

**Т. В. Гладышева, Н. Ф. Гладышев,
С. И. Дворецкий, Ю. А. Суворова**

ИЗВЕСТКОВЫЕ ХЕМОСОРБЕНТЫ

ПОЛУЧЕНИЕ • СВОЙСТВА • ПРИМЕНЕНИЕ



**Москва
Издательский дом «Спектр»
2015**

**Т. В. Гладышева, Н. Ф. Гладышев,
С. И. Дворецкий, Ю. А. Суворова**

ИЗВЕСТКОВЫЕ ХЕМОСОРБЕНТЫ

ПОЛУЧЕНИЕ • СВОЙСТВА • ПРИМЕНЕНИЕ



Москва, 2015

УДК 661.183÷66.074.7
ББК Л113.23-1
DOI 10.14489/4442-0109-1
Г52

Рецензенты:

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

Доктор технических наук, профессор
Санкт-Петербургского государственного технологического
университета растительных полимеров
В. К. Дубовый

**Гладышева Т. В., Гладышев Н. Ф., Дворецкий С. И.,
Суворова Ю. А.**

Г52 Известковые хемосорбенты. Получение. Свойства. Применение. – М.: Издательский дом «Спектр», 2015. – 184 с. – 400 экз.
ISBN 978-5-4442-0109-1

Изложены способы получения, свойства и применение известных и вновь разработанных известковых хемосорбентов CO₂ в форме листа и волокнистых материалов с полимерным связующим.

Обоснованы основные критерии совершенствования хемосорбентов с целью улучшения эксплуатационных показателей их качества: повышение эффективности работы химического поглотителя, улучшение защитных, эксплуатационных и эргономических характеристик средств химической регенерации воздуха.

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

УДК 661.183÷66.074.7
ББК Л113.23-1
DOI 10.14489/4442-0109-1

ISBN 978-5-4442-0109-1

© Гладышева Т. В., Гладышев Н. Ф.,
Дворецкий С. И., Суворова Ю. А., 2015

ВВЕДЕНИЕ

Известковые хемосорбенты, предназначенные для средств защиты органов дыхания человека, известны с 20-х годов прошлого столетия и практически не претерпели изменений по химическому составу, как за рубежом, так и в России. Все марки хемосорбентов (поглотителей) диоксида углерода имеют примерно одинаковый химический состав и выпускаются в виде гранул, таблеток, полусфер, шариков и т.п. с различным фракционным составом размером от 2 до 12 мм. В России производство химического поглотителя известкового марки ХП-И освоено более полувека назад.

Известковые хемосорбенты содержат более 90 % гидроксида кальция, 2...4 % щелочи калия или натрия, отличаются лишь небольшим разнообразием модифицирующих добавок, направленных, главным образом, на повышение сорбционных и прочностных характеристик. Для всех известных на сегодня марок продуктов сорбционная емкость составляет примерно 80...90 дм³/кг, что значительно ниже стехиометрического значения гидроксида кальция – 304 дм³/кг. Введение различных химических веществ в состав хемосорбентов не приводило к существенному увеличению сорбционной емкости.

Одним из подходов к улучшению технических характеристик поглотителей СО₂ в последнее десятилетие является переход от гранул к листовому материалу, благодаря которому появилась возможность изготовления хемосорбента в виде ленты, рулона и других форм. Такой подход позволяет развернуть и увеличить активную поверхность поглотителя СО₂ для эффективного осуществления процесса хемосорбции, снизить массогабаритные характеристики разрабатываемых изделий, в которых они планируются применяться. Листовой сорбирующий материал можно скручивать в рулон или использовать как панель в средствах и системах жизнеобеспечения индивидуального и коллективного типов.

Получение сорбирующего материала в форме листа стало возможным с применением армирующих нетканых материалов (стеклобумага, спанбонд и др.) и полимерных связующих, например, полиэтиленовой смолы или порошка, растворов, суспензий фторполимера, поливинилового спирта и других, что способствовало созданию новых технологий получения хемосорбента от монолитных листов до волокнистого нетканого функционального материала.

В монографии дана оценка современного состояния и перспектив развития химических поглотителей на основе гидроксида кальция в

мировой практике, проведен анализ патентной и научно-технической информации за период с 1942 по 2015 г., относящейся к разработке составов и технологии получения известковых химических поглотителей для очистки от кислых газов, в частности диоксида углерода, в устройствах, обеспечивающих проведение работ по освоению прибрежного шельфа и аварийно-спасательных операций, созданию и обслуживанию подводных объектов, в системах регулирования газовой среды в водолазных барокомплексах при проведении глубоководных погружений, анестезиологии замкнутого цикла и подобных процессах.

В книге особое внимание уделено исследованиям способов получения и физико-химических свойств известкового химического поглотителя в форме листа, что является актуальным в научном и практическом значении за последнее десятилетие. Изложены новые результаты исследований и перспективы дальнейшего развития технологии получения и областей применения новых материалов для очистки газовой среды от избыточного содержания диоксида углерода. В полном объеме представлены результаты исследований, полученные с помощью современных методов физико-химического анализа, известных и вновь разработанных хемосорбентов. Дана сравнительная оценка основных технических характеристик известковых поглотителей в форме листа и серийно выпускаемого отечественной промышленностью гранулированного хемосорбента ХП-И.

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. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ИЗВЕСТКОВОГО ХЕМОСОРБЕНТА

Первое сообщение о хемосорбционных свойствах гидроксида кальция упоминается в работах Вильсона, Лэмба и Чанея в 1919 г. в Journal of Industrial and Engineering Chemistry [1, 2]. Оптимальный состав продукта по Вильсону содержал, в %: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 84; NaOH – 4; H_2O – 12 и использовался совместно с активированным углем в изолирующих противогазах. Для увеличения прочности продукта в поглотитель вводили (без учета воды) около 20 % цемента, а для повышения пористости – примерно 9 % кизельгура. Считалось, что добавление примерно 3 % марганцово-натриевой соли NaMnO_4 расширяет его возможности для очистки воздуха от высокотоксичных и отравляющих газов [2].

В нашей стране на базе этой композиции был разработан ряд химических поглотителей, некоторые из которых (ХП-3 и ХП-4) входили в состав комбинированной шихты противогаза. ХП-3 состоял из 58 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 8 % NaOH , 6 % CuO , 18 % глины и 10 % воды. Оксид меди в ХП-3 вводился для усиления его защитных свойств по синильной кислоте [1].

Отечественный продукт на первом этапе содержал 6...8 % CuO и до 20 % глины. В дальнейшем промышленное освоение получил химический поглотитель известковый ХП-И, в состав которого входит кроме гидроксида кальция 2...4 % натриевой щелочи NaOH и 13...19 % воды.

В системах жизнеобеспечения на стратостатах «СССР-1» (1933 г.) и «Осоавиахим-1» (1934 г.) диоксид углерода удалялся с помощью известкового поглотителя [3, 4].

Хемосорбенты на основе гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ являются одним из первых поглотителей кислых газов, нашедшие применение в средствах защиты органов дыхания, которые на сегодня широко используются в различных областях жизнедеятельности человека, например, в респираторах горноспасателей и пожарных отрядов [5 – 8]. Известковые хемосорбенты используются также для снаряжения ребрисеров для дайвинга и водолазной техники при обслуживании подводных объектов, в системах регулирования газовой среды в водолазных барокомплексах при проведении глубоководных погружений.

Для систем защиты коллективного типа используется, например, патрон РП-100, снаряженный гранулированным ХП-И и предназначенный для разовой эксплуатации при температуре 18...35 °С и отно-

сительной влажности 30...95 %. Включают его при достижении в убежище концентрации диоксида углерода 2 % об. и заменяют при 2,5...3 % CO₂ в окружающей среде [9].

В медицине индивидуальными по применению являются наркозно-дыхательные аппараты (ингаляционная анестезия) и барокамеры (гипербарическая медицина) [10]. В 1914 г. *Jackson D.E.* впервые применил принцип поглощения диоксида углерода в замкнутом контуре для аппаратов ингаляционной анестезии, после чего начались поиски эффективных поглотителей CO₂, которые закончились в то время гранулированной натронной известью, применяемой и до сих пор [11].

Известковый поглотитель используется также для очистки газовых смесей в химии и нефтехимии, в угледобывающей отрасли – для снаряжения шахтных интерферометров [12 – 14].

Созданием поглотителей для изолирующих средств защиты занимаются, в основном, фирмы, являющиеся и разработчиками самих средств защиты: в 40-е годы начаты работы в этом направлении в США фирмами *Mine Safety Appliances Co. (MSA)* [15], *Mallincrodt Chemical Work* [16], в 90-е годы – фирмой *Du Pont de Nemours and Co.* Наиболее интенсивно работы проводились фирмой *Draegerwerk A.G.* (Германия) в 50 – 60-х годах [17 – 21] и в 1990 г. [22 – 24], о чем свидетельствует серия патентов этой фирмы. Далее по активности разработок в этой области с 1985 по 1992 гг. следует отметить Японию [25 – 28].

Этими же фирмами разработан хемосорбент и для ряда других областей использования, в частности аппаратов ингаляции органов дыхания человека, где, в целях пожарной безопасности, в составе продукта отсутствует щелочь, поскольку взаимодействие летучих анестезирующих средств *sevoflurane* с высушенным в процессе эксплуатации адсорбирующим веществом диоксида углерода может сопровождаться экзотермическими реакциями, ведущими к воспламенению в дыхательной системе. Продуктами такой реакции являются, например, оксид углерода CO, *Composition A (haloalkene)*, формальдегид, метанол, метилформиат, диметоксиметан и другие вещества опасные для жизнедеятельности человека. Кроме того, потенциально опасные вещества продуцируются химическими поглотителями, содержащими сильные щелочи, гидроксид калия и натрия, особенно опасен гидроксид калия [29 – 34].

Ведущими странами в области создания известковых хемосорбентов являются Россия, Великобритания, Германия, США. За последнее десятилетие производство гранулированного хемосорбента освоено в Китае.

Ведущими мировыми лидерами являются фирмы *Draegerwerk A.G.* (Германия), *Grace WR and Co.* (США), *Armstrong Medical Ltd.* (Великобритания), *Micropore, Inc.* (США) и др. В России появление новых химических поглотителей связано с деятельностью, прежде всего, *ОАО «Корпорация «Росхимзащита»*.

За рубежом известковый поглотитель производится в виде гранул, полусфер, шариков, таблеток, зерна под различными торговыми марками: *Sodalime, Baralyme, Carbolime, Sodasorb, Spherasorb, Sofnolime, Draegersorb, Intersorb* и многие другие. Постоянно появляются на рынке новые марки, как правило, производные от известных.

Фирмой *Draegerwerk* (Германия) разработаны марки хемосорбентов: *Draegersorb400, Draegersorb500, Draegersorb800, Draegersorb800Plus* и др. Поглотители *Draegersorb400* и *Draegersorb500* предназначены для аппаратов с переснаряжаемыми патронами, в том числе и водолазных. *Draegersorb400* – известковый хемосорбент в форме таблеток специального назначения, предназначен для установок регенерации воздуха в убежищах или подводных лодках. *Draegersorb800* и *DraegerSorb800Plus* применяются, в основном, в анестезиологии.

Sodalime (Airgas/Molecular Products, Великобритания) – известковый поглотитель типа *JERS* и *IR8*.

JERS – гранулы 2...3 мм, минимальная автономия 4 ч для подводных аппаратов, снабженных патронами с массой хемосорбента 2 кг.

IR8 – гранулы 1,8...2,5 мм, сорбционная емкость поглотителя 180...200 дм³/кг.

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

Sodasorb LF – адсорбент, специально разработанный для предотвращения разложения анестезирующих газов в системах закрытого и полузакрытого типа. Это самый эффективный адсорбент CO₂ из серии *Sodasorb* при любых скоростях потока газа, проходящего через него. Продукт серовато-белого цвета имеет следующий фракционный состав: размер гранул менее 4,8 мм – ниже 7 %; менее 85 % – в диапазоне 2,4...3,4 мм; 1,7 мм – менее 1 %. Влажность продукта составляет 12...19 %.

Sodasorb HP 4–8Mesh, Sodasorb HP 6–12Mesh – поглотители, предназначенные для аппаратов, применяемых под водой (ребризеры, субмарины).

Sodasorb HP изготавливается с разным содержанием влаги: низким – 0...7,0 % для адсорбции кислых газов в промышленности и высоким – 14...19 % для использования в дыхательных аппаратах

различного типа, в частности, для подводного плавания в аквалангах, гипербарических камерах и др. Для ряда областей поглотитель выпускается различного размера гранул 4...8 мм, 6...12 мм и др.

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

Sofnolime – хемосорбент для применения в медицине, аппаратах подводного плавания и других областях, отвечает качеству Европейского стандарта EN 46001. Гранулы *Sofnolime* имеют размер 2,5...5 мм, *Spherasorb* – 3...4 мм.

При анализе продолжительности эффективной работы в реальных клинических условиях установлено, что в условиях низкочастотной ингаляционной анестезии эффективность адсорбента *Sofnolime*, в среднем, на 24 % выше, чем у адсорбента *Spherasorb*. Однако нельзя однозначно дать ответ на вопрос, сколько часов может работать известковый поглотитель. Срок работы зависит от многих факторов, включая скорость газового потока, уровень метаболизма, конструкции дыхательного контура и т.п. В среднем, 1 кг известкового поглотителя *Sofnolime* работает примерно 24 ч со средним пациентом (200 см³ CO₂/мин, возвратное дыхание примерно 50 %).

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

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

AmsorbPlus (Armstrong Medical Ltd., Северная Ирландия) – поглотитель диоксида углерода нового поколения не содержит щелочей, не разлагает поступающие анестетические газы, следовательно, не угрожает образованию СО, формальдегида или *Compound A* в дыхательной системе, разработан специально для использования в аппаратах для анестезии. Основной компонент – Ca(OH)₂ с небольшими добавками, которые поддерживают скорость и емкость поглощения. Его свойства по поглотительной способности к CO₂, интенсивности и однородности индикатора были улучшены по сравнению с *Amsorb*.

В таблице 1 представлены основные фирмы-производители и марки химпродуктов на основе гидроксида кальция для очистки воздуха от повышенной концентрации CO₂.

1. Основные фирмы-производители и марки химических продуктов

Компания	Страна	Наименование продукта	Состав продукта, %				
			H ₂ O	NaOH	KOH	Ca(OH) ₂	Другие добавки
Armstrong Medical Ltd.	Северная Ирландия	AmsorbPlus	13,0...18,0	0	0	>80	CaCl ₂
Draegerwerk A.G.	Германия	Draegersorb400					
Draegerwerk A.G.	Германия	Draegersorb500	14	~2	~3	80	
Draeger Medical, Inc.	Германия	Draegersorb800	14	~2	0	80	SiO ₂ , Mg(OH) ₂ , Al(OH) ₃
Draeger Medical, Inc.	Германия	Draegersorb800Plus	~16	1...3	нет	75...83	Индикатор ethylviolet
Draeger Medical, Inc.	Германия	DraegersorbFree	14...18	0,5...2	нет	74...82	3...5 CaCl ₂
Airgas/Molecular Products	Великобритания	Sodalime	–	<3,5	2,6	>80	–
Molecular Products	Великобритания	Sofnolime	12...19	<3,5	0	–	–
Flexicare medical Ltd.	Великобритания	Ventisorb	Состав не сообщается				
GE Medical/Molecular		Products Medisorb	16...20	<3,5	0,003	70...80	SiO ₂ , Mg(OH) ₂ , Al(OH) ₃
Akron Healthcare Pvt. Ltd., India Delhi	Индия	Akrosorb	16...19	<3,5	0	70...80	
г. Тамбов; г. Дзержинск, Нижегород. обл.	Россия	ХП-И	16...21	4	0	96	–

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

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

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

Поэтому основным критерием совершенствования химических поглотителей CO_2 на основе гидроксида кальция является улучшение технических характеристик их качества, таких как:

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

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

В рамках высокой конкуренции фирмы-производители постоянно совершенствуют продукт, улучшая его технические характеристики: сорбционную емкость, прочность, дополнительно вводится индикатор отработки, предпринимаются и другие приемы с целью завоевания потребителя на мировом рынке. К примеру, для повышения комфортности применения, удобства переноса за последние 5...7 лет фирма *Micropore, Inc.* (США) активно презентует хемосорбент диоксида углерода *ExtendAir* в форме листового материала, свернутого в рулон и упакованного в виде сменного картриджа для аппаратов дайвинга, ингаляции дыхания человека и других областей. По разработан-

ной *ExtendAir*-технологии изготавливаются картриджи с хемосорбентом на основе гидроксидов кальция и лития. В 2010–2011 гг. зарегистрированы несколько торговых марок картриджей: *The Solid Choice* с хемосорбентом *ExtendAir* предназначен для использования в индивидуальных дыхательных аппаратах для шахтеров, пожарных, дайвинга и др.; *PowerCube* и *EAC* – для систем жизнеобеспечения в замкнутых объемах, убежищах, на подлодках; *Eclipse* – в аппаратах для анестезии [35 – 41].

Для поддержания спроса рядом фирм разработана система различных картриджей и для гранулированных продуктов, например, марки *Le Drum*, *Spherasorb*, *IntersorbPlus*, *LoFloSorb*, *Medisorb* компании GE Healthcare и др. (рис. 1).

Картридж марки *Drum* с предварительно заполненным хемосорбентом (масса продукта 1 кг) является простым в применении. Он разработан компанией *Intersurgical* специально для использования в анестезиологии.

В России параллельно с разработкой технологии изготовления известкового поглотителя в форме листа [14, 42] предпринята попытка получения волокнистого нетканого материала для сорбции CO₂ [14, 43], о чем речь пойдет в следующих главах настоящей книги.



Рис. 1. Картриджи с гранулированным известковым поглотителем для аппаратов анестезии

2. ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ

Основными техническими характеристиками работоспособности химического поглотителя являются: высокая сорбционная емкость (близкая к теоретически возможной), скорость поглощения CO_2 в широком диапазоне температур и давлений, пористость, прочность, низкое сопротивление газовому потоку, повышенная влагоудерживающая способность и другие.

Технология получения известковых хемосорбентов в форме гранул по традиционной технологии (смешение компонентов до пастообразного состояния, формование, сушка, увлажнение) освоена промышленностью более 80 лет назад. Известные на сегодня другие приемы получения гранулированного продукта (прессование порошков, синтез из раствора и др.) не нашли практического применения.

В настоящей главе на примере отечественного продукта ХП-И прослежена вся технологическая цепочка от переработки природного сырья до готового продукта. Особое внимание обращено на факторы, влияющие на качество целевого известкового хемосорбента CO_2 .

2.1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Известны следующие технологические способы изготовления известковых поглотителей, которые можно объединить в шесть основных групп:

1) традиционная технология, включающая получение гидроксида кальция гашением оксида или использование порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, смешение последнего с различными добавками, приготовление пасты, формование в виде гранул, таблеток и др., сушка, увлажнение водой или солевым раствором;

2) прессование сухих порошков механических смесей;

3) синтез химического поглотителя из растворов;

4) нанесение поглотителя на матрицу;

5) введение органического связующего;

6) формование композиции в виде листового, волокнистого материала.

Традиционный способ формования гранул включает несколько стадий:

– приготовление пасты из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и воды;

– внесение добавок;

– формование пасты;

– сушка;

– дробление, получение гранул;

- отделение гранул на сите (рассев);
- увлажнение гранул.

Поглотитель может быть получен также в форме полусфер, таблеток или дробленых зерен.

В некоторых процессах стадия гашения извести исключена за счет использования готового порошка гидроксида кальция, либо гашение осуществляют не водой, а щелочным раствором. Например, фирмой Draegerwerk A.G. (Германия) разработан способ получения химического поглотителя, в котором известь гасят разбавленным щелочным раствором (содержание щелочи в готовом продукте 2 %) двух-трехкратным избытком воды, тщательно перемешивают в тестомесильной машине до получения однородной массы, после чего формуют в гранулы диаметром 2...3 мм, сушат в вакууме при температуре 50...70 °С, затем их орошают водой до содержания влаги 18 % [23, 44].

По способу [45] обожженную известь гасят водным раствором модифицирующего агента из ряда: хлорид аммония, уксусная кислота, нашатырный спирт, хлорид кальция. Обработанную массу перемешивают до получения однородного пастообразного состояния, гранулируют, сушат сухим паром и пропитывают водным раствором полиакриламида, а по способу [46] в процессе получения хемосорбента исключена стадия сушки, при этом к гидроксиду кальция добавляют 30 % воды, перемешивают и гранулируют смесь. Избыток влаги удаляют, добавляя к гранулам такое же по массе количество порошка оксида кальция CaO. В результате химической реакции между влагой, содержащейся в гранулах, и оксидом кальция смесь становится сухой, ее просеивают и отделяют гранулы. С целью получения продукта стабильного качества, например, в процессе гашения извести воду подают непрерывно, меняя скорость подачи для различных периодов гашения, и вода равномерно распределяется по всей поверхности. Активирующие добавки могут быть введены как в процессе гашения, так и после его завершения. При получении продукта таким способом процент брака не превышает 5 % [46].

Фирмой Draegerwerk A.G. (Германия) разработан способ, повышающий механическую прочность продукта, в котором гашение, пресование и сушка осуществляются непрерывно с получением хемосорбента в виде полусфер диаметром 4 мм [18, 47]. Полусферические гранулы получаются менее хрупкие, чем цилиндрические, практически не разрушаются во время использования. Технологическая схема представлена на рис. 2.

Процесс осуществляется следующим образом. Тонко размолотую известь 1 и воду постоянно подают в дозатор 2, транспортируют в зону гашения 3 и зону перемешивания через отверстия 4 и 5, одновременно

и непрерывно дозируют воду и добавляют в секцию 3, затем при помощи винта подают в секцию 6, где компоненты смешиваются. Температуру в зоне реакции поддерживают не ниже 60 °С и не выше 80 °С при помощи устройств 7 и 8. В процессе смешения измеряют электропроводность смеси через отвод 9. Дополнительные компоненты вводят в состав (секция 6) через отверстие 10. Контроль процесса смешивания осуществляют через отвод 11.

Образующуюся тестообразную массу с помощью специального приспособления 12 втирают в углубления вращающейся конвейерной ленты 13, которая непрерывно проходит через зону сушки 16. Сухой продукт в виде полусфер 17 удаляется с конвейерной ленты 13 и генератором 18, смежным с поясом 14, подается в контейнер 19. Конвейерная лента 13 после выгрузки продукта очищается щеткой 20. Поглотитель в форме полусфер имеет, по данным авторов изобретения [47], высокую прочность и пористость, его сорбционная емкость повышается на 30 % при увеличении выхода готового продукта и снижении трудозатрат.

По данным фирмы Draegerwerk (Германия) в полусферической форме гранул DraegerSorb800Plus не происходит образование каналов, газ распределяется равномерно по всему объему адсорбера, обеспечивая более эффективное поглощение углекислоты и полное использование хемосорбента, благодаря чему поглощательная способность продукта значительно выше Draegersorb800.

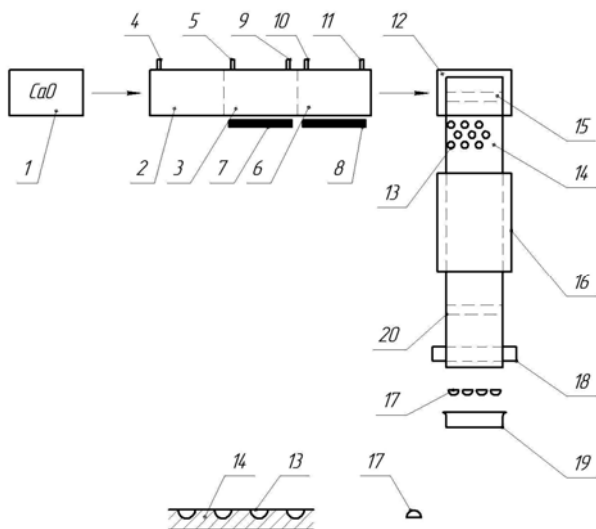


Рис. 2. Технологическая схема получения хемосорбента в виде полусфер

Полусферические гранулы Draegersorb800Plus отличаются повышенной прочностью и устойчивостью к механическим воздействиям, что препятствует их разрушению и образованию пыли. Наличие в композиции цветного индикатора, меняющего окраску в зависимости от рН среды, дает возможность визуально оценить степень истощения хемосорбента. Изменение окраски гранулированного продукта с белой на фиолетовую сигнализирует о необходимости замены адсорбента. Хемосорбент марки Draegersorb800Plus содержит: 81 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 3 % NaOH ; 16 % H_2O , цветной индикатор.

В другом способе измельченный CaO гидратируют и добавляют гидроксид натрия NaOH [48]. Полученную массу подсушивают до влажности ниже 40 % и пластифицируют при 30 °С, после чего выдерживают более 10 ч при комнатной температуре. Формуют гранулы при минимальном сжатии 1500 кПа и температуре 50 °С, затем сушат до влажности примерно 2 % и вновь увлажняют водой до 10...20 %. Перед формированием гранул к массе добавляют 10 % измельченного CaO или к гидроксиду (оксиду) кальция, в процессе его приготовления, добавляют гидроксид (оксид) магния.

Известковый поглотитель для анестезии марки Amsorb содержит гидроксид кальция как основной компонент, небольшое количество гидроксида натрия и/или калия, воду и алюмосиликат натрия (цеолит), индикатор в количестве 0,01...0,1 % [49]. Смешивают требуемые количества гидроксида кальция, алюмосиликата натрия и индикатора (все компоненты в форме порошка) до образования гомогенной порошкообразной массы. Готовят щелочной раствор путем растворения необходимого количества NaOH и/или KOH в воде. Щелочной раствор добавляют к порошкообразной массе до образования пасты. Пасту выдерживают в течение 20...60 мин для образования необходимой консистенции, после чего осуществляют формирование пасты на специальном оборудовании для получения сферических гранул размером от 3 до 4,5 мм (рис. 3). Гранулы подвергают сушке в две стадии: при температуре 100 и 140 °С. Конечный продукт содержит менее 1 % воды. Для повышения химической активности влажность конечного продукта доводят до 13...19 %.

Введение в состав поглотителя 38...42 % гидроксида лития, по мнению авторов [50], приводит к увеличению его динамической активности до 600 г/кг. Адсорбент CO_2 содержит 75...85 % гидроксида металла IA, IIA группы или их смеси, 15...20 % воды и 3...5 % добавки (KOH , NaOH , CaCl_2 или их смеси). При получении адсорбента к гидроксиду кальция, взятому в количестве 75...85 %, прибавляют 60...70 % воды, тщательно перемешивают до получения однородной пасты, формуют экструзией и сушат до полного удаления воды при

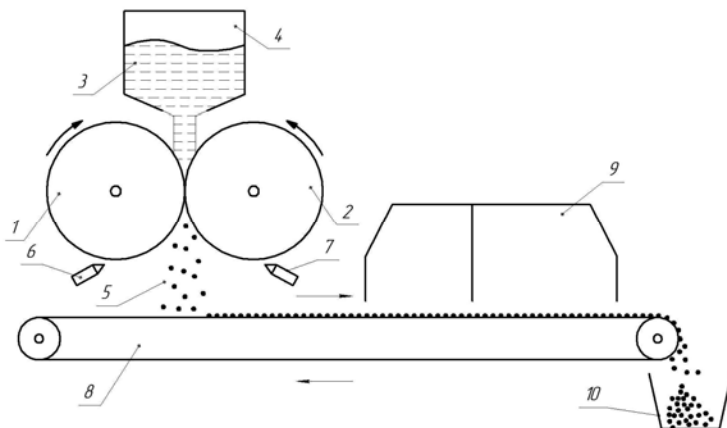


Рис. 3. Устройство для получения сферических гранул хемосорбента:

- 1, 2 – вальцы, профилированные полусферическими раковинами;
 3 – паста; 4 – загрузочная воронка; 5 – сферические гранулы;
 6, 7 – ножи; 8 – конвейерная лента; 9 – печь; 10 – емкость

140 °С в течение 12 ч, размалывают, рассеивают, получают гранулы диаметром 2,4...4 мм и распыляют на гранулы раствор, содержащий 15...20 % воды, 2...3 % гидроксида натрия, 1...2 % гидроксида калия, 0,1...1 % хлорида кальция.

После ровного покрытия гранул раствором их выдерживают в герметично закрытом аппарате при 4...20 °С в течение 2 суток и получают адсорбент, содержащий 16,7 % воды, 2,7 % гидроксида натрия, 1,4 % гидроксида калия, 0,1 % хлорида кальция и гидроксида кальция 79,1 %.

В состав поглотителя дополнительно входят соли (хлориды или нитраты) и/или оксиды тяжелых металлов, в качестве которых могут быть использованы медь, цинк, железо, марганец, либо в шихту вводят до 1 % оксида кремния и небольшое количество других примесей [20, 22]. При изготовлении адсорбента все компоненты перемешивают до образования пасты, формируют гранулы диаметром 4...5 мм, далее их сушат до содержания остаточной влаги 16 %.

Имеются единичные сведения о получении хемосорбента **методом прессования порошков** [51]. Фирма Wako Pure Chemical Industries Ltd. в 1991 г. получила поглотитель в форме таблеток, цилиндров, дисков и т.п. (рис. 4) при давлении прессования 200...1300 кг/см².

Дальнейшего развития этот способ не получил, возможно потому, что сухие смеси с Ca(OH)₂ очень плохо формируются, требуется большое давление прессования, высока адгезия порошка гашеной извести

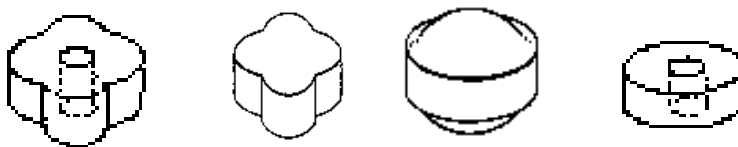


Рис. 4. Формы таблеток хемосорбента

к металлу, вследствие чего происходит налипание химического вещества на стенки пресс-формы. Способ трудоемкий с невысоким выходом готовой продукции.

Известковый хемосорбент диоксида углерода успешно может быть получен из **растворов**. Процесс включает несколько стадий: приготовление водной суспензии гидроксида кальция и геля неорганического материала путем осаждения гидроксида кальция из водного раствора соли кальция (хлорида или нитрата) добавлением водного раствора гидроксида щелочного металла (натрия или калия). Осаждение осуществляют в присутствии неорганического геля, в частности, раствора силиката натрия. Гидроксид кальция отделяют от суспензии, например, фильтрованием, центрифугированием или декантацией. Полученный твердый гидроксид кальция промывают водой и подвергают автоклавной обработке при температуре 40...200 °С и давлении выше атмосферного, после чего доводят содержание влаги в конечном продукте до примерно 21 %. Далее продукт формируется в гранулы или таблетки обычным способом [24, 34]. Такой способ позволяет регулировать технические характеристики хемосорбента за счет изменения условий проведения синтеза, в частности, концентрации исходных компонентов, температуры раствора при осаждении гидроксида кальция и др.

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

2.2. МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ

Улучшения технических показателей стремились добиться путем введения в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ различных химических веществ: влагоудерживающих (гексагидраты хлорида кальция или магния, октагидрат гидроксида бария или стронция, органические вещества, например, глицерол и др.), прочностных – соли карбоксиметилцеллюлозы, гекса-

тафосфат натрия, гексаметафосфат калия, ортофосфат натрия, ортофосфат калия, перманганат щелочного металла, хромовая, ванадиевая кислоты, наноразмерные частицы фуллеренов и многие другие [23, 24 – 28].

Согласно литературным источникам, введением различных добавок в состав хемосорбента можно добиться значительного улучшения его основных характеристик: динамической активности, пористости, механической прочности и др. Высказываются предположения о различном влиянии компонентов на характер взаимодействия CO_2 с гидроксидом кальция за счет изменения внешней диффузии, процессов, протекающих в жидкой пленке на поверхности хемосорбента, внутренней диффузии в порах.

В статье [52] авторы рассматривают три основных направления увеличения эффективности поглотителя: повышение коэффициента диффузии вещества в водной пленке за счет снижения ее вязкости, увеличение количества ионов кальция в жидкой пленке, изменение стехиометрического соотношения карбонат- и кальций-ионов в конечном продукте процесса хемосорбции.

Первые два направления должны положительно повлиять на скорость процесса, а третье – на увеличение стехиометрической емкости известкового поглотителя [52]. Экспериментальным путем показано, что введение таких добавок, как гидроксиды (калия, натрия) и хлориды (натрия, калия и кальция) в количестве не более 4 % оказывает различное влияние на сорбционные свойства продукта. В зависимости от pH насыщенного раствора гидроксида кальция ионы кальция находятся в различной форме: до $\text{pH} = 12,45$ – Ca^{2+} , при $\text{pH} > 12,5$ образуются ионы $\text{Ca}(\text{OH})^+$, т.е. при модифицировании хлоридом натрия вероятнее всего образование карбоната кальция CaCO_3 , а добавление щелочи приводит к образованию основных солей общей формулы $(\text{CaOH})_m \cdot (\text{CO}_3)_m \cdot (\text{CaOH})_n \cdot (\text{CO}_3)_m$ или $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Как следствие, первый вариант осуществления процесса и тип образующейся соли приводят к более высокой стехиометрической емкости продукта и, соответственно, к увеличению защитной мощности поглотителя [52]. Например, введение в состав добавок (буферных растворов, органических кислот, их солей, а также некоторых других веществ), влияющих на pH поверхностного раствора хемпоглотителя (табл. 2), способствует переводу механизма поглощения CO_2 на гидрокарбонатный маршрут [53 – 60].

Отмечено, что максимальное повышение активности модифицированного хемосорбента соответствует величине pH используемых растворов в интервале 7...10 и это полностью согласуется с теми значениями pH, при которых образуется максимальное количество гидро-

2. Мольные доли карбонат- и гидрокарбонат-анионов при различных значениях рН

Анион	Мольная доля при рН													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CO_3^{2-}	10^{-15}	10^{-13}	10^{-11}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-3}	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,13	0,60	0,94	0,99	0,99
HCO_3^-	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,12	0,59	0,93	0,99	0,98	0,87	0,4	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}

карбонат-ионов. Применение модификаторов позволяет получить, по мнению авторов [58], почти двукратное увеличение времени защитного действия поглотителя в составе средств индивидуальной защиты органов дыхания пользователя, при этом наблюдается снижение температуры газовой среды на входе до 10 %.

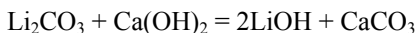
В некоторых способах для повышения прочности и влагоудерживающей способности к гидроксиду (оксиду) кальция, наряду с гидроксидами натрия или калия, добавляют около 1 % растворимых солей магния (хлорид или сульфат) или 0,1...10 % цеолита – кремнекислый алюминат натрия [18], либо октагидрат гидроксида бария (или другие щелочноземельные гидраты) в количестве 18,5...27,5 % [19]. Для этих же целей, например, вводят хлорид кальция и/или магния 0,1...5 %, отверждающий агент (алюмосиликат) 0,1...5 % [20]. В работах [52, 61, 62] рассматриваются свойства поглотителя, в состав которого входят: 70...80 % гидроксида кальция, 5...10 % хлорида кальция, 16...20 % воды.

Хлориды металлов являются хорошей гигроскопичной добавкой, как правило, большинство хлоридов образуют кристаллогидраты солей, благодаря чему вода длительно задерживается в поглотителе, участвует и играет решающую роль в обменных процессах гидроксид-карбонат-ион, так как процесс поглощения CO_2 щелочным химическим поглотителем реализуется через стадию трансформации диоксида углерода в карбонат-ион в пленке щелочного водного раствора на поверхности химического поглотителя [1, 63].

Для повышения прочности к истиранию в состав адсорбента вводят гидроксид щелочного металла (лития, калия, натрия) [17, 21].

В статье [64] сообщается, что на прочность хемосорбента оказывает влияние количество LiOH , внесенного в гидроксид кальция, поскольку в процессе карбонизации эти вещества претерпевают различ-

ные объемные изменения. Так, плотность $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составляет $2,24 \text{ г/см}^3$, CaCO_3 (кальцит) – $2,74 \text{ г/см}^3$, CaCO_3 (арагонит) – $2,83 \text{ г/см}^3$. Изменение объема при карбонизации составляет 22...26 %. В случае с гидроксидом лития: плотность LiOH – $1,46 \text{ г/см}^3$, Li_2CO_3 – $2,11 \text{ г/см}^3$ и изменение объема – 45 %, поэтому введение LiOH в состав известкового поглотителя приводит к более значительному снижению прочности продукта карбонизации. К тому же, конечным продуктом будет карбонат кальция согласно реакции



и разность в плотности исходных и конечных продуктов будет еще более значительной. Если в случае перехода гидроксида в карбонат кальция сохраняется гексагональная кристаллическая решетка, то кристаллы LiOH с тетрагональной решеткой преобразуются в среде CO_2 в карбонат лития, относящийся к моноклинной сингонии. Такой фазовый переход ведет к нарушению строения материала и, как следствие, к его разрушению.

В некоторых источниках указывается о способе импрегнирования формованного продукта водным раствором хлорида кальция, хлорида натрия и индикатором отработки [65] или, например, в патентах [66, 67] известь с влажностью 5...19 % смешивают с 0,8...1,5 % низкомолекулярной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы или с 1,5...3 % высокомолекулярной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с последующей выдержкой до затвердевания массы и дроблением. Кроме того, для снижения пыления гранул рассматривалась возможность использования растворов поверхностно-активных веществ, органических полимеров, солей хлорида лития и бромиды лития, однако, эти компоненты в то же время отрицательно влияют на хемосорбционные свойства поглотителя. Для сохранения прочностных характеристик содержание влаги в поглотителе не должно превышать 20 %, поскольку карбоксиметилцеллюлоза подвержена гидратации.

Высокая прочность гранул достигается также путем смешения адсорбента на основе оксидов или гидроксидов металлов, например натрия, лития, кальция, бария, с мелкодисперсными неорганическими негигроскопическими частицами, например, диоксида титана, оксидов цинка, никеля, олова, марганца, кобальта, свинца, железа, хрома, предпочтительно, оксидов титана и цинка [68]. По способу [30] перед формованием в пасту вводят соль щелочного металла, в качестве которой могут быть использованы: гексаметафосфат натрия (калия), ортофосфат натрия (калия), перманганат щелочного металла, а также хромовая и ванадиевая кислоты.

Известны приемы повышения механической прочности поглотителя путем дополнительной обработки гранул поглотителя водяным

паром под давлением, обработкой формованного гидроксида кальция водным раствором карбоната щелочного металла. На стадии формования или после сушки в адсорбент вводят модифицирующий агент, в качестве которого используют 3...10 % карбоната калия [69].

Известковый хемосорбент диоксида углерода для анестезиологии в качестве влагоудерживающей добавки содержит, например, гексагидраты хлорида кальция или магния, органические вещества, в частности глицерол, в качестве связующего используют, преимущественно, полугидрат сульфата кальция. Кроме того, адсорбент содержит компонент, выделяющий водород (порошок металлического алюминия) для создания пористости формованного материала [11, 70]. В состав поглотителя может быть введена модифицирующая добавка – хлорид лития, которая также способствует сохранению влажности поглотителя. Состав поглотителя, %: гидроксид кальция – 78,0...83,0; гидроксид натрия – 0,1...3,7; хлорид лития – 0,1...3,7; вода 13,2...18,2 [34, 71].

Например, фирмой Draegerwerk A.G. (Германия) помимо гашения извести разбавленным щелочным раствором (содержание щелочи в готовом продукте 2 %) предлагают вносить в пасту сульфаты, хлориды и другие соли [44].

В анестезиологии используется хемосорбент в форме таблеток или гранул, содержащий безводный гидроксид лития и/или безводный пероксид лития, гидроксид щелочноземельного металла, в частности, гидроксид кальция и/или инертное вспомогательное вещество, например, силикагель [72].

Для определения отработки известкового поглотителя в процессе эксплуатации в его состав вводят индикаторы 0,01...0,1 %, изменяющие свою окраску в зависимости от pH среды [16, 18, 73]. В качестве индикаторов могут быть использованы титановый желтый, анилиновый красный или синь Пуарье. С целью повышения точности индикации, в патенте [73] предложено использовать в качестве индикатора метил-фиолетовый. Он изменяет цвет хемосорбента от серо-белого до фиолетового. Причем для усиления интенсивности цвета готовят отдельно смесь безводного красителя с оксидом кальция в массовом отношении 1:100, а затем эту смесь вводят в сырую массу натронной извести при одновременном добавлении 1 % органического коллоида (крахмал, желатин, ацетилцеллюлоза), который играет существенную роль в усилении интенсивности цвета.

Согласно патенту [74], для повышения динамической активности готовят продукт следующего состава: гидроксид кальция 83...99 %, вода – 5...25 %, реологический модификатор (фосфорная кислота и ее соли) – 0,05...5,0 %, гидроксиды калия и/или натрия – 0,01...6 %, индикатор – 0,01...0,5 %.

3. Влияние модификатора на поглотительную емкость

Модификатор	Прочность, %	Поглотительная емкость, %
Промышленная рецептура	67	16
Органическая кислота	65	29
ПАК-На-60	65	35
Буферная добавка	69	42
Неорганическая соль	71	24

Для очистки воздуха от CO_2 при низких температурах рекомендован состав гранулированного продукта из гашеной извести, гидроксидов и пероксидов щелочных металлов, например пероксидов натрия, кальция и моногидрата гидроксида лития [15, 75]. Такой состав дает возможность получать поглотители для использования при низких и высоких температурах, влажностях и концентрациях диоксида углерода в соответствии с требованиями потенциального потребителя. Влияние различных модифицирующих добавок на прочность и поглотительную емкость известкового хемосорбента представлено в табл. 3.

Выпускаемый отечественной промышленностью гранулированный ХП-И, содержащий около 4 % гидроксида натрия, резко снижает свою активность при температурах ниже 0 °С, и при более низких температурах реакция взаимодействия с CO_2 не протекает вследствие вымораживания свободной воды. Этот недостаток относится и к ряду других составов известных зарубежных марок хемосорбентов, содержащих гидроксид натрия.

Бинарная система $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ образует кристаллогидраты при более низких температурах, чем система $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и, следовательно, KOH будет обеспечивать протекание реакции карбонизации при более низких температурах вплоть до -40 °С по сравнению с гидроксидом натрия [76]. При температурах около или ниже 0 °С вязкость водного раствора натриевой щелочи значительно выше, чем калиевой.

В 2008 г. освоено серийное производство известкового поглотителя марки ХПИ-К, разработанного в ОАО «Корпорация «Росхимзащита». В качестве добавки вместо гидроксида натрия использован гидроксид калия. Этот поглотитель обеспечивает более эффективное поглощение диоксида углерода по сравнению с ХП-И, в том числе, при отрицательных температурах [77].

Постоянно ведется поиск нового класса модифицирующих добавок, способных существенно повысить сорбционную активность из-

весткового хемосорбента. В работах [78 – 91] представлены исследования по возможности применения для этих целей фуллеренов, которые характеризуются уникальным строением и свойствами.

Фуллерены – молекулярные соединения, принадлежащие к классу аллотропных форм углерода и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из четного числа трехкоординированных атомов углерода [92, 93]. В 1985 году коллективу ученых: Г. Крото (Англия, Сассекский университет), Хит, О'Брайен, Р. Ф. Керл и Р. Смолли (США, Университет Райса) удалось обнаружить молекулу фуллерена при исследовании масс-спектров паров графита после лазерного облучения твердого образца. Первый способ получения и выделения твердого кристаллического фуллерена был предложен в 1990 г. В. Кречмером и Д. Хафманом с коллегами в институте ядерной физики в г. Гейдельберге (Германия). Поисками областей применения этих материалов занимаются ученые всего мира, поскольку эти вещества способны придавать новые свойства материалам при незначительной добавке. Они представляют большой интерес и в сорбционной технике, например авторами работ [81, 86, 90] показано, что активированные угли и силикагели [84], модифицированные микроколичествами фуллеренов (20...40 мкг/г), характеризуются более высокими сорбционными свойствами при очистке воды от органических соединений, остаточного содержания соединений хлора (используемых для обеззараживания) и катионов металлов. На примере силикагелей было показано, что их высокие сорбционные свойства формируются как при нанесении фуллеренов на поверхность адсорбентов, так и при введении в объем материалов, меняя особенности электронного строения последних [84].

Интересные новые данные получены авторами статьи [90] в 2011 г. по модифицированию известкового поглотителя фуллеренами. Введение микроколичеств последних в состав химического известкового поглотителя при его получении позволяет повысить время защитного действия по диоксиду углерода на 42 %, а также степень использования динамической и стехиометрической емкости [91]. При модифицировании хемосорбента фуллеренами установлено увеличение объема пор и удельной поверхности, что приводит к улучшению диффузии в грануле сорбента, кинетических характеристик поглотителя и повышению его защитной мощности. Так, добавка фуллеренов в количестве 0,02 % увеличивает время защитного действия поглотителя на 17 %, в количестве 0,04 % – на 33 %, а 0,06 % – на 42 %, при этом наблюдается увеличение коэффициента диффузии при введении фуллеренов в количестве 0,02 % – на 6 %, а при 0,06 % – на 20 %. Показано также, что фуллерены не являются гигроскопичной добавкой и не удерживают воду, следовательно, проявляют гидрофобные свойства.

Снижение поглотительной способности по парам воды для образца, модифицированного 0,06 % фуллеренов, по сравнению с промышленным отечественным ХП-И составило 26 %.

При исследовании влияния модификатора на пористую структуру хемосорбента было обнаружено, что фуллереновая добавка не приводит к изменению пикнометрической плотности, характеризующей истинную плотность материала. При этом наблюдается значительное снижение кажущейся плотности, характеризующей плотность материала с учетом объема имеющихся пор. Снижение этого показателя для образца с 0,06 % фуллеренов составляет 14 %, при этом суммарный объем пор, определенный как разность обратных значений кажущейся и истинной плотности материала, при добавлении 0,06 % увеличивается на 46 %, что ведет к улучшению диффузионных характеристик процесса поглощения.

Замечено, что при модифицировании фуллеренами пропорционально увеличивается удельная поверхность образцов, из чего можно заключить, что при карбонизации такого образца слой пленки CaCO_3 , образующейся на активной поверхности гранул продукта, будет меньше, поскольку он характеризуется более развитым объемом пор и удельной поверхностью. При этом диффузионные ограничения, обусловленные торможением процесса вследствие диффузии карбоната иона через пленку карбоната, также ниже при участии фуллеренов, что ведет к улучшению кинетических характеристик процесса поглощения и, как следствие, к повышению времени защитного действия сорбента. На основании этого авторы статьи [91] предположили, что именно изменение пористой структуры материала, модифицированного фуллеренами, оказывает решающее воздействие на поглотительные свойства известкового хемосорбента по отношению к CO_2 .

2.3. ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ХЕМОСОРБЕНТ ХП-И (РОССИЯ)

Промышленная технология получения гранулированного химического известкового поглотителя ХП-И была освоена в СССР на заводе «Заря» (г. Дзержинск, Нижегородская обл.) в 40-х годах прошлого столетия, в 80-х годах был разработан ГОСТ 6755–88 «Химический поглотитель известковый ХП-И», по которому оценивается качество выпускаемой продукции и в наши дни на всех заводах-производителях данной продукции в России.

ХП-И содержит не менее 96 % гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 4 % гидроксида натрия NaOH (без учета воды), представляет собой цилиндрические гранулы белого или светло-серого цвета. До настоящего времени химический состав промышленного ХП-И не изменился. Внешний вид хемосорбента представлен на рис. 5.



Рис. 5. Внешний вид известкового поглотителя ХП-И

Согласно требованиям ГОСТ 6755–88 поглотитель ХП-И должен соответствовать следующим физико-химическим показателям:

- время защитного действия до проскоковой объемной доли CO_2 в воздухе на выходе из патрона 0,1 % – не менее 40 мин; до 0,5 % – не менее 120 мин от начала опыта;
- максимальное сопротивление во время определения проскоковой объемной доли CO_2 – не более 147 Па (15 мм вод.ст.);
- максимальная температура воздуха на выходе из патрона во время определения проскоковой объемной доли CO_2 – не более 50 °С;
- массовая доля влаги – 16...21 %;
- массовая доля связанного CO_2 – не более 4 %;
- основная фракция гранул от 2,80 до 5,50 мм – не менее 90 %, допускается наличие гранул размером от 5,5 до 6,5 мм и от 1,0 до 2,8 мм – не более 3...5 %;
- прочность гранул на истирание – не менее 65 %.

Качество готового продукта существенно зависит от состава и технологического процесса переработки исходного сырья.

2.3.1. ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ВЫБОРА И ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ

Исходным сырьем для гранул ХП-И является негашеная известь, получаемая обжигом карбонатных горных пород (известняков, мела), состоящая, в основном, из CaO и MgO [94 – 96].

Карбонат кальция встречается в природе в виде белых минералов арагонита (ромбическая разновидность CaCO_3) и кальцита, кристаллизующегося в гексагональной сингонии, присутствует в известняке, ракушечнике, меле и мраморе. Горные породы на основе CaCO_3 с незначительными примесями покрывают примерно 40 млн. кв. км поверхности Земли. Запасы карбонатного сырья в России имеются под Курском, Орлом, Белгородом, Воронежем, Тулой, Рязанью, Архангельском, С. Петербургом и в некоторых других регионах страны, все они существенно различаются по химическому составу. Высококачественный известняк содержит от 97 до 99 % CaCO_3 .

В природе встречаются крупные чистые и прозрачные куски карбоната кальция, известные как исландский шпат.

В зависимости от содержания в породе MgO различают следующие виды извести: кальциевую (до 5 % MgO), магнезиальную (5...20 %) и доломитовую (20...40 %).

Такая разновидность, как доломит, отличается от других известняков значительным содержанием в породе карбоната магния и представляет собой двойную углекислую соль кальция и магния. Высококачественный доломит содержит 40...43 % $MgCO_3$ и 57...60 % $CaCO_3$. При обжиге доломитовой извести температура должна быть ниже, чем магнезиальной извести, и составляет 750...1000 °С, поскольку доломит разлагается в две стадии. Первая начинается приблизительно при температуре 550 °С для $MgCO_3$ и вторая – при 810 °С для $CaCO_3$.

Классификация переходных пород от чистых известняков до доломитов определяется содержанием в них кальция и доломита (табл. 4) [97].

Помимо представленной квалификации существуют глинистые мергели, сложенные из кальцита, которые содержат 50...75 % мелких частиц силикатных минералов и 25...50 % карбонатов. Породы, содержащие 5...25 % частиц силикатных минералов и 15...90 % карбонатов, называются глинистыми известняками или глинистыми доломитами. Иногда вместо «глинистый известняк» употребляют название «известковый мергель».

Некоторые доломиты содержат значительную примесь гипса и ангидрита. Такие породы называются сульфатно-доломитовыми.

В карбонатной породе присутствуют многочисленные примеси различной природы – органической (остатки ракушечника, известковых водорослей, кораллов и других донных организмов) и неорганической (оксиды металлов, частицы песка, глины и др.).

4. Классификация переходных пород

Название породы	Содержание, %	
	$CaCO_3$	$CaCO_3+MgCO_3$
Известняк	95...100	0...5
Доломитистый известняк	75...95	25...5
Доломитовый известняк	50...75	50...25
Известковый доломит	25...50	75...50
Известковистый доломит	5...25	95...75
Доломит	0,5	100...95

За счет примесей, главным образом, окислов железа, цвет известняков может отличаться от белого или светло-желтого вплоть до темно-серых, красноватых или черных тонов. Схема производства извести представлена на рис. 6.

На первой стадии переработки природных пород производят дробление известняка до фракции крупностью 40...150 мм (рис. 7), классифицируют по размеру и отправляют на обжиг. В зависимости от химического и минералогического состава сырья, плотности, его структуры (зерновой, кристаллической, величины кристаллов), режима и температуры процесса обжига, скорости нагрева и охлаждения может быть получена известь с различными свойствами.

Однако это еще далеко не все показатели, которые оказывают влияние на качество CaO. Необходимо учитывать параметры режима обжига, к примеру, при обжиге важно, чтобы свободный CO₂ удалялся из печи по возможности быстро, так как высокое парциальное давление газа препятствует благоприятному протеканию процессу [97].

Обжиг известняка представляет собой процесс термического разложения карбоната кальция с образованием свободного оксида кальция и газообразного CO₂.

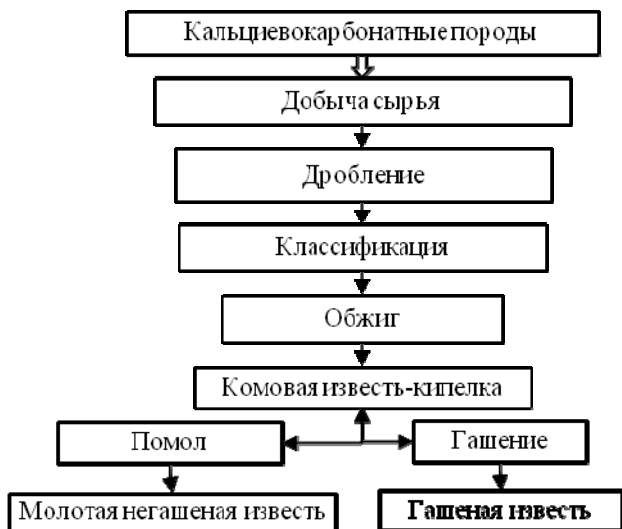


Рис. 6. Технологическая схема производства извести

Реакция обжига обратима и описывается термохимическим уравнением



Из чистого карбоната образуется 56 % оксида и 44 % CO_2 . В промышленных условиях это соотношение меняется, поскольку природные породы известняка содержат значительное количество примесей, а получаемая в производстве известь содержит от 70 до 85 % CaO , при этом объем готового продукта уменьшается примерно на 10 %. Куски комовой извести имеют пористую структуру по всему объему перерабатываемых пород вследствие удаления газообразного диоксида углерода.

Удельный вес кристаллического углекислого кальция (известкового шпата) равен $2,72 \text{ г/см}^3$, а оксида кальция – $2,75 \dots 3,40 \text{ г/см}^3$.

Если представить карбонат кальция в виде сплошного кристалла и взять его весом в 1 кг, то занимаемый им объем составит $0,37 \text{ дм}^3$. Вес извести, получающейся из 1 кг карбоната кальция, будет 0,56 кг. Соответственно этому весу известь должна занять объем, равный $0,20 \dots 0,16 \text{ дм}^3$. В действительности же при разложении CaCO_3 расчетного уменьшения объема не происходит и, хотя известь, получающаяся при обжиге, является пористым продуктом, значительной усадки ее не наблюдается.

Процесс разложения карбоната кальция сопровождается поглощением теплоты, реакция обратима и зависит от температуры и парциального давления CO_2 (рис. 8).

Распад карбоната кальция достигает заметной величины при температуре свыше $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Теоретически нормальной температурой диссоциации считают $900 \text{ }^\circ\text{C}$. В заводских условиях температура обжига известняка зависит от плотности известняка, наличия примесей, типа печи и ряда других факторов и составляет обычно $1100 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Обжиг ведут в известеобжигательных или известковых печах различного типа – шахтных (вертикальные), вращающихся (ротационные), кольцевых и напольных. Особенно распространены шахтные печи, которые, в зависимости от вида применяемого топлива, работают по пересыпному способу с выносными топками и на газе. Вращающиеся печи ограничено применяют в известковой промышленности, но по качеству обжига они превосходят печи шахтные. Напольные и кольцевые печи – низкопроизводительные и расходуют много топлива,



Рис. 7. Внешний вид карбонатной породы

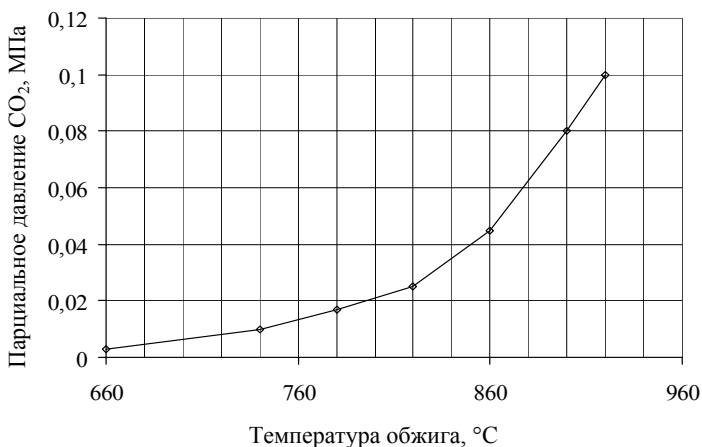


Рис. 8. Влияние температуры обжига известняка на парциальное давление в окружающей среде

поэтому на вновь строящихся заводах печи такой конструкции не применяют [97 – 102].

Используют также установки для обжига извести во взвешенном состоянии, в кипящем слое, на специальных решетках и т.д.

Созданы установки, представляющие собой сочетание шахтной печи (диаметром до 6...8 м) с вращающейся (диаметром около 2,5 м). При этом мелкокусковой фракционированный известняк обжигается на 80 % в шахте с применением кокса и окончательно – во вращающейся печи. Суточная производительность подобной установки достигает 400...500 т при затрате теплоты около 4200 кДж/кг.

Известны печи, в которых производят частичное гашение извести [101]. В этом случае известь охлаждается поступающим снизу воздухом до температуры 40...100 °C в зоне охлаждения и одновременно гасится водяными парами, которыми предварительно насыщается подаваемый воздух. Подача увлажненного воздуха осуществляется за счет разрежения, создаваемого вентилятором, отбирающим отходящие печные газы в верхней части печи.

Выбор типа печи для обжига извести определяется производительностью, физико-механическими свойствами и химическим составом известняка, видом топлива и требуемым качеством извести.

Шахтные печи, вертикально установленные на фундаменте, представляют собой полый цилиндр, имеющий наружный стальной кожух толщиной около 1 см и внутреннюю огнеупорную кладку. Эти печи характеризуются непрерывностью действия, пониженным расхо-

дом топлива и электроэнергии, а также простотой в эксплуатации. Строительство их требует относительно небольших капиталовложений. Существуют два главных типа вертикальных шахтных печей: одна шахта противостоит потоку, нагреваемому обжиговую печь и шахта с параллельными потоками, нагревающими обжиговую печь. Такая технология позволяет производить известь с остаточным CO_2 до 0,5 %.

В зависимости от вида применяемого топлива и способа его сжигания различают шахтные печи, работающие за счет сжигания короткопламенного топлива, вводимого в шахту вместе с сырьем, и одновременно длиннопламенного топлива, сжигаемого в выносных топках. Поскольку известняк и кусковое топливо при этом загружают в шахту перемежающимися слоями, то иногда такой способ обжига называют пересыпным, а сами печи – пересыпными. Высота шахтной печи достигает 20 м. Внешний вид и схематичное изображение шахтной печи представлены на рис. 9.

Обжиг может производиться на любом твердом, жидком, газовом топливе, натуральном или искусственном.

По характеру процессов, протекающих в шахтной печи, различают три зоны по высоте: подогрева, обжига и охлаждения (рис. 9, б).

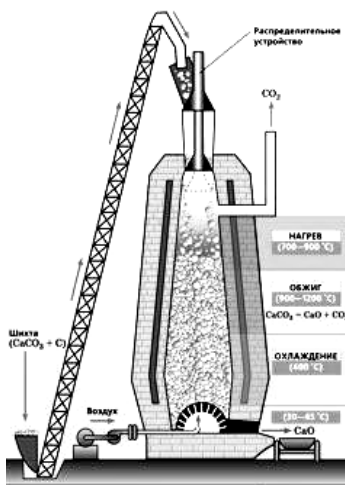
Шахтная печь состоит из шахты, загрузочного и выгрузочного устройства, воздухоподводящей и газоотводящей аппаратуры. Известняк в шахтную печь загружают периодически или непрерывно сверху. Материал по мере выгрузки извести опускается вниз и навстречу обжигаемому материалу просачиваются горячие дымовые газы. В зоне подогрева в верхней части печи с температурой печного пространства не выше 900 °С известняк подсушивается, подогревается и в нем выгорают органические примеси.

В средней части печи – зоне обжига, где температура достигает 900...1200 °С, происходит разложение CaCO_3 и выделение CO_2 . В нижней части печи (зоне охлаждения) известь охлаждается от 900 до 50...100 °С поступающим снизу воздухом, который далее поднимается в зону обжига.

Противоточное движение обжигаемого материала и горячих газов в шахтной печи позволяет хорошо использовать теплоту отходящих газов на подогрев сырья, а теплоту обожженного материала – на подогрев воздуха, идущего в зону обжига. Поэтому для шахтных печей характерен низкий расход топлива. Расход условного топлива в этих печах составляет примерно 13...16 % массы обожженной извести, или 3800...4700 кДж на 1 кг. Производительность шахтных печей колеблется от 15 до 150 т в сутки и зависит от рода печей, их размеров, а также от вида известняка и топлива.



а)



б)

Рис. 9. Шахтная печь для обжига известняка:
а – внешний вид; б – схематическое изображение

В шахтных пересыпных печах известь загрязняется золой и остатками несгоревшего топлива. Возможно также образование значительного количества пережога вследствие соприкосновения раскаленных кусков антрацита или кокса с обжигаемым известняком. Производительность шахтных пересыпных печей составляет 100...110 т в сутки. К недостаткам пересыпных печей относится загрязненность извести золой топлива. Более чистая известь получается в шахтных печах с выносными топками, работающих на длиннопламенном топливе (бурый уголь, дрова, торф), и в газовых печах. Однако эти печи имеют несколько меньшую производительность.

В шахтных печах можно обжигать только твердые породы (известняк, мрамор и др.), а во вращающихся – как твердые породы, так и шламы мягких пород, например, мела. Основная задача при обжиге – обеспечение максимальной степени декарбонизации CaCO_3 при минимальной температуре. Повышение температуры ускоряет реакцию разложения карбоната кальция, но излишне высокая температура обжига негативно сказывается на качестве продукта, так как развивается явление «пережога». В шахтных печах лучше всего обжигаются куски чистых и пористых известняков среднего размера с пределом прочности при сжатии 100...500 кг/см^2 . При меньшей прочности куски истираются и создают высокое сопротивление при продвижении в печи, снижая производительность процесса. Карбонатные породы с прочно-

стью меньше 20 кг/см^2 не пригодны для обжига в шахтных печах. Чем выше температура обжига и длительнее процесс, тем больше объемный и удельный вес получаемой извести.

Вращающиеся печи позволяют получать мягкообожженную известь высокого качества из мелкокускового известняка и из мягких карбонатных пород (мела, туфа, известняка-ракушечника), которые нельзя обжигать в шахтных печах из-за склонности этих материалов к «зависанию» в шахте, приводящему к нарушению технологии обжига.

Длина известеобжигательных вращающихся печей (рис. 10) составляет 30...100 м при диаметре 1,8...4 м с углом наклона $3...4^\circ$ и частотой вращения 0,5...1,2 об/мин. Производительность достигает 400...500 т/сутки, что в 2...4 раза выше, чем у шахтных печей. Обычно перерабатывают известняк фракции 6...50 мм. С увеличением длины печей производительность их возрастает, а расход топлива снижается.

Одно из важнейших технологических преимуществ обжига извести во вращающихся печах – малое время прохождения материала от места загрузки до выхода из печи, что обеспечивает оперативность управления процессом. Во вращающихся печах может быть получена известь высокого качества обжигом при средних и достаточно высоких температурах. Из-за малого времени пребывания материала в печи, опасность пережога в них минимальна. При этом известь значительно более однородна по составу и содержит меньше примесей.

Напольные печи известны давно, применяются нечасто, имеют ряд недостатков: неполное сгорание и большой расход топлива; большая трудоемкость операций и тяжелые условия труда рабочих, обслуживающих печи; низкая производительность. Обожженная известь разгружается вместе с золой, шлаком и несгоревшим топливом, имеется «недожог» и «пережог» отдельных кусков извести, что существенно снижает качество готового продукта.

Кольцевые печи также требуют больших затрат ручного труда, не механизирована и выгрузка извести из печи. Качество получаемой извести довольно высокое. Обжиг известняка, в сравнении с обжигом в других печах, более «мягкий». В настоящее время печи такой конструкции строятся редко, так как в них не механизированы основные производственные процессы.

Применение в известковой промышленности установок для обжига карбонатных пород в *кипящем слое* позволяет рационально использовать большие количества мелких фракций сырья, образующихся обычно на карьерах, а также на заводах, оборудованных шахтными и даже вращающимися печами. Недостатком этих установок является повышенный расход топлива и электроэнергии.

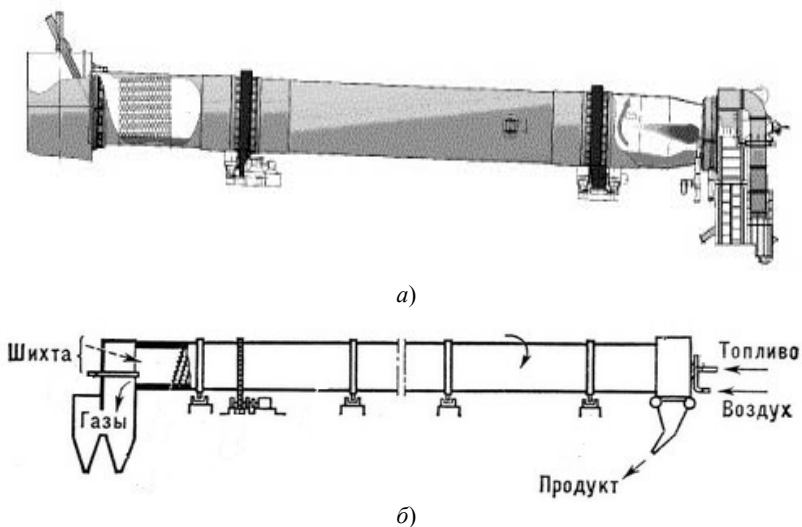


Рис. 10. Внешний вид (а) и схема (б) вращающейся печи

Обжиг в «кипящем» слое производится в реакторе, представляющем собой вертикальную металлическую, отфутерованную внутри шахту, разделенную по высоте огнеупорными решетчатыми сводами на три-пять зон. Для передачи материала из одной зоны в другую к решеткам присоединены трубы из легированной стали с ограничителями на концах. Высота кипящего слоя определяется расстоянием от обреза переливной трубы до решетки. По периферии реактора или в его нижней части установлены горелки для газообразного или жидкого топлива. Воздух к горелкам и под нижнюю дутьевую решетку подается воздуходувкой. Недостатками этой установки являются высокий пылеунос (до 30 %) и возможность обжига лишь узких фракций известняка (0,3...3; 3...12 мм). Это существенно усложняет подготовку сырья и очистку отходящих газов.

Обжиг измельченного известняка во взвешенном состоянии в опытном порядке осуществляют в циклонных топках. В них тонкоизмельченные частички карбонатного сырья увлекаются потоком раскаленных газов и обжигаются. Осаждается обожженная известь из газового потока в пылесадительных устройствах.

На качество извести оказывает влияние совокупность параметров технологического процесса обжига. Следует особенно отметить наличие в ней негасящихся кусков (недожог) и кусков, гасящихся медленно (пережог), которые могут образоваться из-за неравномерного распре-

деления температур в известеобжигательных печах или неравномерного содержания в сырье примесей (например, карбоната магния).

В зависимости от содержания оксидов кальция и магния известь подразделяют на кальциевую, магнезиальную и доломитовую. По фракционному составу – на комовую, в том числе дробленую, и порошкообразную ГОСТ 9179–77.

По степени обжига молотого известняка различают извести мягкообожженные, среднеобожженные и сильнообожженные. Первые характеризуются отсутствием пережога и быстрой гасимостью извести – не более 8 мин. В сильнообожженных известях может присутствовать пережог, для них характерно замедленное гашение – более 25 мин и среднегасящаяся – не более 25 мин.

Температура обжига устанавливается в зависимости от плотности известняка, наличия примесей и других факторов. При обжиге более плотных известняков удаление из кусков CO_2 затруднено, поэтому требуется более высокая температура обжига. Наличие глинистых и магнезиальных примесей способствует более быстрому удалению CO_2 , и обжиг протекает при температуре ниже 1000 °С. Плотные мрамороподобные известняки обжигают при температуре порядка 1300 °С, а иногда и выше.

При слишком высоких температурах возможен пережог извести, что способствует образованию крупнокристаллического оксида кальция. Чем выше содержание оксидов железа, тем выше вероятность образования крупных кристаллов СаО.

Скорость разложения карбоната также зависит от температуры, так при 900 °С она составляет 3 мм в час, а при 1100 °С – 14 мм в час. Однако для получения быстрогасящейся извести необходимо разложение вести при более мягких температурах и минимальном времени выдерживания материала («мягкий» обжиг). Размер кусков известняка должен быть 60...200 мм, при меньших размерах увеличивается сопротивление движения газов и снижается тяга печи, при размерах более 200 мм возрастает время обжига, что сопровождается высокими энергетическими затратами.

Вопросом обжига известняков занимались многие ученые, но до настоящего времени ряд теоретических и практических вопросов производства извести еще не нашел общепризнанного решения. Это объясняется не столько недостатком исследований и практического опыта, сколько сложностью решаемых вопросов.

Таким образом, качество готового ХП-И изначально существенно зависит от выбора месторождения (состава известняка) и обеспечения технологических режимов производства извести.

Дальнейшие технологические стадии получения поглотителя ХП-И также влияют на качество готовой продукции, поэтому получение промышленного продукта стабильного качества, отвечающего требованиям ГОСТ 6755–88, является сложной технологической задачей при многотоннажном производстве.

2.3.2. ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ПРОИЗВОДСТВА ГРАНУЛ ХП-И

Поглотитель ХП-И получают методом гранулирования водной пасты гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH с последующей сушкой, рассевом и увлажнением полученных гранул [1, 2]. Схема стадий технологического процесса производства ХП-И представлена на рис. 11.

Сортировка и гашение извести. Обожженный известняк на первой стадии сортируется, измельчается до размеров менее 15...20 мм, после чего поступает на гашение в специальный аппарат.

К негасящейся части извести относятся неразложившийся при обжиге известняк, пережженные частицы оксидов кальция и магния, остеклованные продукты, получающиеся в пересыпных печах при взаимодействии извести с золой топлива.

Помол осуществляют обычно в шаровых одно- и двухкамерных мельницах, но возможно применение также валковых и роликовых мельниц, а при необходимости получения очень тонкого порошка используют вибромельницы.

На этой стадии производится также известь с активными минеральными добавками (золой, шлаками и др.), в последнем случае их вводят в мельничный агрегат, где происходит совместное измельчение и одновременно перемешивание. Таким образом готовят различные

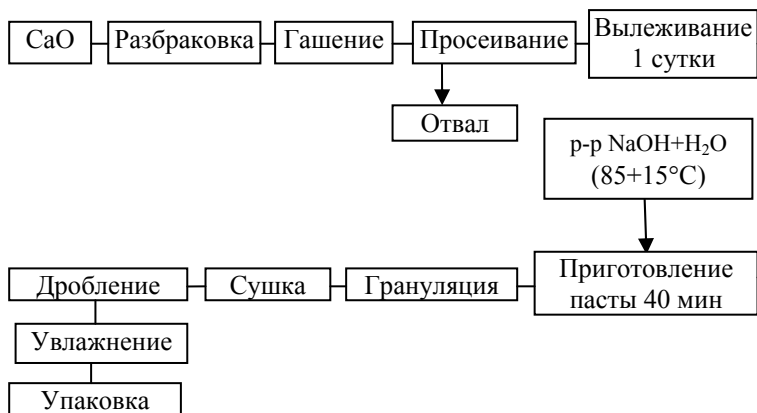
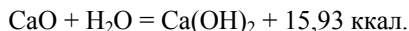


Рис. 11. Стадии производства ХП-И [1]

смеси для некоторых отраслей промышленности (строительной, сталелитейной, химической, сельского хозяйства и др.). Обычно заводы выпускают известь, характеризующуюся остатками на сите № 008 до 2...7 %, что примерно соответствует удельной поверхности 3500...5000 см²/г.

При контакте с водой известь превращается в пушистый порошок «пушонку» или гашеную известь (гидроксид кальция). Реакция идет с выделением большого количества тепла.



Теоретически для гашения извести до пушонки необходимо вводить 32,13 % воды от массы CaO. На практике, в зависимости от наличия примесей в извести, степени ее обжига и способа гашения, воды берут в два-три раза больше, так как вследствие интенсивного парообразования значительная ее часть испаряется. При этом происходит существенное увеличение объема продукта в 2...3 раза. Пушонка теоретически должна состоять из 75,7 % CaO и 24,3 % H₂O. Практически она всегда содержит некоторое количество непрореагировавшего оксида CaO и свободную воду.

Процесс гашения извести зависит от двух главных причин. Во-первых, от величины зерен исходного CaO и, во-вторых, от скорости диффузии воды через слой образовавшегося Ca(OH)₂. Например, в случае добавления к комовой извести недостаточного количества воды при реакции гидратации развиваются высокие температуры и гашеная известь «перегорает», в результате чего на поверхности частиц непрореагировавшего CaO образуется крупнокристаллический Ca(OH)₂, плотный слой которого препятствует проникновению воды внутрь дробленных кусочков исходной извести и в продукте остается недогашенный CaO. Паста для формования гранул, приготовленная из такого продукта, обладает низкой пластичностью и плохой формуемостью (низкая прочность гранул). Поэтому комовую известь перед гашением необходимо измельчать до кусков размером менее 10 мм [97].

Для изготовления высококачественной извести-пушонки используют мягко обожженную известь с размером частиц 1...2 мм, при этом средний размер частиц Ca(OH)₂ не превышает 5 мкм и удельная поверхность порошка – 0,8...1,4 м²/г [104].

В настоящее время разработаны различные аппараты для гашения извести, в основу которых заложен одинаковый принцип действия (рис. 12). Изменяя количество воды, подаваемой на гашение, можно получить порошок (тонкий порошок), известковое тесто (густая нетекучая масса), известковое молоко – водную суспензию Ca(OH)₂ для строительной отрасли [105 – 111].

Гребенка для перемешивания извести внутри барабана-гасителя выполнена в виде зигзагообразных лопастей с перфорацией, образующей зубья. Лопасты установлены с наклоном к образующей внутренней поверхности барабана в сторону выгрузки и с наклоном к вектору направления вращения барабана. Зубья лопастей обращены в сторону, противоположную вращению барабана.

Известь после дробления в щековой дробилке поступает на реверсивный транспортер, затем по транспортерам направляется в расходный бункер. Из расходных бункеров питателями известь транспортируется в загрузочные точки аппарата гашения извести. Для получения тонкодисперсной пушонки одновременно в аппарат-гаситель подается горячая вода из бака подогрева с температурой не менее 60 °С.

Водяные пары, образующиеся при гашении извести, удаляются из аппарата-гасителя с помощью аспирационно-технической установки. Для удаления непрогасившихся кусков извести – «недопала» выгрузочная часть снабжена специальным устройством в виде спирали.

Недопал удаляется из гасителя на транспортер, затем на решетку, где происходит его разбраковка. Куски недопала размером в поперечнике более 70 мм с решетки по ленточному транспортеру направляются в бункер-накопитель крупного недопала. Иногда аппарат снабжают рубашкой для поддержания требуемой температуры и просушки слоя гашеной извести, приставшей к стенкам аппарата. Внутри сетчатого барабана подают воду, нагретую до 85...95 °С. Известь гасится и рассыпается в мелкий порошок, просеивается при вращении сетчатого барабана через его стенки, попадает в наружный барабан, передвигается к его концу лопастями вращающегося вала и выгружается. Воду дозируют так, чтобы пушонка на выходе из аппарата содержала 0,5...2 % влаги. Повышенное содержание влаги в пушонке (больше 2 %) затрудняет ее транспортировку.

Для освобождения от кусочков «недопала» и «перепала» пушонку пропускают через вращающееся сито – бурат. Просеянная пушонка вылеживается в бункерах не менее 3 дней. За этот срок гашение полностью завершается, увеличивается дисперсность частиц, температура и влажность пушонки уменьшаются, она приобретает однородный состав.

После вылеживания в бункерах пушонка должна содержать не менее 86 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, не более 7 % CaCO_3 , 0,6...1 % свободной влаги и не менее 6 % примесей (SiO_2 , MgO и др.) при отсутствии непогашенного

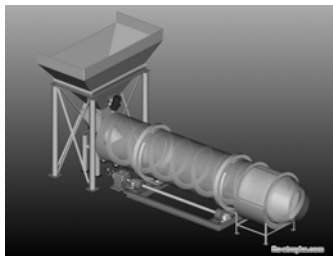


Рис. 12. Внешний вид аппарата для гашения извести

оксида кальция. Обычно она содержит 90...92 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2...4 % CaCO_3 , 0,5...0,9 % влаги и до 5,5 % других примесей. Ее плотность составляет $\sim 2,08 \text{ г/см}^3$, а объемная масса колеблется от 0,4 (свободная засыпка) до 1 г/см^3 (при уплотнении), обычно 0,55...0,65 г/см^3 .

Скорость гашения извести зависит от ее состава и температуры обжига и может колебаться в пределах от нескольких минут до нескольких часов. Сильно обожженная (при температуре 1200°C и выше) известь гидратируется медленно, при этом уменьшается дисперсность пушонки. Активность извести зависит от размера кристаллов CaO и степени нарушения кристаллической решетки. По мере повышения температуры обжига размеры кристаллов увеличиваются, степень нарушения кристаллической решетки уменьшается и активность гашеной извести снижается.

Продукты взаимодействия извести с окислами кремния, алюминия, железа (силикаты, алюминаты, ферриты) понижают способность извести к гидратации. При гашении эти примеси присоединяют к себе одну или несколько молекул воды, образуя гидросиликаты, гидроалюминаты кальция, твердые растворы различного типа. Процесс гидратации в этом случае сопровождается набуханием и переходом этих соединений в студнеобразное состояние. Присутствие примесей снижает скорость гашения и качество целевого продукта.

Еще одним фактором влияния на скорость гашения является то, что обожженная известь, если она долго лежит на воздухе, становится «пассивной», поскольку активный оксид кальция начинает самопроизвольное гашение за счет влаги воздуха. При этом на поверхности кусочков извести образуется оболочка из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который, в свою очередь, поглощает CO_2 из окружающего воздуха и переходит в нерастворимый CaCO_3 . В этом случае CaO становится недоступным для воздействия влаги в процессе гашения.

Наличие примесей более 10 % оказывает отрицательное влияние на качество готового известкового хемосорбента. К примеру, присутствие оксида магния в больших количествах снижает сорбционную емкость поглотителя, но в то же время повышает его прочностные характеристики, поэтому содержание MgO в исходном сырье должно строго контролироваться и регламентироваться.

Присутствие карбонатных примесей более 5 % заметно снижает химическую активность поглотителя, поэтому к качеству сырья для производства ХП-И всегда предъявляются высокие требования.

В таблице 5, для примера, представлены составы и размеры частиц нескольких образцов продуктов гашения извести различных производителей и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выпускаемого по ГОСТ 9262–77 как химреактив квалификации «чистый».

5. Химический состав и размер частиц гашения извести

Номер образца	Производители гашеной извести	Содержание в продукте гашения извести, %							Диапазон размера частиц, мкм	Максимальное количество размера частиц,	
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Нерастворимые в HCl примеси	Влажность		мкм	%
1	ГОСТ 9262-77, марка «ч»	97,5	1,5	0	0	0	0,01	0,8	0,2...600	2,5	7,5
2	Украина	95,7	2,6	0,1	0	0	0,3	1,3	0,2...600	6,2	9,2
3	Белгородская обл., г. Старый Оскол	88,16	1,86	5,87	1,0	0,1	0,11	2,9	0,45...30,6	6,5	6,5
4	Калужская обл.	87,26	1,34	4,84	1,37	0,16	1,4	3,6	0,03...0,08	0,05	22,7
5	Воронежская обл., г. Россошь	87,1	1,57	5,21	0	0,04	2,9	3,1	0,03...24,13	2,5	6,22
6	Новгородская обл., п. Угловка	79,57	6,86	7,83	0,96	0,17	3,9	0,7	0,03...0,06	0,044	24,2
7	Владимирская обл., п. Мелехово	78,13	12,82	1,13	0	0,06	6,6	1,1	0,03...0,06	0,044	24,5

Согласно ГОСТ 6755–88 «Химический поглотитель известковый» содержание связанного CO_2 в гранулах ХП-И должно быть менее 4 % (в пересчете на CaCO_3 – не более 9 %). Учитывая возможность карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в процессе переработки, содержание CO_2 в исходной извести-пушонке должно быть значительно ниже 4 %, поэтому образцы № 6, 7 нецелесообразно применять для получения ХП-И. В образцах № 3 – 6 обнаружена свободная известь, что также может повлиять на качество пасты и готового продукта (снижение прочности гранул), поскольку потребуются перерасчет и дополнительный объем воды сверх норматива, что осложнит технологический процесс.

В состав ХП-И входит 4 % натриевой щелочи, тогда в пересчете на сухой продукт содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ должно быть более 85 %, следовательно, образцы № 6, 7 этим требованиям не соответствуют.

Смешение и грануляция. Процесс приготовления пасты химпоглотителя заключается в тщательном смешении в определенных соотношениях пушонки, едкого натра и горячей воды [1].

Пушонка из весового дозатора загружается в смеситель и в него подается горячая вода. Через 20 минут после начала перемешивания пушонки с водой в смеситель вводится гидроксид натрия. Вводимый едкий натр медленно заливается по всей поверхности пасты в смесителе, и процесс смешения продолжается еще 20 минут. Влажность пасты колеблется от 35 до 42 %.

Приготовление пасты химпоглотителя является наиболее ответственной операцией в производстве ХП-И. Несоблюдение рецептуры и режима смешения компонентов ведет к ухудшению качества готового продукта.

Введение в замес меньшего количества пушонки, чем нужно по рецептуре, нарушает процентное содержание компонентов в сторону увеличения содержания натриевой щелочи, что приводит к получению прочного продукта с пониженной активностью по CO_2 . Избыток пушонки благоприятно отражается на активности, но вызывает снижение механической прочности.

Избыток гидроксида натрия делает продукт гигроскопичным, вызывает расплывание сырых гранул.

Недостаток влаги и уменьшение времени перемешивания приводит к неоднородности продукта. Избыток влаги делает пасту расплывчатой, не поддающейся грануляции, вследствие чего снижается прочность готового продукта.

Сушка и увлажнение гранул. Процесс сушки заключается в обдуве гранул горячим воздухом при их движении по длине сушилки, проходя последовательно зоны нагрева и охлаждения.

Температура воздуха составляет 120...130 °С. Выходящий после сушки ХП-И содержит около 2 % влаги. Готовый продукт подвергается дроблению и рассеву на двухвалковой дробилке, затем направляется на увлажнение, после чего продукт вылеживается не менее 6 ч. Готовый хемосорбент содержит 16...21 % влаги.

2.3.3. СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ

В таблице 6 представлены характеристики ХП-И (Россия) и поглотителя, произведенного в Китае. Внешний вид гранул китайских образцов мало отличается от отечественного, основная фракция – гранулы длиной от 4 до 7 мм и небольшое количество – до 12 мм.

Исследования состава и физико-химических свойств образцов проводили в лабораториях ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (до 2006 г. ТамбовНИХИ, г. Тамбов), НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» (Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина), центр коллективного пользования «Получение и применение функциональных наноматериалов» (Тамбовский государственный технический университет).

6. Характеристики известковых поглотителей

Наименование показателя	ХП-И ГОСТ 6755–88 (Россия)	№1 (Китай)	№ 2 (Китай)
Диаметр зерен, мм	3	3	3
Массовая доля, %:			
Ca(OH) ₂	70,3	75,5	72,6
H ₂ O	18,9	16,4	18,1
CO ₂	3,2	2,5	2,3
NaOH	4,0	4,5	4,3
Диаметр продукта по фракциям, мм:			
от 5,5 до 6,5	5,0	0	62,6
от 2,5 до 5,5	90,0	95,1	19,4
от 1,0 до 2,5	5,0	4,6	0,1
менее 1,0 (пыль)	0,6	0,3	0,5
Прочность на истирание, %	69,5	57,0	65,3
Насыпная плотность, г/дм ³	900,5	826,3	765,1

Удельную поверхность и пористость образцов исследовали методом адсорбции–десорбции паров азота при температуре жидкого азота ($-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) в диапазоне относительных давлений от 0,0025 до 0,995 на анализаторе удельной поверхности и размеров пор NOVA-1200 (*Quantachrome Ins.*, США). Регистрация данных и их обработка осуществлялись с использованием программного обеспечения NovaWin V.11.0 с привлечением модельных уравнений метода БЭТ (BET) – метод Брунауэра–Эммета–Тейлора (Brunauer–Emmett–Teller).

Образцы для исследований предварительно дегидратировали и дегазировали при температуре $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме в течение 1 ч согласно требованиям подготовки образцов для данного вида лабораторных анализаторов. На практике хемосорбенты содержат 16...21 % воды, поэтому полученные результаты носят чисто исследовательский характер в целях сравнения пористой структуры различных образцов в отсутствие влаги.

Для всех исследованных образцов изотермы адсорбции азота (рис. 13) относятся к структурному типу II в соответствии с классификацией IUPAC, характерному для непористых или макропористых материалов. При этом либо отсутствуют существенные явления адсорбционного гистерезиса, либо они наблюдаются только в области высоких относительных давлений и связаны, по всей видимости, с заполнением клиновидных пор. Усредненные размеры этих пор, определенные по методу ВЖН, для всех образцов вместе с величиной удельной поверхности, рассчитанной по уравнению БЭТ, приведены в табл. 7.

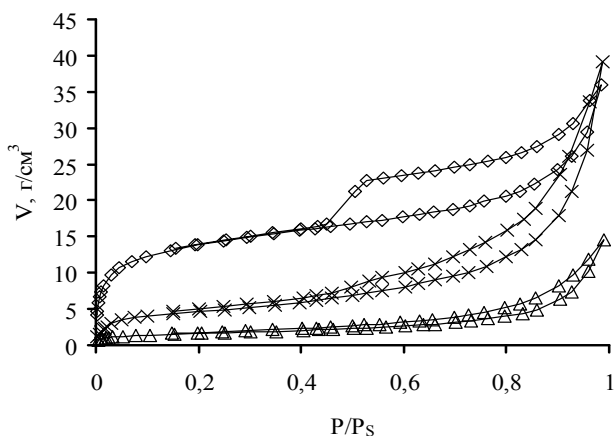


Рис. 13. Изотермы адсорбции – десорбции паров азота на образцах гранул хемосорбентов при температуре $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$:

◇ – № 1; △ – № 2; × – № 3

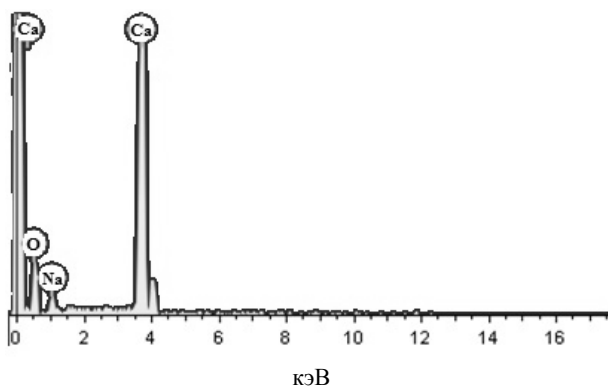
7. Сорбционно-структурные свойства исследованных образцов

№	Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	Метод ВН ($0,35 \leq P/P_0 \leq 0,995$) десорбция		
			$S_{ВН}$, м ² /г	d , нм	V , см ³ /г
1	Китай	14,60	14,137	17,91	0,063
2	Китай	17,74	18,744	13,66	0,079
3	ХП-И (Россия)	11,3	10,319	17,92	0,060

Из данных, представленных в табл. 6 и на рис. 13, следует, что характеристики всех трех образцов сравнимы, как и результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (ЭДРА).

Методом ЭДРА (рис. 14) проведен анализ элементного состава образцов, обнаружены кальций, кислород и натрий, дополнительных примесей не зарегистрировано, что соответствует химическому анализу (табл. 6).

Морфология поверхности гранул хемосорбентов исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа СЭМ Neон 40 (фирма Carl Zeiss, Германия), микрофотография представлена на рис. 15.



Химический элемент	Весовой %	Атомный %
О	48,76	69,28
Na	3,95	3,90
Ca	47,29	26,82

Рис. 14. Характеристический спектр рентгеновского излучения для образца известкового хемосорбента

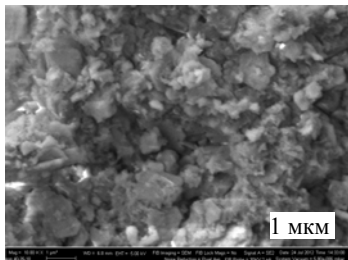


Рис. 15. СЭМ-изображение поверхности гранулы хемосорбента

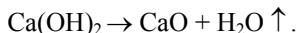
- динамический диапазон ДТА – ± 1000 мкВ;
- скорость изменения температуры – от 0,01 до 150 °С/мин (дискретность 0,01 °С/мин);
- температурный диапазон – от комнатной до 1100 °С;
- масса навески образца – от 15 до 80 мг;
- среда – азот;
- линейная скорость нагрева – 5 и 10 °С/мин.

Программное обеспечение прибора позволяло регистрировать следующие параметры и характерные кривые: Т – температурная кривая (°С); ТГ – термогравиметрическая кривая изменения массы образца (мг); ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая (мкг/мин); ДТА – кривая дифференциального термического анализа (мкВ/мин).

На рис. 16, *а* для сравнения продемонстрированы характерные кривые термического разложения порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гранул ХП-И до карбонизации, на рис. 16, *в* – гранул ХП-И после карбонизации. Изменение массы при термоллизе образцов характеризуют кривые ТГ на рис. 16, *б* хемосорбента ХП-И до карбонизации и 16, *г* – после карбонизации.

Для удобства анализа полученные данные представлены таким образом, что в качестве аргумента на графиках выступает температура образца, а в качестве функции – дифференциальные изменения температуры (рис. 16, *а, в*) и потеря массы (рис. 16, *б, г*).

На всех приведенных графиках имеют место характерные области. По экспериментальным данным на кривой ДТА для порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зарегистрировано изменение тепловых характеристик с наличием двух эндоэффектов (рис. 16, *а*). Первый (основной) – в области температур 345...493 °С – соответствует разложению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и удалению химически связанной воды по реакции:



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

- метод взвешивания – дифференциальный метод определения массы;

- динамический диапазон изменения массы ± 400 мг;

- метод измерения сигнала ДТА – дифференциальная термопара;

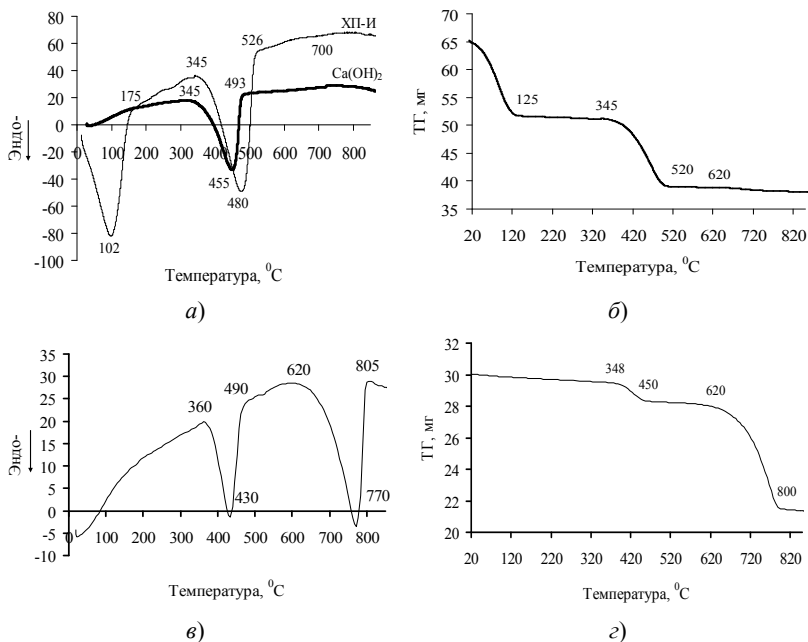


Рис. 16. Результаты термического анализа образцов:
а – до карбонизации; *в* – ХП-И после карбонизации;
 ТГ для ХП-И: *б* – до карбонизации; *г* – после карбонизации

Порошок гидроксида кальция содержит незначительное количество свободной влаги (до 0,5 %), поэтому на кривой ДТА эффект не зарегистрирован. Содержание CaCO_3 в образце не превышает 3 %, поэтому на графике наблюдается мало заметный эндозффект в диапазоне температур 550...850 °С – область разложения карбоната кальция по реакции:



На кривых ДТА и ТГ для ХП-И (рис. 16, *а*, *б*) зарегистрировано три эндозффекта. Первый – при температуре (50...120) °С отвечает удалению (дегидратации) свободной воды (около 20 %) при нагревании образца. Последующие два – идентичны чистому $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 16, *а*).

Для образца ХП-И после карбонизации (рис. 16, *в*, *г*) также зарегистрировано три эндозффекта.

Первый – при температуре (50... 120) °С отвечает удалению свободной воды (около 3...5 %), второй – 360...490 °С (разложению остаточного не прореагировавшего гидроксида кальция (около 5...10 %) и третий (основной) – область температур 620...805 °С отвечает разложению карбоната кальция (более 60 %).

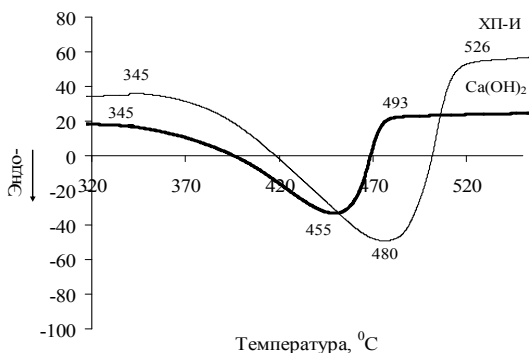


Рис. 17. Область разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по данным термического анализа образцов порошка гидроксида кальция и гранул ХП-И

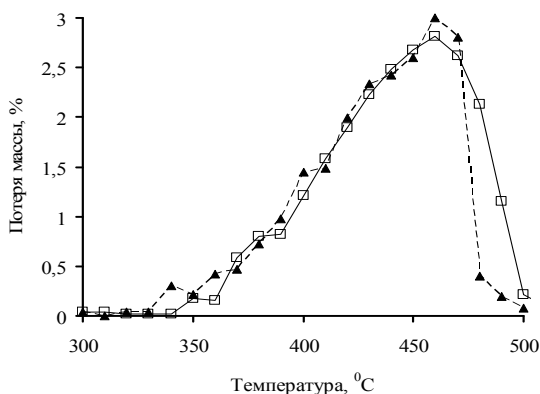


Рис. 18. Дифференциальные значения потери массы образцов при термоллизе: \blacktriangle – порошок $\text{Ca}(\text{OH})_2$; \square – гранулы ХП-И

Влияния добавки 4 % натриевой щелочи на температуру разложения гидроксида кальция не отмечено для ХП-И. В подтверждение этого вывода на рис. 17 представлен увеличенный фрагмент (кривые ДТА, рис. 16, а) области разложения порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гранул ХП-И, а на рис. 18 – дифференциальные значения потери массы образцов при термоллизе.

Запаздывание по температуре разложения и смещение пикового значения на кривой ДТА для образца ХП-И связано лишь с различной массой образцов (23,53 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ против 52,1 мг для ХП-И).

Данные потери массы (в %) при нагревании, представленные на рис. 18, подтверждают сделанные ранее выводы (рис. 17) о том, что введение 4 % NaOH в состав гранул ХП-И не оказывает влияния на начало термической деструкции и скорость разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в составе известкового поглотителя.

3. ХЕМОСОРБЕНТЫ В ФОРМЕ ЛИСТА

С появлением синтетических волокон и созданием полимерной индустрии в начале XX столетия стала возможным разработка высокоэффективных композиционных материалов малых объемов с новыми заданными свойствами, что послужило интенсивному развитию новых технологий их получения и внедрения в различные сферы деятельности человека. В 70–80-х годах прошлого столетия в Великобритании, Японии, США (в России – начало 2000-х годов) были предприняты попытки использования полимерных материалов для получения извлекательных хемосорбентов, что позволило создать принципиально новые по составу и геометрической форме материалы и изделия нового поколения в сорбционной технике для систем жизнеобеспечения (СЖО) человека.

На начальном этапе сорбирующий компонент наносили на эластичный пористый гигроскопичный материал (матрицу) в виде ленты, которая размещалась герметично в устройстве и могла постепенно механически растягиваться через ячейку и удаляться по мере отработки по принципу движения киноплёнки (или диафильма). Газовый поток подавался в ячейку перпендикулярно на участок адсорбирующей ленты и таким образом пропускаться через сорбент [112].

В качестве матрицы рекомендованы войлок из хлопковых волокон, фильтровальная бумага, тканые или нетканые материалы, синтетические волокна, а в качестве сорбента – гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, например марки Varalume (20 % октагидрата гидроксида бария, 80 % гидроксида кальция), SodaSorb (77...82 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 4 % гидроксида натрия и 14...19 % влаги).

Сорбирующую ленту получали путем нанесения пасты или гранул на матрицу, размещая между двумя слоями в форме сэндвича, или обматывали нетканым материалом, имеющим воздухопроницаемость $0,1 \text{ см}^3/\text{см}^2/\text{с}$. Ленту сматывали в виде спирали и заряжали в ячейку подающего устройства. По мере отработки изделия заменяли ленту или кассету целиком с подающим устройством. Газ мог подаваться на ленту как перпендикулярно, так и под углом от 45 до 135° . Такое устройство представляло собой первое поколение сменных одноразовых картриджей взамен хаотической засыпки гранул в канистру, но практического применения такая конструкция не получила, тем не менее была поставлена задача создания сменного картриджа для дыхательных аппаратов, которая решается учеными различных стран по настоящее время, особенно активно последнее десятилетие фирмой Micropore Inc. (США) [35, 112 – 127].

Сорбирующий материал для респиратора по работам [115, 128 – 131] содержит ворсовый материал, наполненный сорбентом, в качестве которого применяют натронную известь, пылевидный активированный уголь, пылевидную медь или диоксид марганца, либо одновременно два последних, а в качестве мембраны – фторполимерные, полиимидные пленки, нетканый материал спанбонд (Tyvek) на основе полипропиленовых волокон и др.

Новые приемы в технологии были предприняты японской фирмой Sumitomo Bakelite К.К. в 1985 г. путем введения полимерной добавки (полиэтиленовой смолы) в порошок гидроксида кальция, что позволило получить хемосорбент CO_2 с высокой активностью и длительным сроком эксплуатации в форме гранул, таблеток и листов [26, 27].

В первом варианте поглотитель получают путем смешивания порошкообразной полиэтиленовой смолы и гашеной извести с последующим формованием приготовленной смеси при температуре 30 °С, затем обрабатывают кипящей водой и сушат при температуре 50...80 °С. Продукт формуют в виде гранул или таблеток. Объем пор составляет от 10 до 50 %.

Во втором варианте смесь термопластичной смолы и гашеной извести формуют в виде листа, который обрабатывают кипящей водой и перед сушкой с поверхности листа удаляют влагу. Например, смешивают 100 мас. ч. смолы и 50...200 мас. ч. гашеной извести, обработанной связывающим титановым агентом. Смесь формуют в лист, обрабатывают кипящей водой и после удаления влаги с поверхности лист нагревают до 50...80 °С в течение 5...30 мин, после чего его растягивают в одно- или двухосевом направлении [26, 27].

Авторами [28] предложено устройство для адсорбции диоксида углерода (для подводных дыхательных аппаратов), содержащее адсорбент в виде ленты. Лентообразный сорбирующий материал сворачивают в виде цилиндра и устанавливают в зазор между внутренней и внешней стенками патрона. Такое выполнение адсорбента упрощает процедуру снаряжения патрона.

Фирмой Sabre Safety Ltd. (Великобритания) в 1987 г. предложена система удаления CO_2 [114], которая включает одноразовый фильтрующий картридж, выполненный из гибкого пористого листового материала, заполненный частицами адсорбента диоксида углерода, например, Sodalime, гидроксидом лития или надпероксидом калия (рис. 19).

Для изготовления картриджа адсорбент размещают между двумя листами гибкого пористого материала 4, 7, при этом в одном листе формируют канавки 5 (прямоугольные карманы) по типу вкладыша коробки с шоколадными конфетами. Карманы заполняют адсорбентом 6.

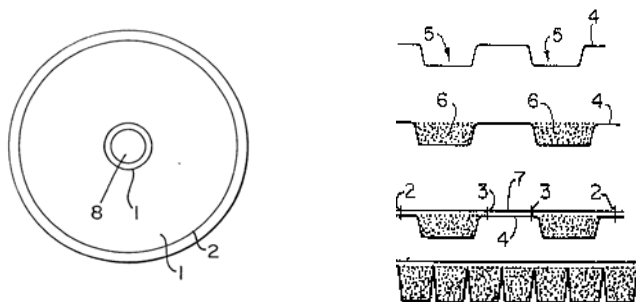


Рис. 19. Фильтрующий картридж с хемосорбентом:

- 1 – одноразовый фильтр-картридж (вид сверху); 2, 3 – перегородки;
 4 – первый гибкий лист с канавками; 5 – канавка; 6 – адсорбент CO₂;
 7 – второй гибкий лист; 8 – шпилька для намотки

Второй лист размещают сверху, закрывая карманы, и крепят к ним по периферии. В качестве гибкого пористого листового материала может быть использована обычная фильтровальная бумага, стекловолокно, пенопласт с открытыми порами или любой нетканый текстильный материал, пропитанный смолой. Для лучшего распределения газового потока лист с прямоугольными карманами может быть заменен сотовой сеткой, ячейки которой заполняются хемосорбентом. Готовые листы свивают в рулон и помещают в фильтрующий патрон.

В способе изготовления поглотителя диоксида углерода фирмой Du Pont (США) [128, 132, 133] порошок хемосорбента предварительно гидратируют и набивают ячейки формованной сетки (например, из PTFE, Naltex. RTM, изготовленной фирмой Delstar Technologies, толщина от 0,015 см до 0,5 см, ячейки от 200 мкм до 6,35 мм), затем ламинируют пористой мембраной либо используют сухой порошок, а вместо сеток смешивают с волокнистым материалом на основе полиолефинов, сложных полиэфиров, полиамидов, политетрафторэтилена, полипропилена. Также могут быть использованы неорганические волокна. Смесь компонентов диспергируется в жидкость, в качестве которой используется любая жидкость, не растворяющая волокнистый материал и соответствующий гидроксид металла. В качестве такой жидкости могут использоваться алифатические и ароматические углеводородные растворители. Содержание волокнистого материала составляет от 1 до 10 %. В качестве сорбирующего компонента – гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов и оксиды, такие как гидроксид, оксид кальция, гидроксиды натрия и бария. Полученную дисперсию отливают в форму листа толщиной от 1 до 10 мм обычной техникой изготовления бумаги. На рис. 20 показан в разрезе лист хемосорбента.

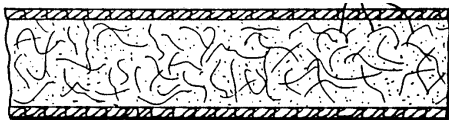


Рис. 20. Слоистая структура хемосорбента в форме листа (в разрезе)

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

Наиболее удачным решением в технологии получения листового хемосорбента, получившим практическое значение, является разработка фирмы Micropore Inc. (США). В связи с этим следует рассмотреть более подробно технологию получения формованного листового хемосорбента ExtendAir, его свойства и применение.

3.1. ХЕМОСОРБЕНТ EXTENDAIR (США)

Появление нового направления в технологии получения химических поглотителей CO_2 относится к началу 90-х годов прошлого столетия. Изготовление хемосорбента CO_2 на основе гидроксидов лития и кальция в форме листа правительством США было признано приоритетным, в связи с чем в 1997 г. была основана фирма Micropore Inc. (США), перед которой была поставлена задача разработать промышленную технологию листового хемосорбента для использования в системах жизнеобеспечения индивидуального и коллективного типа всех сфер человеческой деятельности в условиях чрезвычайной ситуации: противопожарные службы, на подлодках, в шахтах и др. областях. Хемосорбент нового поколения получил фирменное наименование ExtendAir, а картридж на его основе – RPC (реактивный пластиковый картридж), который предназначен для кислородных регенеративных систем и систем жизнеобеспечения как альтернатива использующихся в настоящее время гранулированных сорбентов CO_2 .

По оценке испытателей одноразовый картридж значительно улучшает продолжительность использования аппаратов, прост в применении и исключает многие проблемы, связанные с использованием гранулированных поглотителей (рис. 21).

Для замкнутых объемов разработан способ применения поглотителя ExtendAir в виде микропористого полотна (панелей или «штор»).

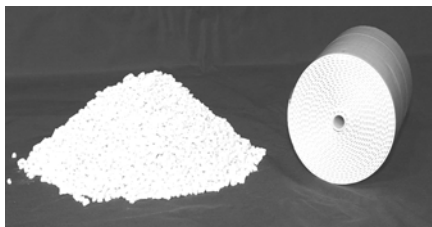


Рис. 21. Внешний вид известковых поглотителей:
гранулы и ExtendAir-картридж RPC

Листовой хемосорбент и картридж RPC обладают рядом преимуществ:

- продолжительность работы увеличивается на 25 % из-за большей плотности самого поглотителя по сравнению с гранулами;
- порошок поглотителя помещен в полимерную матрицу;
- картридж вместо неплотно закрепленных гранул;
- индивидуальная упаковка;
- оптимизированная толщина поглотителя и размер ребер;
- фиксированные воздушные каналы;
- увеличенная средняя продолжительность использования аппарата при меньших размерах и массе;
- исключение применения порошка снижает вероятность образования «щелочного коктейля»;
- простота использования картриджа – установка и удаление в течение секунд;
- улучшенные характеристики при использовании в герметичных объектах даже без электроэнергии (пассивное использование);
- удобство транспортировки, эксплуатации и хранения.

Начало разработки ExtendAir-технологии было положено в начале 90-х годов с появлением способов получения высоконаполненной тонкой пленки политетрафторэтилена ПТФЭ, которые включают:

- смешивание 25 – 85 % об. частиц наполнителя со средним размером менее 40 мкм с водной дисперсией политетрафторэтилена;
- сокоагулирование наполнителя и политетрафторэтилена;
- каландрирование, экструдирование пасты и, возможно, каландрирование с образованием пленки;
- расширение указанной пленки путем растяжения до образования пористого политетрафторэтилена с распределенным в нем наполнителем и другие [134].

Полимеризацию тетрафторэтилена обычно осуществляют в водной среде без применения эмульгаторов. Полимер при суспензионной

полимеризации получается в виде рыхлых гранул диаметром от 1 до 6 мм. Гранулы имеют пористость до 80 % и из-за высокой гидрофобности полимера в основном плавают на поверхности воды. Для получения пригодных к переработке порошков гранулы измельчают в воде и сушат. Обычные марки ПТФЭ представляют собой порошки с размером частиц 50...500 мкм, насыпной плотностью 0,2...0,8 г/см³ и удельной поверхностью 2...4 м²/г.

Производство электроизоляционной пленки, изготовление тонких листов и получение других прецизионных изделий требуют применения более тонких по дисперсности порошков. Такие порошки позволяют получать изделия с высокими физико-механическими свойствами, малой усадкой, минимальной пористостью, размерной стабильностью и гладкой поверхностью. Они незаменимы для приготовления наполненных композиций ПТФЭ с графитом, стеклом и другими наполнителями. Порошки с размером частиц 10...50 мкм получают измельчением обычного порошка на струйных мельницах. Удельная поверхность таких порошков доходит до 5 м²/г.

Гранулы можно получить при интенсивном механическом перемешивании порошка в воде, в галогенсодержащих органических средах (C₂Cl₄, СНСl₃, ССl₄ и др.) или в эмульсии воды с органическими жидкостями (бензин, гексан, октан и др.).

В качестве наполнителя могут быть волокна и порошки, придающие определенные свойства материалу, например, добавление диоксида титана и титаната бария способствует повышению диэлектрических свойств.

Фирма Gore & ASS [120], а затем специально созданная для этой технологии фирма Micropore Inc. (США) в качестве наполнителя применили высокодисперсные порошки щелочных и щелочноземельных металлов [35, 119 – 123, 134].

На первом этапе получали листы, сорбирующие частицы которых были импрегнированы в политетрафторэтилен. Расширенный пористый ПТФЭ имеет микроструктуру узлов, соединенных фибриллами, благодаря чему частицы адсорбента удерживаются в нем [119]. Листы в патроне расположены параллельно потоку газа, благодаря чему поддерживается контролируемый и низкий перепад давления, при этом листы могут размещаться параллельно друг другу, складываться или сворачиваться в спираль. Между листами прокладывают газопроницаемую пористую мембрану или сетку из полимерных материалов.

В дальнейшем к смеси порошка гидроксида металла, например, безводного гидроксида лития (или кальция) и полиэтилена высокой плотности или полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы (или расширенного пористого политетрафторэтилена) стали добавлять сма-

зочный материал (минеральное масло). Приготовленную механическую смесь примерного химического состава (в %): гидроксид лития (или кальция) – 65,3; минеральное масло – 33; полиэтилен – 1,7 при температуре 170 °С экструдировать в форме листа. Методом каландрования на одной стороне листа формируются выступы (рис. 22), благодаря чему лист приобретает ребристую форму, что обеспечивает создание необходимых каналов для потока газа и постоянно низкого сопротивления дыханию при эксплуатации поглотителя в ребризерах соответствующей конструкции [35].

С целью удаления смазки из рулона, его насыщают гексаном, затем нагревают до 120 °С и высушивают в вакууме до полного удаления гексана, после чего охлаждают до температуры окружающей среды и хранят в атмосфере свободной от CO₂.

Лист может скручиваться в рулон и упакованный в термоусадочную пленку применяться в индивидуальных дыхательных аппаратах [35, 121, 122] в виде одноразового сменного картриджа. Развернутые листы определенного размера могут использоваться как панель в системах жизнеобеспечения в замкнутых объемах [137] или в качестве ингаляционного устройства в медицине [41]. Формованные каналы играют роль свободного пространства между слоями адсорбента, выполняя функции направляющих воздушного потока.

Данная конфигурация создает пористую структуру между частицами, способствуя увеличению газопроницаемости хемосорбента по сравнению с гранулами.

Технология получения адсорбирующего материала в форме листа обеспечивает его высокую пористость, газопроницаемость, а использование полиэтилена или расширенного политетрафторэтилена в качестве связующего придает ему гидрофобные свойства, что препятствует накоплению воды в порах листового материала и обеспечивает хорошую диффузию CO₂ к химическому реагенту.

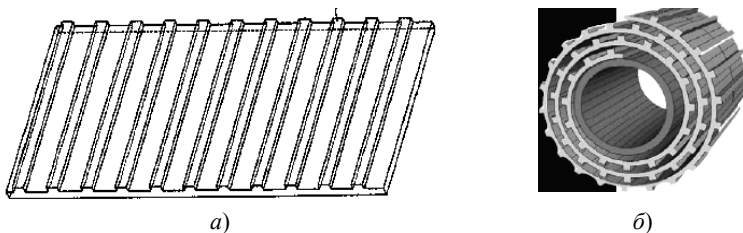
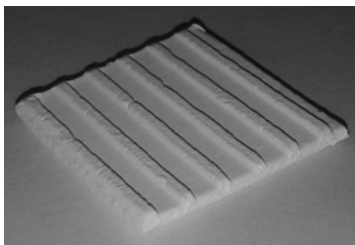


Рис. 22. Рельеф поверхности листового хемосорбента:

a – лист; *б* – рулон



a)



б)

Рис. 23. Внешний вид хемосорбента ExtendAir:

a – поверхность листа с нанесенными рисками;

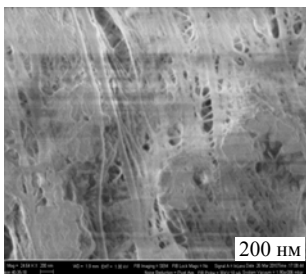
б – готовый для использования картридж

Известковый хемосорбент ExtendAir представляет собой гибкий листовый материал белого или светло-серого цвета (рис. 23).

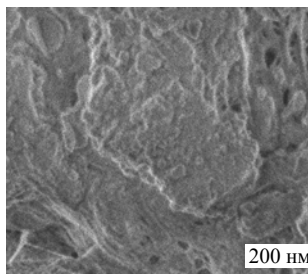
Поглотитель ExtendAir имеет такой же химический состав, что и гранулы известных марок натронной извести, но дополнительно содержит полимерное связующее, например, в состав на основе гидроксида кальция (без учета влаги) входят: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 85,0 %, NaOH – 3 %, KOH – 2 %, полиэтилен – 10 %, на основе гидроксида лития: LiOH – 92,0 %, Li_2CO_3 – 3,0 %, полиэтилен – 5,0 % [36].

На рис. 24, *a, б* представлены микрофотографии поверхности хемосорбента ExtendAir до карбонизации и после, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки Neop фирмы Carl Zeiss (снимки сделаны в УИЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ им. Г. Р. Державина, г. Тамбов).

На микроснимке исходного образца (рис. 24, *a*) отчетливо видно, что полимерная добавка, выступая в роли связующего для частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$, прочно скрепляет их, создавая пористую структуру материала, благодаря которой CO_2 проникает в слой хемосорбента и вступает в реакцию с активными веществами.



a)



б)

Рис. 24. СЭМ-изображение поверхности образца хемосорбента ExtendAir исходного (*a*) и после карбонизации (*б*)

На микрофотографии образца после реакции взаимодействия с диоксидом углерода видно, что поры практически закрыты продуктом реакции CaCO_3 и поверхность образца покрыта плотным карбонатным слоем (рис. 24, б).

Вид рентгеновского энергодисперсионного спектра участка поверхности среза хемосорбента ExtendAir представлен на рис. 25 (интегральный сигнал с области $\sim 100 \times 100$ мкм в трех произвольно взятых участках размером 200×200 мкм).

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

Из данных табл. 8 следует, что соотношения атомных процентов углерода, кислорода и системы кальций–натрий (наличие Al можно рассматривать в качестве примеси) для рассмотренных произвольных участков поверхности, выбранных случайным образом, имеют приблизительно одинаковые значения: 1:5,4:1,5; 1:5,9:1,6; 1:5,3:1,5 (нормировка на атомный процент углерода), что указывает на однородность химического состава хемосорбента ExtendAir. Микроанализ подтверждает присутствие органического связующего и элементный состав отвечает заявленному химическому составу [36].

В качестве дополнительных компонентов присутствуют гидроксид калия (1,5 %) и гидроксид натрия (2,5 %), остальное (примерно 10 %) – полимерное связующее. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [35, 36].

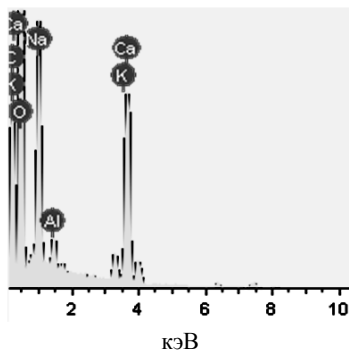


Рис. 25. Вид рентгеновского энергодисперсионного спектра участка поверхности среза образца ExtendAir

8. Содержание химических элементов в составе ExtendAir

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

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

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

Исследования образцов известковых поглотителей ExtendAir (США) и гранул ХП-И (Россия) показали, что изотермы адсорбции азота (рис. 26, 27) относятся к структурному типу II в соответствии с классификацией IUPAC, характерному для непористых или макропористых материалов, при этом либо отсутствуют существенные явления адсорбционного гистерезиса, либо они могут быть отнесены к типу С (клиновидные поры с открытыми концами).

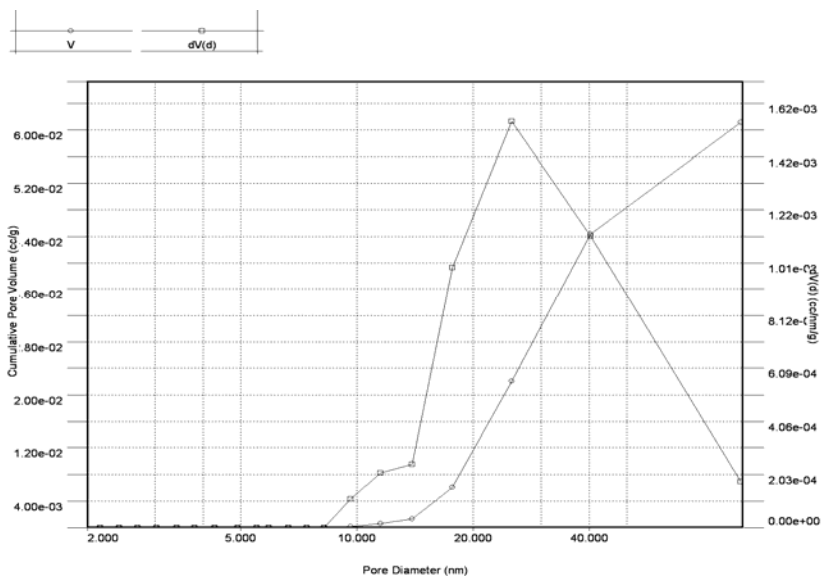


Рис. 26. Интегральное и дифференциальное распределения мезо- и макропор по диаметру, определенные из десорбционной ветви изотермы по методу ВЖН для образца ExtendAir

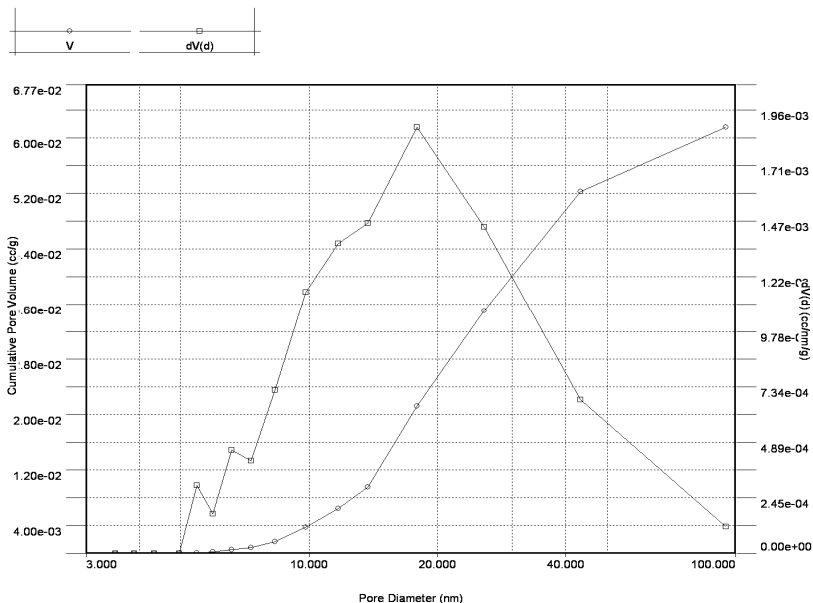


Рис. 27. Интегральное и дифференциальное распределения мезо- и макропор по диаметру, определенные из десорбционной ветви изотермы по методу ВЖН для образца гранул ХП-И

Адсорбционные свойства, рассчитанные исходя из уравнения БЭТ и метода ВЖН, представлены в табл. 9.

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

Прочностные характеристики ExtendAir оценивали по величине прочности на разрыв и максимальной относительной деформации при одноосном растяжении.

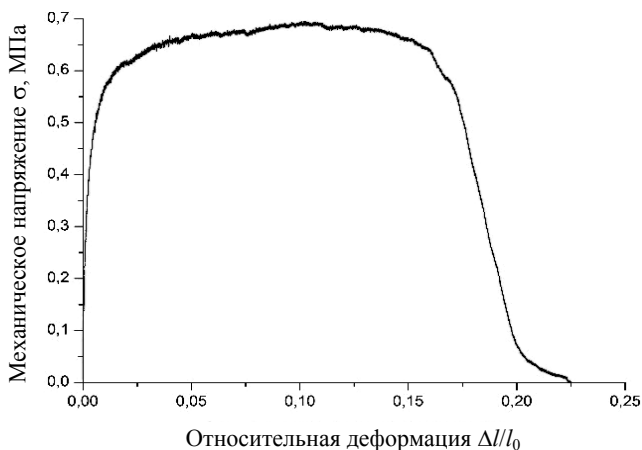
Прочность на разрыв определяли на сервогидравлической испытательной машине MTS 870 Landmark (MTS Systems, США).

9. Результаты измерения адсорбционных свойств хемосорбентов

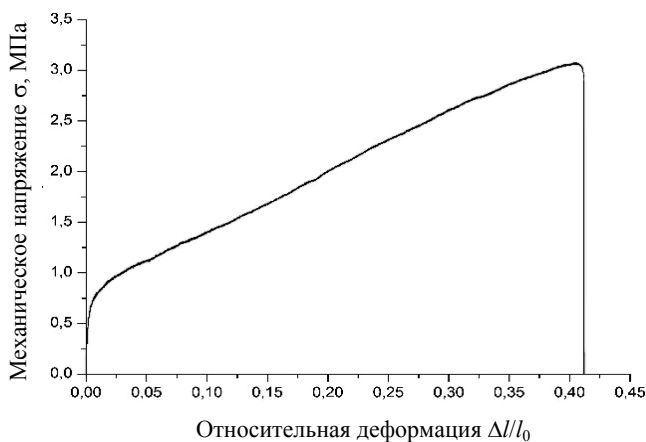
№ п/п	Образец	$S_{БЭТ}$, $M^2/Г$	Метод ВЖН ($0,0025 \leq P/P_0 \leq 0,995$) десорбция			Метод ВЖН ($0,35 \leq P/P_0 \leq 0,995$) десорбция		
			$S_{ВЖН}$, $M^2/Г$	d , нм	V_3 , $CM^3/Г$	$S_{ВЖН}$, $M^2/Г$	d , нм	V_3 , $CM^3/Г$
1	ExtendAir	8,054	18,125	0,912	0,064	6,936	25,207	0,061
2	ХП-И	11,299	34,012	1,144	0,069	10,319	17,916	0,061

Эксперименты проводили в режиме одноосного растяжения со скоростью деформации от 10 до 50 мкм/с. Испытывали образцы в виде прямоугольников размером 40×10 мм.

Диаграммы «напряжение – деформация» для экспериментальных образцов приведены на рис. 28.



а)



б)

Рис. 28. Диаграммы «напряжение–деформация» образцов хемосорбента ExtendAir:
а – перпендикулярно к ребрам; б – горизонтально к ребрам

Анализ полученных диаграмм позволил определить прочность на разрыв и максимальную относительную деформацию образцов ExtendAir.

Термическую устойчивость образцов ExtendAir и промышленного порошка гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ исследовали на термогравиметрическом/дифференциальном термическом анализаторе EXSTAR TG/DTA 7200 (SH NanoTechnology, Япония). Условия проведения исследований указаны в разд. 2.3.3.

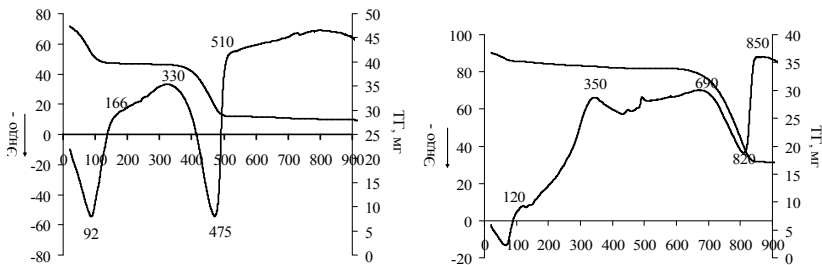
Полученные экспериментальные данные исследованных образцов представлены на рис. 29. Для сравнения продемонстрированы характерные кривые термического разложения образца ExtendAir до карбонизации (рис. 29, а) и после карбонизации (рис. 29, б). Изменение массы хемосорбента ExtendAir при термолизе образцов характеризуют кривые ТГ на рис. 29, а до карбонизации и рис. 29, б – после карбонизации.

На кривых ДТА и ТГ (рис. 29, а, в) зарегистрировано три эндоэффекта. Первый – при температуре 50...120 °С отвечает удалению адсорбированной влаги при нагревании образца. Последующие два – идентичны чистому $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гранулам ХП-И (рис. 16, а).

Отличительной особенностью образца ExtendAir на кривых ДТА – наличие экзоэффекта в области температур 310...340 °С без потери массы, что связано, по всей видимости, с изменением структуры полимерного компонента. Температура плавления полиэтилена находится в диапазоне температур 103...137 °С, поэтому эта температурная область совпадает с эффектом удаления свободной влаги (20...120 °С) хемосорбента ExtendAir. Деструкция полиэтилена протекает в диапазоне температур 340...460 °С (рис. 29, а – в), что совпадает с эндоэффектом потери химически связанной воды при разложении $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поэтому для оценки состава и количественных характеристик компонентов хемосорбентов, содержащих полимерное связующее, необходимо применять комплекс методов химического и физико-химического анализа.

Для образца ExtendAir после карбонизации (рис. 29, б, в) также зарегистрировано три эндоэффекта. Первый (50...120) °С – удаление свободной воды (около 3...5 %), второй (360...490 °С) – разложение остаточного, не прореагировавшего гидроксида кальция и полиэтилена, третий (основной) – область температур 620...850 °С, отвечает разложению карбоната кальция.

В работе [136] представлены результаты ЯМР [137, 138] томографических (МРТ) исследований взаимодействия поглотителя ExtendAir с водой и диоксидом углерода. Визуализировано распределение подвижных молекул воды внутри образца, что позволило выявить макроскопические пути проникновения воды и CO_2 в толщину образца.

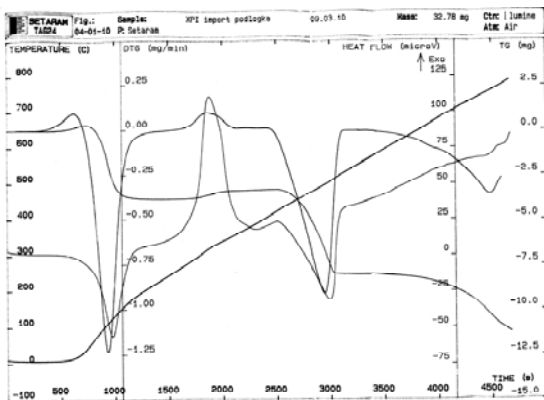


Температура, °C

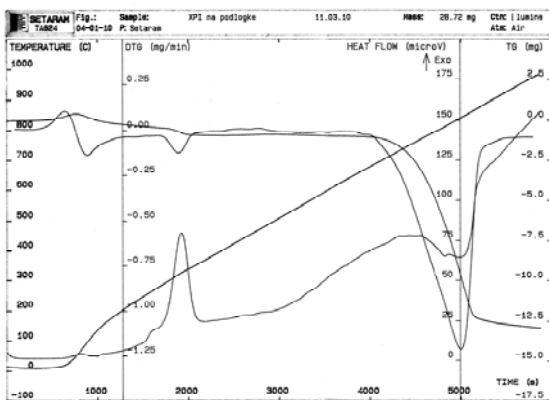
а)

Температура, °C

б)



в)



г)

Рис. 29. Результаты термического анализа образца ExtendAir до карбонизации (а) и после (б)

Для исследований брали прямоугольную пластину (рис. 30). После увлажнения до содержания воды ~20 % по массе образцы помещали в атмосферу CO_2 . Регистрация МРТ-изображений (томограмм) в среде CO_2 производилась как в сухом состоянии образцов, так и увлажненном (рис. 31).

Томографические измерения выполнены с помощью ЯМР микро-томографа на основе Bruker AVANCE DPX 200 следующей комплектации: экранированный вертикальный сверхпроводящий магнит с теплым отверстием 89 мм и величиной магнитного поля 4,7 Тл; томографический датчик PH MINI 0.75 с усилителями GREATER 40; охлаждаемая водой градиентная система с максимальным значением градиента 292 мТл/м; радиочастотная катушка по типу «птичья клетка» с диаметром 38 мм, настроенная на частоту протонного резонанса 200 МГц; программное обеспечение Paravision 4.0. Все томограммы регистрировались по ядру ^1H .

Помимо получения томограмм производилась регистрация спектров ЯМР ^1H на этом же датчике в условиях «жидкостной спектроскопии» (с использованием 90° РЧ-импульсов для возбуждения спиновой системы).

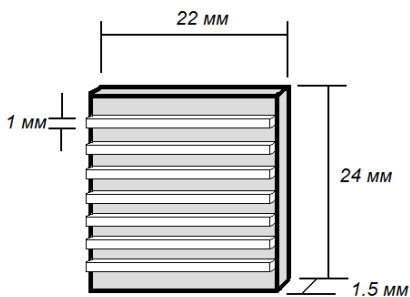


Рис. 30. Схема образца поглотителя ExtendAir

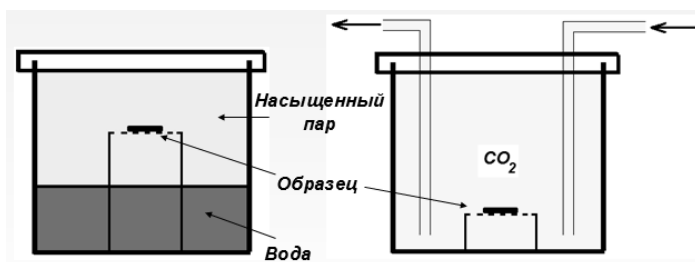


Рис. 31. Схема активации образцов парами воды (слева) и взаимодействия с CO_2 (справа) [136]

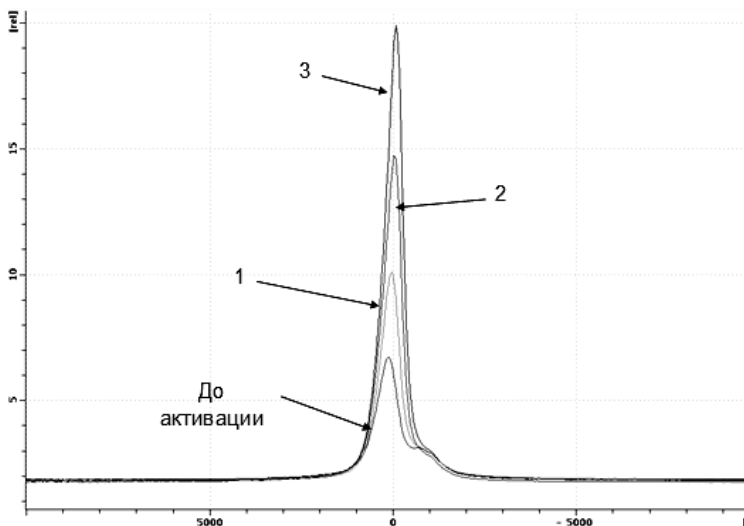


Рис. 32. Протонные спектры образца в процессе поглощения водяных паров при активации:
 1 – 10 мин; 2 – 20 мин; 3 – 30 мин

Образец показал высокую поглотительную способность по парам воды за небольшой промежуток времени (рис. 32).

Исследование взаимодействия увлажненного образца с диоксидом углерода выявило поэтапный характер поглощения и распределения CO_2 в исследуемом образце (рис. 33). На первом этапе (первые 10...15 мин) происходит активное поглощение CO_2 выступающими частями образца (на ребрах), на обратной (гладкой) стороне листа поглощения не зарегистрировано (образец находился на поверхности гладкой стороной).

Дальнейшее пребывание в атмосфере CO_2 приводит к распространению зоны взаимодействия в глубь образца (рис. 33, 2) с явным преобладанием направления движения «выступ – пластинка», поскольку обратная сторона по-прежнему не обнаруживает активного поглощения. Таким образом, данная стадия обусловлена активной инициирующей работой выступающих полосок (в том числе за счет большей рабочей поверхности).

Никаких других изменений по всей поверхности образца не происходит. Поглощение CO_2 на этой стадии, в конечном счете, делает всю пластинку по толщине вновь однородной.

Уменьшение количества подвижных протонов в процессе поглощения CO_2 композитом подтверждается уменьшением узкой компоненты протонного спектра (рис. 34). При этом общая масса образца увеличивается (по результатам измерений весовым методом).

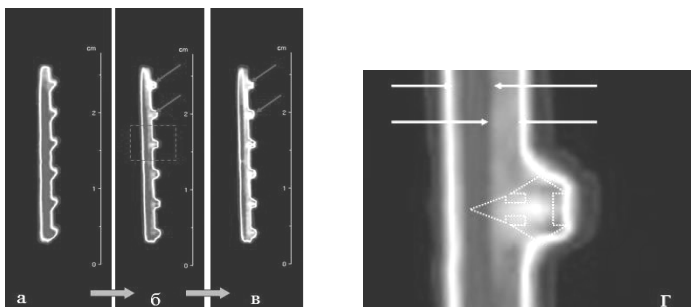


Рис. 33. Томограммы образца в процессе поглощения CO_2 :
a – исходный увлажненный образец;
время (мин) нахождения в атмосфере CO_2 :
б – 5; *в* – 10; *z* – увеличенное изображение выделенного фрагмента,
 демонстрирующее наличие зон активного поглощения

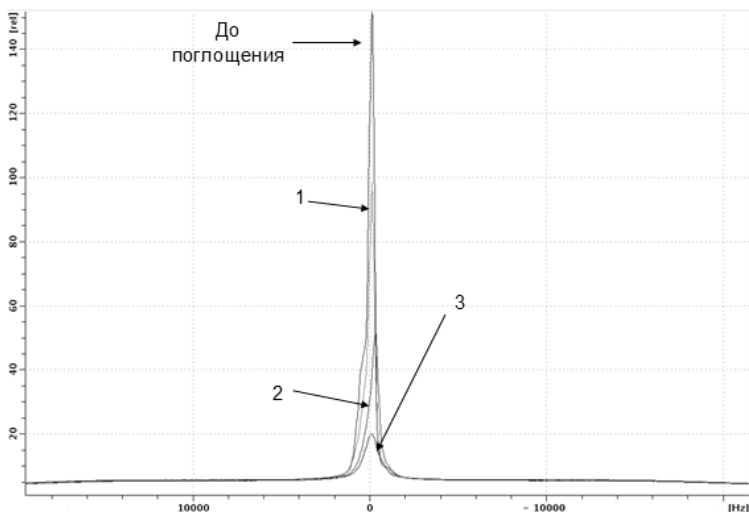


Рис. 34. Зависимость интенсивности узкой компоненты протонного спектра образца в процессе поглощения CO_2 :
1 – 25 мин; *2* – 50 мин; *3* – 100 мин

После длительной обработки образца ExtendAir все изображения демонстрируют однородное распределение слабого сигнала, происходящего от подвижных протонов органической матрицы и остаточных протонов воды.

В работе [136] показано, что с помощью МРТ удалось продемонстрировать высокую сорбционную активность и транспортные свойства

ва образца ExtendAir. Это выражается в быстром поглощении паров воды и их равномерном распределении по всему объему образца, что способствует его активации по всему объему, а не только приповерхностных слоев.

В исходных сухих образцах обнаружено присутствие протонов, как в подвижном, так и в малоподвижном состояниях. При проникновении в образцы молекулы воды сохраняют достаточно высокую подвижность.

Хорошие транспортные свойства образца также способствуют активному поглощению CO_2 всей массой за счет быстрого проникновения через поверхностные слои. Особую роль в данном процессе играет морфология поверхности. Имеющиеся на поверхности полосы являются инициатором поглощения воды и связывания CO_2 на всех стадиях работы поглотителя, обеспечивая транспорт как в глубь пластины (первая стадия), так и по всей толщине (вторая стадия).

На основании проведенных исследований можно заключить, что метод МРТ является эффективным и информативным в исследовании композиционных поглотителей.

Разработка нового химического поглотителя в форме эластичного листового материала является перспективной, хотя идет крайне медленно примерно в течение последних 20 лет. По всей видимости, это связано с необходимостью изготовления нового оборудования для его производства и аппаратов для применения, что требует вложения значительных средств. Как уже отмечалось, достоинствами хемосорбента в виде гибкого материала являются: организованная газопроницаемость (порообразование), высокая механическая прочность (поглотитель не пылит), удобство переснаряжения и др. Введение полимерной добавки позволяет получать листовый микропористый материал различной толщины и ширины, его химический состав не отличается от традиционного известкового поглотителя в форме гранул.

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

Некоторые аппараты на новом рулонном известковом поглотителе CO_2 ExtendAir и картриджи с хемосорбентом представлены на рис. 35. Картриджи сделаны из прозрачного полиэтилена, листовый материал ExtendAir в виде ленты шириной 210 мм наматывается



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



Картридж с поглотителем ExtendAir фирмы Micropore Inc. (США)



Dive Rite O2ptima (Англия)



Картридж Micropore's ExtendAir (США)



Apocalypse Type IV iCC (Великобритания)



Картридж Micropore's ExtendAir (США)

Рис. 35. Аппараты, разработанные для применения рулонного материала, и картриджи с хемосорбентом ExtendAir фирмы Micropore Inc. (США)



Titan CCR (Великобритания)



Картридж MicroPore's ExtendAir (США)



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



Рулонный хемосорбент ExtendAir, установленный в патроне



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



Картриджи с рулонным хемосорбентом ExtendAir фирмы MicroPore Inc. (США) для аппарата анестезии и аппарата BioPak 240

Рис. 35. Продолжение

на цилиндрический сердечник, пружинная система удерживает поглотитель в аппарате (рис. 35), а раскручивание или потеря формы картриджа предотвращается с помощью полимерной пленки, обернутой вокруг внешней стороны свернутого хемосорбента [122].

На рис. 35 представлен аппарат Divex Launching New Shadow Enforcer с патроном ExtendAir®, последняя разработка 2011 г. Аппарат предназначен для погружения на глубину до 24 м.

По разработанной ExtendAir-технологии изготавливаются картриджи с хемосорбентом на основе гидроксидов кальция и лития. В 2010–2011 гг. зарегистрированы несколько торговых марок для различных областей назначения: картридж марки The Solid Choice с хемосорбентом ExtendAir предназначен для использования в индивидуальных дыхательных аппаратах для шахтеров, пожарных, дайвинга и др.; марки PowerCube и EAC – для систем жизнеобеспечения в замкнутых объемах, убежищах, на подлодках; марки Eclipse – в аппаратах для анестезии [36 – 40].

Несмотря на выпуск промышленной товарной продукции, продолжают работы над усовершенствованием упаковки для картриджа и устройств, обеспечивающих сохранность картриджа в аппарате во избежание его деформации при вскрытии или размещении в ребризере (рис. 36), что может привести к блокированию проточных каналов по периметру хемосорбента (рис. 36, б).

К примеру, авторами [122] предложена конструкция для кассеты аппарата торцевой крышки с уплотнительным кольцом для обеспечения равномерного поджима краев хемосорбента, исключая его деформацию и при этом не блокируя по периметру проточные каналы. Торцевая крышка дополнительно содержит внутреннюю гильзу, которая вставляется в центр рулона листового сорбента ExtendAir.

Фирма Micropore Inc. продолжает расширять области использования листовых материалов по технологии поглотителя ExtendAir. Например, состав, содержащий активированный оксид алюминия, цеолиты или активированный уголь, от 0,1 до 5 мас. % полиэтиленового связующего и от 0,1 до 40 мас. % углеродных или арамидных волокон, имеющих среднюю длину, больше чем 100 мкм, рекомендован для использования в короткоциклового адсорбции PSA, PTSA, PPC, VPSA. Листы могут быть сформированы в виде пакета или рулона-картриджа. В качестве связующего рекомендовано использовать неограниченную гамму полимеров сверхвысокой молекулярной массы: полиэтилен, политетрафторэтилен, уретан, фторэластомер и т.п. [123].



а)



б)

Рис. 36. Упаковка с картриджем ExtendAir (а) и дефект при вскрытии упаковки (б)

Изложенные выше варианты возможных способов получения листовых материалов с полимерным связующим раскрывают необъятные перспективы создания химических продуктов различных геометрических форм и составов для новых областей применения.

Немаловажное значение имеет разработка новых материалов для систем защиты *коллективного типа*.

В большинстве случаев фактором, который ограничивает время спасения на подводках, является способность спецсредств эффективно очистить окружающую атмосферу в замкнутом объеме от диоксида углерода. В статье [39] представлены сравнительные результаты лабораторных исследований по очистке от CO_2 , выполненных в Военно-морской Подводной Медицинской Научно-исследовательской лаборатории США (NSMRL) на действующей системе очистки, где гранулированный гидроксид лития (LiOH) распределяется на горизонтальных поверхностях (при необходимости использования), и двух новых продуктов Battelle Curtain (занавес), разработка Battelle Memorial Inst. [37] и Reactive Plastic Curtain (Реактивный Пластмассовый Занавес) [135], разработка Micropro Inc. (сведения по испытаниям известкового хемосорбента не представлены в вышеуказанных источниках).

Рассматривается ситуация, когда на подводке создаются чрезвычайные условия, при которых стационарное устройство для очистки воздуха от CO_2 недоступно либо полностью отсутствует электроподача. В этом случае могут быть открыты канистры с гранулами химического поглотителя, который рассыпается на доступных горизонтальных поверхностях, и воздух камеры перемешивается вручную над гранулами LiOH с периодическим перемешиванием слоя продукта. Отмечается, что при таких условиях перемешивания газовой среды используемая масса гранулированного LiOH очистит только половину количества CO_2 , чем в случае с принудительной вентиляцией через кассету, снаряженную хемосорбентом. Способ свободного распределения гранул на поверхности нежелателен, поскольку наблюдается попадание большого количества едкой высокотоксичной пыли литиевого продукта в атмосферу и дыхательные пути человека.

Предметом исследований являлась оценка работоспособности средств очистки от CO_2 , которые не требуют электроэнергии, т.е. этот процесс можно назвать «пассивным очищением» в статических условиях.

Очищающая система с химическим поглотителем *Battelle Curtain* (BC) представляет собой гибкий контейнер в виде рукава, изготовленного из воздухопроницаемого материала с эффективным размером пор 3 мкм [37]. Размер пор материала намного меньше, чем частиц хемосорбента. В процессе хранения гранулы хемосорбента находятся в канистре, к которой присоединен рукав. Полотно рукава прошито вдоль и делит его на пять секций диаметром примерно 2,5 см.

Для того чтобы такой хемосорбент привести в рабочее состояние, содержимое канистры пересыпают в прошитый рукав, продукт распределяется в пяти секциях по всей длине, при этом пыль остается внутри закрытой системы. Хемосорбент в рабочем состоянии представлен на рис. 37, а. Два прошитых полотна с продуктом были размещены «спина к спине» таким образом, что минимальное расстояние между ними составляло приблизительно 5 см. Длина одного рукава составляла 1,8 м.

Химический поглотитель *Reactive Plastic Curtain* (RPC) изготовлен по технологии [35], где частицы щелочного или щелочноземельного металла включены в полимерную матрицу, образуя материал в форме гибкого листа (рис. 37, б). Его можно закатывать в рулоны (картриджи *ExtendAir®*), которые применяются в аппаратах для дайвинга. Объемная плотность LiOH в этих патронах (масса LiOH на объем единицы патрона) приблизительно на 30 % больше, чем у гранулы из обычных канистр LiOH.



а)



б)

Рис. 37. Размещение новых химических продуктов в испытательной камере:

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

Патроны с RPC могут быть развернуты в лист размером 31,8 см × 7,6 м, который может быть разделен (по желанию) на листы любой длины, а листы развешаны вертикально как RPC (рис. 37, б).

Пыление или потери частиц этого материала во время размещения и испытания не наблюдались. После карбонизации материал становился хрупким и легко ломался.

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

Листы RPC шириной 31,8 см и приблизительно 1,5 м длиной в количестве 18 штук развешивали параллельно друг другу, интервал между листами в их самой близкой точке также составлял не более 5 см. Испытания хемосорбентов ВС и RPC были проведены в условиях отсутствия подачи электроэнергии и без участия команды, так называемый метод «статической пассивной техники». CO₂ добавляли в камеру в заданном количестве.

Эксперименты проводили при начальной объемной доле CO₂, равной 3 %, и, когда уровень CO₂ возвращался к исходному максимальному пределу, считали, что поглотительная способность, т.е. работоспособность хемосорбента, исчерпана. Испытания проводили при следующих условиях: объем камеры – 21,2 м³; масса продукта – 5,6 кг; норма метаболического производства CO₂ – 40,9 г/ч/чел. (0,38 дм³/мин⁻¹ при 0 °С и давлении 1 атм абсолютно сухого воздуха); температура внутри камеры – (4,4...9,4) °С; начальная объемная доля CO₂ – 3 %; влажность – более 85 %. Для создания необходимой влажности в камере размещали емкость с теплой водой. Перемешивание газа в пределах камеры осуществлялось путем естественной конвекции.

Массу продуктов ВС и RPC брали в количестве, необходимом для достижения CO₂ 3 % в течение приблизительно двух дней. Во всех экспериментах поддерживался постоянный массовый поток CO₂ 6,69 г/мин, что соответствовало пребыванию в камере 9 человек, предполагая, что каждый человек производит приблизительно 45 г CO₂ в час. Все эксперименты были выполнены при давлении в камере приблизительно 1 атм.

Каждое дополнительное вывешивание ВС составляло по массе примерно 5,73 кг продукта. Листы вывешивались по мере достижения начальной концентрации CO₂ в камере, но отработанный продукт не снимали, он продолжал медленно поглощать диоксид углерода, практически до полной отработки, т.е. до достижения стехиометрической емкости. Следовательно, весь эксперимент начинался и заканчивался при 3 % CO₂, так же как и каждое дополнительное вывешивание листов хемосорбента.

Полное время обработки для этих двух продуктов ВС и RPC было почти одинаково. Оба продукта обеспечили сорбционную емкость близкую к стехиометрической (0,919 г CO₂/1 г LiOH), т.е. масса CO₂, поглощенного на единицу массы продукта в среднем, для ВС была 0,756 г и для RPC – 0,808 г. Продукты не выделяли едкой пыли гидроксида лития.

Для обычного гранулированного LiOH, используемого в серийном бункере, эта величина составляет 0,75 г CO₂/1 г LiOH.

На рис. 38 представлены сравнительные графики поглощения CO₂ для двух продуктов ВС и RPC. Каждая точка – среднее значение данных четырех экспериментов. В обоих случаях было четырехкратное вывешивание продуктов за двое суток, но из представленных кривых видно, что скорость поглощения ВС ниже, чем RPC. Это может быть следствием относительно большей площади контакта поверхности RPC с атмосферой, поскольку при каждом новом вывешивании использовали 9 полотен RPC, тогда как при каждом вывешивании продукта ВС – только 2 полотна (высота и ширина обоих типов полотен была примерно равна, как и масса LiOH каждого вывешивания).

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

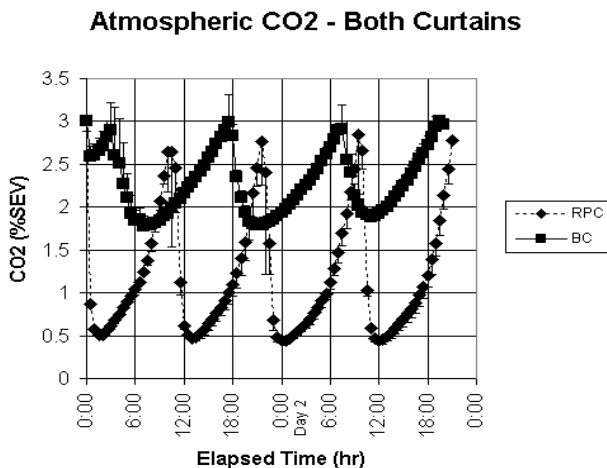


Рис. 38. Содержание CO₂ в атмосфере камеры на протяжении всего эксперимента с продуктами ВС и RPC

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

Согласно [121], установленная объемная доля CO₂ как предельная составляет 1,5 % в течение 24 ч, 0,7 % CO₂ – более 24 ч, тогда как рекомендуется 3 %-ная концентрация CO₂ в атмосфере для замкнутого объема, чтобы максимально использовать продукт с минимальным воздействием на здоровье команды. Этот предел выбран в связи с тем, что в режиме пассивного очищения в статических условиях при более низких концентрациях CO₂ продуктов ВС и RPC на основе LiOH в виде полотен не смогут разрабатываться и останется много непрореагировавшего LiOH.

В работе [40] рассматриваются новые технологии для замены действующей системы, где в качестве поглотителя CO₂ применяется натронная известь в виде гранул, основным компонентом которой является гидроксид кальция Ca(OH)₂ (отечественный аналог – гранулированный продукт ХП-И). Система очистки, представленная на рис. 39, включает 4 канистры с натронной известью.

Воздух, обогащенный CO₂, проходит сквозь слой адсорбента в канистрах, где CO₂ реагирует с натронной известью. По мере отработки натронной извести содержание CO₂ в атмосфере герметично замкнутой камеры начнет повышаться. Когда парциальное давление CO₂ превышает 2,0 кПа, эти 4 канистры заменяют на новые. Авторы [139] установили, что с существующей системой поглотительная способность натронной извести в канистре при достижении уровня CO₂ 2,0 кПа составляет только 50 % от теоретически возможной. Установлено, что при давлении 5 бар производительность канистры с натронной известью падает на 54 %, а при температуре 5 °С – на 58 %.



Рис. 39. Система очистки от CO₂

Исследование также показало, что при условиях высокого давления и низкой температуры совокупный эффект вызывает сокращение производительности по CO₂ более чем на 80 %.

Как альтернатива существующей системе очистки рассмотрены следующие варианты:

а) адсорбер *Carbon dioxide Self Powered Absorber (CASPA)* с гранулированным продуктом натронной извести фирмы *Molecular Product's*. Адсорбер представлен на рис. 40;

б) продукт *Reactive Plastic Curtain* (RPC) фирмы *Micropore Inc.* в форме листа, свернутого в рулон, описанный выше (рис. 37, б). Продукт на основе гидроксида лития. Испытания проводили при 20 °С и давлениях 1,2; 3 и 5 бар. Другие испытания проводили при этих же давлениях, но при низкой температуре 5 °С;

в) продукт *Battelle Curtain* (BC), разработанный *Battelle Memorial Institute* (США), также описанный выше и представленный на рис. 37, а. В качестве химического поглотителя используется гранулированный гидроксид лития.

По результатам испытаний более высокую эффективность показал хемосорбент RPC по сравнению с адсорбером CASPA, снаряженным гранулированной натронной известью и продуктом BC. Продукт RPC обеспечивал концентрацию CO₂ ниже 1,0 кПа при 1,2 барах и 1,0...1,2 кПа при 5,0 барах, что на 25 % больше, чем с гранулированным продуктом в подобных условиях. При низкой температуре испытаний наблюдалась та же тенденция (результаты испытаний не представлены).

Способность системы удалять CO₂ из окружающей среды подлодки исследовали в течение 7-дневного периода. Уровень CO₂ должен быть ниже 2 кПа по крайней мере в течение 7 дней. Для каждого испытания использовали партию из 12 листов.

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

- объем камеры – 200 м³;
- время испытаний – 48 ч;
- количество продукта RPC – 6 листов по 1,5 м длиной в одном рулоне (9 м в рулоне).

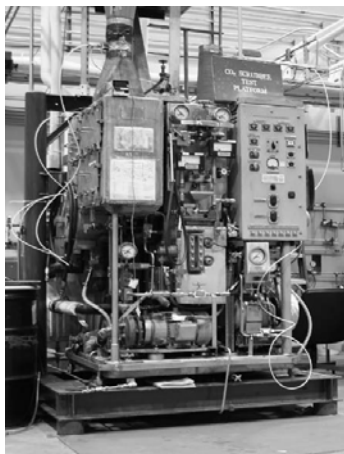
На первом этапе испытаний было открыто три рулона (27 м), что позволило поддерживать концентрацию CO₂ приблизительно 1 % (от начальных 0,06 %). Всего использовали 12 рулонов (108 м).

Последние 30 лет в качестве поглотителя CO₂ на подлодках используется моноэтаноламин. На рис. 41 представлена фотография скруббера ВМС США.

Эти скрубберы могут работать свыше 90 дней с минимальным обслуживанием. Регенеративный скруббер дает преимущества по объему и весу по сравнению с нерегенерируемыми системами. Недостатками этой системы являются высокие требования к мощности



Рис. 40. Поперечное сечение модели адсорбера CASPA



**Рис. 41. Регенерируемый
МЭА скруббер**

(~50 кВт на 100 человек), высокая начальная стоимость и механико-химические сложности.

Нерегенерируемые системы поглощения CO_2 , как правило, используются для поддержки атмосферы в дизельных подводных лодках и спасательных системах.

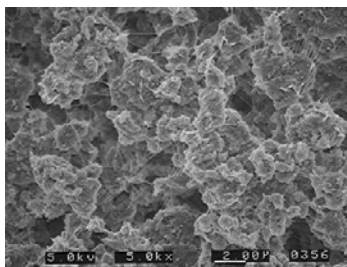
Фирмой Micropore Inc. для таких систем разработан продукт в форме листов, полученных путем инкапсулирования мелких зерен гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов.

Гранулы связаны в этом цельном листе микроскопическими нитями из полимерного материала [35]

На рис. 42 представлена микрофотография твердого листа ExtendAir®, иллюстрирующая мало открытые гранулы (адсорбент для поглощения CO_2) и небольшое количество связующего полимера, который прочно удерживает частицы вместе. Плотность абсорбирующего листа сравнима с гранулами натронной извести.

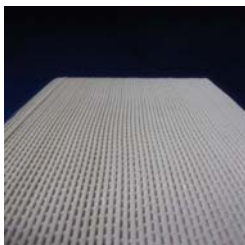
На основе листа ExtendAir фирмой Micropore Inc. разработана марка известкового поглотителя PowerCube™. Хемосорбент изготовлен в форме куба из стопки листов адсорбента ExtendAir, который заменяет гранулы в системах очистки от CO_2 [121, 140].

Пакет пластин упаковывается в плотную полимерную газонепроницаемую оболочку, затем – в картонные коробки и хранится в местах, защищенных от механических повреждений. Для использования куб удаляется из упаковки (рис. 43) и устанавливается в канистру (рис. 44, а). Канистра используется такая же, что и для гранулированного продукта. Канистра устанавливается в системе скруббера (рис. 44, б) или подключается к вентилятору, который подает приточный воздух.

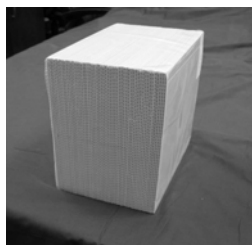


**Рис. 42. Микрофотография
частиц гидроксида кальция,
скрепленных в твердом
листе ExtendAir**

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



a)



б)

Рис. 43. Внешний вид известкового хемосорбента PowerCube™:
a – внешний вид листа; *б* – внешний вид картриджа

Плотность хемосорбента – 735 кг/м^3 , габариты: длина – 24,0 см; высота – 13,5 см; ширина – 21,0 см; масса – 5 кг. Испытания проводились в сравнении с гранулами размером 8...12 меш.

В таблице 10 представлены результаты измерения сопротивления продуктов при различных скоростях воздушного потока.

Адсорбент PowerCube™ обеспечивает повышенные сорбционную емкость и скорость по сравнению с гранулами.

Сравнительное тестирование показало, PowerCube™, занимающий эквивалентный объем хранения гранул, имеет на 33 % больше массы и поглощает на 50 % больше CO_2 при работе в скруббере.

Авторы [135] предлагают применять хемосорбент ExtendAir в форме листов в портативных убежищах для населения. На рис. 45 показан порядок вскрытия и размещения хемосорбента ExtendAir в форме полотна внутри изолированного помещения (комната, палатка, убежище и др.).



a)



б)

Рис. 44. Внешний вид скруббера (*a*) и канистры с хемосорбентом (*б*)

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

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

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

- высокая скорость поглощения CO₂;
- удобство использования в аварийных ситуациях;
- значительно меньшее количество пыли гидроксида лития выделялось по сравнению с гранулами LiOH;
- улучшенные характеристики даже без электроэнергии (пассивное использование);
- простота использования, быстрое и легкое вскрытие упаковки не требует применения дополнительных инструментов и защитных масок;
- для жизнеобеспечения требуется на 25...40 % контейнеров меньше, чем для традиционных поглотителей в виде гранул;
- для хранения контейнеров требуется меньшая площадь;
- в условиях чрезвычайной ситуации не требуются источники электропитания.



Рис. 45. Защитные полотна ExtendAir

3.2. ХЕМОСОРБЕНТ ХЭЛП-ИК (РОССИЯ)

В России исследования по разработке известкового поглотителя CO_2 в форме листа на основе гидроксидов щелочных и/или щелочно-земельных металлов проводятся в ОАО «Корпорация «Росхимзащита» по нескольким направлениям: 1) на основе состава $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{KOH}$ без органических связующих [14]; 2) модифицирование состава (1) полипропиленовой фиброй; 3) применение растворов волокнообразующих полимеров для изготовления листового и волокнистого материалов.

По *первому* направлению формование поглотителя в виде листа осуществляют путем нанесения водной дисперсии в виде пасты или суспензии гидроксида кальция с добавлением 2...10 % калиевой щелочи без связующего на слой тканого или нетканого волокнистого щелочестойкого материала, после чего поверх дисперсии наносят второй слой того же материала [42].

Полученную композицию формуют путем прокатывания между вальками, избыточную влагу дополнительно удаляют методом центрифугирования, затем сушат при 100...140 °С до содержания остаточной влаги 15...22 % [14, 42, 141 – 145]. Полученный данным способом хемосорбент получил название ХЭЛП-ИК (химический эластичный листовой поглотитель – известково-калиевый).

По способу [143] в технологический процесс получения хемосорбента ХЭЛП-ИК была введена дополнительная операция соединения краев верхнего и нижнего слоев спанбонда, образуя оболочку, которая предотвращает потерю сорбента и разрушение листового материала.

Для удаления избыточной влаги применялись различные виды сушек: переменным электрическим током, в поле СВЧ, конвективная с инфракрасным ИК-излучением [14, 141]. Последний способ нагрева как самостоятельный, так и в сочетании с другими позволяет значительно сократить производственный цикл, механизировать и автоматизировать производство, а также улучшить санитарно-гигиенические условия работы. При нагреве в ИК-диапазоне интенсивность испарения влаги, по сравнению с конвективным или контактным нагревом, увеличивается в десятки раз вследствие того, что количество тепла, которое можно передать материалу при нагреве в ИК-диапазоне, значительно выше, чем при нагреве посредством конвекции [146, 147].

Следует отметить, что в отличие от способа получения гранулированных продуктов, где хемосорбент полностью высушивают, а затем вновь увлажняют, в способе по патенту [42] листовый материал частично дегидратируют до остаточной влаги 16...20 %. Этот прием не ухудшает хемосорбционных свойств поглотителя, но обеспечивает его прочность.

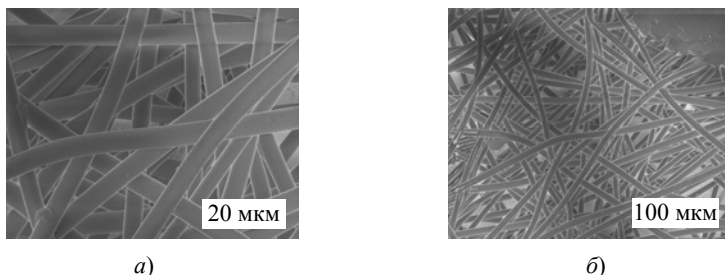


Рис. 46. СЭМ-изображение поверхности волокнистого нетканого материала спанбонд

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

Наиболее технологичным оказался нетканый материал спанбонд, состоящий на 100 % из полипропиленовых волокон. Спанбонд – общее название нетканых материалов, изготовленных из термоскрепленных бесконечных волокон.

Плотность материала варьируется от 13 до 150 г/м². Микрофотография поверхности спанбонда представлена на рис. 46.

Нетканый полимерный материал представляет собой систему хаотично переплетенных полипропиленовых волокон толщиной 20...30 мкм, что обеспечивает его пористую структуру и благодаря чему он может выполнять функцию армирующего компонента в составах композиционных материалов.

Спанбонд для технологических целей подбирали по его газопроницаемости, которую оценивали по величине сопротивления, создаваемого материалом (в один или несколько слоев) потоку воздуха. Спанбонд плотностью 17 г/м² обладает наименьшим сопротивлением (табл. 11), следовательно, и наилучшей газопроницаемостью. Спанбонд эластичный, прочный, гидрофобный, щелочестойкий материал. Хемосорбент, армированный спанбондом, обладает прочностью на разрыв, не разрушается.

Известковый хемосорбент ХЭЛП-ИК представляет собой гибкий листовый материал белого или светло-серого цвета, из которого можно изготавливать различные формы, удобные для использования в средствах защиты индивидуального и коллективного типа (листы, полотна, панели, рулоны, ленты и др.), можно вырезать пластины любой конфигурации и

11. Результаты исследований сопротивления спанбонда в зависимости от плотности и количества слоев

Плотность, г/м ²	Количество слоев, шт.	Сопротивление, мм вод. ст.
17	1	1
17	2	2
30	1	4
30	2	6
100	1	10
100	2	15
150	1	30
150	2	50

использовать в различных конструкциях, например, в виде блоков, составленных из отдельных элементов, пластин, шайб, колец и др. (рис. 47).

Пористая структура полимерной оболочки обеспечивает высокую газопроницаемость хемосорбента. Поскольку размер частиц гидроксида кальция соизмерим или больше размера пор спанбонда, слой хемосорбента, содержащий примерно 20 % влаги, находится между листами спанбонда, как в «сетке». При таком способе получения листовой поглотитель не осыпается, практически не пылит, легко гнется, сворачивается в рулон без деформаций.

Проведены исследования физико-химических свойств образцов ХЭЛП-ИК и ExtendAir.



a)



б)

Рис. 47. Хемосорбент марки ХЭЛП-ИК:

a – размещение картриджа в патроне Arosalypse;

б – картридж-блок из пластин;

в – картридж-блок из шайб

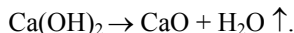


в)

Поведение образцов при нагревании изучали при помощи термоанализатора EXSTAR TG/DTA 7200 (SII NanoTechnology, Япония) при условиях, указанных в разд. 2.3.3. Исходный образец ХЭЛП-ИК нагревали до 500 °С, поскольку примесь карбоната кальция (температура разложения 700 °С), согласно химическому анализу, составляла не более 2...3 %. Образец исходного продукта ExtendAir, фирмы Micropore Inc. – до 1000 °С, как и образцы после карбонизации.

Термогравиметрические кривые на рис. 48 имеют схожий вид. На всех приведенных графиках имеются характерные области. Для исходных образцов ХЭЛП-ИК и ExtendAir наблюдаются две основные температурные области со значительной потерей массы (рис. 48, а) и изменением тепловых характеристик с наличием двух эндозффектов (рис. 48, а).

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



На термограмме исследованных образцов после реакции взаимодействия с CO₂ наблюдаются три основные температурные области, в которых отмечаются значительная потеря массы (рис. 48, б) и изменение тепловых характеристик с наличием трех эндозффектов (рис. 49, б).

Первый эндозффект при температуре 50...120 °С отвечает удалению (дегидратации) свободной воды при нагревании образца, второй эндозффект при температуре 320...500 °С – удалению химически связанной воды при разложении остаточного (не вступившего в реакцию с CO₂)

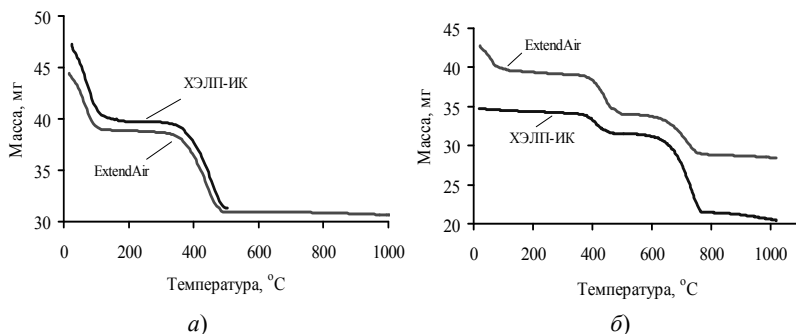


Рис. 48. Зависимость массы исходных образцов от температуры до (а) и после (б) карбонизации

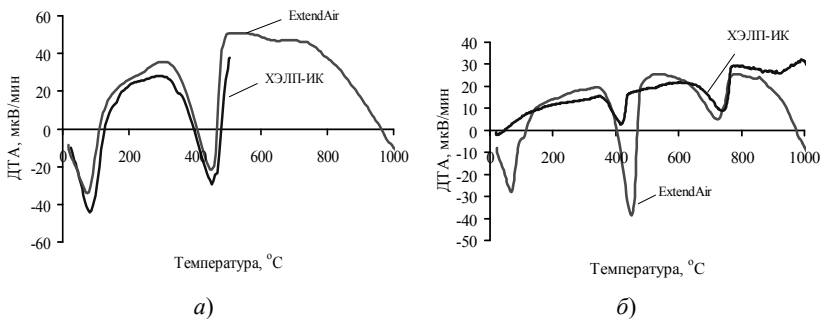


Рис. 49. Дифференциальные кривые термического анализа ДТА образцов до (а) и после (б) карбонизации

гидроксида кальция, третий эндоэффект 550...850 °С – области разложения карбоната кальция по реакции:

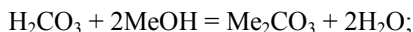
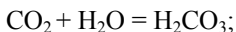


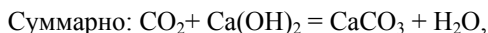
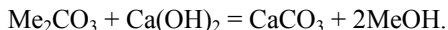
На термических кривых ХЭЛП-ИК и ExtendAir отмечены некоторые особенности. Так, для образца ХЭЛП-ИК в области температур 150...190 °С наблюдается незначительная потеря массы (около 2,5 %), сопровождаемая эндоэффектом (рис. 49). Этот эффект можно отнести к плавлению армирующего материала из полипропиленовых волокон. На кривых ТГ и ДТА (рис. 48, 49) образца ExtendAir обнаружен небольшой эффект в области температур 190...260 °С, который можно отнести к плавлению полимерного компонента (полиэтилена).

Исследована динамическая активность образцов к диоксиду углерода влажного воздуха.

Процесс хемосорбции известковых поглотителей известен давно и достаточно хорошо изучен его механизм [1, 2]. Химическая активность поглотителя к диоксиду углерода влажного воздуха – один из основных показателей качества разрабатываемых материалов для очистки воздуха от кислых газов.

Известно, что гидроксид кальция не взаимодействует с CO_2 в отсутствии влаги. В известковых поглотителях взаимодействие с CO_2 осуществляется через пленку раствора едкой щелочи NaOH (или KOH), который при взаимодействии с диоксидом углерода превращается в карбонат натрия (калия). Процесс хемосорбции описывается последовательностью протекания следующих реакций:





где Me = Na, K.

Гидроксид натрия (калия) поглощает из газовой смеси различные кислые примеси даже при очень малой концентрации последних, поддерживает в указанных пределах влажность, так как он очень гигроскопичен, снижает упругость пара над хемосорбентом и препятствует его обезвоживанию. Сохранение жидкой пленки на активной поверхности поглотителя и конденсация влаги на ней будут проходить, пока упругость водяных паров в газе будет выше упругости водяных паров над раствором в порах [2]. Влага, поступающая с ГВС и содержащаяся в поглотителе (порядка 20 % от массы), обеспечивает необходимые условия хемосорбции. Возрастание влажности воздуха до определенного предела увеличивает активность поглотителя к CO_2 , но дальнейшая конденсация воды в порах хемосорбента препятствует диффузии газа к поверхности активного к диоксиду углерода компонента, в результате чего его активность падает [148 – 154].

Метод определения сорбционной емкости химического известкового поглотителя по CO_2 в динамических условиях основан на пропускании через слой хемосорбента потока ГВС с заданными параметрами (скорость, влажность, температура, время). Испытания образцов проводили на лабораторной динамической установке при следующих условиях [14]:

- объемный расход ГВС – (3...7) $\text{дм}^3/\text{мин}$;
- объемный расход диоксида углерода в ГВС – $(0,28 \pm 0,01)$ $\text{дм}^3/\text{мин}$;
- объемная доля диоксида углерода в 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.

Толщина листового материала существенно влияет на динамическую активность поглотителя к CO_2 , что следует из графика на рис. 50. Так, при увеличении толщины листа поглотителя от 1 до 2,2 мм сорбционная емкость падает за 30 мин от 110 до 65 $\text{дм}^3/\text{кг}$ и за время опыта 40 мин от 150 до 70 $\text{дм}^3/\text{кг}$. При толщине листа поглотителя более 2 мм динамическая активность хемосорбента выходит на плато, сорбционная емкость при этом составляет 40...50 $\text{дм}^3/\text{кг}$, следовательно, получать известковый хемосорбент с толщиной листа более 2 мм нецелесообразно.

На рис. 51 представлена зависимость активности по CO_2 поглотителя ХЭЛП-ИК от толщины листа и времени опыта при относительной влажности ГВС 40 и 70 %. Увлажненный до 40 % поток ГВС пропускали

через динамическую трубку с хемосорбентом в течение 5; 10; 30 и 40 мин, при 70 %-ной влажности ГВС время экспозиции образцов поглотителя составляло 30 и 40 мин. Динамическая активность химического поглотителя по CO_2 закономерно возрастает с увеличением времени опыта и относительной влажности газового потока.

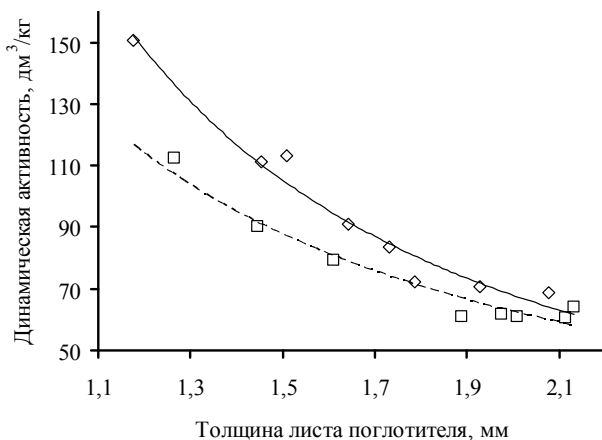


Рис. 50. Зависимость динамической активности хемосорбента от толщины листа:
 ◊ – 40 мин; ◻ – 30 мин

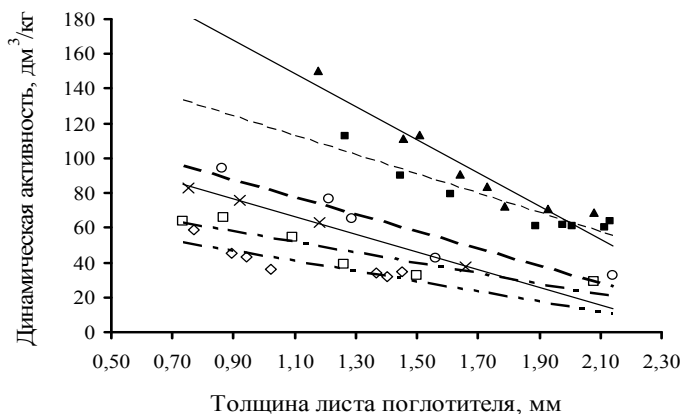


Рис. 51. Зависимость динамической активности хемосорбента от толщины листа, влажности ГВС 40 и 70 % и времени опыта:
 ◊ – 5 мин, 40 %; ◻ – 10 мин, 40 %; × – 30 мин, 40 %;
 ○ – 40 мин, 40 %; ■ – 30 мин, 70 %; ▲ – 40 мин, 70 %

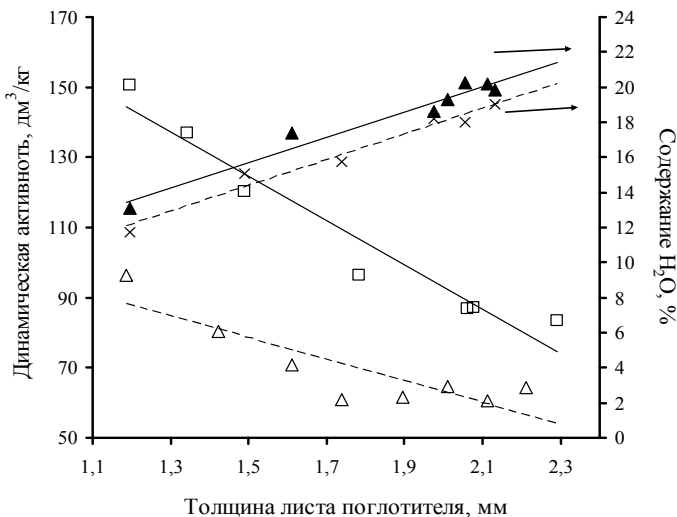


Рис. 52. Зависимость количества поглощенного диоксида углерода и остаточной влаги в образце от толщины листа поглотителя:
 Δ – CO₂ за 30 мин; □ – CO₂ за 40 мин;
 ▲ – H₂O за 30 мин; × – H₂O за 40 мин

На рис. 52 представлены значения результатов химических анализов по CO₂ и H₂O образцов ХЭЛП-ИК различной толщины после испытаний в динамическом потоке ГВС при скорости 7 дм³/мин, объемной доле CO₂ 4 %, влажности 70 % в течение 30 и 40 мин.

Как следует из полученных данных, с увеличением толщины листа поглотителя ХЭЛП-ИК динамическая активность по CO₂ падает, а массовая доля влаги растет. Влажность образцов до испытаний составляла около 22 %. Фактически во всех образцах это значение не достигается, но образцы с меньшей толщиной после испытания в потоке ГВС более сухие, так, например, массовая доля влаги образца при толщине 1,2 мм составляет примерно 13...14 %, а при толщине более 2 мм – 19...20 %, т.е. при меньшей толщине листа хемосорбента влага уносится быстрее из образца за одно и то же время опыта.

Образцы с различным исходным содержанием влаги испытывали в потоке ГВС в течение 5 и 15 мин при скорости 7 дм³/мин, объемной доле CO₂, равной 4 %, и относительной влажности ГВС 70 %. Установленная экспериментально зависимость активности по CO₂ поглотителя ХЭЛП-ИК от содержания влаги в исходном образце представлена на рис. 53. Характер кривых (наличие максимума)

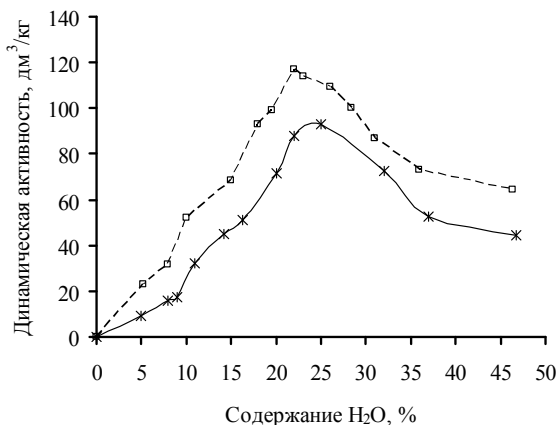


Рис. 53. Зависимость динамической активности от содержания влаги в исходном образце за время испытания:
 ○ – 5 мин; □ – 15 мин

сохраняется и не зависит от времени экспозиции, т.е. содержание влаги в исходном образце оказывает существенное влияние на скорость реакции карбонизации.

Максимальные значения динамической активности химпоглотителя за время опыта 5 мин относятся к содержанию H₂O примерно 20...25 % и за 15 мин – 18...22 % H₂O. При дальнейшем увеличении содержания влаги в продукте его активность к CO₂ заметно снижается, а это означает, что известковый поглотитель в форме листа должен содержать в своем составе влаги не более 20...22 % (рис. 52, 53).

Данные, полученные экспериментальным путем на листовом хемосорбенте ХЭЛП-ИК, хорошо согласуются и подтверждают ранее полученные значения, ограничивающие наличие массовой доли влаги в промышленных гранулированных хемосорбентах различных известных марок, например, отечественный ХП-И по ГОСТ 6755–88 должен содержать 16...19 % влаги, зарубежные образцы также содержат не более 20 % влаги.

Оптимальная доля влаги в хемосорбентах, необходимая для создания «благоприятных» условий реакции взаимодействия газообразного диоксида углерода с поглотителем, является существенной технической характеристикой повышения его активности к CO₂ и не зависит от формы продукта (таблетки, гранулы, листы и др.).

Степень или полнота отработки гидроксида кальция (основного компонента известкового поглотителя) также существенно зависит от толщины листа, поскольку этот показатель влияет на диффузионные

процессы – удаление влаги из слоя поглотителя и проникновение газообразного CO_2 внутрь слоя к не прореагировавшему гидроксиду кальция. В то же время карбонатный слой, который образуется на поверхности известкового поглотителя, также препятствует диффузии исходной и реакционной влаги из слоя поглотителя, что значительно снижает сорбционную емкость продукта, при этом массовая доля влаги увеличивается, препятствуя проникновению CO_2 вглубь хемосорбента. Таким образом, существует ряд факторов, которые не позволяют достичь стехиометрической емкости гидроксида кальция при реакции взаимодействия хемосорбента с диоксидом углерода в динамических условиях газового потока для гранулированных продуктов и поглотителей с развернутой поверхностью в форме листа. Поэтому для определения параметров и критериев показателей качества создаваемых поглотителей кислых газов требуется тщательное изучение его свойств, зависящих как от различных условий окружающей среды, так и от химических (состав) и физических (толщина, плотность и др.) составляющих самого хемосорбента.

Для сравнения проведены испытания известкового поглотителя марки ExtendAir (США) при указанных выше условиях в форме листа, который с одной стороны имеет гладкую, а с другой рифленую поверхность с чередованием ребер и каналов, их толщина: $2,06 \pm 0,07$ мм и $1,0 \pm 0,03$ мм, соответственно, т.е. средняя толщина листа составляет около 1,55 мм.

На рис. 54 показаны сравнительные результаты исследований образцов хемосорбентов ХЭЛП-ИК и ExtendAir в динамическом потоке ГВС в течение 40 мин.

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

Испытания хемосорбента ХЭЛП-ИК в герметичных объектах объемом 3 и 24 м^3 при различных режимах (температура, влажность, давление, скорость подачи CO_2).

Дана сравнительная оценка поглотительной способности хемосорбента ХЭЛП-ИК с серийным блоковым хемосорбентом на основе гидроксида лития LiOH (блоки) и гранулированным ХП-И, исследованы кинетика поглощения CO_2 различными хемосорбентами и влияние химического состава на реакционную способность.

Проведены сравнительные испытания известковых поглотителей ХЭЛП-ИК и ExtendAir (США) при температуре $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

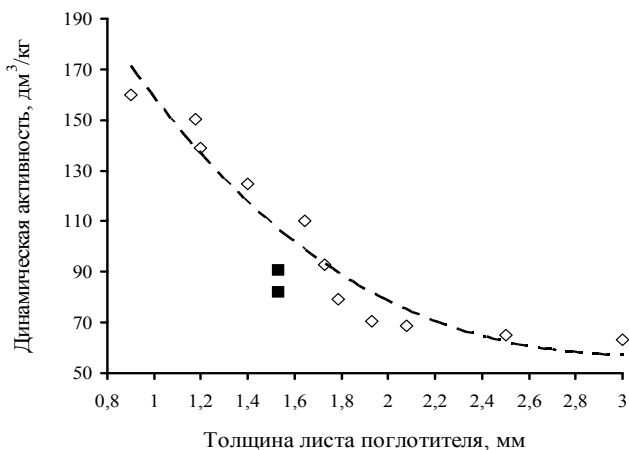


Рис. 54. Зависимость динамической активности хемосорбентов CO_2 ExtendAir и XЭЛП-ИК от толщины листа:
 \diamond – XЭЛП-ИК; \blacksquare – ExtendAir

Листы поглотителя развешивали, как показано на рис. 55, а. В одном из опытов – параллельно друг другу на расстоянии 5 см (рис. 55, б).

Для **испытания хемосорбента в режиме постоянной подачи CO_2 120 дм³/ч** (табл. 12) листы поглотителя XЭЛП-ИК развешивали хаотично (рис. 55, а), в опыте № 9 – параллельно на расстоянии 5 см друг от друга (рис. 55, б). Изучено влияние температуры окружающей среды в камере, химического состава и толщины листов на хемосорбционные свойства продукта.

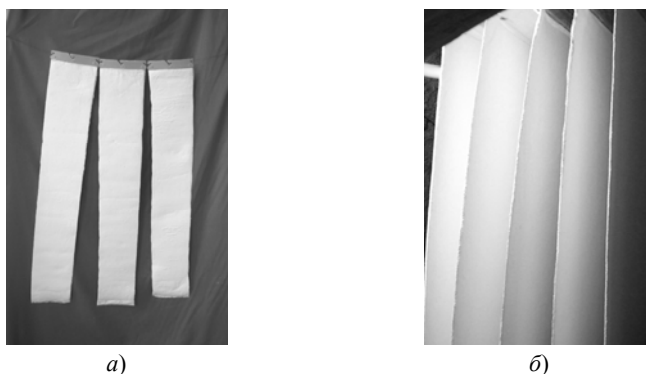


Рис. 55. Расположение листов поглотителя в камере во время испытаний

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

В опытах № 6, 7, 9, 10 дополнительно в пасту вносили небольшое количество реологической добавки (РД). В опытах № 7, 8 одну сторону листа закрывали полиэтиленовой пленкой. Условия испытаний и характеристики продуктов представлены в табл. 12.

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

Экспериментальные результаты изменения объемной доли CO_2 в камере в процессе испытаний хемосорбентов (табл. 12) представлены графически на рис. 56. Цифры обозначения символов кривых графика соответствуют номерам опытов табл. 12.

На рис. 57, *a* – *z* представлены результаты различных серий испытаний: рис. 57, *a* – при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (опыты № 4 – 8, табл. 12); рис. 57, *б* – при $10 \text{ }^\circ\text{C}$ (опыты № 1, 3, 9, 10, табл. 12); рис. 57, *z* – при различных температурах $10, 20$ и $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (опыты № 2, 3, 4, табл. 12).

Графическое изображение результатов испытаний наглядно демонстрирует процесс поглощения CO_2 хемосорбентом, т.е. чем ниже объемная доля CO_2 в камере, тем активнее продукт реагирует с диоксидом углерода. Полученные результаты позволяют выявить влияние химического состава, величины активной поверхности продукта и условий проведения испытаний на его сорбционные характеристики в отношении рассматриваемого газа.

Как следует из данных в табл. 12 и графиков (рис. 56, 57), на снижение сорбционной активности поглотителя к диоксиду углерода одинаково влияют увеличение толщины выше 2 мм (рис. 57, *a*, *б*, опыты № 1, 3, 5), уменьшение площади активной поверхности (рис. 57, *a*, опыты № 7, 8), снижение температуры в камере от 30 (опыт № 2) до $10 \text{ }^\circ\text{C}$ (опыт № 3). Влияния реологической добавки и уменьшения массовой доли гидроксида калия в составе продукта от 6 до 2% на сорбционную активность поглотителя не отмечено, так же как и способа развешивания листов поглотителя (рис. 57, *б*, опыты № 9, 10) хаотично или параллельно через 5 см , как рекомендуется в инструкции по использованию листов ExtendAir [39, 40].

На рис. 57, *z* показаны кривые изменения влажности в камере во время испытаний хемосорбента при температурах $10 \text{ }^\circ\text{C}$ (опыт № 1)

12. Условия испытаний в режиме постоянной подачи CO₂ 120 дм³/ч и характеристики продуктов

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

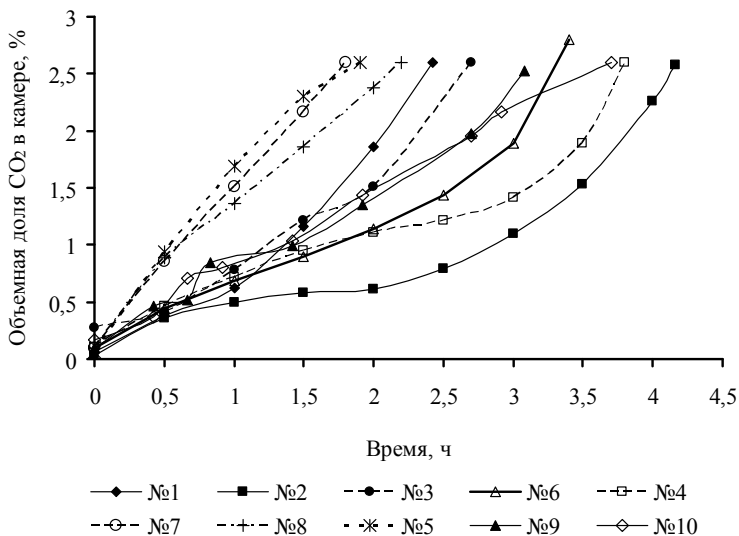


Рис. 56. Зависимости объемной доли CO₂ в камере от условий испытаний, толщины и химического состава продукта

и 30 °С (опыт № 2). Средняя влажность в опыте № 1 составила 65 % (начальная 40 %), в опыте № 2 – 92 %. Поддерживать низкую влажность в камере во время испытания хемосорбента (как планировалось по программе) при низкой температуре (опыт № 1) оказалось сложной задачей, поскольку поглотитель ХЭЛП-ИК проявил высокую активность к диоксиду углерода с первых минут работы и реакционная влага способствовала росту влажности в камере (рис. 57, з). Дополнительные осушители не применяли. По истечении 50...60 мин активность хемосорбента к диоксиду углерода понизилась и влажность окружающей среды упала из-за уменьшения поступления в камеру реакционной влаги (рис. 57, з).

Испытания хемосорбента в режиме постоянной подачи CO₂ 29,5 дм³/ч в герметичной камере объемом 24 м³ проводили при следующих условиях:

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

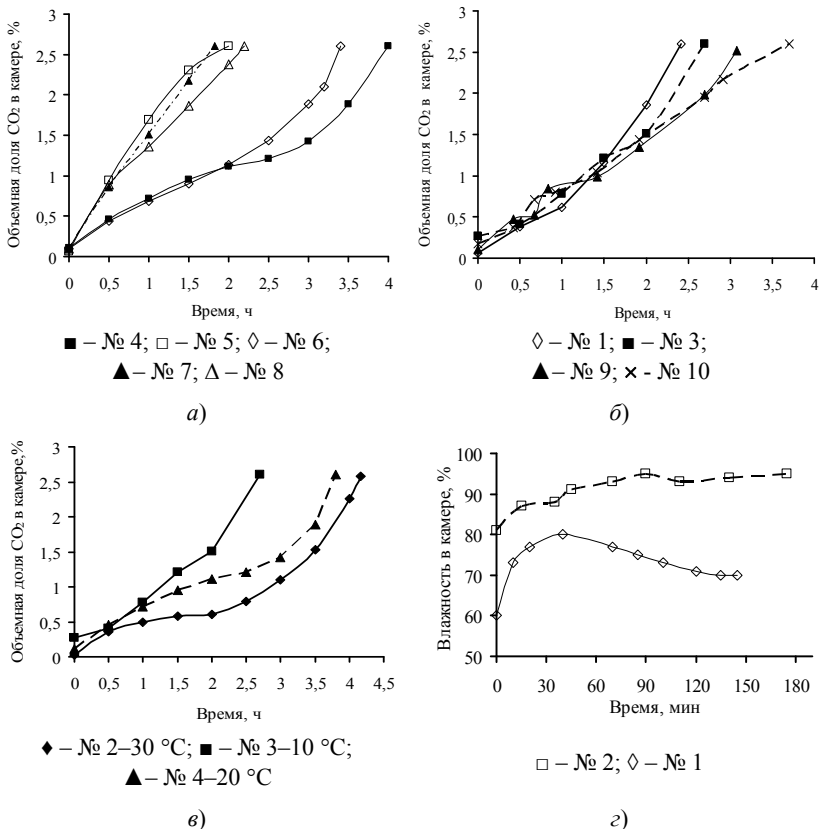


Рис. 57. Изменение объемной доли CO_2 и влажности в камере в процессе испытаний:

а – 20 °С; *б* – 10 °С; *в* – 10, 20 и 30 °С;

г – влажность в камере от времени испытания

Условия испытаний и характеристики продуктов представлены в табл. 13.

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

Экспериментальные результаты изменения объемной доли CO_2 в камере сравнительных испытаний ХЭЛП-ИК, гранул ХП-И и блоков из гидроксида лития представлены на рис. 58.

13. Условия испытаний в режиме постоянной подачи CO₂ 29,5 дм³/ч и характеристики продуктов

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

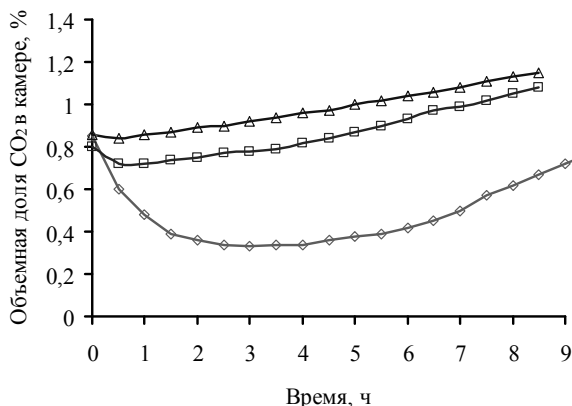


Рис. 58. Зависимости объемной доли диоксида углерода от времени эксперимента для различных хемосорбентов:
 Δ – блоки LiOH; □ – гранулы ХП-И; ◇ – листы ХЭЛП-ИК

Поглотители ХЭЛП-ИК и ExtendAir (при 10 °С) в форме листов размещали в камере, как показано на рис. 55, а, блоки на основе LiOH развешивали в виде гирлянды, а гранулы ХП-И рассыпали слоем в одно зерно на сетчатом противне. Испытания проводили при 20 °С.

Из представленных данных следует, что объемная доля CO₂ для серийного блокового хемосорбента на основе гидроксида лития LiOH линейно повышается в течение всего времени эксперимента. Это свидетельствует о том, что скорость поглощения CO₂ хемосорбентом меньше скорости его подачи.

Для гранулированного хемосорбента ХП-И объемная доля CO₂ в первый момент времени снижается, а затем линейно повышается практически с тем же углом наклона, как и для хемосорбента на основе гидроксида лития LiOH.

Иная картина для поглотителя ХЭЛП-ИК в форме листа. При помещении хемосорбента в камеру объемная доля CO₂ начинает снижаться до величины в два раза меньше начальной.

Начальная скорость поглощения (рис. 58) у хемосорбента ХЭЛП-ИК в форме листа в 2,5 раза больше, чем у гранулированного ХП-И и в 4 раза больше, чем у блокового хемосорбента на основе гидроксида лития. После примерно 5 ч отработки скорость поглощения диоксида углерода известковым хемосорбентом ХЭЛП-ИК сравнивается со скоростью поглощения хемосорбентами ХП-И и блоковым хемосорбентом на основе гидроксида лития. За это время хемосорбент успевает поглотить в два раза больше диоксида углерода, чем хемосорбенты

ХП-И и хемосорбент на основе гидроксида лития LiOH, т.е. средняя скорость поглощения диоксида углерода за время защитного действия хемосорбентом ХЭЛП-ИК в два раза больше, чем у ХП-И и LiOH.

За время защитного действия 8 ч хемосорбент ХЭЛП-ИК достигает емкости в 200 дм³/кг продукта, в то время как ХП-И и блоки LiOH поглощают только около 120 дм³/кг продукта, т.е. на 40 % меньше.

На рис. 59 представлены результаты испытаний поглотителя ХЭЛП-ИК, в состав которого в гидроксид кальция добавлены гидроксид калия в количестве от 2 до 10 % и/или реологическая добавка РД, а также чистый гидроксид кальция Ca(OH)₂ без модифицирующих добавок. Все образцы содержали 19...21 % воды.

Рассматривая влияние химического состава ХЭЛП-ИК на сорбционную способность, следует отметить, что увеличение калиевой щелочи до 10 % (из расчета на сухой гидроксид кальция) не оказывает заметного эффекта на поглотительную способность хемосорбента. Замена щелочи на реологическую добавку, имеющую щелочной характер, не ухудшает сорбционных свойств поглотителя. Сорбционная емкость ХЭЛП-ИК для всех опытов составила, в среднем, 160...180 дм³/кг. Введение реологической добавки в виде полимерной дисперсии упрочняет листовый материал и практически полностью исключает пыление продукта, что является важной характеристикой при его эксплуатации в герметично замкнутых объектах систем жизнеобеспечения.

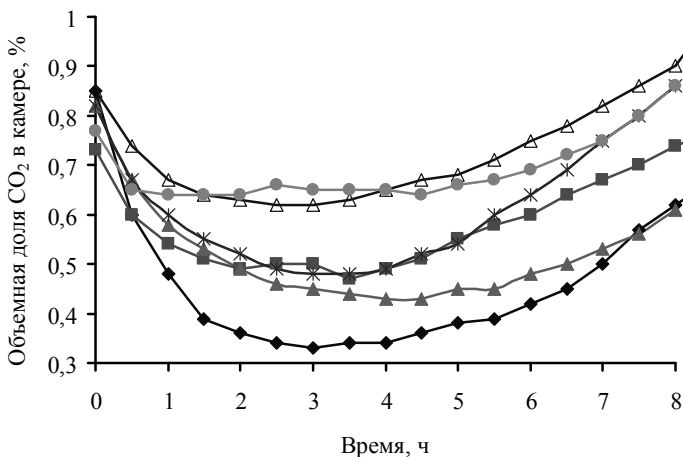


Рис. 59. Результаты испытаний ХЭЛП-ИК при 20 °С:

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

При термостатировании образцов ХЭЛП-ИК с реологической добавкой в колбе объемом 1 дм³ в течение 1 ч при 50 и 100 °С с последующим анализом воздушной среды в колбе с образцом методом газовой хроматографии токсичных примесей не обнаружено.

Результаты сравнительных испытаний при температуре 10 °С листовых поглотителей ХЭЛП-ИК (состав № 9, табл. 13), ExtendAir (№ 11, табл. 13) и продукта на основе увлажненного до 20 % Ca(OH)₂ без добавок (№ 10, табл. 13) представлены на рис. 60.

Поглотитель марки ExtendAir проработал до достижения объемной доли CO₂ в камере 0,6 % 1,5 ч, после чего концентрация диоксида углерода стала постепенно нарастать.

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

При охлаждении продукта полимерный компонент «дает усадку», что влечет за собой снижение площади активной поверхности, газопроницаемости, «затухание» реакции хемосорбента. Влага, как продукт реакции, не удаляется из него в окружающую среду, задерживаясь в порах, препятствует диффузии газа внутрь слоя листового материала. Поэтому по данным, представленным в разд. 3.1, рекомендуется начальная объемная доля CO₂ в камере для поглотителя ExtendAir на уровне 3,0 % против 0,8 % для отечественных продуктов. После окончания испытания карбонизованный продукт был хрупким, легко ломался, разрушался.

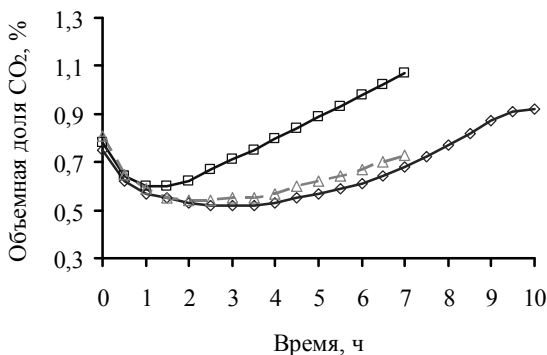


Рис. 60. Сравнительные испытания ExtendAir, ХЭЛП-ИК и продукта из Ca(OH)₂ без добавок в камере при 10 °С:
□ – ExtendAir (США); ◊ – ХЭЛП-ИК; Δ – Ca(OH)₂

Хемосорбент ХЭЛП-ИК обеспечивал объемную долю диоксида углерода ниже 0,8 % в течение 8 ч, визуальнo никаких деформаций листов поглотителя не наблюдалось, а после 9 ч заметен выход на платo, что говорит о его дальнейшей работоспособности и поддержании объемной доли CO_2 в камере на достаточно низком уровне – ниже 1,0 %.

Продукт на основе увлажненного гидроксида кальция, армированный спанбондом, без введения дополнительных компонентов показал такую же реакционную способность к CO_2 , что и поглотитель ХЭЛП-ИК, содержащий дополнительно 2 % калиевой щелочи и небольшое количество реологической добавки.

Недостатком продукта, состоящего только из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, являлось пыление. В процессе испытания поглотитель теряет влагу от 20 % (в исходном составе) до 5...8 % и после завершения эксперимента, при вскрытии камеры, наблюдали мелкодисперсную пыль карбонизованного продукта, что недопустимо для использования в средствах очистки воздуха для человека. Хотя ПДК карбоната кальция значительно выше, чем гидроксида лития, тем не менее, в замкнутых объемах должно быть обеспечено комфортное дыхание пользователя и химические реагенты не должны попадать в окружающую среду. Введение реологической добавки в состав поглотителя упрочняет его, исключает пыление, удерживая влагу, и обеспечивает необходимые эксплуатационные характеристики поглотителя.

Испытания хемосорбента ХЭЛП-ИК в режиме различной поддерживаемой объемной доли CO_2 проводили в камере объемом 3,2 м³. Масса продукта составляла примерно 1,40 кг. Условия испытаний и результаты химического анализа представлены в табл. 14. Такой режим позволяет уже в процессе испытаний экспериментально определить скорость поглощения диоксида углерода хемосорбентом.

Результаты суммарного объема поглощенного CO_2 и скорости хемосорбции CO_2 представлены на рис. 61 – 63. Значения на графиках (рис. 61, *a – z*) для известкового поглотителя ХЭЛП-ИК получены при следующих поддерживаемых объемных долях CO_2 : 0,2; 0,4; 0,8; 1,2 и 2,6 % и температурно-влажностных условиях: рис. 61, *a –* температура 20 °С, влажность 100 %; рис. 61, *б, в* – температура 30 °С, влажность 60 и 100 %; рис. 61, *z* – температура 12...14 °С, влажность 100 %.

На рис. 62 представлены сравнительные графики зависимости объема и скорости хемосорбции CO_2 от температуры при постоянной объемной доле CO_2 и максимальной влажности воздуха в камере около 100 %.

14. Условия проведения испытаний и результаты химического анализа

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

При 20 и 30 °С (рис. 63, *a – д*) характерные кривые объема поглощенного CO₂ практически совпадают, при 12 °С активность хемосорбента ниже, чем при 20 и 30 °С (рис. 63, *з, д*).

На рис. 63 приведены сравнительные графики зависимости объема и скорости поглощения CO₂ от влажности при постоянной объемной доле CO₂ и температуре воздуха в камере 30 °С.

По данным рис. 63, *a – з* можно заключить, что в пределах ошибки подачи диоксида углерода в камеру кривые объема и скорости поглощения диоксида углерода при влажностях 60 и 100 % практически совпадают, следовательно, при постоянной поддерживаемой объемной доле CO₂ и температуре воздуха в камере 30 °С влажность воздуха не влияет на скорость поглощения диоксида углерода поглотителем. Объем и скорость поглощения CO₂ в интервале температур 20...30 °С не зависят от температуры.

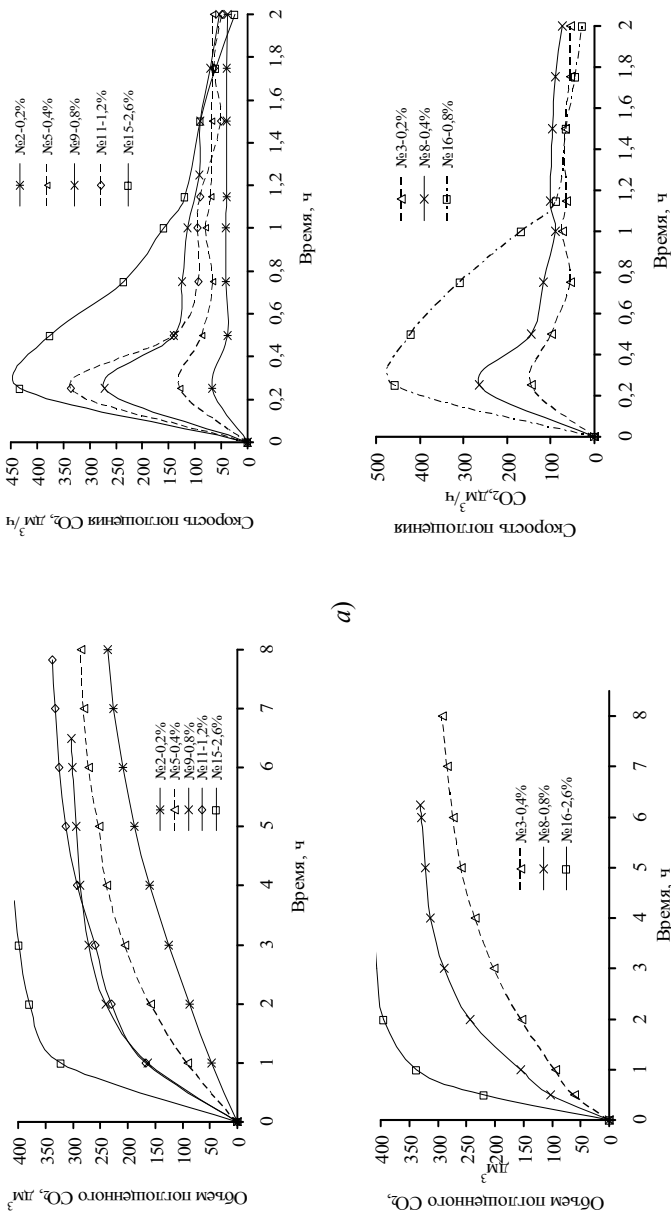
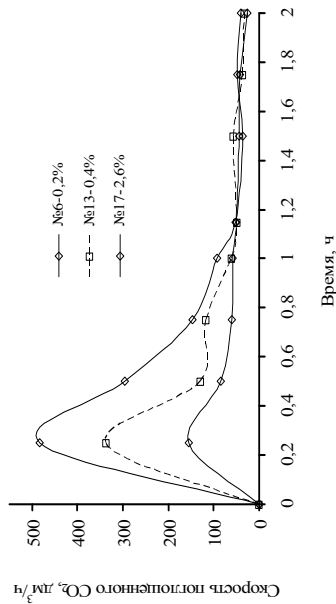
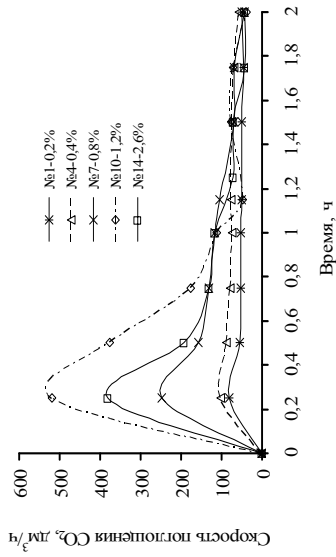
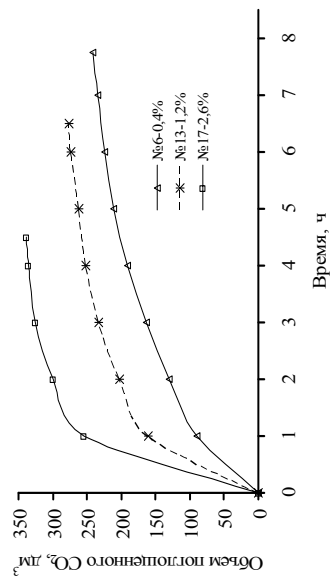
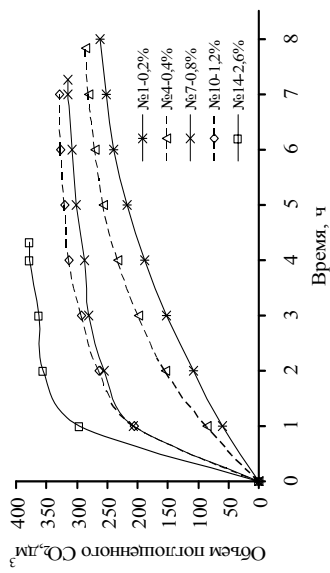


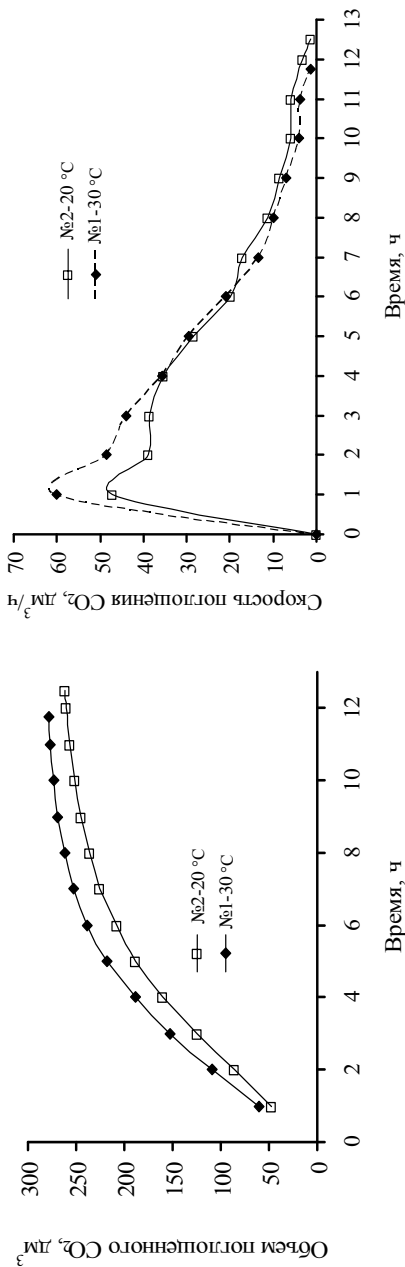
Рис. 61. Зависимости объема поглощенного CO_2 и скорости поглощения CO_2 хемосорбентом от объемной доли CO_2 при:
а – температуре в камере 20 °С, влажности 100 %, *б* – температуре в камере 30 °С, влажности 60 %;
в – температуре в камере 30 °С, влажности 100 %, *г* – температуре в камере 12 °С, влажности 100 %



б)

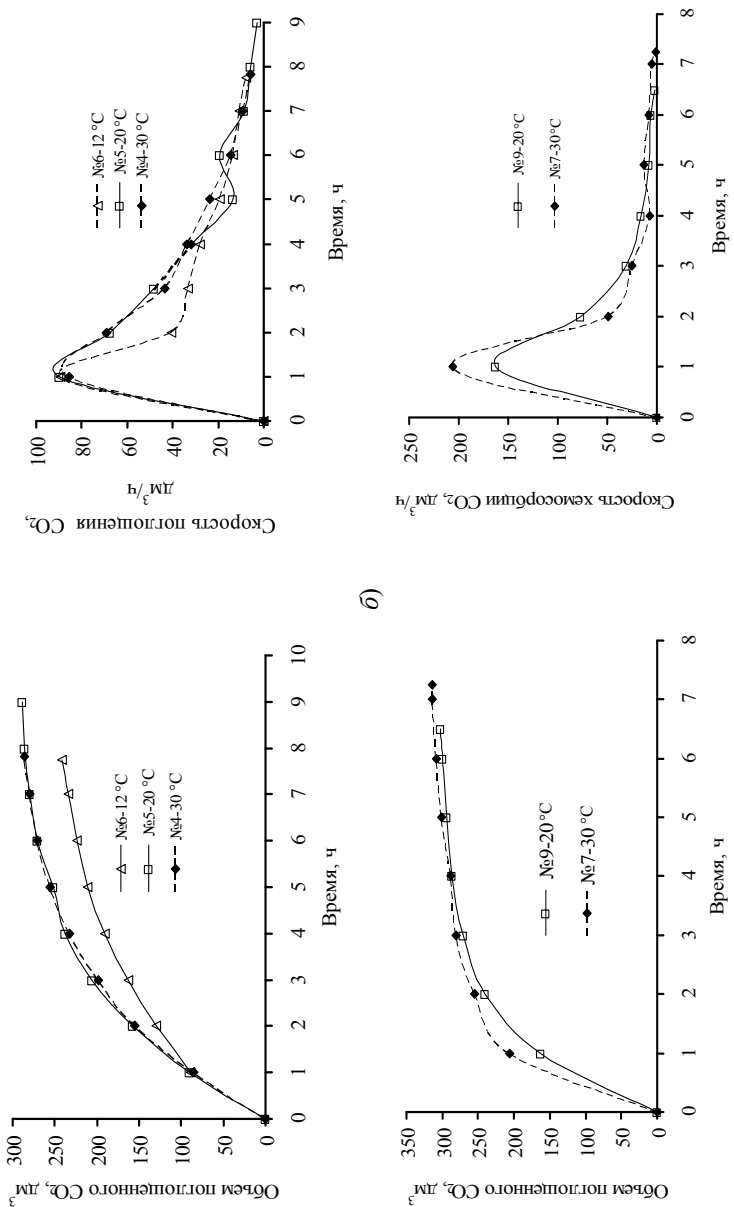
2)

Рис. 61. Продолжение



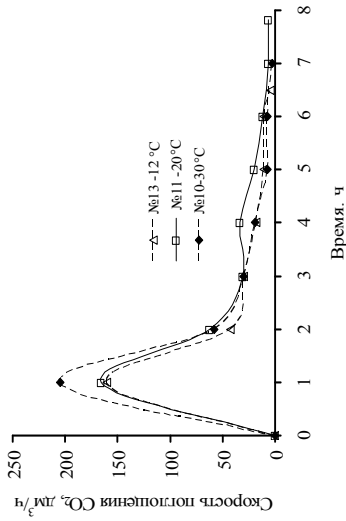
a)

Рис. 62. Зависимости объема и скорости поглощения CO₂ хемосорбентом от температуры при поддерживаемой объемной доле CO₂ и максимальной влажности воздуха в камере около 100 %:
a – 0,2 %; *б* – 0,4 %; *в* – 0,8 %; *г* – 1,2 %; *д* – 2,6 %

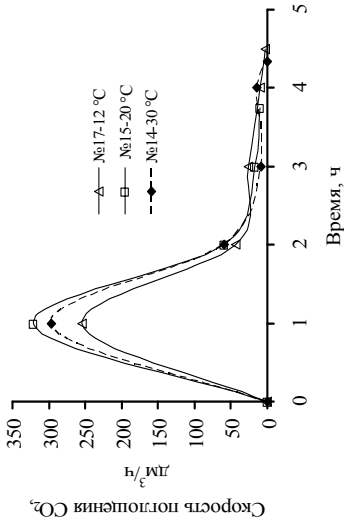
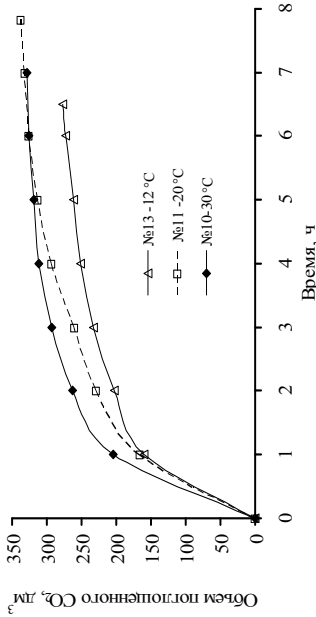


б)

Рис. 62. Продолжение б)



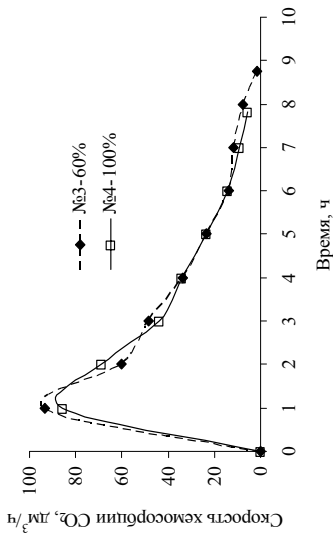
2)



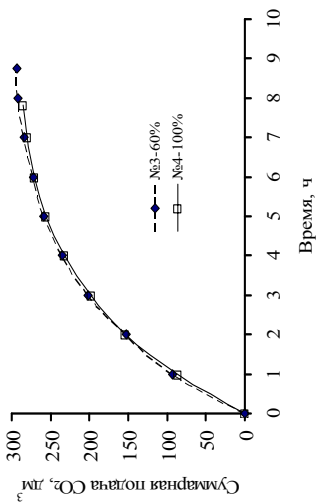
Время, ч

д)

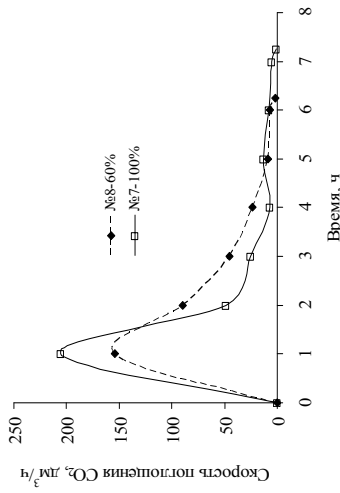
Рис. 62. Окончание



а)



а)



б)

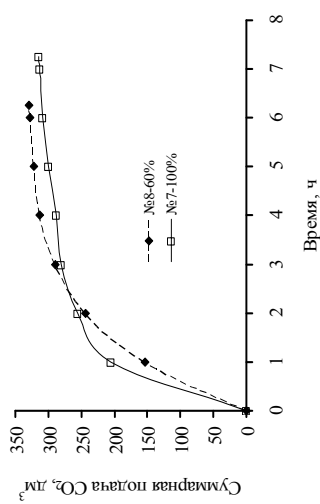
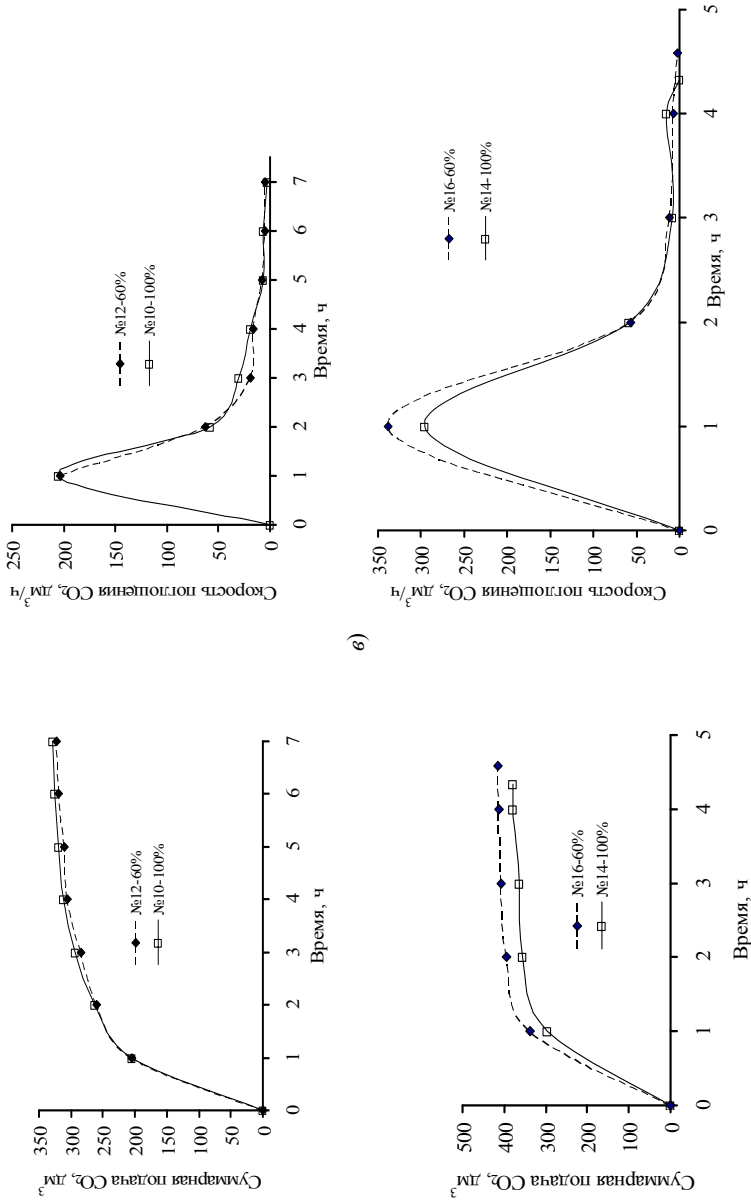


Рис. 63. Зависимости объема поглощенного CO_2 и скорости поглощения CO_2 хемосорбентом от влажности при поддерживаемой объемной доле CO_2 и температуре воздуха в камере 30 °С:
 а - 0,4 %; б - 0,8 %; в - 1,2 %; г - 2,6 %



б)

в)

Рис. 63. Продолжение

Как видно из представленных на рис. 63, *a – z* кривых, скорость поглощения диоксида углерода тем больше, чем больше его объемная доля в камере. При этом с течением времени скорость поглощения диоксида углерода снижается. Начальные скорости поглощения диоксида углерода даже при низких объемных долях CO_2 – не ниже $100 \text{ дм}^3/\text{ч}$ (рис. 63, *a*), а при высоких объемных долях CO_2 превышают $300 \text{ дм}^3/\text{ч}$ (рис. 63, *z*).

В таблице 15 приведены рассчитанные из экспериментальных данных значения средней скорости поглощения CO_2 поглотителем ХЭЛП-ИК за различные промежутки времени испытания при заданной объемной доле диоксида углерода в герметичной камере.

Как видно из табличных данных, средняя скорость поглощения диоксида углерода увеличивается при увеличении объемной доли CO_2 в камере и уменьшается с увеличением времени хемосорбции.

15. Средние скорости поглощения CO_2 известковым хемосорбентов ХЭЛП-ИК за различные промежутки времени испытания

Номер опыта	Температура в камере, °С	Влажность средняя, %	Масса поглотителя, кг	Объемная доля CO_2 в камере, %	Средняя скорость поглощения CO_2 , $\text{дм}^3/\text{ч}$, за время, мин				
					15	30	60	90	120
1	30	91	1,40	0,2	80,8	68,2	60,0	56,4	54,3
2	20	100	1,41	0,2	65,6	52,8	47,1	44,5	43,1
4	30	100	1,43	0,4	102,8	96,0	85,7	82,1	77,3
3	30	60	1,40	0,4	144,8	121,4	93,2	83,8	76,6
5	20	91	1,40	0,4	128,0	107,0	90,0	83,0	78,8
6	10	87	1,40	0,4	156,0	120,0	89,6	75,5	65,1
7	30	100	1,43	0,8	248,0	202,0	163,0	137,3	117,0
8	30	54	1,40	0,8	264,0	204,0	154,0	135,3	122,0
9	20	91	1,40	0,8	272,0	206,2	163,0	139,0	120,5
10	30	96	1,45	1,2	380,0	286,0	205,0	160,7	131,5
11	20	100	1,44	1,2	336,0	238,0	166,2	134,0	114,5
12	30	54	1,40	1,2	320,0	270,0	203,0	160,9	133,1
13	10	95	1,40	1,2	336,0	232,0	160,0	124,0	101,5
14	30	94	1,44	2,6	520,0	448,0	296,0	218,0	177,4
15	20	100	1,41	2,6	432,0	404,0	321,0	236,1	190,0
16	30	50	1,42	2,6	456,0	438,0	338,0	250,7	197,0
17	10	89	1,40	2,6	484,0	390,0	255,0	184,7	149,5

Испытания поглотителя ХЭЛП-ИК под давлением до 1,0 МПа (10 кгс/см²) проводились в 40-м ГНИИ МО РФ (г. Санкт-Петербург) в барокамере ПДК-2уМ (крышка между отсеками открыта, штатные агрегаты очистки газовой среды от диоксида углерода (скрубберы) отключены, кассеты с поглотителем удалены из барокамеры) [147].

Нагрузка по CO₂ составляла 100 дм³/ч, контроль газовой среды осуществляли приборами: «Конвой-2», КАГВ, ИВА-1В, ИТВ-2805. Развешивание листов поглотителя ХЭЛП-ИК в барокамере осуществлялось после поднятия давления (6 листов ХЭЛП-ИК). Испытатели находились в покое. На рис. 64 представлены зависимости парциального давления диоксида углерода и общего давления в барокамере от времени эксперимента.

Содержание диоксида углерода после испытаний каждого из шести листов – 136, 98, 113, 107, 92, 111 дм³/кг, а среднее содержание диоксида углерода после испытаний составило 109,5 дм³/кг.

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

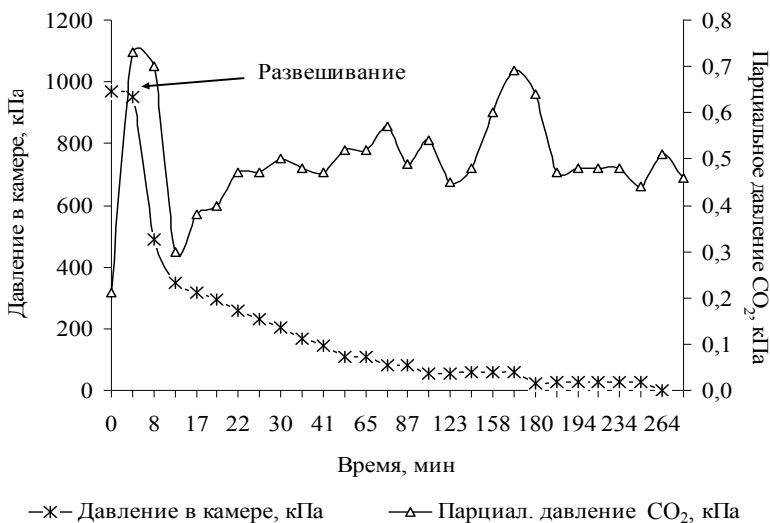


Рис. 64. Зависимости давления в камере и парциального давления CO₂ от времени

3.2.1. ХЕМОСОРБЕНТ ХЭЛП-ИК, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФИБРОВЛОКНОМ

В целях улучшения механических характеристик (уменьшения пыле- и трещинообразования) известкового поглотителя ХЭЛП-ИК [14, 42, 143] была предпринята попытка модифицирования его состава полипропиленовым фиброволокном (далее по тексту – фибра).

Применение фибры в строительном деле известно с начала 2000-х годов. Производство фибры в России было начато в 2007 г. [155 – 158].

Армирующая добавка в виде фибры из полипропиленовых волокон позволяет улучшить физико-механические свойства строительного раствора, сделать бетон более прочным, пластичным, а также износостойким и морозостойким. Фибра значительно уменьшает образование микротрещин, снижает водопроницаемость бетона, увеличивает устойчивость железобетонных конструкций к воздействию агрессивных химических веществ. Используется также фибра для пенобетона, изделий из гипса и железобетонных конструкций.

Волокна обладают хорошей адгезией, благодаря чему образуют однородную смесь. Повышается устойчивость материалов к истиранию.

Полипропиленовая фибра решает одну из ключевых проблем современного строительства – она предотвращает расслаивание бетонного монолита, сохраняя его проектную плотность на протяжении всего срока эксплуатации.

Фибру получают методом экструзии – продавливанием нагретой полипропиленовой массы через формующие отверстия с каналами определенного сечения и профиля. Полученное волокно нарезается на отрезки размером 6, 12, 20, 40 мм или другой необходимой длины и обрабатывается специальным составом, обеспечивающим лучшее распределение фибры в строительном растворе. Фибра полипропиленовая по своей структуре является моноволоком. В зависимости от технологии производства это волокно может иметь разную плотность.

Внешний вид фиброволокон представлен на рис. 65.

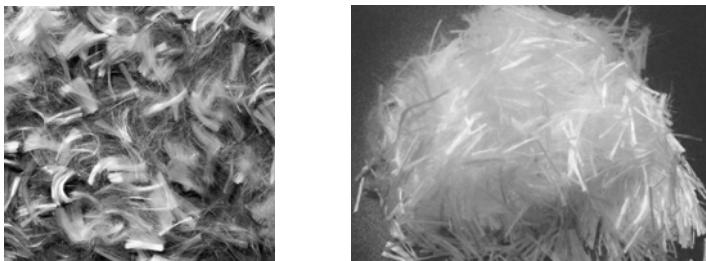


Рис. 65. Внешний вид фиброволокон

Для исследований в состав ХЭЛП-ИК по способу [42, 143] вводили легкие полипропиленовые фиброволокна длиной 6 мм, диаметром 15 мкм, плотностью 0,91 г/см³ и прочностью 170...260 МПа [159]. Насыпная плотность фибры составляла 0,12 г/см³. В состав хемосорбента ее добавляли в количестве от 0,25 до 2,5 мас. % по отношению к Са(ОН)₂. При введении фибры в количестве более 2,5 % наблюдалось ее комкование, а при дальнейшем формовании листа хемосорбента – большой разброс по толщине. Снижение количества фибры менее 0,5 % не приводило к заметному увеличению прочностных характеристик листового материала.

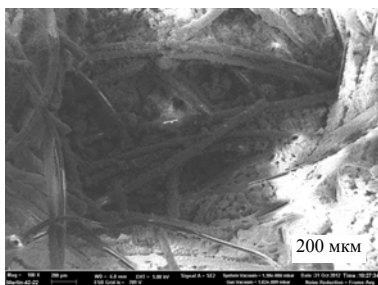
Композиционный хемосорбент, модифицированный фиброй, получали в форме листа толщиной (1,9 ± 0,2) мм. Образцы имели равномерную толщину, не расслаивались и не крошились. Фибра в составе хемосорбента играла роль упрочняющего и структурирующего компонента (рис. 66, а).

На микрофотографии (рис. 66, б) видны каналы вблизи фиброволокна диаметром 8...10 мкм. Наличие дополнительных каналов способствует увеличению газопроницаемости и сорбционной емкости хемосорбента с фиброй, что подтверждено исследованиями.

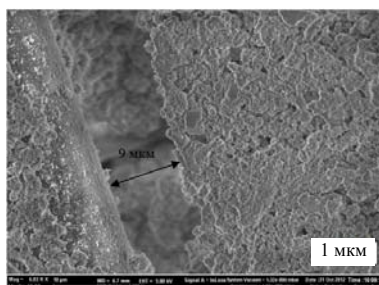
Полипропилен начинает плавиться только при 175 °С, волокна полипропиленовой фибры плавятся при температуре 165 °С, а при температуре 360 °С разлагаются [160].

Результаты термического анализа представлены на рис. 67.

На всех приведенных графиках имеют место характерные области, аналогичные ранее представленным на термограммах для гранул ХП-И (разд. 2.3.3) и листового поглотителя ХЭЛП-ИК (разд. 3.2). Первый – при температуре 50...120 °С отвечает удалению (дегидратации) свободной воды при нагревании образца, второй – 360...490 °С (разложение гидроксида кальция) и третий – выше 620 °С отвечает разложению карбоната кальция.



а)



б)

Рис. 66. Микрофотографии хемосорбента ХЭЛП-ИК с фиброй:

а – 200 мкм; б – 1 мкм

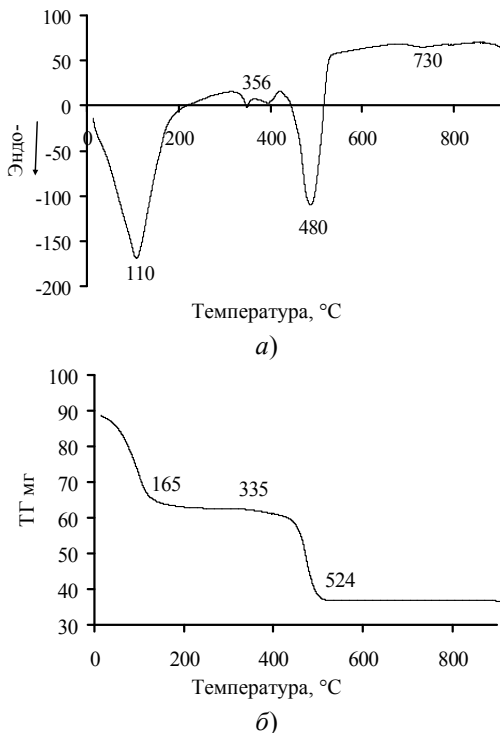


Рис. 67. ДТА (а) и ТГ (б) кривые термического анализа образцов ХЭЛП-ИК с полипропиленовой фиброй

Эндоэффект в области температур 330...370 °C следует отнести к эффекту разложения полипропиленовой фибры. Область плавления фиброволокна, как самостоятельного эффекта, на кривой ДТА не зарегистрирована в виду малого количества либо по причине наложения температурных областей эффектов удаления свободной влаги из образца и плавления фибры.

Исследования хемосорбционных свойств поглотителя по CO_2 проводили в динамических условиях газоздушного потока с повышенной концентрацией CO_2 по методике [14, 159] при следующих условиях:

- объемный расход ГВС – $(7,0 \pm 0,3)$ $\text{дм}^3/\text{мин}$;
- содержание диоксида углерода в ГВС – $(4 \pm 0,1)$ % об.;
- температура ГВС – (23 ± 1) °C;
- влажность ГВС – (85 ± 5) %;
- время эксперимента – 40 мин;
- диаметр динамической трубки – 39 мм.

После окончания эксперимента содержание CO_2 в образце определяли газообъемным методом на кальциметре ТУ 25-11-1106–75 в соответствии с ГОСТ 22688–77 «Известь строительная. Методы испытаний», регистрируя объем газа, выделившегося при растворении навески образца в соляной кислоте.

Результаты исследований сорбционной емкости хемосорбента ХЭЛП-ИК с добавкой фибры в количестве от 0,25 до 2,5 мас. % по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ представлены графически на рис. 68.

Сорбционная активность образцов в течение 10 мин примерно одинакова для всех образцов и составляет около $50 \text{ дм}^3/\text{кг}$, за 20 мин – активность образцов к CO_2 возрастает от 82,3 до $107 \text{ дм}^3/\text{кг}$ с увеличением количества фибры от 0,25 до 2 %, за 30 мин – от 114,2 до $132,8 \text{ дм}^3/\text{кг}$, за 40 мин – от 118,6 до $158,1 \text{ дм}^3/\text{кг}$ (рис. 68).

При дальнейшем увеличении содержания фибры более 2,0 % сорбционная емкость снижается, что может быть связано с большим объемным содержанием фиброволокон относительно порошка гидроксида кальция, что влияет на равнотолщинность листового материала и доступ CO_2 к активному компоненту $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Так же отмечено, что активность к CO_2 образцов, модифицированных фиброй, выше, чем без нее. Так, за 10 мин – примерно на 22 %, за 20 мин – на 14...49 % (в зависимости от количества фиброволокон), за 30 мин – на 15,7...35,5 %, за 40 мин – на 17,4...56,7 %.

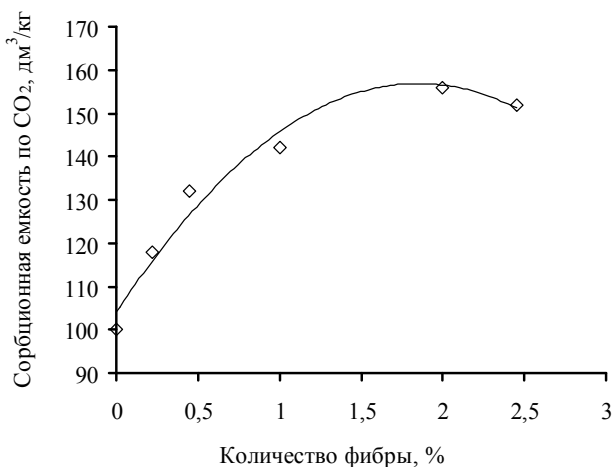


Рис. 68. Зависимость сорбционной емкости от количества фибры в хемосорбенте

При испытании в статических условиях в герметично замкнутом объеме в течение 8 ч [159] образцов листовых хемосорбентов с 0,5 % фибры и без нее сорбционная емкость составила примерно 180 $\text{дм}^3/\text{кг}$, но при этом пыление модифицированного фиброй хемосорбента снизилось примерно в 4...5 раз (3...5 г пыли против 15...20 без фибры).

Введение в состав хемосорбента фиброволокон не привело к решению проблемы полного исключения пыления материала в процессе многочасовых испытаний в замкнутом объеме, поскольку при этих условиях влажность хемосорбента снижается от 19 до 5...7 %, наблюдаются частичное растрескивание, крошение слоя хемосорбента внутри полимерной оболочки из спанбонда и частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в виде пыли проходят через поры спанбонда, попадая в объем камеры.

3.3. ХЕМОСОРБЕНТ С ПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

При получении композиционных материалов важное влияние на их свойства оказывает как природа полимерного связующего (ПС), так и его количество в материале. Поскольку разрабатываемые известковые хемосорбенты предназначены для использования в системах жизнеобеспечения, то полимерные компоненты, применяемые в составе композиционных материалов, должны быть химически и термически стойкими, нетоксичными. Помимо этого, они должны не снижать хемосорбционные свойства поглотителей, обеспечивать стабильность пористой структуры, форму и механическую прочность в процессе эксплуатации.

Класс таких полимеров велик: от алифатических к карбоциклическим, содержащим атомы фтора. Из карбоциклических ароматических полимеров повышенной термостойкостью обладают полифенилены, простые и сложные полиэфиры, полисульфоноксиды, полиамиды, полибензилы, поликсиэтилены, полисульфиды, полиэфирэфиркетоны и политииоэфиркетоны, длительно сохраняющие прочность на воздухе при нагревании до 200 °С, а гетероциклические – до 300 °С и выше [161 – 168].

Система $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – полимер – растворитель. Выбор состава хемосорбента и исследование свойств. В качестве полимерного связующего для получения известкового хемосорбента использовали: фторопласт Ф-42В, ГОСТ 25428–82; поливиниловый спирт марки 16/1, ГОСТ 10779–78; полистирол ПСЭ-1, ГОСТ 20282–86; полисульфон клеевой ПСК-1, ТУ 6-06-46–90, поливинилхлорид эмульсионный ПВХ-ЕП-6602-С, ГОСТ 14039–78; сополимер стирола и акрилонитрила, ТУ 6-05-1580–80; высокохлорированная смола полиэтилена ПСХ-ЛС, ОСТ 6-01-37–88; поливинилацетат

бисерный марки 10, ТУ 2215-001-98514529–2007; поликарбонат РС-005, ТУ 2226–173–00203335–2007; полиамид марки 6/66, ОСТ 2224-438-02099342–93. Перечисленные полимеры находились в виде порошка или гранул. Для получения полимерных растворов применяли соответствующие растворители [169 – 171]. Содержание порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в готовом хемосорбенте составляло 80...95 % (табл. 16).

16. Состав и характеристики композиционного поглотителя

Полимер	Растворитель	Соотношение $\text{Ca}(\text{OH})_2$: полимер, % (сухая смесь)	Массовая доля полимера в растворе, %	Качественные характеристики образцов
Фторопласт	Ацетон, этилацетат	85 : 15	7 – 9	Гибкие, эластичные, прочные
		90 : 10	5 – 8	
		92,5 : 7,5	4 – 6	Осыпаются
		95 : 5	4 – 6	
Поливиниловый спирт	Вода	85 : 15	8 – 10	Жесткие, трескаются, после увлажнения приобретают гибкость и прочность
		90 : 10	6 – 8	
		92,5 : 7,5	5 – 6	Осыпаются
		95 : 5	5 – 6	
Полистирол	Этилацетат	85 : 15	10 – 12	Жесткие, трескаются, пылят
		90 : 10	9 – 11	
Полисульфон	Метиленхлорид	85 : 15	11 – 13	Жесткие, трескаются
		90 : 10	7 – 9	
Поливинилхлорид	Метиленхлорид	85 : 15	5 – 8	Жесткие, трескаются
		90 : 10	4 – 6	
Сополимер стирола и акрилонитрила	Этилацетат	85 : 15	11 – 13	Жесткие, трескаются
		90 : 10	9 – 11	Трескаются, осыпаются
Высокохлорированная смола полиэтилена	Метиленхлорид	85 : 15	6,5 – 8,5	Жесткие, трескаются
		90 : 10	4 – 6	
Поливинилацетат	Этилацетат	85 : 15	11 – 13	Жесткие, трескаются
		90 : 10	9 – 11	
Поликарбонат	Метиленхлорид	85 : 15	11 – 13	Трескаются, осыпаются
		90 : 10	9 – 11	

Сорбирующий листовый материал получали путем нанесения смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с полимером и растворителем толщиной $(0,9 \pm 0,1)$ мм на армирующий материал, в качестве которого использовали газопроницаемый щелочестойкий нетканый полипропиленовый материал спанбонд с поверхностной плотностью 15 г/м^2 . Растворитель удалялся при нагревании образцов до температуры $100 \dots 120 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке в течение времени, определенного экспериментальным путем.

Как видно из данных табл. 16, гибкие и прочные образцы поглотителя получены при использовании в качестве полимерного связующего фторопласта Ф-42В и поливинилового спирта ПВС марки 16/1 (далее ПВС) при соотношении $\text{Ca}(\text{OH})_2$: полимер, равном 85 : 15 и 90 : 10.

Исследовано влияние количества полимерного связующего на структуру материала и морфологию его поверхности при соотношении $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Ф-42В, равном 90 : 10; 85 : 15; 80 : 20 (рис. 69, а – в).

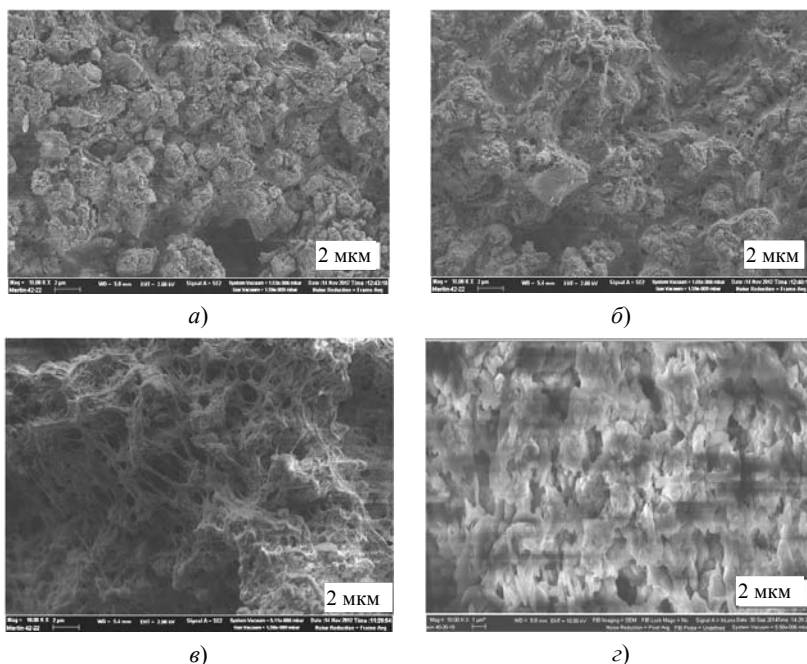


Рис. 69. Микрофотографии листового поглотителя при соотношении $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Ф-42В, равном: а – 90 : 10; б – 85 : 15; в – 80 : 20 и (г) при соотношении $\text{Ca}(\text{OH})_2$: ПВС = 88 : 12

На поверхности образцов имеются нитевидные образования полимера, микропоры и каналы, что обеспечивает его газопроницаемость. Размер пор составляет менее 1 мкм, размер частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – от 2 до 5 мкм. Однако при увеличении содержания фторполимера в композиции от 10 до 20 % мас. образуется менее пористая структура, что затрудняет доступ газа к частицам.

Сорбционную емкость (динамическую активность) листового хемосорбента с различным содержанием полимерного связующего определяли в условиях динамического потока газозвушной смеси (ГВС) при содержании диоксида углерода 4 % об., температуре ГВС 23 °С, относительной влажности ГВС 85 % и времени эксперимента 40 мин по методике [14, 170]. Предварительно образцы были увлажнены и активированы путем нанесения щелочного раствора.

Установлено, что при увеличении содержания полимерного связующего (ПС) от 10 до 40 % по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сорбционная емкость поглотителя уменьшается от 117,7 до 14,3 $\text{дм}^3/\text{кг}$ (для хемосорбента с Ф-42В) и от 152,3 до 14,5 $\text{дм}^3/\text{кг}$ (для хемосорбента с ПВС) (рис. 70).

Это объясняется тем, что с увеличением содержания полимера в составе хемосорбента уменьшается доля активного компонента в образцах, образуется более плотная и менее пористая, не проницаемая для CO_2 структура поглотителя. Поэтому было выбрано оптимальное соотношение $\text{Ca}(\text{OH})_2$: полимер, равное (85...90) : (15...10).

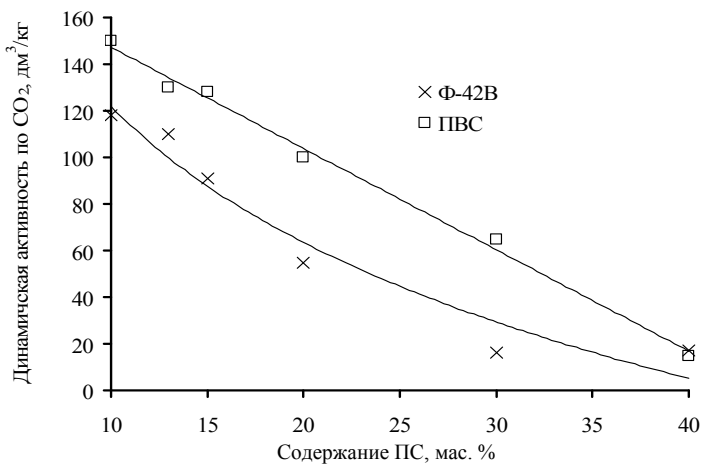


Рис. 70. Зависимость динамической активности от содержания полимерного связующего в составе хемосорбента

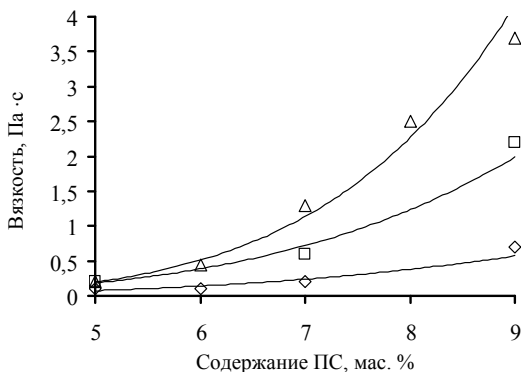


Рис. 71. Зависимость динамической вязкости от содержания полимерного связующего в смесях:

Ca(OH)₂ : Ф-42В в соотношении: □ – 85:15 и Δ – 90 : 10;
 ◇ – Ф-42В – этилацетат

Возможность формирования листового материала определяется реологическими свойствами смеси. Динамическую вязкость смеси Ca(OH)₂ – полимер – растворитель определяли на вискозиметре SV-10 (A&D, Япония). Результаты определения динамической вязкости 5...9 %-ного растворов Ф-42В в этилацетате и их смесей с порошком Ca(OH)₂ (растворитель – этилацетат) при указанных выше соотношениях представлены на рис. 71.

Наличие тонкодисперсного порошка Ca(OH)₂ в полимерном растворе оказывает существенное влияние на его реологические свойства. При введении в полимерные растворы порошка Ca(OH)₂ в количестве 85 мас. % по отношению к Ф-42В динамическая вязкость смесей увеличивается в 3...6 раз по сравнению с полимерным раствором без добавок, в количестве 90 % – в 5...8 раз (рис. 71).

Формование листового материала возможно из смесей, динамическая вязкость которых составляет 0,8...2 Па·с. По графику (рис. 71) видно, что данную вязкость имеют смеси (6,5...9) %-ного раствора полимера и порошка Ca(OH)₂ при соотношении Ca(OH)₂ : Ф-42В = (85...90) : (15...10). Для смесей Ca(OH)₂ – ПВС – вода формирование возможно из смесей (6...7) %-ного раствора полимера и порошка Ca(OH)₂ при соотношении Ca(OH)₂ : ПВС = (85...90) : (15...10).

Динамическую активность полученных образцов определяли в потоке ГВС с содержанием CO₂ 4 % об. при температуре ГВС 23 °С, влажности ГВС 85 % и скорости ГВС 7 дм³/кг [14, 169]. Время экспозиции образцов в газовом потоке составляло 40 мин. Результаты представлены на рис. 72.

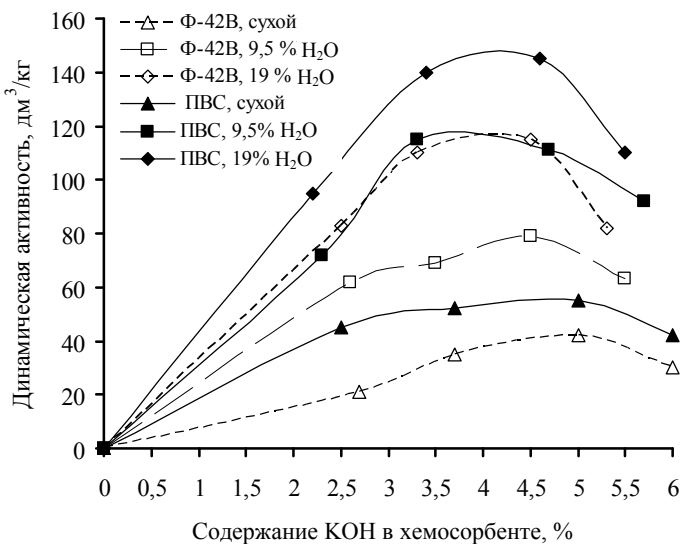


Рис. 72. Зависимость динамической активности образцов с Ф-42В и ПВС от содержания КОН и влажности

Как видно из представленных на графике (рис. 72) экспериментальных данных, при увеличении влажности от 0 до 19 % и содержания КОН в образцах от 0 до 4,5...5 % наблюдается увеличение сорбционной емкости хемосорбента от 11,3 до 115,8 дм³/кг (с Ф-42В) и от 26,5 до 148,8 дм³/кг (с ПВС).

Увеличение динамической активности образцов по СО₂ с ростом влажности и содержания КОН до 4,5...5 % в хемосорбенте хорошо согласуется с представлениями о механизме процесса хемосорбции известковыми поглотителями [1, 2].

Увеличение содержания КОН в образцах более 5 % не приводит к дальнейшему увеличению активности образцов по СО₂, что также подтверждает полученные ранее данные (см. табл. 1, разд. 1), согласно которым содержание щелочи (натрия или калия) в известковых гранулированных хемосорбентах различных марок, выпускаемых промышленностью за рубежом и в России, не превышает 4 %.

Формование и сушка листового материала. Сложность формования пленок из растворов полимеров заключается в том, что полимеризация происходит при комнатной температуре на воздухе в течение короткого времени, поэтому раствор необходимо наносить на армирующий материал очень быстро равномерным слоем.

Из всех апробированных лабораторных способов нанесения смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Ф-42В – этилацетат был выбран наиболее производительный – формование путем погружения армирующего материала в емкость с раствором, для смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – ПВС – вода возможно применение и второго способа – напыление раствора на поверхность армирующего материала. При других способах формования (нанесение растворов шпателем или валиком на поверхность армирующего материала) возникали сложности в получении ровной поверхности и толщины слоя хемосорбента из-за высокой скорости испарения растворителя при комнатной температуре, в результате чего полимеризация протекала быстро с образованием твердой пленки на поверхности армирующего нетканого материала спанбонда (подложки). Остаточное содержание растворителя удаляли сушкой с ИК-нагревом при температуре 100 °С. При увеличении температуры на полимерной пленке возникали трещины, при уменьшении – скорость сушки значительно снижалась.

Схема опытной лабораторной установки, разработанной для получения листового хемосорбента со связующим Ф-42В, представлена на рис. 73 [172].

Установка работает следующим образом. Армирующий материал (подложка) 2 с подающего барабана 1 пропускается через пропиточную ванну 3. Глубина погружения спанбонда регулируется стойками, расположенными в пропиточной ванне, далее подложка проходит через калибровочное устройство 4 и закрепляется на ленте транспортной 10 фиксаторами. После фиксации подложки производится заполнение пропиточной ванны 3 смесью для формования.

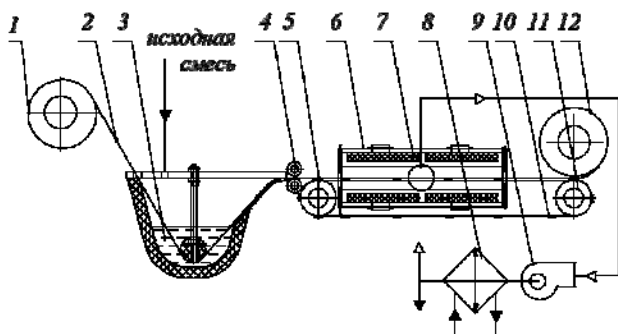


Рис. 73. Схема установки для формования и сушки:

- 1 – подающий барабан; 2 – подложка; 3 – пропиточная ванна;
- 4 – калибровочное устройство; 5 – барабан транспортера;
- 6 – сушильная камера; 7 – ИК-излучатель; 8 – конденсатор;
- 9 – вентилятор; 10 – лента транспортерная;
- 11 – приводной барабан; 12 – приемный барабан

После включения приводного барабана 11 вместе с движением ленты транспортной и вращением барабана транспортера 5 подложка пропускается через смесь для формования. Происходит пропитка и покрытие подложки смесью для формования. Толщина поглотителя регулируется калибровочным устройством 4.

При дальнейшем движении подложка, покрытая смесью для формования, поступает в сушильную камеру 6 с ИК-излучателями 7, где осуществляется удаление растворителя. Вентилятором 9 нагретый воздух вместе с парами растворителя подается в конденсатор 8, из которого воздух сбрасывается в атмосферу, а растворитель направляется на повторное использование. Высушенный лист хемосорбента наматывается на приемный барабан 12 и в виде рулона помещается в герметичную емкость.

Внешний вид сушилки с ИК-излучателями и листовым сорбирующим материалом показаны на рис. 74.

Установка напыления смеси гидроксида кальция со связующим на материал спанбонд (подложку) изображена на рис. 75 [169, 172].

Установка (рис. 75) работает следующим образом. Подложка 17 в виде ленты наматывается на нижний барабан 16 узла подачи подложки 2, с которого пропускается через нижний направляющий ролик 21, окна 11 распылительной камеры 9, узел сушки 4, верхний направляющий ролик 21 и закрепляется на верхнем барабане 15.

В емкость 27 узла растворения связующего 26 подаются мерные количества полимера и растворителя, включается водяная баня 28 и производится при заданной температуре и периодическом перемешивании

растворение полимера. В смеситель 22 линии приготовления смеси 6 загружаются исходные материалы для листового продукта: из емкости 27 по линии подачи полимерного раствора 29 заданное количество полимерного раствора и через узел дозированной подачи 24 заданную массу порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, после чего включается привод смесителя 22 и производится смешение. Целевой продукт из смесителя 22 подается в сетчатый фильтр 25, в котором целевой продукт отделяется от возможных комков.

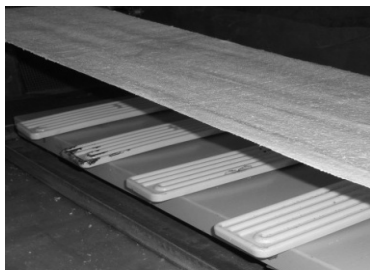
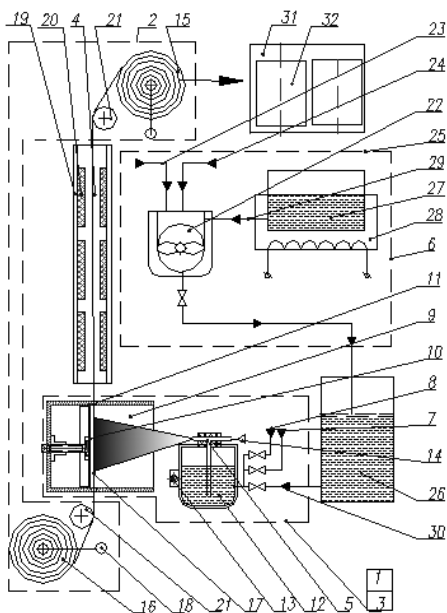


Рис. 74. Внешний вид опытной установки ИК-сушки листового хемосорбента со связующим Ф-42В



a)

б)

Рис. 75. Внешний вид (а) и схема (б) установки формирования методом напыления и сушки листового хемосорбента со связующим ПВС:

- 1 – узел дозированной подачи смеси; 2 – узел подачи подложки;
 3 – узел формирования; 4 – узел сушки; 5 – распылительное устройство;
 6 – линия приготовления листового продукта; 7 – линия подачи раствора для активации и увлажнения; 8 – линия подачи воды для промывки оборудования; 9 – распылительная камера; 10 – опорный экран;
 11 – окно; 12 – краскопульт; 13 – привод горизонтального возвратно-поступательного перемещения; 14 – линия сжатого воздуха; 15 – верхний барабан; 16 – нижний барабан; 17 – подложка; 18 – привод вращения;
 19 – вертикальный короб; 20 – инфракрасный излучатель; 21 – направляющий ролик; 22 – смеситель; 23 – линия подачи воды для промывки оборудования;
 24 – узел дозированной подачи порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 25 – сетчатый фильтр;
 26 – узел растворения связующего; 27 – емкость; 28 – водяная баня;
 29 – линия подачи полимерного раствора; 30 – линия подачи смеси;
 31 – герметичная тара; 32 – хемосорбент

Из сетчатого фильтра 25 раствор поступает в узел дозированной подачи смеси 1, он же узел формирования 3, выполненные в виде распылительного устройства 5, содержащего краскопульт 12, в который из линии сжатого воздуха 14 подается воздух, который распыляет исходную

смесь на поверхности подложки 17, которая опирается на перфорированную поверхность опорного экрана 10.

Под действием привода горизонтального возвратно-поступательного перемещения 13 краскопульт 12 перемещается от одного края распылительной камеры 9 к другому, совершая возвратно-поступательное движение, обеспечивая равномерное нанесение смеси на подложку. При этом включается привод 18 верхнего барабана 15, который осуществляет продвижение подложки 17 через окна 11 распылительной камеры 9 и через вертикальный короб 19 узла сушки 4 при включенных ИК-излучателях 20. Высушенный лист хемосорбента проходит через направляющий ролик 21 и наматывается на верхний барабан 15. Для нанесения смеси на обратную сторону подложки верхний барабан 15 и нижний барабан 16 меняются местами, после чего включается привод 18 барабана 16 и процесс нанесения смеси повторяется. Эти операции могут повторяться до получения листа заданной толщины, после чего аналогично описанному выше в краскопульт 12 подается из линии подачи раствора для активации и увлажнения 7 щелочной раствор. После выполнения этих операций готовый хемосорбент 32 помещается в герметичную тару 31.

Удаление остаточного растворителя из образца осуществляется дополнительно методом конвективной сушки при температуре не выше 100 °С.

Увлажнение и щелочную активацию листового хемосорбента проводили путем напыления 10...25%-ного водного раствора гидроксида калия на поверхность листа хемосорбента или первоначально обрабатывали поверхность водяным паром, затем наносили концентрированный раствор КОН.

Для интенсификации процесса увлажнения и щелочной активации хемосорбента, содержащего в качестве полимерного связующего Ф-42В, разработана и изготовлена лабораторная установка [173], схема которой представлена на рис. 76.

Установка для гидротермической обработки включает корпус 1 с нижней крышкой 2 и верхней крышкой 3, снабженный входным патрубком 4. Входной патрубок 4 соединен с побудителем расхода 5 фильтром поглотительным 6, нагревателем воздуха 7 и парогенератором 8. На верхней крышке 3 установлен штуцер 9, соединенный с определяющим устройством 10. В корпусе 1 установлена поглотительная кассета 11, содержащая лист хемосорбента и сетку, по спирали намотанные на центральную трубку.

Обработка хемосорбента проходит в несколько этапов. Хемосорбент сворачивают в виде рулона и размещают в поглощающую кассету 11, продувают подогретым воздухом для удаления основной массы растворителя, затем обрабатывают паром для дополнительного удаления остаточного органического растворителя и увлажнения поглотителя. Избыточную капельную влагу из кассеты удаляют продувкой подогретым воздухом, после чего проводится пропитка рулона листового поглотителя щелочным раствором.

После пропитки поглотителя щелочным раствором необходимо регулировать влажность листового материала. Для этого кассета продувается подогретым воздухом до достижения оптимальной влажности. Продолжительность продувки и температура определяются опытным путем.

После обработки образцы хемосорбента выдерживаются в герметичной емкости в течение суток для равномерного распределения щелочного раствора по всему объему.

Полученные образцы хемосорбента представляют собой гибкий листовый материал, который можно подвергать различным деформациям – скручивать в рулон, разрезать на пластины для использования в поглощающих патронах в виде кассет и блоков любой геометрической формы, при этом материал не разрушается и не пылит (рис. 77).

Сравнительные характеристики удельной поверхности ($S_{БЭГ}$) хемосорбентов разработанного с фторполимером Ф-42В [171], марки ExtendAir (Micropore Inc., США) и гранулированного ХП-И (ГОСТ 6755–88) представлены в табл. 9 (см. разд. 3.1) и табл. 17.

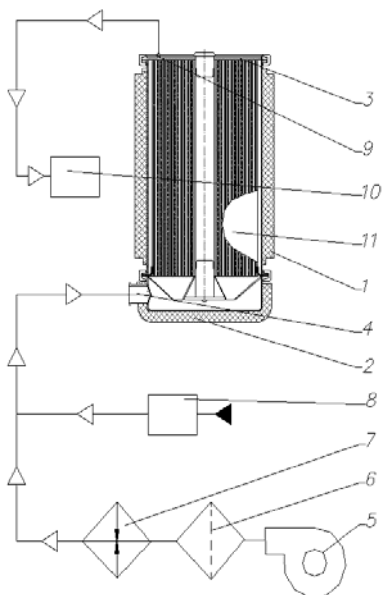


Рис. 76. Схема установки для гидротермической обработки и щелочной активации листов хемосорбента:

- 1 – корпус; 2 – крышка нижняя;
- 3 – крышка верхняя;
- 4 – патрубок входной;
- 5 – побудитель расхода; 6 – фильтр поглотительный; 7 – нагреватель воздуха; 8 – парогенератор; 9 – штуцер;
- 10 – определяющее устройство;
- 11 – поглотительная кассета



Рис. 77. Внешний вид листового хемосорбента с полимерным связующим

Значения величины удельной поверхности для всех образцов известковых поглотителей сопоставимы и находятся в пределах 8,1...12,4 м²/г (табл. 17).

Изотерма адсорбции–десорбции паров азота листового хемосорбента с фторполимером Ф-42В представлены на рис. 78 (для ХП-И см. разд. 2.3.3).

Изотерма относится к структурному типу II в соответствии с классификацией IUPAC, характерному для непористых или макропористых материалов.

Образцы хемосорбента исследовались в дегидратированном состоянии в соответствии с условиями подготовки образцов для данного вида исследований, тогда как при практическом использовании хемосорбенты должны содержать 16...21 мас. % влаги.

17. Удельная поверхность хемосорбентов на основе Са(ОН)₂

Наименование хемосорбента	Форма	Содержание полимерного связующего, % мас.	S _{БЭГ} , м ² /г
С фторполимером Ф-42В	Лист	15	12,4
С полиэтиленом (ExtendAir)	Лист	10	8,1
ХП-И	Гранулы	–	11,3

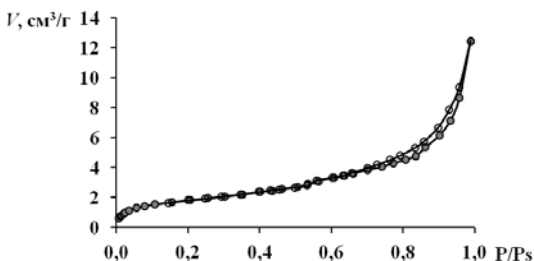
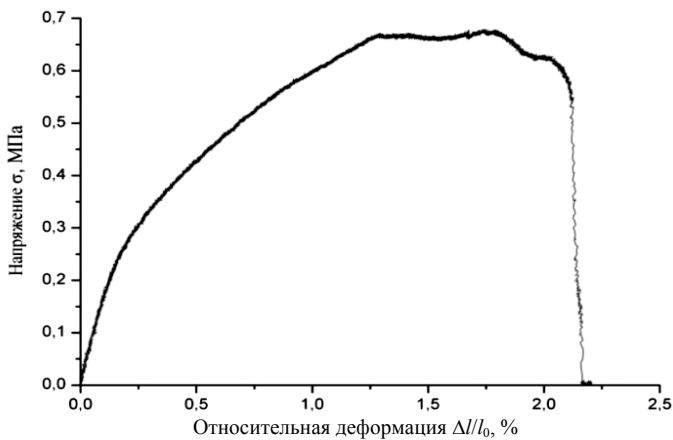


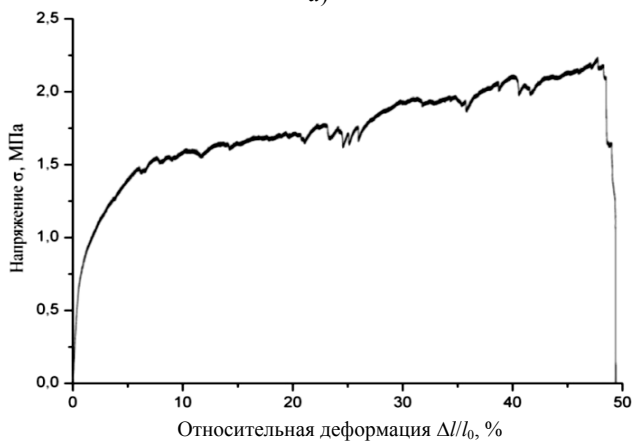
Рис. 78. Изотерма адсорбции–десорбции паров азота листовым известковым хемосорбентом

Прочностные характеристики композиционных материалов с полимерным связующим оценивали по величине прочности на разрыв и максимальной относительной деформации при одноосном растяжении (см. разд. 2.2.1).

Исследовался хемосорбент с содержанием 15 % фторполимера Ф-42В, не содержащий армирующий материал (рис. 79, а) и со спанбондом в качестве армирующего материала (рис. 79, б). Диаграммы «напряжение – деформация» представлены на рис. 79.



а)



б)

Рис. 79. Диаграммы напряжение–деформация образцов хемосорбента с фторполимером Ф-42В

Для образца (рис. 79, б) в области пластической деформации кривая нагружения имеет скачкообразный характер, что связано с неоднородностью материала, в результате чего в нем происходит многократное последовательное образование дефектов структуры. Анализ полученных диаграмм позволяет определить прочность на разрыв и максимальную относительную деформацию образцов.

Для образца на рис. 79, а значения этих характеристик составляют 0,66 МПа и 1,8 % соответственно, для образца на рис. 79, б – 2,2 МПа и 48 %. Армирующий материал в составе листового хемосорбента повышает его прочностные характеристики.

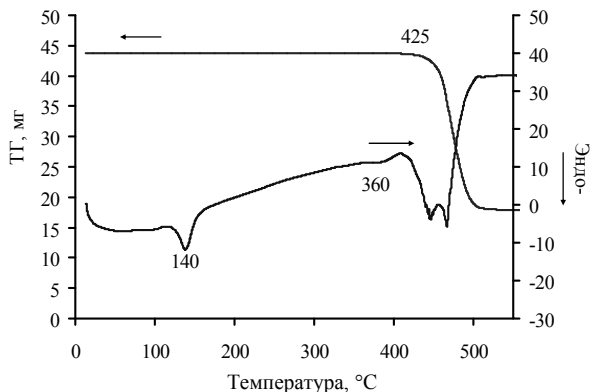
Исследована термическая устойчивость (условия см. разд. 2.3.3) листового хемосорбента с содержанием 15 % фторполимера Ф-42В и пленки фторполимера Ф-42В. На рис. 80 показаны данные термического анализа образцов ТГ (термогравиметрические кривые изменения массы образцов) и кривые дифференциального термического анализа (ДТА).

На кривой ДТА пленки Ф-42В (рис. 80, а) в области температур 120...160 °С присутствует небольшой эндоэффект без потери массы, связанный с плавлением полимера. Он же присутствует и на кривой ДТА для хемосорбента (рис. 80, б). Деструкция фторполимера Ф-42В наблюдается при температуре выше 400 °С (рис. 80, а) [160], а для хемосорбента (рис. 80, б) эта область совпадает с температурным диапазоном разложения Са(ОН)₂. Кривые ТГ и ДТА для хемосорбента с фторполимером Ф-42В (рис. 80) имеют схожий вид с результатами исследований (рис. 48, 49).

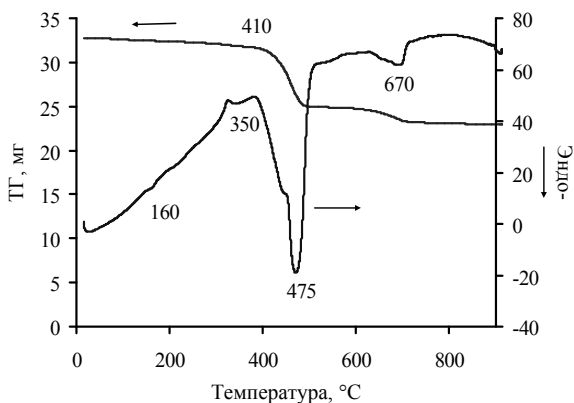
С помощью термического анализа установлено, что фторопласт в составе композиционного хемосорбента не подвергается деструкции вплоть до 100 °С (максимальная рабочая температура в зоне реакции хемосорбции в составе изделий для средств защиты человека).

Так как разработанные образцы композиционного хемосорбента содержат полимерный компонент, а в производстве использовался растворитель, и предполагается их применение в средствах защиты органов дыхания человека, оценивали возможное образование токсичных примесей при испытании хемосорбентов с фторполимером Ф-42В и ПВС. В качестве приборной базы использовали хроматограф «Хроматэк – Кристалл 5000». Примеси и их количество, найденные по хроматограммам, представлены в табл. 18 [169].

Анализ полученных хроматограмм показал, что содержание примесей в ГВС на выходе из патрона не превышает предельно допустимых концентраций по ГН 2.2.5.1313–03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».



а)



б)

Рис. 80. Данные термического анализа:

а – пленка фторполимера Ф-42В;

б – хемосорбента с содержанием 15 % фторполимера Ф-42В

На основе листового известкового хемосорбента разработан картридж – поглотительная кассета [124 – 127], которая представляет собой рулон, состоящий из спирально смотанных вокруг полимерной трубки листового сорбирующего материала и полипропиленовой сетки толщиной 1,2 мм, обеспечивающей беспрепятственный доступ ГВС к поверхности листа поглотителя (рис. 81). Высота кассеты (H_k) составляет 240 мм, внешний диаметр (D_k) – 150 мм, диаметр полимерной трубки (внутренний) – 40 мм.

18. Примеси, обнаруженные в ГВС на выходе из патрона с хемосорбентом

Полимерный компонент	Температура ГВС, °С	Обнаруженные примеси в ГВС	Содержание, мг/м ³	ПДК, мг/м ³
Ф-42В	40 – 45	Ацетон	0,92	200
		Углеводороды в пересчете на мета-ксилол	0,22	300
ПВС	40 – 45	Углеводороды	Ниже предела обнаружения	

Масса поглотительной кассеты составляет около 2 кг, масса хемосорбента в поглотительной кассете ~1,85...2,6 кг. Исследование сорбционной емкости хемосорбента в составе изолирующего дыхательного аппарата (ИДА) и времени защитного действия поглотительных кассет в условиях эксплуатации, приближенных к реальным, проводили в пульсирующем потоке на стенде-имитаторе внешнего дыхания человека «Искусственные легкие» [14] в соответствии с ГОСТ 6755–88 «Поглотитель химический известковый» при следующих параметрах:

- объемный расход ГВС – $(30,0 \pm 1,1)$ дм³/мин;
- объемный расход CO₂ – $(1,2 \pm 0,1)$ дм³/мин;
- содержание CO₂ в ГВС – $(4,0 \pm 0,2)$ % об.;
- температура ГВС – $(35,0 \pm 1,0)$ °С;
- относительная влажность ГВС – (87 ± 3) %;
- частота пульсации – $(20 - 24)$ мин⁻¹.

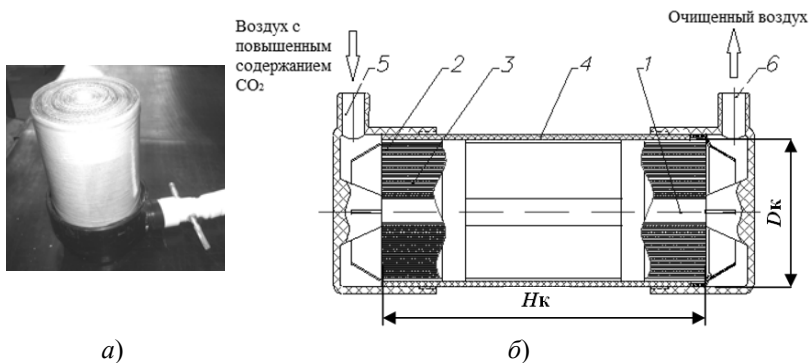


Рис. 81. Внешний вид поглотительной кассеты из листового хемосорбента (а) и схема его размещения в патроне (б):
 1 – трубка; 2 – хемосорбент; 3 – сетка; 4 – патрон; 5, 6 – патрубки

Патрон с поглотительной кассетой во время исследований погружался в охлажденный от -2 до 0 °С раствор хлорида натрия. Время работы кассеты до достижения содержания CO_2 на выходе из поглотительного патрона 2 % об. составило от 230 мин до 420 мин. Сорбционная емкость хемосорбента составила $140 \dots 170 \text{ дм}^3/\text{кг}$, а гранулированного аналога ХП-И при испытании в аналогичных условиях $100 \dots 120 \text{ дм}^3/\text{кг}$, листового марки ExtendAir – $120 \dots 150 \text{ дм}^3/\text{кг}$. Таким образом, сорбционная емкость композиционного хемосорбента по сравнению с гранулированным продуктом возрастает на $40 \dots 50$ %, с листовым – на $15 \dots 25$ % при испытании в составе поглотительных патронов ИДА.

Для проведения испытаний в герметично замкнутой камере объемом 24 м^3 и $3,2 \text{ м}^3$ листы хемосорбента размещали в виде «штор» размером (200×900) мм, толщиной ($0,9 \pm 0,1$) мм, массой (110 ± 10) г (рис. 82) при следующих условиях [14]:

- масса хемосорбента – ($1,4 \pm 0,1$) кг;
- подача CO_2 – ($29,5 \pm 1,5$) $\text{дм}^3/\text{ч}$;
- начальное содержание CO_2 – ($0,8 \pm 0,09$) %;
- температура – (20 ± 2)°С;
- влажность – (85 ± 5) %;
- время эксперимента – 8 ч.

При этих же условиях испытали гранулированный ХП-И, размещая его на полу слоем в одно зерно, блокочный хемосорбент на основе гидроксида лития развешивали в виде «гирлянды».

Сорбционная емкость хемосорбента с полимерным связующим после 8 ч работы составила $191 \text{ дм}^3/\text{кг}$, ХП-И – $126 \text{ дм}^3/\text{кг}$, блоков LiOH – $121 \text{ дм}^3/\text{кг}$.

Таким образом, сорбционная емкость хемосорбента с полимерным связующим, по сравнению с гранулированным и блокочным аналогами, возрастает в 1,5 раза. При этом осыпаний и пыления разработанного образца листового известкового хемосорбента не наблюдалось.



Рис. 82. Размещение листового хемосорбента в герметичной камере

Кинетику хемосорбции разработанного листового известкового хемосорбента с полимерным связующим исследовали в аппарате проточного типа при различных концентрациях CO_2 (об. %): 0,6; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и влажности 85 % [14, 169, 174 – 176]. Хемосорбент содержал: 88 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 12 % ПВС в качестве полимерного связующего, 4...4,5 % КОН и 18...20 % воды.

По полученным экспериментальным данным построены кривые поглощения (рис. 83, а) как зависимости содержания поглощенного CO_2 от времени эксперимента (t , мин). Рассчитаны степени превращения α по формуле $\alpha = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{ст}}}$, где V_{CO_2} – количество поглощенного CO_2 ;

$V_{\text{ст}}$ – стехиометрическая емкость хемосорбента, $V_{\text{ст}} = 212 \text{ дм}^3/\text{м}$, и скорости поглощения W (рис. 83, б, в) [169].

На кинетических кривых отсутствует индукционный период и реакция сначала идет с большой скоростью (рис. 83, в), а затем замедляется по мере накопления продукта.

Экспериментальные данные обработаны с помощью уравнения Ерофеева:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \ln t. \quad (1)$$

Для определения коэффициентов k и n уравнения Ерофеева (1) были построены зависимости в координатах $\ln t - \ln[-\ln(1-\alpha)]$ (рис. 84).

В табл. 19 приведены значения коэффициентов n и k уравнения Ерофеева.

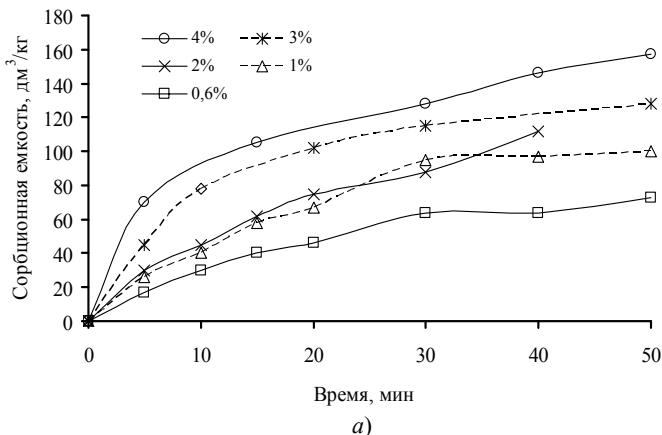
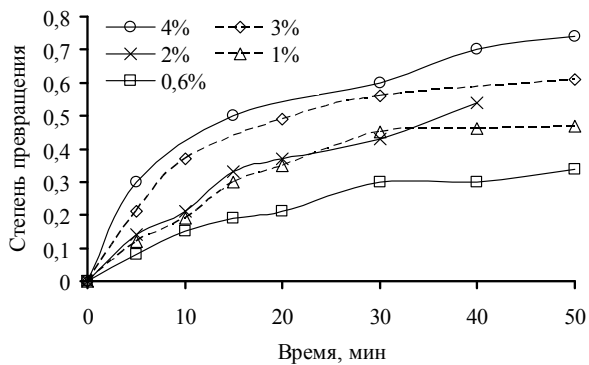
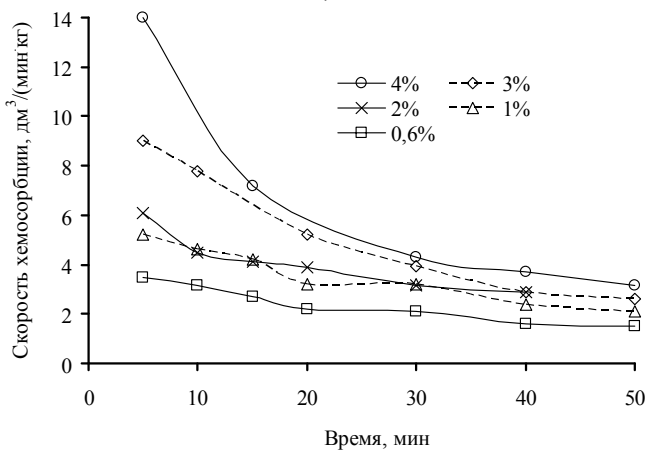


Рис. 83. Зависимость сорбционной емкости (а), степени превращения (б) и скорости хемосорбции (в) от времени при различных концентрациях CO_2 (% об.) в ГВС:
 о – 4,0; \diamond – 3,0; x – 2,0; Δ – 1,0; \square – 0,6



б)



в)

Рис. 83. Продолжение

19. Значения коэффициентов n и k уравнения Ерофеева

Концентрация CO ₂ в ГВС, % об.	n	k
4	$0,52 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,13$
3	$0,60 \pm 0,06$	$0,10 \pm 0,19$
2	$0,77 \pm 0,05$	$0,044 \pm 0,14$
1	$0,73 \pm 0,07$	$0,043 \pm 0,22$
0,6	$0,68 \pm 0,03$	$0,032 \pm 0,10$

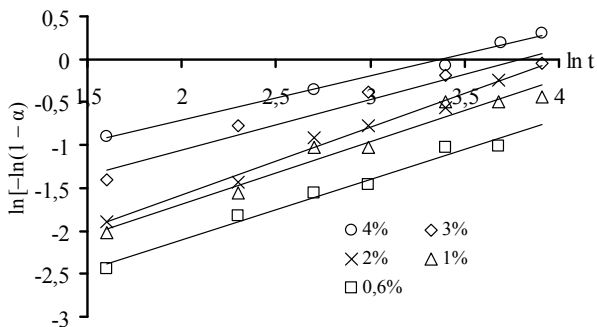


Рис. 84. Зависимость $\ln t$ от $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ при различных концентрациях CO_2 (% об.) в ГВС:
 ○ – 4,0; ◇ – 3,0; × – 2,0; △ – 1,0; □ – 0,6

Коэффициент n во всем исследуемом диапазоне содержания CO_2 в ГВС (от 0,6 до 4,0 %) меньше 1, следовательно, процесс взаимодействия CO_2 с хемосорбентом лимитируется диффузией. Поэтому для описания процесса хемосорбции CO_2 листовым поглотителем с полимерным связующим целесообразно использовать уравнения кинетики процессов, протекающих в диффузионных областях реагирования.

Аппроксимация экспериментальных данных проводилась с помощью формальных кинетических закономерностей вида $\alpha = f(t)$ для процессов, протекающих в диффузионных областях.

Использовались уравнения Таммана (2, 3), Яндера (4), Грея – Веддингтона (5), Гинстлинга – Броунштейна (6):

$$\alpha = k \ln t + C, \quad (2)$$

где C – постоянная процесса;

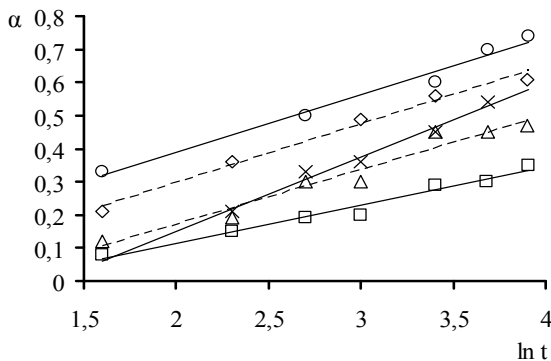
$$\alpha = k \sqrt{t}; \quad (3)$$

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - \alpha}{\alpha}}\right)^2 = k\tau; \quad (4)$$

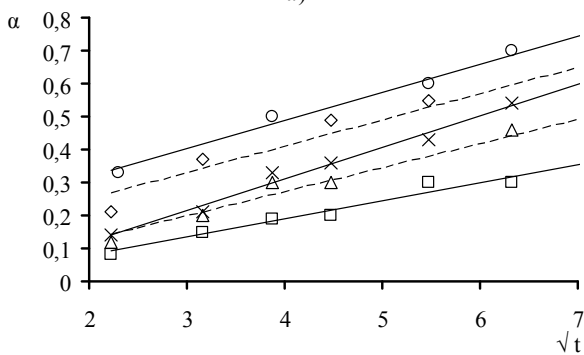
$$1 - \sqrt[3]{\frac{100 - \alpha}{\alpha}} = k\tau; \quad (5)$$

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt. \quad (6)$$

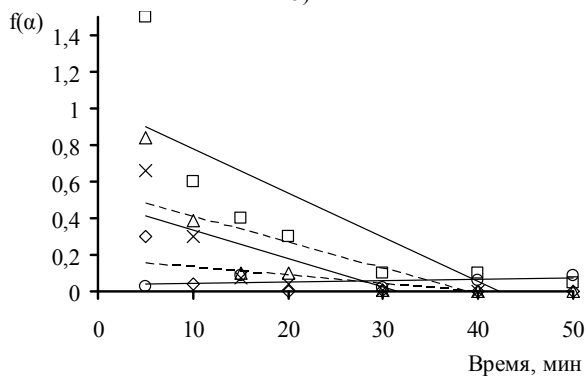
Графически зависимости представлены на рис. 85, $a - d$, где левая часть уравнений (2) – (6) принята за функцию $f(a)$, а в аргументе участвует составляющая времени реакции.



a)



b)



v)

Рис. 85. Графические зависимости, полученные из уравнений:

a – 2; *b* – 3; *v* – 4; *z* – 5; *d* – 6

при различных концентрациях CO_2 (% об.) в ГВС:

○ – 4,0; ◇ – 3,0; × – 2,0; △ – 1,0; □ – 0,6

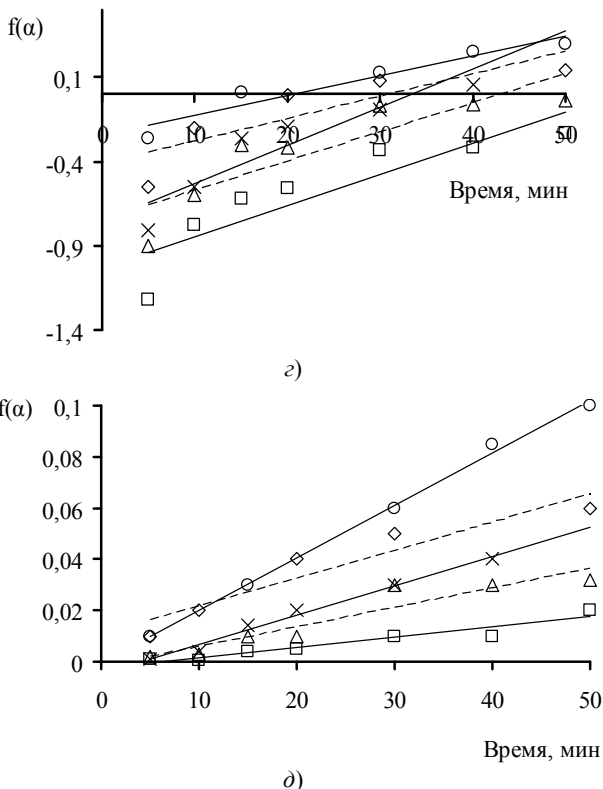


Рис. 85. Продолжение

Установлено, что с наименьшей погрешностью (не более 10 %) экспериментальные данные аппроксимируются по уравнению Таммана (2).

Полученные экспериментальные кинетические кривые скорости процесса хемосорбции (рис. 85, в) наиболее точно аппроксимируются эмпирической логарифмической зависимостью скорости W от времени процесса:

$$W = k_1 \ln t + C_1, \quad (7)$$

где k_1, C_1 – постоянные.

На рис. 86 представлены линейные зависимости W от $\ln t$ при различном содержании CO_2 в ГВС.

В таблице 19 приведены значения коэффициентов k, C уравнения (2) и k_1, C_1 уравнения (7), рассчитанные по экспериментальным данным.

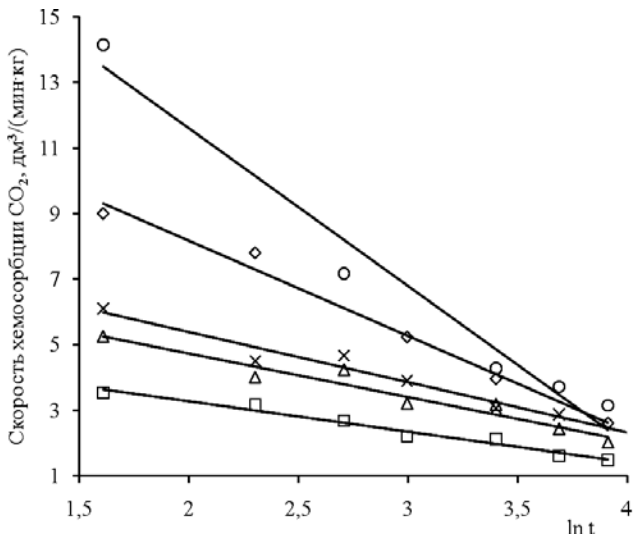


Рис. 86. Зависимость скорости (W) хемосорбции от времени (уравнение 7) при различных концентрациях CO_2 (% об.) в ГВС:
 \circ – 4,0; \diamond – 3,0; \times – 2,0; Δ – 1,0; \square – 0,6

Для нахождения зависимости коэффициентов k , k_1 , C и C_1 от концентрации CO_2 в ГВС выделили из уравнений (2) и (7) $\ln t$ и приравняли правые части полученных уравнений. После несложных преобразований получили:

$$W = \frac{k_1}{k} \alpha + C_1 - \frac{Ck_1}{k}. \quad (8)$$

Если обозначить $a = \frac{k_1}{k}$ и $b = C_1 - \frac{Ck_1}{k}$, то

$$W = a\alpha + b. \quad (9)$$

Коэффициенты a и b уравнения (9), вычисленные по данным табл. 20, линейно зависят от концентрации CO_2 в ГВС (рис. 87), поэтому можно принять:

$$a = h \cdot C_{\text{CO}_2}, \quad (10)$$

$$b = r \cdot C_{\text{CO}_2}, \quad (11)$$

где C_{CO_2} – концентрация CO_2 (% об.) в ГВС.

20. Коэффициенты k , C уравнения (2) и k_1 , C_1 уравнения (7)

Концентрация CO_2 в ГВС, %	k	C	k_1	C_1
4,0	$0,18 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,04$	$-4,8 \pm 0,5$	21 ± 2
3,0	$0,18 \pm 0,02$	$-0,05 \pm 0,07$	$-2,9 \pm 0,5$	14 ± 2
2,0	$0,19 \pm 0,02$	$-0,19 \pm 0,07$	$-1,5 \pm 0,5$	$8,5 \pm 1$
1,0	$0,17 \pm 0,02$	$-0,16 \pm 0,05$	$-1,3 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,5$
0,6	$0,12 \pm 0,01$	$-0,12 \pm 0,03$	$-0,93 \pm 0,07$	$5,2 \pm 0,2$

Коэффициенты h и r определены из графиков (рис. 87): $h = -6,0 \pm 0,7$; $r = 5,3 \pm 0,4$. Таким образом, зависимость скорости поглощения диоксида углерода из газовой смеси от степени превращения в диапазоне концентраций CO_2 в воздухе от 0,6 до 4 % об. имеет вид:

$$W = a \cdot \alpha + b, \quad (12)$$

где $a = -6,0 \cdot C_{\text{CO}_2}$ и $b = 5,3 \cdot C_{\text{CO}_2}$.

Аналогичные экспериментальные исследования и расчет были проведены для хемосорбента со связующим Ф-42В, составлена зависимость скорости поглощения (W) CO_2 от степени превращения при указанных выше концентрациях:

$$W = a' \cdot \alpha + b', \quad (13)$$

где $a' = -5,6 \cdot C_{\text{CO}_2}$ и $b' = 3,2 \cdot C_{\text{CO}_2}$.

Полученные уравнения (12), (13) описывают процесс хемосорбции диоксида углерода в аппарате проточного типа, представляющем собой открытую систему с постоянным содержанием CO_2 в подаваемой газовой смеси.

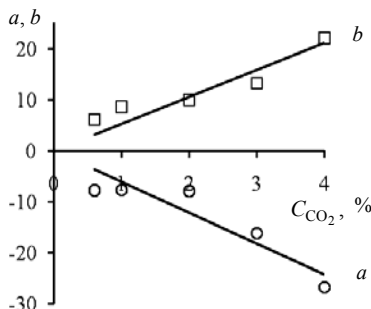


Рис. 87. Зависимость коэффициентов a и b уравнения (9) от концентрации CO_2 в ГВС

В реальных условиях эксплуатации СЖО хемосорбент поглощает диоксид углерода из атмосферы герметичных объектов, представляющих собой замкнутые системы, в которые CO_2 поступает с постоянной подачей, при этом его концентрация в воздухе меняется.

Для оценки применимости уравнения (12) к реальным условиям эксплуатации хемосорбента рассчитана скорость (W) хемосорбции и проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными, полученными в герметичной камере объемом 24 м^3 . В этом случае объем поглощенного диоксида углерода $V_{\text{п}}$, дм^3 выражается формулой

$$V_{\text{п}} = V_{\text{к}} (C_{\text{н}} - C_{\text{CO}_2}) + V, \quad (14)$$

где $V_{\text{к}}$ – объем герметичной камеры, дм^3 ; $C_{\text{н}}$ – начальная концентрация CO_2 в камере, % об.; C_{CO_2} – текущая концентрация CO_2 , % об.; V – объем подаваемого CO_2 в камеру, дм^3 ; t – время.

Дифференцируя уравнение (14) по времени:

$$\frac{dV_{\text{п}}}{dt} = W = \frac{dV}{dt} - V_{\text{к}} \frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt}. \quad (15)$$

Решая совместно уравнения (12) и (15), можно рассчитать изменение концентрации CO_2 в камере в процессе хемосорбции, а также основные кинетические характеристики W и α .

На рис. 88 представлены результаты расчета. Для сравнения там же приведены экспериментальные данные.

Отклонение расчетной кривой изменения содержания CO_2 в камере от экспериментальной составляет не более 10 % в интервале 0...370 мин (степень превращения 0...0,8) и не более 20 % в интервале 370...480 мин (степень превращения 0,8...0,86).

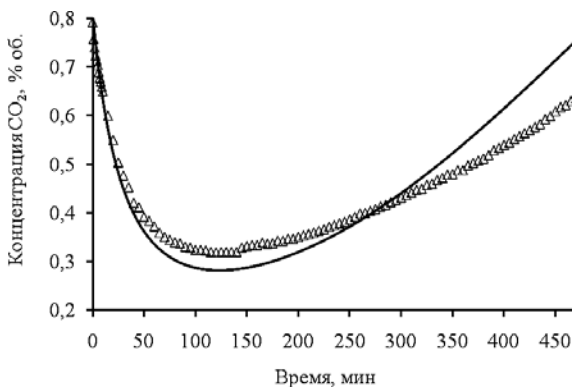


Рис. 88. Изменение концентрации CO_2 :

— — расчет; Δ – эксперимент

При эксплуатации в реальных условиях, в зависимости от области применения, типа и конструкции СЖО, влажность, температура воздуха в зоне хемосорбции диоксида углерода, а также скорость подачи воздуха к поверхности листового хемосорбента могут варьироваться. Для определения влияния данных факторов на кинетику процесса хемосорбции CO_2 листовым известковым хемосорбентом с полимерным связующим была проведена серия экспериментальных исследований [14, 169].

Влияние влажности воздуха на кинетику хемосорбции. Эксперименты проводили при концентрации CO_2 в ГВС 0,6 и 4 % об. и влажности ГВС – 65 и 85 %. Температура ГВС составляла 23 °С, объемный расход ГВС – 7 $\text{дм}^3/\text{мин}$. На рис. 89 представлены кинетические кривые хемосорбции.

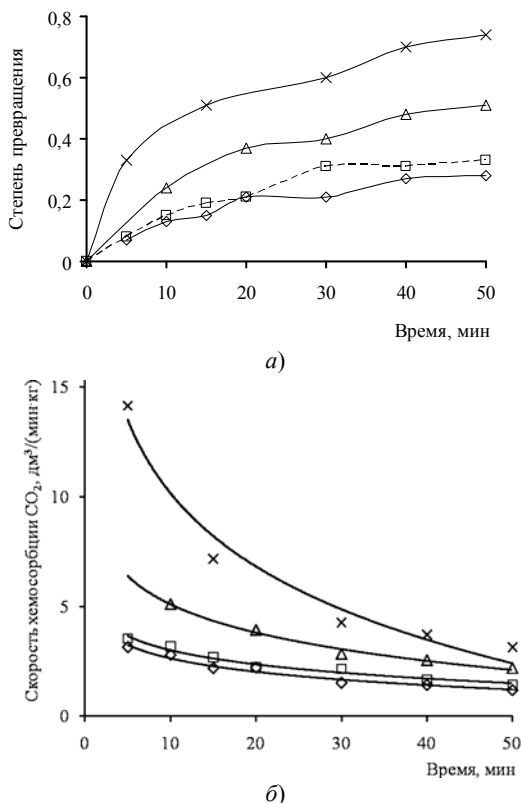


Рис. 89. Зависимость изменения степени превращения (а) и скорости хемосорбции (б) от времени:

◇ – 0,6 % CO_2 , 65 % H_2O ; □ – 0,6 % CO_2 , 85 % H_2O ;
 Δ – 4 % CO_2 , 65 % H_2O ; × – 4 % CO_2 , 85 % H_2O

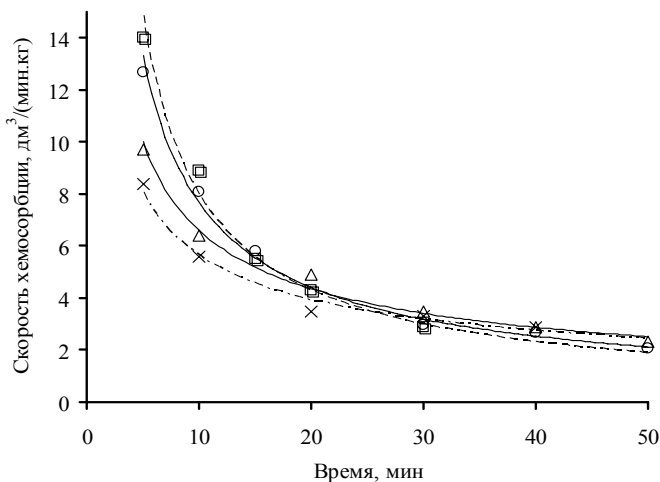


Рис. 90. Зависимость скорости хемосорбции от времени при различных температурах (°C) ГВС:
 × – 15; Δ – 25; o – 35 и □ – 40

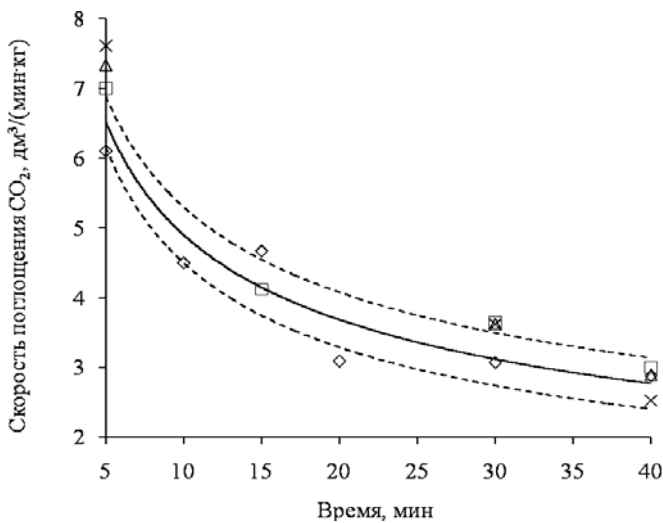
Как видно из графиков (рис. 89), степень превращения и скорость поглощения (W) CO_2 увеличиваются при увеличении влажности ГВС от 65 до 85 % и концентрации CO_2 от 0,6 до 4,0 % об.

Влияние температуры воздуха на кинетику хемосорбции. Эксперименты проводили при температуре ГВС 15, 25, 35 и 40 °C. Содержание CO_2 в ГВС составляло 2 % об.; влажность 85 %, объемный расход ГВС – 7 $\text{дм}^3/\text{мин}$ (рис. 90).

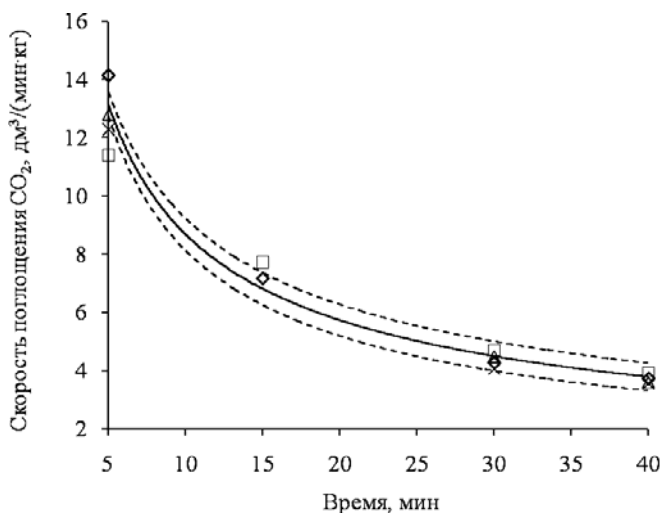
Как видно из графиков на рис. 90, в интервале 5...20 мин скорость поглощения возрастает с увеличением температуры, что характерно для большинства химических реакций.

Влияние скорости воздуха на кинетику хемосорбции. Эксперименты проводили при объемном расходе ГВС 2, 5, 7 и 9 $\text{дм}^3/\text{мин}$ (скорость воздуха $3 \cdot 10^{-2}$; $7,5 \cdot 10^{-2}$; $10 \cdot 10^{-2}$ и $13 \cdot 10^{-2}$ м/с соответственно). Содержание CO_2 в ГВС составляло 2 и 4 % об.; влажность 85 %. На рис. 91 представлены кинетические кривые хемосорбции, из которых видно, что скорость хемосорбции практически не зависит от скорости воздуха при указанных концентрациях CO_2 .

Полученные экспериментальные и расчетные данные (рис. 91, а, б) позволяют проводить расчет процесса хемосорбции и проектировать поглотительные кассеты для ИДА.



а)



б)

Рис. 91. Зависимость изменения скорости хемосорбции от времени при концентрации CO_2 в ГВС 2 % об. (а), 4 % об. (б) и скорости воздуха: Δ – 2; \circ – 5; \square – 7 и \diamond – 9 $\text{дм}^3/\text{мин}$. Пунктир – стандартные отклонения

3.4. ВОЛОКНИСТЫЙ СОРБИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ

Производство первого в мире химического (искусственного) волокна было организовано во Франции в 1890 году и основано на переработке раствора эфира целлюлозы (нитрата целлюлозы). В 1896 г. в Германии было создано производство гидратцеллюлозных медно-аммиачных волокон, в 1905 г. в Великобритании – вискозных. К 1918 – 20-м годам относится разработка способа производства ацетатных волокон. Первое синтетическое волокно (поливинилхлоридное) было выпущено в 1932 г. в Германии, в 1940 г. там же было организовано производство поликапроамидного волокна. В 50–60-е гг. в разных странах было освоено промышленное производство полиакрилонитрильных, полиолефиновых, полиэфирных и других синтетических волокон. Начало многотоннажного производства химических волокон в СССР относится к 1930 г., когда в Ленинграде была пущена фабрика вискозных волокон. Промышленное производство первого отечественного синтетического волокна (капрон) было организовано в конце 40-х годов прошлого столетия.

На первом этапе (с конца XIX века до 1940–50-х годов) разрабатывались и совершенствовались процессы получения искусственных волокон на основе природных полимеров из их растворов мокрым методом формования. Развивалось производство вискозных волокон. Изделия из химических волокон изготавливались в весьма небольших количествах.

На втором этапе (1940–70-е годы) развивались процессы синтеза волокнообразующих мономеров, полимеров и технологии получения волокон из расплавов синтетических полимеров. В этот период созданы основные виды химических волокон, которые можно назвать «традиционными» или «классическими». Химические волокна рассматривались как дополняющие и только частично заменяющие природные волокна. Начинали развиваться процессы модифицирования волокон.

На третьем этапе (1970–90-е годы) выпуск химических волокон существенно возрос. Широко развились методы их модифицирования для улучшения потребительских свойств. Химические волокна приобрели самостоятельное значение для самых различных видов изделий и областей применения. Кроме того, они широко используются в смесях с природными волокнами. В этот же период создаются «волокна третьего поколения» с принципиально новыми специфическими свойствами: сверхпрочные и сверхвысокомодульные, термостойкие и трудногорючие, хемостойкие, эластомерные и др.

Наряду с новыми органическими полимерными волокнами появляются углеродные, керамические и новые виды стеклянных волокон.

Третье, новое поколение волокон появилось в конце XX века, продолжает развиваться в XXI веке и характеризуется повышенным требованием к их эксплуатационным свойствам в традиционных и новых областях применения (аэрокосмическая, автомобилестроение, другие виды транспорта, медицина, спорт, армия, строительство).

С 1990-х годов по настоящее время идет современный этап развития производства химических волокон, появление новых способов модифицирования, создание новых видов многотоннажных волокон: «волокон будущего» или «волокон четвертого поколения». В их числе новые волокна на основе воспроизводимого растительного сырья (лиоцелл, полилактидные), новые мономеры и полимеры, получаемые путем биохимического синтеза, и волокна на их основе. Проводятся исследования по применению новых принципов получения полимеров и волокон, основанных на методах геной инженерии и биомиметики, неорганических волокон (рис. 92) [177 – 180].

На пороге XXI века с развитием новых направлений в технологии волокон стало возможным решать почти все проблемы человека и техники. Среди главных из них:

- высокопрочные композиты (на основе биаксиальных и других структур);
- технические ткани (брзанты, парусные, парашютные, транспортные);
- маскировочные (одежда, покрытия, военные объекты, в том числе ложные цели);
- «геотекстиль» – текстильные полотна для защиты от эрозии почв; дренаж, формирование искусственного ландшафта (набережные, дамбы); дорожное строительство;
- маскирующие и защитные (военный камуфляж, техника, чехлы);
- антенны (в средствах коммуникационной и спутниковой связи);
- радиоотражающие, радиопрозрачные и эрозионностойкие объекты летательных аппаратов;
- функциональная одежда (с эффектом сухого белья, защитная от воздействий критических температур, огня, влаги, ветра, механических воздействий (прокол, износ), от микроорганизмов, от москитов, с компрессионным эффектом и т.п.), защита от техногенных воздействий: физических, электрических, магнитных и биологических (скопления микроорганизмов);
- область профилактической и функциональной медицины, посттравматические изделия и многие другие.

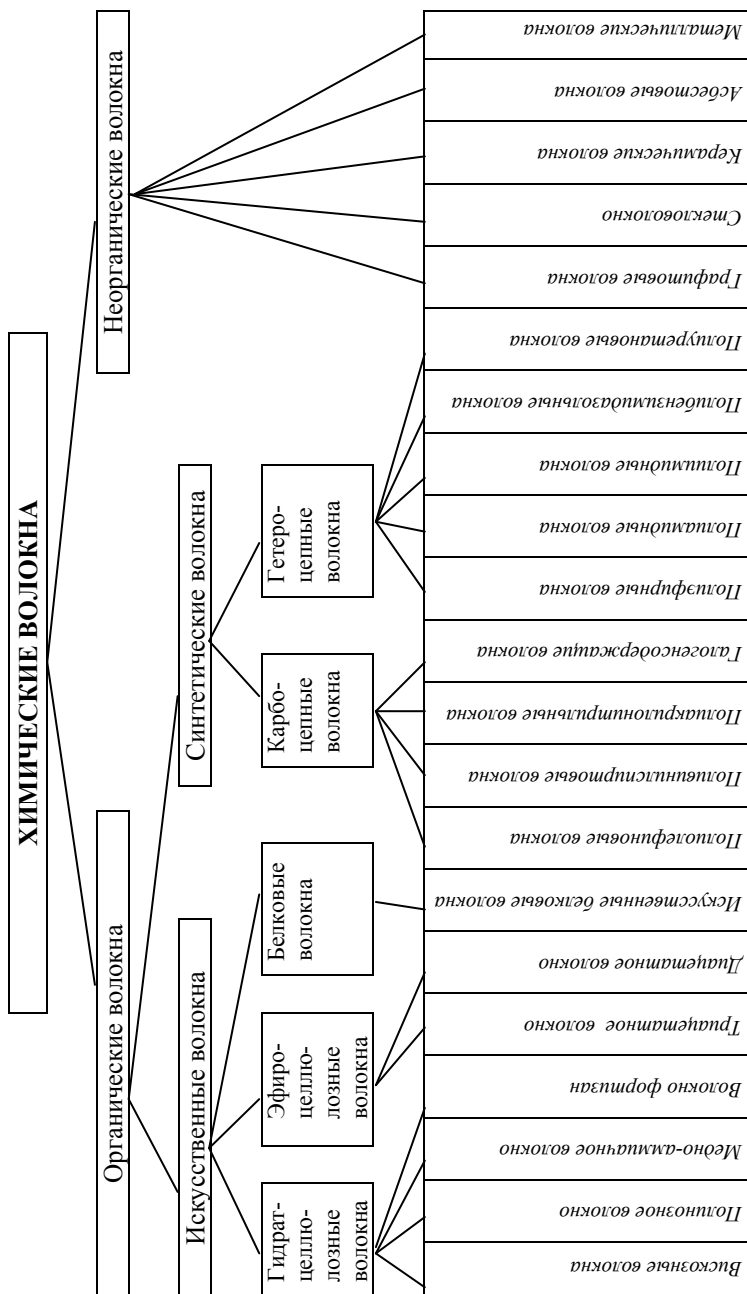


Рис. 92. Классификация химических волокон

Благодаря интенсивному развитию химической промышленности появились новые химические волокна: вискозные тонкофиломентные, базальтовые, полиоксадиазольные и пр. Помимо прочности они обладают повышенной термостойкостью, огнестойкостью и легкостью.

Развивается направление в области «умных» волокон (Smart textile, Intelligent textile).

Прогнозная оценка развития современной базы волокнистых материалов для переработки в текстильной промышленности показывает, что основным направлением развития ассортимента химических волокон нового поколения является создание волокнистых материалов и изделий из них с улучшенными функциональными свойствами (повышенной объемности, мягкости, пониженной горючести, антимикробных, антифунгицидных, антиаллергических, изменяющихся по цвету в зависимости от температуры и освещения, терморегулирующих, защищающих от статического электричества, ультрафиолетовых лучей и т.д.), делающих среду обитания человека наиболее комфортной и повышающих качество жизни.

«Умные» ткани должны уметь «следить» за сердечным ритмом солдата, вводить, если необходимо, соответствующие лекарства или купировать раны, сигнализировать о самочувствии больного. Одежда из «умных» тканей должна самоочищаться, поддерживать требуемую температуру в пододежном пространстве, нейтрализовать химические отравляющие вещества, обладать свойствами бронежилета.

Реализовать подобные свойства материалов стало возможным в связи с интеграцией наукоемких технологий (Hi-Tech) в текстильное производство. Ведущую роль в этом сыграли нанотехнологии.

Нанотехнологии в текстиле определяют как технологию производства материалов путем контролируемого манипулирования с атомами, молекулами и частицами сверхмалого размера и получения материалов с фундаментально новыми свойствами. Ничтожно малый размер частиц, формирующих материал, резко меняет его структуру, увеличивает внутреннюю поверхность, приводя к появлению новых свойств. Внутренняя структура, сформированная из наночастиц, придает материалам очень высокую прочность и совершенно новые свойства, отсутствующие при получении материала по традиционной технологии.

Нановолокна можно производить, наполняя традиционные волокнообразующие полимеры отличающимися по конфигурации наночастицами различных веществ или путем выработки ультратонких (диаметром в рамках наноразмеров) волокон. Наполненные наночастицами волокна начали производить с 1990 года.

В качестве наполнителей волокон широко используют углеродные нанотрубки с одной или несколькими стенками. Волокна, наполненные нанотрубками, приобретают уникальные свойства, они в 6 раз прочнее и в 100 раз легче стали. Наполнение волокон углеродными наночастицами на 5...20 % от массы придает им также сопоставимую с медью электропроводность и химическую устойчивость к действию многих реагентов.

Наночастицы глинозема в виде мельчайших хлопьев обеспечивают высокую электро- и теплопроводность, химическую активность, защиту от УФ-излучения, огнезащиту и высокую механическую прочность. У полиамидных волокон, содержащих 5% наночастиц глинозема, на 40% повышается разрывная нагрузка и на 60% прочность на изгиб.

При введении наночастиц оксидов металлов: TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , MgO волокна приобретают следующие свойства: фотокаталитическую активность, УФ-защиту, антимикробные свойства, электропроводность, грязеотгаливающие свойства, фотоокислительную способность в различных химических и биологических условиях.

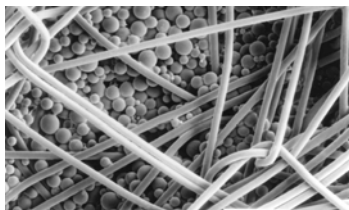
Стало возможным придавать нановолокнам ячеистую, пористую структуру с наноразмерами пор. При этом достигаются резкое снижение удельной массы (получение легких материалов), хорошая теплоизоляция, устойчивость к растрескиванию. Образующиеся нанопоры волокон могут быть заполнены различными жидкими, твердыми и даже газообразными веществами с различным функциональным назначением (крейзинг-технология).

Нанотолщина волокон обеспечивает им высокое значение удельной поверхности и, как следствие, хорошую сорбционную способность и каталитическую активность материалов из подобных волокон.

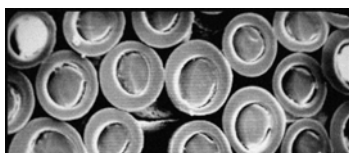
Ведутся работы по созданию синтетических белковых волокон, имитирующих структуру паутины, имеющей непревзойденные физико-механические свойства. Используя для выработки подобного белка другие продуценты (микроорганизмы, растения), удалось получить полимерные белковые нановолокна толщиной около 100 нм.

Синтетические белковые волокна, называемые «паучим шелком», используются в производстве сверхпрочных, но достаточно легких, тканевых бронежилетов. Мягкий и сверхпрочный «паучий шелк» сможет заменить жесткий и негибкий Кевлар в бронежилетах. Области применения «паучьего шелка» разнообразны: это и хирургические нити, и невесомые и чрезвычайно прочные бронежилеты, и легкие удочки, и рыболовные снасти.

Не меньший интерес представляют разработки материалов с фазовым переходом (*phase change materials* – PCM) фирмы *Outlast Technologies Inc.* Технология микроинкапсулирования PCM-наномате-



а)



б)

Рис. 93. Outlast-технология:

а – набивка нетканого материала микрокапсулами с РСМ;

б – заполнение волокон РСМ

риалов реализуется методами прямого введения в пространство между волокон нетканого материала (рис. 93) либо непосредственно в волокна (акриловые, вискозные и полиэфирные), придавая материалам терморегулирующие свойства. Материал включает в свой состав огромное количество микрокапсул, наполненных веществом, способным быстро переходить из твердого состояния в жидкое и обратно и, таким образом, накапливать или отдавать тепло. При повышении температуры Outlast впитывает в себя излишнее количество тепла, предотвращая перегрев организма, при понижении температуры тепло отдается обратно, предотвращая переохлаждение. Таким образом, Outlast поддерживает постоянный температурный баланс внутри одежды.

Модифицирование волокон – один из наиболее простых и перспективных путей, который позволяет получать их с широкой гаммой заданных функциональных свойств. Методы модифицирования волокон можно подразделить на три группы.

1. *Физические методы* – с изменением надмолекулярного строения, формы или внешней поверхности волокон. Эти методы используются на стадии формования и последующих обработок волокон. Они позволяют на базе традиционных видов волокнообразующих полимеров получать волокна, нити и текстиль на их основе с существенно улучшенными или полностью измененными функциональными свойствами.

Следует отметить, что новый процесс сверхвысокоскоростного формования волокон из расплавов позволил в несколько раз повысить производительность.

2. *Методы композитной модификации*, или методы смешения, когда к основному волокнообразующему полимеру (его расплаву или раствору) добавляются те или иные мелкодисперсные или растворимые компоненты – носители новых свойств. Добавки вводятся на стадии подготовки исходного расплава или раствора к формованию или непосредственно перед формованием. Этот метод широко применяется при получении синтетических, а также вискозных волокон.

3. *Методы химической модификации* – изменение химического строения волокнообразующего полимера путем сополимеризации при получении исходного полимера или введения новых функциональных групп при обработке сформованных волокон (используется редко), а также при обработке текстильных полотен или изделий.

К высокопрочным волокнам и нитям общего назначения относят полиэфирные, полипропиленовые, алифатические полиамидные, поливинилспиртовые, гидратцеллюлозные. Сверхпрочные высокомодульные нити – *n*-арамидные, *n*-арилатные (ароматические полиэфирные), поли-*n*-фениленбензо-*бис*-оксазольные и -тиазольные, поливинилспиртовые, из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Арамидные, полиамидные, полибензимидазольные и другие термостойкие и трудногорючие волокна и нити. Электропроводящие, сорбирующие, ионообменные, хемостойкие и другие виды волокон предназначены для создания материалов со специфическими функциональными характеристиками.

Первая стадия процесса производства любого химического волокна заключается в приготовлении прядильной массы, которую в зависимости от физико-химических свойств исходного полимера получают растворением его в подходящем растворителе или переводом его в расплавленное состояние.

Существуют следующие способы формирования химических волокон:

- формирование из расплава полимера;
- мокрое формирование из раствора полимера;
- сухое формирование из раствора полимера: аэродинамическое, центробежное, электростатическое;
- сухо-мокрое формирование из раствора полимера;
- формирование из дисперсии полимера;
- гель-формование.

Простота аппаратурного оформления и гибкость технологического процесса привлекают к методу электроформования пристальное внимание во всем мире [181 – 198].

В сороковых годах XX века в Московском Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова (НИФХИ) И. В. Петрянов-Соколов впервые научно обосновал получение ультратонких волокон методом электроформования, разработал процесс, реализовал его в промышленном масштабе и явился родоначальником нового класса нетканых материалов из полимерных волокон, которые нашли широкое применение в различных областях техники, и прежде всего, для очистки воздуха и газов [182]

Принцип электроспиннинга (электроформования) заключается в следующем. При наложении электрического поля на металлический капилляр с жидкостью (расплавом или раствором полимера) она заряжается, и плоский мениск становится выпуклым. При определенных условиях (в частности, напряженность поля, вязкость, скорость подачи жидкости) поле начинает вытягивать струйку, сечение которой оказывается меньше диаметра капилляра (рис. 94, *а*). Если к тому же это был раствор полимера, то из-за испарения растворителя волокно становится еще тоньше. Можно добиться, что диаметр волокна составит всего несколько нанометров. Изменяя условия процесса, можно расплечь жидкость и получить не нановолокна, а нанопарики.

Внешний вид лабораторной и промышленной установок представлен на рис. 94, *б – г*.

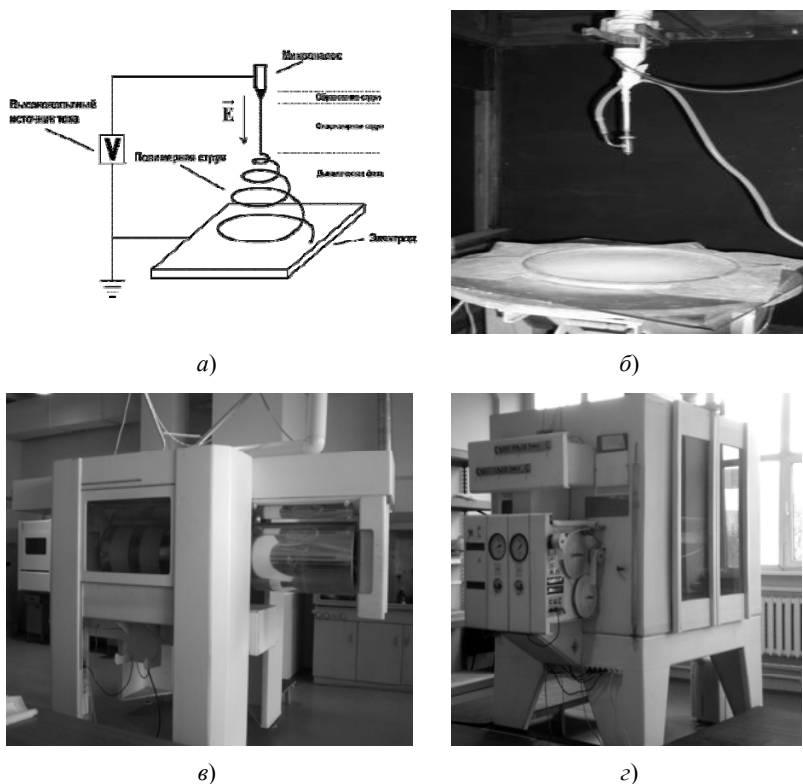


Рис. 94. Принципиальная схема работы (*а*), внешний вид лабораторной (*б*) и промышленной (*в, г*) капиллярной установки

В зависимости от природы, молекулярной массы полимера, температуры кипения растворителя, концентрации полимерного раствора и др. возможно получать как микро-, так и нановолокна с различными физико-химическими свойствами [183].

Композиционные волокнистые материалы могут быть получены при электроформовании полимерных растворов, в которые активные частицы добавлены перед формованием либо частицы могут быть добавлены к волокну в процессе электроформования в то время, когда волокно высыхает и затвердевает. При этом частицы оказываются частично или полностью встроены в волокно (рис. 95).

Для получения волокон используют акриловые полимеры, целлюлозные, фторполимеры, полиамиды, поликарбонат, сложные полиэфиры, полиолефины, полисульфоны, поливиниловый спирт, стирольные полимеры, полиуретаны, поливинилпирролидон, поливинилацетат, полисилоксаны, полиимиды и многие другие.

В качестве активных частиц для получения функциональных материалов используют оксиды, пероксиды щелочноземельных металлов, железа, алюминия, меди, марганца, серебра, цеолиты и другие с размерами как в нано-, так и в микродиапазоне. Количество частиц в фильтрующе-сорбирующих волокнах [184 – 187] составляет не более 50 %.

Известковый хемосорбент CO_2 в виде волокнистого материала был получен авторами [43, 188] введением порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с размером частиц менее 50 мкм в раствор фторполимера и последующим получением волокон методом электроформования. Содержание активного компонента хемосорбента составляло не менее 70...80 %.

Для получения волокон, устойчивых к действию агрессивных сред в широком диапазоне температур, целесообразно применять фторполимеры, температура потери прочности которых достигает 310 °С.

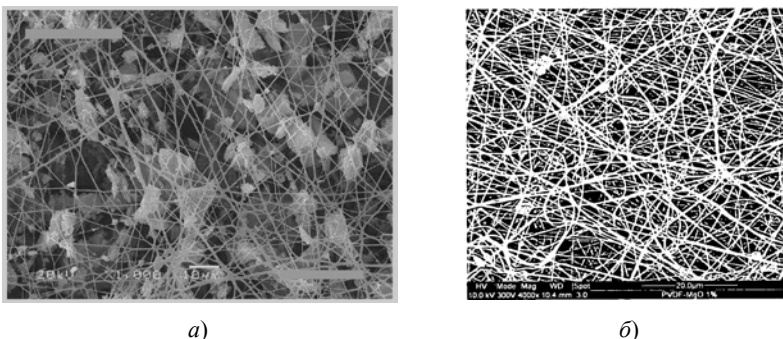


Рис. 95. Волокнистые материалы [183] (а) и [184] (б), содержащие функциональные частицы

Этот класс полимеров может применяться в виде водной дисперсии или порошка с последующим добавлением в смесь соответствующего растворителя.

Первые образцы размером 50×50 мм были получены в НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» (Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина) на установке для электроспиннинга NANON-01A (фирма MECC Co.Ltd, Япония) со следующими техническими характеристиками:

1. Электрическое напряжение, используемое для получения волокон: 0,5...30 кВ (дискретность 0,5 кВ).
2. Скорость подачи раствора: 0,1...99,9 мл/ч (дискретность 0,1 мл/ч), $1,7 \cdot 10^{-3}$...1,67 мл/с.
3. Подача раствора осуществляется из шприца (максимальный объем 20 мл).
4. Производительность: получение от 1 до 3-х волокон одновременно.
5. Толщина получаемых волокон, диаметр: 10 нм и более (до 10 мкм).
6. Позволяет получать волокна сплошные, полые, коаксиальные.
7. Коллекторы: плоскость, барабан, диск.
8. Частота вращения барабанного коллектора: 0...2500 об/мин (дискретность 50 об/мин).
9. Частота вращения дискового коллектора: 0...3000 об/мин (дискретность 50 об/мин).
10. Размеры рабочей камеры установки: 1100×1145×650 мм.
11. Производительность – 1,25 г/ч сухого волокна.

На рис. 96, а – б представлены СЭМ-изображения полученных образцов, на которых хорошо видно, что частицы гидроксида кальция прочно закреплены внутри волокна и не препятствует доступу CO_2 из газовой фазы к активному компоненту.

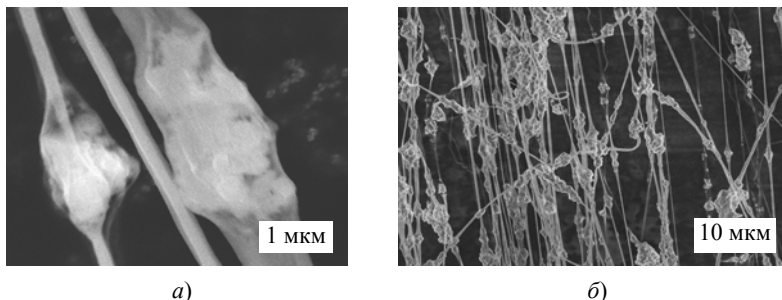


Рис. 96. СЭМ-изображения образцов хемосорбента с различным содержанием полимерного связующего:
а – 3000×; б – 100×

Более крупные образцы хемосорбента диаметром около 20 см были получены методом электроформования волокон (ЭФВ) на установке капиллярного типа (рис. 94, б) в лаборатории фильтрующих материалов НИФХИ им. Л. Я. Карпова при условиях:

- напряжение электростатического поля – от 20 до 30 кВ;
- расстояние между электродами – от 20 до 30 см.

Полимерный раствор, к которому через помещенный в него металлический электрод подведено регулируемое постоянное, обычно отрицательное, высокое электрическое напряжение, из емкости под избыточным давлением газа вытекает с заданным объемным расходом через капилляр и под действием электрических сил образует исходную непрерывную полимерную струю. При испарении растворителя полимерная струя отверждается, образовавшееся волокно поступает на осадительный электрод, где формируется волокнистый слой.

Формованные волокна наносились на подложку из нетканого высокопористого материала «спанбонд».

Исследование свойств системы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – полимер – растворитель. В качестве волокнообразующего полимера был выбран фторопласт Ф-42 марки В и гидрофильный полиамид ПА марки 6/66, широко применяемые в процессе электроформования волокнистых материалов [189].

В качестве растворителей полимера Ф-42 использовали ацетон, этилацетат, циклогексанон, диметилформамид.

Ацетон и этилацетат являются низкокипящими растворителями с температурами кипения 56,2 и 77,1 °С соответственно [190]. Использование низкокипящих растворителей в ЭФВ ограничивается преждевременным высыханием формовочной суспензии на выходе из капилляра и необходимостью применения дополнительных мер для предотвращения затвердевания струи. При получении волокон с использованием низкокипящих растворителей обдували сопло капилляра парами растворителя.

Циклогексанон и диметилформамид являются высококипящими растворителями с температурами кипения 156 и 153 °С соответственно [190]. При использовании высококипящих растворителей ухудшается микроструктура волокнистого слоя, волокно не успевает полностью высохнуть и др. [190]. Поэтому для получения композиционных волокон использовали смеси низко- и высококипящих растворителей: ацетона и диметилформамида (30 : 70 % об.), этилацетата и циклогексана (70 : 30 % об.).

Полиамид 6/66 растворяли в этиловом спирте, температура кипения которого 78,3 °С [189].

Смесь для электроформования готовили путем диспергирования в ультразвуковой ванне порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе полимера в течение 20 – 30 мин. При этом, как было установлено, размер агломератов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уменьшался от 50...60 мкм до 2...5 мкм после воздействия ультразвуком.

Такие свойства смеси, как вязкость и электропроводность являются определяющими для процесса формования. Вязкость зависит от соотношения доли полимера в растворе и количества твердой фазы кристаллического $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В ЭВФ-процессе обычно используют растворы волокнообразующих полимеров с динамической вязкостью от 0,05 до 1 Па·с [190].

Динамическую вязкость смесей исследовали (табл. 21) при помощи вискозиметра SV-10 (A&D, Япония), электропроводность – при помощи кондуктометра Эксперт-002. (Россия).

21. Вязкость и электропроводность исходных полимерных растворов и смесей $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – полимер – органический растворитель для ЭВФ

№	Состав суспензии				Динамическая вязкость, Па·с		Электропроводность, мкСм/см	
	растворитель	полимер	массовая доля полимера в растворе, %	$\text{Ca}(\text{OH})_2$: полимер, %	полимерного раствора	суспензии	полимерного раствора	суспензии
1	Ацетон	Ф-42 В	5	80 : 20				
2	Этилацетат	Ф-42 В	5,5	80 : 20	0,16	0,75	5	7
3	Этилацетат	Ф-42 В	7,5	80 : 20	0,20	1,08	4	5
4	Смесь ацетона и диметилформамида	Ф-42 В	5	80 : 20		0,28		
5	Смесь этилацетата и циклогексанона	Ф-42 В	5	80 : 20	0,15	0,80	24	26
6	Этиловый спирт	ПА 6/66	15	70 : 30		0,44		

По данным табл. 21 следует, что с добавлением порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в количестве 80 % по отношению к полимеру вязкость смесей увеличивается в 4,5...5,5 раз, а электропроводность незначительно возрастает на 1...2 мкСм/см. При большем количестве $\text{Ca}(\text{OH})_2$, как было исследовано ранее (рис. 71, разд. 3.3), вязкость смесей возрастает до 3,5 Па·с.

Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 80 % и концентрация полимерного раствора 7,5 % являются предельными значениями для данной системы. Как было показано в разд. 3.3, система « $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – полимер – органический растворитель» нестабильна во времени из-за осаждения частиц гидроксида кальция. Процесс осаждения частиц наблюдается с первой минуты и приблизительно через час смесь становится труднопроходимой через капилляр, что ограничивает электроформование во времени, поэтому процесс ЭФВ должен проводиться при постоянном перемешивании смеси.

При электроформовании волокон из смесей на основе растворов полиамида 6/66 – этиловый спирт наблюдается агрегирование частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что приводит к забиванию сопла капилляра при содержании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по отношению к полимеру более 70 % и образованию неравномерной волокнистой структуры, поэтому для дальнейших исследований в качестве волокнообразующего полимера для системы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – полимер – органический растворитель использовался раствор фторполимера Ф-42.

Полученные образцы (рис. 97) имеют регулярную макропористую сетчатую структуру, образованную полимерными волокнами диаметром менее 1 мкм с включенными частицами кристаллического $\text{Ca}(\text{OH})_2$ размером 2...20 мкм.

Среди представленных на отечественном рынке фторполимеров материалы из Ф-42 отличаются высокой прочностью, химической стойкостью к самым агрессивным средам, радиационной стойкостью и стойкостью к атмосферным воздействиям.

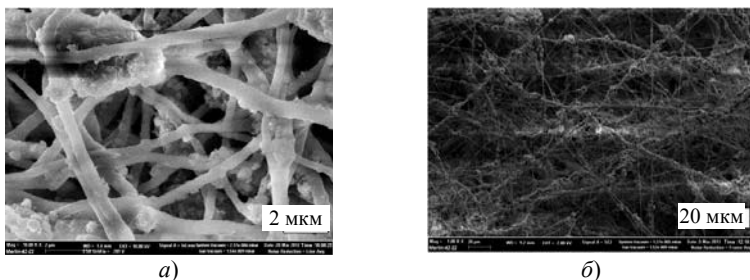


Рис. 97. Микрофотографии образцов волокнистого хемосорбента с Ф-42В, полученного с использованием растворителей: смеси ацетон – диметилформамид (а) и этилацетат (б)

22. Химический состав образцов волокнистого хемосорбента

Состав смеси			Химический состав, %					
Растворитель	Массовая доля полимера в растворе, %	Соотношение Ca(OH) ₂ : Ф-42, %	Ca ²	CO ₂	H ₂ O	Ф-42	CaCO ₃	Ca(OH) ₂
Ацетон	5	80 : 20	39,3	0,3	0	25,8	0,7	72,2
Этилацетат	5,5	80 : 20	39,8	0,5	0	24,7	1,1	72,8
Этилацетат	7,5	80 : 20	40,0	1,5	0,9	23,4	3,4	71,5
Смесь ацетон – диметилформамид	5	80 : 20	39,8	1,3	0,8	24,2	3,0	71,3
Смесь этилацетат – циклогексанон	5	80 : 20	39,5	2,0	0	24	4,5	69,7

В зависимости от времени электроформования образца композиционных волокон полученные материалы имели различную поверхностную плотность от 40 до 200 г/м² и могли использоваться для дальнейших исследований как на спанбонде, так и без него (при плотности волокнистого слоя более 150 г/м²) в виде нетканого волокнистого материала в форме листа.

Органический растворитель испарялся в процессе электроформования волокон, остаточное количество растворителя из полученных образцов удаляли сушкой в лабораторном вакуумном шкафу при остаточном давлении 0,1 атм (98 кПа) и температуре (100 ± 10) °С. Время сушки образцов до постоянной массы составляло 7... 8 ч при удалении низкокипящего этилацетата и 15...16 ч при удалении высококипящих диметилформамида и циклогексанона.

После электроформования и сушки образцы волокнистого материала увлажняли по способу, описанному в предыдущем разделе, и вносили небольшое количество калиевой щелочи в виде раствора.

Химический состав исследуемых образцов представлен в табл. 22.

Разница между содержанием Ca(OH)₂ в исходной смеси для формования и в образцах после формования составила 7...17 %. Это может быть вызвано рядом причин. Возможно неравномерное распределение частиц в волокнах или не все частицы порошка Ca(OH)₂ при ЭФВ из раствора попали в волокна из-за их оседания в емкости в отсутствии перемешивания, не исключена частичная карбонизация Ca(OH)₂

23. Состав и сорбционная емкость образцов волокнистого поглотителя с различной влажностью и содержанием КОН

Номер образца	Начальная влажность, %	Содержание КОН, %	Сорбционная емкость, $\text{дм}^3/\text{кг}$	Конечная влажность, %
1	0	0	54	0,9
2	1,6	0	56,5	0,5
3	4,5	0	57,1	0,3
4	10	0	65,4	0,5
5	17	0	83,2	0,7
6	25,9	0	79,5	0,2
7	19,3	1,5	85,6	2,0
8	17,1	3	89,8	3,5
9	20,1	4,6	95,9	3,2

при контакте с окружающим воздухом и т.д. Содержание карбоната кальция в исходном порошке составляло 1...3 %.

Активность волокнистого хемосорбента к CO_2 исследовали в динамическом потоке газовой смеси (ГВС) при скорости 7 $\text{дм}^3/\text{мин}$ на образцах массой ($0,6 \pm 0,2$) г, толщиной ($0,5 \pm 0,1$) мм с различным содержанием КОН и H_2O . Химический анализ образцов проводили до и после испытания. Сорбционную емкость образцов оценивали по количеству поглощенного CO_2 . Результаты представлены в табл. 23.

По данным табл. 23 видно, что образцы волокнистых поглотителей имеют высокую сорбционную емкость, возрастающую с увеличением содержания воды и щелочи в составе хемосорбента.

При этих же условиях были испытаны образцы листового известкового поглотителя марки ExtendAir, содержащего 10...15 % полиэтилена, 7...10 % воды и 4,5 % гидроксидов калия, натрия (рис. 54, разд. 3.2). Сорбционная емкость данного поглотителя составила 80...90 $\text{дм}^3/\text{кг}$.

4. РЕГЕНЕРАЦИЯ ПРОДУКТОВ ХЕМОСОРБЦИИ

Введение полимерного компонента в состав хемосорбента не позволяет использовать карбонизованный продукт без дополнительной переработки в других отраслях хозяйства, например в сельском хозяйстве для удобрения почв, строительстве для производства сухих строительных смесей, поэтому велика вероятность накопления отходов в больших количествах в окружающей среде.

Использование отходов производства и потребления как вторичных материальных ресурсов в качестве сырьевого источника является актуальным, так как позволяет не только экономить природные ресурсы в условиях постоянного усложнения и удорожания добычи природного сырья, истощения разведанных запасов его не возобновляемых видов, но и наилучшим образом решать проблему негативного воздействия отходов на окружающую среду.

В соответствии с Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 019/2011 производители средств индивидуальной защиты должны предусматривать и прописывать в эксплуатационной документации способы и правила утилизации своих изделий.

Карбонизованный хемосорбент имеет примерный состав: 60...70 % CaCO_3 , 5...10 % не прореагировавшего с CO_2 гидроксида кальция, 3...4 % соединения калия в виде щелочи или карбоната, 6...13 % H_2O и 10...15 % полимерного компонента (полипропиленовые волокна, фторполимер Ф-42В или поливиниловый спирт ПВС).

Помимо CaCO_3 обработанные поглотители содержат вещества второго и третьего классов опасности по ГОСТ 12.1.007–76 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» (не вступившие в реакцию взаимодействия с CO_2 гидроксида калия, натрия, кальция), а также полимерный компонент, относящийся к группе горючих материалов.

В связи с этим исследованы возможные пути переработки продукта карбонизации с целью повторного использования в производственном процессе получения известкового хемосорбента.

В лабораторных условиях апробированы два способа регенерации карбонизованных хемосорбентов [169, 199, 200]:

- термолиз с последующей гидратацией (гашением) оксида кальция CaO ;
- растворение в соляной кислоте HCl с последующим осаждением кристаллического $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из раствора.

По *первому способу* процесс получения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ как продукта гидратации CaO , образующегося при термолизе CaCO_3 , хорошо известен и широко используется в химической промышленности.

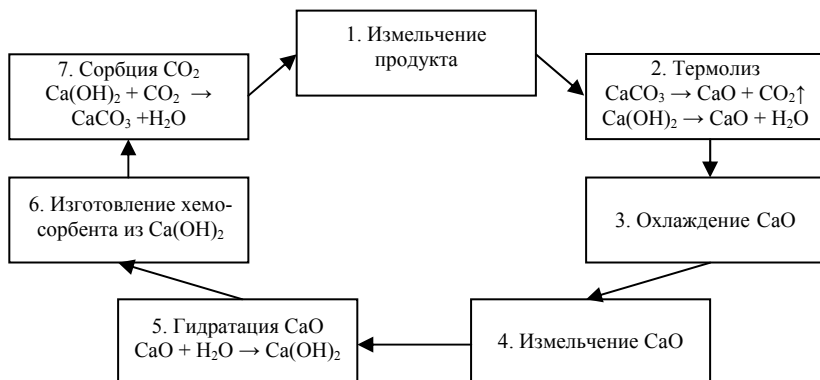


Рис. 98. Схема процесса рециклинга по способу 1

Известны способы регенерации сорбентов CO_2 на основе оксида кальция, которые применяются в качестве поглотителя CO_2 в высокотемпературных процессах (температура до $750 \dots 800 \text{ }^\circ\text{C}$) [199 – 211]. Процесс очистки газовых смесей от CO_2 оксидом кальция осуществляется многократно. Средняя сорбционная емкость по CO_2 около 55 % по отношению к начальной сорбционной емкости сохраняется после 75 циклов.

Схема лабораторного процесса рециклинга представлена на рис. 98.

Температура полного разложения карбоната кальция ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) до оксида установлена на основании данных термического анализа (рис. 80 и табл. 24).

24. Влияние параметров термолиза на полноту разложения карбонизованного хемосорбента

Масса навески, г	Температура термолиза, $^\circ\text{C}$	Время термолиза, ч	Потеря массы образца, %	CO_2 в остатке, %
100	850	1	33,3	21,3
100	850	1	38,3	15,1
100	850	2	39,2	12,6
100	850	2,5	40,9	9,5
100	900	1	40,5	9,8
100	900	1,5	44,4	0,63
200	900	1,5	40,3	1,0
200	900	2	45,6	1,5
250	900	2	41,7	5,4
250	900	2,5	43,3	2,0

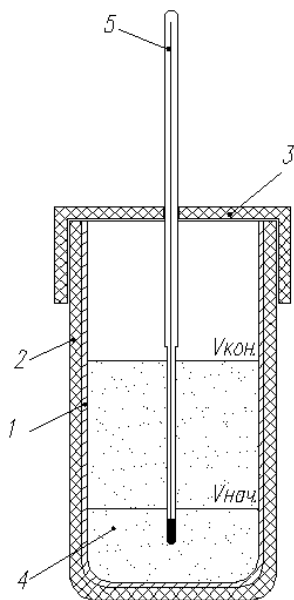


Рис. 99. Реактор для гашения:
 1 – реакционный стакан;
 2 – теплоизоляция; 3 – крышка;
 4 – реакционная смесь;
 5 – термометр; $V_{нач}$ – объем CaO;
 $V_{кон}$ – объем Ca(OH)₂

Гидратация измельченного CaO проводилась в термоизолированном реакторе (рис. 99). К CaO добавляли воду при постоянном перемешивании, после чего реактор накрывали крышкой с встроенным термометром, который погружался в реагирующую смесь для измерения температуры в зоне реакции. Реакция гашения протекала бурно с ростом температуры и парообразованием. В процессе гашения объем продукта увеличился в 2,5...3,5 раза.

Влажность образца гидроксида кальция зависела от мольного соотношения исходных компонентов и температуры воды для процесса гидратации (табл. 25).

При гашении регистрировали время реакции, которое оценивали по изменению температуры в зоне реакции. За окончание реакции принимали время начала падения температуры. На рис. 100 показаны кривые изменения температуры в зоне реакции с течением времени для воды разной температуры.

Как можно видеть на кривых рис. 100, процесс повышения температуры, а, следовательно, и гашения CaO носит периодический характер. По-видимому, это связано с диффузионным механизмом процесса.

25. Влияние соотношения реагентов и температуры воды для гидратации на влажность Ca(OH)₂

Температура воды для гидратации, °С	Влажность образца Ca(OH) ₂ при мольном соотношении CaO:H ₂ O, %			
	1:1	1:1,25	1:1,5	1:1,75
25	0	0,06	2,93	3,91
50	0	0,03	2,71	3,45
70	0	0	2,56	3,09
95	0	0	2,20	3,22

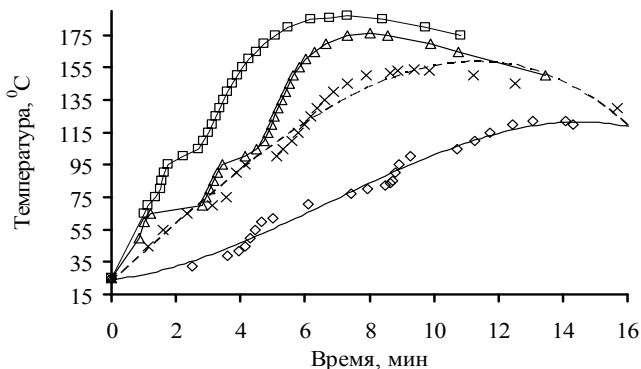


Рис. 100. Температура в зоне реакции гашения CaO при различной температуре воды:
 ◇ – 25; × – 50; Δ – 75; □ – 95 °C

Температура в зоне реакции периодически стабилизируется, возможно, вследствие формирования корки из образовавшегося $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на поверхности частиц оксида кальция, в результате чего вода не может вступить в реакцию с CaO. На это же указывает и тот факт, что при повышении температуры воды, используемой для гашения, количество таких периодов уменьшается.

Время, температура в зоне реакции, содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в продукте при различной температуре воды представлены в табл. 26.

Из результатов, представленных в табл. 26, следует, что с увеличением температуры воды от 25 до 95 °C уменьшалось время реакции, увеличивались температура в зоне реакции и содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в продукте гашения от 86,3 до 91,7 %.

Экспериментально установлено, что с увеличением температуры воды от 25 до 95 °C уменьшается время реакции и увеличивается температура в зоне реакции, при этом содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в продукте

26. Влияние температуры воды для гидратации на содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в продукте

Температура воды, °C	Время реакции, мин	Максимальная температура в зоне реакции, °C	Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, %
25	14	125	86,3
50	10	145	88,1
70	8	180	89,5
95	6	174	91,7

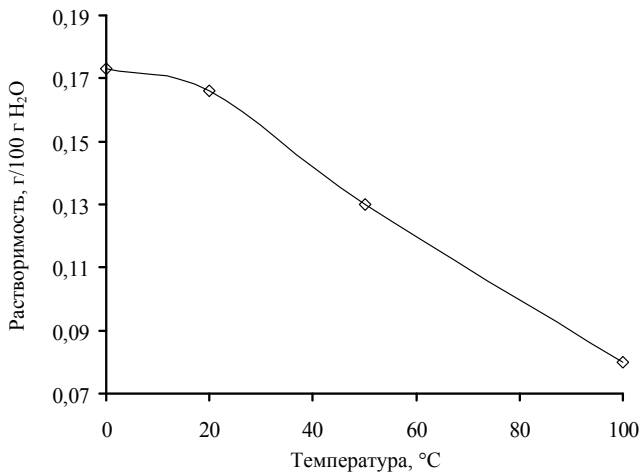


Рис. 101. Зависимость растворимости Ca(OH)₂ от температуры

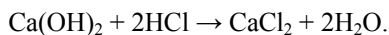
реакции гидратации возрастает от 86 до 92 % при оптимальном мольном соотношении CaO : H₂O = 1 : 1,5 [212, 213].

Второй способ получения порошка Ca(OH)₂ включал несколько стадий:

- растворение карбонизованного продукта в 25%-ном растворе соляной кислоты с отделением армирующего нетканого материала;
- осаждение Ca(OH)₂ из ~30%-ного раствора хлорида кальция 45 %-ным раствором KOH;
- отделение осадка Ca(OH)₂ на фильтре и многократная промывка водой;
- сушка полученного осадка при температуре 120 ± 10 °C и атмосферном давлении или в вакууме.

Растворимость гидроксида кальция в воде низкая [76, 94, 106] и с ростом температуры уменьшается (рис. 101), поэтому, при определенных условиях, можно обеспечить высокий выход готового продукта.

Схема рециклинга процесса представлена на рис. 102. Образец растворяли в 25%-ном растворе HCl до установления нейтрального pH, при этом протекали следующие реакции с образованием раствора хлорида кальция:



Нерастворимые примеси отделяли фильтрованием раствора. Плотность полученного раствора составляла 1,26...1,29 г/см³ (~30...31%-ный раствор CaCl₂).

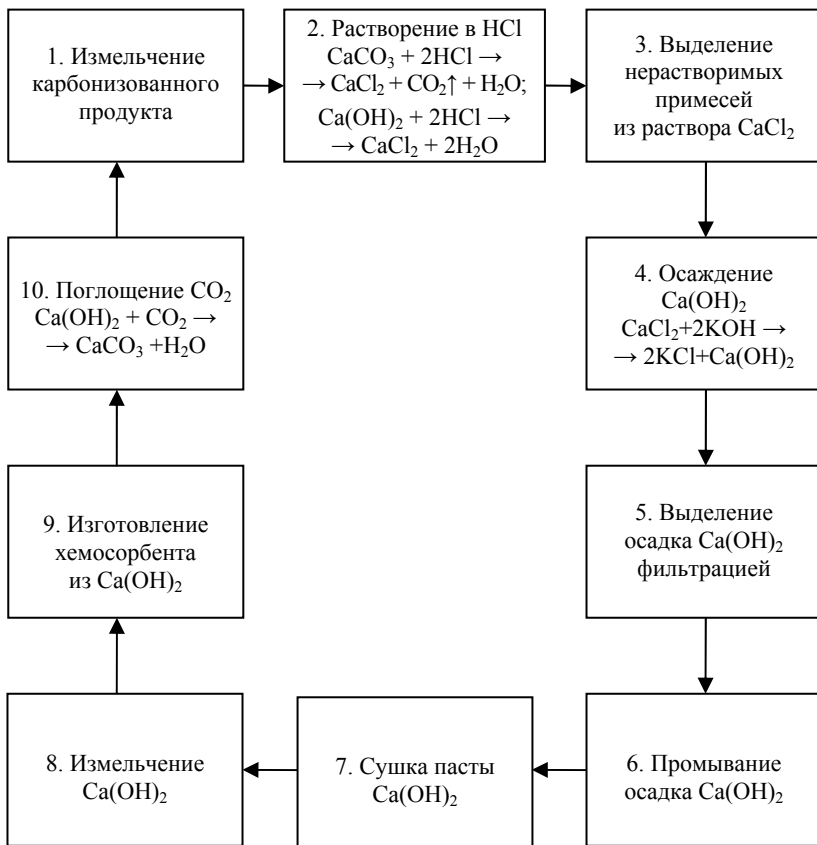
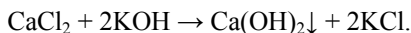


Рис. 102. Схема процесса рециклинга по способу 2

Гидроксид кальция переводили в твердую фазу при добавлении 45%-ного раствора или кристаллического КОН при постоянном перемешивании, при этом Ca(OH)_2 выпадал в осадок согласно реакции:



Отделенный от раствора осадок на фильтре многократно промывали дистиллированной водой, затем сушили при температуре 100...120 °С и атмосферном давлении или в вакууме.

По данным химического анализа в порошке, полученном термоллизом карбонизованных хемосорбентов, содержится до 92 % Ca(OH)_2 , а растворением в соляной кислоте с последующим осаждением щелочью из раствора – до 99 %. Порошок Ca(OH)_2 , полученный по второму способу, более однородный и тонкодисперсный.

27. Физико-химические свойства гидроксида кальция

Номер образца	Способ получения $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Химический анализ, %				$\rho_{\text{наб}}$, кг/м ³	Диапазон размера частиц, мкм	Пик распределения на гистограмме	
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$	K^+	H_2O	CaCO_3			Диапазон размера частиц, мкм	Массовая доля частиц, %
1	Термолиз (первый цикл переработки)	91,7	2,5	2,2	1,9	330	0,2...491	1,81...8,97	58,7
2	Термолиз (второй цикл переработки)	92,0	2,5	2,0	1,5	320	0,2...491	1,81...8,97	58,9
3	Растворение в растворе HCl	98,7	0,1	0,2	0,4	400	0,24...491	0,54...3,3	44,6
4	Промышленный	не менее 96	–	не более 0,4	не более 2	430	0,2...402	0,99...54,3	79

Физико-химические свойства образцов, полученных двумя вышеуказанными способами (вторичного $\text{Ca}(\text{OH})_2$), и промышленного по таким показателям, как содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, насыпная плотность, дисперсность, представлены в табл. 27.

Содержание основного компонента определяли химическим анализом, насыпную плотность ($\rho_{\text{нас}}$) – по ГОСТ 28512.1 – 90. Дисперсионный состав порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ определяли на лазерном анализаторе частиц «Микросайзер» модели 201С. Полученные результаты представлены в табл. 27.

Динамическая активность к CO_2 образцов хемосорбентов, полученных из переработанного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, составила 150...160 $\text{дм}^3/\text{кг}$, что соизмеримо с образцом хемосорбента, полученным из промышленного гидроксида кальция.

Проведен ориентировочный расчет энерго- и ресурсоемкости способов получения вторичного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из карбонизованных хемосорбентов (рис. 103).

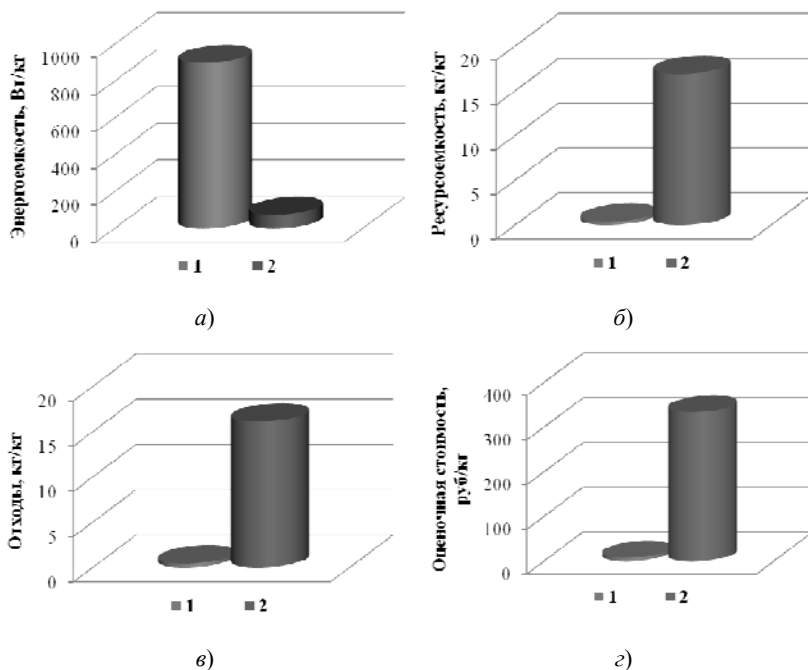


Рис. 103. Сравнение двух способов получения $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

а – энергоемкость; *б* – ресурсоемкость;

в – экологичность; *г* – оценочная стоимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Гидроксид кальция, полученный термолизом карбонизованных хемосорбентов, содержит до 92 % основного вещества; вторичный гидроксид кальция, полученный растворением карбонизованных хемосорбентов в соляной кислоте с последующим осаждением из раствора, содержит до 99 % основного вещества.

Порошок $\text{Ca}(\text{OH})_2$, полученный растворением в HCl , более однородный и тонкодисперсный.

Технико-экономический расчет показал, что способ получения вторичного гидроксида кальция термолизом карбонизованных хемосорбентов требует на свою реализацию больше энергозатрат, чем получение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворением карбонизованных хемосорбентов в соляной кислоте. Однако второй способ является весьма ресурсоемким и выход готового продукта составляет около 85 %, что на 10...12 % ниже, чем по первому способу из-за потерь целевого продукта на стадии фильтрации и промывки осадка, а число и масса отходов и побочных продуктов на порядок выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ тенденций развития химических поглотителей (хемосорбентов) CO_2 на основе гидроксида кальция показал, что его основным направлением является улучшение эксплуатационных показателей их качества, таких как:

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

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

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

Интересным направлением является рассмотренная технология синтеза композиционных хемосорбентов на полимерной основе методом электроспиннинга (электроформования) с включением частиц хемосорбента в структуру волокна. Волокнистая полимерная матрица придает хемосорбенту гибкость и пластичность, обеспечивает их стойкость к механической трансформации и компактированию. Волокна полимера при наложении друг на друга в процессе формования образуют макропоры. Последнее обстоятельство обеспечивает универсальность синтезируемых поглотителей с точки зрения возможности очистки воздушных потоков не только от вредных газов и паров, но и мелкодисперсных аэрозольных частиц и находящихся в воздухе нанобъектов.

Проведены экспериментальные исследования термической устойчивости, прочностных характеристик, удельной поверхности и пористости, сорбционных свойств новых известковых хемосорбентов в форме листа.

Сравнительные испытания разработанных листовых поглотителей с известными зарубежными и отечественными хемосорбентами показывают, что новые листовые хемосорбенты по скорости поглощения диоксида углерода в статических условиях превосходят серийные хемосорбенты, как минимум, в два раза.

Предложены способы переработки карбонизованного хемосорбента термолизом и растворением в соляной кислоте. Установлены технологические параметры и режимы термического разложения и гидратации, промывки и сушки осадка $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Использование разработанных хемосорбентов для очистки воздуха от диоксида углерода в герметичных объектах в условиях отсутствия энергетики позволит:

- снизить объемную долю диоксида углерода и, тем самым, повысить комфортность пребывания пользователей в герметичном объекте;

- снизить количество хемосорбента, необходимого для очистки воздуха от диоксида углерода вследствие более полной отработки продукта и, как следствие, уменьшить массогабаритные характеристики изделий.

Представленные данные по новым материалам позволяют сделать вывод о возможности использования хемосорбента для эффективного удаления CO_2 :

- при больших и малых удельных объемах, приходящихся на одного защищаемого в герметичном объекте;

- при больших и малых нагрузках по CO_2 ;

- при относительно низких температурах и низкой относительной влажности воздуха;

- в условиях гипербарии;

- в условиях отсутствия энергии на объекте;

- в случаях необходимого резкого снижения объемной доли диоксида углерода в объекте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Юркевич А. А., Ивахнюк Г. К., Федоров Н. Ф.** Технологические основы производства химических компонентов систем жизнеобеспечения. – СПб.: Менделеев, 2014. – 275 с.
2. **Алексеевский Е. Н.** Общий курс химии защиты. – М.–Л.: Оборонгиз, 1939. – Ч. 2. – 346 с.
3. **Аполлонов А. П., Гурвич Х. Е., Стрельцов В. В.** Санитарное обеспечение полета стратостата «СССР-1» // Труды всесоюзной конференции по изучению стратосферы. – Л.–М.: Изд-во АН СССР, 1935.
4. **Бресткин М. П.** Регуляция содержания углекислоты и влаги в gondole стратостата // Труды всесоюзной конференции по изучению стратосферы. – Л.–М.: Изд-во АН СССР, 1935.
5. **ГУ ГПС МВД РФ.** Концепция развития газодымозащитной службы в системе Государственной противопожарной службы МВД России. – М., 1999. – 15 с.
6. **Дехтерев В. В.** Противогазы, применяемые в пожарной охране. – М., 1959. – 108 с.
7. **Технический регламент** о требованиях пожарной безопасности: федер. закон РФ № 123–ФЗ от 22.07.2008.
8. **Closed circuit breathing apparatus. Instructions for Use PSS BG 4 EP/IP/FEP / Dräger Safety AG & Co.** – 2002. – URL: <http://www.draeger.com>.
9. **Регенеративный патрон РП-100.** – URL: <http://www.hkz.ru>.
10. **Дж. Эдвард Морган-мл., Мэгид С. Михаил.** Клиническая анестезиология. Кн. 1 / пер. с англ. – 2-е изд., испр. – М.–СПб.: БИНОМ-Невский Диалект, 2001. – 396 с.
11. **Заявка ВО 9823370, МПК В 01 J 20/04.** Carbon dioxide absorbent in anasthology / Armstrong John Raymond, Murray James; Armstrong Medical Ltd. – 1998.
12. **Evaluating** methods of training of mineworkers for hot inspired air when wearing self-rescuers // Mines Rescue Service Limited in association with RPS Business Healthcare for the Health and Safety Executive. – 2008. – URL: <http://www.minerescue.org>.
13. **Диденко Н. С.** Регенеративные респираторы для горноспасательных работ. – М.: Недра, 1990. – 160 с.

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

15. **Pat. 2401484 US, МПК А 62 D 9/00.** Composition for purification of air a process of making same / Mine Safety Appliances Co. – 1946.

16. **Pat. 2270025 US, МПК В 01 D 53/02.** Self-Indicating soda lime / Mallinrodt Chemical Works. – 1942.

17. **Pat. 860318 DE, МПК А 62 D 9/00.** Absortionsmittel fur saure Gase zur Verwendung in Atemschutzgeraeten / Draegerwerk AG. – 1952.

18. **Pat. 911353 DE, МПК А 62 D 9/00.** Verfahren zur Herstellung eines Absortionsmittels / Draegerwerk AG. – 1953.

19. **Pat. 873798 DE, МПК А 62 D 9/00.** Kohlensaureabsorptionsmittels, ins besondere fur Aelemschutzgeraete / Draegerwerk AG. – 1953.

20. **Pat. 942608 DE, МПК 61 B 1/02.** Saure Gase insbesondere Kohlendioxyd absordierende Massen fuer Aelemschutzgeraete und Absorptionssapparate / Draegerwerk AG. – 1952.

21. **Pat. 1104346 DE, МПК А 62 D 9/00.** Absorptionsmittel fuer Kohlensaure zur Verwendung in alkalipatronen fuer atemschutzgeraete / Draegerwerk AG. – 1961.

22. **Заявка 3901062 DE, МПК А 62 D 9/00.** Kohlendioxid-Absorptions masse / Smissen, Carl-Ernst van der; Draegerwerk AG. – 1990.

23. **Заявка 3842048 DE, МПК А 62 D 9/00.** CO₂ Absorbermasse / Smissen, Carl-Ernst van der; Draegerwerk AG. – 1990.

24. **Заявка 3904110 DE, МПК А 62 D 9/00.** Verfahren zur Herstellung einer Kohlendioxid-Absorptions masse / Smissen, Carl-Ernst van der; Draegerwerk AG. – 1990.

25. **Pat. S61295231 JP, МПК С 01 F 11/02.** Production of granular lime / Mori Masaharu. – 1986.

26. **Pat. S60139339 JP, МПК В 01 J 20/26.** Carbon dioxide absorbent / Toshio S., Kiyousuke M.; Sumitomo Bakelite Co. – 1985.

27. **Pat. S60139335 JP, МПК В 01 J 20/26.** Carbon dioxide absorbing sheet / Toshio S., Kiyousuke M.; Sumitomo Bakelite Co. – 1985.

28. **Pat. H06171591 JP, МПК В 63 C 11/22.** Carbon dioxide absorbing device of respiring devise for diving / Kobayashi Kazunori, Guran Bull KK. – 1994.

29. **Baum J., Van Aken H.** Calcium hydroxide lime – a new carbon dioxide absorbent: a rationale for judicious use of different absorbents // Eur J. Anaesthesiol. – 2000. – V. 17. – Is. – P. 597 – 600.

30. URL: <http://www.apsf.org/newsletters/pdf/summer2005.pdf>

31. **Carbon dioxide** absorbents containing potassium hydroxide produce much larger concentrations of compound A from sevoflurane in clinical practice / J. Anesth. Analg. – 2000. – URL: <http://www.armstrongmedical.net>.

32. **Marie-Paule L. A. Bouche, Pha, Linda F. M. Versichelen.** No compound A formation with superia during minimal-flow sevoflurane anesthesia: A comparison with sofnolime // J. Anesth. Analg. – 2002. – URL: <https://biblio.ugent.be>.

33. **Pat. 2194523 GB, МПК C 01 F 11/02.** Modified soda lime product / McKernan Ian William; MP United Drug Co. Limited. – 1988.

34. **Заявка WO 0016894, МПК B 01 J 20/04.** Calcium absorbent / Foerster H., Asskali F., Warnken U. – 2000.

35. **Заявка WO 2006025853, МПК B 01 D 053/14.** Enhanced carbon dioxide absorbent / Hrycak Michael B., McKenna Douglas B.; Micropore Inc. – 2006.

36. **Micropore Inc.** – URL: <http://www.extendair.com>.

37. **Pat. 6699309 US, МПК B 01 D 53/04.** Delivery system for carbon dioxide absorption material / Worthington J. T., Koenig M. J.; Battelle Memorial Institute. – 2004.

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

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

40. **The selection,** installation, and operation of a modern chemical based technology for the DISSUB CO₂ removal system in royal navy submarines / Neil Scholes UK Ministry of Defence. – 2007. – URL: www.extendair.com.

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

42. **Пат. 2381831 РФ, МПК A 62 B 23/02.** Способ изготовления химического адсорбента диоксида углерода / Гладышев Н. Ф., Глады-

шева Т. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита», МинПромТ РФ. – 2010.

43. **Pat. 2484891 РФ, МПК В 01 J 20/02, В 01 J 20/26.** Способ изготовления химического адсорбента диоксида углерода / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Родаев В. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита», ФГБОУ ВПО «ТГУ им. Г. Р. Державина». – 2013.

44. **Pat. 856101 DE, МПК А 62 D 9/00.** Verfahren zur Herstellung eines Kohlensaureabsorptionsmittels, insbesondere fuer assechutzgeraete / Draegerwerk AG. – 1952.

45. **Pat. 2073561 РФ, МПК В 01 J 20/04.** Способ получения адсорбента углекислого газа / Самонин В. В., Ивахнюк Г. К., Федоров Н. Ф. и др. – 1997.

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

47. **Pat. 2715635 DE, МПК А 62 D 9/00, В 01 J 20/30.** Verfahren zur herstellung eines kohlensaureabsorptionsmittels, eine vorrichtung zur durchfuehrung des verfahrens und ein damit hergestelltes kohlensaureabsorptionsmittel in koernerform / Schafer J.; Draegerwerk AG. – 1978.

48. **Pat. 216195 PL, МПК А 62 D 9/00, С 01 В 1/06.** Sposob otrzymwania wapna sodawanero do dynamicznego pochlaniania dwutlenku wegla / Kubica B., Grzeslo J., Jerzy W.; Os Bad Rozwojowy Kauczukow. – 1981.

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

50. **Pat. 4407723 US, МПК В 01 D 53/02, В 01 J 20/04.** Absorption of carbon dioxide / Macgregor Clive D. R., Forsyth William G. – 1983.

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

52. **Самонин В. В., Федоров Н. Ф., Кругликова И. В.** Пути повышения защитной мощности известковых химических поглотителей // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67, № 2. – С. 300.

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

54. **Корешонкова М. О., Ивахнюк Г. К., Крылов В. К., Малинин В. Р.** Поверхностное модифицирование известкового химического поглотителя // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70, № 10. – С. 1743 – 1744.

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

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

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

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

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

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

61. **А. с. СССР 1840416 РФ, МПК В 01 J 20/04.** Химический поглотитель двуокиси углерода / Симаненков С. И., Шубина В. Н. – 2007.

62. **Ивахнюк Г. К., Кожина Т. Г., Самонин В. В., Федоров Н. Ф., Слесарева М. О.** О возможности повышения защитной мощности известкового химического поглотителя // Журнал прикладной химии. – 1991. – Т. 64, № 3. – С. 578.

63. **Самонин В. В.** Изучение кинетики и динамики поглощения диоксида углерода щелочными химическими поглотителями: методические указания. – СПб.: СПбГТИ – ТУ, 1997. – 18 с.

64. **Самонин В. В., Далидович В. В., Свиридова Е. А. и др.** Получение и свойства смешанного щелочного химического поглотителя диоксида углерода // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 6. – С. 902 – 906.

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

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

67. **Pat. 1147919 DE, МПК В 01 D 53/02.** Verfahren zur Herstellung eines staubfreien, schutfähigen, andere Meballhydroxyde und ein Bindemittel enthaltenden Absorptionskalkes / Grace W. R. and Co. – 1963.

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

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

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

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

72. **Заявка WO 0145837, МПК В 01 J 20/04.** Method for dry absorption of CO₂ in anaesthetic apparatuses / Foerster Harald. – 2001.

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

74. **Pat. 2004048742 US, МПК В 01 J 20/04.** Calcium hydroxide absorbent with rheology modifier and process involving same / David Chin; Grace WR and Co. – 2005.

75. URL: <http://labria.narod.ru/s/razdel5.html>

76. **Кнунянц И. Л.** Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1965. – Т. 4. – 1182 с.

77. Гудков С. В., Дворецкий С. И., Путин С. Б., Таров В. П. Изолирующие дыхательные аппараты и основы их проектирования: учебное пособие. – М.: Машиностроение, 2008. – 188 с.

78. Самонин В. В., Подвязников М. Л., Никонова В. Ю. и др. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. – СПб.: Наука, 2009. – 89 с.

79. Самонин В. В., Маракулина Е. А. Адсорбционные свойства фуллеренсодержащих материалов // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76, № 5. – С. 888.

80. Самонин В. В., Никонова В. Ю., Спиридонова Е. А. Влияние модифицирующих фуллереновых добавок на бактерицидные свойства активированных углей // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – № 2. – С. 59 – 62.

81. Самонин В. В., Никонова В. Ю., Спиридонова Е. А., Подвязников М. Л. Материалы на основе фуллеренов для комплексной очистки воды // Энергосбережение и водоподготовка. – 2006. – Т. 44, № 6. – С. 34 – 38.

82. Пат. 2332258 РФ, МПК В 01 J 20/30. Способ получения твердых фуллереновых материалов с высокой сорбционной способностью / Самонин В. В., Подвязников М. Л., Никонова В. Ю., Спиридонова Е. А. – 2008.

83. Пат. 2322288 РФ, МПК В 01 J 20/30. Сорбент на основе активного угля, содержащего фуллерен, и способ его получения / Самонин В. В., Подвязников М. Л., Никонова В. Ю., Спиридонова Е. А. – 2008.

84. Подвязников М. Л., Самонин В. В., Спиридонова Е. А., Никонова В. Ю. Получение и свойства фуллерен-силикагелей // Химическая промышленность сегодня. – 2008. – № 10. – С. 24 – 30.

85. Подвязников М. Л., Самонин В. В., Спиридонова Е. А., Никонова В. Ю. Технология комплексного использования фуллереновых материалов для получения сорбентов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45. № 2. – С. 212 – 217.

86. Самонин В. В., Никонова В. Ю., Ким А. Н., Грун Н. А. Модифицирование активных углей фуллеренами и их исследование в процессах кондиционирования водопроводной воды в режиме сорбция – регенерация // Известия СПбГТИ – ТУ. – 2010. – № 8 – 34. – С. 77 – 80.

87. Самонин В. В., Подвязников М. Л., Спиридонова Е. А. Очистка воды от *Escherichia coli* путем ее обработки силикагелями с

различным расположением фуллеренов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института – технического университета. – 2011. – № 11. – С. 58 – 60.

88. **Самонин В. В., Спиридонова Е. А., Тихомирова А. Д., Подвизников М. Л.** Влияние введения фуллеренов на поглотительную способность воды по отношению к органическим соединениям // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2014. – № 19. – С. 63 – 69.

89. **Самонин В. В., Никонова В. Ю., Подвизников М. Л.** Углеродные адсорбенты на основе гидролизного лигнина, модифицированные фуллеренами в процессе получения. – 2014. – Т. 87, № 2. – С. 210.

90. **Самонин В. В., Никонова В. Ю., Подвизников М. Л.** Сорбционные свойства модифицированных фуллеренами активных углей // Химическая технология. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 74 – 79.

91. **Самонин В. В., Никонова В. Ю., Подвизников М. Л., Абрамова М. А.** Применение фуллереновых добавок для модифицирования химических поглотителей // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 2. – С. 177.

92. **Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я. и др.** Фуллерены. – М.: Экзамен, 2005. – 687 с.

93. **Соколов В. И., Станкевич И. В.** Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 5. – С. 455 – 473.

94. **Монастырев А. В.** Производство извести. – М.: Высш. школа, 1971. – 272 с.

95. **Монастырев А. В., Александров А. В.** Печи для производства извести: справочник. – М.: Металлургия, 1979. – 232 с.

96. **Краснов А. А.** Карбонат кальция – переработка и применение // Новые технологии и инжиниринг. – URL: <http://www.ntds.ru>.

97. **Хинт Й. А., Кузьминов В. А.** Производство извести и ее применение при производстве известково-песчаных изделий // Силикальцит. Бюллетень научно-технической информации. – 1960. – № 6. – URL: <http://bent.ru>.

98. **А. с. СССР 947115, МПК С 04 В 1/02.** Способ получения извести / Серебряник Г. И., Сулименко В. Г. и др. – 1982.

99. **Пат. 2155726 РФ, МПК С 04 В 2/12.** Способ производства извести / Дружбин Г. А., Карапира Н. И. и др. – 2000.

100. **А. с. СССР 1303573, МПК С 04 В 2/12.** Способ производства извести во вращающейся печи / Роговцев Н. И., Дидковский В. К. и др.; Донецкий НИИЧМ. – 1987.

101. **А. с. СССР 1198034, МПК С 04 В 2/10.** Способ производства извести / Бовкун К. А., Гичев Ю. А. и др.; Днепропетровский металлургический завод. – 1985.

102. **Пат. 2366626 РФ, МПК С 04 В 2/12.** Способ производства извести / Куценко С. А., Винокуров А. Ю.; ОрелГТУ. – 2009.

103. **Пат. 2185344 РФ, МПК С 04 В 2/08.** Аппарат для гашения извести / Казановский Л. А., Муранов Е. Н. и др.; ФГУП «Сибирский химический комбинат». – 2002.

104. **А. с. СССР 1791410, МПК С 04 В 2/08.** Машина для гашения извести / Гехт А. Х., Викулин Ю. А., Дзюба В. Я. – 1993.

105. **Пат. 2396225 РФ, МПК С 04 В 2/08.** Гаситель извести / Иванушкин Н. А., Абовян П. Р. и др. – 2010.

106. **Монастырев А. В.** Гашение строительной извести. – М.: Высш. школа, 1988. – 112 с.

107. **Пат. 2214457 РФ, МПК С 13 D 3/00.** Способ управления процессом приготовления известкового молока / Лосева В. А., Наумченко И. С., Ефремов А. А. и др. – 2003.

108. **Пат. 2363672 РФ, МПК С 04 В 2/04.** Гидратор-сепаратор для изготовления извести-пушонки и способ изготовления извести-пушонки с его использованием / Кудрявцев В. А., Сипчак В. В. и др.; ГосНУ РосНИИСП Россельхозакадемии. – 2009.

109. **Пат. 2332467 РФ, МПК С 13 D 3/02.** Способ приготовления известкового молока для очистки сахаросодержащих растворов / Сипчак В. В., Егорова М. И. и др.; ГосНУ РосНИИСП Россельхозакадемии. – 2008.

110. **Табунщиков Н. П.** Производство извести. – М.: Химия, 1974. – 240 с.

111. **Бойтон Р. С.** Химия и технология извести. – М.: Химия, 1974. – 240 с.

112. **Pat. 3800516 US, МПК В 01 D 53/62.** Carbon dioxide absorber / Paluch B. R. – 1974.

113. **Pat. 4614186 US, МПК А 62 В 17/04.** Air survival unit / John Tom T; Molecular Tech Corp. – 1986.

114. **Pat. 2191958 GB, МПК А 62 В 23/02.** Breathing system / Swatton Edwin John; Sabre Safety LTD. – 1987.

115. **Pat. 07215288 JP, МПК А 62 В 7/02, А 62 В 7/10.** Carbon dioxide adsorbent container of respiration device for diving / Furuichi Yutaka; Grand Blue KK. – 1995.

116. **Pat. 3499512 JP, МПК В 63 С 11/22.** Carbon dioxide absorbing device for half-closed self-respiratory diving unit / Suzuki Toshio; Nippon Kaiyo KK. – 2002.

117. **Pat. 6003513 US, МПК А 62 В 19/00, А 62 В 9/02.** Rebreather having counterlung and a stepper-motor controlled variable flow rate valve / Readey Peter Francis, Cochran Michael J.; Cochran Consulting. – 1999.

118. **Pat. 2010242966 US, МПК А 62 В 19/00, А 62 В 9/02.** Closed Circuit Rebreather / Johnson Charles L. – 2010.

119. **Заявка WO 9615027, МПК В 01 D 53/04, В 01 D 53/62.** Gas adsorbent rebreather canister / Mckenna Douglas B.; Gore & Ass. – 1996.

120. **Pat. 5964221 US, МПК В 01 J 20/04.** Rebreather adsorbent system / Mckenna Douglas B.; Gore Enterprise Holdings Inc. – 1999.

121. **Pat. WO 2011094296, МПК В 01 D 53/02, В 01 J 8/02.** Adsorbent system for removal of gaseous contaminants / Mckenna D. B., Delnegro J. A., Daley T.; Micropore Inc. – 2011.

122. **Заявка WO 2012051524, МПК В 01 D 53/04 15.** Adsorbent cartridge assembly with end cap / Mckenna Douglas B., Delnegro J. Anthony, Dunlop Nicholas J.; Micropore Inc. – 2012.

123. **Заявка WO 2013163167, МПК В 01 D 53/04 15.** Durable adsorbent material and adsorbent packs and method of making same / Mckenna Douglas B., Dunlop Nicholas J.; Micropore Inc. – 2013.

124. **Пат. 2400272 РФ, МПК А 62 В 19/00.** Кассета для погложительного патрона / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Дорохов Р. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2009.

125. **Пат. 2399393 РФ, МПК А 62 В 19/00.** Кассета для погложительного патрона / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Смольский С. И.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита», ООО «СВС». – 2010.

126. **Пат. 2489184 РФ, МПК А 62 В 19/00, А 62 В 7/00.** Кассета для погложительного патрона / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Дорохов Р. В., Симаненков Э. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2013.

127. **Pat. 2436609 РФ, МПК А 62 В 19/00.** Картридж поглотительного патрона / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Смольский С. И. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2011.

128. **Pat. 4627431 US, МПК А 62 В 19/00.** Protective hood with CO₂ absorbent / Werjefelt Bertil; Du Pont. – 1986.

129. **Pat. 2024651 GB, МПК А 62 D 9/00.** Respiratory device / Holter H. – 1980.

130. **Pat. EP 0201468, МПК В 01 D 53/34, А 62 В 19/00.** A device for removing carbon dioxide from a gas mixture / Isor A. B. – 1986.

131. **Pat. H03157136 JP, МПК В 01 J 20/04.** Absorbent for carbon dioxide / Otsuka Kiyoto; Kuraray Co. Ltd. – 1991.

132. **Pat. 5165399 US, МПК В 01 D 53/62.** CO₂ absorbtion means / Hochberg Jerome; Du Pont. – 1992.

133. **Pat. 5165394 US, МПК В 01 D 53/62.** Emergency life support unit / Hochberg Jerome; Du Pont. – 1992.

134. **Pat. 4985296 US, МПК С 08 J 5/18.** Polytetrafluoroethylene film / Mortimer Jr. William P.; Gore & ASS. – 1991.

135. **Заявка WO 2007117266, МПК А 61 Н 31/00.** System and method for providing a non-powered personal protective shelter / Oddo R. A., Mckenna D. B.; Micropore Inc. – 2007.

136. **Морозов Е. В., Гладышев Н. Ф., Бузник В. М., Гладышева Т. В.** Магниторезонансное томографическое исследование взаимодействия полимерных композиционных материалов с водой и углекислым газом // *Авиационные материалы и технологии*. – 2014. – Спецвыпуск № 1. – С. 37 – 43.

137. **Коптюг И. В., Сагдеев Р. З.** Современные физико-химические приложения ЯМР-томографии. Специфика метода и его применение для исследования объектов, содержащих жидкости // *Успехи химии*. – 2002. – № 71(7). – С. 673 – 699.

138. **Коптюг И. В., Сагдеев Р. З.** Применение метода ЯМР-томографии для исследования процессов транспорта вещества // *Успехи химии*. – 2002. – № 71(10). – С. 899 – 949.

139. **Evans M. A., Loveman G. A.** Effects of pressure and temperature on the endurance of carbon dioxide absorption unit soda lime canisters. – 2003. – URL: www.extendair.com.

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

141. Пат. 2389544 РФ, МПК В 01 J 20/04. Устройство для изготовления поглотителей кислых газов / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков, Э. И., Дорохов Р. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита», МинПромТ РФ. – 2010.

142. Пат. 2410616 РФ, МПК F 26 В 15/04. Центробежная сушилка / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Дорохов Р. В. и др. – 2011.

143. Пат. 2502558 РФ, МПК А 62 В 19/00. Способ получения адсорбента диоксида углерода и устройство для его осуществления / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Дорохов Р. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2013.

144. Пат. 2513130 РФ, МПК В 65 Н 18/08. Перемоточный станок для намотки в рулон ленточных материалов / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Дорохов Р. В. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2014.

145. Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Асабин А. А., Хвостова Н. О. и др. Тенденции и пути совершенствования известковых хемосорбентов. Основные направления повышения эксплуатационных и хемосорбционных характеристик // Российский химический журнал. Журнал российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2013. – Т. LVII, № 1. – С. 120 – 129.

146. Лебедев П. Д. Сушка инфракрасными лучами. – М.: Государственное энергетическое издательство, 1955. – 232 с.

147. Рогов, И. А., Жуков Н. Н. Применение инфракрасного излучения в отраслях пищевой промышленности (обзор). – М.: ЦНИИТ ЭИлегпищемаш, 1971. – 79 с.

148. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 512 с.

149. Мельников А. Х. Основы хемосорбции. – М.–Л.: Оборонгиз, 1938. – 216 с.

150. Дубинин М. М. Физико-химические основы сорбционной техники. – М., 2012. – 383 с.

151. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. – М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. – 278 с.

152. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / пер. с англ. – 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

153. **Брунауэр С.** Адсорбция газов и паров. – М.: Изд-во ин. лит., 1948. – 379 с.

154. **Фенелонов В. Б.** Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. РАН, 2004. – 440 с.

155. **Заявка WO 9958468, МПК С 04 В 14/06, С 04 В 14/20.** Concrete comprising organic fibres dispersed in a cement matrix, concrete cement matrix and premixes / Cheyrezy M., Dugat J. and etc. – 1999.

156. **Пат. 2552730 РФ, МПК С 04 В 38/02.** Сухая смесь для производства композиционного ячеистого бетона / Ястремский Е. Н., Емельянов И. А. – 2013.

157. **Пат. 2522588 РФ, МПК С 04 В 18/12.** Быстродействующая бетонная смесь для ремонта строительных конструкций / Зырянов Ф. А., Королев А. С. – 2012.

158. **ООО «Объединенные волокна».** – URL: www.ofibra.ru.

159. **Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Дворецкий С. И., Суворова Ю. А. и др.** Получение и исследование свойств известкового поглотителя с фиброволокном // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2013. – Т. 19, № 4 – С. 841 – 852.

160. **Полиоксадиазолы.** Энциклопедия полимеров / ред. коллегия: В. А. Кабанов (глав. ред.) и др. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – Т. 3. – 575 с.

161. **Бюллер К. У.** Тепло- и термостойкие полимеры. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.

162. **Аскадский А. А.** Структура и свойства теплостойких полимеров. – М.: Химия, 1981. – 20 с.

163. **Тагер А. А.** Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.

164. **Папков С. П.** Физико-химические основы переработки растворов полимеров. – М.: Химия, 1971. – 362 с.

165. **Ушаков С. Н.** Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1. – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 553 с.

166. **Паншин Ю. А., Малкевич Ц. С., Дунаевская С. Г.** Фторопласты. – Л.: Химия, 1978. – 231 с.

167. **Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Ениколопов Н. С.** Принципы создания композиционных полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.

168. **Свиридов Е. Б., Дубовый В. К.** Книга о полимерах. Свойства и применение, история и сегодняшний день материалов на основе высокомолекулярных соединений. – СПб.: Изд-во политехн. ун-та, 2015. – 546 с.

169. **Суворова Ю. А.** Композиционные поглотители диоксида углерода с полимерным связующим: аппаратурно-технологическое оформление производства и кинетика хемосорбции: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Тамбов, 2015. – 16 с.

170. **Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Суворова Ю. А., Симаненков Э. И. и др.** Композиционный материал для сорбции CO₂ // Перспективные материалы. – 2013. – № 10. – С. 34 – 40.

171. **Пат. 2565172 РФ, МПК В 01 J 20/04.** Способ получения адсорбента диоксида углерода / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Суворова Ю. А. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2015.

172. **Пат. 2547514 РФ, МПК В 01 J 20/04.** Устройство для получения адсорбента диоксида углерода / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Симаненков Э. И., Суворова Ю. А. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – 2015.

173. **Пат. 2561282 РФ, МПК В 01 D 19/00.** Устройство для гидротермической обработки / Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Суворова Ю. А., Дорохов Р. В. и др. – 2014.

174. **Гладышев Н. Ф., Дворецкий С. И., Суворова Ю. А. и др.** Исследование кинетики и математическая модель хемосорбции диоксида углерода листовым поглотителем // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2012. – Т. 18, № 4. – С. 942 – 947.

175. **Суворова Ю. А., Гладышев Н. Ф., Гатапова Н. Ц., Гладышева Т. В.** Исследование кинетики хемосорбции диоксида углерода композиционным поглотителем в аппарате проточного типа // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 21, № 3 – С. 502 – 507.

176. **Гладышев Н.Ф., Путин С. Б., Таров В. П., Суворова Ю. А. и др.** Математическая модель сорбционной способности листового поглотителя диоксида углерода на установке замкнутого цикла // Вестник Тамбовского Университета. Серия: естественные и технические науки. – 2013. – Т. 18, № 6 (2) – С. 3175 – 3178.

177. **Wilson R. E.** Soda lime as an absorbent for industrial purposes // The journal of industrial and engineering chemistry. – Oct., 1920. – P. 1000 – 1007.

178. **Кричевский Г. Е.** Нано-, био-, химические технологии и производство нового поколения волокон, текстиля и одежды. – М.: Изд-во «Известия», 2011. – 528 с.

179. **Перепелкин К. Е.** Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы. – СПб.: СПбГУТД, 2008. – 354 с.

180. **Перепелкин К. Е.** Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI, № 1. – С. 31 – 48.

181. **Козлов В. А., Якушкин М. С., Филатов Ю. Н.** Особенности аппаратного оформления процесса электроформования полимерных нано- и микроволокнистых материалов // Тонкие химические технологии. – 2011. – Т. 6, № 3. – С. 28 – 33.

182. **Басманов П. И., Кириченко В. Н., Филатов Ю. Н., Юров Ю. Л.** Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова. – М.: Наука, 2003. – 271 с.

183. **Pat. EP 2155935, МПК В 01 D 39/00.** Fibers for decontamination of chemical and biological agents / Ramakrishna S., Subramanian S.; Univ Singapore. – 2010.

184. **Pat. 2006230731 US, МПК В 01 D 46/00.** Reduced solidity web comprising fiber and fiber spacer or separation means / Kalayci Veli, Crofoot Douglas, Grafe Timothy, Graham Kristine; Donaldson Company, Inc. – 2006.

185. **Pat. 2010176068 US, МПК В 01 D 15/00.** Web comprising fine fiber and reactive, adsorptive or absorptive particulate / Dallas A. J., Ding W. L., Joriman J. D., Zastera D. и др.; Donaldson Company, Inc. – 2010.

186. **Pat. 2010031816 US, МПК В 01 D 53/02.** Method for the sorption of gaseous contaminants by means of nanostructured sorbers in the form of a fiber / Giannantonio Roberto, Cattaneo Lorena; Saes Getters S.P.A. – 2010.

187. **Wang J. et al.** Oxygen-generating nanofiber cell scaffolds with antimicrobial properties // Applied materials and interfaces. – 2011. – V. 3, N 1. – P. 67 – 73.

188. **Гладышев Н. Ф., Суворова Ю. А., Филатов Ю. Н. и др.** Получение волокнистых фторполимерных композитов для поглощения диоксида углерода методом электроформования // Химическая технология. – 2014. – № 2. – С. 102 – 105.

189. **Свойства органических соединений:** справочник – Л.: Химия, 1984. – 520 с.

190. **Филатов Ю. Н.** Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Нефть и Газ, 1997. – 298 с.

191. **Филатов И. Ю., Филатов Ю. Н., Якушкин М. С.** Электроформование волокнистых материалов на основе полимерных микро- и нановолокон. История, теория, технология, применение // Тонкие химические технологии. – 2008. – Т. 3, № 5. – С. 3 – 18.

192. **Дружинин Э. А.** Производство и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон. – М.: Издат, 2007. – 280 с.

193. **Филатов Ю. Н.** Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Химия, 2001. – 231 с.

194. **Щуров П. М., Филатов Ю. Н., Филатов И. Ю.** Влияние равномерности волокнистых материалов, получаемых методом электроформования, на их свойства // Тонкие химические технологии. – 2013. – Т. 8, № 3. – С. 117 – 123.

195. **Пат. 2042394 РФ, МПК В 01 D 39/16.** Фильтрующий материал для респираторов и респиратор / Петрянов-Соколов И. В., Басманов П. И., Филатов Ю. Н. – 1995.

196. **Филатов Ю. Н.** Школа Петрянова: во имя человека и природы. Создатель уникальных материалов для экоохранных технологий // Экология и жизнь. – 2007. – № 6. – С. 9 – 14.

197. **Филатов И. Ю., Филатов Ю. Н., Якушкин М. С.** Электроформование волокнистых материалов на основе полимерных микро- и нановолокон. История, теория, технология, применение // Тонкие химические технологии. – 2008. – Т. 3, № 5. – С. 3 – 18.

198. **Филатов Ю. Н., Капустин И. А., Филатов И. Ю., Якушкин М. С.** Респиратор для защиты населения от высокодисперсных аэрозолей в случаях возникновения чрезвычайных ситуаций // Безопасность жизнедеятельности. – 2011. – № 54. – С. 6 – 9.

199. **Пат. 2244586 РФ, МПК В 01 D 53/62, В 01 J 20/02.** Поглотитель диоксида углерода и способ удаления диоксида углерода из газо-

вых смесей / Окунев А. Г., Аристов Ю. И., Шаронов В. Е.; Ин-т катализа им. Г. К. Борескова. – 2003.

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

201. **Пат. 2221627 РФ, МПК В 01 D 53/02, В 01 J 20/04.** Поглотитель диоксида углерода, способ его получения (варианты), способ его регенерации, способ удаления диоксида углерода из газовых смесей, способ паровой или парокислородной конверсии углеводородов, способ паровой конверсии оксида углерода, способ запасаения или выделения тепловой энергии с использованием поглотителя / Окунев А. Г., Аристов Ю. И., Шаронов В. Е.; Ин-т катализа им. Г. К. Борескова. – 2004.

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

203. **Manovic V., Anthony E. J., Loncarevic D.** CO₂ looping cycles with CaO-based sorbent pretreated in CO₂ at high temperature // Chem. Eng. Sci. – 2009. – V. 64. – P. 3236 – 3245.

204. **Manovic V., Charland J. P., Blamey J., Fennell P. S.** Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-based sorbent in CO₂ looping cycles // Fuel. – 2009. – V. 88. – P. 1893 – 1900.

205. **Elzinga G. D., Reijers H. T. J., Cobden P. D., Haije W. G.** CaO sorbent stabilisation for CO₂ capture applications // Energy Procedia. – 2011. – V. 4. – P. 844 – 851.

206. **Лысиков А. И.** Исследование поглотителей и катализаторов для абсорбционно-каталитической конверсии метана в неподвижном слое: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2009. – 16 с.

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

208. **Blamey J., Anthony E. J., Wang J. and Fennell P. S.** The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture // Prog. Energ. Combust. – 2010. – V. 36. – P. 260 – 279.

209. **Nicholas Florin, Paul Fennell.** Synthetic CaO-based sorbent for CO₂ capture // Energy Procedia. – 2011. – V. 4. – P. 830 – 838.

210. **Alonso M., Rodriguez N., Gonzalez B.** Capture of CO₂ during low temperature biomass combustion in a fluidized bed using CaO. Process description, experimental results and economics // *Energy Procedia*. – 2011. – V. 4. – P. 795 – 802.

211. **Деревщиков В. С.** Регенерируемые поглотители CO₂ на основе карбоната калия и оксида кальция для сорбционно-каталитических процессов в энергетических приложениях: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2014. – 16 с.

212. **Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Дворецкий С. И., Суворова Ю. А.** Получение известкового хемосорбента в форме листа и его вторичное использование // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. – 2012. – Т. 18, № 4. – С. 936 – 941.

213. **Гладышев Н. Ф., Гладышева Т. В., Путин С. Б., Суворова Ю. А.** Рециклинг карбонизованных известковых хемосорбентов диоксида углерода // *Химическая технология*. – 2013. – № 5. – С. 263 – 269.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. История создания и применения, тенденции развития известкового хемосорбента	5
2. ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ	12
2.1. Способы получения	12
2.2. Модифицирующие добавки	17
2.3. Гранулированный хемосорбент ХП-И (Россия)	24
2.3.1. Основные аспекты выбора и подготовки сырья	25
2.3.2. Основные стадии производства гранул ХП-И	35
2.3.3. Свойства гранулированных продуктов	41
3. ХЕМОСОРБЕНТЫ В ФОРМЕ ЛИСТА	47
3.1. Хемосорбент ExtendAir (США)	50
3.2. Хемосорбент ХЭЛП-ИК (Россия)	77
3.2.1. Хемосорбент ХЭЛП-ИК, модифицированный фиброволокном	107
3.3. Хемосорбент с полимерным связующим	111
3.4. Волокнистый сорбирующий материал	139
4. РЕГЕНЕРАЦИЯ ПРОДУКТОВ ХЕМОСОРБЦИИ	154
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	163
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	165

Научное издание

ГЛАДЫШЕВА Тамара Викторовна
ГЛАДЫШЕВ Николай Федорович
ДВОРЕЦКИЙ Станислав Иванович
СУВОРОВА Юлия Александровна

ИЗВЕСТКОВЫЕ ХЕМОСОРБЕНТЫ

ПОЛУЧЕНИЕ • СВОЙСТВА • ПРИМЕНЕНИЕ

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

Сдано в набор 01.10.2015.
Подписано в печать 02.12.2015. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 10,69. Уч.-изд. л. 11,5. Тираж 400 экз. Заказ № 537

ISBN 978-5-4442-0109-1



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