемых современной промышленностью сушилок как зарубежных, так и отечественных производителей. Основными критериями отбора в этом случае являются высокая производительность сушильного аппарата, энергосбережение и высокое качество сушимого материала.

Для каждого конкретного химического вещества выбор того или иного сушильного оборудования основан на его физико-химических свойствах: допустимая температура нагрева, пожаровзрывоопасность, токсичность и др. Поэтому не для всех классов химических веществ разработано и выпускается промышленное сушильное оборудование. В этих случаях возникает необходимость создания нестандартной установки или аппарата для сушки веществ с индивидуальными физико-химическими свойствами.

К таким веществам относятся, например, неорганические пероксиды и надпероксиды щелочных и щелочноземельных металлов [1, 2, 97].

Способность этих веществ при взаимодействии с влажным воздухом поглощать диоксид углерода и выделять кислород, т.е. регенерировать воздух, позволила использовать их в замкнутых системах жизнеобеспечения и в средствах индивидуальной защиты органов дыхания человека.

В то же время такие свойства создают значительную проблему в технологии получения этих веществ, поскольку в процессе сушки они активно взаимодействуют с водой (парами воды) и диоксидом углерода воздуха. Исходя из свойств кристаллического KO_2 , чтобы осуществить его синтез на высоковлажном материале (стекловолоконистой матрице) и получить продукт с высоким содержанием активного кислорода, требуются интенсивное удаление паров воды из зоны реакции и минимальный контакт целевого продукта с атмосферным воздухом, поскольку KO_2 активно вступает в реакцию как с парами воды, так и с увлажненным диоксидом углерода. Эта задача становится на несколько порядков сложнее, поскольку KO_2 необходимо получить на стекловолоконистой матрице, пропитанной исходным щелочным раствором пероксида водорода.

Нами рассматривались различные способы сушек и сушильного оборудования. Наилучшие результаты по содержанию основного вещества были получены методом традиционной сушки под вакуумом с радиационным нагревом. Однако этот способ является трудоемким и малопроизводительным. Предпринимались попытки интенсифицировать процесс за счет увеличения мощности источника излучения, например, путем использования поля высокой частоты.

Существует множество вариантов классификации способов сушки в зависимости от используемого процесса: по давлению в рабочей камере, по способу подвода тепла к влажному материалу, по способу нагрева сушильного агента и т.д. [197 – 199].

Некоторые из возможных способов синтеза KO_2 на матрице перечислены в монографии [3]:

- в вакууме с нагревом в лабораторном вакуум-шкафу и на пилотной установке с нагревом в ИК-диапазоне;

- при атмосферном давлении в токе осушенного и нагретого воздуха (конвекция), как один из самых традиционных способов, при котором происходит одновременно подвод тепла к материалу и отвод образующихся паров воды. Способ обеспечивает высокую производительность по получаемому продукту;

- с помощью нагрева сопротивлением. В основу метода положена ионная проводимость исходного материала, т.е. способность пропускать электрический ток, поэтому при подведении электрического тока происходит объемный разогрев материала (матрицы, пропитанной щелочным раствором пероксида водорода). По мере образования KO_2 ионная проводимость падает, а сопротивление резко возрастает;

- в СВЧ-поле, благодаря объемному тепловыделению, скорость процесса удаления влаги из материала зависит только от мощности генератора СВЧ-излучения и, в принципе, может быть сколь угодно большой, за счет чего осуществляется повышение производительности.

3.4.1. СИНТЕЗ В ВАКУУМЕ С ИК-НАГРЕВОМ

Для лабораторных опытов использовали промышленный вакуумный шкаф с объемом камеры около 30 л с радиационным нагревом. Два образца матрицы из стекломата размером 11×18 см пропитывали щелочным раствором и помещали в вакуум-шкаф на фторопластовой перфорированной пластине. Для снижения давления водяного пара над регенеративным продуктом в вакуумную линию между вакуум-шкафом и насосом помещали адсорбер с цеолитом, который выполнял роль сорбционного насоса.

По результатам многочисленных опытов были определены условия осуществления процесса, при которых получен продукт с содержанием активного кислорода выше 18 %.

Процесс синтеза KO_2 на матрице из стекловолокна проведен ступенчато:

- I. Подключение к вакууму, удаление свободной влаги без нагрева и повышение концентрации пероксосолявата пероксида калия ($\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$) на матрице.

II. Проведение реакции диспропорционирования $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ при повышении температуры до 110...120 °С. Окончание реакции определяли по изменению окраски от белой до ярко-желтой по всей площади пластин.

III. Термообработка или удаление остаточной влаги из пластин при температуре 110...120 °С примерно в течение 1 ч.

IV. Охлаждение пластин под вакуумом до 35...40 °С.

Способ оказался трудоемким и малопродуктивным. За 8...10 ч получали 2 пластины регенеративного продукта на матрице размером 11×18 см, массой 20...25 г. Время сушки увеличивалось за счет малой скорости подвода тепла к увлажненному материалу, так как нагревательные элементы расположены только в верхней части вакуум-шкафа на расстоянии 10...12 см от высушиваемого материала.

Увеличение загрузки камеры приводило к снижению качества продукта вследствие низкой скорости отвода влаги из-за малого сечения выходного отверстия (15...17 мм). Скорость охлаждения материала после завершения термообработки также мала, время охлаждения пластин от 110 °С до комнатной температуры составляло примерно 4 ч.

В целях преодоления указанных недостатков была разработана пилотная установка вакуумной сушки с регулированием скорости нагрева-охлаждения высоковлажных материалов в инфракрасном диапазоне и обеспечением равномерного распределения тепла в процессе получения KO_2 на матрице.

Известно, что при сушке в инфракрасном диапазоне интенсивность испарения влаги по сравнению с конвективной или контактной сушкой увеличивается в десятки раз. Способность материала поглощать инфракрасные лучи зависит от его оптических свойств и длины волны излучения, легко изменяемой в необходимых пределах. Такая мобильность инфракрасного излучения открывает широкие возможности для его использования в разнообразных технологических процессах.

Применение только инфракрасного излучения или в сочетании его с другими способами нагрева позволяет значительно уменьшить габариты аппаратуры, сократить производственный цикл [197, 200].

Схема пилотной установки для получения регенеративного продукта на основе KO_2 на матрице методом вакуумной сушки в инфракрасном ИК-диапазоне представлена на рис. 24.

В качестве сушильной камеры используют нестандартную емкость 1 из нержавеющей стали объемом около 20 дм³. ИК-лампу 2 размещают над матрицей 5, пропитанной щелочным раствором, на расстоянии, обеспечивающем равномерное излучение по всей поверхности матрицы.

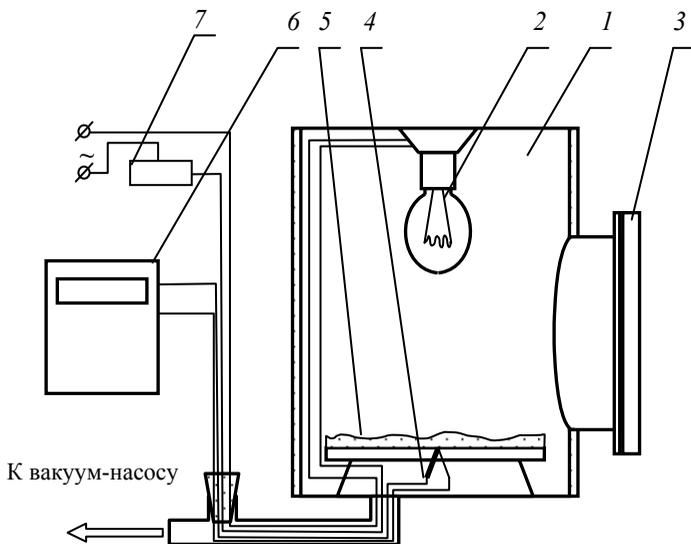


Рис. 24. Схема вакуумной инфракрасной сушилки:

- 1 – вакуумная камера; 2 – инфракрасный излучатель; 3 – загрузочный люк;
 4 – датчик температуры; 5 – высушиваемый материал;
 6 – потенциометр; 7 – реостат

Мощность ИК-излучения регулируют с помощью реостата 7 через вакуумный шланг, подсоединенный к камере. Температуру в зоне реакции в процессе сушки регистрируют при помощи термпары 4, которую подключают к потенциометру 6. Матрицу, пропитанную щелочным раствором пероксида водорода, площадью около 200 см² помещают на пластины из фторопласта. Визуальный контроль процесса сушки осуществляют через стеклянный загрузочный люк 3.

Ступенчатый режим сушки, установленный в вакуум-лабораторном шкафу, хорошо воспроизводится и на ИК-сушилке. При помощи термпары, помещенной в различных точках высушиваемого материала, определяют оптимальную температуру и время каждой из 4-х стадий сушки. Применение ИК-излучения позволяет также уменьшить время нагрева пластин, в результате чего общее время сушки удается сократить примерно в 2...3 раза.

Результаты опытов по сушке образцов представлены в табл. 6. Регистрация температуры в зоне реакции на протяжении всего времени опыта позволяет обосновать необходимость 4-х стадий сушки образца. Так, например, если нагревать пластины без предварительной откачки воздуха из камеры, то наблюдается разложение раствора на матрице по реакции (10), при длительной откачке без нагрева температура

6. Условия получения KO_2 на матрице в вакуумной камере с ИК-нагревом и содержание активного кислорода в продукте

№ п/п	Время, мин	Температура в зоне реакции, °С	Общее время опыта, мин	Содержание $\text{O}_{\text{акт}}$ в продукте, %	В пересчете на чистый KO_2 , %
1	30	24,5	210	24	72,3
	30	84			
2	30	7	180	24	72,6
	30	35			
	30	115			
3	60	30	140	22,1	66,3
	30	66			
4	60	38	200	18,7	54,4
	28	100			
5	30	21	150	18,8	54,7
	30	80			
	27	100			
6	15	14	135	17,8	51,8
	5	19			
	10	45			
	20	90			
7	70	18	215	16,7	48,6
	75	91			
	10	100			
8	60	4	210	20,8	60,8
	30	35			
	30	115			
	30	165			

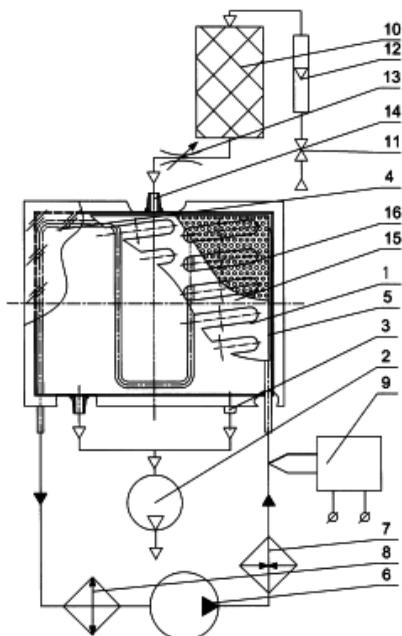
понижается до 4 °С и поднимается по мере удаления влаги из материала, при этом также создаются благоприятные условия для реакции (10).

Для интенсификации процесса была разработана и введена в эксплуатацию пилотная установка для получения регенеративного продукта на пористой матрице в вакууме с нагревом в ИК-диапазоне [3, 201].

Внешний вид и схема (вид сверху) установки представлены на рис. 25.



a)



б)

Рис. 25. Вакуумная установка сушки:

a – внешний вид; *б* – схема установки (вид сверху)

- 1 – камера сушильная; 2 – вакуум-насос; 3 – штуцера откачки;
 4 – крышка прозрачная; 5 – теплообменник; 6 – циркуляционный насос;
 7 – нагреватель; 8 – холодильник; 9 – регулятор температуры (термопара);
 10 – адсорбер; 11 – вентиль; 12 – ротаметр; 13 – дроссель; 14 – штуцер;
 15 – профилирующие пластины из фторопласта Ф-4;
 16 – высушиваемый материал

Вакуумная установка с ИК-нагревом работает следующим образом. Матрица 16, пропитанная щелочным раствором пероксида водорода, в виде шести образцов размером 110×140 мм укладывается на профилирующие пластины 15, которые помещаются в камеру 1, находящуюся в открытом положении (как показано на рис. 25, *a*), на теплообменник 5. Камера герметизируется крышкой из оптически прозрачного материала 4. В камере 1 через штуцеры 3 создается разрежение вакуум-насосом 2 и подводится тепло путем включения ИК-излучателя, расположенного сверху над камерой 1 (на рис. 25 не показано).

Температура теплоносителя на входе в камеру 1 регулируются с помощью термопары 9, подключенной к двухканальному измерителю-

регулятору ТРМ-202. Подача тепла от ИК-излучателя осуществляется через прозрачную крышку 4.

Перед выгрузкой продукта ИК-излучатель и вакуум-насос 2 отключаются и в теплообменник 5 циркуляционным насосом 6 подается охлажденный в холодильнике 8 теплоноситель. Подача нейтрального газа производится через штуцер 14, дроссель 13, вентиль 11, ротаметр 12 и адсорбер 10 в камеру 1.

Температуру внутри камеры контролируют с помощью термометра 9. В качестве ИК-излучателя применяют керамические нагревательные элементы марки ELSEINT-FSF-250, 230 В, 250 Вт (550 °С). В вакуумную линию подключен адсорбер 10, наполненный цеолитом, который выполняет функцию сорбционного насоса. Цеолит обеспечивает осушку газов до температуры точки росы -40 °C [202 – 204].

Разработанная вакуумная установка позволяет в 6 – 8 раз повысить производительность получения пластин регенеративного продукта по сравнению с вакуумным шкафом.

Изучено влияние массы пористой матрицы, количества щелочного раствора пероксида водорода, нанесенного на пористую матрицу, и температуры сушки на качество синтезированного продукта. Масса пористой матрицы размером 110×140 мм составляет 1,5...1,7 г. При уменьшении массы получаемый регенеративный продукт становится тонким и хрупким, поскольку стекловолокно, из которого состоит матрица, в щелочной среде при нагревании охрупчивается, теряет свою эластичность. При увеличении массы пористой матрицы свыше 1,7 г пластины получаются очень плотными, что приводит к снижению его сорбционной емкости по CO_2 в составе регенеративного патрона дыхательного аппарата. Температурные и временные параметры процесса сушки соответствуют разработанным ранее и приводились выше.

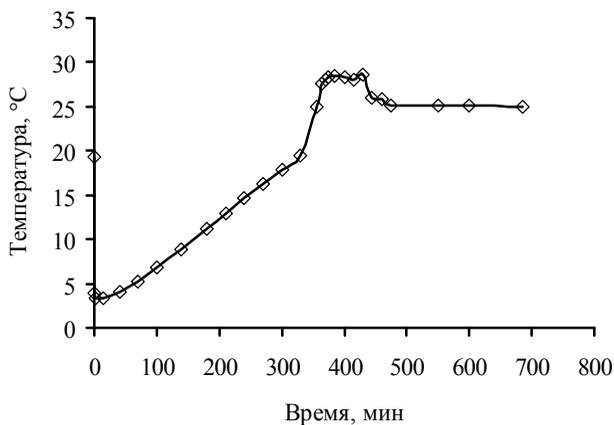
Использование оптически прозрачной крышки 1 позволяет отслеживать визуально образование KO_2 на стекловолокнистой матрице по переходу окраски пластины от белой до ярко-желтой.

Для выяснения механизма образования KO_2 на пористой матрице в вакууме проведены опыты без нагревания образца стекловолокнистой матрицы, пропитанной дистиллированной водой, 35%-ным раствором гидроксида калия КОН, 50%-ным раствором H_2O_2 и щелочным раствором пероксида водорода.

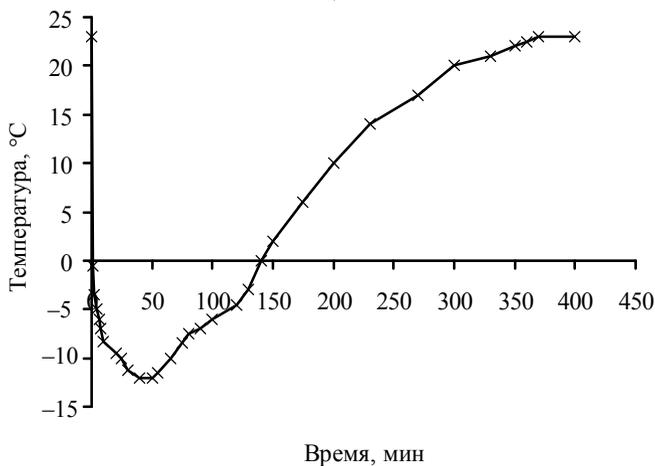
Образцы выдерживают под вакуумом 8...10 ч, при этом фиксируют изменение температуры в слое пористой матрицы. Изменения температуры во время опыта графически представлены на рис. 26.

Экспериментально установлено, что при вакуумировании образцов в условиях окружающей среды без нагревания в начальный период

времени наблюдается снижение температуры (рис. 26), а в случае с матрицей, пропитанной водой (рис. 26, б), достигаются отрицательные значения температур вследствие испарения свободной влаги. В случае с водой и щелочью (рис. 26, б, з) прослеживается постепенное удаление влаги из образца с постепенным повышением температуры до комнатной.

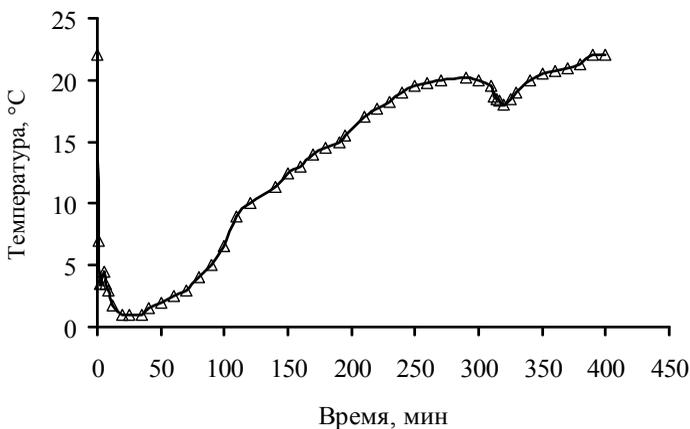


а)

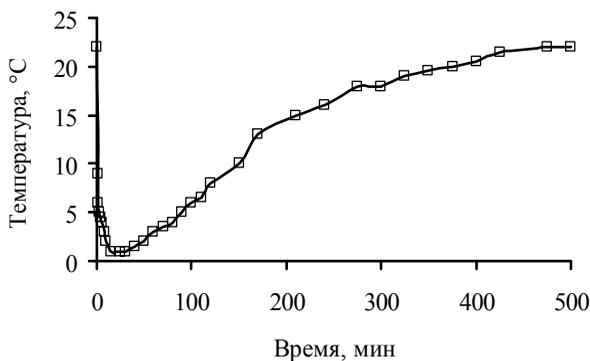


б)

Рис. 26. Изменение температуры в слое матрицы, пропитанной жидкостями, в процессе вакуумирования без нагрева:
 а – щелочной раствор пероксида водорода; б – вода;
 в – 50%-ный раствор H_2O_2 ; г – 35%-ный раствор КОН



б)



в)

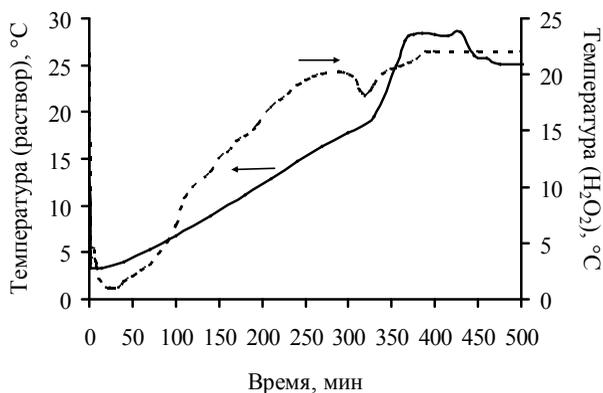
Рис. 26. Продолжение

На кривой изменения температуры для матрицы, пропитанной 50%-ным H_2O_2 (рис. 26, в), зафиксирован участок разложения концентрированного раствора H_2O_2 с наложением двух эффектов: разложение H_2O_2 (экзо-) и испарение влаги из слоя матрицы (эндо-).

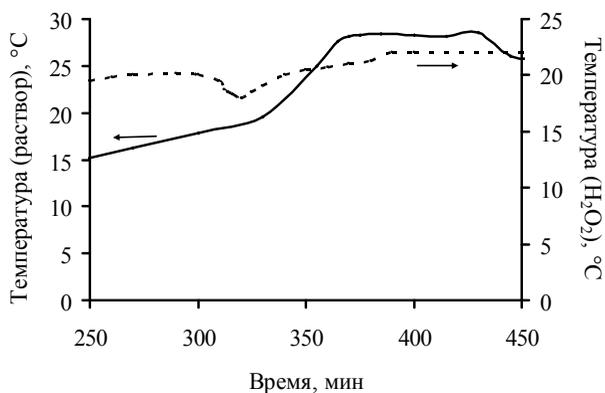
Примерно в тот же временной период протекает реакция диспропорционирования $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ (рис. 26, а). Для сравнения эти кривые совмещены на рис. 27, а. На рис. 27, б реакционная область увеличена.

В процессе безнагревного вакуумирования образца матрицы, пропитанной исходным щелочным раствором H_2O_2 , визуально наблюдали кристаллизацию $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. На стекловолокнах матрицы в результате испарения свободной влаги образовались хорошо видимые

белые кристаллы $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, причем начальный момент появления кристаллов зафиксирован на участках меньшей толщины матрицы. Изменения, происходящие на образце, сопровождаются температурными эффектами с резким повышением температуры до $28,6\text{ }^\circ\text{C}$ и изменением окраски от белой до желтой, свойственной для KO_2 . При этом возможно одновременное протекание нескольких реакций: испарение



a)



б)

Рис. 27. Кривые изменения температуры в слое матрицы, пропитанной щелочным раствором пероксида водорода и 50%-ным раствором H_2O_2 в процессе вакуумирования без нагрева:
a – общий вид; *б* – область разложения растворов

влаги из слоя матрицы (эндоэффект), разложение пероксида водорода (экзо-), гидратация КОН (экзо-), дегидратация КОН (эндо-), взаимодействие KO_2 с водой (экзо-) с образованием кристаллогидрата и др., в результате чего образуется KO_2 низкой чистоты.

Согласно данным [72, 205], разложение $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ протекает при достижении температуры 50 °С. Саморазложение в вакууме этого вещества наблюдали и при более низкой температуре (максимальная температура 28,6 °С на рис. 26, *a*), по всей видимости, вследствие одновременного протекания нескольких возможных реакций и наложения экзо- и эндотермических эффектов: испарение воды из слоя матрицы (эндо-), разложение пероксида водорода (экзо-), гидратация КОН (экзо-), дегидратация КОН (эндо-), взаимодействие образовавшегося KO_2 с водой (экзо-) и др., поэтому и содержание активного кислорода на матрице было невысоким, что отвечает реакции (10).

Во всех образцах в составе конечных продуктов после вакуумирования в течение 8 ч обнаружена остаточная влага: при пропитке водой – 0,5 %, раствором щелочи – 32,5 %, раствором 50%-ного H_2O_2 – 6,7 %, щелочным раствором H_2O_2 – 42,1 %. В последнем образце образовавшийся KO_2 был неустойчив и быстро прореагировал с парами влаги.

Полученные результаты (рис. 26, *a*, *b* и 27) показывают, что процесс дегидратации в вакууме с участием H_2O_2 протекает в несколько стадий:

I (22 – 3 °С). Понижение температуры за счет интенсивного удаления свободной влаги.

II (3 – 22 °С). Плавное повышение температуры в образце.

III (22 – 28,6 °С). Резкое повышение температуры в образце, связанное с протеканием реакции диспропорционирования кристаллов $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, образованием кристаллов KO_2 и гидратированного КОН.

IV (28,6 – 25,1 °С). Понижение температуры образца до комнатной.

В результате проведенных экспериментов установлено, что при безнагревном вакуумировании может проходить реакция диспропорционирования $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ и образовавшийся KO_2 вступает в реакцию с поднимающейся из внутренних слоев материала влагой с образованием щелочи.

Характерная кривая изменения температуры в слое матрицы, пропитанной щелочным раствором H_2O_2 , при нагревании представлена на рис. 28, *a*.

На рис. 28, *b* приведены температурные кривые с ИК-нагревом и без нагрева, из которого следует, что синтез KO_2 на матрице необходимо проводить при интенсивном удалении паров воды и подводе тепла к высушиваемому материалу. Установлено, что наилучшие результаты по содержанию KO_2 в целевом продукте могут быть получены,

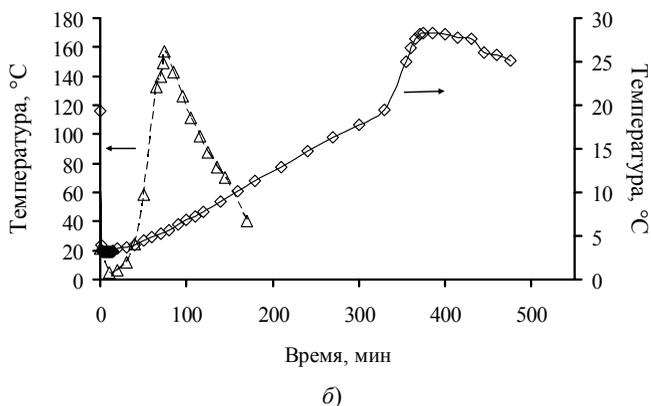
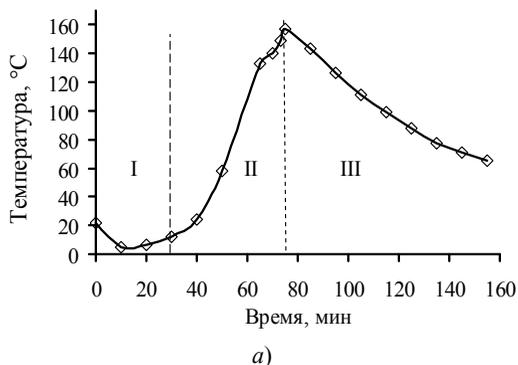


Рис. 28. Изменение температуры в слое матрицы, пропитанной щелочным раствором H_2O_2 , в вакууме:
a – ИК-нагрев; *б* – ИК-нагрев и без нагрева

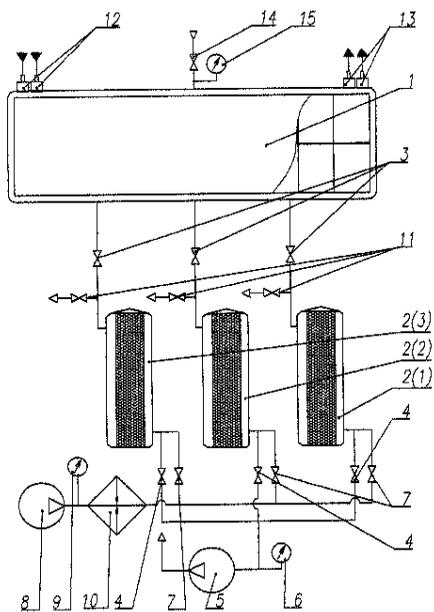
если процесс в вакууме с ИК-нагревом проводить в 3 стадии: I – вакуумирование без нагрева; II – нагрев влажной матрицы до температуры 140 – 160 °C; III – охлаждение в вакууме до достижения температуры в продукте 30 – 40 °C. Готовый продукт должен храниться в герметичной емкости.

При таких условиях получается регенеративный продукт стабильного качества с содержанием активного кислорода 20...22 %. Следовательно, для получения продукта с высоким содержанием KO_2 на матрице необходимо создать условия для быстрого отвода паров влаги.

Для увеличения выхода продукта авторами [206] разработана пилотная установка, внешний вид которой представлен на рис. 29. Производительность установки по продукту составляет примерно 0,043 кг/ч.



a)



б)

Рис. 29. Пилотная установка для сушки высоковлажных материалов:
a – внешний вид; *б* – принципиальная схема установки: 1 – сушильная камера; 2(1), 2(2), 2(3) – адсорберы; 3, 4 – клапан; 5 – насос вакуумный; 6 – вакуумметр; 7 – вентиль; 8 – компрессор; 9 – манометр; 10 – подогреватель воздуха; 11 – вентиль сброса; 12 – патрубок подачи воды; 13 – патрубок сброса воды; 14 – вентиль напуска; 15 – мановакуумметр

Принцип работы вакуумной установки подобен работе устройства на рис. 25. Подвергаемый сушке материал укладывается на профилирующие пластины, которые помещаются на опорную решетку сушильной камеры 1, находящейся в открытом положении. К опорной решетке может подводиться теплоноситель, обеспечивая быстрый разогрев материала и профилирующих пластин. Сушильная камера 1 герметизируется. Разрежение в сушильной камере 1 создается с помощью вакуумного насоса 5 через клапан 4 и клапаны 3 одного из адсорберов 2(1), 2(2), 2(3). Тепло к высушиваемому материалу подводится с помощью ИК-излучателей. При этом полированная поверхность отражателя способствует созданию на поверхности материала равномерно температурного поля. В процессе сушки работоспособность вакуумного насоса 5 контролируется по показаниям вакуумметра 6. Сушка может проводиться в токе инертного газа либо сухого декарбонизированного воздуха. В этом случае газ в полость сушильной камеры 1 подается через вентиль напуска 14, а степень разрежения контролируется по показаниям мановакуумметра 15.

В процессе сушки водяные пары из материала интенсивно поглощаются в адсорберах 2(1), 2(2), 2(3). Этому способствует создание вакуума в объеме сушильной камеры 1 за счет снижения температуры кипения влаги и увеличения скорости ее диффузии. Периодически проводится регенерация адсорберов, для чего адсорберы 2(1), 2(2), 2(3) отсекаются от сушильной камеры 1 и вакуумной системы с помощью клапанов 3 и 4, далее открываются краны 7 и 11, включаются компрессор 8 и подогреватель воздуха 10. Горячий воздух проходит через патрубок, сетчатую стенку и отдает тепло в адсорбер. Увлажненный воздух проходит через вторую сетчатую стенку, через патрубок и вентиль сброса 11 удаляется в атмосферу. Работа компрессора 8 контролируется по показаниям манометра 9. Одновременно включаются нагреватели, обеспечивающие разогрев адсорбера. Температура в каждом адсорбере 2(1), 2(2), 2(3) контролируется с помощью термопреобразователей (не показаны). После выдержки при заданной температуре нагреватели, подогреватель воздуха 10 и компрессор 8 отключаются, вентили 7 и 11 закрываются. После охлаждения до комнатной температуры адсорберы 2(1), 2(2), 2(3) вновь могут включаться в работу.

Возможен и другой вариант работы и регенерации адсорберов 2(1), 2(2), 2(3) – их поочередное включение в работу открытием соответствующей пары клапанов 3 и 4. В этом случае один адсорбер поглощает влагу, второй регенерируется, как описано выше, а третий – охлаждается. После насыщения влагой первого адсорбера в работу включается третий охлажденный адсорбер, первый адсорбер переводится в режим десорбции, а второй – в режим охлаждения.

3.4.2. СИНТЕЗ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Синтез KO_2 на матрице при атмосферном давлении проводили в потоке нагретого осушенного и декарбонизованного воздуха, который подавали двумя способами: 1) вдоль слоя влажной матрицы и 2) перпендикулярно, пропуская сквозь слой пористой матрицы. Были исследованы различные способы подвода тепла к влажному материалу, рассчитаны энергозатраты и производительность для каждого из методов.

3.4.2.1. Синтез в потоке нагретого осушенного и декарбонизованного воздуха

Схема лабораторной установки по первому способу представлена на рис. 30.

Принцип действия установки заключается в следующем. Матрицу 1 из стекловолокна площадью около 90 см^2 пропитывали щелочным раствором H_2O_2 и укладывали в реакционную камеру 2 таким образом, чтобы зазор между слоем матрицы и стенками камеры составлял примерно $7 \dots 12 \text{ мм}$. В камеру подавали воздух из калорифера 3 через адсорбер 4, нагретый до $125 \dots 150 \text{ }^\circ\text{C}$, со скоростью $33 \dots 39 \text{ м}^3/\text{ч}$. Время сушки образца составляло $10 \dots 15 \text{ мин}$.

При этих условиях получали продукт с содержанием активного кислорода $16 \dots 20 \%$. При уменьшении скорости подачи воздуха или температуры содержание активного кислорода в продукте снижалось до $11 \dots 15 \%$.

Результаты исследований показывают, что этот способ синтеза не обеспечивает требуемой газопроницаемости пластин регенеративного продукта, поскольку термообработка продукта в конвективном потоке проходит неравномерно по всему объему материала и на поверхности

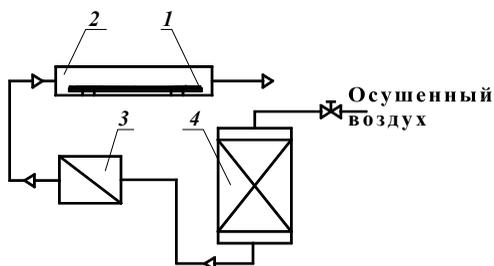


Рис. 30. Схема лабораторной установки в продольном потоке нагретого осушенного декарбонизованного воздуха:

1 – пористая матрица с раствором; 2 – реакционная камера;
3 – калорифер; 4 – адсорбер

продукта возможно образование щелочных корок, способствующих снижению порообразования в пластинах готового продукта.

Для повышения пористости продукта поток нагретого осушенно-го и декарбонизованного воздуха с большой скоростью направляли перпендикулярно матрице (способ 2). Внешний вид и схема установки представлены на рис. 31.

Установка состоит из воронки 4, помещенной в колбу 5 с боковым отводом для соединения с адсорбером 1, который, в свою очередь, соединяется с вакуумным насосом 9 и воздухомнагревателем 2, который служит для подогрева воздуха, подающегося из атмосферы через второй адсорбер 8. Воронка снабжена чехлом из фторопластовой пленки 3, который надет на металлический каркас. На решетку из фторопласта 6 перед загрузкой пропитанной раствором стекловолонистой матрицы помещали перфорированную фторопластовую пленку, диаметр которой превышал диаметр воронки на 1 см.

Установка работает следующим образом. Решетку 6 помещают в воронку 4, на нее укладывают перфорированную фторопластовую пленку, затем матрицу, пропитанную щелочным раствором H_2O_2 . Воронку закрывают чехлом 3 из фторопластовой пленки, после чего подают предварительно осушенный декарбонизованный нагретый в адсорбере 1 воздух.

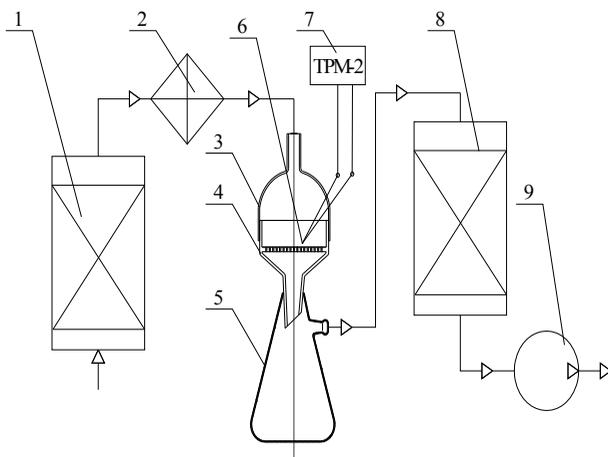
Для выяснения закономерности распределения потока осушенно-го декарбонизованного нагретого воздуха при подаче его на матрицу, индикаторный силикагель розового цвета (влажный) ровным слоем в одно зерно насыпают на металлическую сетку диаметром 17 см, которую, в свою очередь, помещают в воронку нутч-фильтра. Подают воздух с начальной температурой 30 °С. Через 5 мин наблюдают изменение окраски силикагеля по периметру от розовой до голубой. При достижении 50 °С (через 11 мин от начала опыта) практически вся поверхность силикагеля имеет темно-синий цвет дегидратированного силикагеля. Определяя содержание остаточной влаги силикагеля, были выработаны параметры сушки (скорость подачи воздуха, температура, время) регенеративного продукта на матрице:

- температуру подаваемого воздуха необходимо повышать ступенчато от комнатной до 85 °С;
- разрежение в колбе – 100 мм вод. ст.;
- время сушки – 30...50 мин.

В ходе эксперимента получен регенеративный продукт с содержанием активного кислорода более 16 %.



а)



б)

Рис. 31. Внешний вид (а) и схема лабораторной установки (б) в перпендикулярном потоке нагретого осушенного декарбонизованного воздуха:

1, 8 – адсорбер; 2 – воздухонагреватель; 3 – чехол; 4 – воронка нутч-фильтра;
5 – колба; 6 – решетка; 7 – измеритель температуры ТРМ-2;
9 – вакуумный насос

Оценка газовой проницаемости пластин, полученных в вакууме с ИК-нагревом (образец № 1) и поперечной продувкой инертным газом (образец № 2), проведена косвенным методом путем измерения

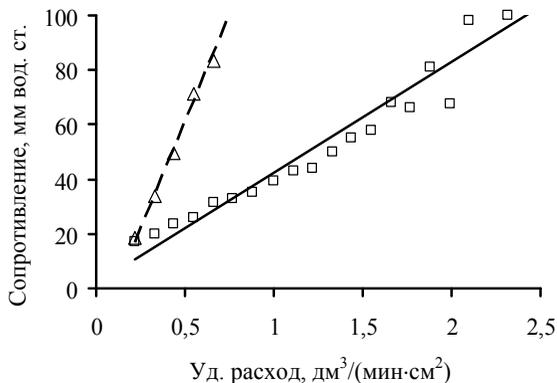


Рис. 32. Сравнение сопротивления образцов, полученных в вакууме с ИК-нагревом (№ 1) и поперечной продувкой инертным газом (№ 2):
 Δ – № 1; \square – № 2

сопротивления пластин регенеративного продукта на установке, схема которой представлена на рис. 5 (см. разд. 2.2). Результаты испытаний приведены на рис. 32.

Для образца № 1 не удалось измерить сопротивление при расходе подаваемого воздуха выше 7,5 дм³/мин (удельный расход был выше 1,66 дм³/(мин·см²)).

Прямая, характеризующая зависимость величины сопротивления пластинки регенеративного продукта (образец № 1) от расхода подаваемого воздуха, описывается линейным уравнением $y = 140,72x$, а прямая для образца № 2 – уравнением $y = 39,316x$ (рис. 32). Коэффициент наклона прямой (образец № 1) в 3,56 раза больше, чем коэффициент наклона прямой для образца № 2. Таким образом, проницаемость образца № 2, полученного поперечной продувкой очищенным от CO_2 и паров воды воздухом, по сравнению с образцом № 1 выше примерно в 3,56 раза.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что предлагаемый способ получения регенеративного продукта поперечной (перпендикулярно матрице) продувкой очищенным от диоксида углерода и паров воды воздухом обеспечивает получение пластин с улучшенной пористостью по сравнению с пластинами регенеративного продукта, получаемого в вакууме с ИК-нагревом, что существенно скажется на сопротивлении воздуха в дыхательном аппарате в патроне которого будет применяться разрабатываемый регенеративный продукт.

На основании полученных результатов авторами [207] разработана конструкция пилотной установки для получения регенеративного продукта, схема которой представлена на рис. 33.

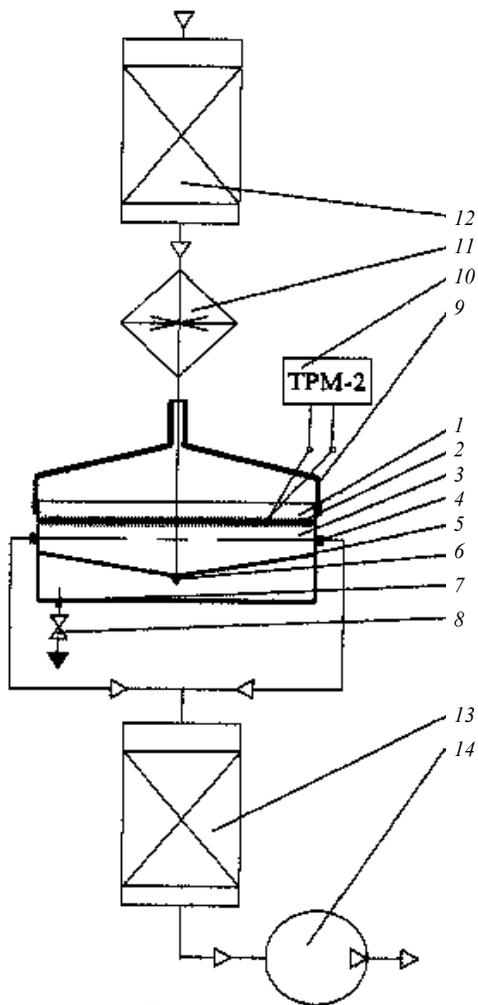


Рис. 33. Схема установки для получения регенеративного продукта на матрице в поперечном потоке воздуха:

- 1 – корпус; 2 – решетка; 3 – полость; 4 – решетка; 5 – перегородка; 6 – штуцер;
 7 – дополнительная камера; 8 – вентиль; 9 – крышка; 11 – нагреватель;
 12, 13 – адсорбер; 14 – вакуумный насос

Исходную стекловолокнистую матрицу в виде мата или ленты толщиной от 1 до 15 мм и размером 100×800 мм пропитывают щелочным раствором пероксида водорода. После этого роликом отжимают

избыток раствора, затем пропитанный материал помещают на подложку, выполненную в виде перфорированной пленки из гидрофобного материала, например из фторопластовой пленки марки Ф-4 МБ толщиной 50 мкм, установленной на решетке 2 с зазором. Отверстия в подложке выполняют 0,8...1,5 мм, а зазор между решеткой 2 и подложкой обеспечивают выполнением перфорации на подложке отбортовкой краев отверстий на высоту 0,5...1 мм. Подложку с пропитанным материалом помещают в корпус 1 устройства на решетку 2 так, чтобы подложка перекрывала все отверстия. В полости 3 корпуса 1 создают разрежение до 0,01 МПа вакуумным насосом 14, либо под крышкой 9 создают избыточное давление воздуха до 0,3 МПа компрессором.

В обоих случаях на матрице создают перепад давления сушильного газа, которым производят отжим избытка целевого раствора и последующие формование и сушку продукта потоком газа через продукт. Сушку осуществляют воздухом, очищенным от паров воды и CO₂, для чего подаваемый в корпус 1 воздух пропускают через адсорбер 12. Для интенсификации процесса вакуумирования при применении вакуумного насоса 14 откачиваемую среду пропускают через адсорбер 13. Воздух на входе в корпус 1 нагревают до температуры 40...160 °С с помощью нагревателя 11. Избыток пропитывающего раствора через штуцер 6 отводят в дополнительную камеру 7, образованную перегородкой 5, откуда его сливают через вентиль 8. В результате получают пластины регенеративного продукта толщиной 1,2...1,5 мм и содержанием активного кислорода выше 20 %.

Проведение сушки воздухом, очищенным от паров воды и диоксида углерода, позволяет исключить разложение и карбонизацию регенеративного продукта в процессе сушки и отказаться от применения более дорогих инертных газов (азота, аргона).

3.4.2.2. Нагрев сопротивлением

Нагрев сопротивлением происходит за счет выделения теплоты в проводящем материале при протекании по нему электрического тока. Этот вид нагрева основан на законе Джоуля–Ленца. В установках прямого действия теплота выделяется непосредственно в нагреваемом изделии, включаемом в цепь [3, 208 – 211].

В данной работе исследования получения регенеративного продукта на матрице с использованием нагрева сопротивлением были основаны на различной проводимости сухой и увлажненной матрицы и заключались в пропускании электрического тока через материал, пропитанный щелочным раствором пероксида водорода [3].

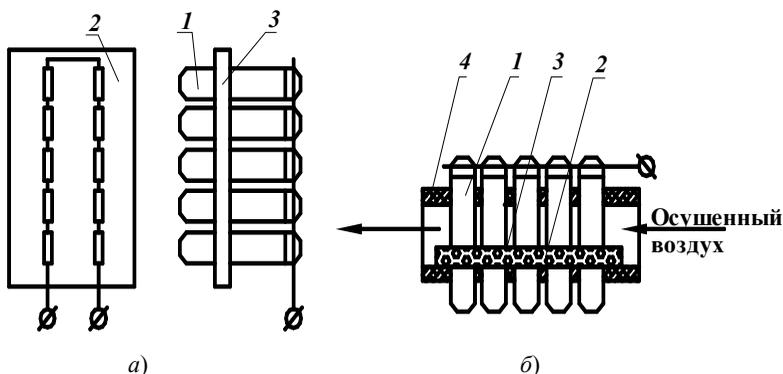


Рис. 34. Схема контактной группы (а) и лабораторной установки (б) получения KO_2 на пористой матрице с помощью нагрева сопротивлением:
 1 – электроды; 2 – пористая матрица, пропитанная щелочным раствором пероксида водорода; 3 – зона контакта; 4 – корпус реакционной камеры

Для проведения исследований изготовлена лабораторная установка, схема которой представлена на рис. 34.

Установка состоит из группы электродов 1, которую погружают в пористую матрицу 2. Таким образом, получается контактная группа 3 с поверхностью контакта электродов с матрицей, которая размещается в корпусе реакционной камеры 4.

Установка работает следующим образом. Электроды 1 пропускают сквозь пористую матрицу 2, пропитанную щелочным раствором H_2O_2 , в результате чего создаются зоны контакта 3. Затем контактная группа помещается в реакционную камеру 4, сквозь которую продувается осушенный воздух с температурой точки росы -40°C . Величина нагрева регулируется величиной подаваемого напряжения на электроды 1.

Были проведены следующие опыты. В образец матрицы площадью $4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ и образец площадью $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ помещали электроды и замыкали электрическую цепь. Результаты опытов представлены в табл. 7.

Из приведенных результатов видно, что сухая матрица на основе ультратонкого стекловолокна не проводит электрический ток и ее сопротивление стремится к бесконечности. Пористая матрица, пропитанная щелочным раствором H_2O_2 , имеет небольшое сопротивление. По мере высыхания матрицы и образования кристаллов KO_2 сопротивление возрастает. В опытах, где подвод электроэнергии прекращался по достижении определенного численного значения сопротивления,

7. Результаты опытов по получению регенеративного продукта на основе надпероксида калия на пористой матрице омическим нагревом

№ п/п	Площадь матрицы, $\times 10^{-4}$ м ²	Масса полученного KO ₂ на матрице, $\times 10^{-3}$ кг	Пропиточная жидкость	Время опыта, с	Сопrotивление матрицы		Содержание $\Sigma O_{\text{акт}}$, %
					Начало опыта, Ом	Окончание опыта, Ом	
1	40	0,62	Сухая матрица	1	∞	∞	0
2	40	0,70	Вода	2	15 000	15 000	0
3	40	3,02	Щелочной раствор H ₂ O ₂	7	50	90000	9,8
4	40	3,36		12	50	∞	16,2
5	60	2,85		25	70	100 000	10,9
6	60	3,84		60	70	∞	17,6
7	40	3,63		42	65	100 000	11,1
8	40	3,94		48	65	∞	18,2
9	60	3,24		54	70	∞	16,5
10	60	3,79		60	70	∞	17,2

содержание активного кислорода в полученном регенеративном продукте достигало 11 %, что свидетельствует о недостаточной скорости удаления влаги из исходного материала.

В тех опытах, где окончание эксперимента фиксировалось разрывом электрической цепи, получен регенеративный продукт с содержанием активного кислорода примерно до 18 %.

Проведенные исследования показывают, что данный способ имеет достаточно высокую производительность по массе получаемого продукта (0,3 кг/ч) при хорошем его качестве и может рассматриваться в перспективе для промышленного использования.

3.4.2.3. Синтез в СВЧ-поле

Микроволновый нагрев известен с 40-х гг. XX века и использовался в основном в радиоэлектронике. В 1986 г. появились первые публикации о применении микроволнового нагрева в процессах химической технологии. СВЧ-нагрев – частный случай диэлектрического нагрева. К СВЧ-диапазону принято относить область частот 300...30 000 МГц с длинами волн в диапазоне $1...1 \cdot 10^{-2}$ м. В промышленности и для

научных исследований используют 4 частоты: 915 ± 25 ; 2450 ± 13 ; 5800 ± 75 ; 22125 ± 125 МГц. Мощность бытовых микроволновых печей не превышает 1 кВт, а мощность промышленных СВЧ-установок лежит в пределах 2,5...300 кВт [212 – 215].

В СВЧ-поле нагрев происходит за счет поляризации имеющихся в диэлектрике «связанных» зарядов. В присутствии электрического поля заряженные частицы (диполи, ионы) стремятся ориентироваться в направлении поля, при этом накапливается энергия. Если снять электрическое поле, то заряженные частицы возвращаются в свое «нейтральное» положение, а из-за наличия между частицами материала межмолекулярного трения потенциальная энергия превращается в тепловую. Если диэлектрик поместить в переменное электрическое поле, то при каждом изменении поля внутри материала будет генерироваться некоторое количество теплоты. Чем чаще изменяется направление поля (чем выше частоты колебаний), тем больше теплоты выделится в диэлектрике за единицу времени.

В электромагнитной волне одновременно существуют магнитное и электрическое поля. Изменение во времени одной из составляющих обуславливает появление другой. Применение высокочастотного нагрева в камерах с повышенным давлением и в вакуумных камерах позволяет достичь положительных эффектов при сушке различных веществ. В некоторых случаях экономически выгодно применение комбинированного метода сушки. Преимуществом СВЧ-сушильных устройств является возможность использовать растворы, а также материалы с высокой начальной влажностью. Благодаря объемному тепловыделению скорость сушки при СВЧ определяется мощностью генератора.

Прежде, чем начать обработку режимов синтеза регенеративного вещества на стекловолокнистой матрице, необходимо было получить информацию о свойствах поля, создаваемого микроволновым излучением при различных мощностях. Для этих целей использовали индикаторный силикагель. При дегидратации влажного силикагеля розовая окраска переходит в темно-синюю. Такой контрастный переход цвета индикаторного силикагеля позволяет проследить особенности сушки в поле СВЧ-печи.

Влажный силикагель розового цвета размещали слоем в одно зерно на стеклянное блюдо диаметром 30 см СВЧ-печи и производили экспозицию: 1) в стационарном положении блюда (без вращения) и 2) при вращении блюда. При стационарном размещении блюда получался цветной рисунок – образование локальных пятен синего цвета на фоне исходного силикагеля розового цвета.

При экспозиции влажного силикагеля во время вращения блюда наблюдали более равномерную сушку. Розовая окраска постепенно, по

мере удаления влаги из силикагеля, переходила в синюю, но по периметру блюда скорость сушки была несколько ниже, а в центре оставалось розовое пятно диаметром примерно 7...8 см на протяжении длительного времени. По всей видимости, эта часть блюда не подвергается микроволновому облучению, а сушка силикагеля здесь с большим отставанием по времени проходит за счет теплопередачи силикагеля. Таким образом формировалось понимание распределения СВЧ-излучения и правильного размещения образца в камере.

Сведения о получении неорганических пероксосоединений Na и K при микроволновом воздействии в литературе отсутствуют. Была предпринята попытка проведения реакции диспропорционирования раствора дипероксосолявата пероксида калия, а точнее синтез KO_2 , в поле СВЧ.

Для проведения исследований по возможности использования данного метода изготовлена лабораторная установка с подачей осушенного воздуха в реакционную камеру (рис. 35).

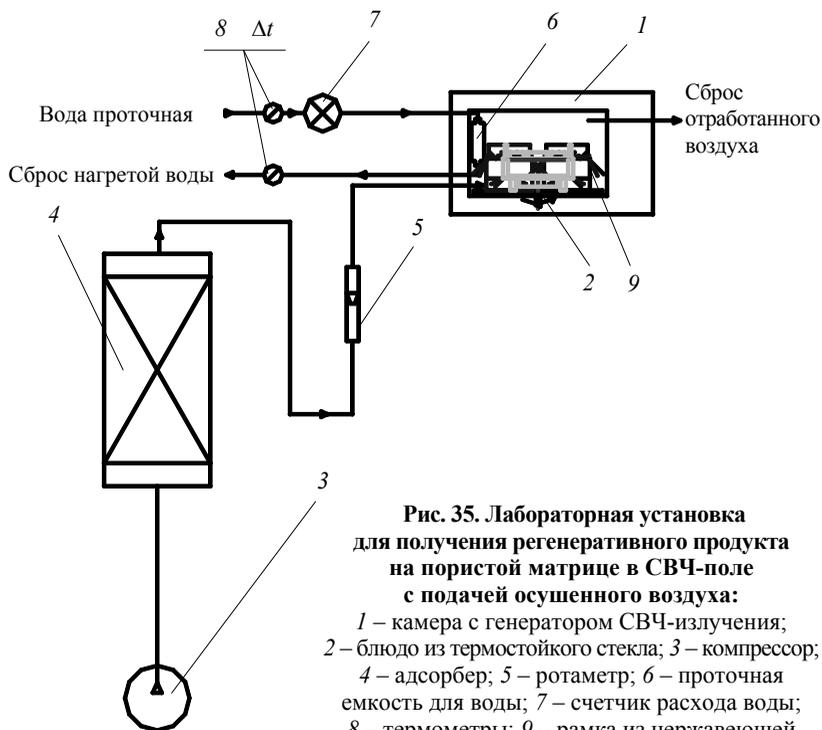


Рис. 35. Лабораторная установка для получения регенеративного продукта на пористой матрице в СВЧ-поле с подачей осушенного воздуха:

- 1 – камера с генератором СВЧ-излучения;
- 2 – блюдо из термостойкого стекла; 3 – компрессор;
- 4 – адсорбер; 5 – ротаметр; 6 – проточная емкость для воды;
- 7 – счетчик расхода воды; 8 – термометры; 9 – рамка из нержавеющей стали с матрицей

Основной частью установки является камера с генератором высокочастотного излучения 1 с рабочей частотой 2450 МГц и выходной мощностью 850 Вт. В установке находится вращающийся вокруг своей оси стеклянный столик 2, который предназначен для равномерного распределения энергии СВЧ-излучения по поверхности высушиваемого продукта. Для эвакуации паров воды в камере создают поток воздуха при помощи компрессора 3 с температурой точки росы $T_{\text{ТР}} \leq -60$ °С, которая достигается после прохождения воздуха через адсорбер с осушителем 4. Ротаметром 5 измеряют расход воздуха на входе в камеру.

В процессе проведения исследований выявлена необходимость уменьшения мощности СВЧ-излучения, подводимого к материалу. Для уменьшения мощности СВЧ-излучения на внутренней стене камеры закреплена емкость 6 для проточной воды. Мощность, затрачиваемую на нагрев воды, определяли по уравнениям:

$$Q_{\text{эф}} = Q_{\text{затр}} - \Delta Q, \quad (13)$$

$$\Delta Q = Cm\Delta t, \quad (14)$$

где $Q_{\text{затр}}$ – выходная мощность генератора, Вт; C – теплоемкость воды, кДж/(кг·К); m – масса воды, кг; Δt – средняя температура воды, К.

Данным способом мощность снижена примерно на 35 %.

Для измерения температуры воды на входе и на выходе из колбы установлены термометры 8, а для измерения расхода воды – счетчик расхода воды 7. При проведении экспериментов матрицу пропитывают щелочным раствором пероксида водорода, отжимают и помещают на формирующую пластину из фторопласта, а затем в рамку из нержавеющей стали, которую помещают в камеру 1. Общее время опыта составляет 6...37 мин. Полученные пластины регенеративного продукта имеют неоднородный желтый цвет, на поверхности – белые пятна щелочи. Проведенные эксперименты показывают принципиальную возможность получения регенеративного продукта в поле СВЧ.

Для устранения указанных недостатков сконструирована пилотная установка на базе бытовой СВЧ-печи, в которой регулируется не только подаваемая мощность СВЧ-излучения посредством подачи в камеру проточной воды, но и равномерность распределения поля.

На рис. 36 представлена схема лабораторной установки сушки регенеративного продукта на матрице в СВЧ-поле с одновременным воздействием вакуума и подачей в камеру осушенного воздуха.

Стекловолокнистую матрицу пропитывают исходным щелочным раствором пероксида водорода, отжимают и помещают в камеру для сушки на фторопластовую подложку с прорезями. Для понижения температуры в зоне реакции подложку облучают импульсно, т.е. 2...3 с –

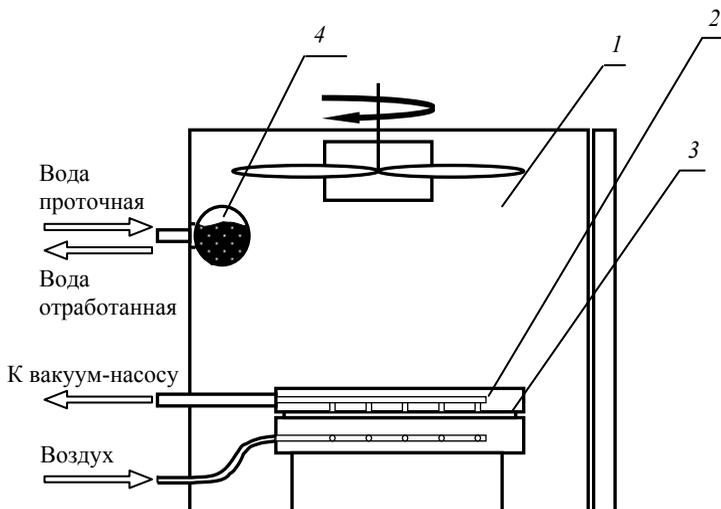


Рис. 36. Схема лабораторной установки для получения регенеративного продукта на матрице в СВЧ-поле с подачей в камеру осушенного воздуха и одновременным воздействием вакуума:

1 – камера с генератором СВЧ-излучения; 2 – вакуумная камера;
3 – матрица; 4 – проточная емкость для воды

нагрев, 30...40 с – без нагрева. Образец размером 7×7 см получен хорошего качества, ровно окрашенный в ярко-желтый цвет, с содержанием активного кислорода примерно 18 %. Сушку можно проводить как в вакууме, так и с продувом сухим воздухом. Время нахождения образцов в СВЧ-поле не превышало 5 мин.

Исследования, проведенные по синтезу KO_2 на матрице в СВЧ-поле, показывают принципиальную возможность использования данного способа подвода энергии к материалу для промышленного получения регенеративного продукта на пористой матрице. Однако при этом необходимо решить задачи обеспечения регулирования мощности и равномерного распределения энергии СВЧ-излучения по поверхности высушиваемого материала.

3.4.3. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ KO_2 В СЛОЕ МАТРИЦЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ТЕРМООБРАБОТКИ

Представленные способы подвода тепла к матрице, пропитанной щелочным раствором пероксида водорода, предполагают различный механизм образования кристаллов KO_2 в слое высоковлажного материала.

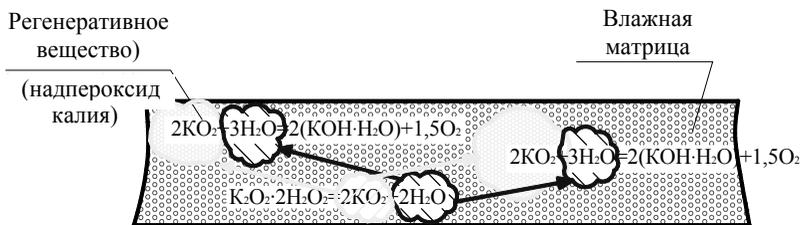


Рис. 37. Схема образования KO_2 на матрице при безнагревном вакуумировании

На рис. 37 представлена схема образования KO_2 на матрице при вакуумировании в отсутствие нагрева.

Визуальное наблюдение за процессом показывает, что образование кристаллов надпероксида калия носит хаотичный характер. При этом образующийся KO_2 имеет большую вероятность вступить во вторичную реакцию с влагой (11), находящейся в слое пористой матрицы, из чего следует, что процесс удаления влаги из слоя пористого материала необходимо интенсифицировать.

На рис. 38 представлена схема образования KO_2 на матрице способом получения регенеративного продукта в вакууме с ИК-нагревом. Из представленной схемы видно, что образование надпероксида калия первоначально происходит на поверхности матрицы из-за неравномерного прогрева по толщине материала ИК-лучами и температура на поверхности выше, чем внутри слоя. Этот момент является существенным недостатком данного способа сушки, так как повышается возможность прохождения вторичной реакции (11) взаимодействия KO_2 , образовавшегося на поверхности матрицы, с парами воды, которые поднимаются на поверхность из внутренних слоев пористого материала, в результате чего снижается содержание KO_2 в целевом продукте.

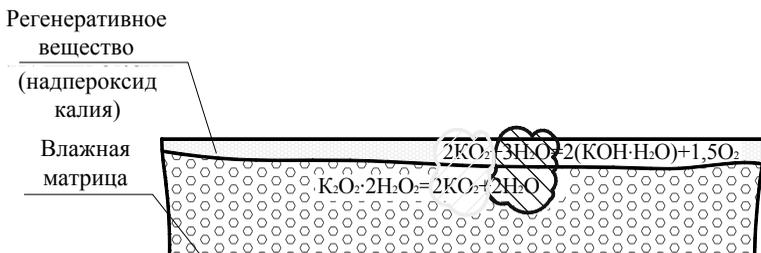


Рис. 38. Схема образования KO_2 на матрице способом получения регенеративного продукта в вакууме с ИК-нагревом

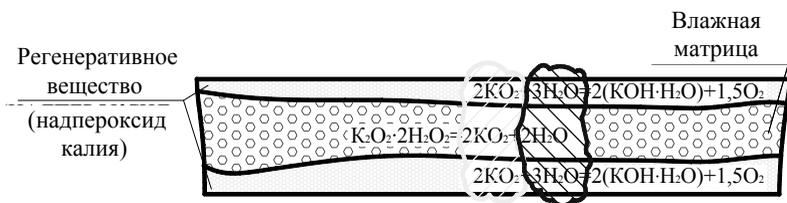


Рис. 39. Схема образования KO_2 на матрице способом получения регенеративного продукта в токе осушенного и нагретого воздуха

На рис. 39 представлена схема образования KO_2 на матрице способом получения регенеративного продукта в токе осушенного декарбонизированного и нагретого воздуха.

Как видно из представленной схемы, образование KO_2 в данном способе происходит одновременно по всей поверхности образца (снизу и сверху) за счет равномерного подвода тепла потоком воздуха, обдувающего пористую матрицу со всех сторон. При этом происходит ускорение процесса синтеза KO_2 , однако, нельзя исключить и вероятность присутствия, хотя и в меньшей степени, чем в предыдущих способах, вторичной реакции (11) взаимодействия KO_2 , находящегося на поверхности матрицы, с парами воды, поднимающимися на поверхность из внутренних слоев пористого материала, поскольку воздушный поток не проходит через слой пористой матрицы.

Из рассмотренных способов синтеза следует, что для успешного протекания реакции диспропорционирования (9) необходимо обеспечить равномерный нагрев по всему слою матрицы и быстрый отвод паров влаги. Эти условия могут быть созданы с помощью нагрева сопротивлением (рис. 40) или в поле СВЧ (рис. 41).

В данном способе (рис. 40) образование надпероксида калия происходит скачкообразно по всей толщине пористой матрицы, пропитанной щелочным раствором пероксида водорода. Завершение процесса синтеза KO_2 характеризуется разрывом электрической цепи между электродами, так как образующийся сухой KO_2 не обладает ионной проводимостью.

В поле СВЧ-излучения (рис. 41) образование KO_2 сначала происходит во внутренних слоях пористой матрицы и в дальнейшем фронт образования продвигается к поверхности, тем самым снижается возможность протекания вторичной реакции KO_2 с образующимися парами воды.

По представленным схемам (рис. 37 – 41) механизм протекания процесса образования KO_2 на пористой матрице можно разделить на два вида:

1) поверхностный (внешний нагрев) – способы получения в вакууме с нагревом с ИК-излучением и в токе осушенного и нагретого воздуха;

2) внутри слоя пористого материала (объемный нагрев) – способы получения с помощью нагрева сопротивлением и в поле СВЧ-излучения.

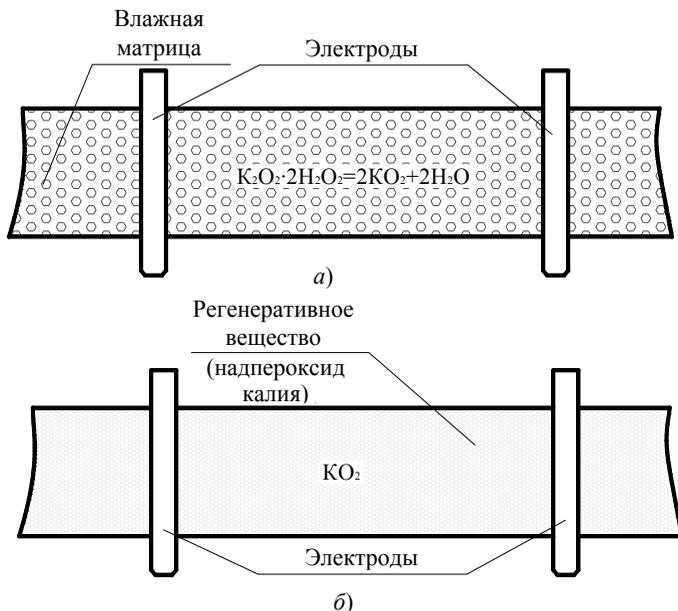


Рис. 40. Схема образования KO_2 на матрице способом получения регенеративного продукта с помощью нагрева сопротивлением:
а – до начала опыта; *б* – момент завершения опыта

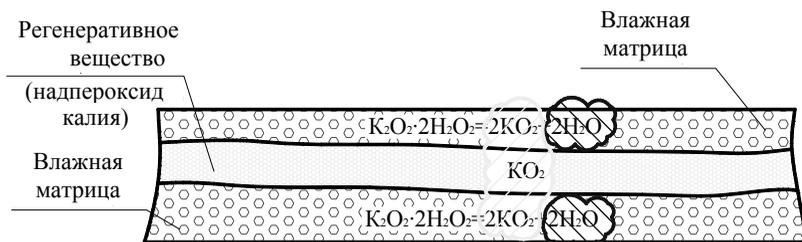


Рис. 41. Схема образования KO_2 на матрице способом получения регенеративного продукта в поле СВЧ-излучения

После анализа представленных выше схем можно сделать вывод о том, что наиболее эффективными для получения регенеративного продукта на пористой матрице являются способы объемного нагрева – с помощью нагрева сопротивлением и в поле СВЧ-излучения, в которых в большей мере снижается возможность прохождения вторичной реакции (11) образовавшегося KO_2 с парами воды.

Регенеративный продукт, получаемый в вакууме с нагревом в ИК-диапазоне, содержит наибольшее количество активного кислорода – 22,9 %; в СВЧ-поле – 18,6 %; нагревом сопротивлением – 18,2 %; в токе осушенного и нагретого воздуха – 19,1 %.

Сравнительные расчетные данные производительности по регенеративному продукту наглядно представлены на рис. 42.

Из представленных данных следует, что производительность по регенеративному продукту на лабораторных установках достаточно высокая в способах с подводом тепла.

На рис. 43 наглядно представлены сравнительные данные энергозатрат для различных способов на получение 1 кг регенеративного продукта на пористой матрице [3, 208 – 216].

Наибольшие энергозатраты (рис. 43) наблюдаются при получении регенеративного продукта в вакууме с ИК-нагревом и в СВЧ-поле с подачей осушенного воздуха и одновременным воздействием вакуума. В последнем способе высокие энергозатраты объясняются низкой загрузкой реакционной камеры по получаемому продукту и использованием вакуум-насоса как дополнительного средства для удаления паров воды из зоны реакции. В остальных трех способах наблюдаются примерно равные по величине и сравнительно невысокие энергозатраты.

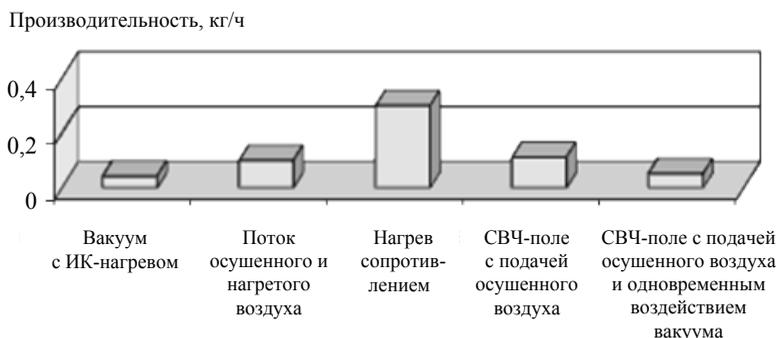


Рис. 42. Производительность по регенеративному продукту для различных способов синтеза

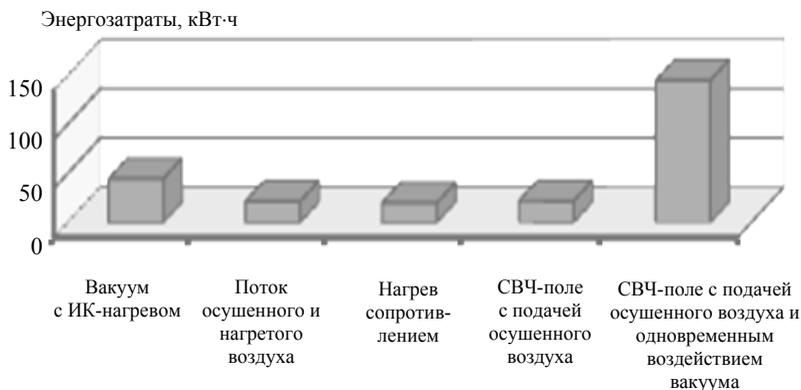


Рис. 43. Энергозатраты на производство 1 кг регенеративного продукта на пористой матрице для различных способов

Исходя из вышеизложенного, для промышленного использования в процессе получения регенеративного продукта на матрице возможно применение любого из представленных способов при условии равномерного подвода тепла к высушиваемому материалу и высокой скорости удаления паров воды из зоны реакции в слое стекловолнистой матрицы.

3.5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА. ПРИМЕНЕНИЕ

Регенеративный продукт на матрице из стекловолни (стекломата) представляет собой пластины ярко-желтого цвета, полученные в форме листового материала (рис. 44, *а*, *б*). Окраска пластин обусловлена цветом кристаллов CO_2 , закрепленных на стекловолни. Поверхность регенеративного продукта имеет рельефный рисунок в виде зигов (рис. 44, *а*). Регенеративный продукт может изготавливаться и без зигов в зависимости от назначения. На рис. 44, *б* представлена фотография края пластины регенеративного продукта, полученная при 30-кратном увеличении. На фотографии отчетливо видна фактура матрицы, хаотично переплетенные стекловолни которой покрыты плотным слоем кристаллического CO_2 , заполняя и поры (рис. 45, *а*), что визуально придает продукту вид ровной поверхности (рис. 44, *а*).

Наноразмер кристаллов CO_2 (рис. 45) установлен при помощи микроснимков, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Neон фирмы Carl Zeiss в НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» (ТГУ им. Г. Р. Державина, г. Тамбов).

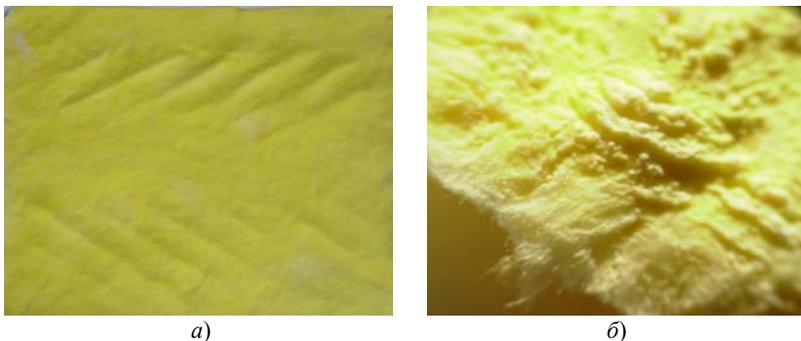


Рис. 44. Внешний вид (а) пластины регенеративного продукта; 30-кратное увеличение под микроскопом (б)

Методом ртутной порометрии установлена величина кажущейся плотности регенеративного продукта на пористой матрице, которая составляет $0,565 \pm 0,08$ г/см³.

Материал, содержащий в своих порах нанокристаллы KO_2 , не пылит, легко поддается обработке в виде зерна, блоков, пластин и т.д. Регенеративный продукт, полученный таким способом, имеет максимально развернутую поверхность, легко доступную к взаимодействию с парами воды и CO_2 . Такая структура продукта обеспечивает полное выделение активного кислорода из всего объема продукта и, благодаря высокой газопроницаемости, практически не наблюдается его оплывания в процессе реакции карбонизации.

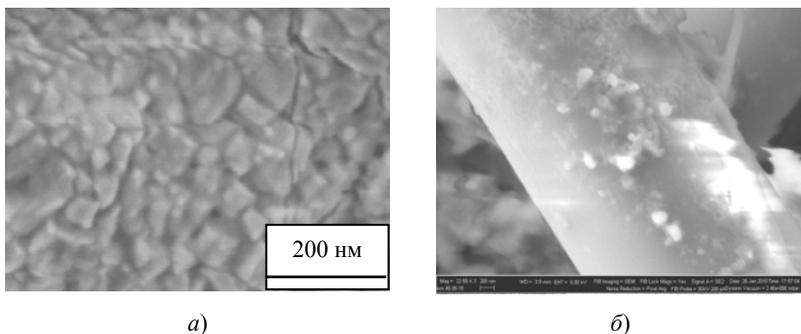


Рис. 45. СЭМ-изображения нанокристаллов KO_2 на матрице:
a – морфология поверхности пластины;
б – нанокристаллы KO_2 на стекловолокне

Регенеративный продукт в герметичной упаковке хранится без потери кислорода в течение многих лет. Выводы подтверждены результатами испытаний, проведенных по методу ускоренного хранения 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).

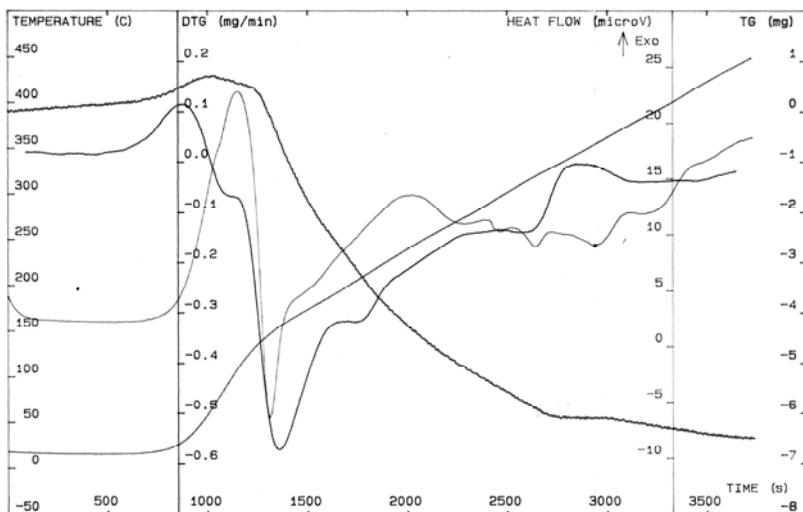
Ускоренные испытания, эквивалентные одному году хранения в условиях неотапливаемого хранилища, проведены в климатической камере по программе, представленной в табл. 8. Пластины регенеративного продукта были упакованы в герметичную газонепроницаемую оболочку из трехслойного материала Терафол-Л, состоящего из термически скрепленных пленок лавсана, фольги, полиэтилена.

При этих условиях (табл. 8) проведены испытания герметично упакованного регенеративного продукта при имитировании срока хранения, эквивалентного 10 годам. По результатам химического анализа, проведенного после окончания испытаний, потери активного кислорода не наблюдались.

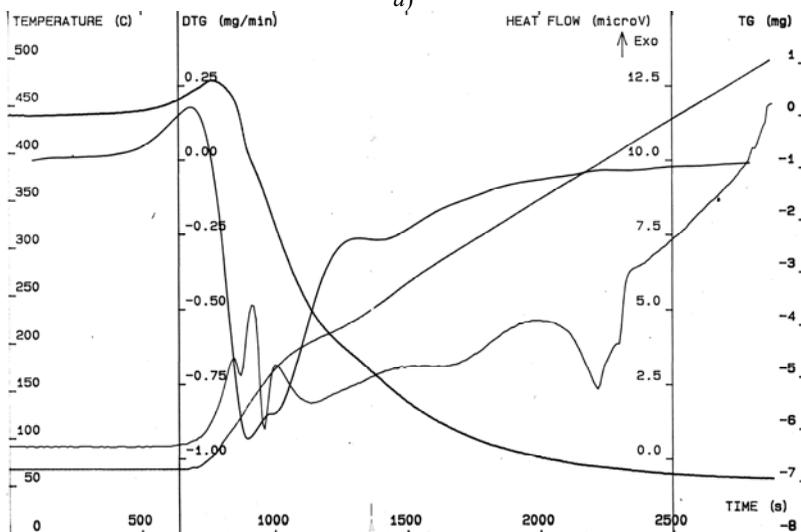
Методом химического анализа установлено, что в состав регенеративного продукта на матрице входят следующие соединения: 60...70 % KO_2 , 35...25 % KOH , 1,5...5 % K_2CO_3 , остальное – пористая стекловолнистая матрица. Реакция взаимодействия регенеративного продукта с водой и диоксидом углерода не отличается от кристаллического порошка KO_2 .

8. Условия проведения испытаний регенеративного продукта на матрице в климатической камере

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



a)



б)

Рис. 46. Характерные термограммы образцов K_2O_2 :
a – на стекловолкнистой матрице; *б* – порошок

Анализ данных термогравиметрического анализа при термоллизе образца от комнатной температуры до $450\text{ }^\circ\text{C}$ показывает, что кривые термического разложения K_2O_2 на матрице подобны характерной

диаграмме KO_2 , серийно выпускаемого промышленностью в виде порошка. Новых фаз и эффектов не зарегистрировано.

Термограммы образцов KO_2 на матрице и порошка KO_2 представлены на рис. 46.

Съемка образцов (рис. 46) проводилась на воздухе, поэтому на кривых потери массы в первые минуты наблюдается увеличение массы (привес), а с дальнейшим нагреванием – потеря массы. Этот момент удалось зарегистрировать на лабораторных весах при комнатной температуре (рис. 47). Увеличение массы образца наблюдается с первой минуты. Визуально отмечено изменение окраски образца от ярко-желтой до белой за 2...3 мин и далее оплавление, поскольку KO_2 проявляет высокую активность к влаге и CO_2 воздуха.

Авторами [178] установлено, что на высокопористой матрице из ультратонкого стекловолокна формируются монослои высокодисперсного кристаллического KO_2 , синтезированного из растворов пероксо-сольвата пероксида калия.

Методом спектроскопии КР уточнен состав твердых продуктов разложения $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ под вакуумом на матрице из стекловолокна диаметром 0,25; 0,4; 0,6 и 3 мкм. Исследования проведены ведущим научным сотрудником ИПХФ РАН (г. Черноголовка, Московская обл.) А. И. Карелиным [217].

Установлено, что эти продукты представляют собой преимущественно механические смеси надпероксида калия KO_2 с $\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и в отдельных случаях с KOH . В соединении $\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ число n варьирует от образца к образцу (как правило, в пределах от 0,2 до 1). Компонент KO_2 представлен характерной для него тетрагональной фазой (максимум линии валентного колебания $\nu(\text{O}-\text{O})$ при $1146 \pm 1 \text{ см}^{-1}$).

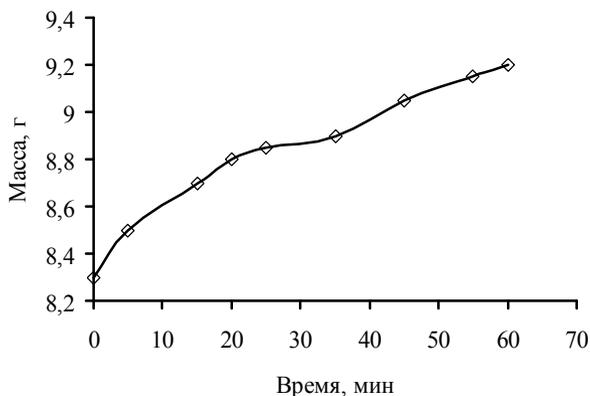


Рис. 47. Изменение массы образца регенеративного продукта на воздухе

Исследован переход тетрагональной фазы KO_2 в кубическую при облучении образца сфокусированным лазерным лучом. Фазовый переход инициирован увеличением мощности монохроматического излучения ($\lambda = 514,5 \text{ нм}$). Об образовании кубической фазы свидетельствует резкое увеличение ширины линии валентного колебания $\nu(\text{O}-\text{O})$. Контуры линии $\nu(\text{O}_2^-)$ в спектре КР при мощности лазерного излучения 130 мВт, 260 мВт и 440 мВт представлены на рис. 48.

Наряду с интенсивной линией $\nu(\text{O}_2^-)$ обнаруживается слабая линия $\nu(\text{OH})$ аниона OH^- при $3632 \pm 2 \text{ см}^{-1}$. Обнаружена также слабая линия $\nu(\text{OH})$ при $3505 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям связанных анионом молекул воды (рис. 49).

Достижение пороговой мощности способствует разогреву исследуемого образца в сфокусированной точке примерно до $120 \text{ }^\circ\text{C}$. У чистого KO_2 фазовый переход является энантиотропным, при сбросе мощности лазерного излучения до исходного минимального уровня вновь образуется тетрагональная фаза. В присутствии в образце $\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или KOH этого не происходит.

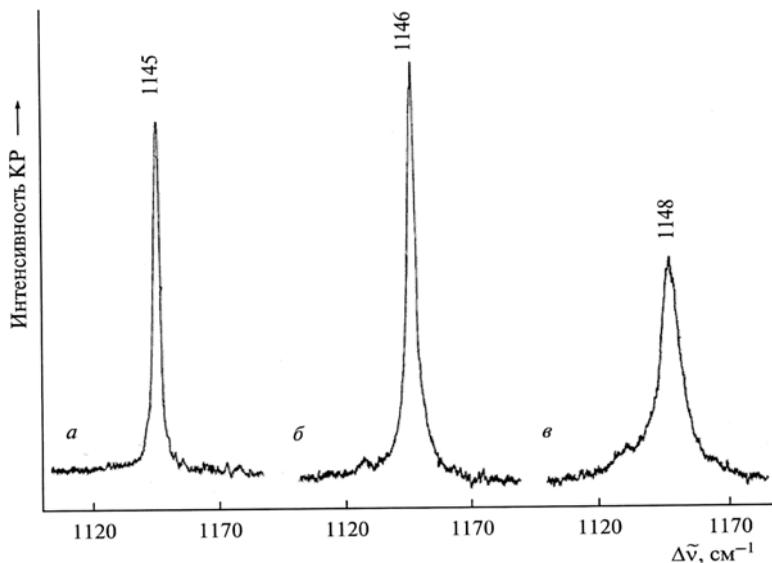
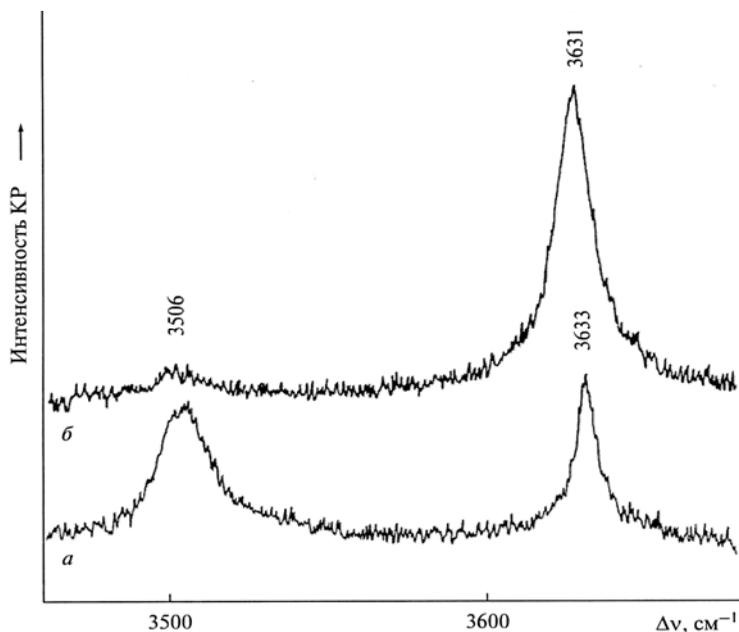


Рис. 48. Контуры линии $\nu(\text{O}_2^-)$ в спектре КР пластины KO_2 на стекловолокне при мощности лазерного излучения: *a* – 130 мВт; *б* – 260 мВт; *в* – 440 мВт



**Рис. 49. Контуры линий $\nu(\text{OH})$ аниона OH^- и связанной анионом воды в спектре КР пластины KO_2 на стекловолокне при мощности лазерного излучения:
a – 270 мВт; *б* – 400 мВт**

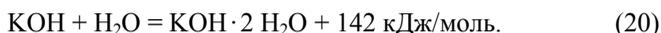
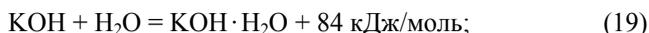
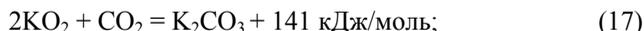
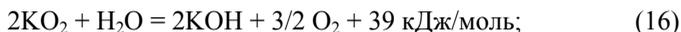
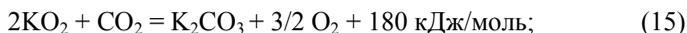
Стабилизация кубической фазы KO_2 объясняется тем, что при температуре фазового перехода происходит химическое взаимодействие с KOH , вследствие чего образуется бинарное соединение или твердый раствор типа $\text{KO}_2\cdot\text{KOH}$. Кристаллы $\text{KO}_2\cdot\text{KOH}$ относятся к кубической сингонии.

Качество и толщина стекловолокон на состав регенеративного продукта практически не влияют. Таким образом, метод спектроскопии КР является эффективным средством контроля состава пластины KO_2 на стекловолокнистой матрице. Другие твердые фазы, кроме указанных выше трех, этим методом не обнаруживаются, если не считать примеси K_2CO_3 , наличие которой в пластинах подтверждается регистрацией линии ν_1 карбонат-иона при 880 см^{-1} .

Особый интерес представляет исследование продуктов карбонизации после реакции взаимодействия KO_2 регенеративного продукта с CO_2 . Методами химического анализа установлено, что в зависимости от условий испытаний пластин регенеративного продукта в составе систем и средств защиты человека, такими соединениями могут быть: непро-

реагировавший с CO_2 исходный KOH , K_2CO_3 , KHCO_3 , кристаллогидраты этих соединений и свободная вода. Процесс протекает неоднозначно и зависит от условий, в которых находится регенеративный продукт, – температуры, соотношения объемов диоксида углерода и влаги в регенерируемом воздухе, скорости воздушного потока и других факторов.

Основными реакциями, протекающими в регенеративном патроне изолирующего дыхательного аппарата, могут быть:

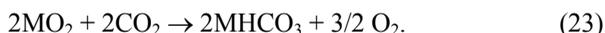
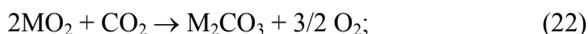


В зоне реакции гранулированного регенеративного продукта развиваются высокие температуры, достигающие $300 \dots 400 \text{ }^\circ\text{C}$, поэтому продуктами карбонизации могут быть вещества, представленные выше.

При температуре выше $20 \text{ }^\circ\text{C}$, но менее $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (температура разложения бикарбоната калия KHCO_3) реакция поглощения KO_2 с CO_2 может идти до образования KHCO_3 [218 – 220]:



Таким образом, взаимодействие надпероксида калия с CO_2 можно описать брутто-реакциями:



В случае с регенеративным продуктом на стекловолоконистой матрице температура в зоне реакции значительно ниже $300 \text{ }^\circ\text{C}$ вследствие диссипации тепла благодаря высокой пористости и развернутой поверхности пластин с кристаллическим KO_2 на стекловолокнах и наличия меньшего количества KO_2 ($50 \dots 65 \%$ против $75 \dots 90 \%$ в гранулированном продукте).

3.5.1. ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА ПРИ ИСПЫТАНИЯХ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ В ГЕРМЕТИЧНО ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

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.) [221].

Средства химической регенерации воздуха коллективного типа предназначены для восстановления состава воздуха по кислороду и диоксиду углерода в системах жизнеобеспечения (СЖО) закрытых помещений и обеспечения комфортного дыхания человека, находящегося в этих условиях.

Эти средства могут быть разделены на две группы, принципиально отличающиеся друг от друга:

- 1) регенерационные системы с применением сжатого кислорода;
- 2) с использованием кислорода, полученного химическим путем.

Для регулирования концентрации CO_2 и кислорода применяются химические вещества, как регенерируемые, так и нерегенерируемые, либо их одновременное применение. Постоянно продолжаются работы по их усовершенствованию, улучшению технических характеристик химических продуктов, таких как сорбционная емкость по CO_2 при одновременном снижении объема и массы продукта. В настоящей книге речь идет о втором способе регенерации в СЖО в замкнутых объемах с применением нерегенерируемого регенеративного продукта на высокопористой стекловолокнистой матрице.

В монографии [3] приведены результаты исследований хемосорбционных свойств KO_2 на высокопористой стекловолокнистой матрице в проточном реакторе при постоянном и переменном во времени газоздушном потоке с повышенной концентрацией CO_2 .

В данной главе представлены результаты исследований (НОЦ ТГТУ – ОАО «Корпорация «Росхимзащита») свойств регенеративного продукта в условиях естественной конвекции.

Исследования кинетики поглощения CO_2 и выделения кислорода регенеративным продуктом проведены в герметичной камере объемом 24 м^3 при подаче $100 \text{ дм}^3/\text{ч}$ CO_2 , отборе из камеры $112 \text{ дм}^3/\text{ч}$ кислорода и следующих температурно-влажностных режимах:

- температура, $^{\circ}\text{C}$ 5, 20, 45;
- относительная влажность, % 50, 78, 60.

Приведенные режимы испытаний по нагрузке соответствуют нахождению в камере 4-х испытателей (рис. 50).

Для поглощения кислорода использован имитатор газообмена, который работает по принципу каталитического разложения этилового спирта, в результате чего потребляется кислород из герметичной камеры и продукт разложения (сгорания) CO_2 подается в камеру. При использовании имитатора газообмена, как правило, не обеспечивается заданное соотношение кислорода и CO_2 . Нехватка диоксида углерода компенсируется путем дополнительного дозирования газа из баллона.



Рис. 50. Герметичная камера для испытаний

Для проведения испытаний в камере создан микроклимат, который заключается в установлении необходимых параметров ГВС при помощи соответствующего оборудования:

- температура – с помощью холодильной машины или электронагревателя;
- относительная влажность – с помощью увлажнителя, холодильника-осушителя или патрона для осушки ГВС.

Нанокристаллический регенеративный продукт на стекловолокнистой матрице в форме пластин готовили для испытаний в виде ленты, составленной из нескольких пластин, закрепленных в полимерной оболочке. Внешний вид и схема конструкции образца ленты представлены на рис. 51, *а* и *б*.

Пластины регенеративного продукта заключены в двухслойную газопроницаемую оболочку. Первый слой, непосредственно соприкасающийся с регенеративным продуктом, выполнен из негорючей стеклотумаги БМД-Ф, второй – из нетканого полипропиленового материала спанбонд, который в данной конструкции обеспечивает механическую прочность оболочки. Применяемые материалы хорошо проницаемы для диоксида углерода и паров воды. Предварительные опыты показывают, что регенеративный продукт, обернутый таким образом, не снижает свою активность. Оболочка выполнена в виде ленты $1,3 \times 0,3$ м с ячейками (карманами), в которые заключены пластины регенеративного продукта (10 пластин общей массой примерно 300 г). Для испытаний были изготовлены 33 образца. Ленты с регенеративным продуктом подвешивались в камере в вертикальном положении.

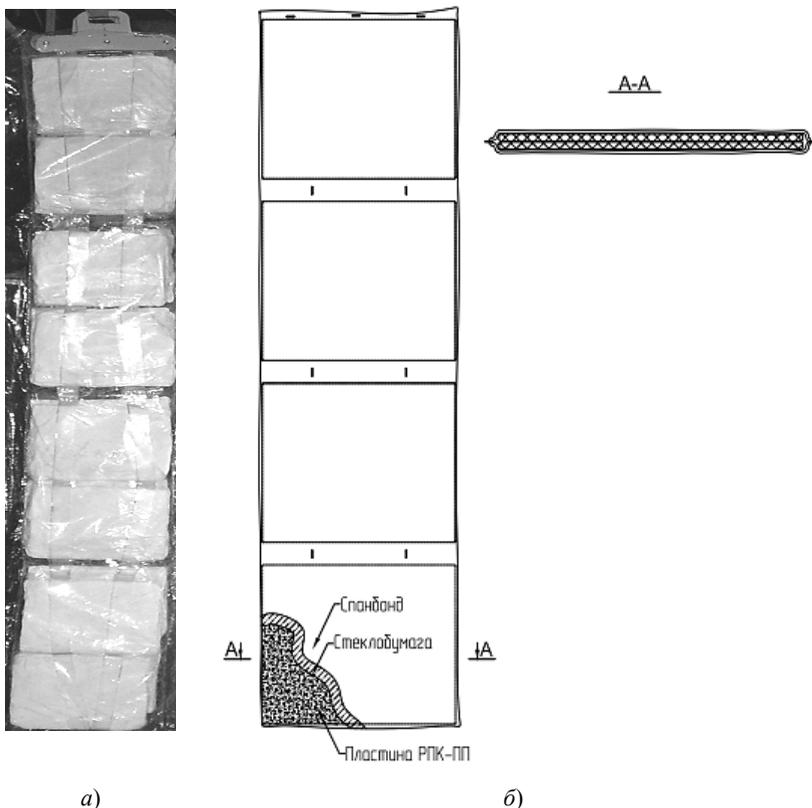


Рис. 51. Образец для испытаний регенеративного продукта в виде ленты:
а – внешний вид; *б* – схема конструкции

На рис. 52 – 54 представлены результаты исследований лент с регенеративным продуктом.

Из данных на рис. 54 видно, что в начальный момент времени объемная доля CO_2 резко снижается и затем постепенно повышается по мере снижения активности регенеративного продукта.

На рис. 55 и 56 представлены кривые поглощения CO_2 и выделения кислорода, рассчитанные из полученных экспериментальных данных.

Как можно видеть на рис. 55, интегральное количество поглощенного CO_2 непрерывно увеличивается с увеличением времени эксперимента.

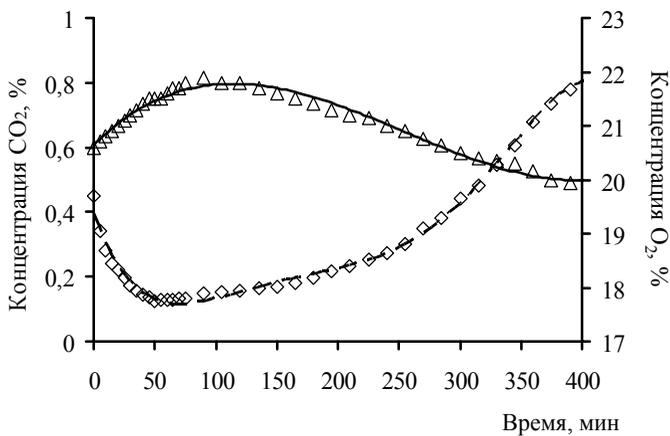


Рис. 52. Изменение концентрации диоксида углерода и кислорода в камере при температуре 20 ± 5 °C, $m_{\text{пр}} = 3,9$ кг:
 \diamond – CO₂; Δ – O₂

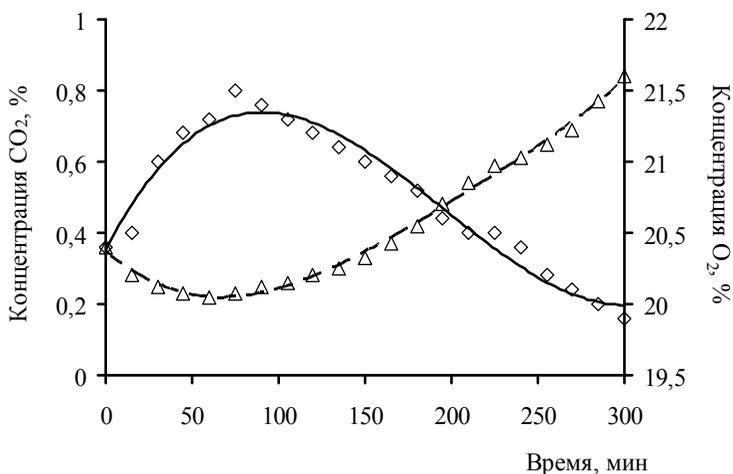


Рис. 53. Изменение концентрации диоксида углерода и кислорода в камере при температуре 45 °C, $m_{\text{пр}} = 3,7$ кг:
 Δ – CO₂; \diamond – O₂

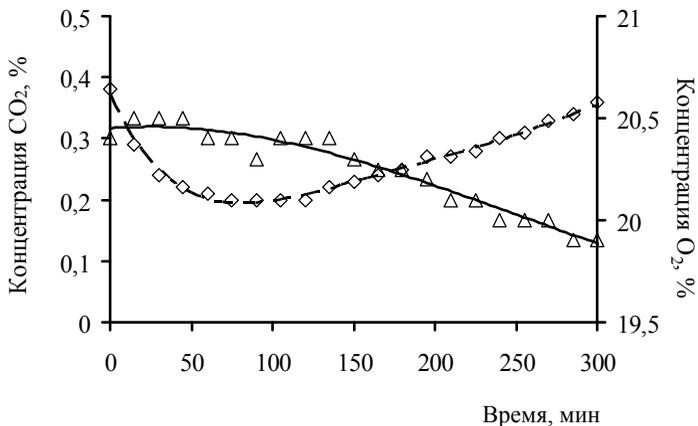


Рис. 54. Изменение концентрации диоксида углерода и кислорода при температуре в камере 5 °С, $m_{\text{пр}} = 3,9$ кг:
 ◊ — CO₂; Δ — O₂

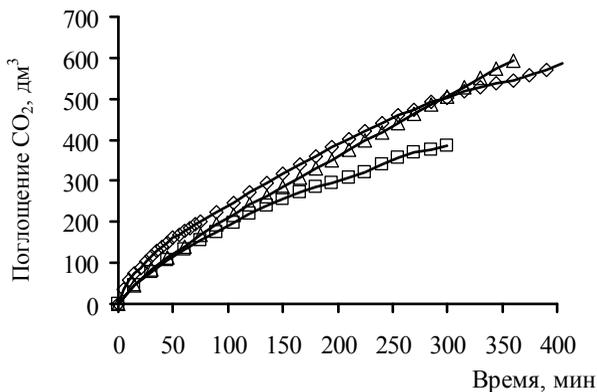


Рис. 55. Поглощение диоксида углерода в процессе эксперимента при температуре:
 ◊ — 20 °С; Δ — 45 °С; □ — 5 °С

Иная картина наблюдается на графиках выделения кислорода (рис. 56). На всех графиках имеются по два участка. Первый (наклонная прямая) соответствует выделению кислорода, а второй (прямая параллельная оси времени) соответствует полному выделению

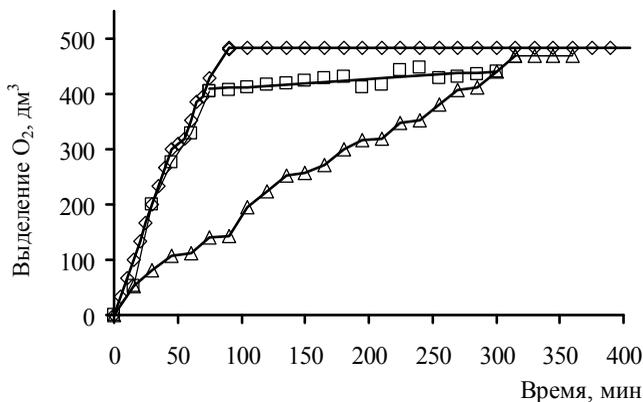


Рис. 56. Выделение кислорода в процессе эксперимента при температуре:

◇ – 20 °C; □ – 45 °C; Δ – 5 °C

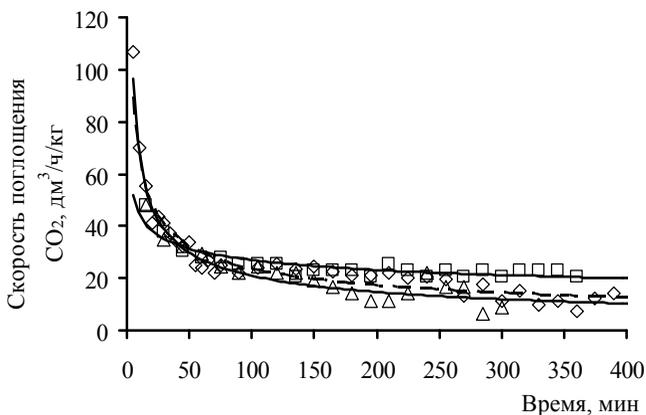


Рис. 57. Изменение скорости поглощения CO_2 при температуре:

◇ – 20 °C; □ – 45 °C; Δ – 5 °C

кислорода продуктом. Второй участок для температур 20 и 5 °C практически совпадают, а для температуры 45 °C проходит ниже на величину, соответствующую разности массы продукта для соответствующего опыта.

На рис. 57 представлены графики изменения скорости поглощения CO_2 из расчета на один килограмм продукта от времени эксперимента. Там же представлены аппроксимирующие кривые, рассчитанные по степенному уравнению

$$W = a\tau^b, \quad (24)$$

где W – скорость поглощения диоксида углерода $\text{дм}^3/\text{ч}/\text{кг}$; τ – время эксперимента; a и b – коэффициенты.

Значения коэффициентов приведены ниже.

Температура, °C	20	45	5
a	183,6	218,5	73,6
b	-0,4	-0,5	-0,2

На рис. 58 представлена аппроксимация экспериментальных данных выделения кислорода в расчете на один килограмм продукта. Как видно из рис. 58, изменение объема выделенного кислорода удовлетворительно описывается линейным уравнением $y = ax$. При этом выделение кислорода при температурах 20 и 45°C описывается одним и тем же уравнением.

Для температуры исследования 5 °C коэффициент a равен $0,4 \pm 0,01$, а для температур 20 и 45 °C составляет $1,53 \pm 0,02$.

Таким образом, скорость выделения кислорода в процессе эксперимента постоянна и не зависит от времени.

Реакция выделения кислорода основным компонентом регенеративного продукта KO_2 сопровождается выделением большого количества тепла.

Одинаковая скорость выделения кислорода при температурах 20 и 45 °C связана с тем, что оболочки из стеклотумаги и спанбонда,

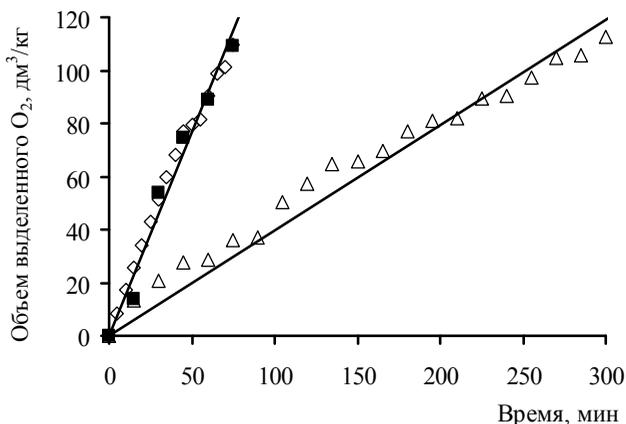


Рис. 58. Аппроксимация объема кислорода, выделенного одним килограммом продукта в процессе эксперимента при температуре:

◇ – 20 °C; ■ – 45 °C; △ – 5 °C

в которых размещен регенеративный продукт, служат своего рода термосом и препятствуют переносу тепла от нагретого продукта в окружающую среду, поэтому продукт находится при постоянной температуре.

Иное происходит при температуре окружающего воздуха 5 °С. Как известно [1, 2], при температурах ниже 10 °С меняется механизм выделения кислорода надпероксидом калия. Реакция выделения кислорода при взаимодействии с парами воды идет через образование дипероксогидрата пероксида калия $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, поэтому скорость выделения кислорода определяется скоростью разложения дипероксогидрата пероксида калия.

По результатам экспериментальных исследований можно отметить высокую эффективность работы регенеративного продукта в конвективном режиме, что обусловлено его высокой активностью к диоксиду углерода и парам воды. При работе регенеративного продукта обеспечивается создание комфортных концентраций CO_2 (примерно 0,2 %) и кислорода (на уровне 20 %) в герметичной камере в течение 3 ч.

3.5.2. ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАСТИН РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА

В НОЦ ТГТУ – ОАО «Корпорация «Росхимзащита» проводится разработка новых средств регенерации воздуха на основе наноструктурированного регенеративного продукта на пористой волоконной матрице (рис. 59, 60).

Для индивидуального использования в целях защиты органов дыхания и зрения пользователя в чрезвычайных ситуациях, связанных с изменением газового состава атмосферы, в том числе при пожарах, предназначен самоспасатель экстренной защиты (СЭЗ) (рис. 59), содержащий патроны с пластинами продукта на стекловолокнистой матрице для регенерации воздуха.

Малый вес (0,9 кг), очень низкое сопротивление дыханию (2...5 мм вод. ст.) и низкая температура вдыхаемого воздуха (не более 45 °С) позволяют использовать СЭЗ для защиты не только практически здоровых людей, но и пожилых, а также больных, страдающих легочными заболеваниями. Самоспасатель СЭЗ отличается простотой использования и не требует обучения правилам применения [3, 140 – 159, 195, 222 – 225].

В таблице 9 представлены технические характеристики современных изолирующих дыхательных аппаратов.

При авариях, связанных с изменением газового состава атмосферы, возможна защита людей с использованием любых условно герметичных помещений (современные офисы и квартиры, оборудованные окнами со стеклопакетами, оборудованные подвалы, а также убежища гражданской обороны и т.п.). Жизнеобеспечение людей в таких



Рис. 59. Самоспасатель СЭЗ на пользователе

помещениях требует регенерации воздуха. Для этих целей создан блок химической регенерации воздуха (БХРВ) [160 – 172]. В этом изделии пластины регенеративного продукта размещают в полимерную оболочку из фторопластовой пленки (рис. 60, а, б) и сверху закрывают чехлом из негорючей ткани Nomex (рис. 60, в).

Воздух для регенерации проходит между пластинами, обогащаясь кислородом и отдавая CO_2 продукту.

Основные преимущества БХРВ:

- малые габариты и масса (не более 45 кг);
- возможность поддержания пожаробезопасной концентрации кислорода в помещении, не превышающей 23 % об.;
- постоянная готовность к использованию;
- блок не требует эксплуатационных затрат на проверку в процессе хранения.

Блок БХРВ обеспечивает создание и поддержание объемной доли кислорода от 19,0 до 23,0 %, объемной доли диоксида углерода – не более 1,0 % в течение 5 ч в условиях:

- температура регенерируемого воздуха 20 ± 5 °С;
- относительная влажность 85 ± 10 %;
- потребление кислорода одним человеком 28 $\text{дм}^3/\text{ч}$;
- выделение диоксида углерода одним человеком 25 $\text{дм}^3/\text{ч}$.

Количество людей, обеспечиваемых чистым воздухом при использовании одного блока – четыре человека (при значении свободного объема на одного человека не менее 6 м^3). Время проведения подготовительных операций и приведения блока БХРВ в действие – не более 10 мин.

Продолжение табл. 9

Показатели	Наименование дыхательных аппаратов						
	СЭЗ (разработка)	Оху К расе, Draeger Sicherheitstechnik GmbH Германия	OXU stew Draeger Sicherheitstechnik GmbH, Германия	Chemres E-10, Midori Anzen Co., Япония	S 15, Auergetells- saft GmbH, Германия	СПИ-20, ОАО «Корпорация «Росхимза- щита», Россия	AZH-20W, Fushun Coal Mine, Китай
Сопротивление дыханию (вдох/выдох), Па, не более	50/50	500	Нет данных	250/350	Нет данных	600	196
Температура вдыхаемой ГДС, °С, не более	45	50	Нет данных	Нет данных	Нет данных	60	60
Температура эксплуатации, °С	-10...60	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных	0...60	Нет данных
Тип лицевой части	Колпак	Загубник с носowym зажимом и очками	Колпак с полумаской, оголовьем и переговорным устройством	Полумаска с оголовьем	Загубник с носowym зажимом и очками	Колпак с полумаской	Загубник с носowym зажимом
Возможность ведения переговоров	Есть	Нет	Есть	Нет	Нет	Нет	Нет
Примечание. ВЗД – время защитного действия.							

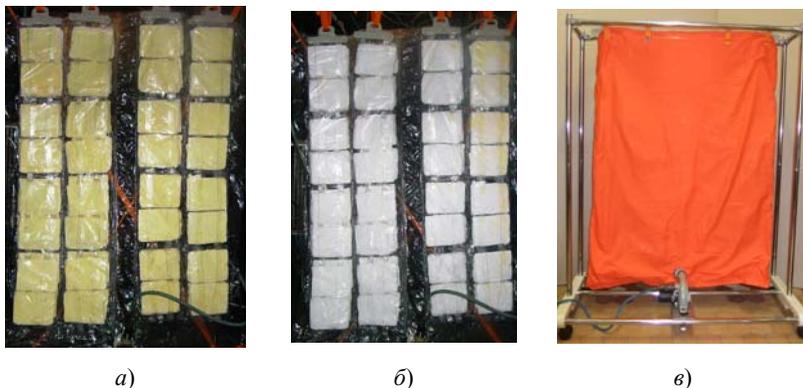


Рис. 60. Внешний вид блока БХРВ:

a – до испытания; *б* – после испытания; *в* – регенеративный продукт (*a*) в оболочке из негорючего материала (рабочее состояние)

На рис. 60, *a* показан регенеративный продукт в оболочке до опыта, на рис. 60, *б* – после опыта. Отмечено, что, в отличие от гранулированного регенеративного продукта на основе надпероксида калия, пластины KO_2 на матрице в процессе карбонизации практически не плавятся и не разрушаются, сохраняют свой первоначальный вид (рис. 60, *б*).

В процессе работы системы «регенеративный продукт – CO_2 » развиваются высокие температуры (более $100\text{ }^\circ\text{C}$). В этих условиях должно быть полное отсутствие токсичных для дыхания человека примесей. Аналитические исследования состава газовой смеси ГВС, проходящей через слой регенеративного продукта, показывают, что регенеративный продукт на стекловолокнистой матрице соответствует этим требованиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сведения, приведенные в обзоре научно-технической и патентной информации, в совокупности с экспериментальными исследованиями, представленными в монографии, позволяют сформулировать некоторые итоговые результаты работы и наметить перспективы развития этого направления.

Использование наноструктурированных регенеративных продуктов позволяет существенно снизить материалоемкость дыхательных устройств, вес разрабатываемых изделий – изолирующих дыхательных аппаратов (самоспасателей) с химически связанным кислородом и средств химической регенерации воздуха для систем жизнеобеспечения в закрытых помещениях (средств защиты коллективного типа).

Опыт разработки новых изделий показывает, что применение новых материалов позволяет существенно улучшить технические и эксплуатационные характеристики средств защиты гражданского населения от поражающих факторов, связанных с изменением газового состава атмосферы при техногенных авариях и террористических актах. В частности, применение нанокристаллического надпероксида калия на пористой стекловолоконистой матрице при разработке самоспасателя снижает массу регенеративного продукта в самоспасателе в два раза, а массу самого изделия – в 2,5 раза по сравнению с лучшими отечественными и зарубежными аналогами.

Монография дает широкое представление о путях совершенствования регенеративных продуктов в целом. Прежде всего, следует отметить, что надпероксид калия можно синтезировать на алюмосиликатных подложках и при этом получать не только пластины регенеративного продукта, но и блоки различной конфигурации, наполненные регенеративным продуктом.

Производство химических волокон к началу третьего тысячелетия стало одной из важнейших отраслей мировой промышленности. Интенсивно развиваются исследования по получению волокон со специальными свойствами, так называемые «функциональные волокна», на основе которых разрабатываются нетканые или тканые материалы. Такое направление в мировой практике именуется «умные ткани» или «умный текстиль» (Smart textile, Intelligent textile) – создание и промышленное освоение технологий, обеспечивающих получение текстильных материалов с широким набором новых свойств, расширяющих области их применения. Интенсивно развиваются исследования и

производство синтетических волокон, наполненных наночастицами оксидов металлов: TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , MgO , благодаря чему волокна приобретают новые свойства: фотокаталитическую активность, УФ-защиту, антимикробные свойства, электропроводность, грязеотталкивающие свойства, фотоокислительную способность в различных химических и биологических условиях.

Все это открывает возможность синтезировать пероксидные соединения щелочных и щелочноземельных металлов непосредственно в структуре волокна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Вольнов И. И.** Перекисные соединения щелочных металлов. – М.: Наука, 1980. – 160 с.
2. **Вольнов И. И.** Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов. – М.: Наука, 1964. – 121 с.
3. **Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Дворецкий С. И., Ферапонтов Ю. А. и др.** Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратурное оформление. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 156 с.
4. **Юркевич А. А., Ивахнюк Г. К., Федоров Н. Ф.** Технологические основы производства химических компонентов систем жизнеобеспечения. – СПб.: Менделеев, 2014. – 275 с.
5. **Pat. 67094 DE, МПК С 01 В 15/043.** Verfahren zur Herstellung von alkalisuperoxyd / Hamilton Y. – 1891.
6. **Ситтинг М.** Натрий. – М.: Госатомиздат, 1961. – С. 192.
7. **Pat. 95063 DE, МПК С 01 В 15/043.** Apparat zur Herstellung von natriumsuperoxyd / Neuendorf H. – 1897.
8. **Pat. 224480 DE, МПК С 01 В 15/043.** Apparat zur darstellung Apparat von alkalisuperoxyd durch einwizkung von luft auf alkalimetall / Hulin P. L. – 1908.
9. **Pat. 376543 DE, МПК С 01 В 15/043.** Verfahren, um Apparate, welche bei der Herstellung von Natriumsuperoxyd verwendet werden, widerstandsfaehig zu machen / Ivar Juel Moltke Hansen. – 1923.
10. **Pat. 453751 DE, МПК С 01 В 15/043.** Herstellung von Alkalisuperoxyd / Degussa. – 1927.
11. **Перекись** водорода и перекисные соединения / под ред. М. Е. Позина. – М.–Л.: ГНТИХЛ, 1951. – 478 с.
12. **Pat. 557904 DE, МПК С 01 В 15/043.** Herstellung von Alkalisuperoxyd / Degussa. – 1932.
13. **Pat. 1036829 DE, МПК С 01 В 15/043.** Verfahren zum Herstellen von lagerbestaendigem Alkaliperoxyd / Mauri D. R.; Kymin Oy Kymene AB. – 1958.
14. **Pat. 2633406 US, МПК С 01 В 15/043.** Process for generating sodium peroxide / Nantz D. S.; Nat Distillers Prod Corp. – 1953.
15. **Pat. 2474021 US, МПК С 01 В 15/043.** Production of metal compounds / Vining W. H.; Du Pont. – 1949.
16. **Pat. 952626 DE, МПК С 01 В 15/043.** Verfahren zur Herstellung von Natriumperoxyd / Hulse R. E., Nantz D. S.; Nat Distillers Prod. Corp. – 1956.

17. **Pat. 730130 GB, МПК C 01 B 15/043.** Improvements in or relating to the manufacture of sodium peroxide / Nat Distillers Prod. Corp. – 1955.

18. **Pat. 2752226 US, МПК C 01 B 15/043.** Production of sodium peroxide / Klabunde W., Young J. H.; Du Pont. – 1956.

19. **Pat. 762446 GB, МПК C 01 B 15/043.** An improved chemical process for the preparation of sodium oxides / Nat Distillers Prod. Corp. – 1956.

20. **Pat. 2789885 US, МПК C 01 B 15/043.** Process for production of sodium peroxide / Tadler T. J., Coleman R. H.; Nat Distillers Prod. Corp. – 1957.

21. **Pat. 1013268 DE, МПК C 01 B 15/043.** Verfahren zur Herstellung von Natriumperoxyd / Tadler T. J., Howell C. R.; Nat Distillers Prod. Corp. – 1957.

22. **Pat. 2825629 US, МПК C01D1/02.** Particle size control in the production of sodium monoxide / Schumacher F. G., Irwin G. J. – 1958.

23. **Pat. 3012855 US, МПК C 01 B 15/043.** Process for production of sodium peroxide / Babb W. R., Andrews J. G.; Nat Distillers Prod. Corp. – 1957.

24. **А. с. СССР 154240, МПК C 01 B 15/043.** Способ получения перекиси натрия / Миткевич Э. М., Шихов Б. А. – 1963.

25. **Pat. 2671010 US, МПК C 01 B 15/043.** Sodium peroxide manufacture / Governale L. J.; Ethyl Corp. – 1954.

26. **Pat. 3119664 US, МПК C 01 D 1/02.** Production of alkali metal oxides / Joshua Szechtman; Chlormetals Inc. – 1964.

27. **Pat. 1389050 FR, МПК C 01 D 1/02.** Process of production of oxides of alkali metals / Chlormetals Inc. – 1965.

28. **Pat. 1157303 FR, МПК B 01 J 19/00.** Process of preparation of salts and other metallic combinations / Chemie Linz AG. – 1958.

29. **Pat. 742258 GB, МПК C 01 B 15/043.** Process for the production of salts and other compounds of metals / Chemie Linz AG. – 1955.

30. **Pat. 3141736 US, МПК C 01 B 15/043.** Process for the preparation of sodium peroxide by the oxidation of a sodium amalgam / Schechter D. L., Bon C. K.; Dow Chemical Co. – 1964.

31. **Pat. 3153576 US, МПК C 01 B 15/043.** Preparation of an alkali metal peroxide / Schechter D.L.; Dow Chemical Co. – 1964.

32. **Pat. 631975 BE, МПК C01B15/043.** Process of preparation of peroxides of alkaline metals / Hamels J. – 1963.

33. **Pat. 1410385 FR, МПК C 01 B 15/043.** Process for the production of peroxide and superoxide of alkali metals / Dow Chemical Co. – 1965.

34. **Pat. 2784061 US, МПК C 01 B 15/043.** Process for preparing alkali metal oxides and peroxides / Cunningham G. L.; Horizons Inc. – 1957.

35. **Pat. 791385 GB, МПК C 01 B 15/043.** Improvements in process for preparing oxides of alkali metals and alkaline earth metals / Horizons Inc. – 1958.

36. **Pat. 3156528 US, МПК C 01 B 15/043.** Process for recovering an alkali metal peroxide octahydrate / Moyer J. R., Bon C. K., Schechter D. L.; Dow Chemical Co. – 1964.

37. **А. с. СССР 107267, МПК C01B15/043.** Способ получения перекисей щелочных металлов из амальгам / Кляшторный М. И. – 1957.

38. **Pat. 1270012 DE, МПК C 01 B 15/043.** Verfahren zur Herstellung von Alkaliperoxyden und superoxyden / Schechter D. L.; Dow Chemical Co. – 1968.

39. **Pat. 3260570 US, МПК C 07 C 29/50.** Process of oxidation of organic compounds with molecular oxygen / Russell G. A.; Dept of Chemistry. – 1966.

40. **Pat. 649234 DE, МПК C 01 B 15/043.** Verfahren zur Herstellung von Alkaliperoxyden / Pfeleiderer G.; IG Farbenindustrie AG. – 1937.

41. **Pat. 658767 DE, МПК C 01 B 15/043.** Verfahren zur Herstellung von Alkaliperoxyden / Pfeleiderer G.; IG Farbenindustrie AG. – 1937.

42. **Pat. 681960 DE, МПК C 01 B 15/023.** Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffsperoxyd und Alkalimetallperoxyd / Michalek J. C.; Mathieson Alkali Works. – 1939.

43. **Pat. 703894 DE, МПК C 01 B 15/023.** Verfahren zur Herstellung wasserfreier Alkaliperoxydverbindungen / Cunningham G. L.; Mathieson Alkali Works. – 1941.

44. **Pat. 2083691 US, МПК C 07 C 29/50.** Method of producing alkali metal peroxide / Lewis Cunningham G.; Mathieson Alkali Werks Inc. – 1937.

45. **Pat. 1054970 DE, МПК C 01 B 15/043.** Verfahren zur herstellung von alkaliperoxyden / Ornhjelm R., Mauritz R.; Kymin Oy Kymmene AB. – 1959.

46. **Pat. 2158523 US, МПК C 01 B 15/023.** Production of alkali metal peroxides / G. Pfeleiderer; IG Farbenindustrie AG. – 1939.

47. **Pat. 2959468 US, МПК C 01 B 15/023.** Process for the production of alkali metal peroxide / Ornhjelm R., Mauritz R.; Kymin Oy Kymmene AB. – 1960.

48. **Pat. 3413089 US, МПК С 01 В 15/043.** Process for the production of peroxides / Coussemant F., Vidal J.; Inst Francais Du Petrole. – 1968.

49. **Pat. 1128953 GB, МПК С 01 В 15/023.** Process for the production of alkalimetal peroxides / Coussemant F., Vidal J.; Inst Francais Du Petrole. – 1968.

50. **Pat. 3212850 US, МПК С 01 В 15/043.** Preparation of alkali metal peroxides / Klebba E. L.; American Potash & Chem. Corp. – 1965.

51. **Pat. 3203063 DE, МПК С 01 В 15/043.** Process for the continuous preparation of peroxides / Fuchs P. W.; Peroxid Chemie GmbH. – 1983.

52. **Pat. 1179010 FR, МПК С 01 В 15/043.** Process of preparation of a superoxide alkaline / Setton R.; Centre Nat Rech Scient. – 1959.

53. **Pat. 1136823 GB, МПК С 01 В 15/043.** Production of alkali metal oxides / Ollevent A. W.; Ici Ltd. – 1968.

54. **Pat. 1276608 DE, МПК С 01 В 15/043.** Verfahren zur Herstellung von alkalimetallperoxyden / F. Coussemant, J. Vidal; Inst Francais Du Petrole. – 1968.

55. **Pat. 1542613 DE, МПК С 01 В 15/043.** Improvements in or relating to the preparation of Potassium Superoxide / Malafosse J.; L'Air Liquide. – 1970.

56. **Нейдинг А. Б., Казарновский И. А.** Магнитная восприимчивость надперекисей натрия, калия, рубидия // Журн. физ. хим. – 1950. – Т. 24. – С. 1407.

57. **Kleinberg J.** Unfamiliar oxydation states and their stabilisation. – Kansas: Lawrence, 1950. – P. 25.

58. **Jackson C. B., Werner R. C.** Handling and UST of the Alkali Mittals // Amer. Chem. Soc. – 1957. – N 19. – P. 169.

59. **Pat. 75245 RO, МПК С 01 D 1/02.** Procède pour obtenir le superoxyde de sodium / Samarghitan P. M., Vezan A. – 1980.

60. **Вольнов И. И., Шатунина А. Н.** Образование Na_2O_2 из $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ // Журнал неорганической химии. – 1959. – Т. 4, № 1. – С. 1491.

61. **Pat. 2908552 US, МПК С 01 В 15/043.** Manufacture of peroxhydrates and superoxides of the alkali metal peroxides / Cunningham G. L., Romesberg F. E.; Univ. Cincinnati Res Foundation. – 1959.

62. **Vannerberg N. G.** Progress on Inorgan // Chemistry. – New-York, 1962. – V. 4. – P. 137.

63. **Pat. 39177 DE, МПК С 01 В 15/043.** Verfagner zur herstellung einer sauerstoffgebendenaustauschmass / Bayer J. – 1965.

64. **Pat. 2405580 US, МПК С 01 В 15/043.** Method for producing alkali metal oxides / Jackson C. B.; Mine Safety Appliances Co. – 1946.

65. **Pat. 1463808 FR, МПК С 01 В 15/043.** Advanced process of manufacture of compounds peroxides and, in particular, hydrogen peroxide / Coussemant F., Vidal J.; Inst Francais Du Petrole. – 1968.

66. **Pat. 629406 GB, МПК С 01 В 15/043.** Improvements in or relating to peroxides of sodium and/or potassium and method of making the same / Mine Safety Appliances Co. – 1949.

67. **Pat. 2414116 US, МПК С 01 В 15/043.** Oxidation of alkali metals / Miller R. – 1947.

68. **Чичерин Ю. И., Абросимов Ю. В., Беспалов Л. Г.** Применение различных фильтров при производстве надперекиси калия // Хим. пром. – 1965. – 339 с.

69. **Pat. 4094758 US, МПК С 01 В 15/043.** Process for preparing higher oxides of the alkali and alkaline earth metals / Fletcher J. C., Sadhukhan P., Bell A. T.; NASA. – 1978.

70. **Pat. 52950 DD, МПК С 01 В 15/043.** Verfahren zur Herstellung einer austauschmasse / Bayer J. – 1966.

71. **Pat. 1460714 FR, МПК С 01 В 15/043.** Improvements in or relating to the preparation of Potassium Superoxide / L'Air Liquide. – 1966.

72. **Казарновский И. А.** О механизме самопроизвольного распада перекиси водорода в водных растворах // ДАН СССР. – 1975. – Т. 221, № 2. – С. 353.

73. **Казарновский И. А., Нейдинг А. Б.** Исследование механизма разложения перекиси водорода в некоторых твердых пергидратах // ДАН СССР. – 1952. – Т. 86, № 4. – С. 717.

74. **Pat. 3120997 US, МПК С 01 В 15/043.** Process for producing alkali metal superoxides / Petrocelli A. W.; Gen Dynamics Corp. – 1964.

75. **Pat. 3809746 US, МПК С 01 В 15/043.** Process for producing potassium superoxide / Takahashi S.; Fire Res Inst Fire Defence AGE. – 1974.

76. **Pat. 3907506 US, МПК С 01 В 15/043.** Apparatus for the preparation of alkaline hyperoxide / Malafosse J.; L'Air Liquide. – 1975.

77. **Pat. 3105584 DE, МПК С 01 В 15/043.** Process for the continuous preparation of alkali hyperoxide / Doetsch W. D., Fuchs P. W.; Peroxid Chemie GmbH. – 1982.

78. **Pat. 2175652 FR, C01B15/043.** Werkwijze en inrichting voor de bereiding van kaliumsuperoxyde / L'Air Liquide. – 1973.

79. **Добрынина Т. А., Охупкина Н. А., Чернышева А. М.** Физико-химическое исследование тройной системы $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1967. – № 11. – С. 2569.

80. **Pat. 1679487 DE, МПК А 62 В 11/00.** Luftfoerdervorrichtung zur Belueftung eines Raumes / Brauer Lothar; Auergesellschaft GmbH. – 1971.

81. **Pat. 2357512 DE, МПК В 01 D 46/30.** Lufterneuerungsfilter / Werner Mascher; Auergesellschaft GmbH. – 1977.

82. **Pat. 4020833 US, МПК А 62 В 7/08.** Oxygen source for human respiration requirements / H. Rind. – 1977.

83. **Pat. 4112048 US, МПК А 62 В 19/00.** Airregeneration filter / Werner Mascher. – 1978.

84. **Pat. 3655346 US, МПК А 62 В 19/00.** Emergency breathing apparatus / Harrey N. Cotabish; MSA. – 1972.

85. **Pat. 2733601 DE, МПК А 62 В 7/08.** Chemikalsauertoffgerat mit Kreislaufatmung / Haertle Klaus; Auergesellschaft GmbH. – 1980.

86. **Pat. 2829932 DE, МПК А 62В 7/08.** Chemikalsanerstoffgerat / M. Werner; Auergesellschaft GmbH. – 1980.

87. **Pat. 1962022 DE. МПК А 62 В 11/00.** Dual canister chemical-type life support system / Mcgoff Miles J.; MSA. – 1970.

88. **Pat. 2547267 US, МПК А 62 В 21/00.** Oxygen Libarating compositions / Carey B. Jackson; Mine Safety Appliances Co. – 1951.

89. **Pat. 1546513 DE, МПК А 62 В 19/00.** Verfahren zur Herstellung sauerstoffabgebender Austauschmassen / J. Beyer; VEB Chem.-Tehn. Lab. Find. – 1970.

90. **Pat. 2517209 US, МПК А 62 В 19/00.** Oxygen liberating canister / Carey B. J; MSA. – 1950.

91. **Pat. 1546512 DE, МПК А 62 В 19/00.** Verfahren zur Herstellung einer austauschmasse zum Einsatz in Atempatronen, vorzugsweise fur Rettungsgerate / Pieper Ernst, Horst Steinert Dipl.; Chemsch-Tehn. Lab. Find. VE. – 1970.

92. **Pat. EP 0086138, МПК А 62 В 21/00.** Compositions a basa de superoxyde de potassium at laurs applications / Malafosse J.; L'Air Liquide. – 1983.

93. **Pat. 2558087 DE, МПК А 62 В 23/04.** Verfahren zum Regenerieren der luft in einem raum / Mascher Werner.; Auergesellschaft GmbH. – 1977.

94. **Peter N. Wood, Theodore Wydeven Improved Oxygen Sources for Breathing Apparatus.** NASA. May. – 1985.

95. **Пат. 2209647 РФ, МПК А 62 D 9/00.** Регенеративный продукт / Гладышева Т. В., Гладышев Н. Ф., Симаненков С. И., Путин Б. В.; ТамбовНИХИ. – 2003.

96. Пат. 2230701 РФ, МПК С 01 В 15/055. Способ получения основного супероксида кальция / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Лемешева Д. Г.; ТамбовНИХИ. – 2004.

97. Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Лемешева Д. Г. и др. Пероксидные соединения кальция. Синтез, свойства, применение. – М.: Изд. дом «Спектр», 2013. – 216 с.

98. Карелин А. И., Лемешева Д. Г., Гладышева Т. В. Состав и строение продуктов диспропорционирования ди(гидропероксо) сольвата пероксида кальция $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ // Журнал неорганической химии. – 1996. – Т. 41, № 8. – С. 998 – 1005.

99. Пат. 2635376 DE, МПК А 62 В 19/00. Zufreinigungspatrone für Atemschutzgeräte / Eckstein W., Pantaleon-Stemberg G.; Draegerwerk AG. – 1978.

100. Пат. 2494131 US, МПК А 62 В 21/00. Oxygen generating canister / Carey B. J.; Mine Safety Appliances Co. – 1950.

101. Пат. 3446744 US, МПК А 62 В 21/00. Low melting $\text{KO}_2\text{-NaO}_2$ eutectic compositions / Tepper F.; Mine Safety Appliances Co. – 1969.

102. Пат. 5690099 US, МПК А 62 В 19/02. Method and apparatus for revitalizing exhaled air / Abramov V.; Life Support Techn. Inc. – 1997.

103. Пат. 2401484 US, МПК А 62 В 21/00. Compositions for purification of air and a process of making same / Carey B. Jackson.; Mine Safety Appliances Co. – 1946.

104. Пат. 2405566 US, МПК А 62 В 21/00. Method of preparing an oxygen liberating composition / David A. Feigley; Mine Safety Appliances Co. – 1946.

105. Пат. 3920803 US, МПК С 01 В 13/02. Oxygen-Generating granules / Daniel A. Boryta.; Foote Mineral Co. – 1975.

106. Пат. 2120643 US, МПК А 62 В 21/00. Method of preparing an oxygenliberation composition / Kurt A. Gerson. – 1938.

107. Пат. 2160542 US, МПК А 62 В 21/00. Oxygen Libarating compositions / Kurt A. Gerson. – 1939.

108. Пат. 2389309 US, МПК А 62 В 21/00. Process for regenerating exhaled air / Nicolas Herzmark. – 1945.

109. Пат. S5328034 JP, МПК А 62 В 21/00. The method of obtaining oxygen and applied to this device / Sanko Kagaku Kogyo KK. – 1978.

110. Пат. S60131806 JP, МПК А 62 В 21/00. Oxygen generating can / Tanaka Shiyunji, Kitahara Kouichi; Nihon Paionikusu KK. – 1985.

111. Пат. 3639146 DE, МПК А 62 D 9/00. Potassium peroxide moulded body / Eckstein W. и др.; Draegerwerk AG. – 1987.

112. **Pat. 2116657 FR, МПК C01 B 15/043.** Compositions a base de superoxyde de potassium et leurs applications dans les appareils respiratoires / Michel Rio; L'Air Liquide. – 1972.

113. **Пат. 2075319 РФ, МПК А 62 D 9/00.** Регенеративный продукт для изолирующих дыхательных аппаратов / Путин Б. В., Симаненков С. И., Ульянов С. А., Шубина В. Н.; ТамбовНИХИ. – 1997.

114. **Pat. 4113646 US, МПК А 62 B 21/00.** Air revitalization composition / Gustafson P. R.; US Navy. – 1978.

115. **Pat. 61761 DD, МПК А 62 B 21/00.** Oxygen entwickelende cartridge for Atemschutzgerate / Maufred Doost. – 1968.

116. **Пат. 2210417 РФ, МПК А 62 D 9/00.** Регенеративный продукт / Гладышев Н. Ф., Ферапонтов Ю. А. и др.; ТамбовНИХИ. – 2003.

117. **Пат. 2323758 РФ, МПК А 62 D 9/00.** Продукт для регенерации воздуха / Ферапонтов Ю. А., Точилев В. А., Булгакова Т. М. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2008.

118. **Пат. 2335316 РФ, МПК А 62 D 9/00.** Регенеративный продукт для изолирующих дыхательных аппаратов / Ферапонтов Ю. А., Точилев В. А., Булгакова Т. М. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2008.

119. **Пат. 2338567 РФ, МПК А 62 D 9/00.** Способ получения продукта для регенерации воздуха / Ферапонтов Ю. А., Гладышев Н. Ф., Точилев В. А., Булгакова Т. М. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2008.

120. **Пат. 2362601 РФ, МПК А 62 D 9/00.** Способ получения регенеративного продукта для изолирующих дыхательных аппаратов / Ферапонтов Ю. А., Гладышев Н. Ф., Точилев В. А., Булгакова Т. М. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2009.

121. **Пат. 2464060 РФ, МПК А 62 D 9/00.** Регенеративный продукт для изолирующих дыхательных аппаратов / Точилев В. А., Андреев В. П., Путин С. Б. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2012.

122. **Пат. 2472555 РФ, МПК А 62 D 9/00.** Способ получения продукта для регенерации воздуха / Ферапонтов Ю. А., Точилев В. А., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2013.

123. **Пат. 2405617 РФ, МПК А 62 D 9/00.** Способ получения продукта для регенерации воздуха / Ферапонтов Ю. А., Гладышев Н. Ф., Точилев В. А., Булгакова Т. М. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2010.

124. **Pat. 4867902 US, МПК А 62 D 9/00.** Microencapsulated oxygen generators / Donald H. R.; Gard Inc. Z. – 1989.

125. Пат. 2210416 РФ, МПК А 62 D 9/00. Регенеративный продукт и способ его получения / Ферапонтов Ю. А., Жданов Д. В., Гладышев Н. Ф.; ТамбовНИХИ. – 2003.

126. Пат. 2259808 РФ, МПК А 62 D 9/00. Регенеративный продукт для изолирующих дыхательных аппаратов и способ его получения / Ферапонтов Ю. А., Жданов Д. В. и др.; ТамбовНИХИ. – 2004.

127. Пат. 2325205 РФ, МПК А 62 D 9/00. Способ получения продукта для регенерации воздуха / Ферапонтов Ю. А., Гладышев Н. Ф. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2008.

128. Пат. 2352522 РФ, МПК А 62 D 9/00. Способ стабилизации щелочного раствора пероксида водорода / Ферапонтов Ю. А. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2009.

129. Пат. 2408403 РФ, МПК А 62 D 9/00. Способ получения продукта для регенерации воздуха / Ферапонтов Ю. А., Гладышев Н. Ф. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2011.

130. Пат. 2367492 РФ, МПК А 62 D 9/00. Способ получения продукта для регенерации воздуха / Ферапонтов Ю. А., Гладышев Н. Ф., Точиллов В. А., и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2009.

131. Пат. 2500613 РФ, МПК А 62 D 9/00. Способ стабилизации щелочного раствора пероксида водорода / Ферапонтов Ю. А., Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2013.

132. Пат. 2518610 РФ, МПК А 62 D 9/00. Способ получения продукта для регенерации воздуха / Ферапонтов Ю. А., Гладышев Н. Ф. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2014.

133. Пат. 2510875 РФ, МПК А 62 D 9/00. Способ получения продукта для регенерации воздуха / Ферапонтов Ю. А., Гладышев Н. Ф. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2014.

134. Пат. 2225241 РФ, МПК А 62 D 9/00. Регенеративный продукт и способ его получения / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Путин Б. В. и др.; ТамбовНИХИ. – 2004.

135. Пат. 2472556 РФ, МПК А 62 D 9/00. Способ получения регенеративного продукта / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2013.

136. Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Путин С. Б., Симаненков Э. И. и др. Разработка нанокристаллического материала для регенерации воздуха и изделий на основе этого материала // Российский химический журнал (журнал Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2013. – Т. LVII, № 1. – С. 130 – 136.

137. **Дворецкий Д. С., Дворецкий С. И., Гладышев Н. Ф.** Теоретические основы инновационных химических технологий // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2012. – № 2 (40). – С. 159 – 162.

138. **Дворецкий С. И., Гладышев Н. Ф., Краснянский М. Н., Таров В. П., Галыгин В. Е.** Применение наноструктурированных хемосорбентов для удаления диоксида углерода в обитаемых космических объектах // Наука и образование для устойчивого развития экономики, природы и общества: сб. докл. междунар. науч.-практ. конф., 6 – 8 июня 2013 г. – Тамбов, 2013. – С. 94 – 100.

139. **Пат. 2456046 РФ, МПК А 62 D 9/00.** Способ получения продукта для регенерации воздуха / Феропонтов Ю. А., Гладышев Н. Ф. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2012.

140. **Пат. 2205670 РФ, МПК А 62 В 7/08.** Изолирующий дыхательный аппарат / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ТамбовНИХИ. – 2003.

141. **Пат. 2205670 РФ, МПК А 62 В 7/08.** Изолирующий дыхательный аппарат / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ТамбовНИХИ. – 2003.

142. **Пат. 2244577 РФ, МПК А 62 В 19/02.** Регенеративный патрон изолирующего дыхательного аппарата / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ТамбовНИХИ. – 2004.

143. **Пат. 2290235 РФ, МПК А 62 В 7/08.** Устройство для защиты органов дыхания / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2006.

144. **Пат. 2291727 РФ, МПК А 62 В 7/08.** Регенеративный патрон изолирующего дыхательного аппарата / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2007.

145. **Пат. 2304450 РФ, МПК А 62 В 31/00.** Устройство для защиты органов дыхания детей / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2008.

146. **Пат. 2329076 РФ, МПК А 62 В 31/00.** Устройство для защиты органов дыхания детей / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2008.

147. **Пат. 2324513 РФ, МПК А 62 В 7/08.** Изолирующий дыхательный аппарат / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2008.

148. Пат. 2323753 РФ, МПК А 62 В 7/08. Изолирующий дыхательный аппарат / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2008.
149. Пат. 2320384 РФ, МПК А 62 В 7/08. Изолирующий дыхательный аппарат / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2008.
150. Пат. 2319526 РФ, МПК А 62 В 7/08. Изолирующий дыхательный аппарат / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2008.
151. Пат. 2335313 РФ, МПК А 62 В 7/08. Изолирующий дыхательный аппарат / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2008.
152. Пат. 2335314 РФ, МПК А 62 В 7/08. Изолирующий дыхательный аппарат / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2008.
153. Пат. 2344857 РФ, МПК А 62 В 7/08. Устройство для защиты органов дыхания / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2009.
154. Пат. 2381043 РФ, МПК А 62 В 17/04. Устройство для защиты органов дыхания / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2010.
155. Пат. 2381044 РФ, МПК А 62 В 17/04. Устройство для защиты органов дыхания / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2010.
156. Пат. 2405604 РФ, МПК А 62 В 17/04. Устройство для защиты органов дыхания / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2010.
157. Пат. 2428231 РФ, МПК А 62 В 7/08. Изолирующий дыхательный аппарат / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2011.
158. Пат. 2428232 РФ, МПК А 62 В 7/08. Изолирующий дыхательный аппарат / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2011.
159. Пат. 2505325 РФ, МПК А 62 В 7/00. Устройство для защиты органов дыхания / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2014.
160. Пат. 2399392 РФ, МПК А 62 В 11/00. Устройство для регенерации воздуха / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2010.

161. Пат. 2401145 РФ, МПК А 62 В 17/04. Устройство для регенерации воздуха / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2010.

162. Пат. 2468842 РФ, МПК А 62 В 11/00. Устройство для регенерации воздуха / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2012.

163. Дворецкий Д. С., Плотников М. Ю. Кинетика взаимодействия диоксида углерода с регенеративным продуктом на матрице РПК-П // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2010. – Т. 16, № 3. – С. 597 – 601.

164. Дворецкий С. И., Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Суворова Ю. А., Плотников М. Ю. Новый подход к регенерации воздуха в герметичных обитаемых объектах // Современные вопросы науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. Специальный выпуск (39). – 2012.

165. Путин С. Б., Гладышев Н. Ф., Симаненков Э. И., Дорохов Р. В., Плотников М. Ю. Разработка блока химической регенерации воздуха // Химическая и биологическая безопасность: сб. науч. трудов: в 2 т. – М.: РХТУ им Д. И. Менделеева, 2011.

166. Гладышев Н. Ф., Симаненков Э. И., Дорохов Р. В., Плотников М. Ю. Блок химической регенерации воздуха // Стратегия развития научно-производственного комплекса Российской Федерации в области разработки и производства систем жизнеобеспечения и защиты человека в условиях химической и биологической опасности: сб. материалов Рос. науч. конф. – Тамбов, 2009. – С. 163 – 165.

167. Гладышев Н. Ф., Симаненков Э. И., Плотников М. Ю. и др. Исследование кинетики поглощения влажного диоксида углерода при работе блока химической регенерации воздуха / Актуальные вопросы теории и практики радиационной, химической и биологической защиты: реф. сб. ХLI науч. конф. – Вольск-18: ФБУ «33 ЦНИИИ МО РФ», 2011. – С. 40.

168. Гладышев Н. Ф., Дорохов Р. В., Симаненков Э. И., Плотников М. Ю. Средства регенерации воздуха нового поколения // Надводное кораблестроение в России, XXI век: состояние, проблемы, перспективы «ВОКОР-2010»: межотраслевая науч.-практ. конф. – СПб., 2010.

169. Гладышев Н. Ф., Симаненков С. И., Дорохов Р. В., Плотников М. Ю. Блок химической регенерации воздуха // Восьмые Петряновские чтения. Современное состояние, перспективы развития процессов фильтрации аэрозолей и электроформования. Разработка

технологий, методы исследования и анализа: материалы конференции. – М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 2011.

170. **Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Ферапонтов Ю. А., Краснянский М. Н., Таров В. П., Галыгин В. Е.** Получение нового поколения регенеративных продуктов на основе надпероксида калия // Системы и технологии жизнеобеспечения, индикации, химической разведки и защиты человека от негативных факторов химической природы: материалы междунар. науч.-практ. конф. – Тамбов, 2013. – С. 141 – 146.

171. **Плотников М. Ю.** Система регенерации воздуха для герметичных обитаемых объектов // Наука и образование для устойчивого развития экономики, природы и общества: сб. докл. междунар. науч.-практ. конф., 6 – 8 июня 2013 г. – Тамбов, 2013. – С. 353 – 357.

172. **Дворецкий С. И., Плотников М. Ю., Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В.** Экспериментальное исследование процесса регенерации воздуха в герметичных обитаемых объектах // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 20, № 2. – 292 – 298.

173. **Рабинович В. А., Хавин З. Я.** Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1977. – С. 69.

174. **Химическая** энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1992. – Т. 3. – С. 491.

175. **Шамб У., Сетгерфилд Ч., Ветворе Р.** Перекись водорода / под ред. А. И. Горбанева – М.: ИЛ, 1958. – 578 с.

176. **Алексеевский Г. В., Гольц Р. К., Мусакин А. А.** Количественный анализ. – М.: Госхимиздат, 1955. – 558 с.

177. **Хедвиг П.** Прикладная квантовая химия. – М.: Мир, 1977. – 595 с.

178. **Семенова Г. В., Гладышев Н. Ф., Сушкова Т. П., Гладышева Т. В.** Формирование слоев супероксида калия разложением дипероксигидрата пероксида калия // Вестник ВГУ. Серия Химия, биология. Фармация. – 2005. – № 1. – С. 73 – 76.

179. **Дорфман Я. Г.** Магнитные свойства и строение вещества. – М.: ГИТЛ, 1955. – 348 с.

180. **Чичерников В. И.** Магнитные измерения. – М.: Изд-во МГУ, 1963. – 285 с.

181. **Физические величины:** справочник / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мелихоева. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1231 с.

182. **Селвуд П.** Магнетохимия. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 457 с.

183. **Гладышев Н. Ф., Т.В. Гладышева, Путин Б. В., Путин С. Б.** Известковые поглотители нового поколения. – М.: Изд. дом «Спектр», 2012. – 136 с.

184. **Химия** и технология перекиси водорода / под ред. Г. А. Серышева. – Л.: Химия, 1984. – 200 с.

185. **Брауэр Г.** Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Мир, 1985. – Т. 3. – 392 с.

186. **ГОСТ Р 52221–2004.** Полотна нетканые.

187. **ГОСТ 29104.14–91.** Ткани технические. Метод определения термостойкости.

188. **Орленко Л. В.** Терминологический словарь одежды. – М.: Легпромбытиздат, 1996. – 344 с.

189. **Перепелкин К. Е.** Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLVI, № 1.

190. **Роговин З. А.** Основы химии и технологии химических волокон. – М., 1964.

191. **Калиновски Е., Урбанчик Г. В.** Химические волокна (исследования и свойства). – М.: Легкая индустрия, 1966.

192. **Вольф Л. А., Меос А. И.** Волокна специального назначения. – М.: Химия, 1971.

193. **Пат. 2429063 РФ, МПК В 01 J 8/10.** Химический реактор для проведения процессов в гетерогенных средах / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2011.

194. **Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Дорохов Р. В., Таров В. П., Бобылева Ю. А.** Влияние материала и объема реактора на стабильность щелочного раствора пероксида водорода в процессе хранения // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2013. – Т. 19, № 2. – С. 383 – 389.

195. **Пат. 2259231 РФ, МПК В 01 J 20/04.** Способ получения регенеративного продукта и поглотителей кислых газов и устройство для его осуществления / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Путин Б. В., Холодидин Н. Ю.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2003.

196. **Пат. 2359750 РФ, МПК В 01 J 20/04.** Устройство для получения регенеративного продукта и поглотителей кислых газов / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2011.

197. **Лебедев П. Д.** Сушка инфракрасными лучами. – М., 1955.

198. **Рашковская Н. Б.** Сушка в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977.
199. **Лыков А. В.** Теория сушки. – М.: Энергия, 1968.
200. **Рогов И. А.** Применение ИК-излучения в отраслях пищевой промышленности. – М., 1971.
201. **Пат. 2293264 РФ, МПК F 26 B 9/06.** Устройство для сушки высоковлажных материалов / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2007.
202. **Кельцев Н. В.** Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976.
203. **Тимофеев Д. П.** Кинетика адсорбции. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 252 с.
204. **Романков П. Г., Лепилин В. Н.** Непрерывная адсорбция паров и газов. – Л.: Химия, 1968. – 228 с.
205. **Leffler A. J.** The inorganic Superoxides // J. Phys. Chem. – 1964. – Vol. 68. – P. 2882.
206. **Пат. 2408829 РФ, МПК F 26 B 9/06.** Устройство для сушки высоковлажных материалов / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2011.
207. **Пат. 2417120 РФ, МПК В 01 J 20/04.** Способ изготовления регенеративного продукта и поглотителей кислых газов / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2011.
208. **Болотов А. В., Шепель Г. А.** Электротехнологические установки. – М.: Высшая школа, 1988. – 336 с.
209. **Евтюкова Е. П.** Электротехнологические промышленные установки. – М.: Энергоиздат, 1982.
210. **Электрические печи** сопротивления и дуговые печи / под ред. М. Б. Гутмана. – М.: Энергоатомиздат, 1983.
211. **Вагин Г. Я.** Электротехнологические промышленные установки. – Горький: Изд-во ЧГУ, 1981.
212. **Романовский С. Г.** Процессы термической обработки и сушки в электромагнитных установках. – Минск: Наука и техника, 1969.
213. **Княжевская Г. С., Фирсова М. Г., Килькеев Р. Ш.** Высокочастотный нагрев диэлектрических материалов. – Л.: Машиностроение, 1989. – 65 с.
214. **Глуханов Н. П.** Физические основы высокочастотного нагрева. – Л.: Машиностроение, 1979. – 64 с.
215. **Горяев А. А.** Вакуумно-диэлектрические сушильные камеры. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 104 с.

216. **Лебедев П. Д.** Расчет и проектирование сушильных установок. – М.–Л.: Госэнергоиздат, 1963.

217. **Карелин А. И., Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В.** Данные спектроскопии КР о фазовом переходе CO_2 в смеси с КОН на матрице из стекловолокна // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 29, № 4. – С. 517 – 525.

218. **Мельников А. Х., Фирсова Т. П., Молодина А. Н.** Получение чистых препаратов пероксодикарбоната калия и изучение некоторых его свойств // Журнал неорганической химии. – 1962. – Т. 7, № 6. – С. 1237.

219. **Мельников А. Х., Фирсова Т. П.** Взаимодействие паробразной перекиси водорода с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов // Журнал неорганической химии. – 1963. – Т. 8, вып. 3. – С. 560.

220. **Мельников А. Х., Фирсова Т. П., Молодкина А. М.** Исследование взаимодействия надперекисей калия и натрия с водяным паром и углекислым газом и синтез пероксокарбонатов // Химия перекисных соединений. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – С. 128 – 139.

221. **Аксель-Рубинштейн В. З.** Санитарная химия атмосферы гермообъектов. – СПб., 2010. – 354 с.

222. **Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Дорохов Р. В., Путин С. Б., Холодилин Н. Ю.** Новый подход к конструированию средств индивидуальной защиты органов дыхания // Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты: материалы VIII Междунар. конф. – Хотьково, 2005. – С. 86–87.

223. **Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Дворецкий С. И., Холодилин Н. Ю.** Конструктивная разработка устройства дополнительной подачи кислорода в самоспасатель // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2006. – Т. 12, № 3а. – С. 727 – 730.

224. **Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Дворецкий С. И., Таров В. П., Холодилин Н. Ю.** Моделирование кинетики процесса взаимодействия регенеративного продукта на матрице с диоксидом углерода // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2008. – Т. 14, № 3. – С. 495 – 502.

225. **Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Дворецкий С. И., Б. В. Путин, Э. И. Симаненков, Дорохов Р. В.** Кинетика взаимодействия диоксида углерода с надпероксидом калия // Химическая физика. – 2007. – Т. 26, № 10. – С. 67 – 69.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ НАДПЕРОКСИДОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ.....	6
2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ИСХОДНОГО РАСТВОРА И РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА НА МАТРИЦЕ.....	19
2.1. Химические методы анализа	19
2.2. Физико-химические методы анализа	20
3. СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО KO_2 НА СТЕКЛО-ВОЛОКНИСТОЙ МАТРИЦЕ	25
3.1. Выбор матрицы из класса стекловолокнистых материалов	26
3.2. Получение и свойства щелочного раствора пероксида водорода.....	36
3.3. Нанесение раствора на стекловолокнистую матрицу.....	45
3.4. Разработка промышленных способов синтеза KO_2 на матрице	49
3.4.1. Синтез в вакууме с ИК-нагревом.....	52
3.4.2. Синтез при атмосферном давлении.....	65
3.4.2.1. Синтез в потоке нагретого осушенного и декарбонизованного воздуха.....	65
3.4.2.2. Нагрев сопротивлением.....	70
3.4.2.3. Синтез в СВЧ-поле.....	72
3.4.3. Механизм образования KO_2 в слое матрицы при различных способах термообработки	76
3.5. Физико-химические свойства нанокристаллического регенеративного продукта. Применение	81
3.5.1. Хемосорбционные свойства регенеративного продукта при испытаниях в статических условиях в герметично замкнутом объеме.....	88
3.5.2. Применение пластин регенеративного продукта	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	103

Научное издание

**ГЛАДЫШЕВА Тамара Викторовна,
ГЛАДЫШЕВ Николай Федорович,
ДВОРЕЦКИЙ Станислав Иванович**

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ РЕГЕНЕРАТИВНЫЙ ПРОДУКТ

СИНТЕЗ • СВОЙСТВА • ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор Т. М. Глинка
Инженер по компьютерному макетированию И. В. Евсева

Сдано в набор 07.10.2014.

Подписано в печать 01.12.2014. Формат 60×84/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 6,97. Уч.-изд. л. 6,8. Тираж 400 экз. Заказ № 547

ISBN 978-5-4442-0081-0



9 785444 200810

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

Подготовлено к печати и отпечатано в Издательско-
полиграфическом центре ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14

По вопросам приобретения книги обращаться
по телефону 8(4752)63-81-08