

*С.М. Ширяев**

РЕГЕНЕРАТИВНЫЕ ПРОДУКТЫ

В результате научно-технической революции XX века произошел скачок в структуре и динамике развития производительных сил. Но развитие промышленности породило существенный рост техногенных катастроф и аварий на промышленных и гражданских объектах, которые сопровождаются образованием вредной или непригодной для дыхания атмосферы. В этом случае для обеспечения жизнедеятельности человека применяются средства индивидуальной защиты органов дыхания.

* Работа выполнена под руководством д-ра техн. наук, профессора ФГБОУ ВПО «ТГТУ» Н.Ц. Гатаповой; канд. техн. наук ОАО «Корпорация «Росхимзащита» М.А. Ульяновой.

В настоящее время при возникновении чрезвычайной ситуации химического и биологического характера используются средства индивидуальной и коллективной изолирующей защиты органов дыхания человека, химическую основу которых составляют перекисные соединения щелочных и щелочноземельных металлов.

В таблице 1 приведены теоретические значения емкостей по O_2 и CO_2 пероксидов, надпероксидов и озонидов щелочных и щелочноземельных металлов, которые потенциально могли бы выполнять двойную функцию для систем регенерации воздуха [1].

1. Величины емкостей по O_2 и CO_2 пероксидов, надпероксидов и озонидов щелочных и щелочноземельных металлов

Соединение	Теоретические емкости	
	выделение кислорода, кг/кг вещества	поглощение CO_2 , кг/кг вещества
Li_2O_2	0,35	0,96
Na_2O_2	0,21	0,56
K_2O_2	0,15	0,40
Rb_2O_2	0,08	0,22
Cs_2O_2	0,05	0,15
MgO_2	0,28	0,78
CaO_2	0,22	0,61
SrO_2	0,13	0,37
BaO_2	0,09	0,26
LiO_2	0,62	0,57
NaO_2	0,44	0,40
KO_2	0,34	0,31
RbO_2	0,20	0,19
CsO_2	0,15	0,13
$Mg(O_2)_2$	0,50	0,54
$Ca(O_2)_2$	0,46	0,42
$Sr(O_2)_2$	0,32	0,29
$Ba(O_2)_2$	0,24	0,22
LiO_3	0,73	0,40
NaO_3	0,56	0,31
KO_3	0,46	0,25
RbO_3	0,30	0,16
CsO_3	0,22	0,12
$Mg(O_3)_2$	0,66	0,37
$Ca(O_3)_2$	0,59	0,33
$Sr(O_3)_2$	0,44	0,24
$Ba(O_3)_2$	0,34	0,19

Большинство соединений, представленных в таблице, не могут использоваться в качестве регенеративных продуктов по одной из следующих причин:

а) высокая неустойчивость при окружающей температуре или существование только при низких температурах ниже 120 К, например, LiO_2 , $\text{Mg}(\text{O}_2)$ и все озониды;

б) соединения, не имеющие преимуществ по сравнению с KO_2 с точки зрения емкости по кислороду и CO_2 на единицу веса (все пероксиды, за исключением Li_2O_2 и надпероксидов Rb, Sr, Ba).

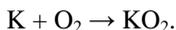
Таким образом, основные соединения, которые могут быть рассмотрены как возможные варианты для использования в целях регенерации воздуха – надпероксид калия, KO_2 , надпероксид натрия, NaO_2 , и надпероксид кальция.

Надпероксид калия (диоксид калия, супероксид калия; KO_2) – неорганическое вещество желтого цвета, которое образуется в результате сгорания расплавленного калия в чистом кислороде. Используется во многих системах жизнеобеспечения. Молекулярный вес – 71,10. Температура плавления при нормальном атмосферном давлении – 490...530 °С, в вакууме (1...2 мм Hg) – 350...415 °С. Гигроскопичен, поглощает из воздуха водяные пары и углекислый газ. Реагирует с водой и этанолом. Плотность 2,158 г/см³.

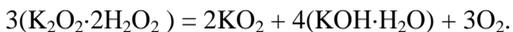
Надпероксид калия был впервые получен в начале XIX в. Гей-Люссаком и Тенаром, которые заметили, что при сжигании металлического калия в атмосфере кислорода образуется желтый оксид, содержание кислорода в котором больше, чем в K_2O . Состав этого желтого оксида был установлен лишь 50 лет спустя Гаркуром, который приписал ему формулу K_2O_4 . Изучением его магнитных свойств и структуры в 1930-х гг. было установлено, что формулы надпероксидов щелочных металлов – MeO_2 и что его кристаллическая решетка состоит из катионов K^+ и анионов O_2^- .

Существуют два основных способа получения надпероксида калия.

Первый способ основан на сгорании калия в чистом кислороде:



Во втором способе надпероксид калия получают из концентрированных щелочных растворов пероксида водорода в соответствии с реакциями:



Полученное вещество, надпероксид калия представляет собой оранжево-желтые кристаллы. Температура плавления 535 °С под избыточным давлением кислорода.

Раньше надпероксиду калия приписывали формулу K_2O_4 , однако рентгенографические исследования структуры показали, что вещество состоит из ионов K^+ и O_2^- , что соответствует формуле KO_2 .

Килограмм надпероксида калия может поглотить 0,309 кг CO_2 с выделением 0,34 кг кислорода.

Надпероксид калия нашел широкое применение в химической промышленности как мощный окислитель, но основное его применение – удаление следов углекислого газа CO_2 и воды H_2O , с одновременной регенерацией кислорода.

С первых космических полетов надпероксид калия применяется в космонавтике в качестве источника кислорода и поглотителя углекислого газа. В частности он применялся на российских космических кораблях «Союз» и в специальных костюмах для выхода в открытый космос. В настоящее время продолжает использоваться на МКС. KO_2 служит основой средств химзащиты для автономной генерации кислорода и во многих системах жизнеобеспечения (например, в аппаратах для глубоководного погружения, шахтных самоспасателях) [2].

Надпероксид натрия (диоксид натрия, супероксид натрия; NaO_2) – окисел натрия с формулой NaO_2 , оранжево-желтые кристаллы с ионной кристаллической решеткой. NaO_2 имеет большую кислородоемкость (см. табл. 1) по сравнению с KO_2 соответственно большую емкость по диоксиду углерода. Это является важным фактором для изолирующих индивидуальных изделий постоянного ношения.

NaO_2 получают при взаимодействии пероксида натрия с кислородом при высоких давлениях (100 ат) и температуре 400 °С:



Того же результата можно добиться сжиганием натрия в кислороде под давлением: $Na + O_2 = 2NaO_2$.

Надпероксид натрия образует оранжево-желтые кристаллы. Имеет ионное строение $(Na^+)(O_2^-)$. При температуре выше –50 °С устойчива фаза I – кубическая сингония, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметры ячейки $a = 0,549$ нм, $Z = 4$. При температуре в интервале от –77 до –50 °С существует фаза II – кубическая сингония, пространственная группа $P\bar{a}3$, параметры ячейки $a = 0,546$ нм. При температуре в интервале от –230 до –77 °С существует фаза III – ромбическая сингония, пространственная группа $Pn\bar{m}$, параметры ячейки $a = 0,426$ нм, $b = 0,554$ нм, $c = 334$ нм. При температуре ниже –230 °С существует фаза IV с плотностью 2,21 г/см³.

NaO_2 используется как компонент систем регенерации воздуха.

В настоящее время в качестве источников кислорода и поглотителей CO_2 в ряде систем жизнеобеспечения используются только надпе-

роксиды натрия и калия. Эти вещества имеют высокую реакционную способность к CO_2 и парам воды выдыхаемого воздуха. Однако при использовании чистых надпероксидов щелочных металлов активный кислород этих соединений используется не полностью. Это происходит из-за того, что при взаимодействии с увлажненным углекислым газом на поверхности гранул супероксидов щелочных металлов образуется вязкий слой щелочи, который не позволяет парам воды проникать вглубь зерен надперекиси.

Поэтому существует потребность в разработке нового состава регенеративных продуктов, обеспечивающих более длительное время работы в изолированном пространстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратурное оформление / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, С.И. Дворецкий и др. – М. : Машиностроение–1, 2007. – 156 с.
2. Изолирующие дыхательные аппараты и основы их проектирования : учеб. пособие / С.В. Гудков, С.И. Дворецкий, С.Б. Путин, В.П. Таров. – М. : Машиностроение, 2008. – 188 с.

*Кафедра «Технологические процессы и аппараты»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*