

М.И. КОПЫЛОВ, Д.Г. ФЕДОСЕЕВ, А.Д. СНЫЧКОВ

Новые долговременные методы защиты от коронавируса COVID-19 с использованием цеолита

В качестве долговременных защитных мер от коронавируса предлагается использовать материалы, выполненные из цеолита. Цеолит высокопористый материал (15–30 %) пропитывается воздухом с захватом коронавирусных молекул и действует как молекулярное сито. Цеолит рекомендуется использовать как напылительный или эмульсионный материал на маски, мембраны, обои стен, для обработки потолков, кают, комнат, автобусов. Он может не только нейтрализовать молекулы коронавируса, но и очищать воздух от многих вредных газов.

Ключевые слова: коронавирус, цеолит, молекулярное сито, нейтрализация молекул, защита, маски, мембраны, обои.

New long-term methods of protection from COVID-19 coronavirus using zeolite. M.I. KOPYLOV (Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics, FEB RAS, Khabarovsk), D.G. FEDOSEYEV (Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok), A.D. SNYCHKOV («Dalceolite Company», LLC, Khabarovsk).

The materials made of zeolite are proposed to be used as the long-term coronavirus-protective measures. Zeolite is a highly porous material (15–30 %) and it is saturated with air while capturing coronavirus molecules, acting as a molecular sieve depending on the diameter of the molecule. Zeolite is proposed to be applied as a spray or emulsion material for masks, membranes, wallpaper walls, ceilings, cabins, rooms and buses. It not only neutralizes the coronavirus molecules, but also purifies the air from many harmful gases.

Key words: coronavirus, zeolite, molecular sieve, neutralization of molecules, protection, masks, membranes, wallpaper.

Введение

Биологи, вирусологи, медики бьются сегодня над разрешением проблемы происхождения коронавируса. Откуда и каким образом появился этот агрессивный вирус? Какие способы защиты существуют, чтобы не заразиться опасным вирусом? Специалисты изучают сотни геномов вируса из анализов пациентов, чтобы понять, где началась вспышка заражения, как вирус перемещается с одного конца планеты на другой. И главное, они пытаются предсказать ранние факторы появления будущих очагов инфекции. По предварительным данным, коронавирус COVID-19 мутирует примерно два раза в месяц. Это не сильно влияет на его распространение, но помогает биологам, вирусологам, медикам понять, как вирус перемещается, и составить его своеобразное «семейное древо» [11–13] (<https://www.canada.ca/en/public-health/services/diseases/2019-novel-coronavirus-infection/>

КОПЫЛОВ Михаил Иннокентьевич – доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник (Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, Хабаровск), *ФЕДОСЕЕВ Дмитрий Геннадьевич – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток), СНЫЧКОВ Александр Дмитриевич – президент (ООО Компания «Дальцеолит», Хабаровск). *E-mail: dmitry_fedoseev@bk.ru

symptoms.html). Летальность от COVID-19 значительно увеличивается с возрастом пациента, это приводит к росту общей смертности от пандемии коронавируса. Люди старшего возраста и с ослабленной иммунной системой находятся в зоне риска тяжелого заболевания. Изначальным переносчиком вируса 2019-nCoV, как предполагают ученые, стали животные с рынка морепродуктов в Ухани (Китай), где шла активная торговля не только рыбой, но и сурками, змеями и летучими мышами.

Заражение вирусом вызывает лихорадку, кашель, проблемы с дыханием и постоянное отхаркивание. Инкубационный период длится несколько недель, затем практически мгновенно начинается сильнейшая лихорадка. Больные умирают от истощения, осложнений и сопутствующих инфекций. В разных странах эпидемия развивается по-разному, и на это влияет множество факторов: в одних наибольшую роль играет средний возраст населения и принятые в обществе культурные и гигиенические нормы, в других – общее состояние системы здравоохранения, в третьих – опыт ранее пережитых эпидемий, который помог властям вовремя принять необходимые меры.

Наибольшее число погибших зафиксировано в США, Бразилии, Индии, Италии, Испании, где эпидемию COVID-19 выявили почти с двухмесячной задержкой. В итоге буквально за пару недель число пациентов в этих странах взлетело до десятков тысяч. Системы здравоохранения США, Италии, Испании не выдержали пиковой нагрузки. Итальянские врачи говорили, что они не были готовы к эпидемии и что у них недостаточно персонала. Весной 2020 г. ситуация там была настолько катастрофичной, а больных так много, что врачам приходилось выбирать, кого лечить, а кому дать умереть – по законам военного времени. Итальянский Институт анестезии, реанимации и интенсивной терапии опубликовал рекомендации для врачей в чрезвычайных условиях, в которых советует лечить тех, у кого «больше шансов на выздоровление».

В Италии и Испании были закрыты школы и университеты, места массового скопления людей, бары и рестораны, магазины, кроме продуктовых и аптек, многие предприятия. Только после этого быстрый рост распространения коронавируса приостановился. За время пандемии стало ясно, что важно ограничивать контакты каждого конкретного человека с внешним миром, а вот закрывать города и страны совсем необязательно. Симуляции показывают, как изменяется кривая количества зараженных в зависимости от выбранной стратегии: не делать ничего, закрыть город на карантин, социально изолировать четверть населения, изолировать 7/8 населения. Следует отметить, что стратегия мягкой изоляции выигрывает у карантина, а почти полная изоляция – наиболее надежный способ остановить эпидемию.

Коронавирус и вирус гриппа могут иметь сходные симптомы, но генетически они абсолютно разные. Вирусы гриппа размножаются очень быстро, симптомы проявляются через 2–3 дня после заражения, а коронавирусу требуется для этого до 14 дней. Особенно опасен коронавирус тем, что в течение нескольких дней после заражения человек не испытывает никаких симптомов, но уже может заражать других. Это существенно затрудняет стратегию изоляции зараженных.

В конце января 2020 г. Всемирная организация здравоохранения объявила режим международной чрезвычайной ситуации, связанный со вспышкой коронавирусной пневмонии.

Молекулярные биологи из США получили первую трехмерную реконструкцию белков оболочки коронавируса 2019-nCoV, вызвавшего вспышку пневмонии в Китае. Это помогает ученым создать вакцины и лекарства от данной болезни. Получены биофизические и структурные свидетельства того, что белки оболочки 2019-nCoV прикрепляются к рецепторам заражаемых клеток сильнее, чем это делает вирус атипичной пневмонии (SARS). Вдобавок нашло подтверждение, что несколько уже известных антител, которые нейтрализуют SARS, не могут соединяться с белками нового коронавируса.

Британские врачи считают, что тех, кто вылечился от коронавируса, могут ждать серьезные проблемы со здоровьем в будущем [10]. Согласно их исследованию у 30 % переболевших COVID-19 в дальнейшем может развиваться фиброз легких – болезнь, при

которой в легких образуется рубцовая ткань, что приводит к нарушению дыхательной функции. У половины выздоровевших могут наблюдаться физические, когнитивные и психологические нарушения, а у 10 % пациентов выявлено острое поражение сердца. По мнению ученых, коронавирус способен вызвать повреждения мозга, которые впоследствии могут привести к болезни Альцгеймера. О том, что COVID-19 грозит организму человека тяжелыми последствиями, в апреле сообщили и российские ученые. Ученый-вирусолог Российской академии наук Феликс Ершов указал, что у заразившегося могут возникнуть серьезные повреждения головного мозга. Как и вирусы гриппа и герпеса, коронавирус способен приводить к отмиранию целых участков мозга и сильно ослаблять иммунитет.

В настоящее время в Российской Федерации и других странах ведутся клинические испытания вакцины. В России тестируют сразу несколько вариантов, но массовое их производство начнется не раньше 2021 г. За это время коронавирус может принести миру много бед. Большинство экспертов настроены оптимистично относительно действенности разрабатываемых вакцин, но стопроцентной гарантии ее высокой эффективности нет. Как пример, поиски вакцины от ВИЧ безрезультатно ведутся уже 35 лет. Впрочем, за это время появилось несколько препаратов для эффективной профилактики заболевания.

Размеры коронавируса и способы защиты от него

Немного о коронавирусе и его размерах, чтобы понимать, какие маски и респираторы могут его отфильтровывать, а какие нет и какие меры будут эффективными для длительной защиты.

Средний размер вируса – 0,1 мкм. Зная примерно размер опасного объекта, мы уже можем говорить о масках, которые могут полностью отфильтровать вирус и не способны этого сделать, но могут отфильтровать частички пыли, спор, капли влаги или даже слюны человека. Согласно исследованиям [11–13] вирус «приклеивается» к этим носителям и перемещается вместе с ними.

Начнем с устройства с самой высокой защитой – PAPR (Powered Air-Purifying Respirator). Данное устройство имеет конструкцию герметичного шлема, в котором сложный, комбинированный и очень дорогой входной фильтр очищает воздух и защищает человека от токсичных газов, вирусов и бактерий. Такой шлем имеет централизованную систему подачи воздуха. В ряде случаев дыхательная смесь может подаваться даже не через фильтр, а из отдельной емкости с абсолютно чистой дыхательной смесью. Компрессор приводится в действие электрическим мотором, поддерживает в зоне дыхания необходимое давление и доставляет к лицу человека совершенно чистый воздух. Но это слишком сложно, неудобно, дорого и недоступно большинству населения [12].

Следующий по надежности уровень защиты от коронавируса имеют полнолицевые маски со сменными картриджами. Такая защита лица убережет человека от попадания вируса на слизистую глаз, а правильно подобранный картридж защитит от вдыхания вируса через нос и рот. Однако эта система защиты слишком дорогая, поэтому в настоящее время ею пользуются только врачи и исследователи.

Более простая защита – респираторы полулицевые (Half-Mask Respirator), т.е. маски, не защищающие лицо полностью (глаза открыты). В этом случае нужно дополнительно предусмотреть защиту глаз очками, а лица – щитком либо прозрачным щитком с пристроенными очками.

Самый высокий уровень защиты имеют фильтрующие полумаски марки FFP (Filtering Face Piece). Они способны полностью отфильтровать коронавирус, и именно этот тип масок рекомендован для использования врачами в клиниках. В настоящее время респираторы этого класса поступают только для защиты врачей – в больницы и клиники. Некоторые производители респираторы и маски FFP3 маркируют просто как P3.

Более слабая защита у респираторов FFP2 (средний уровень) и FFP1 (низкий уровень). Эти респираторы могут не отфильтровать сам коронавирус (размер коронавируса меньше ячеек фильтрующей системы), но снизят вероятность заражения благодаря созданию преград для проникновения в организм человека частичек, к которым чаще всего крепится коронавирус. Респираторы с легкостью могут задержать и отфильтровать эти частицы, а значит шансы не заразиться довольно высоки. Для данных респираторов тоже возможна упрощенная маркировка – соответственно P2 и P1.

В продаже встречаются респираторы или сменные фильтры для респираторов под маркой РМ2.5. Цифры в названии таких респираторов означают размер частицы в микронах, которую фильтр способен задержать. В США производятся и продаются респираторы № 95 с фильтрующей способностью для частиц размером более 0,3 мкм.

Не следует пренебрегать и самодельными трехслойными масками из марли. Ученые из Эдинбургского университета проверяли способность различных масок справляться с фильтрацией частичек размером 0,007 мкм (почти на 2 порядка меньше размера коронавируса). Результаты тестирования хирургической маски (не самодельной, а промышленного производства) показали, что такая маска задерживает до 80 % частичек, т.е. риск заражения становится меньше как минимум в 5 раз по сравнению с ситуацией, когда человек вообще не пользуется средствами защиты. Даже самый простой хлопчатобумажный шарф, согласно результатам испытаний, может остановить 28 % частичек. Согласитесь, это намного лучше, чем ничего. Ведь врачи оценивают вирусную нагрузку, а чем меньше копий вируса попадает в организм, тем эффективнее иммунная система справляется с болезнью. Поэтому важно защищать себя любыми доступными типами масок. Даже самодельными, это лучше и разумнее, чем вообще не пользоваться средствами защиты.

Маску должны носить не только те, кто болен и не хочет заражать других, но и здоровые люди, если хотят избежать болезни. Сколько времени можно носить маску и нельзя ли ее восстановить или продлить срок использования? Можно ли стирать и стерилизовать маски? Какое время можно пользоваться респираторами?

Маски постепенно увлажняются и теряют способность фильтрации: фильтр задерживает частички не только и не столько за счет размера ячеек, сколько благодаря эффекту электризации, а с увлажнением маски этот эффект теряется. Максимально допустимое время использования масок 8 ч, но следует помнить, что после 6 часов использования их защитная способность стремительно падает. Хирургическая трехслойная марлевая маска пригодна в течение 2 ч, после чего ее следует осторожно снять и утилизировать.

Респираторы марок FFP1, FFP2 и FFP3 рассчитаны на эффективную работу в течение 2, 4 и 6 ч соответственно. Респиратор нельзя использовать повторно, его необходимо утилизировать сразу после снятия с лица.

Приведенные выше массовые средства защиты относятся к одноразовым. Учитывая масштабы и опасность заражения коронавирусом, следует искать надежные природные материалы, которые могут длительное время защищать и нейтрализовать вирусные молекулы. Одним из таких материалов может стать минерал цеолит, запасы которого в природе значительные.

Свойства цеолитов как материала для использования в средствах защиты от коронавируса

Цеолиты – большая группа близких по составу и свойствам минералов, водные алюмосиликаты кальция и натрия из подкласса каркасных силикатов со стекляннным или перламутровым блеском. Эти минералы известны своей способностью отдавать и вновь поглощать воду в зависимости от температуры и влажности. Другое важное свойство цеолитов – способность к ионному обмену, избирательному выделению и впитыванию различных веществ.

Микроскопически (по габитусу, строению) выделяют следующие типы цеолитов: волокнистые (натролит, томсонит, сколецит, ломонтит, гоннардит, эдингтонит, морденит, эрионит, жисмондин (абразит), феррьерит и др.), листоватые, или пластинчатые (стильбит, гейландит, брюстерит и др.), и изометрические (шабазит, филлипсит, гармотом, гмелинит, дакиардит, клиноптилолит и др.).

Кристаллическая структура природных и искусственных цеолитов образована тетраэдрическими группами $\text{SiO}_{2/4}$ и $\text{AlO}_{2/4}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами (окнами) размером 2–15 Å. Открытая каркасно-полостная структура цеолитов $[\text{AlSi}]_n\text{O}_{4n}^-$ имеет отрицательный заряд, компенсирующийся противоионами (катионами металлов, аммония и др., введенных по механизму ионного обмена) и легко дегидратирующимися молекулами воды. Размеры окон цеолита гораздо меньше размера коронавируса, что позволяет полностью преградить короновирусу дорогу для проникновения в организм человека.

Каждый вид цеолитов характеризуется определенным размером полостей и окон, поэтому молекулы других веществ при фильтрации поглощаются и пропускаются цеолитами избирательно. Это явление называют молекулярно-ситовым эффектом [2].

Сырьевая база цеолитов

Цеолиты образуются в щелочных условиях среды в процессе диагенеза или катагенеза. Цеолитизация в вулканогенно-осадочных и осадочных погребенных породах происходит на стадии катагенетического изменения при погружении осадков на глубины от 200 м до 5–15 км. Встречаются в миндалинах вулканических и трещинах эффузивных пород, где образуются как продукт поствулканических процессов, в песчаниках, аркозах и граувакках, а также в трещинах и пустотах гнейсов и кристаллических сланцев. Наиболее распространенные представители группы цеолитов – натролит, шабазит, гейландит, стильбит (десмин), морденит, томсонит, ломонтит, клиноптилолит. С глубиной глинистые минералы (главным образом каолинит) преобразуются в высококремнистые клиноптилолит, морденит и др. в кислых породах или шабазит, сколецит, гейландит, вайрацит и др. – в более основных. Более глубинные зоны изменения характеризуются развитием пропиловитовой ассоциации (альбит, эпидот, хлорит), в которую из цеолитов входит ломонтит. Яркие примеры такой зональности прослеживаются на Паужетском месторождении на Камчатке и в гидротермально измененных породах Новой Зеландии.

Месторождения цеолита многочисленны и известны во многих странах мира. Основные разведанные запасы природных цеолитов сосредоточены в Европе, России, Японии и США. Объем разведанных запасов цеолитов в странах СНГ составляет порядка 1,6 млрд т [4–6, 9, 15].

В России к наиболее крупным и перспективным с точки зрения разработки месторождениям относятся Хотынецкое (Орловская область), Татарско-Шатрашанское (Республика Татарстан), Пегасское (Кемеровская область), Сахаптинское и Пашенское (Красноярский край), Холинское, Шивыртуйское и Бадинское (Читинская область), Хонгуруу (Республика Саха), Куликовское и Вангинское (Амурская область), Чугуевское (Приморский край), Середочное (Хабаровский край), Лютогское и Чеховское (Сахалинская область), Пастбищное (Чукотский АО) и Ягоднинское (Камчатская область).

Проявления цеолитизации широко распространены в природе, однако обычно валовое содержание цеолитов невысокое. Практический интерес они представляют только в случае мощных или протяженных тел. В качестве примера можно привести цеолитосодержащие базальтовые покровы Сибирской платформы триасового возраста [6, 8]. Эти покровы, излившиеся на обводненные осадочные и вулканогенно-осадочные породы пермского и нижнетриасового возраста, имеют среднюю мощность 1200 м и протяженность 330 тыс. км². Количество пустот в них достигает 50 % объема породы. Пустоты

на 40–50 % выполнены гейландитом, стильбитом, морденитом, ломонитом, натролитом. Аналогичного типа покровы, содержащие 35–40 % шабазита, известны в Приамурье – месторождение Середочное [7]. На Кяхтинском месторождении (Бурятия) в верхних частях базальтовых потоков миндалины выполнены шабазитом, реже сколецитом или шабазитсколецит-стильбитовыми с гейландитом образованиями. Содержание цеолитов здесь составляет 12 % объема породы [3].

По состоянию на 2016 г. ежегодная добыча природного цеолита в мире составляет около 3 млн т. Основными добытчиками в 2010 г. были: Китай (2 млн т), Южная Корея (210 тыс. т), Япония (150 тыс. т), Иордания (140 тыс. т), Турция (100 тыс. т), Словакия (85 тыс. т) и США (59 тыс. т).

Использование цеолитов в промышленности, медицине и космосе

Доступность богатой цеолитом породы по низкой цене и нехватка конкурирующих минералов и горных пород, вероятно, являются наиболее важными причинами широкомасштабного использования цеолитов.

Цеолиты, в том числе искусственные пермутиты, находят широкое применение в доочистительных приборах в качестве адсорбентов, ионообменников, молекулярных сит; применяют их также в качестве доноров и акцепторов электронов [1, 2]. Цеолиты используются в вакуумных насосах сорбционного типа. Весьма широкое применение они получили как гетерогенные катализаторы, в том числе катализаторы при производстве нефтехимической продукции и продуктов нефтепереработки. Цеолиты используются в аналитической химии в качестве цеолит-модифицированных электродов, а также для обнаружения газов, в разделительных и концентрационных процессах.

Из цеолитов благодаря их пуццолановой активности изготавливают активные минеральные добавки для цементов, бетонов и строительных растворов.

Важной сферой применения цеолитов является космос. В системах жизнеобеспечения космических станций «Мир», МКС, «Скайлэб» они использовались и используются для поглощения углекислого газа, выделяемого космонавтами при дыхании. Цеолит способен пропитываться газом, но не любым, а с определенным диаметром молекул. Углекислота цеолитом захватывается, а азот и кислород почти нет, т.е. цеолит действует как молекулярное сито. Чтобы цеолит не вымокал (на станции нормальная влажность, каждый человек выдыхает за сутки 1 л воды), сначала воздух сушится и охлаждается, после чего подается в камеру с цеолитом. В российской установке «Воздух» таких камер три, в американской системе удаления углекислого газа CDRA (Carbon Dioxide Removal Assembly) – две. Какое-то время одна из камер впитывает углекислый газ, затем поток воздуха подается в следующую. В это время внутри предыдущих камер создается вакуум и цеолит подогревается. Углекислый газ выходит из цеолита за пределы станции – в космос. После этого первая камера вновь используется для наполнения воздухом, а две другие работают в режиме выветривания в вакуум. Цеолитовые адсорбенты используются многократно.

Многочисленными работами зарубежных и отечественных ученых доказана эффективность применения природных сорбентов для очистки дымовых газов от пыли и диоксида серы, влияющих на иммунитет человека, а также для очистки воздуха от патогенных бактерий, грибков и вирусов [1, 2, 14].

У цеолитов не выявлено противопоказаний для перорального, аэрозольного или аппликационного способов применения. Использование биомедицинского природного цеолита («камня 21 века») дает положительный эффект при очистке крови, инсулина, лечении аллергических, кожных заболеваний и стоматитов. Цеолиты применяются в медицине для детоксикации, особенно тяжелых металлов, и лечения желудочно-кишечных болезней, в том числе диареи и язвы.

Цеолиты в роли барьеров для нейтрализации молекул коронавируса

Рассмотрим процессы физической адсорбции на сорбентах с высокоразвитой поверхностью. Обычно различают адсорбцию, когда поглощение веществ из раствора происходит только поверхностью коллоидов, и сорбцию, когда поглощение осуществляется всей массой сорбента. К сорбентам, которые поглощают вещество всей своей массой, относятся цеолиты, активированные угли и алюмосиликаты.

Физическая адсорбция осуществляется только за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Молекулы адсорбента сохраняют свою индивидуальность, поэтому физическую адсорбцию называют молекулярной [2]. Физическая адсорбция, как правило, уменьшается с ростом температуры. Однако есть и исключения из этого правила: например, адсорбция аргона и азота на цеолитах проходит через максимум. Влияние давления на физическую адсорбцию газов прямо противоположно: с ростом давления адсорбция возрастает. Поскольку теплота физической адсорбции в 5–10 раз ниже теплоты хемосорбции, а следовательно, и энергия регенерации гораздо ниже, чем для процессов хемосорбции, выгодно организовать циклический процесс очистки по типу сорбция–регенерация.

При полярной (ионной) адсорбции происходит поглощение из природных вод катионов или анионов. Отрицательно заряженные коллоиды адсорбируются из растворов в катионы, а положительно заряженные – в анионы. В природе наиболее распространены коллоиды с отрицательным зарядом, в связи с чем основное значение имеет адсорбция катионов. При неполярной адсорбции из раствора поглощаются целые молекулы вещества. Так глины и почвы поглощают газы и пары. В результате барьерных явлений в глинах, торфах, углях и других адсорбентах, имеющих отрицательный заряд, возможно накопление меди, цинка, свинца и других катионов.

Адсорбция подчиняется закону действия масс: она тем интенсивнее, чем выше концентрация катионов в веществе, воде. Наиболее энергично поглощаются многовалентные катионы. Среди ионов с одинаковой валентностью энергия поглощения растет с ростом атомного веса и радиуса ионов – $Li < Na < K < Rb < Cs$. Существенные коррективы вносятся также на адсорбционном барьере, с образованием комплексных ионов и других явлений. Минералы с ковалентной и ионной связью атомов имеют различные механизмы растворения. Одно из различий – совмещенное растворение между твердой и жидкой фазами за счет привноса током в поровое пространство ионов, образующих с компонентами твердой фазы легко растворимые соединения. Ионы натрия, хлора и некоторых других элементов обычно способствуют растворению карбонатов и силикатов. Поступление ионов железа и CO_3^{2-} , наоборот, обуславливает образование новых соединений в твердой фазе, которые заполняют поровое пространство и приводят к сужению и зарастанию пор. Общий характер растворения сходен для разных минералов и горных пород. Все минералы подвержены растворению. Кремний преимущественно оказывается в анионной, кальций, магнетит, железо, медь, свинец, никель и другие металлы – в катионной форме. Однако 20–30 % перечисленных металлов нередко находится в форме анионов. Процесс растворения интенсифицируется во времени, вызывая при постоянной напряженности поля усиление разрушения минералов. Наиболее легко в подвижное состояние переходят компоненты из акцессорных минералов, образовавшихся в поздние стадии формирования пород и находящихся в низкой концентрации. Компоненты породообразующих минералов, присутствующие в макроконцентрациях, наоборот, оказываются более закрепленными.

Практически важными при удалении из воздуха молекул коронавируса и CO_2 являются процессы адсорбции при повышенном и десорбции при атмосферном (или даже пониженном) давлении, что не требует расхода тепла при десорбции. Для полного удаления из воздуха молекул коронавируса процессы адсорбции–десорбции должны протекать при разных температурах. Полный технологический цикл включает стадию адсорбции, нагрев слоя адсорбента, стадию десорбции и охлаждение перед проведением следующего цикла.

Конструкции устройств для регенерации воздуха и нейтрализации коронавируса с использованием материалов из цеолита

Рассмотрим различные конструкции устройств с использованием цеолитового материала для регенерации воздуха и нейтрализации коронавируса в герметичных обитаемых объектах – на кораблях, подводных лодках, в поездах, общественных и жилых помещениях, машинах скорой помощи и т.д.

С течением времени любые вредные вещества, тем более молекулы коронавируса, находящиеся в замкнутом пространстве, накапливаясь, дают кумулятивный эффект. В малом пространстве наличие токсичных веществ даже в небольшой концентрации может привести к опасной для жизни человека ситуации. Это наглядно можно проиллюстрировать на примере выкуривания в замкнутом пространстве только одной сигареты: в результате образуется около $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ оксида углерода. Подобная картина наблюдается в любом обитаемом герметичном объекте.

Оценка влияния газового состава атмосферы подводных лодок и космических обитаемых объектов на самочувствие экипажа и возможностей создания чистой атмосферы в условиях длительного пребывания в замкнутых объектах дана в работах [1, 2, 6, 7, 9] на основе накопленного опыта, а также обобщения и анализа экспериментальных данных. По данным авторов работ [2, 9], в атмосфере атомных подводных лодок первого поколения (начало XX в.) было обнаружено более 1000 соединений, в основном углеводороды ряда алканов и циклоалканов от CH_4 до C_2H_4 , непредельные углеводороды, алифатические спирты (кетоны, альдегиды) и различного вида хладоны. Концентрации каждого из веществ изменялись в широком диапазоне – от одного до четырех порядка величины. В монографии Н.Ф. Гладышева, Т.В. Гладышевой, С.И. Дворецкого [5] обобщены материалы по адсорбционной очистке и регенерации воздуха в герметичных обитаемых объектах различного назначения, дана оценка современного состояния и перспектив развития систем поддержания газового состава атмосферы в таких объектах, подробно описаны системы регенерации воздуха с использованием надпероксида калия.

При мониторинге состава воздуха на космической станции «Мир» были обнаружены повышенные концентрации вредных веществ (порядка $10\text{--}10^2 \text{ мг/м}^3$). После одного года пилотирования по большинству веществ концентрация превышала предельно допустимую, при этом в полете была выявлена более высокая загрязненность воздуха по сравнению с наземным экспериментом, что связано с появлением техногенных загрязнений от работы механизмов.

Реализация космических орбитальных полетов на околоземной орбите, а также планирование и осуществление межпланетных полетов предполагают создание максимально замкнутой системы жизнеобеспечения нового поколения с использованием новых конструкций и материалов и применением интенсивных физико-химических процессов регенерации.

При появлении такого агрессивного вируса, как COVID-19, для регенерации и очистки воздуха в герметичных обитаемых объектах гражданского и военного назначения, учитывая масштаб мероприятий, требуются естественные дешевые и эффективные материалы. К таким материалам относится, в частности, цеолит. Однако новые материалы обуславливают необходимость создания новых конструкций, форм и составов химических компонентов, способных нейтрализовать действие коронавируса и одновременно очистить воздух.

С применением цеолита можно изготавливать пластины типа штукатурки, обои на стены, щиты, маски, мембраны, кассеты для респираторов. Это позволит сделать защитные средства многоразовыми, а некоторые из них установить в жилых и общественных помещениях. Для усиления эффекта обмена воздуха со штукатуркой, обоями, пластинами, щитами предлагается с помощью существующих или специально сделанных фильтровентиляционных устройств поддерживать напор воздуха. Перед проведением дезинфекции с

продувкой воздуха вентилятором необходимо закрыть окна и двери в помещениях, подлежащих обработке.

Для индивидуальной защиты от коронавируса предлагается изготавливать многоцветные мембраны, кассеты, пластины с покрытием их цеолитовой суспензией.

На сегодняшний день можно говорить о трех типичных модификациях мембранных элементов: плоской, рулонной, трубчатой в виде полых волокон.

Трубчатые мембраны представляют собой трубки диаметром от нескольких миллиметров до 1–2 см, изготовленные из пористого материала – цеолита. Они могут быть симметричными или асимметричными. Симметричная мембрана имеет одинаковую пористость по всему объему материала. У асимметричной же трубки на одной из поверхностей, наружной или внутренней, при изготовлении формируют тонкий слой такого же или другого материала с гораздо большей плотностью. Этот слой и является работающим, так как именно он определяет задерживающую способность мембраны. Более крупнопористый материал играет роль подложки с дренажными свойствами.

Мембраны в виде полых волокон тоже имеют трубчатую форму, но диаметр трубок составляет обычно от 0,1 до 0,5 мм. Из-за их малого размера в единицу объема фильтровального аппарата можно поместить огромное количество волокон, а суммарная рабочая поверхность таких мембран будет в десятки и даже сотни раз выше, чем у трубчатых мембран большого диаметра. Имея развитую рабочую поверхность, волоконные фильтры обладают и гораздо большей по сравнению с трубчатыми производительностью при прочих равных условиях – давлении, размере пор и т.д. Но обладая высокой плотностью упаковки, волокна имеют и самый толстый рабочий слой мембраны (относительно всей толщины стенки), поэтому их пропускная способность в пересчете на единицу рабочей поверхности может уступать мембранам других типов.

Рулонные мембраны выполнены в виде пакета материалов, герметично соединенных между собой по периметру. При этом внутренняя трубка изготовлена из непроницаемого для газа полимера, а внешняя часть, в которой содержится адсорбент, – из пористого полимера. В качестве адсорбента рекомендуем использовать цеолит с высоким содержанием кремнезема, например ZSM5, или другие материалы типа молекулярных сит – MCM41 или MCM48.

Природные цеолиты (клиноптилолиты и др.), являющиеся молекулярными ситами, могут очищать воздух от бактерий, грибов и вирусов. Через цеолиты, способные пропускать через себя молекулы воды размером 0,25–0,28 мкм, не проходят молекулы непатогенной кишечной палочки M-17 (*E. coli* M-17), имеющие размерность 0,4–3,0 мкм, молекулы энтерококка (*Str. faecalis* – фекальный стрептококк) размером 0,6–2,5 мкм и тем более крупные шаровидные молекулы коронавируса размером 75–160 мкм.

Плоские мембраны производят в виде пленок, покрытых цеолитовой суспензией. Они могут быть бесподложечными (однородное вещество), армированными (с тканевой основой и нанесенным на нее пористым материалом) и подложечными (с подложкой из крупнопористого материала и нанесенным рабочим слоем).

Процесс мембранного разделения основан на различной способности компонентов газов воздуха проникать через пористое препятствие – мембрану. Данный метод более предпочтителен для удаления молекул коронавируса и CO₂, поскольку он требует меньше энергии, чем методы химической (газ–жидкость) и адсорбционной (газ – твердое тело) очистки. Неорганические мембраны в основном изготавливаются из цеолитов типа NaY, KY и пористых стекол. Они разделяются на две структурные группы – пористые и плотные. В пористых мембранах верхний слой состоит из пористого металла или керамики, которые обеспечивают механическую прочность при малом сопротивлении переносу воздуха. Такие мембраны характеризуются высокой проницаемостью, но низкой селективностью. Плотные неорганические мембраны состоят из тонкого слоя пленок из металлов, таких как палладий и его сплавы (Pd–Ag, Pd–Au, Pd–Cu, Pd–Pt и др.). Эти мембраны имеют высокую селективность, но малую проницаемость из-за очень низких коэффициентов диффузии по CO₂ в твердых веществах.

Существуют различные методы мембранной очистки. Один из них состоит в том, что удаление диоксида углерода проводится с использованием ионообменных мембран на основе цеолитов жабазитового типа. Активный компонент иммобилизован внутри пористой структуры несущей мембраны за счет капиллярных сил. Ионный обмен в порах мембраны происходит за счет диффузионных сил или под воздействием невысокого давления на мембрану. Такие мембраны являются предпочтительными из-за их высокой селективности, проницаемости и экологичности.

Для повышения эффективности действия защитные устройства типа щитов, экранов, предназначенные для нейтрализации коронавируса, могут подключаться к электрическим устройствам. Под действием электрических токов на катоде и аноде будут происходить электрохимические процессы с улавливанием на барьерах коронавирусных молекул.

Выводы

Предлагается нестандартный способ защиты людей от коронавируса на объектах военного (убежища гражданской обороны, корабли, подводные лодки, космические станции и др.) и гражданского (учебные учреждения, больницы, кинозалы, теплоходы, поезда и др.) назначения с помощью различных изделий с использованием природного вещества – цеолита и цеолитовой суспензии. Цеолитовый материал является многофункциональным: он не только нейтрализует молекулы коронавируса, но и очищает воздух от многих вредных газов. Наиболее эффективны цеолиты с высоким содержанием кремнезема (такие как ZSM5) или материалы типа молекулярных сит – MCM41 и MCM48. Основное технологическое решение базируется на свойствах мембран с фильтрами из высокоэффективных сорбентов – цеолитов. Нейтрализация молекул коронавируса через пористое препятствие – мембрану является эффективным, поскольку требует меньше энергии, чем другие методы.

Основываясь на практике применения цеолитов в медицинских целях, можно полагать, что использование этого материала в устройствах (мембранах, кассетах, пластинах, щитах, экранах), предназначенных для защиты от коронавируса, является безопасным для человека.

По материалам исследований готовится патент на изобретение совместно с ООО «Дальцеолит», которое уже имеет ряд аналогичных изобретений (например, патенты на изготовление фильтров для очистки воды, биологической очистки сточных вод, на способ снижения содержания железа в воде и др.). Свои технологические решения и разработки компания «Дальцеолит» неоднократно представляла на Межрегиональной Приамурской торгово-промышленной ярмарке и в 2004 г. была удостоена золотой медали за бытовой фильтр «Цеолитовый» для очистки питьевой воды. Разработка данного фильтра отмечена также дипломом Всероссийского выставочного центра. В 2003 г. компании как участнику Недели высоких технологий в Санкт-Петербурге вручен диплом «За содействие в развитии научно-промышленного комплекса». Компания «Дальцеолит» награждена также дипломом Министерства образования и науки Российской Федерации за активное участие в Первой международной выставке «Перспективные технологии XXI века», состоявшейся в мае 2004 г. в Москве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксель-Рубинштейн В.З. Санитарная химия атмосферы гермообъектов. СПб.: Пресс-Сервис, 2010. 354 с.
2. Андерсон У.Л., Снайдерс Р.А. Эволюция веществ в замкнутой атмосфере // Человек под водой и в космосе: пер. с англ. М.: Воениздат, 1967. С. 35–45.
3. Беляков Е.О. Построение петрофизических моделей фильтрационно-емкостных свойств текстурно-неоднородных терригенных коллекторов: на примере отложений АВ1 Самотлорского и БТ Яро-Яхинского и Заполярного месторождений : автореф. дис. ... к.г.-м.н. / Тюменский гос. нефтегазовый ун-т. Тюмень, 1998. 27 с.

4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
5. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И. Системы и средства регенерации и очистки воздуха обитаемых герметичных объектов. М.: Изд. дом «Спектр», 2016. 203 с.
6. Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И., Суворова Ю.А. Известковые хемосорбенты. Получение. Свойства. Применение. М.: Изд. дом «Спектр», 2015. 184 с.
7. Григорьев А.И., Баранов В.М., Сияк Ю.Е. и др. Результаты эксплуатации комплекса систем жизнеобеспечения космической станции «Мир» // XII конференция по космической биологии и авиакосмической медицине: материалы конф., 10–14 июня 2002 г., Москва. М., 2002. С. 308–309.
8. Казьмин Л.А., Мухина А.М. Особенности образования цеолитов в корях выветривания туфов основного состава // Литогенез, рудоносность и цеолиты. Николаевск-на-Амуре, 1987. С. 68–69.
9. Каймаков А.К., Кобзарь К.П., Волков Н.Е. и др. О цеолитонности главной железорудной зоны Тургая // Изв. АН КазССР. Серия геол. 1986. № 2. С. 66–70.
10. Карабаев М.С., Исмаилов М.И., Шааков Б.Б. Цеолиты Сарытауского вольфрамowego месторождения (Восточный Букантау, Центральные Кызыл-Кумы) // Узб. геол. журн. 1985. № 6. С. 67–70.
11. Самсонов Н.М., Бобе Л.С., Гаврилов Л.И. и др. Опыт работы регенерационных систем жизнеобеспечения экипажей на космических станциях «Салют», «Мир» и МКС // Авиакосмическая и экологическая медицина. 2008. Т. 42, № 6-1. С. 10–12.
12. Al-Tawfiq J.A., Memish Z.A. Update on therapeutic options for Middle East respiratory syndrome coronavirus (MERS-CoV) // Expert review of anti-infective therapy. 2017. Vol. 15, N 3. С. 269–275.
13. Behzadi M.A., Leyva-Grado V.H. Overview of current therapeutics and novel candidates against influenza, respiratory syncytial virus, and Middle East respiratory syndrome coronavirus infections // Front. Microbiol. 2019. Vol. 10. P. 13–27.
14. Chen N., Zhou M., Dong X. et al. Epidemiological and clinical characteristics of 99 cases of 2019 novel coronavirus pneumonia in Wuhan, China: a descriptive study // Lancet. 2020. Vol. 395. P. 507–513. DOI: 10.1016/S0140-6736(20)30211-7.
15. Sheppard R.A. Zeolites in Sedimentary Rocks: professional paper. 820 // United States mineral resources / eds D.A. Brobst, W.P. Pratt. Washington, DC: USGS, 1973. P. 689–695. DOI: 10.3133/pp820.