

УДК 541.183:546.224-31

**А. А. Еннан<sup>1</sup>, Р. Є. Хома<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна; e-mail: eskvar@ukr.net<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua

## ІМПРЕГНОВАНІ ВОЛОКНИСТІ ХЕМОСОРБЕНТИ КИСЛИХ ГАЗІВ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Огляд присвячено аналізу виконаних у ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України робіт, направлених на розробку імпортозамінюючих сорбційно-фільтруючих матеріалів респіраторного призначення – імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС) кислих газів, що виготовляються з використанням стандартного обладнання, а також доступних і дешевих хімічних реагентів та носіїв вітчизняного походження. Хемосорбція  $\text{SO}_2$  волокнистими носіями, імпрегнованими етаноламінами, поліетиленполіаміном, відбувається лише при наявності “вільної” води з утворенням на поверхні носія “онієвих” сульфідів, гідросульфідів та піросульфідів. Для отримання ІВХС кислих газів рекомендується використовувати продукти конденсації N-вмісних органічних основ з формальдегідом з більшими молярними масами ніж у основ, комплексні сполуки амінів з 3d-металами, солі амінів з амінокислотами і багатоосновними кислотами. Значна частина досліджень присвячена розробці ІВХС з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності.

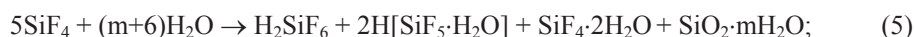
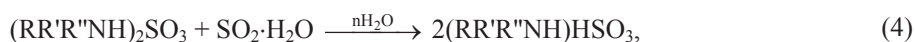
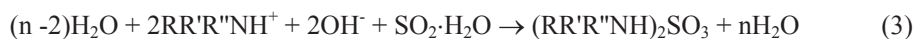
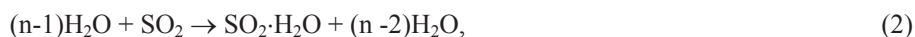
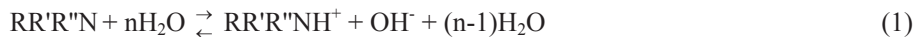
**Ключові слова:** волокнисті матеріали, хемосорбція, оксид сірки (IV), N-вмісні органічні основи.

Починаючи з 80-х років минулого сторіччя на території СРСР для виготовлення протигазових і газопилозахисних легких респіраторів, призначених для захисту органів дихання від токсичних кислих газів ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ , HF, HCl та  $\text{Cl}_2$ ), використовувались, головним чином, іонообмінні волокнисті матеріали (ІВМ), що відповідають певним експлуатаційним та санітарно-гігієнічним вимогам, гідролітично та термічно стійкі, в процесі використання котрих не утворюються газоподібні і/або рідкі токсичні продукти реакції тощо. Як показано [1–3], при застосуванні респіраторів, споряджених протигазовими елементами (ПГЕ) з аміногрупами у складі слабоосновних ІВМ, реалізуються реакції (1) – (11):

Причому, в залежності від рухливості неподіленої електронної пари у атома азоту з первинною, вторинною і/або третинною функцією (основні ІВМ), фізико-хімічних властивостей політанту реакції (1) – (11) протікають з повним або частковим переходом протону до атому азоту, тобто при цьому утворюються продукти взаємодії з різною міцністю N–H зв'язку; вода є не тільки реакційним середовищем, в котрому здійснюються масообмінні та хемосорбційні процеси, але і невідмінним їх учасником.

Нажаль, виробництво целюлозоаніонітного волокна та ІВМ на їх основі респіраторного призначення, розроблених вперше в СРСР співробітниками ОДУ ім. І.І. Мечникова, Московського текстильного інституту ім. А.Н. Косигіна та Інституту нетканних матеріалів Мінлегрому СРСР (м. Калінін) [4, 5], було припинено ще в 1992 р. На даний час на пострадянському просторі виготовляються

лише порівняно дороговартісні ІВМ на основі синтетичних волокон у Росії (марка “ВІОН”) та Білорусії (марки “ПАНИОН” та “Фибан”) [6, 7].



де R – матриця аніоніту; R' та R'' – Н або вуглеводневий радикал.

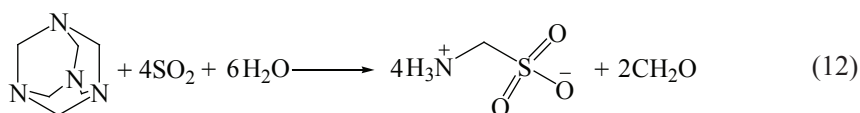
У представленій статті наведено результати розробки нового покоління імпортозамінюючих сорбційно-фільтруючих матеріалів респіраторного призначення – імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС) кислих газів, що виготовляються з використанням стандартного обладнання, а також доступних і дешевих хімічних реагентів та носіїв вітчизняного походження.

У випадку ІВХС, на відміну від ІВМ, токсичні кислі гази поглинаються не активними хемосорбційними центрами у структурі волокна, а нанесеними на його поверхню хімічними реагентами. Приведені нижче дані отримані авторами у розвиток багаторічних досліджень, спрямованих на розробку теоретичних основ апріорного вибору хемосорбентів токсичних кислих газів, а також забезпечення легкими газопилозахисними засобами індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) робітників кольорової металургії та хімічної промисловості [8, 9].

Виходячи із загальнотеоретичних уявлень авторів – концептуальних основ розробки ефективних ІВХС, що викладені у роботах [8, 10–14], вибір необхідних для виготовлення ІВХС реагентів і матеріалів слід здійснювати з урахуванням фізико-хімічних властивостей поліютантів, технологічних особливостей виробництва ІВХС, захисних, експлуатаційних, санітарно-гігієнічних і економічних вимог щодо ЗІЗОД.

В якості імпрегнуючих реагентів нами використовувалися водні та водно-спиртові розчини речовин, що забезпечують хімічне зв'язування токсичних газів і парів у результаті реалізації реакцій нейтралізації, окислення-відновлення і комплексоутворення, носіїв – неткані голкопробивні матеріали на основі природних (целюлозних) і синтетичних (поліамідних, поліакрилонітрильних, поліпропіленових тощо) волокон з відповідними фізико-механічними властивостями [10–14].

Спочатку для одержання ІВХС кислих газів були застосовані карбонат натрію, водні розчини котрого традиційно використовуються як хемосорбенти у хімічній промисловості, та гексаметилентетрамін (НМТА) – доступний продукт великотоннажного виробництва, який застосовуються в якості хемосорбенту газоподібних фторидів (HF, SiF<sub>4</sub>) [10, 11], а в якості носіїв – голкопробивні матеріали з віскозного волокна [10, 15]. Однак, одержані ІВХС мали певні недоліки: нерівномірна адгезія і осипання реагентів з носіїв; менша, ніж очікувана, динамічна активність (ДА) внаслідок пасивації поверхні хемосорбенту твердими продуктами реакції; поступовий гідроліз НМТА з утворенням токсичного з неприємним запахом формальдегіду при довгостроковому зберіганні респіраторів. Слід також відмітити, що у випадку НМТА (M = 140,2 г/моль), у структурі молекули котрого чотири атоми азоту, при поглинанні кислих газів і парів кислот відбувається протонування одного атому N [16], два атоми N – протонуються при взаємодії з сильними протонними кислотами (наприклад у системі H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>H<sub>12</sub> – H<sub>2</sub>O [17]), а “спрацьовування” чотирьох атомів N відбувається лише при хемосорбції SO<sub>2</sub> внаслідок специфічного кислотного-каталізованого гідролізу НМТА з утворенням амінометансульфокислоти та токсичного формальдегіду [18]:



З урахування вищезазначеного, застосування ІВХС з нанесеним НМТА може бути рекомендовано для очистки повітря тільки від SiF<sub>4</sub>, HF, HCl та Cl<sub>2</sub>.

Наступні кроки щодо покращення властивостей розроблених ІВХС: достатня адгезія та рівномірний розподіл хемосорбенту на поверхні волокон було досягнуто шляхом введення у просочуючі водні розчини Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і НМТА етанолу та багатоатомного спирту (маніту або гліцерину), а для попередження кислотного гідролізу НМТА під час зберігання ЗІЗОД і збільшення часу захисної дії (повноти “спрацьовування” поглинальної ємності) ППЕ в імпрегнуючий водний розчин додавали, крім НМТА та гліцерину (маніту), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [19, 20].

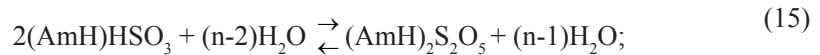
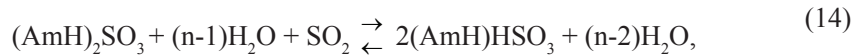
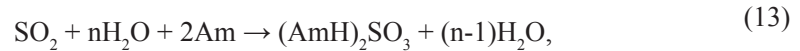
Проте, уявлялося привабливим одержати ІВХС з кращими властивостями, спростити технологію виготовлення нового покоління ІВХС і підвищити тим самим рентабельність виробництва респіраторів. Плідність цієї ідеї, можливість апріорного вибору N-вмісних органічних основ (Am) в якості хемосорбентів кислих газів були спрогнозовані [9].

Дані щодо токсичних властивостей Am, їх ГДК (мг/м<sup>3</sup>) у повітрі робочої зони наведені в роботах [21, 22]. Відомо [22–33], що токсичність Am залежить від будови та фізико-хімічних властивостей, а їх небезпечність характеризується LD<sub>50</sub> та тиском насиченої пари (P<sub>н.п.</sub>). З урахуванням означеного, в якості модельних хемосорбентів нами за сукупністю показників були вибрані етаноламіни (моноетаноламін (МЕА), N-метилмоноетаноламін (ММЕА), діетаноламін (DEA), N-метилдіетаноламін (MDEA), триетаноламін (ТЕА)) та поліетиленполіамін (РЕРА), які при температурі підмасочного простору респіраторів (t = 30 ÷ 34 °C [34]) рідини, гідрофільні та стійкі до гідролізу [35] (табл. 1).

Захисна ефективність розроблених ІВХС (δ = 4 мм), виготовлених з використанням названих Am, і респіраторів на їх основі випробовувана в умовах реального використання респіраторів (φ<sub>ГПС</sub> = 95 %, T<sub>ГПС</sub> = 297 К, V<sub>ГПС</sub> = 2,0 см<sup>3</sup>/с,

$C_{\text{SO}_2} = 150 \text{ мг/м}^3$ ) на прикладі  $\text{SO}_2$  – основного забруднювача атмосфери робочих зон і прилеглих територій до теплових електростанцій, хімічних, металургійних, нафтохімічних, текстильних, коксохімічних та інших підприємств [40]. Встановлено [12, 13, 36-39, 41, 42]:

- максимальна теоретична поглинальна ємність етаноламінів (МТПЄ), що розрахована з урахуванням максимально можливого співвідношення  $S : N$ , зменшується зі збільшенням молярної маси  $Am$  (табл. 1):  
 $MEA > DEA > MDEA > TEA$ ;
- при хемосорбції оксиду сірки (IV)  $Am$ , як і у випадку хемосорбції  $\text{SiF}_4$  волокнистими аніонітами [36], вода є реакційним середовищем і неодмінним учасником консекутивних реакцій (13)–(15), внаслідок яких утворюються нелеткі “онієві сульфіти, гідросульфіти та піросульфіти:



- відносна стійкість етаноламонійних сульфітів та гідросульфітів у водних розчинах корелює з основністю ( $pK_a$ ) амінів;
- процес ефективного “спрацьовування” поглинальної ємності ПГЕ бажано завершувати на стадії утворення “онієвих” гідросульфітів, оскільки вже при цьому досягається найкраще молярне співвідношення  $Am : \text{SO}_2 = 1 : 1$  при найменшому часі контакту фаз.

Нажаль, тривалі дослідження показали, що при проходженні крізь ПГЕ повітря збагачується парами етаноламінів і набуває специфічний неприємний запах навіть при кімнатній температурі, а продукти реакції етаноламінів з  $\text{SO}_2$  у присутності води – маслоподібні сульфіти, гідросульфіти та піросульфіти збираються в краплини і “стікають” з поверхні волокон. Тому в подальшому була спроба використання для імпрегнування носіїв РЕРА – сполуки з більшою молекулярною масою, первинними і вторинними аміногрупами  $(\text{NH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-)_n-\text{H}$ , де  $n=5-7$ ) у складі, яка, на відміну від карбонату натрію та НМТА, знаходиться на поверхні носія у рідкому стані, стійку до кислотно-каталізованого гідролізу [42].

Згідно з даними, наведеними на рис. 1 [13], в умовах реального використання респіраторів, коли у ІВХС-РЕРА питомих вміст РЕРА ( $Q_{\text{РЕРА}} < 3,45$  ммоль/г,

$$DA = 0,40 \cdot Q_{\text{РЕРА}} \quad (R^2 = 0,9982; n = 13). \quad (16)$$

При збільшенні  $Q_{\text{РЕРА}}$  (аж до 5,70 ммоль/г) – відповідає перехідній області – спостерігається істотне зменшення  $DA$ , очевидно, через зростання ролі дифузійних процесів, а далі ( $Q_{\text{РЕРА}} > 5,70$  ммоль/г) хемосорбцію цілком лімітують дифузійні процеси і, крім того, погіршуються фізико-механічні характеристики ІВХС-РЕРА.

За результатами досліджень щодо захисних властивостей одержаних раніше ІВХС і ІВХС-РЕРА [13, 43–45] встановлено, що навіть у жорстких умовах ( $\phi_{\text{ГПС}} = 60,70 \%$ ,  $T_{\text{ГПС}} = 297 \text{ К}$ ,  $V_{\text{ГПС}} = 2,0 \text{ см/с}$ ,  $C_{\text{SO}_2} = 20, 1000 \text{ мг/м}^3$ ,  $Q_{\text{РЕРА}} = 3,45$  ммоль/г) останні мають кращі захисні показники ( $DA \cong 1,38$  ммоль( $\text{SO}_2$ )/г), ніж ІВХС, одержані з використанням соди, НМТА та етаноламінів, а також ІВМ марки “ВІОН” та “Фибан” ( $DA = 0,263 \div 0,422$  ммоль( $\text{SO}_2$ )/г).

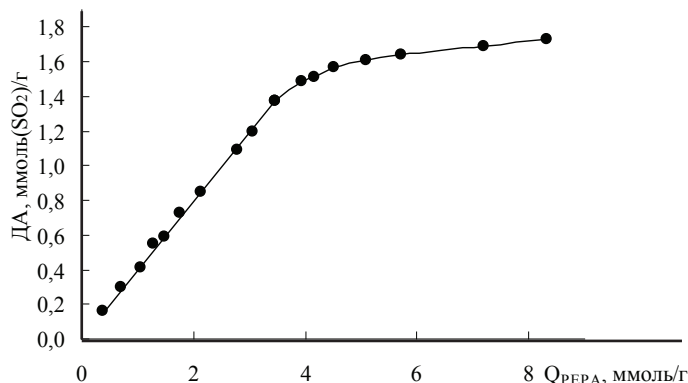
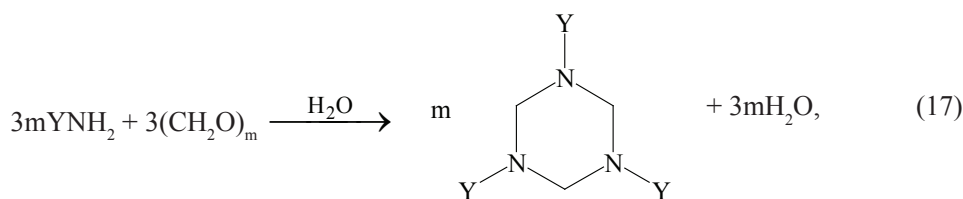


Рис. 1. Залежність ДА ІВХС-РЕРА від Q<sub>РЕРА</sub> при хемосорбції SO<sub>2</sub>

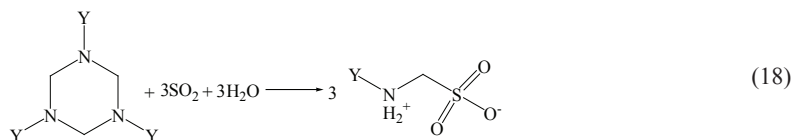
Час захисної дії ПГЕ, виготовлених із ІВХС-РЕРА, як і слід було сподіватися, залежить від концентрації SO<sub>2</sub> у ГПС обернено пропорційно. Однак, при зберіганні ПГЕ, виготовлені з ІВХС-РЕРА, набувають специфічний неприємний запах, що, до речі, характерно для більшості амінів і є головною перешкодою для їх застосування при виготовленні ІВХС респіраторного призначення.

Авторами [46–53] в якості хемосорбентів кислих газів досліджені продукти взаємодії первинних амінів з формальдегідом, “онієві” солі амінів (карбоксилати, фосфати тощо) у вигляді водних розчинів та іонних рідин, водні розчини комплексних сполук 3d-металів (Co(II, III), Fe(II, III), Cu(II) тощо) з Ам. З урахуванням загальних теоретичних уявлень щодо токсичності згаданих сполук нами було здійснено систематичне дослідження щодо їх застосування у якості сировини для виготовлення ІВХС.

Зокрема, використання водного розчину 1,3,5-три-(гідроксиетил)гексагідротриазину, отриманого згідно реакції (17) [54]:



дозволило одержати ІВХС з ДА = 9,64 ÷ 24,6 ммоль(SO<sub>2</sub>)/г, у 1,46 ÷ 2,15 раз більшою і, до того ж, з кращими експлуатаційними характеристиками ніж у ІВХС на основі МЕА [55]. Доречно відмітити, що на відміну від гідросульфїту моноетаноламонію, схильного до гідролітичного розкладу [56], при хемосорбції оксиду сірки (IV) внаслідок реакції конденсації (18) – ковалентного N-C-S зв’язування утворюється N-гідроксиетиламінометансульфоїкслота в результаті [57],

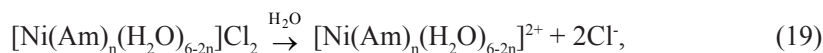


де Y – гідроксиетил.

Реакція (18) цікава, крім того, і тим, що вона може бути успішно застосована, коли здійснюється промислова очистка повітря, оскільки при цьому можливо добути цінну сировину для отримання фармацевтичних препаратів та компоненту буферних розчинів, що застосовуються при біологічних і біохімічних дослідженнях [58, 59].

Як відомо, зменшення  $P_{н.п.}$  Am можна реалізувати шляхом одержання їх похідних, з більшою молярною масою. Для MEA це досягалось за рахунок одержання його комплексів з 3d-металами (Ni(II) і Cu(II)) [14, 60, 61] та солей – продуктів його взаємодії з гліцином [62], а також багатоосновними (ортофосфорною ( $pK_{a1} = 2,12$ ) та лимонною ( $pK_{a1} = 3,13$ )) кислотами [63, 64]. Використання вказаних біфункціональних сполук дозволило отримати одношарові імпортозамінюючі IBXC-амфоліти (IBXC-A) респіраторного призначення, які в залежності від обставин здатні поглинати кислі або основні гази (пари). Наприклад, оксид сірки (IV) та аміак – основні забруднювачі атмосфери робочих зон і прилеглих до коксохімічних підприємств територій [65].

На прикладі комплексних сполук  $[\text{Ni}(\text{Am})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}]\text{Cl}_2$ , одержаних при різних мольних співвідношеннях Ni : Am (табл. 2), показано [14, 57], що захисні властивості отриманих зразків IBXC-A при поглинанні  $\text{SO}_2$  обумовлені руйнуванням зв'язків між іонами 3d-металу ( $\text{Ni}^{2+}$ ) і внутрішньосферними молекулами MEA:



і подальшим утворенням “онієвих” сульфідів, гідросульфідів і піросульфідів згідно з реакціями (13) – (15) [14]. При хемосорбції  $\text{NH}_3$  відбувається заміна внутрішньосферної  $\text{H}_2\text{O}$  у складі аквамінокомплексу на еквівалентну кількість молекул  $\text{NH}_3$  з утворенням змішанолігандного комплексу:



Судячи з наведених в табл. 2 даних, ПГЕ, виготовлені з IBXC-A, можна рекомендувати для спорядження штатних ЗІЗОД робочих та інженерно-технічного персоналу багатопрофільних хімічних комбінатів, де повітря в різних цехах забруднене кислими і/або основними газами та парами, а також ЗІЗ цивільного населення, що використовується в умовах надзвичайних ситуацій, коли невідома природа газоподібних токсикантів.

При виборі респіратора, що відповідає умовам його експлуатації, слід керуватися даними, наведеними, у графах 2, 4 та 5 табл. 2. Зокрема, у випадках, коли респіратори використовуються переважно для захисту від  $\text{SO}_2$  слід споряджати їх ПГЕ, виготовлених зі зразків IBXC №№ 3, 4 і 5 зі співвідношенням Ni : Am = (1 : 2) ÷ (1 : 4), а для захисту від  $\text{NH}_3$  – застосовувати ПГЕ, зі зразку IBXC №№ 1 і 2 зі

співвідношенням  $Ni : Am = (1 : 0) \div (1 : 1)$ . Нарешті, респіратори, призначені для захисту у рівній мірі від  $SO_2$  та  $NH_3$ , слід споряджати ПГЕ зі зразка ІВХС № 2 зі співвідношенням  $Ni : Am = 1 : 1$ .

Таблиця 2

Результати випробувань зразків ІВХС, просочених водними розчинами комплексних сполук  $NiCl_2$  з МЕА [14]

№ з/п	Молярне співвідношення $Ni : Am$	Сумарний вміст реагентів у ІВХС-А, мг/г	$\tau_{з.д.}^{хв.}$		ДА · 10 <sup>2</sup> , ммоль/г	
			$SO_2$	$NH_3$	$SO_2$	$NH_3$
1	1 : 0	225	0	160	0	471
2	1 : 1	300	110	85	42,2	189
3	1 : 2	361	240	30	92,3	66,5
4	1 : 3	412	325	10	125	22,4
5	1 : 4	457	420	3	161	6,47

Розроблено також ІВХС-А, що вміщують у складі комплексні сполуки  $NiCl_2$  з НМТА [66].

При використанні респіраторів момент “спрацьовування” ПГЕ встановлюється працівниками відділів охорони праці на основі даних щодо їх поглинальної ємності, тяжкості роботи, що виконує користувач, результатів інструментальних вимірювань рівня забруднення повітря або користувачем респіратору органолептично. При цьому, в першому випадку для одержання достовірної інформації потрібні спеціальне обладнання та підготовлений персонал, а в другому – момент “проскоку” токсиканту сприймається суб’єктивно, а це, зі зрозумілих причин, може привести до отруєння користувача. Очевидно, неможливість своєчасного визначення моменту “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності ПГЕ (фіксації проскоку сорбтиву у підмасковий простір) – суттєвий недолік відомих фільтруючих респіраторів.

У зв’язку з цим виникла ідея розробки хемосорбентів кислих газів і парів (ІВХС-І), а також біфункціональних хемосорбентів-амфолітів (ІВХС-АІ), спроможних в залежності від обставин поглинати кислі або основні гази (пари), з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності за зміною його забарвлення у момент “проскоку” полютанту крізь ПГЕ.

Плідність цієї ідеї продемонстрована на багаточисельних зразках ІВХС-І, одержаних шляхом просочування волокнистих носіїв водними розчинами реагентів, у складі котрих містилися кислотно-основні індикатори з інтервалом переходу забарвлення у межах рН 5,0 ÷ 9,2 [67-73], а для виготовлення ІВХС-І респіраторного призначення використано водний розчин 1,3,5-три-(гідроксиетил)гексагідротриазину з одним із кислотно-основних індикаторів (з інтервалом переходу забарвлення у межах рН 5,0 ÷ 9,2) у складі [69].


Для виготовлення біфункціонального ПГЕ використовували двошаровий ІВХС-АІ [74], момент “спрацьовування” ДА хемосорбційного шару котрого візуально визначається під час “проскоку” сорбтиву як кислої, так і основної природи за зміною забарвлення другого, оберненого до обличчя дублюючого шару з віскозного волокна, імпрегнованого водним розчином кислотно-основного індикатору (наприклад, суміші фенолового червоного з бромкрезоловим зеленим) з інтервалом переходу забарвлення у межах рН = 6,8 ÷ 8,4, ПГЕ.

Отже, застосування ПГЕ, виготовлених із ІВХС-І та ІВХС-АІ, дозволяє здійснювати нормування, а також своєчасну заміну ПГЕ або респіраторів [75, 76]. Доречно відмітити, що візуальне визначення проскоку поліютантів, судячи з доступної нам літератури, здійснено вперше не тільки в Україні, але і в світі.

Розроблено технологічний регламент на виготовлення ІВХС-АІ (ТР 05-02-2016), Технічні умови ТУ У 28.2-01530125-042:2016 “Імпрегнований волокнистий хемосорбент-амфоліт з індикацією “спрацьовування” поглинальної ємності «Екофіл-А(І)»”; отримано Висновки державної санітарно-епідеміологічної експертизи № 602-123-20-2/1541 від 21.11.2016р. на ТУ У 28.2-01530125-042:2016 та № 02-123-20-1/3361 від 13.12.2016р. на виріб. Отримано позитивні відгуки працівників ПАТ “Авдіївський коксохімічний завод” (м. Авдіївка), ПАТ “Український графіт” (м. Запоріжжя), ПАТ “Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Дзержинського” (м. Дніпродзержинськ) щодо захисних, експлуатаційних і ергономічних характеристик газопилозахисних фільтруючих респіраторів, споряджених ПГЕ з ІВХС, ІВХС-І, ІВХС-А та ІВХС-АІ (табл. 3).

Таблиця 3

Легкі фільтруючі газопилозахисні респіратори, що споряджуються ПГЕ з ІВХС [55, 62, 63], ІВХС-А [60, 66], ІВХС-І [69, 75] та ІВХС-АІ [74, 77]

Найменування, тип, клас респіратора (відповідність вимогам), технічні умови на виробництво		Захисна функція
 ТУ У 28.2-01530125-037:2015	«ЕОЛ» FME1P2 (ДСТУ EN 1827-2001)	Кислі гази і пари кислот; аеродисперсні частинки
	«ЕОЛ» FMA1E1K1P2 (ДСТУ EN 1827-2001)	Пари органічних сполук з точкою кипіння вище 65°C; оксид сірки (IV), інші кислі гази, аміак і пари азотовмісних органічних основ, аеродисперсні частинки різного походження

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Эннан А.А. Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 10–37.
2. Эннан А.А., Байденко В.И. Сорбционно фильтрующие волокнистые иониты для индивидуальной противогазовой защиты (Обзор) // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 5. – С. 43-54.
3. Эннан А.А., Байденко В.И. Механизм сорбции тетрафторида кремния анионитами // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 9-10. – С. 76–84.
4. А. с. 330682 СССР, МКИ В 01 d 53/14, С 01 b 7/22. Способ извлечения четырехфтористого кремния из абгазов. / Эннан А.А.-А., Роговин З.А., Кац Б.М., Тюганова М.А., Лишевская М.О., Анисеев В.А., Червяков В.М., Гудимович Т.Ф., Блиндер В.Э., Лазарев М.И. – № 1458631; заявл. 13.07.70; не публикуется.
5. А. с. 581973 СССР, МКИ В 01 D 39/00, 53/02. Фильтрующий материал. / Эннан А.А., Кац Б.М., Лазарев М.Ю., Ласовская О.Н., Роговин З.А., Лишевская М.О., Станченко Г.И., Морин Б.П., Воронцова Н.А., Выжлова К.А., Калекина Ю.А., Иванникова В.М. – № 2336605; заявл. 19.03.76; опубл. 30.11.77, Бюл. № 44.
6. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. М.: Химия.1981. – 191 с.
7. Polikarpov A.P., Shunkevich A.A., Grachek V.I., Medyak G.V. FIBAN fibrous ion exchangers: Synthesis, modification, application // Russ. J. Gen. Chem. – 2017. – Vol. 87, N 6. – P.1418–1427. <https://doi.org/10.1134/s1070363217060457>



8. Эннан А.А. Химические аспекты теоретических основ улавливания фтористых соединений органическими сорбентами // III Всесоюз. симпозиум по химии неорг. фторидов. – Одесса, 1972. – С. 6–8.
9. Эннан А.А.-А. Координационные соединения четырехфтористого кремния и гидрофториды азотсодержащих оснований (синтез, свойства, строение, некоторые аспекты применения). Дис. ... д. хим. наук. – Одесса, 1975. – 381 с.
10. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные сорбционноактивные волокнистые материалы // Тр. 1-ой Межд. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве», 11–13 сентября 2002 г., г. Одесса. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 422–431.
11. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 1. – С. 50–56.
12. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами импрегнированными полиэтиленполиамином. 1. О гидрофильности волокнистых материалов, импрегнированных полиэтиленполиамином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 2. – С. 18–26. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956)
13. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Изучение влияния преадсорбции паров воды на хемосорбцию SO<sub>2</sub> волокнистыми материалами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20–30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
14. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтаноломином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 1. – С. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515)
15. А. с. 1051760 СССР, МКИ В 01 J 20/32. Способ получения фильтрующего материала для респираторов / Эннан А.А.-А., Роговин З.А., Лишевская М.О., Байденко В.И., Газиев Г.А., Иванникова В.М., Калекина Ю.А., Здон В.А., Залерцов О.А., Долгий Э.М., Захаренко Ю.С. – № 3396373; заявл. 12.02.82; не публикуется.
16. Химическая энциклопедия. Т. 1 Абл-Дар. М.: Советская энциклопедия, 1988. – С. 507.
17. Гельмбольдт В.О., Гаврилова Л.А., Эннан А.А. Фазовые равновесия в системе кремнефтороводородная кислота – гексаметилентетрамин – вода при 25 °С. // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2005. – № 2. – С. 42–49.
18. Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. Особенности взаимодействия в системе оксид серы(IV) – гексаметилентетрамин – вода. Первый пример идентификации продукта со связью сера–углерод. // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 3. – С. 525–526. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352>
19. Патент України на корисну модель UA 43409, МПК В 01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Четов М.О. – № u200903898; заявл. 21.04.09. опубл. 10.08.2009, Бюл. 15.
20. Патент України на корисну модель № 79641, МПК В 01 D 39/00, 39/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Захаренко Ю.С. Абрамова Н.Н. – № u201213011; заявл. 15.11.2012; опубл. 25.04.2013, Бюл. № 8.
21. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
22. Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения / Под ред. Б.А. Курляндского и др. – Л.: Химия, 1992. – 432 с.
23. Nielsen G.D., Vinggaard A.M. Sensory Irritation and Pulmonary Irritation of C3-C7 n-Alkylamines: Mechanisms of Receptor Activation // Pharmacol. Toxicol. – 1988. – Vol. 63, N 4. – P. 293–304. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0773.1988.tb00957.x>
24. Gagnaire F., Azim S., Simon P., Cossec B., Bonnet P., De Ceaurriz J. Sensory and Pulmonary Irritation of Aliphatic Amines in Mice: a Structure Activity Relationship Study // J. Appl. Toxicol. – 1993. – Vol. 13, N 2. – P. 129–135. <http://dx.doi.org/10.1002/jat.2550130210>
25. Sinks G.D., Carver T.A., Schultz T.W. Structure-toxicity relationships for aminoalkanols: a comparison with alkanols and alkanamines. // SAR QSAR Environ. Res. – 1998. – Vol. 9, N 3–4. – P. 217–228. <http://dx.doi.org/10.1080/10629369808039157>
26. Schultz T.W., Seward J.R. Dimyristoyl Phosphatidylcholine/water Partitioning-dependent Modeling of Narcotic Toxicity to *Tetrahyena pyriformis* // Quant. Struct.-Act. Relat. – 2000. – Vol. 19, N 4. – P. 339–344. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3838\(200010\)19:4<339::aid-qsar339>3.0.co;2-e](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3838(200010)19:4<339::aid-qsar339>3.0.co;2-e)
27. *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures* / Ed. J.B. Sullivan, G.R. Krieger. – Philadelphia, 2001. – P. 793–796.

28. Roy D.R., Parthasarathi R., Maiti B., Subramanian V., Chattaraj P.K. Electrophilicity as a possible descriptor for toxicity prediction // *Bioorgan. Med. Chem.* – 2005. – Vol. 13, N 10. – P. 3405–3412. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2005.03.011>
29. Roy D.R., Sarkar U., Chattaraj P.K., Mitra A., Padmanabhan J., Parthasarathi R., Subramanian V., Van Damme S., Bultinck P. Analyzing toxicity through electrophilicity // *Mol. Diversity.* – 2006. – Vol. 10, N 2. – P. 119–131. <http://dx.doi.org/10.1007/s11030-005-9009-x>
30. *Inhalation toxicology* / Ed. H. Salem, S.A. Katz. – Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. – P. 269–275.
31. McDonald J.D., Kracko D., Doyle-Eisele M., Garner C.E., Wegerski C., Senft A., Knipping E., Shaw S., Rohr A. Carbon Capture and Sequestration: An Exploratory Inhalation Toxicity Assessment of Amine-Trapping Solvents and Their Degradation Products // *Environ. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 48, N 18. – P. 10821–10828. <http://dx.doi.org/10.1021/es5009505>
32. Hillebrand M., Pflugmacher S., Hahn A. Toxicological risk assessment in CO<sub>2</sub> capture and storage technology // *Int. J. Greenhouse Gas Control.* – 2016. – Vol. 55. – P. 118–143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.10.014>
33. Garner P.J., Nunes C.P. Ethylene Amines. Production and uses // *Rev. Port. Quím.* – 1973. – Vol. 15. – P. 158–165.
34. Roberge R.J., Kim J.-H., Benson S. N95 Filtering Facepiece Respirator Dead-space Temperature and Humidity // *J. Occupational Environ. Hyg.* – 2012. – Vol. 9, N 3. – P. 166–171. <https://doi.org/10.1080/15459624.2012.660428>
35. Патент України на корисну модель UA 73387, МПК В01D 39/16 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Шевцова Н.І., Коросва Л.В., Гельмбольдт В.О. – № u201201951; заявл. 21.02.2012; опубл. 25.09.2012, Бюл. № 18.
36. Хома Р.Е., Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. О составе продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2011. Т. 16, № 5. – С. 105–113.
37. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // *Журн. прикл. химии* – 2012. – Т. 86, № 11. – С. 1656–1665.
38. Хома Р.Е. Комплексообразование оксида серы (IV) с этилендиамином и его производными в воде // *Журн. общей химии.* – 2015. – Т. 85, № 4. – С. 554–562. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
39. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В., Маянская А.О. Термодинамика диссоциации этаноламмонийных катионов в водных растворах // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 6–19. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707)
40. Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
41. Эннан А.А., Байденко В.И. К механизму сорбции тетрафторида кремния анионитами. Сообщ. 1. Роль воды // *Питання хімії та хімічн. технолог.* – 2005. – № 6. – С. 64–68.
42. Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Гельмбольдт В.О. Хемосорбция диоксида серы водными растворами этаноламинов в статических условиях // *Журн. общей химии.* – 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1271–1279. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363216080065>
43. Патент України на корисну модель UA85878, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201304341; заявл. 08.04.2013. опубл. 10.12.2013, Бюл. № 23.
44. Патент України на корисну модель UA 97535, МПК В01D 39/00 Сорбційно-фільтруючий матеріал / Эннан А.А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № 201408996; заявл. 11.08.2014; опубл. 25.03.2015, Бюл. № 6.
45. Патент України на корисну модель UA 97536, МПК В01D 39/00 Сорбційно-фільтруючий матеріал / Эннан А.А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № 201408997; заявл. 11.08.2014; опубл. 25.03.2015, Бюл. № 6.
46. Кузнецова А.П. Извлечение сернистых соединений из природных газов азотсодержащими водорастворимыми полимерами: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13, Краснодар, 2006. – 181 с.
47. Ишимяров Э.Р. Реагенты для нефтепромышленной химии нейтраллизаторы сероводорода, ингибиторы солеотложения и бактерициды) на основе полуацеталей формальдегида: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13, Уфа, 2016. 24 с.
48. Kumar S.S., Govindarao V.M.H., Chanda M. Oxidation of Aqueous Sulphur Dioxide Catalysed by Poly-4-vinylpyridine-Cu(II) Complex. Part 2: Combined Homogeneous and Heterogeneous Phase Oxidation // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* – 1997. – Vol. 69, N 2. – P. 209–225. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199706\)69:2<209::AID-JCTB701>3.0.CO;2-B](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199706)69:2<209::AID-JCTB701>3.0.CO;2-B)
49. Yuan X.L., Zhang S.J., Lu X.M. Hydroxyl Ammonium Ionic Liquids: Synthesis, Properties, and Solubility of SO<sub>2</sub> // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, N 2. – P. 596–599. <http://dx.doi.org/10.1021/jc060479w>

50. Zhao Y., Zhang X., Zeng S., Zhou Q., Dong H., Tian X., Zhang S. Density, Viscosity, and Performances of Carbon Dioxide Capture in 16 Absorbents of Amine + Ionic Liquid + H<sub>2</sub>O, Ionic Liquid + H<sub>2</sub>O, and Amine + H<sub>2</sub>O Systems // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – Vol. 55, N 9. – P. 3513 – 3519. <http://dx.doi.org/10.1021/jc100078w>
51. Bo W., Zhang J., Li H., Song X. Studies on flue gas desulfurization using EDA/SiO<sub>2</sub>-phosphoric acid solution as an absorbent // *RSC Advances.* – 2015. – Vol. 5, N 126. – P. 104216–104222. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA17236E>
52. Zhou C., Deng X., Pan Z. Simultaneous removing SO<sub>2</sub> and NO by a new system containing cobalt complex // *J. Environ. Sci.* – 2006. – Vol. 18, N 3. – P. 576–571.
53. Chen M., Zhou J., Zhang Y., Wang X., Shi Z., Wang X. Fe(III) EDTA and Fe(II) EDTA-NO reduction by a sulfate reducing bacterium in NO and SO<sub>2</sub> scrubbing liquor // *World J. Microbiol. Biotechnol.* – 2015. – Vol. 31, N 3. – P. 527–534. <http://dx.doi.org/10.1007/s11274-015-1813-6>
54. Baker M.V., Brown D.H., Skelton B.W., White A.H. Chromium complexes of hydroxyl-functionalised 1,3,5-triazacyclohexanes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – N 9. – P. 1483–1490. <http://dx.doi.org/10.1039/a900122k>
55. Патент України на корисну модель UA 94661, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № u201405986; заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
56. Хома Р.Е. Гидролитическая устойчивость «ониевых» сульфитов этаноламинов и аминов // *Питання хімії та хімічн. технолог.* – 2011. – № 4(2). – С. 253–255.
57. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А., Ракипов И.М. Синтез и строение моногидрата сульфита N-(гидроксизтил)этилендиаммония // *Журн. неорган. химии.* – 2014. – Т. 59, № 6. – С. 716–719. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023614060096>
58. Хома Р.Е., Осадчий Л.Т., Длубовський Р.М. Аминометансульфокислота и ее N-производные – компоненты буферных растворов Н. Гуда. // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2015. – Т. 20, № 3. – С. 66-75. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005)
59. Khoma R., Ennan A., Godovan V., Antonenko P., Grydina T., Fedchuk A., Lozitsky V. Toxicity and Antiviral Action of the Aminomethanesulphonic Acid and its N-Alkylated Derivatives // *Abstract of XXIX International Conference on Antiviral Research* – 2016. La Jolla, CA, USA. 17-21 April 2016. – P. 78.
60. Патент України на корисну модель заявка UA 96010, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.М., Наумчак В.А. – №u201409000; заявл. 11.08.2014; опубл. 12.01.2015, Бюл. № 1.
61. Патент України на корисну модель № 113022, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201606335; заявл. 10.06.2016; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
62. Патент України на корисну модель UA 115533, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Галак А.В., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201608800; заявл. 15.08.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8.
63. Патент України на винахід UA 115534, МПК В01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Эннан А.А., Хома Р.С., Галак А.В., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201608804; заявл. 15.08.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8.
64. Заявка на патент України на корисну модель. МПК В01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Эннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201707156 Заявл. 07.07.2017.
65. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2011 році. К.: Міністерство екології та природних ресурсів України, LAT & K. – 2012. – 258 с.
66. Патент України на корисну модель UA 107184, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого волокнистого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Абрамова Н.М., Длубовський Р.М., Гусельникова Н.О. – № u201511537; заявл. 23.11.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.
67. Патент України на корисну модель UA 85923 МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу/ Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Березовська Т.І. – № u201305811; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 23.
68. Патент України на корисну модель UA 94660, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № u201405985; заявл. 02.06.201; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
69. Патент України на корисну модель UA 100331, МПК В01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201414213; заявл. 31.12.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 14.

70. Патент України на корисну модель UA100677, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Дубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201413733; заявл. 22.12.2014; опубл. 10.08.2015, Бюл. № 15.
71. Патент України на винахід UA 112848, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Дубовський Р.М., Абрамова Н.М., Березовська Т.І. – № a201305812; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.
72. Патент України на корисну модель UA 119094, МПК C09K 21/10, B01D 39/00, D06M 11/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А.-А., Хома Р.С., Дубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201703108; заявл. 03.04.2017; опубл. 11.09.2017, Бюл. № 21.
73. Патент України на корисну модель UA 119763, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Дубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201703119; заявл. 03.04.2017; опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19.
74. Патент України на корисну модель. UA 109661, МПК B01D 39/00 Нетканый сорбційно-фільтруючий волокнистий амфоліт з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємкості / Эннан А.А., Дубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.Н., Селівестров О.А. – № u201603009; заявл. 23.03.2016; опубл. 25.08.2016, Бюл. № 16.
75. Патент України на корисну модель. UA107042, МПК A62B 7/00B Респіратор від кислих газів з індикацією спрацювання протигазового фільтра / Эннан А.А., Дубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.М., Наумчак В.А. – № u201507258; заявл. 20.07.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.
76. Патент України на корисну модель UA 104598, МПК A62B 7/00B Респіратор для поглинання кислих та основних газів / Эннан А.А., Дубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.М., Галак А.В. – № u20150725; заявл. 20.07.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 3.
77. Эннан А.А., Абрамова Н.М., Хома Р.С. Каталог виготовляємих засобів індивідуального захисту. Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України. За заг. ред. А. А. Эннана. – Одеса, 2017. – 52 с.

Стаття надійшла до редакції 14.11.2017

А. А. Эннан<sup>1</sup>, Р. С. Хома<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут захисту оточуючої середовища і людини МОН і НАН України, ул. Преображенская 3, Одеса, 65082, Україна; e-mail: eskvar@ukr.net

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені Й.І. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одеса, Україна, 65082; email: tek@onu.edu.ua

## ИМПРЕГНИРОВАННЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ ХЕМОСОРБЕНТЫ КИСЛЫХ ГАЗОВ РЕСПИРАТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Обзор посвящен анализу выполненных в ФХИЗОСИЧ МОН и НАН Украины работ, направленных на разработку импортозамещающих сорбционно-фильтрующих материалов респираторного назначения – импрегнированных волокнистых хемосорбентов (ИВХС) кислых газов, изготавливаемых с использованием стандартного оборудования, а также доступных и дешевых химических реагентов и носителей отечественного происхождения. Хемосорбция  $SO_2$  волокнистыми носителями, импрегнированными этаноламинами, полиэтиленполиамином, происходит только при наличии “свободной” воды с образованием на поверхности носителя “ониевых” сульфитов, гидросульфитов и пиросульфитов. Для получения ИВХС кислых газов рекомендуется использовать продукты конденсации N-содержащих органических оснований с формальдегидом с большими молярными массами, чем в основ, комплексные соединения аминов с 3d-металлами, соли аминов с аминокислотами и многоосновными кислотами. Значительная часть исследований посвящена разработке ИВХС с индикацией “срабатывания” динамической поглотительной емкости.

**Ключевые слова:** волокнистые материалы, хемосорбция, оксид серы (IV), N-содержащие органические основания.

A. A. Ennan<sup>1</sup>, R. E. Khoma<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,  
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; eksvar@ukr.net

<sup>2</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

## IMPREGNATED FIBROUS ACID GASES CHEMOSORBENTS FOR RESPIRATORY PURPOSE

The present review is dedicated to the analysis of scientific works carried out in Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection (Odessa, Ukraine) and directed to the development of import-substituting sorption-filtering materials for respiratory purposes – impregnated fibrous chemisorbents (IFCS) of acid gases, which are manufactured using standard equipment, as well as affordable and inexpensive chemical reagents and carriers of domestic origin.

The process of chemisorption of sulphur dioxide by hexamethylenetetramine (HMTA) modified nonwoven fibrous material resulted acid-catalyzed hydrolysis of HMTA to form aminomethanesulfonic acid and toxic formaldehyde. The IFCS with HMTA carried was recommended to use for air purification only from SiF<sub>4</sub>, HF, HCl and Cl<sub>2</sub>.

Chemisorption of sulphur dioxide by fibrous materials impregnated by ethanolamines (monoethanolamine, diethanamine, triethanamine and N-methylethanolamine) and polyethylenepolyamine (PEPA) occurs only in the presence of “free” water with formation of “onium” sulphites, hydrosulphites and pyrosulphites.

IFCS-PEPA (dynamic activity is 1,38 mmol(SO<sub>2</sub>)/g) are not inferior to the protective characteristics of IFCS with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HMTA, ethanolamines and the best foreign ion-exchange fibrous chemisorbents brand VION and FIBAN (dynamic activity is 0,263 ÷ 0,422 mmol(SO<sub>2</sub>)/g) under conditions of respirators actual use ( $\varphi_{AGM} = 60 \div 90 \%$ ,  $T_{AGM} = 297 \text{ K}$ ,  $V_{AGM} = 2,0 \text{ sm/s}$ ,  $C_{SO_2} = 20 \div 1000 \text{ mg/g}^3$ ,  $Q_{PEPA} = 3,45 \text{ mmol/g}$ ).

It is recommended to use the condensation products of primary alkylamines with formaldehyde (with large molar masses than the bases), complex compounds of amines with 3d-metals (Ni(II) and Cu(II)), salts of amine with aminoacids (glycine) and polybasic acids (orthophosphoric acid ( $pK_{a1} = 2,12$ ) and citric acid ( $pK_{a1} = 3,13$ )) for manufacturing of IFCS of acid gases

The IFCS with indication of dynamic absorptive capacity “wearing” (IVKS-I) was developed.

**Keywords:** fibrous materials, chemisorption, sulphur dioxide, N-containing organic bases.

## REFERENCES

1. Ennan A.A. *Fiziko-himicheskie osnovy ulavlivanja, nejtralizacii i utilizacii svarochnyh ajerozolej*. Book of 1<sup>st</sup> International Science-Practical Conference “Protection of Environment, Health, and Safety in Welding” (Odessa, 11-13 September 2002), Odessa, Astroprint, 2002, pp. 10–37. (in Russian)
2. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Sorbcionno fil'trujushhie voloknistye ionity dlja individual'noj protivogazovoj zashhity (Obzor)*. Jenergotehnologii i resursoberezenie, 2004, no 5, pp. 43-54. (in Russian)
3. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Mehanizm sorbcii tetraftorida kremnija anionitami*. Ukrainian. Chem. J. 2007. vol. 73, no 9-10, pp. 76–84. (in Russian)
4. Ennan A.A.-A., Rogovin Z.A., Kats B.M., Tjuganova M.A., Lishevskaja M.O., Anikeev V.A., Chervjakov V.M., Gudimovich T.F., Blinder V.Je., Lazarev M.I. *Sposob izvlechenija chetyrehftoristogo kremnija iz abgazov*. Patent SU, no 330682, zajavl. 13.07.1970. (in Russian)
5. Ennan A.A.-A., Kats B.M., Lazarev M.Y., Lasovskaya O.N., Rogovin Z.A., Lishevskaja M.O., Stanchenko G.I., Morin B.P., Vorontsova N.A., Vyzhlova K.A., Kalekina Yu.A., Ivannikova V.M. *Filtering Material*. Patent SU, no 581973, publ. 30.11.1977. (in Russian)
6. Zverev M.P. *Fibroid chemosorbents*. Chemistry. Moscow. 1981, 191 p. (in Russian)
7. Polikarpov A.P., Shunkevich A.A., Grachek V.I., Medyak G.V. *FIBAN fibrous ion exchangers: Synthesis, modification, application*. Russ. J. Gen. Chem., 2017, vol. 87, no 6, pp.1418–1427. <https://doi.org/10.1134/s1070363217060457>

8. Ennan A.A. *Himicheskie aspekty teoreticheskikh osnov ulavlivanja florigorov. florigorov. Odessa, 1972, pp. 6–8. (in Russian)*
9. Ennan A.A.-A. *Koordinacionnye soedinenija chetyrehflorigorovogo kremnija i gidroflorigoridov azotsoderzhashchih osnovanij (sintez, svojstva, stroenie, nekotorye aspekty primenenija)*. Thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences, Odessa, 1975, 381 p. (in Russian)
10. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye sorbcionnoaktivnye voloknistye materialy*. Book of 1<sup>st</sup> International Science-Practical Conference “Protection of Environment, Health, and Safety in Welding” (Odessa, 11-13 September 2002), Odessa, Astroprint, 2002, pp. 422–431. (in Russian)
11. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye voloknistye hemosorbenty*. Jenergetehnologii i resursobezpechenie, 2011, no 1, pp. 50–56. (in Russian)
12. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Chemisorption of Sulfur (IV) Oxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 1. Hydrophilic Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 2, pp. 18–26. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956) (in Russian)
13. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E., *Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorption SO<sub>2</sub> Chemisorption by Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian)
14. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Fibrous Chemisorbents-Ampholyte Based on the Complex Compound of Nickel(II) Chloride and Monoethanolamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2016, vol. 21, no 1, pp. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515) (in Russian)
15. Ennan A.A.-A., Rogovin Z.A., Lishevskaja M.O., Baidenko V.I., Gaziev G.A., Ivanikova V.M., Kalekina Ju.A., Zdon V.A., Zalerov O.A., Dolgij Je.M., Zakharenko Ju.S. *Sposob poluchenija fil'rujushhego materiala dlja respiratorov*. Patent SU, no 3396373, zajavl. 12.02.1982. (in Russian)
16. Himicheskaja jenciklopedija. Vol. 1 Абл-Дар. Moscow, Sovetskaja jenciklopedija, 1988, pp 507. (in Russian)
17. Gelmboldt V.O., Gavrilova L.A., Ennan A.A. *Phases equilibrium in the system hexafluorosilicic acid – hexamethylenetetramine – H<sub>2</sub>O at 25 °C*. Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2005, no 2, pp. 42–49. (in Russian)
18. Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gel'mbol'dt V.O. *Features of interaction in the sulfur(IV) oxide-hexamethylenetetramine-water system: A first example of identification of the product with a sulfur-carbon bond*. Rus. J. Gen. Chem., 2011, vol. 81, no 3, pp. 620-621. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352>
19. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Chechetov M.O. *Compound for impregnation of filtering material*. Patent UA, no 43409, publ. 10.08.2009. (in Ukrainian)
20. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Material*. Patent UA, no 79641, publ. 25.04.2013. (in Ukrainian)
21. Bespamjatnov G.P., Krotov Ju.A. *Predel'no dopustimye koncentracii himicheskikh veshhestv v okruzhajushhej srede*. Leningrad, Himija, 1985, 528 p. (in Russian)
22. *Vrednye himicheskie veshhestva. Azotsoderzhashhie organicheskie soedinenija*. Pod red. B.A. Kurljanskogo i dr. Leningrad, Himija, 1992, 432 p. (in Russian)
23. Nielsen G.D., Vinggaard A.M. *Sensory Irritation and Pulmonary Irritation of C3-C7 n-Alkylamines: Mechanisms of Receptor Activation*. Pharmacol. Toxicol., 1988, vol. 63, no 4, pp. 293–304. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0773.1988.tb00957.x>
24. Gagnaire F., Azim S., Simon P., Cossec B., Bonnet P., De Ceaurriz J. *Sensory and Pulmonary Irritation of Aliphatic Amines in Mice: a Structure Activity Relationship Study*. J. Appl. Toxicol., 1993, vol. 13, no 2, pp. 129–135. <http://dx.doi.org/10.1002/jat.2550130210>
25. Sinks G.D., Carver T.A., Schultz T.W. *Structure-toxicity relationships for aminoalkanols: a comparison with alkanols and alkanamines*. SAR QSAR Environ. Res., 1998, vol. 9, no 3–4, pp. 217–228. <http://dx.doi.org/10.1080/10629369808039157>
26. Schultz T.W., Seward J.R. *Dimyristoyl Phosphatidylcholine/water Partitioning-dependent Modeling of Narcotic Toxicity to Tetrahymena pyriformis*. Quant. Struct.-Act. Relat., 2000, vol. 19, no 4, pp. 339–344. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3838\(200010\)19:4<339::aid-qsar339>3.0.co;2-e](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3838(200010)19:4<339::aid-qsar339>3.0.co;2-e)
27. *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures*. Ed. J.B. Sullivan, G.R. Krieger. Philadelphia, 2001, pp. 793–796.
28. Roy D.R., Parthasarathi R., Maiti B., Subramanian V., Chattaraj P.K. *Electrophilicity as a possible descriptor for toxicity prediction*. Bioorgan. Med. Chem., 2005, vol. 13, no 10, pp. 3405–3412. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2005.03.011>

29. Roy D.R., Sarkar U., Chattaraj P.K., Mitra A., Padmanabhan J., Parthasarathi R., Subramanian V., Van Damme S., Bultinck P. *Analyzing toxicity through electrophilicity*. Mol. Diversity. 2006, vol. 10, no 2, pp. 119–131. <http://dx.doi.org/10.1007/s11030-005-9009-x>
30. *Inhalation toxicology*. Ed. H. Salem, S.A. Katz., Boca Raton, Taylor & Francis Group, 2006, pp. 269–275.
31. McDonald J.D., Kracko D., Doyle-Eisele M., Garner C.E., Wegerski C., Senft A., Knipping E., Shaw S., Rohr A. *Carbon Capture and Sequestration: An Exploratory Inhalation Toxicity Assessment of Amine-Trapping Solvents and Their Degradation Products*. Environ. Sci. Technol., 2014, vol. 48, no 18, pp. 10821–10828. <http://dx.doi.org/10.1021/es5009505>
32. Hillebrand M., Pflugmacher S., Hahn A. *Toxicological risk assessment in CO<sub>2</sub> capture and storage technology*. Int. J. Greenhouse Gas Control., 2016, vol. 55, pp. 118–143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.10.014>
33. Garner P.J. Nunes C.P. *Ethylene Amines. Production and uses*. Rev. Port. Quím., 1973, vol. 15, pp. 158–165.
34. Roberge R.J., Kim J.-H., Benson S. *N95 Filtering Facepiece Respirator Dead-space Temperature and Humidity*. J. Occupational Environ. Hyg., 2012, vol. 9, no 3, pp. 166–171. <https://doi.org/10.1080/15459624.2012.660428>
35. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Shevtsova N.I., Koroleva L.V., Gelmboldt V.O. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 73387, publ. 25.09.2012. (in Ukrainian)
36. Khoma R.E., Shestaka A.A., Ennan A.A.-A., Gelmboldt V.O. *On the Structure of Interaction Products of Sulfur Dioxide with Ethanolamines in Aqueous Solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2011, vol. 16, no 5, pp. 105–113. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2011.5.38026> (in Russian)
37. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines*. Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 11, pp. 1667–1675. <http://dx.doi.org/10.1134/S107>
38. Khoma R.E. *Complex Formation of Sulfur(IV) Oxide with Ethylenediamine and Its Derivatives in Water*. Russ. J. Gen. Chem., 2015, vol. 85, no 4, pp. 802–809. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
39. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Mayans'kaya A.O. *Thermodynamics of Ethanolammonium Cations Dissociation in Aqueous Solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 1, pp. 6–19. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707) (in Russian)
40. Narkevich I.P., Pechkovskij V.V. *Utilizacija i likvidacija othodov v tehnologii neorganicheskikh veshhestv*. Moscow, Himija, 1984, 240 p.
41. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Mechanism of silicon tetrafluoride sorption by anionites. I. Role of water*: Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2005, no 6, pp. 64–68. (in Russian)
42. Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Golmboldt V.O. *Chemisorption of Sulfur (IV) Oxide by Aqueous Solutions of Ethanolamines Under Static Conditions*. Russ. J. Gen. Chem., 2016, vol. 86, no 8, pp. 1811–1818. <https://doi.org/10.1134/s107036321608006>
43. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 85878, publ. 10.12.2013. (in Ukrainian)
44. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Sorbition Filtering Material*. Patent UA, no 97535, publ. 25.03.2015. (in Ukrainian)
45. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Sorbition Filtering Material*. Patent UA, no 97536, publ. 25.03.2015. (in Ukrainian)
46. Kuznecova A.P. *Izvlachenie sernistykh soedinenij iz prirodnykh gazov azot-soderzhashhimi vodorastvorimymi polimerami*. Thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Krasnodar, 2006, 181 p. (in Russian)
47. Ishmijarov Je.R. *Reagenty dlja neftepromyslovoj himii nejtralizatory serovodoroda, ingibitory soleotlozhenija i baktericidy) na osnove poluacetalej formal'degida*. Abstract for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Ufa, 2016, 24 p. (in Russian)
48. Kumar S.S., Govindarao V.M.H., Chanda M. *Oxidation of Aqueous Sulphur Dioxide Catalysed by Poly-4-vinylpyridine-Cu(II) Complex. Part 2: Combined Homogeneous and Heterogeneous Phase Oxidation*. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1997, vol. 69, no 2, pp. 209–225. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199706\)69:2<209::AID-JCTB701>3.0.CO;2-B](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199706)69:2<209::AID-JCTB701>3.0.CO;2-B)
49. Yuan X.L., Zhang S.J., Lu X.M. *Hydroxyl Ammonium Ionic Liquids: Synthesis, Properties, and Solubility of SO<sub>2</sub>*. J. Chem. Eng. Data., 2007, vol. 52, no 2, pp. 596–599. <http://dx.doi.org/10.1021/je060479w>
50. Zhao Y., Zhang X., Zeng S., Zhou Q., Dong H., Tian X., Zhang S. *Density, Viscosity, and Performances of Carbon Dioxide Capture in 16 Absorbents of Amine + Ionic Liquid + H<sub>2</sub>O, Ionic Liquid + H<sub>2</sub>O, and Amine + H<sub>2</sub>O Systems*. J. Chem. Eng. Data., 2010, vol. 55, no 9, pp. 3513 – 3519. <http://dx.doi.org/10.1021/je100078w>
51. Bo W., Zhang J., Li H., Song X. *Studies on flue gas desulfurization using EDA/SiO<sub>2</sub>-phosphoric acid solution as an absorbent*. RSC Advances, 2015, vol. 5, no 126, pp. 104216–104222. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA17236E>
52. Zhou C., Deng X., Pan Z. *Simultaneous removing SO<sub>2</sub> and NO by a new system containing cobalt complex*. J. Environ. Sci., 2006, vol.18, no 3, pp. 576–571.

53. Chen M., Zhou J., Zhang Y., Wang X., Shi Z., Wang X. *Fe(III) EDTA and Fe(II) EDTA-NO reduction by a sulfate reducing bacterium in NO and SO<sub>2</sub> scrubbing liquor*. World J. Microbiol. Biotechnol., 2015, vol. 31, no 3, pp. 527–534. <http://dx.doi.org/10.1007/s11274-015-1813-6>
54. Baker M.V., Brown D.H., Skelton B.W., White A.H. *Chromium complexes of hydroxyl-functionalised 1,3,5-triazacyclohexanes*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, no 9, pp. 1483–1490. <http://dx.doi.org/10.1039/a900122k>
55. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 94661, publ. 25.11.2014. (in Ukrainian)
56. Khoma R.E. *Ethanolamines and amines “onium” sulphites hydrolysis stability*. Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2011, no 4b, pp. 253–255 (in Russian)
57. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A., Rakipov I.M. *Synthesis and structure of N-(hydroxyethyl)ethylenediammonium sulfite monohydrate*. Russ. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no 6, pp. 541–544. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023614060096>
58. Khoma R.E., Osadchiy L.T., Dlubovskiy R.M. *Aminomethanesulphonic Acids and its N-derivatives are Components of N. Goods Buffers*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 3, pp. 66–75. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005) (in Russian)
59. Khoma R., Ennan A., Godovan V., Antonenko P., Grydina T., Fedchuk A., Lozitsky V. *Toxicity and Antiviral Action of the Aminomethanesulphonic Acid and its N-Alkylated Derivatives*. Abstract of XXIX International Conference on Antiviral Research – 2016. La Jolla, CA, USA. 17-21 April 2016. P. 78.
60. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for the Filter Material Impregnation*. Patent UA, no 96010, publ. 12.01.2015 (in Ukrainian)
61. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (in Ukrainian)
62. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Galak A.V., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 115533, publ. 25.04.2017 (in Ukrainian)
63. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Galak A.V., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 115534, publ. 25.04.2017 (in Ukrainian)
64. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Galak A.V., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. Patent Appl. UA, no u201707156, filling 07.07.2017. (in Ukrainian)
65. *National Report on the State of Environment in Ukraine in 2011*. Kiev, Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine, LAT & K, 2012, 258 p.
66. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Abramova N.N., Dlubovskiy R.M., Gusel'nikova N.O. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 107184, publ. 23.11.2015 (in Ukrainian)
67. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Berezovska T.I. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 85923, publ. 10.12.2013 (in Ukrainian)
68. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 94660, publ. 25.11.2014 (in Ukrainian)
69. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 100331, publ. 27.07.2015. (in Ukrainian)
70. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 100677, publ. 10.08.2015. (in Ukrainian)
71. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Berezovska T.I. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 112848, publ. 10.11.2016. (in Ukrainian)
72. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 119094, publ. 11.09.2017. (in Ukrainian)
73. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 119763, publ. 10.10.2017. (in Ukrainian)
74. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Selivestrov O.A. *Netkanij sorbcijno-fil' trujuchij voloknistij amfolit z indikacieju “sprac” ovuvannja” dinamicnoi poglinal'noi emkosti*. Patent UA, no 109661, publ. 25.08.2016. (in Ukrainian)
75. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Respirator vid kisljiv gaziv z indikacieju spracjuvannja protigazovogo fil' tra*. Patent UA, no 107042, publ. 25.05.2016. (in Ukrainian)
76. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Galak A.V. *Respirator dlja poglinannja kisljiv ta osnovnih gaziv*. Patent UA, no 104598, publ. 25.05.2016. (in Ukrainian)
77. Ennan A.A., Abramova N.N., Khoma R.E. *Katalog vigotovljaemih zasobiv individual'nogo zahistu*. Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of MES of Ukraine and NAS of Ukraine. Ed. by A.A. Ennan. Odesa, 2017, 52 p. (in Ukrainian)