

Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 661.183.1÷66.071.6.081

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛИСТОВЫЕ ХЕМОСОРБЕНТЫ
ДЛЯ СРЕДСТВ ОЧИСТКИ И РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА ОБИТАЕМЫХ
ГЕРМЕТИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ**

Н. Ф. Гладышев, Т. В. Гладышева, С. И. Дворецкий¹*

Научно-образовательный центр «Тамбовский государственный технический университет» -

ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов, *e-mail: tamaris55@mail.ru

¹Тамбовский государственный технический университет, Россия, г. Тамбов

Поступила в редакцию 13.03.2017 г.

Представлены современное состояние и проблемы создания наноструктурированных листовых хемосорбентов для средств очистки и регенерации воздуха обитаемых герметичных объектов. Показано, что применение наноструктурированных листовых хемосорбентов позволяет существенно улучшить технические характеристики разрабатываемых средств химической регенерации воздуха систем жизнеобеспечения в закрытых помещениях.

Ключевые слова: наноструктурированные хемосорбенты, очистка и регенерация воздуха, система жизнеобеспечения.

ВВЕДЕНИЕ

Очистка и регенерация воздуха в замкнутых объемах - одна из главных задач создания систем жизнеобеспечения человека. Сорбирующие химические продукты имеют большое значение, в связи с чем технология изготовления хемосорбентов многие десятилетия непрерывно совершенствуется.

В последнее десятилетие для очистки и регенерации воздуха начали использоваться сорбенты в виде листа с целью улучшения технических характеристик [1-5]. Во-первых, стало возможным, изменяя толщину листа, добиться большей активной поверхности сорбента на единицу его массы.

Во-вторых, в процессе работы листового материала величина активной поверхности меняется незначительно в отличие от гранул различной формы (рис. 1), у которых уменьшение активной поверхности прямо пропорционально степени отработки продукта. Поэтому скорость сорбции, которая зависит от площади активной поверхности, будет в меньшей степени уменьшаться в течение времени защитного действия и, как следствие, увеличится степень использования сорбента. Кроме того, активная поверхность листовых материалов не перекрывается при эксплуатации в отличие от других форм - гранулы, черенки (цилиндры), что позволяет использовать эту форму сорбента в объектах с отсутствием или дефицитом энергии, т.е. в условиях естественной конвекции систем жизнеобеспечения. При большой начальной активной

поверхности скорость сорбции настолько велика, что нет необходимости создавать длинные защитные слои сорбента, достаточно просто развесить листы в очищаемом объеме.

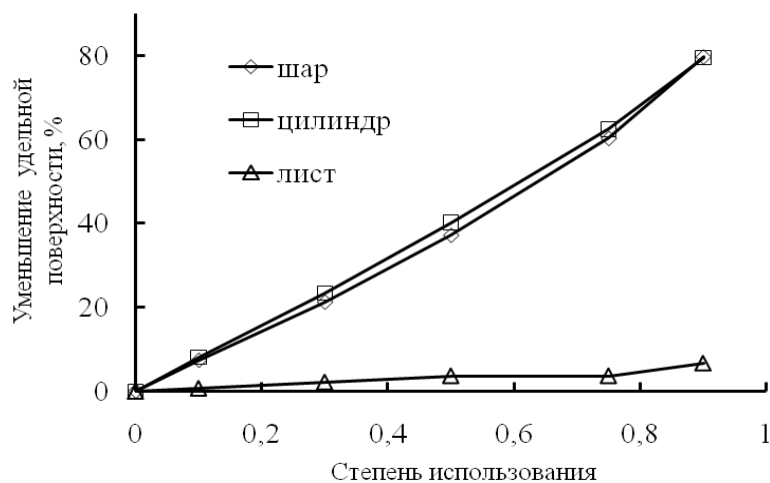


Рис. 1. Изменение величины активной поверхности различных форм сорбентов в зависимости от степени использования.

Синтез наноразмерных веществ – это естественный процесс, который непрерывно осуществляется в природе и обусловлен отклонением от равновесного состояния. Чем больше отклонение, тем больше вероятность получения наноразмерных частиц. Задача состоит в том, чтобы сохранить во времени полученные наноразмерные частицы и затем использовать их по назначению.

В настоящее время в мире интенсивно развиваются технологии создания полимерных композиционных хемосорбентов. Они сочетают в себе гибкость, устойчивость к механическим воздействиям полимерной матрицы и эффективную поглотительную способность наноструктурированного неорганического наполнителя.

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ

Для получения композиционных листовых материалов из наноструктурированного неорганического сорбента с заданными свойствами авторами разработаны две технологии.

1. Технология синтеза нанокристаллического регенеративного продукта CO_2 на стекловолоконистой матрице, которую можно рассматривать как неорганический полимер [6, 7].

2. Технология формования мелкодисперсных частиц адсорбента в элементы требуемой геометрической формы с помощью связующего, например, растворимого полимера.

Технология синтеза нанокристаллического регенеративного продукта CO_2 на стекловолоконистой матрице

Получение регенеративного продукта в форме пластин по первой

технологии позволило сократить число технологических стадий до двух (вместо пяти-шести) при традиционном производстве гранулированного регенеративного продукта. В несколько раз сократились вредные выбросы, повысились потребительские свойства продуктов. Увеличилась механическая прочность, что позволило отказаться от фильтров в изделиях, в которых применяются аналогичные продукты. На 30% увеличилась сорбционная емкость по диоксиду углерода, что позволяет уменьшить массу продукта в изделиях. На рис. 2 представлены микрофотографии синтезированного продукта.

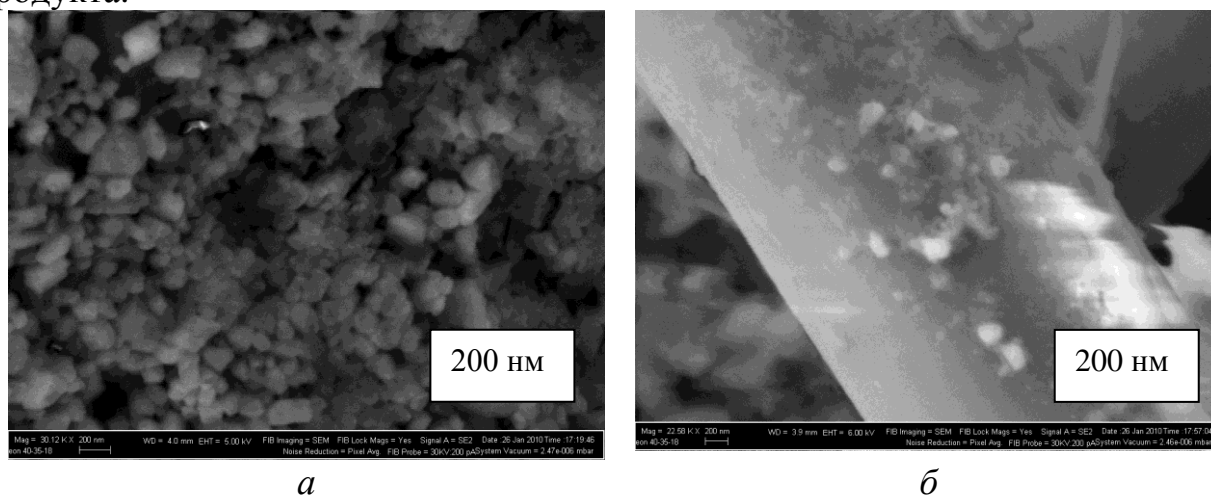


Рис. 2. Регенеративный продукт на стекловолоконистой матрице: *а* - общий вид под электронным сканирующим микроскопом; *б* - нанокристаллы надпероксида калия на стекловолокне.

Разработаны два изделия на основе листового наноструктурированного продукта - БХРВ и БХРВ-К.

Изделие БХРВ (рис. 3) обеспечивает создание и поддержание объемной доли кислорода от 19,0 до 23,0%, объемной доли диоксида углерода не более 1,0% в течение 5 ч для 4-х человек при значении свободного объема, равном 4 м³ на одного человека [8-10]. Изделие БХРВ является сменным элементом и применяется в изделии «Установка БХРВ». Установка состоит из побудителя расхода газо-дыхательной смеси (ГДС) и сменного регенеративного элемента. Возможно ее применение в любых герметичных помещениях при наличии электроэнергии.

Блок химической регенерации воздуха обеспечивает заданные характеристики при следующих условиях применения:

- температура ГДС (20 ± 5)°С;
- относительная влажность ГДС (85 ± 10)%;
- потребление кислорода 28 дм³/ч на одного человека;
- выделение диоксида углерода 25 дм³/ч на одного человека;
- значение свободного объема не менее 6 м³ на одного человека.

БХРВ-К [11] является перспективным средством регенерации воздуха, работающим в конвективном режиме (не требуется наличие электроэнергии на обслуживаемом объекте). Средство представляет собой полимерную ленту из



газопроницаемой оболочки, в которой расположены пластины регенеративного продукта. В режиме изоляции помещения ленту распаковывают из герметичной оболочки и размещают вертикально в герметичном объеме. Размещение лент возможно на любых свободных поверхностях.



Рис. 3. Внешний вид «Установки БХРВ».

В таблице 1 представлены тактико-технические характеристики БХРВ-К в сравнении с серийным изделием УРК [12].

Таблица 1. Тактико-технические характеристики БХРВ-К и УРК

Техническая характеристика	БХРВ-К		УРК	
Масса, кг	0,3		22	
Время защитного действия (ВЗД), чел.·ч	1,3		60	
Удельное ВЗД, чел.·ч/кг	4,3		2,7	
Габариты, мм:	320×320×50		ø 320×772	
Свободный объем на одного человека, м ³	0,5-6		6	

БХРВ-К по удельному времени защитного действия превосходит серийно-выпускаемое изделие УРК в 1,5 раза. Кроме того, БХРВ-К может использоваться эффективно и при гораздо меньшем свободном объеме в помещении, например, в спасательном средстве подводных лодок, где на

человека приходится всего $0,5 \text{ м}^3$ свободного объема.

В статье [13] исследована кинетика хемосорбции диоксида углерода и выделения кислорода регенеративного продукта из нанокристаллического KO_2 , осажденного на стекловолокнистой матрице в условиях естественной конвекции при температурах 20°C и 5°C . Пластины регенеративного продукта компоновали в виде лент (см. рис. в табл. 1) по патенту [11].

Процессы выделения кислорода и поглощения диоксида углерода в условиях естественной конвекции при 20°C и 5°C нанокристаллическим KO_2 хорошо описываются уравнением сжимающейся сферы [14].

На рисунке 4 представлены результаты исследований лент с регенеративным продуктом массой $3,9 \text{ кг}$.

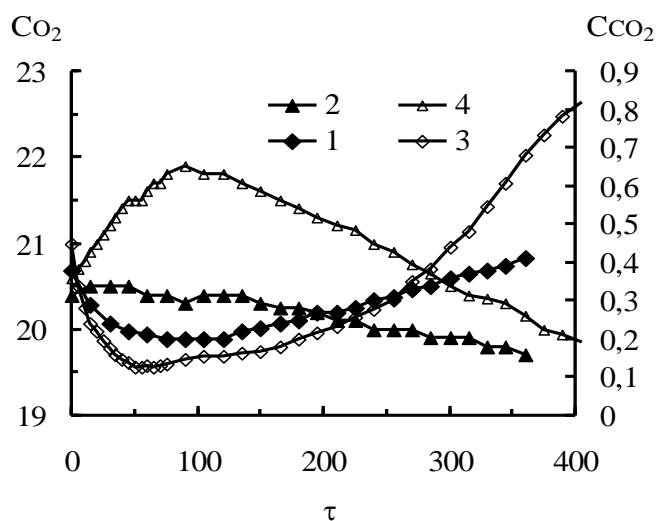


Рис. 4. Изменение концентрации диоксида углерода (C_{CO_2}) и кислорода (C_{O_2}) в реакторе: при 20°C : \diamond - CO_2 (3); Δ - O_2 (4); при 5°C : \blacklozenge - CO_2 (1); \blacktriangle - O_2 (2). C_{CO_2} - концентрация CO_2 (% об.); C_{O_2} - концентрация O_2 (% об.); τ - время (мин).

Из представленных данных видно, что в начальный момент времени концентрация CO_2 в реакторе резко снижается, а затем постепенно повышается по мере снижения активности регенеративного продукта.

По результатам экспериментальных исследований можно отметить высокую эффективность работы регенеративного продукта в конвективном режиме, что обусловлено его активностью по отношению к диоксиду углерода и парам воды. При работе регенеративного продукта обеспечивается создание комфортных для дыхания человека концентраций CO_2 (примерно 0,2% об.) и кислорода (на уровне 22% об.). Общее количество диоксида углерода, поглощенного за время опыта, составило около 600 дм^3 , или $150 \text{ дм}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$.

Таким образом, разработка нового листового материала, нанокристаллического надпероксида калия на пористой волокнистой матрице, позволила создать устройства, которые выделяют сбалансированное количество кислорода в широком интервале влажностей и температур окружающего воздуха даже при отсутствии энергетики на объекте [13, 15].

Технология формирования мелкодисперсных частиц адсорбента в элементы требуемой геометрической формы

По второй технологии имеется возможность получения всех на сегодня известных форм сорбентов: гранул, листов, блоков. Способ получения композиционных сорбционно-активных материалов состоит в диспергировании порошка сорбента в раствор полимера.

Хемосорбенты в форме листа получают путем нанесения дисперсии порошка активного компонента (гидроксида кальция и др.) в растворе полимера на полимерную основу из тканого или нетканого высокопористого материала (матрицы) с низкой поверхностной плотностью. Нанесение полученной дисперсии осуществляли тремя способами: пропиткой матрицы [16, 17], напылением с помощью краскопульта на движущуюся ленту из пористого материала или электроформованием волокон из дисперсии на поверхность пористого материала [18, 19]. Растворитель удалялся при температуре от 50°C до 80°C и атмосферном давлении или под вакуумом. После термообработки образцы активировали различными способами в зависимости от назначения, нанося на поверхность сорбирующего материала раствор калиевой щелочи.

На рисунке 5, *а*, *б* представлены СЭМ-изображения полученных образцов, на которых хорошо видно, что частицы гидроксида кальция прочно закреплены внутри волокна или на поверхности пористого материала и полимер не препятствует доступу CO_2 из газовой фазы к активному компоненту.

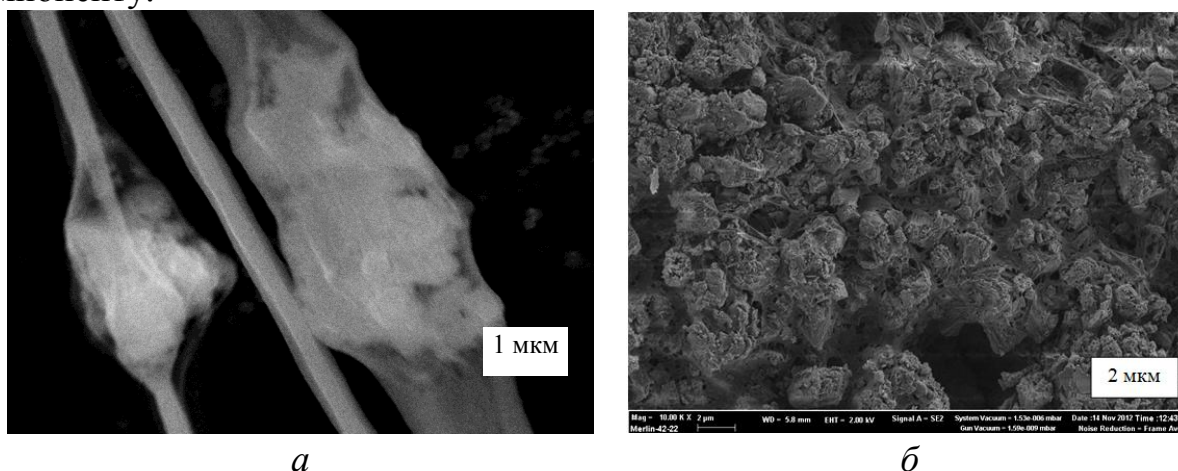


Рис. 5. СЭМ-изображение образцов хемосорбента, полученных: *а* – электроформованием волокон; *б* – пропиткой матрицы.

Полученные образцы хемосорбента представляют собой гибкий листовый материал, который можно подвергать различным деформациям – скручивать в рулон, разрезать на пластины для использования в поглотительных патронах в виде кассет и блоков любой геометрической формы, зависящей от конфигурации систем жизнеобеспечения, при этом материал не разрушается и не пылит (рис. 6).

На основе листового известкового хемосорбента разработан картридж - поглотительная кассета (рис. 7), которая представляет собой рулон, состоящий из спирально смотанных вокруг полимерной трубки листового сорбирующего

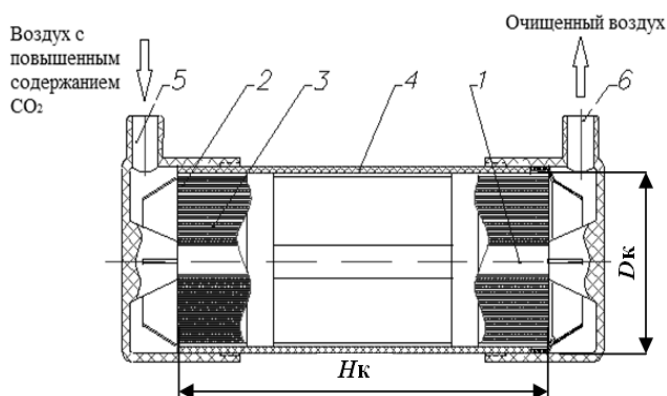
материала и полипропиленовой сетки толщиной 1,2 мм, обеспечивающей беспрепятственный доступ очищаемой газовой смеси к поверхности листа поглотителя [20-23].



Рис. 6. Внешний вид листового хемосорбента с полимерным связующим.



а



б

Рис. 7. Внешний вид поглотительной кассеты из листового известкового хемосорбента (*а*) и схема его размещения в патроне (*б*): 1 – трубка; 2 – хемосорбент; 3 – сетка; 4 – патрон; 5, 6 – патрубки.

Сорбционная емкость композиционного хемосорбента по сравнению с гранулированным аналогом возрастает на 40...50 % при испытании в составе поглотительных патронов.

Для проведения испытаний в герметично замкнутой камере объемом 24 м³ листы хемосорбента размещали в виде «штор» размером (200 × 900) мм, толщиной (0,9 ± 0,1) мм, массой (110 ± 10) г (рис. 8) при следующих условиях:

- масса хемосорбента – (1,4 ± 0,1) кг;
- подача CO₂ - (29,5 ± 1,5) дм³/ч;
- начальное содержание CO₂ - (0,8 ± 0,09)%;

- температура - $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$;
- влажность - $(85 \pm 5)\%$;
- время эксперимента – 8 ч.

При этих же условиях испытывали гранулированный ХП-И и блоки из гидроксида лития. Гранулы размещали на полу слоем в одно зерно, блоки - развешивали в виде «гирлянды».

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



Рис. 8. Размещение образцов листового хемосорбента в герметичной камере.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение современных технологий позволяет создавать новые материалы для сорбционной техники, выполняющие функцию, как поглотителей диоксида углерода, так и регенеративных продуктов. Исследования характеристик разработанных хемосорбентов CO_2 (листы) и регенеративного продукта (пластины) показали, что композиционные адсорбирующие материалы по скорости поглощения диоксида углерода в статических условиях превосходят серийные хемосорбенты, как минимум, в 1,5 раза. Использование наноструктурированных хемосорбентов позволяет существенно снизить материалоемкость дыхательных устройств, вес разрабатываемых изделий – средств химической регенерации воздуха для систем жизнеобеспечения в закрытых помещениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного заказа.

Список литературы:

1. *Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И., Суворова Ю.А.* Известковые хемосорбенты. Получение. Свойства. Применение. М.: Издательский дом «Спектр», 2015. 184 с.
2. Заявка WO2007117266, 2007.
3. Заявка WO 2011094296, 2011.
4. Заявка WO2006025853, 2006.
5. *Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И.* Нанокристаллический регенеративный продукт. Синтез. Свойства. Применение. М.: Издательский дом «Спектр», 2014. 120 с.
6. Пат. 2225241 РФ, 2004.
7. Пат. 2472556 РФ, 2013.
8. Пат. 2468842 РФ, 2012.
9. Пат. 2568578 РФ, 2015.
10. *Дворецкий С.И., Плотников М.Ю., Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В.* // Вестник ТГТУ. 2014. Т. 20. № 2. С. 292.
11. Пат. 2568568 РФ, 2015.
12. Сайт ОАО «Корпорация «Росхимзашита»: <http://www.roshimzaschita.ru>.
13. *Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И.* и др. // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 6. С. 919.
14. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. С. 195.
15. *Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Толстых С.Г.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. В печати.
16. Пат. 2565172 РФ, 2015.
17. Пат. 2547514 РФ, 2015.
18. Пат. 2484891 РФ, 2013.
19. *Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Суворова Ю.А., Филатов Ю.Н. и др.* // Хим. технология. 2014. № 2. С. 102.
20. Пат. 2400272 РФ, 2009.
21. Пат. 2399393 РФ, 2010.
22. Пат. 2489184 РФ, 2013.
23. Пат. 2436609 РФ, 2011.

**NANOSTRUCTURED SHEET-LIKE CHEMOSORBENTS
FOR AIR CLEANING AND REGENERATION IN AIRTIGHT HABITABLE
VOLUMES**

N. F. Gladyshev, T. V. Gladysheva, and S. I. Dvoretzkii¹*

Research and Education Center, Tambov State Technical University & ОАО Korporatsiya
Roskhimzashchita, Tambov, Russia, *e-mail: tamaris55@mail.ru

¹Tambov State Technical University, Tambov, Russia

Received March 13, 2017

Abstract – The paper considers current status and challenges for creating nanostructured sheet-like chemosorbents for air cleaning and regeneration in habitable airtight volumes. It has been shown that using the nanostructured sheet-like chemosorbents can significantly improve a series of technical characteristics of the developed chemical devices for air revitalization of life support systems in enclosed compartments.

Keywords: nanostructured chemosorbents, purification and regeneration of air, life support system.