

УДК 355.587; 544.72

АДСОРБЦІЯ ЯК ОСНОВА ЗАХИСНОЇ ДІЇ ФІЛЬТРІВ-ПОГЛИНАЧІВ

В.В. Коваленко, канд. техн. наук, ст. наук співр., А.С. Борисова, І.М. Плюта, Р.В. Ліхнівський, канд. хім. наук.*

Український науково-дослідний інститут цивільного захисту, Україна

ІНФОРМАЦІЯ ПРО СТАТТЮ

*Надійшла до редакції: 22.10.2018
Пройшла рецензування: 07.12.2018*

КЛЮЧОВІ СЛОВА:

захисна дія фільтрів різного призначення, явище адсорбції, ізотерми адсорбції

АНОТАЦІЯ

У цій статті проведено аналіз нормативних документів стосовно визначення захисної дії фільтрів протигазових та фільтрів-поглиначів, що призначені для індивідуального та колективного захисту. Висвітлено теоретичні аспекти дії поглинальної здатності фільтрів, фундаментальні основи адсорбції ув'язано з часом захисної дії фільтрів від небезпечних хімічних речовин. Зазначено, що час захисної дії на пряму залежить від окремого випадку адсорбції — хемосорбції

Постановка проблеми. До засобів очищення повітря, що застосовуються для індивідуального та колективного захисту, відносяться фільтри протигазові та фільтри-поглиначі (далі — фільтри). Обидва види фільтрів виконують одну і ту ж функцію — це очищення повітря від небезпечних хімічних речовин шляхом поглинання. Нормативними документами встановлені вимоги до їх технічних характеристик, яким вони повинні відповідати.

Однією з ключових експлуатаційних характеристик до якої пред'являються вимоги — це час захисної дії фільтра від індивідуально взятої небезпечної хімічної речовини. Час захисної дії визначає функціональну придатність фільтра.

Числові значення часу захисної дії від небезпечних хімічних речовин встановлено вимогами нормативних документів [1 – 3]. Випробування з визначення часу захисної дії наявних та нових фільтрів на теперішній час в Україні не проводяться, а функціональна придатність фільтрів визначається органолептичним методом, застосування якого передбачено інструкцією [4].

Нормативні документи [5 – 7], які містять інформацію стосовно стандартизованого методу визначення часу захисної дії фільтрів втратили чинність, або ж є з обмеженим доступом для користування.

Аналітичні дослідження джерел інформації виявили стандарти Ізраїлю та США [8, 9]. У них запропоновано два підходи з визначенні цієї характеристики. Один з них полягає у випробуванні готового фільтра як виробу, другий — у випробуванні шихти у модельній колонці.

Підсумовуючи викладене зазначимо, що на теперішній час в Україні не реалізований метод

випробувань фільтрів, відсутній нормативний документ відповідно до якого можна було б проводити випробування на відповідність вимогам. Неможливість пересвідчитися у функціональній придатності фільтрів, робить актуальним питання розроблення методу випробування з оцінки відповідності.

Метою роботи є розкриття теоретичних аспектів захисної дії, що є необхідною передумовою створення методу випробування для визначення експлуатаційної характеристики фільтрів – часу захисної дії.

Виклад основного матеріалу.

Сутність захисної дії полягає у поглинанні шихтою фільтра небезпечних хімічних речовин з потоку повітря протягом визначеного часу. В основі захисної дії лежить фундаментальне явище фізичної хімії — адсорбція. При очищенні повітря фільтрами проходить окремий випадок адсорбції — хемосорбція, під час якої поверхня шихти з небезпечною хімічною речовиною утворює хімічний зв'язок через перерозподіл електронів.

Шихта представляє собою механічну суміш адсорбенту-каталізатору і адсорбенту-поглинача. Адсорбенти представляють собою гранули активованого вугілля імпрегновані солями металів і триетилендіаміном [10-12]. Адсорбент-каталізатор забезпечує селективну взаємодію з утворенням хімічного зв'язку з небезпечною хімічною речовиною інгаляційної дії органічної (бензол, толуол та ін.), кислотої (діоксид сірки, хлористий водень та ін.) і нейтральної (хлор, гідрид сірки та ін.) природи. Адсорбент-поглинач у шихті забезпечує поглинання хімічних речовин органічної і лужної (аміак, аміни, та ін.) природи. При цьому адсорбенти у шихті не перешкоджають один одному поглинати відповідні речовини.

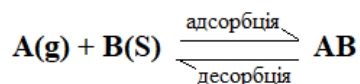
Адсорбційні властивості сорбентів мають

важливе значення в ефективному поглинанні небезпечних хімічних речовин, що напряму пов'язано з захисною дією фільтра. Питома поверхня, адсорбційна ємність, розподіл пор за розмірами дають можливість оцінити якість сорбенту. Пори забезпечують ефективну внутрішню дифузію до імпрегнатів, питома поверхня дає можливість оцінити необхідну кількість імпрегнату для просочення.

Адсорбційні властивості залежать від пористо-капілярної структури шихти. Для оцінювання питомої поверхні, адсорбційної ємності, а також розподілу пор за розмірами та їх об'єму, застосовують розроблений Брунером, Емметом та Теллером (БЕТ) метод вимірювання площі поверхні. На теперішній час чинним є нормативний документ [13] згідно з яким визначають питому зовнішню і внутрішню площу поверхні дисперсних (наприклад, нанопорошків) або пористих твердих частинок шляхом вимірювання кількості фізично адсорбованого газу відповідно до методу БЕТ. Визначення розміру пор по площі поверхні, загальна площа пор і сорбційна ємність відбувається шляхом аналізу відзнятих приладом (сорптометром) ізотерм адсорбції і десорбції азоту на мезопористих і макропористих матеріалах.

У процесі адсорбції адсорбат

адсорбується на адсорбенті за схемами:



де $A(g)$ — неадсорбована газоподібна молекула;

$B(S)$ — незайнята поверхня;

AB — адсорбована газоподібна молекула.

або,

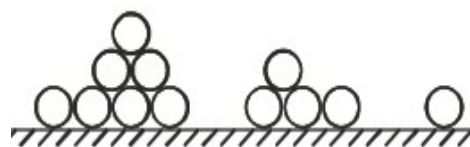


Рисунок 1 — Формування сорбційних шарів згідно з теорією БЕТ.

Адсорбція вважається багат шаровою. Кожна адсорбована молекула першого адсорбційного шару може бути центром адсорбції молекул другого шару і т.д. Так формуються другий і наступні сорбційні шари.

На рисунку 2 представлені ізотерми адсорбції теорії Ленгмюра, БЕТ і Фрейндліха [14, 15].

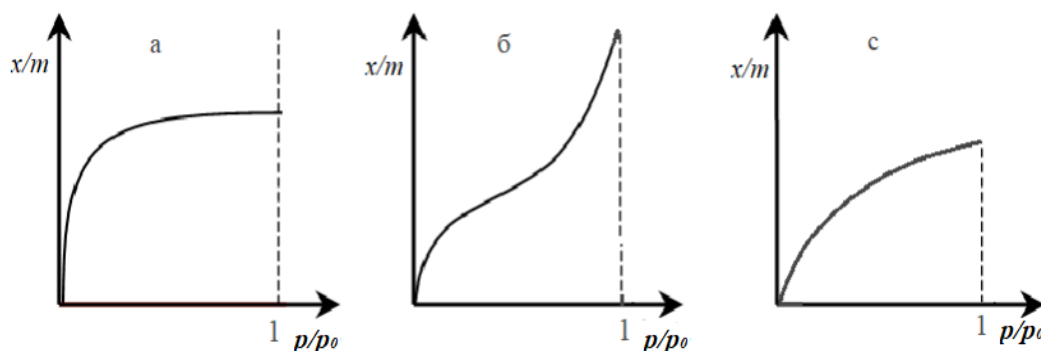


Рисунок 2 – Графіки залежностей між кількістю адсорбата (x), адсорбованого на поверхні адсорбента (m) і тиском при сталій температурі:
а — ізотерма Ленгмюра, б — ізотерма БЕТ, с — ізотерма Фрейндліха.

Ізотерма Ленгмюра є окремим випадком рівняння БЕТ. Ця ізотерма має вигляд з насиченням: ізотерма випукла по осі p/p_0 і кількість сорбату наближається до межі при p/p_0 до 1. Такий тип ізотерми характерний для мікропористих матеріалів (наприклад, активоване вугілля або молекулярні цеоліти). Граничне значення адсорбції залежить від об'єму мікропор.

Ізотерма Ленгмюра справедлива при моношаровій адсорбції речовини, яка відбувається при хемосорбції, фізичній

адсорбції газів за невисоких тисків і температурах вищих за критичні, а часто і при адсорбції з розчинів.

Процес хемосорбції наближено описується ізотермою Ленгмюра для однорідних тіл і ізотермою Фрейндліха для неоднорідних (рис. 2с).

Ізотерму (рис. 2б) зазвичай пов'язують з полімолекулярною адсорбцією. Характерна вона для непористих або макропористих сорбентів.

Усі ці типи ізотерм описуються теорією полімолекулярної адсорбції “БЕТ”, причому ізотерми рис. 2а і рис. 2с є окремими випадками ізотерми БЕТ.

На рисунку 3 представлено ізотерму, відзняту на сорбтометрі KELVIN 1042 (Costech Microanalytical). В аналізі використано зразок шихти, якою заповнюють фільтр ФГ-130 ФПК 95.

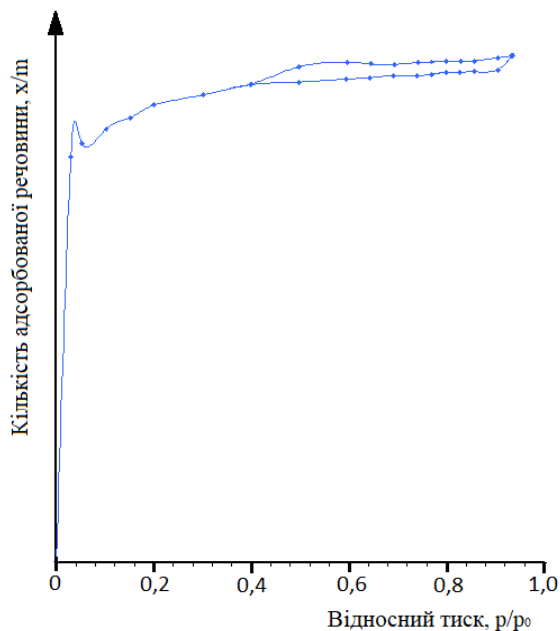


Рисунок 3 –Ізотерма низькотемпературної ад(де)сорбції азоту на зразку активованого вугілля імпрегнованого катализатором: p_0 – тиск насиченої пари адсорбата, p – парціальний тиск адсорбата у рівновазі з поверхнею за 77,4 К.

Представлена ізотерма схожа до ізотерми Ленгмюра (рис. 2а, наведено вище) з незначним капілярно-конденсаційним гістерезисом. Наявність петлі гістерезису свідчить, що при високому тиску p/p_0 відбувається капілярна конденсація в порах шихти з наступною десорбцією. Наявність десорбційної гілки петлі може свідчити про десорбцію з пор складових імпрегнатів – кислотних залишків та ОН-груп.

Розраховуються ізотерми при низькотемпературній ад(де)сорбції азоту за методом Баррета-Джойнера-Халенди [16], який дозволяє одержати значення питомої поверхні за моделлю Ленгмюра та моделлю БЕТ, розподіл пор за розмірами, їх об’єм та площу, сорбційну ємність. По зміні розподілу пор до і після імпрегнування катализатором сорбенту можна судити про його локалізацію в порах.

При поглинанні шихтою аміаку процес хемосорбції описуватиметься ізотермою Фрейндліха з огляду на те, що сорбент

неоднорідний. Рівняння Фрейндліха емпіричне і справедливе в області середніх значень P/P_0 .

$$\frac{x}{m} = aP^n \quad (1)$$

Показник ступеня n і коефіцієнт пропорційності a у рівнянні Фрейндліха визначаються експериментальним шляхом.

Процес адсорбції у фільтрі складається з послідовних стадій дифузії молекул речовини, що поглинається з потоку газу до зовнішньої поверхні адсорбента (зовнішня дифузія), проникнення всередину пористого поглинача (внутрішня дифузія) і сорбції (конденсації) молекул на активних центрах внутрішньої поверхні пор [17].

В практиці санітарного очищення газів найбільш розповсюджені нестационарні періодичні процеси. Значення концентрацій забруднювача в адсорбенті, рівноважних при даній температурі з його концентраціями в газовій фазі виражають у вигляді ізотерм адсорбції. Для визначення y^* (або x^*) потрібно побудувати робочу лінію процесу адсорбції (OB) і ізотерму адсорбції

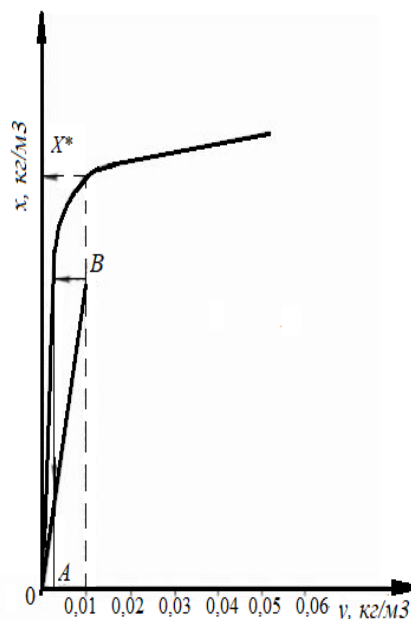


Рисунок 4 – Графічне зображення ізотерми адсорбції і робочої лінії

З відомої ізотерми адсорбції і робочої лінії визначають кількість забруднювача, яку може поглинути адсорбент при даній температурі, якщо процес буде продовжуватися до рівноважного стану. Для фільтрів час захисної дії визначається часовим проміжком робочої лінії, що у свою чергу відповідатиме часу від

початку поглинання фільтром хімічних речовин до моменту проскакування їх за фільтр.

Висновки.

Таким чином, захисна дія фільтра ґрунтується на фундаментальному явищі фізичної хімії — адсорбції, зокрема її частинному випадку — хемосорбції. Встановлені вимогами нормативних документів значення концентрацій індивідуальних небезпечних хімічних речовин свідчить про наступне. Поглинання небезпечної хімічної речовини відбувається при низьких концентраціях у газоповітряній суміші, тобто при $p/p_0 \ll 1$. При очищенні повітря фільтром

протікає моношарова адсорбція, зокрема, хемосорбція. Захисна дія фільтра може бути описана лінійним відрізком ізотерми Фрейндліха або Ленгмюра.

Час захисної дії фільтра визначають з початку хемосорбції шихтою індивідуальної небезпечної хімічної речовини до “моменту проскакування” її за фільтр. “Проскакування” свідчить, що поглинання не відбувається, пори адсорбенту заповнені адсорбатом, а також про досягнення рівноважного стану поглинутої небезпечної хімічної речовини з небезпечною хімічною речовиною, яка знаходиться у газовій фазі при заданій температурі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. ДСТУ EN 14387:2006 Засоби індивідуального захисту органів дихання. Вимоги, випробування, маркування (EN 14387:2004, IDT)
2. СОУ МНС 75.2-00013528-002:2010 Безпека у надзвичайних ситуаціях. Фільтрувальні засоби індивідуального захисту органів дихання населення у надзвичайних ситуаціях. Класифікація й загальні технічні вимоги.
3. СОУ МНС 75.2-00013528-004:2010 Безпека у надзвичайних ситуаціях. Засоби очищення повітря захисних споруд цивільного захисту (цивільної оборони). Класифікація й загальні технічні вимоги.
4. Інструкція щодо утримання захисних споруд цивільної оборони у мирний час. - [чинний від 30.01.2012]. - МНС України, наказ №653 від 9.10.2006р.
5. ГОСТ ССБТ 12.4.158-90 Методы определения защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по парообразным вредным веществам.
6. ГОСТ ССБТ 12.4.159-90 Методы определения защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по газообразным вредным веществам.
7. ГОСТ 12.4.160-90 ССБТ. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Метод определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по оксиду углерода.
8. SI 4570 частина 3 «Системи вентиляції та фільтрації у бомбосховищах (Захисних спорудах): Фільтри».
9. MI1-STD-282 «Military standard filter units, protective clothing, gas-mask components and related products; Performance-test methods».
10. Фильтрующе-поглощающая коробка: пат RU28440U1. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://patents.google.com>
11. Адсорбент для комбинированного фильтра, комбинированный фильтр (варианты) и газодымозащитный комплект на его основе: пат: RU2464084C2. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://patents.google.com>
12. Противогазовая коробка: RU33020U1. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://patents.google.com>
13. ISO 9277:2010 Preview Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.iso.org>
14. С. Грег, К. Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир. 1984. – 306 с.
15. Н.В. Кельцев. Основы адсорбционной техники / 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Химия, 1984. — 592 с.
16. Barrett E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P.Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. – P. 373 – 380.
17. А.Г. Ветошкин. Теоретические основы защиты окружающей среды. - Пенза: –2002. - 290 с.

ADSORPTION AS A BASIS OF PROTECTIVE ACTION OF FILTERS-ADSORBER

V. Kovalenko, *Cand. of Sc. (Eng.), Senior Fellow*, A. Borysova, I. Pliuta, R. Likhnovskiy, *Cand. of Sc. (Chem.)*

The Ukrainian Civil Protection Research Institute, Ukraine

KEYWORDS

protective action of filters of different function, phenomena of adsorption, adsorption isotherms.

ANNOTATION

This article analyzes the regulatory documents on determination of protective action time of gas filters and FILTERS-ADSORBER, which are designed for individual and collective protection. The current absence of a current regulatory document in Ukraine is indicated according to which protective action time of filters is determined, adds relevance in the implementation of the method of determining this filter characteristic. The theoretical aspects of effect of absorbing capacity of filters are highlighted, the fundamental principles of adsorption are linked with the time of protective action time of filters against hazardous chemicals. The process of adsorption on the surface and formation of sorption layers in case of polymolecular adsorption is schematically shown, as described by the BET theory. It is indicated that protective action time on the direct depends on particular case of adsorption - chemisorption. The types of adsorption isotherms are considered, they are characterized and the Langmuir and BET equations are given. The protective action of filter as a phenomena of chemisorption on the surface of sorbent is described by the Langmuir isotherm, in particular, parts I and II. When determining protective action time the monomolecular adsorption of hazardous chemical substance occurs with formation of a chemical bond with the surface. The chemical bond is formed from the impregnated catalyst due to the redistribution of electrons. Solutions of metal salts are used as a catalyst, and the metal ion itself acts as an active center during the process of chemisorption. The role of adsorption kinetics in the implementation of sanitary cleaning of gas from the pollutant in the practical plane is considered. The possibility of calculating the amount of a chemical that a sorbent can absorb is shown by constructing an adsorption isotherm of a standard substance and a pollutant adsorption working line. Adsorption isotherm was captured for adsorbent from FG-130 FPK 95 filter on KELVIN 1042 sorptometr.

АДСОРБЦИЯ КАК ОСНОВА ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ФИЛЬТРОВ-ПОГЛОТИТЕЛЕЙ

V.V. Коваленко, *канд. техн. наук, ст. наук співр.*, А.С. Борисова, I.M. Плюта, P.B. Ліхновський*, *канд. хім. наук.*

Український науково-дослідницький інститут громадянської захисти, Україна

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

защитное действие фильтров различного назначения, явление адсорбции, изотермы адсорбции

АННОТАЦИЯ

В этой статье проведен анализ нормативных документов по определению защитного действия фильтров противогазовых и фильтров-поглотителей, которые предназначены для индивидуальной и коллективной защиты. Освещены теоретические аспекты действия поглощающей способности фильтров, фундаментальные основы адсорбции увязано со временем защитного действия фильтров от опасных химических веществ. Отмечено, что время защитного действия на прямую зависит от частного случая адсорбции - хемосорбции