

Процессы и продукты для регенерации воздуха и химической защиты

УДК 612.629.7

МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СИСТЕМЕ РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА В УСЛОВИЯХ ДЛИТЕЛЬНЫХ ПИЛОТИРУЕМЫХ КОСМИЧЕСКИХ ПОЛЕТОВ

Н.В. Постернак¹, С.Б. Путин¹, С.И. Симаненков¹, Н.Ц. Гатапова²

ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (1), г. Тамбов;
кафедра «Технологические процессы и аппараты»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (2); kvidep@cen.tstu.ru

Ключевые слова и фразы: адсорбция; диоксид углерода; паровая регенерация; поглотитель регенерируемый циркониевый цинковый.

Аннотация: Сделан краткий обзор способов получения диоксида углерода из воздуха. Приведен сравнительный анализ концентраторов диоксида углерода. Обоснована актуальность разработки концентратора диоксида углерода с использованием неорганических сорбентов, регенерируемых водяным паром.

Физико-химическая система регенерации воздуха для длительных пилотируемых космических полетов предусматривает получение кислорода из двуокиси углерода по реакции Сабатье. Для этого двуокись углерода должна быть извлечена из атмосферы объекта и сконцентрирована примерно до 95–98 %. Системы удаления и концентрирования CO₂ с использованием сорбционных технологий можно классифицировать по способу регенерации сорбента: безнагревная регенерация в вакууме; термовакуумная регенерация; регенерация водяным паром. Возможные способы извлечения и концентрирования двуокиси углерода приведены на рис. 1.

Рассмотрим возможность применения различных способов извлечения и концентрирования двуокиси углерода в пилотируемых космических аппаратах.

Способ, основанный на изменении агрегатного состояния (вымораживании), заключается в охлаждении воздуха до температуры ниже –78,5 °C, например, в результате сжатия, следующего за расширением воздуха, насыщенного CO₂ таким образом, чтобы CO₂ конденсировался. При атмосферном давлении такая конденсация приводит к твердому состоянию [1], при этом трудно избежать накопления твердой углекислоты, которая быстро забивает теплообменник.

Основным недостатком данного способа при низких концентрациях CO₂ в воздухе является необходимость обработки значительных объемов воздуха, что приводит к большим энергозатратам.

Мембранные технологии используют полимерные полые волокна, позволяющие разделять воздух за счет различной проницаемости газов через них. Корпус модуля имеет один патрубок для входа исходной смеси газов и два патрубка для выхода разделенных компонентов.

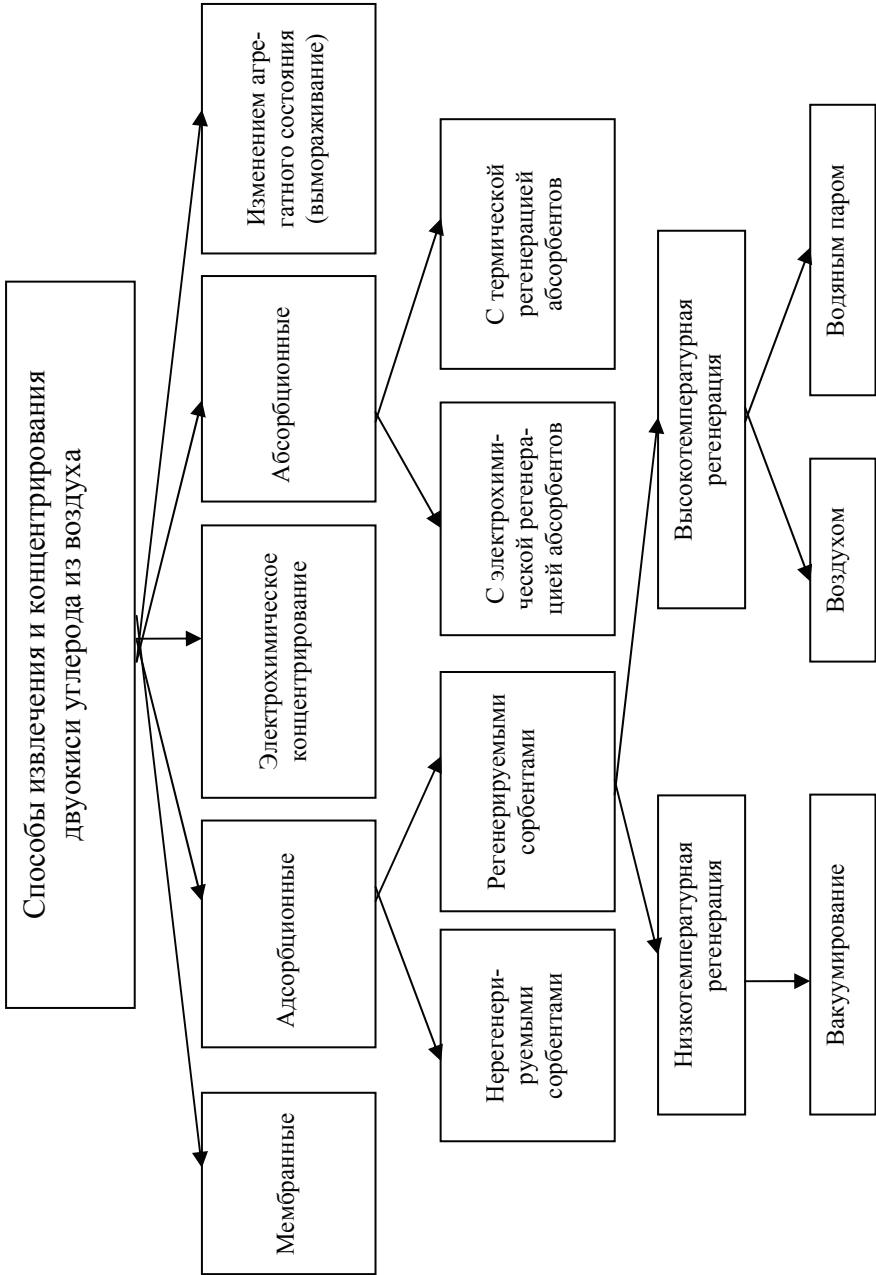


Рис. 1. Способы поглощения и концентрирования двуокиси углерода

Разделение смеси с помощью мембранных технологий происходит за счет разницы парциальных давлений на внешней и внутренней поверхностях поливиниловой мембраны. Газы, «быстро» проникающие через полимерную мембрану (например, H_2 , CO_2 , O_2 , пары воды, высшие углеводороды), поступают внутрь волокон и выходят из мембранных картриджей через один из выходных патрубков. Газы, «медленно» проникающие через мембрану (например, CO , N_2 , CH_4), выходят из мембранных модулей через второй выходной патрубок. Мембранным способом концентрируют «труднопроникающие» газы, например, из воздуха получают азот с концентрацией 99,99 %, а выход кислорода и CO_2 составляет только 30–50 %, то есть для получения высококонцентрированного диоксида углерода необходимо применение каскада из нескольких мембранных аппаратов.

Недостатком мембранных методов является большое энергопотребление при малых концентрациях CO_2 в воздухе из-за необходимости сжатия до относительно высокого давления больших объемов воздуха и невозможность получения высокой концентрации CO_2 за одну стадию. В литературе авторами не обнаружены сведения о мембранных концентраторах при исходной концентрации CO_2 0,3 % об.

Электрохимический концентратор CO_2 , или водородный деполяризационный элемент, является топливным элементом, разделенным на две полости: водородную и воздушную. Он состоит из двух пористых электродов – катализаторов, разделенных электролитом, содержащимся в пористой матрице [1]. Воздух, содержащий диоксид углерода циркулирует через катодное отделение. На катоде кислород взаимодействует с водой, образуя гидроксильные ионы, которые реагируют с CO_2 с образованием карбонатов. При движении к аноду карбонатные ионы переходят в гидроксильные ионы и CO_2 . Образующийся CO_2 выводится с избытком водорода. Для каждого перемещения одного моля CO_2 расходуется на катоде в электрохимической реакции элемента 0,5 моля O_2 . В качестве электродов применяют пористые металлокерамические электроды с малыми размерами пор, угольные электроды и др.

Основной проблемой, возникающей при длительной работе воздушного электрода, является так называемое «промокание» электрода, то есть постепенное затопление газовых пор жидким электролитом, вследствие чего затрудняется подвод кислорода. Данный метод в настоящее время находится на стадии исследования лабораторных образцов. К основным недостаткам данного метода можно отнести необходимость дополнительного расхода кислорода и водорода, а также ограниченность ресурса работы электрохимической ячейки.

Следующий метод основан на абсорбции CO_2 жидкими регенерируемыми поглотителями. Очистку воздуха и концентрирование CO_2 с помощью жидких поглотителей можно классифицировать по способу регенерации: электрохимическая регенерация, регенерация электродиализом, термическая регенерация [1].

При использовании водных растворов щелочей для поглощения диоксида углерода из воздуха образующиеся карбонаты регенерируются электрохимическим методом. Схема обычно включает в себя электролизер и абсорбционную колонну, через которую прокачивают воздух. Воздух барботирует через слой католита, циркулирующего через катодную камеру электролизера. Регенерация электродиализом является частным случаем электрохимического метода и отличается только конструкцией электролизера.

Удельное энергопотребление действующих электрохимических концентраторов (УРВ-К, Астра-3, Айва-35) находится на уровне 11...12 Вт·ч/л (CO_2) [2].

Основным жидким поглотителем CO_2 , регенерируемым термической регенерацией, является раствор аминоспиртов, в частности,monoэтаноламина (концентрация 10–30 масс. %) с температурой регенерации 120 °C. Раствор monoэтаноламина летуч ($T_{кип} = 170$ °C), окисляется кислородом воздуха, продукты окисления

токсичны. Поэтому требуется дополнительная очистка воздуха после стадии поглощения CO₂.

Общими недостатками систем очистки воздуха и концентрирования CO₂ с помощью жидких поглотителей в условиях работы в невесомости являются: сложность организации контакта достаточно больших объемов воздуха с жидким поглотителем; химическая нестойкость при контакте с кислородом воздуха растворов аминов; необходимость дополнительных мер аэрозольной защиты.

Системы удаления и концентрирования CO₂ с использованием адсорбционных технологий можно классифицировать по способу регенерации сорбента: термическая, безнагревная регенерация в вакуум, термовакуумная регенерация, регенерация водяным паром [1].

Системы удаления и концентрирования CO₂ с использованием термической регенерации применяются в серийно выпускаемых установках «Калина» (ТУ 6-20-0205348) и аппаратах «Кедр-М» (ТУ 6-16-2933-86). В них используется твердый регенерируемый поглотитель марки ТРП-ДПИ на основе карбоната калия.

Недостатком данных установок является высокое энергопотребление (30...40 Вт·ч/л CO₂) и получение CO₂ с концентрацией не выше 80 %. Существенным недостатком поглотителя марки ТРП-ДПИ является выявленный в результате многолетней эксплуатации низкий ресурс (порядка 1000 ч). Поэтому в дальнейшем ТРП-ДПИ рассматриваться не будет.

Системы удаления и концентрирования CO₂ с использованием цеолитовых сорбентов имеют блок предварительной осушки воздуха, так как в настоящее время не существует цеолитового адсорбента, который адсорбировал бы только CO₂ в присутствии водяных паров и обладал бы достаточной адсорбционной емкостью.

Термическая регенерация цеолитов используется в промышленности для очистки от кислых газов. Температура регенерации превышает 300 °C. Поэтому данный метод в системах регенерации воздуха в условиях длительных полетов рассматриваться не будет.

Типичным представителем систем удаления и концентрирования CO₂ с термовакуумной регенерацией цеолита является система TSMA, используемая на борту последнего поколения подводных лодок Королевского флота Великобритании (рис. 2) [1]. Установка сконструирована таким образом, что адсорбция проводится при относительно высоком давлении и низких температурах, регенерация – при высокой температуре и вакууме.

Основное потребление энергии в TSMA связано с охлаждением обрабатываемого воздуха и нагревом цеолита до относительно высоких температур.

Безнагревная регенерация в вакууме или адсорбция на молекулярных ситах с изменением давления (PSMA) включает циклическое применение давления. Для процесса PSMA характерна следующая особенность: невозможно концентрировать CO₂ при исходных низких концентрациях до 99 % в условиях одноступенчатого процесса [1]. На рисунке 3 изображена схема концентратора диоксида углерода, разработанная CJB Development Ltd для замены установки TSMA подводных лодок Королевского флота Великобритании.

В данной установке имеются две ступени концентрирования CO₂. На первой ступени происходит концентрирование CO₂ с низкой концентрации (менее 1 % об.) до концентрации 10–25 % (в зависимости от рабочих условий). Первоначально в потоке выходящего газа содержится незначительное количество CO₂ (около 3 % об.). На второй стадии происходит окончательное концентрирование CO₂. Каждый цикл регенерации имеет две фазы. Во время первой фазы газ выходит из вакуумного насоса и рециркулирует либо ко входу в компрессор, либо ко

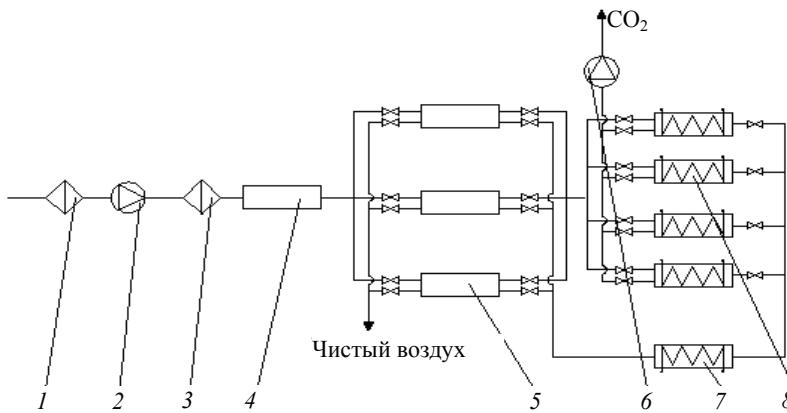


Рис. 2. Схема TSMA удаления диоксида углерода, используемая на борту последнего поколения подводных лодок Королевского флота Великобритании (реконструкция по описанию в [1]):

1 – фильтр грубой очистки; 2 – компрессор; 3 – масляный фильтр; 4 – теплообменник;
5 – адсорбер блока осушки (заполнен цеолитом марки КА); 6 – вакуумный насос;
7 – нагреватель; 8 – адсорбер поглощения CO₂ с погружными трубчатыми нагревателями (заполнен цеолитами CaA + NaX)

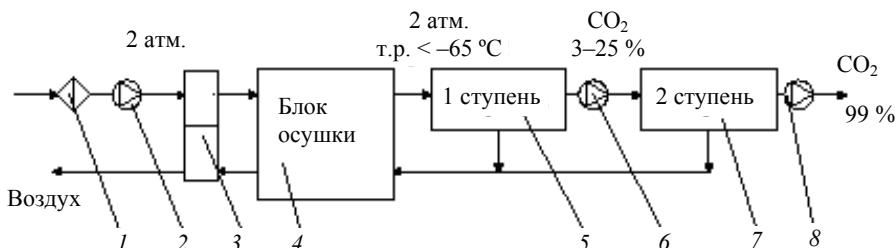


Рис. 3. Схема PSMA концентратора диоксида углерода, разработанная CJB Development Ltd (реконструкция по описанию в [1]):

1 – фильтр; 2 – компрессор; 3 – теплообменник; 4 – двухадсорберный блок осушки (адсорбер заполнен силикагелем); 5 – двухадсорберный блок 1-й ступени концентрирования CO₂ (адсорбер заполнены цеолитом CaA(5A));
6 – вакуумный насос первой ступени; 7 – двухадсорберный блок второй ступени концентрирования CO₂ (адсорбер заполнен цеолитом CaA(5A));
8 – вакуумный насос второй ступени

входу в другой адсорбер второй ступени, находящейся на стадии сорбции. Во время второй фазы газ, покидающий вакуум-насос, имеет существенно высокую концентрацию CO₂. Такой процесс называется FVSA (Fractionated Vacuum Swing Adsorption) – адсорбция с фракционной вакуумной десорбцией.

Недостатком данного метода является невозможность концентрирования CO₂ в одну стадию. Кроме того, существующие установки обладают достаточно высоким удельным энергопотреблением в первую очередь за счет вакуум-насосов первой и второй ступеней. На второй стадии во время сорбции происходит существенный разогрев сорбента, что приводит к уменьшению его емкости по CO₂ и увеличению длительности цикла. Во время вакуумной десорбции происходит охлаждение сорбента, что приводит к затруднению выделения CO₂ и также к увеличению длительности цикла.

Начиная с 1970-х гг., в СССР, США, Японии и ФРГ были развернуты систематические исследования различных технологий концентрирования CO₂ из воз-

духа. В результате этих исследований для длительных полетов предпочтение было отдано сорбционным технологиям концентрирования CO_2 с использованием сорбентов, регенерируемых водяным паром.

В конце 1960-х гг. фирмой Mine Safety Appliances Co. (США) разработан способ очистки воздуха от двуокиси углерода с помощью твердых аминов, регенерация которых осуществляется либо уменьшением парциального давления, либо водяным паром. В результате десорбции выделяется двуокись углерода чистотой не менее 99 % об. При этом твердый амин представляет собой ионообменную смолу, полимерной основой которой является полистирол-дивинилбензоловый сополимер, а аминовым компонентом смолы является диэтилентриамин.

В 1970 г. фирмой United Aircraft Corp. (США) заявлен способ очистки воздуха от двуокиси углерода с последующим концентрированием с использованием сорбента из пористого дивинилбензола, покрытого полиэтиленимином. Двуокись углерода удаляется из слоя вакуумной десорбции. Концентрирование двуокиси углерода производится вакуум-насосом.

Дальнейшие разработки были направлены на оптимизацию процессов и сорбентов в рамках двух вариантов регенерации сорбента – вакуумной (термовакуумной) и паровой.

В 1987 г. фирма Mitsubishi Heavy Ind., Ltd. (Япония) опубликовала результаты сравнительных испытаний термовакуумного и парового способов удаления и концентрирования двуокиси углерода применительно к системам жизнеобеспечения космических станций [2]. В результате испытаний модулей для процесса с термовакуумной регенерацией поглотителей было установлено преимущество твердого амина по сравнению с цеолитом как по энергозатратам (в 2,5 раза), так и по массе сорбента (в 2 раза). В свою очередь, процесс с паровой регенерацией аминосмолы имел преимущество по сравнению с процессом с термовакуумной регенерацией твердого амина по энергозатратам и массе сорбента в 1,5 раза, а для того же процесса с цеолитом в 3–3,75 раза.

В разработках 1990-х гг. США, ФРГ, Японии в качестве поглотителя двуокиси углерода использовалась ионообменная смола DIAION WA-21, изготовленная Mitsubishi Chemical Corp. из стирол-дивинилбензол сополимера с аминогруппами в виде пористых шариков диаметром 0,5 мм [3–7].

В 1991 г. сотрудники Dornier System сделали сообщение по результатам длительных испытаний смолы DIAION WA-21 и «нового материала» [8]. Показано, что смола DIAION WA-21 за 2000 ч испытаний снизила сорбционную активность по двуокиси углерода в 3 раза, в то время как «новый материал» сохранял высокую начальную сорбционную активность по двуокиси углерода в течение 7500 ч. Начальная сорбционная активность «нового материала» была на 30 % выше, чем у DIAION WA-21. Состав и способ получения «нового материала» не приводились.

Минеральные сорбенты двуокиси углерода на основе гидроксидов железа, никеля, циркония разрабатывались в 1970–1980-х гг., в основном, отечественными учеными применительно к вакуумной или термовакуумной регенерации. Минеральные сорбенты на основе гидроксидов металлов также хорошо регенерируются водяным паром, а их сорбционная емкость по двуокиси углерода не уступает аминосмолам.

Сравнительный анализ способов концентрирования диоксида углерода показывает, что в настоящее время наибольший интерес представляют концентраторы с паровой регенерацией аминосмол и гидроксида циркония, так как имеют наименьшие удельные энергозатраты на концентрирование CO_2 (табл. 1).

Характеристики аминосмол и гидроксида циркония, используемых в регенеративной очистке воздуха от CO_2 с паровой регенерацией, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Удельные энергозатраты на концентрирование CO₂

Установка (адсорбент)	Метод концентрирования	Удельные энергозатраты, (Вт·ч)/л CO ₂
УЭРВ-К, Астра-3, Айва-35 (KOH/K ₂ CO ₃)	Электрохимическая регенерация	11–12
Ares (аминосмола ASTRINE TM)	Паровая регенерация	16,8 (с учетом водоподготовки) [9]
Установка PSMA (цеолит CaA)	FVSA	~ 20 (расчетная величина по [1])
Установка Sumitomo Heavy Ind. (твердые амины)	Паровая регенерация	4,4 (9–10 без регенерации тепла)
Электрохимическая ячейка Life System Inc.	Электрохимическое концентрирование	5,3 (расчетная величина по [1])
«Цна-1» (циркониевый поглотитель) ПРЦ-М	Паровая регенерация	10

Таблица 2

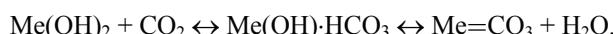
Характеристики сорбентов CO₂, регенерируемых водяным паром

Характеристика	Аминосмола	Гидроксид циркония
Размер зерен, мм	0,2...0,5	1,5...2,5
Насыпной вес, г/см ³	0,53	1,05
Теплоемкость, кал/г·°C	0,6	0,3
A _d при P _{CO₂} = 2,3 мм рт. ст., л/кг	14,5	7,6
Затраты энергии на десорбцию CO ₂ , Вт·ч/л CO ₂	4,4 (по данным Sumitomo Heavy Ind.)	5 (с регенерацией тепла)
Очистка от альдегидов, непредельных углеводородов, эпоксисоединений, кислот	Требуется	Не требуется
Термостойкость, °C	120	170

Аминосмолы обратимо поглощают CO₂ с образованием карбаминовой кислоты



Гидроксиды связывают CO₂ следующим рядом последовательных обратимых реакций с образованием карбоната



Для гидроксида циркония конечный продукт адсорбции – термически устойчивый карбонат – легко гидролизуется, и поэтому водяной пар во время десорбции является не просто разбавителем, как это имеет место с аминосмолами, а является химически активным десорбирующим агентом. Это существенное различие позволяет проводить сорбцию CO₂ на гидроксидах при повышенных температурах, и тем самым снижать энергозатраты на нагрев сорбента при десорбции.

Удельные энергозатраты установки очистки воздуха от двуокиси углерода и ее концентрирования (концентратора CO₂) определяются не только свойствами поглотителя, но и технологией процесса.

Ожидаемыми преимуществами отечественного концентратора диоксида углерода будут меньшее энергопотребление и больший ресурс как поглотителя при извлечении CO₂ из воздуха, содержащего микропримеси веществ метаболизма, так и функционирования оборудования.

Выводы. Проведенный анализ патентной и научно-технической информации позволяет утверждать, что к началу 1990-х гг. в США, Японии, ФРГ разработаны весьма эффективные способ и устройство очистки воздуха от двуокиси углерода с получением ее в концентрированном виде с помощью твердых аминосмол, регенерируемых водяным паром. Устройства адаптированы для их работы в системах жизнеобеспечения космических кораблей и станций. Патентов или авторских свидетельств о применении в подобного рода установках помимо аминосмол других сорбентов, например, минеральных, не обнаружено.

Предложена система очистки атмосферы замкнутого гермообъема от двуокиси углерода и продуцирования ее с концентрацией не менее 98 %, основанная на использовании твердого поглотителя, регенерируемого водяным паром при атмосферном давлении. Данная система имеет преимущество по массе и энергопотреблению по сравнению с вакуумным и термовакуумным концентраторами.

В качестве поглотителя, регенерируемого водяным паром, предложен гранулированный поглотитель CO₂ на основе гидратированной двуокиси циркония, стабилизированной солями цинка марки ПРЦ-Ц.

Список литературы

1. Аврущенко, А.Е. Системы электрохимической регенерации воздуха атомных подводных лодок / А.Е. Аврущенко, А.Ф. Новиков, В.И. Френкель. – М. : Русская история, 2002. – 431 с.
2. Otsuji, K. A Regenerable Carbon Dioxide Removal and Oxygen Recovery System for the Japanese Experiment Module / K. Otsuji, M. Hirao // Acta Astronautica. – 1987. – Vol. 15, No. 1. – P. 5–54.
3. Boehm, A.M. A Regenerable Solid Amine CO₂ Concentrator for Space Station [Электронный ресурс] / A.M. Boehm, R.J. Cuslok // SAE Technical Paper, 820847 (1982). – Режим доступа : <http://papers.sae.org/820847>. – Загл. с экрана.
4. Beynton, C.K. Solid Amine CO₂ Removal System for Submarine Application [Электронный ресурс] / C.K. Beynton, A.K. Colling // SAE Technical Paper, 831131 (1983). – Режим доступа : <http://papers.sae.org/831131>. – Загл. с экрана.
5. Nalette, T.A. Development of an Advanced Solid Amine Humidity and CO₂ Control System for Potential Space Station Extravehicular Activity Application [Электронный ресурс] / T.A. Nalette, R.W. Blaser // SAE Technical Paper, 881062 (1988). – Режим доступа : <http://papers.sae.org/881062>. – Загл. с экрана.
6. Preiss, H. Regenerative CO₂ Control: A Technology Development for European Manned Space Programs [Электронный ресурс] / H. Preiss, W. Breitling, H. Funke // SAE Technical Paper, 881116 (1988). – Режим доступа : <http://papers.sae.org/881116>. – Загл. с экрана.
7. Air Revitalization System Atudy for Japanese Space Station [Электронный ресурс] / K. Otsuji [and others] // SAE Technical Paper, 881112 (1988). – Режим доступа : <http://papers.sae.org/881112>. – Загл. с экрана.
8. Klingele, S. ECLSS Contamination Monitoring Strategies and Technologies [Электронный ресурс] / S. Klingele, G. Tan // SAE Technical Paper 911464(1991). – Режим доступа : <http://papers.sae.org/911464>. – Загл. с экрана.

9. Bockstahler, K. Design Status of the Closed-Loop Air Revitalization System ARES for Accommodation on the ISS [Электронный ресурс] / K. Bockstahler, H. Funke, J. Lucas // SAE Technical Paper 2007-01-3252(2007). – Режим доступа : <http://papers.sae.org/2007-01-3252>. – Загл. с экрана.

Methods of Carbon Dioxide Concentration in the System of Air Regeneration in Prolonged Manned Space Flights

N.V. Posternak¹, S.B. Putin¹, S.I. Simanenkov¹, N.Ts. Gatapova²

“Corporation “Roskhimzashchita” Ltd. (1), Tambov; Department “Technological Processes and Devices”, TSTU (2); kvidep@cen.tstu.ru

Key words and phrases: air regeneration in confined space; carbon dioxide concentrators; non-organic sorbents; sorbent regeneration.

Abstract: The paper presents a brief review of the ways of producing carbon dioxide from the air. The comparative analysis of carbon dioxide concentrators is made. The importance of the development of carbon dioxide concentrator using non-organic sorbents regenerated with steam is explained.

Methoden der Konzentrierung des Kohlendioxides im System der Regenerierung der Luft in den Bedingungen der langen bemannten Weltraumflüge

Zusammenfassung: Es ist die kurze Übersicht der Verfahren des Erhaltens des Kohlendioxides aus der Luft gemacht. Es ist die Vergleichsanalyse der Konzentratoren des Kohlendioxides angeführt. Es ist die Aktualität der Erarbeitung des Konzentrators des Kohlendioxides mit der Benutzung der unorganischen von dem Wasserdampf regenerierenden Sorbens erhärtet.

Méthodes de la concentration du dioxyde de l'hydrogène dans le système de la régénération de l'air dans les conditions des vols cosmiques pilotés de longue durée

Résumé: Est réalisée une brève revue de l'obtention du dioxyde de l'hydrogène à partir de l'air. Est mentionnée une analyse comparative des concentrateurs du dioxyde de l'hydrogène. Est argumentée l'actualité de l'élaboration du concentrateur du dioxyde de l'hydrogène avec l'emploi des sorbants non organiques régénérés par la vapeur d'eau.

Авторы: *Постернак Николай Владимирович* – исполняющий обязанности начальника лаборатории; *Путин Сергей Борисович* – кандидат технических наук, первый заместитель генерального директора, заместитель генерального директора по научной работе; *Симаненков Станислав Ильич* – кандидат технических наук, научный консультант, ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов; *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Коновалов Виктор Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».