

# Композиционный материал для сорбции CO<sub>2</sub>

Н. Ф. Гладышев, Т. В. Гладышева, Ю. А. Суворова,  
С. Б. Путин, Э. И. Симаненков

---

Предложен способ получения известкового хемосорбента диоксида углерода в форме листового материала с использованием раствора фторполимера, содержащего порошок Ca(OH)<sub>2</sub>. Исследованы структура, удельная поверхность, термостойкость, прочность, хемосорбционные свойства в динамических и статических условиях композиционного известкового поглотителя. Показана возможность его использования в системах очистки воздуха от избыточной концентрации CO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** раствор полимера, известковый поглотитель, химическая активность к CO<sub>2</sub>.

---

The method of obtaining of carbon dioxide lime chemisorbents in the form of sheet with a fluorine polymer solutions, which contains Ca(OH)<sub>2</sub> powder, is offered now. Structure, specific surface area, thermal resistance, strength, chemisorption properties in dynamic and static conditions of composite lime chemisorbents are investigated. The possibility of its application for removal of excessive concentration of CO<sub>2</sub> is shown in this article.

**Keywords:** polymeric solution, lime chemisorbent, chemical activity to CO<sub>2</sub>.

---

## Введение

В настоящее время в мире интенсивно развиваются технологии создания полимерно-неорганических композиционных материалов. Данное направление открывает возможности разработки новых материалов, сочетающих комбинацию свойств полимерной матрицы (гибкость, устойчивость к механическим воздействиям и др.) и функционального наполнителя.

В основном композиционные материалы получают механическим смешением наполнителя и полимера на стадии формования, внесением функциональных частиц в готовый полимерный материал. Применяются и другие методы. Например, пористую полиэтиленовую структуру после формования пропитывают водно-органическим раствором, содержащим наноразмерные частицы серебра, в результате чего получают материал, обладающий бактерицидными и каталитическими свойствами [1].

В [2, 3] композицию получают экструдированием смесей расплавов полимеров и дисперсных наполнителей в виде частиц карбонатов кальция, магния,

бария, натрия, диоксида кремния, оксида алюминия и др. Данные наполнители улучшают качество поверхности, стойкость к воде, снижают усадку при формовании полимерных материалов. Количество наполнителя составляет не более 60–70 масс.%.

Известны технологии, по которым синтез частиц, обладающих необходимыми свойствами, осуществляется непосредственно в полимерной матрице [4].

Композиционные материалы получают также при смешении растворов полимеров с функциональными частицами с дальнейшим формованием смесей в виде пленок, листов, блоков [5–7].

В настоящее время в системах и средствах очистки воздуха от повышенной концентрации диоксида углерода CO<sub>2</sub> (в средствах индивидуальной защиты органов дыхания человека при чрезвычайных ситуациях, герметичных спасательных объектах, аппаратах для анестезии), для поглощения кислых газов применяют известковые поглотители в форме гранул, таблеток, сфер. В состав поглотителей, помимо Ca(OH)<sub>2</sub>, входят 15–20 % воды и 3–5 % щелочи (гидроксидов калия KOH, натрия NaOH). Известковые поглотители в форме гранул, таблеток,

сфер имеют склонность к пылению и разрушению во время эксплуатации, что создает опасность попадания щелочного продукта в органы дыхания человека. Сорбционная емкость по  $\text{CO}_2$  у данных поглотителей значительно ниже стехиометрического значения, поэтому продолжают исследования по изменению рецептуры и технологии изготовления известковых хемосорбентов с целью улучшения технических и эксплуатационных характеристик [8].

Одно из направлений исследований в данной области связано с увеличением химической активности к  $\text{CO}_2$  за счет увеличения площади активной поверхности поглотителя путем изменения его формы от гранул к листу. Это стало возможным при введении в состав хемосорбента полимерного связующего. Такие работы проводились фирмой Sabre Safety Ltd. (Великобритания) в 1987 г., но до промышленного внедрения не дошли.

Разработать технологию производства химического поглотителя листовой формы и освоить ее промышленностью удалось фирме Micropore Inc. (США). По данной технологии поглотитель марки ExtendAir получают из смеси порошка гидроксида металла (кальция или лития) и полиэтилена, куда добавляют смазочный материал (минеральное масло) и экструдировывают в форме листа. На листе методом каландрования формируют выступы, обеспечивающие создание каналов для потока газа. Минеральное масло из материала удаляют экстракцией гексаном с последующей очисткой продукта от органической примеси в вакууме [9].

Технология получения поглотителя ExtendAir многостадийная, достаточно сложная, энерго- и ресурсоемкая. Полностью удалить органическую примесь не удается.

В настоящей работе показана возможность получения известкового хемосорбента в виде композиционного материала с применением растворов полимеров.

Цель настоящей работы — получить известковый хемосорбент диоксида углерода в форме листа на полимерной основе с улучшенными техническими (высокая активность к  $\text{CO}_2$ ) и эксплуатационными характеристиками (удобство переснаряжения без пыления и разрушения).

### Материалы и методики исследования

Для получения образцов известкового хемосорбента использовали растворы фторполимера марки Ф-42 В (ГОСТ 25428-82) в диметилкетоне. В качестве активного к  $\text{CO}_2$  компонента — гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с размером частиц от 1 до 45 мкм.

Массовая доля известкового компонента в композиции составляла 80 – 90 %, остальное — фторполимер.

Образцы известкового хемосорбента получали следующим образом. На первой стадии получали систему “ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – Ф-42 В – диметилкетон” в виде устойчивой дисперсии. Полученную смесь наносили на полимерную основу, в качестве которой использовали различные тканые, нетканые или перфорированные материалы с низкой поверхностной плотностью (спанбонд, полимерные сетки и др.). Для исследований механической прочности были изготовлены образцы без полимерной основы нанесением исходной смеси на ровную горизонтальную поверхность. Растворитель достаточно быстро испарялся при комнатной температуре, остатки его удаляли, выдерживая образцы при температуре от 50 до 80 °С при атмосферном давлении или в вакууме, после чего образцы увлажняли водой или раствором гидроксида калия. Полученные образцы содержали 10 – 20 % воды и 1 – 6 % КОН и имели форму листа толщиной  $0,8 \pm 0,4$  мм.

Свойства образцов (структуру, удельную поверхность и пористость, термостойкость, устойчивость к механическому воздействию) исследовали комплексом методов физико-химического анализа в НОЦ “Нанотехнологии и наноматериалы” Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина.

Структуру образцов композиционного известкового поглотителя анализировали на сканирующем электронном микроскопе Neon (Carl Zeiss Group, Германия).

Удельную поверхность и пористость полученных образцов исследовали методом адсорбции-десорбции паров азота при температуре жидкого азота (–195,8 °С) в диапазоне относительных давлений от 0,0025 до 0,995 на измерителе сорбции газов NOVA-1200e (Quantachrome Ins., США). Регистрацию данных и их обработку осуществляли с использованием программного обеспечения NovaWin V.11.0 с привлечением модельных уравнений БЭТ (Брунауэра – Эммета – Тейлора) и БДХ (Баррета – Джойнера – Халенды).

Термостойкость полученных образцов определяли на термогравиметрическом/дифференциальном термическом анализаторе (ТГА/ДТА) EXSTAR TG/DTA 7200 (SII NanoTechnology, Япония) при следующих условиях: термолит образцов — от комнатной температуры до 600 °С, линейная скорость нагрева 10 °С/мин, среда — азот. Программное обеспечение прибора позволяло регистрировать следующие параметры и характерные кривые: ТГ — термогравиметрические кривые изменения массы

Удельная поверхность  $S$  и пористость известковых поглотителей

Образец	Форма хемосорбента	Количество полимера в композиции, %	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	Метод БДХ		
				$S_{БДХ}$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , нм	$V$ , см <sup>3</sup> /г
1	лист	10	6,493	5,052	4,52	0,019
2	лист	12	6,083	4,076	4,47	0,014
3	лист	15	3,012	1,811	5,42	0,010
4	лист	20	12,393	9,754	3,06	0,020
ExtendAir	лист	10 – 15	8,054	6,936	25,21	0,061
ХП-И	гранулы	—	11,299	10,319	17,92	0,061

образца; ДТГ — дифференциальные термогравиметрические кривые; ДТА — кривые дифференциального термического анализа.

Устойчивость к механическому воздействию изучали на сервогидравлической испытательной машине MTS 870 Landmark (MTS Systems, США). Эксперименты проводили в режиме одноосного растяжения со скоростью деформации 10 и 30 мкм/с на образцах в виде прямоугольников, вырезанных из листа композиционных материалов размером: начальная длина — 40 мм, ширина — 10 мм.

Сорбционную емкость (количество поглощенного  $CO_2$ ) образцов известкового поглотителя исследовали в динамических и статических условиях. Испытания в динамических условиях проводили в потоке газозвушной смеси (ГВС) при следующих параметрах: объемный расход ГВС —  $7,0 \pm 0,3$  дм<sup>3</sup>/мин, концентрация  $CO_2$  в ГВС —  $4,0 \pm 0,2$  об. %, температура ГВС —  $23 \pm 1$  °С, относительная влажность ГВС —  $90 \pm 10$  %, время испытания — 40 мин.

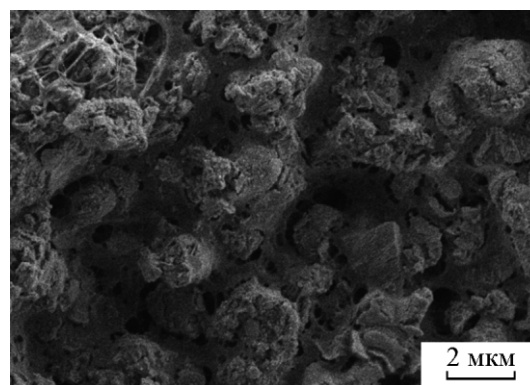
Испытания в статических условиях проводили в герметичной камере объемом 24 м<sup>3</sup> при следующих параметрах: подача  $CO_2$  —  $29,5 \pm 1,5$  дм<sup>3</sup>/ч, начальная объемная доля  $CO_2$  —  $0,8 \pm 0,09$  %, температура в камере —  $20 \pm 2$  °С, влажность в камере —  $65 \pm 5$  %.

Количество поглощенного  $CO_2$  образцами определяли газообъемным методом, регистрируя объем  $CO_2$ , выделившийся при растворении средней пробы образцов в соляной кислоте. Содержание влаги — методом термостатирования при температуре  $105 \pm 5$  °С до постоянной массы образца.

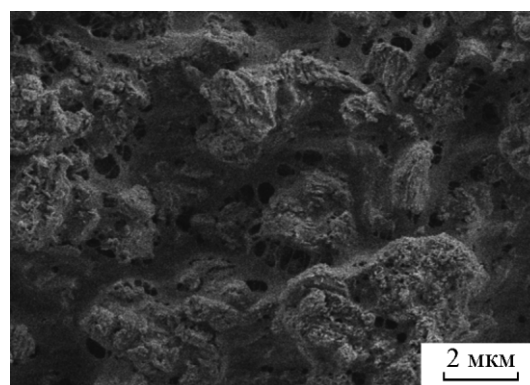
### Обсуждение результатов

Полученные описанным способом образцы известкового поглотителя представляют собой гибкий листовой материал, который можно подвергать различным деформациям — скручивать в рулон, разрезать на пластины нужной геометрической формы, при этом материал не разрушается и не пылит.

Микроструктура поверхности полученных образцов представлена на рис. 1. Как видно из рис. 1, полимерное связующее способствует скреплению частиц гидроксида кальция, не образуя при этом монолитного каркаса. На поверхности образца имеются микропоры и каналы, нитевидные образования, что не препятствует газопроницаемости и доступу  $CO_2$  к известковому компоненту. Частицы  $Ca(OH)_2$  прочно удерживаются в газопроницаемой полимерной сетке. Размер пор составляет менее 1 мкм, размер частиц  $Ca(OH)_2$  — от 2 до 5 мкм. При увеличении содержания Ф-42 В в композиции от 10



а



б

Рис. 1. Микрофотографии композиционного известкового поглотителя: а — 10 % Ф-42 В; б — 15 % Ф-42 В в композиции.

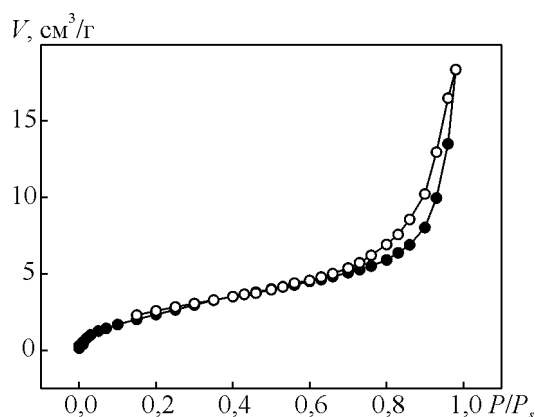


Рис. 2. Изотерма адсорбции – десорбции паров азота, характерная для образцов известкового поглотителя.

до 15 масс.% (рис. 1а, б) по отношению к  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  полимерное связующее образует более плотную структуру, что может затруднить доступ газа к частицам, поэтому увеличение содержания полимерного компонента нецелесообразно.

Сравнительные результаты исследования удельной поверхности ( $S_{\text{БЭТ}}$  и  $S_{\text{БДХ}}$ ) и характеристик пористой структуры образцов (диаметра  $d$  и объема пор  $V$ ), полученных в лаборатории, зарубежного листового хемосорбента ExtendAir и отечественного гранулированного химического поглотителя известкового ХП-И (ГОСТ 6755-88) представлены в табл. 1.

Значения величины удельной поверхности для всех образцов сопоставимы и находятся в пределах  $3 - 12 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Вид характерной для всех образцов изотермы адсорбции-десорбции паров азота представлен на рис. 2. Изотермы сорбции – десорбции паров азота на исследованных образцах относятся ко второму структурному типу, в соответствии с классификацией IUPAC [10], характерному для непористых или макропористых материалов.

Проведены сравнительные испытания термической устойчивости следующих образцов: полученных композиционных поглотителей, состоящих из 85 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и 15 % Ф-42 В, хемосорбента ExtendAir, содержащего 10 – 15 % полиэтилена и 7 – 10 % воды, и сухого порошка гидроксида кальция (рис. 3а, б). Кривые ДТА для всех исследуемых образцов имеют схожий эндоэффект в области температур 380 – 500 °С, сопровождающийся потерями массы на кривых ТГ и соответствующий удалению химически связанной воды при разложении  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

На кривой ДТА для образца, состоящего из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и Ф-42 В, в области температур 150 – 170 °С присутствует небольшой эндоэффект (без потери

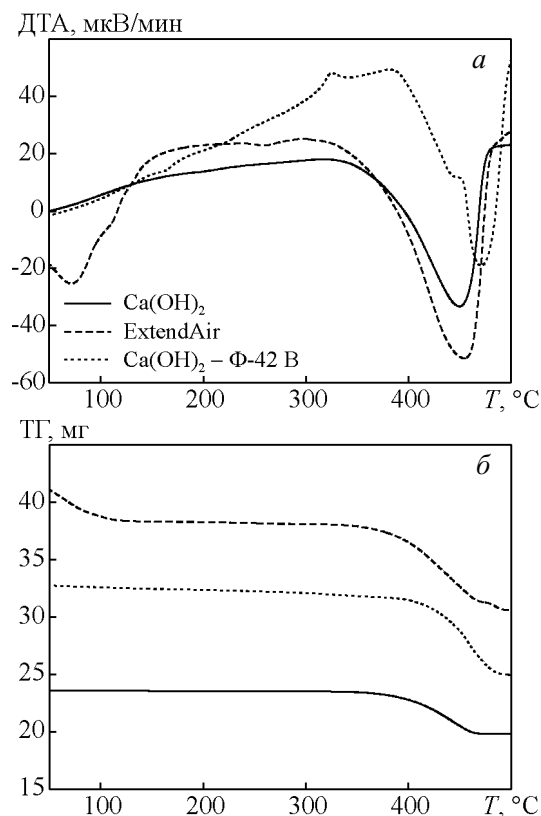


Рис. 3. Результаты ДТА образцов известкового поглотителя: а – кривые дифференциального термического анализа; б – кривые убыли массы.

массы), связанный с плавлением полимерного компонента. Эндоэффект в области температур 310 – 460 °С можно отнести к активному разложению  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и деполимеризации фторполимера с дальнейшей деструкцией.

На кривой ДТА образца ExtendAir присутствует небольшой эффект в области температур 80 – 100 °С, который сопровождается потерей массы и отвечает испарению влаги, присутствующей в поглотителе. В области температур 100 – 120 °С эндоэффект отвечает плавлению полиэтилена без потери массы. Для порошка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  дополнительных отличительных особенностей не отмечено.

Результаты измерения устойчивости образцов композиционного известкового поглотителя к механическому воздействию представлены в виде диаграмм “напряжение – деформация” (рис. 4). Анализ полученных диаграмм позволил определить прочность на разрыв и максимальную относительную деформацию исследуемых образцов. Для образца без полимерной основы, содержащего 15 % Ф-42 В, прочность на разрыв составила 0,66 МПа, максимальная относительная деформация — 1,8 %

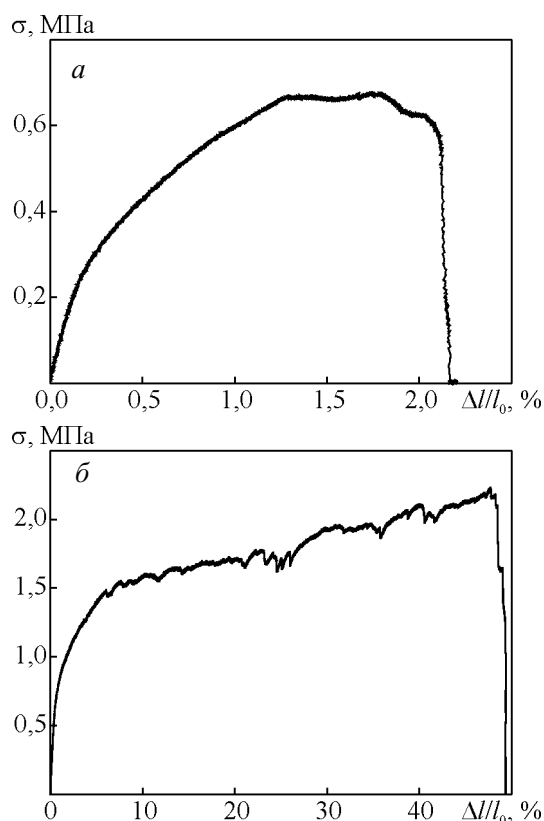


Рис. 4. Диаграммы “напряжение – деформация” образцов композиционного известкового поглотителя: *a* – без полимерной основы; *б* – с полимерной основой.

(рис. 4*a*). Для образца с таким же количеством Ф-42 В, содержащего в композиции основу в виде полимерной сетки, эти величины составили 2,20 МПа и 48 %, соответственно (рис. 4*a*). Для данного образца в области пластической деформации кривая нагружения имеет скачкообразный характер, что связано с тем, что материал не является однородным и в нем происходит многократное последовательное вскрытие макро- и микрополостей. Таким образом, введение в композицию известкового поглотителя полимерной основы не только структурирует образец

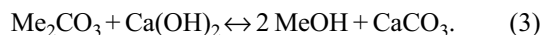
и придает ему форму, но и на порядок увеличивает механические характеристики.

Результаты исследования активности к  $\text{CO}_2$  образцов композиционных известковых поглотителей в динамическом потоке ГВС представлены в табл. 2.

У полученных образцов поглотителей сорбционная емкость в динамическом потоке выше, чем у известковых хемосорбентов марок ExtendAir и ХП-И.

Образцы № 1 – 3 (табл. 2) были увлажнены в одинаковых условиях, однако с увеличением количества фторполимера в образцах уменьшается содержание в них влаги и щелочи (КОН). Это происходит потому, что с увеличением количества Ф-42 В образуется более плотная и менее проницаемая структура, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии, к тому же Ф-42 В гидрофобен и обладает водоотталкивающими свойствами, следовательно с увеличением содержания полимера количество влаги снижается, сорбционная емкость и активность к  $\text{CO}_2$  также уменьшаются.

По сложившимся представлениям о механизме процесса хемосорбции известковыми поглотителями [11] добавление гидроксида щелочного металла (MeOH) значительно увеличивает скорость реакции, который действует в качестве носителя  $\text{CO}_2$  в растворе в соответствии с уравнениями:



Как следует из приведенных в табл. 2 значений, при увеличении количества воды и КОН реакция хемосорбции протекает более активно.

Таким образом, повышать содержание фторполимера выше 15 % нецелесообразно, так как это затрудняет возможность увлажнения композиции и снижает активность образцов к  $\text{CO}_2$ . При содержании фторполимера менее 10 % теряются прочностные характеристики, образец пылит, крошится, поэтому целесообразно получать композиционные извест-

Таблица 2

Сорбционная емкость известковых поглотителей при испытании в динамическом потоке

Образец	Количество полимера в композиции, %	Влажность, %	Содержание MeOH, % (Me = K, Na)	Толщина, мм	Сорбционная емкость в пересчете на сухое вещество, л/кг
1	10	18,30	4,49	0,90	128
2	15	13,42	3,21	0,80	107
3	20	10,67	1,48	0,87	63
ExtendAir	10 – 15	7 – 10	4,5	1,5	80 – 90
ХП-И	0	20	3,3		80 – 90

Сорбционная емкость композиционных известковых поглотителей при испытании в статических условиях

Образец	Содержание КОН, %	Влажность, %	Количество полимера в композиции, %	Толщина, мм	Сорбционная емкость в пересчете на сухое вещество, л/кг
1	0	0	12	0,8	26,7
2	0	9,2	12	0,9	68,5
3	0	19,2	14	1	66,1
4	1,0	16,8	12	1	100,2
5	2,3	18,8	12	0,6	111,5
6	3,7	14,4	15	0,4	122,9
7	5,3	18,2	10	0,4	135,6
8	5,6	18,6	10	0,5	138,0

ковые поглотители с содержанием Ф-42 В от 10 до 15 %.

Результаты исследования активности образцов композиционных известковых поглотителей в статических условиях представлены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что неувлажненные образцы не поглощают  $\text{CO}_2$ . Образцы, не содержащие КОН, имеют сорбционную емкость в 1,5 – 2 раза ниже, чем образцы с КОН. Для образцов известковых поглотителей характерно увеличение сорбционной емкости при увеличении содержания щелочи.

### Заключение

Получен известковый хемосорбент  $\text{CO}_2$  с фторполимерным связующим в форме листа. Исследованы структура, удельная поверхность, термостойкость, устойчивость к механическому воздействию, хемосорбционные свойства в динамических и статических условиях композиционного известкового поглотителя. Проведенные исследования позволяют утверждать, что полученные образцы композиционного материала обладают комбинацией свойств полимерного связующего (механической прочностью, гибкостью), и функционального наполнителя (активностью к  $\text{CO}_2$ ). Помимо этого полимерный наполнитель выполняет роль матрицы, удерживая в своей структуре мелкодисперсные частицы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , благодаря чему материал не крошится и не пылит.

Получение известкового поглотителя в форме листа позволяет развернуть активную поверхность хемосорбента, что приводит к существенному увеличению химической активности к  $\text{CO}_2$  по сравнению с гранулированным продуктом.

Из полученного поглотителя могут быть сформированы рулоны, пластины различной геометрической конфигурации для использования в системах защиты органов дыхания индивидуального и коллективного типов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 – 2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0407 от 06.08.2012 г.*

### Литература

1. Ревина А.А., Ширияева Г. В., Челнаков Н. П. Материал с полифункциональной активностью на основе открыто-пористого полиэтилена, содержащий наночастицы серебра, и способ его получения. Патент РФ 2357784. МПК В01D39/14. 2009.
2. Руссель Майкл Д., Кара Джеймс Е., Гай Аллен Р., Шоу Лейн Дж. Барьерные пленки с карбонатом кальция и их применение. Патент РФ 2432371. МПК С08J5/18. 2011.
3. Мюре Оле Ян, Мариакер Альбин, Нильсен Йорунн, Кирхбергер Манфред. Воздухопроницаемые пленки. Патент РФ 2299219. МПК С08L23/06. 2007.
4. Небукина Е.Г., Аршакуни А.А., Губин С.П. Наночастицы оксида цинка в матрице этиленпропилендиенового каучука. Журнал неорганической химии, 2009, т. 54, № 11, с. 1763 – 1766.
5. Чибирова Ф. Х., Белогорохов А. И., Полисан А. А., Пархоменко Ю.Н. Способ получения тонкопленочного люминесцентного материала, содержащего наночастицы кремния на подложке. Патент РФ 2470981. МПК С09К11/06. 2012.
6. Заявка WO 02009081845. МПК С08J3/09. Method for producing organic-inorganic composite material and article. Nomoto Hideo. 2009.
7. Ферапонтова Л.Л., Гладышев Н.Ф., Ферапонтов Ю.А., Путин С.Б., Родаев В.В., Головин Ю.И. Изучение физико-химических свойств композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена. Журнал прикладной химии, 2012, т. 85, вып. 3, с. 470 – 476.
8. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Путин Б.В., Путин С.Б. Известковые поглотители нового поколения. М.: Издательский дом "СПЕКТР", 2012, 135 с.
9. Заявка WO 2006025853. МПК В01D053/14. Enhanced carbon dioxide adsorbent. Hrycak Michael, Mckenna Douglas. 2006.

10. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas / solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations IUPAC 1984)/ IUPAC, Pure & Appl. Chem., 1985, v. 57, no. 4, p. 603 – 619.
11. Мельников А.Х. Основы хемосорбции. М.-Л.: Оборонгаз, 1938, 216 с.

*Статья поступила в редакцию 18.06.2013 г.*

**Гладышев Николай Федорович** — ОАО “Корпорация “Росхимзащита” (г. Тамбов), кандидат химических наук, начальник отдела. Специалист в области химических продуктов для средств и технологий регенерации воздуха. E-mail: mail@roshimzaschita.ru.

**Гладышева Тамара Викторовна** — ОАО “Корпорация “Росхимзащита” (г. Тамбов), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области технологий получения хемосорбентов, регенеративных продуктов для средств регенерации воздуха, исследования их физико-химических свойств и областей применения. E-mail: mail@roshimzaschita.ru.

**Суворова Юлия Александровна** — ОАО “Корпорация “Росхимзащита” (г. Тамбов), и.о. научного сотрудника, ФГБОУ ВПО “Тамбовский государственный технический университет”, аспирант. Специалист в области хемосорбентов для очистки воздуха и технологий их получения. E-mail: suvorovaya@mail.ru.

**Путин Сергей Борисович** — ОАО “Корпорация “Росхимзащита” (г. Тамбов), кандидат технических наук, доктор экономических наук, первый заместитель генерального директора. Специалист в области математического моделирования и оптимального управления химико-технологическими процессами, адсорбционными и хемосорбционными процессами, разработки систем жизнеобеспечения и защиты человека. E-mail: mail@roshimzaschita.ru.

**Симаненков Эдуард Ильич** — ОАО “Корпорация “Росхимзащита” (г. Тамбов), старший научный сотрудник. Специалист в области фильтрации различных сред, разработки и конструирования аппаратов для газоочистки. E-mail: mail@roshimzaschita.ru.