

УДК 543.27:53.089.6

А. В. Сахаров

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки Украины
и Национальной академии наук Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина

**ДИНАМИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ
ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ СОРБЦИОННО-ФИЛЬТРУЮЩИХ
МАТЕРИАЛОВ РЕСПИРАТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Представлены результаты разработки динамической установки для определения времени защитного действия сорбционно-фильтрующих материалов респираторного назначения.

Ключевые слова: динамическая установка, диффузионные ампулы, сорбционно-фильтрующий материал, фтороводород, противогазовый элемент, респиратор, аспиратор.

Интенсификация деятельности человека (прежде всего в добывающей и перерабатывающей промышленности, энергетике и транспорте) породила множество проблем, связанных с загрязнением как производственной, так и окружающей среды, наносящих серьезный вред, в частности, органам дыхания человека [1]. В условиях, когда инженерно-технические и санитарно-гигиенические мероприятия малоэффективны, конечной мерой профилактики профзаболеваний является применение работниками средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) — противогазов и газопылезащитных респираторов [2, 3].

В этой связи очевидна актуальность разработки доступных, дешевых сорбционно-фильтрующих материалов (СФМ) широкого спектра с заданными свойствами с учетом как физико-химических свойств выделяющихся газообразных токсических соединений, так и санитарно-гигиенических требований к условиям безопасности при изготовлении и эксплуатации СФМ в составе СИЗОД [4–6].

Обычно, время защитного действия СИЗОД определяют с использованием респиратора (противогаза), надетого на муляж головы человека и специальной динамической установки, позволяющей приготавливать газоздушную смесь (ГВС), содержащую контрольное токсическое вещество (КТВ), с объемным расходом до 30 дм³/мин [7,8].

Однако в реальных условиях при выполнении работ различной степени тяжести человек потребляет от 30 до 120 дм³/мин воздуха [9]. Приготовление в лабораторных условиях такого объема ГВС является сложной технологической задачей.

В то же время, принимая во внимание известную равномерность сорбционных свойств СФМ (используемых, в частности, для изготовления противогазовых элементов (ПГЭ) легких респираторов) для их испытаний

в лабораторных условиях достаточно использовать образцы меньшей (по сравнению с ПГЭ) площади, но с сохранением требуемой линейной скорости ГВС через слой испытуемого СФМ. При этом существенно уменьшаются объемный расход ГВС с КТВ, габариты и масса динамической установки.

В настоящей статье представлены результаты разработки экспериментальной динамической установки (далее ЭДУ), предназначенной для использования в качестве рабочего средства при определении времени защитного действия СФМ респираторного назначения.

Принцип действия ЭДУ основан на том, что приготовленную стабильную ГВС, содержащую КТВ, пропускают через аллонж с испытуемым СФМ и определяют время, через которое КТВ обнаруживается средствами индикации за слоем СФМ, что свидетельствует о наступлении «проскока».

Блок-схема ЭДУ приведена на рис. 1 где:

I — блок подготовки газа-разбавителя, предназначен для подачи потока очищенного от посторонних примесей и осушенного воздуха в блок генератора ГВС. Состоит из безмасляного компрессора, ресивера, снабженного регулятором давления, системы фильтр-поглотительных устройств для очистки воздуха от пыли, паров воды, примесей основных и кислых газов;

II — генератор ГВС;

III — блок пробоотбора, состоящий из аллонжа (насадки) 22 для закрепления испытуемого образца СФМ, электрических пневмоклапанов 18, 20, 21, 23 для переключения воздушных потоков ГВС поступающих либо на анализ приготовленной смеси, либо на аллонж с испытуемым СФМ, средств контроля концентрации КТВ в ГВС и дифманометра 25 для определения сопротивления испытуемого образца постоянному потоку ГВС. Встроенный аспиратор служит для отбора заданного объема ГВС с заданным значением расхода при определении концентрации КТВ и времени защитного действия СФМ; представляет собой самостоятельный узел, содержащий побудитель и измеритель расхода, задатчики объема и расхода ГВС, устройств поддержания заданного расхода, обработки сигналов, полученных от измерителя расхода, отображения информации о протекании процесса пробоотбора. Расходы фиксированные, выбираются трехкнопочным переключателем с зависимой фиксацией.

Конструкция ЭДУ предусматривает, что поток КТВ при приготовлении ГВС заданной концентрации, можно получать либо с использованием источников микропотока газа (диффузионных ампул), помещенных в диффузионную камеру 10, либо непосредственно от баллона с КТВ путем его дозирования в поток газа-разбавителя.

При использовании диффузионных ампул концентрация КТВ в ГВС может варьироваться с помощью изменения температуры и (или) количества ампул (до пяти), одновременно помещаемых в термостатируемую диффузионную камеру.

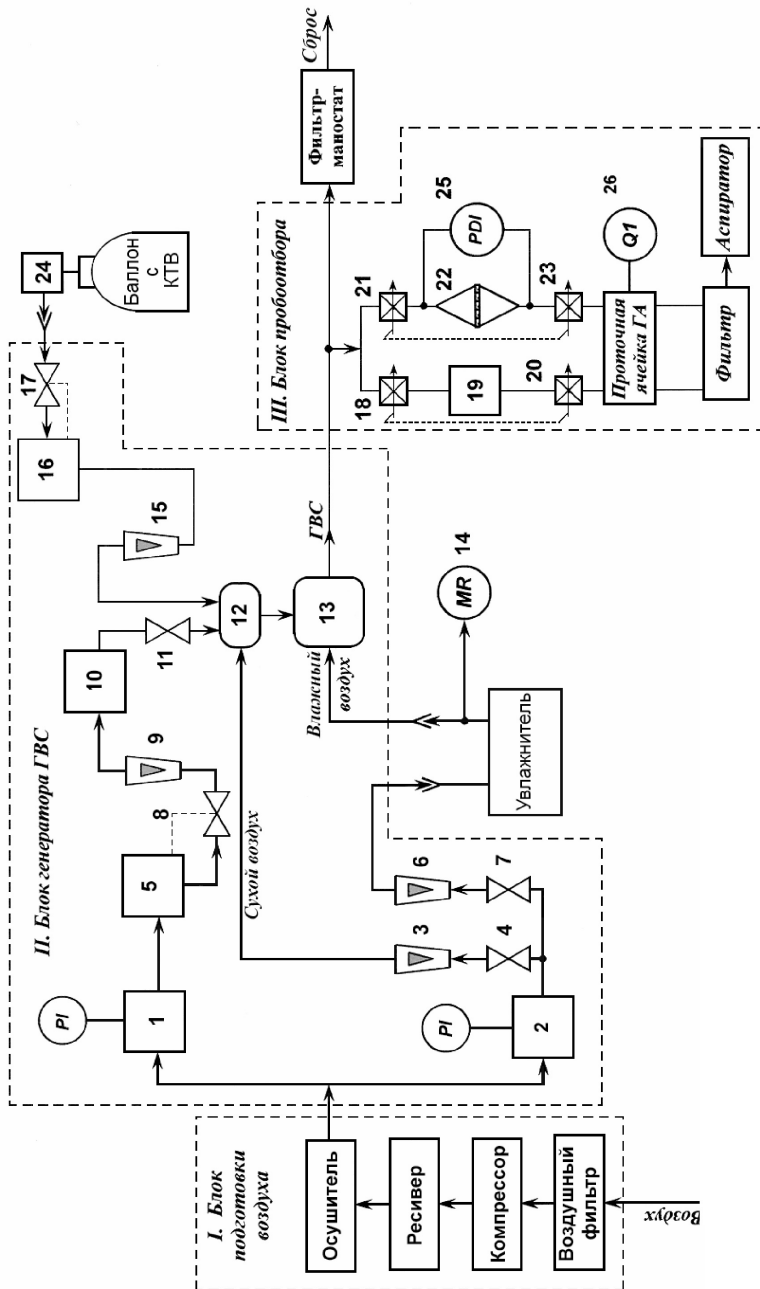


Рис. 1 — Блок-схема динамической установки для определения времени защитного действия СФМ:

1, 2 — регулятор давления; 4, 7, 8, 11, 17 — вентиль; 3, 6, 9, 15 — ротаметр;

5, 16 — стабилизатор расхода; 10 — диффузионная камера; 12, 13 — смеситель; 14 — психрометр;

18, 20, 21, 23 — пневмоклапан электрический; 19 — поглотители;

22 — аллонж с испытуемым СФМ; 24 — редуктор с запорным вентилем, 25 — дифманометр; 26 — газоанализатор

Концентрация КТВ в ГВС контролируется непрерывно с помощью соответствующего газоанализатора 26 с проточной ячейкой или периодическим отбором проб ГВС в поглотители 19 для дальнейшего химического анализа. Переключение воздушных потоков ГВС («Анализ ГВС» — «Испытания СФМ») осуществляется синхронно с помощью электрических пневмоклапанов 18, 20 и 21, 23.

Увлажнительное устройство представляет собой емкость, заполненную увлажненным силикагелем (или раствором серной кислоты определенной концентрации) и предназначено для дозирования водяных паров в поток газа-разбавителя; измерение влажности подготовленного газа-разбавителя, поступающего в «Смеситель 2» осуществляется с помощью цифрового измерителя влажности.

Фильтры на выходе установки и в блоке пробоотбора служат для улавливания КТВ из ГВС, поступающей на сброс и аспиратор.

Работает ЭДУ следующим образом.

Полученный в диффузионной камере 10 поток «единичной» концентрации КТВ через перекрывающий клапан 11 последовательно поступает в смесители 12 и 13, в которые через клапаны 4 и 7, ротаметры 3, 6 и, при необходимости, внешний увлажнитель также подается газ-разбавитель. Смешиваемые потоки КТВ и газа-разбавителя подаются в смесители через соответствующие штуцеры по касательной, чтобы возникающая в смесителях турбулентность способствовала лучшему перемешиванию газовых потоков и быстрейшему установлению равновесия.

Приготовленная ГВС поступает в блок пробоотбора, откуда необходимое ее количество с помощью встроенного аспиратора подается либо в проточную ячейку газоанализатора 26 (для химического анализа — в поглотители 19), либо на аллонж 22 с испытуемым СФМ. Необходимые соотношения потоков увлажненного воздуха, газа-разбавителя и «единичной» концентрации КТВ устанавливаются регулирующими клапанами 4, 7, 8 и контролируются с помощью ротаметров 3, 6, 9. Длина трубопровода от смесителя 13 к блоку пробоотбора выбрана такой, чтобы газовый поток вновь стал ламинарным.

Избыток ГВС очищается, пройдя через фильтр-маностат, и сбрасывается в атмосферу.

В случае использования баллона, поток КТВ поступает в смеситель 12 через редуктор давления 24, стабилизатор расхода 16 с регулирующим клапаном 17; значение установленного расхода измеряется с помощью ротаметра 15.

В качестве примера приведем результаты функциональных испытаний ЭДУ с использованием ГВС, содержащих газообразный фтороводород, сложность получения стабильных концентраций которого обусловлена его высокой агрессивностью, способностью к ассоциации и «налипанию» на внутренних поверхностях трубопровода, деталей установки; последнее серьезным образом сказывается на времени установления динамического равновесия в ГВС.

Метод определения массовой концентрации (МК) фтороводорода в ГВС основан на его поглощении из ГВС сорбционно-буферным раствором, со-

державшим гексаметилентетрамин (ГМТА) (3 % масс.) и нитрат натрия (8 % масс.) с последующим определением концентрации фторид-ионов с помощью фторид-селективного электрода (ФСЭ), присоединенного к стандартному иономеру типа рХ-150. Буферная система на основе ГМТА служит для увеличения сорбционной емкости и поддержания необходимого значения рН поглотительного раствора (8,0–8,6); нитрат натрия — для создания постоянной ионной силы.

Процессу измерения МК фтороводорода в ГВС предшествует процесс градуировки иономера с использованием градуировочных растворов с МК $F^- = (0,0019 \pm 0,19)$ г/дм³, которые готовили путем разбавления исходного раствора дважды перекристаллизованного фторида натрия, содержащего 1,9 г/дм³ фторид-иона и последующим добавлением в полученные растворы необходимых количеств ГМТА и NaNO₃.

Отбор проб ГВС, содержащих фтороводород, производили аспирационным методом в два последовательно соединенных поглотителя Рыхтера, заполненных поглотительным раствором, в качестве которого использовали градуировочный раствор с МК фторид-ионов 0,0019 г/дм³; расход ГВС составлял $(2 \pm 0,05)$ дм³/мин, время отбора проб, в зависимости от концентрации фтороводорода в ГВС, составляло 5–20 мин.

Содержимое поглотителя количественно переносили в тefлоновый стаканчик для измерения, куда также помещали ФСЭ и хлоридсеребряный электрод сравнения; пробу анализировали при $t = (25 \pm 0,1)$ °С.

МК фтороводорода в ГВС (C_{HF} , мг/м³) вычисляли по формуле:

$$C_{HF} = V_p \cdot (C_k - C_n) \cdot M / V_{звс},$$

где V_p — объем поглотительного раствора, см³; C_n и C_k — соответственно начальная и конечная концентрации фтороводорода в поглотительном растворе, моль/дм³; M — молярная масса фтороводорода, мг/моль.

В ходе функциональных испытаний определялись следующие метрологические характеристики: диапазон генерируемой концентрации ПГС, время выхода ЭДУ на стабильный режим работы, нестабильность генерируемых концентраций за 8 ч работы, время выхода ЭДУ на режим генерирования стабильной концентрации ПГС при переходе от одной концентрации к другой; также получены данные о стабильности работы диффузионных ампул.

Статистическую обработку результатов измерений проводили, как рекомендовано [10].

Результаты функциональных испытаний генератора представлены на рис. 2–4 и в табл. 1–3.

Как следует из приведенных на рис. 2 данных, время выхода установки на режим стабильной концентрации для всех диффузионных ампул не превышает трех часов, что соответствует техническим характеристикам ЭДУ.

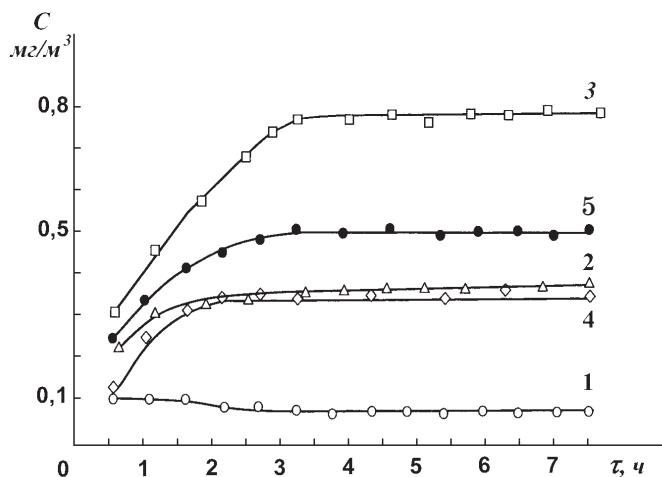


Рис. 2. Динамика выхода ЭДУ на стационарный режим работы (1÷5 — ампулы № 1÷5, соответственно)

Отметим, что предварительное обдувание ампулы потоком теплого воздуха (до помещения ее в диффузионную камеру) в течение 30–60 с существенно сокращает время выхода генератора на стационарный режим (кривая 1 на рис. 2).

Поскольку работа установки имеет периодический характер, связанный с помещением (извлечением) диффузионных ампул в диффузионную камеру, представлялось необходимым исследовать стабильность генерируемой ампулами концентрации при одинаковых заданных условиях (температура, расход). Результаты этого исследования представлены на рис. 3 и табл. 1.

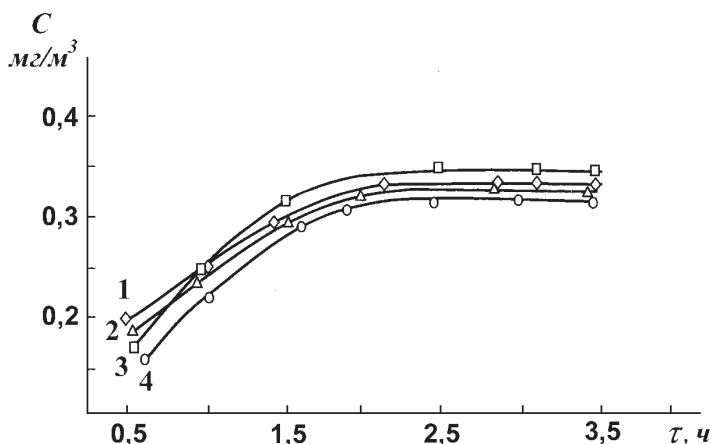


Рис. 3. Стабильность выхода ЭДУ на заданную концентрацию фтороводорода в ПГС (1 — 5.05.10; 2 — 19.05.10; 3 — 10.06.10; 4 — 17.07.10)

Нестабильность получаемых концентраций в ГВС не превысила — 5 %. Т. к. систематическая составляющая погрешности установки температуры не превышает 1 К, (нормируемая характеристика термостата диффузионной камеры) очевидно, основной вклад в величину нестабильности вносит погрешность ротаметров (4 %).

Таблица 1

Определение нестабильности концентрации HF в ГВС (ампула № 4)

№ п/п	C_i , мг/м ³ *	$\Delta C_i \cdot 10^{-2}$	$(\Delta C_i)^2 \cdot 10^{-4}$	Примечание
1	0,316	0,55	0,30	* — средняя установившаяся концентрация в HF в ГВС за 8 ч $\delta_c = \frac{ C_{\max} - C_{\min} }{\bar{C}} \cdot 100 \% = 4,8$
2	0,317	0,40	0,16	
3	0,331	1,00	1,00	
4	0,326	0,50	0,25	
5	0,316	0,55	0,30	
	$\bar{C} = 0,321$			

Диапазон генерируемой концентрации фтороводорода в ГВС составил от 0,1 до 10 мг/м³ (рис. 4).

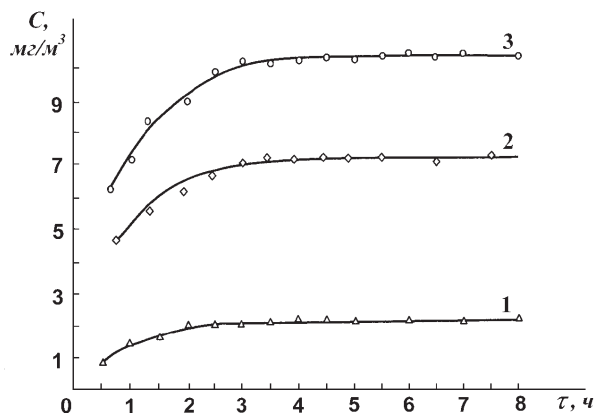


Рис. 4. Концентрация фтороводорода в ГВС при температурах диффузионной камере 30, 40 и 50 °С, соответственно; количество ампул — 1÷5

В табл. 2 приведены результаты определения времени перехода от одной концентрации фтороводорода в ГВС к другой. Как было отмечено выше, в ЭДУ нужная концентрация КТВ в ПГС приготавливается последовательным разбавлением в смесителях 12, 13 (рис. 1) потока полученной в диффузионной камере 10, т.н. «единичной» концентрации КТВ. Это позволяет существенно сократить время перехода от одной концентрации к другой. Напомним, что при изменении температуры в диффузионной камере новое динамическое равновесие устанавливается в течение 3 ч (рис. 2).

Таблица 2

Определение времени перехода от одной концентрации НФ в ГВС к другой

№№ п/п	C_i , мг/м ³	$\Delta C_i \cdot 10^{-2}$	$(\Delta C_i)^2 \cdot 10^{-3}$	Примечание
1	9,57	9,8	9,6	Температура диффузионной камеры — 60 °С; Количество ампул — 5; $S_{\bar{c}} = \sqrt{\sum (c_i - \bar{c})^2 / n(n-1)} = 3,4 \cdot 10^{-2}$ $S_0 = (S_{\bar{c}} / \bar{c}) \cdot 100\% = 0,36$
2	9,42	5,2	2,7	
3	9,47	0,0	0,0	
4	9,52	4,8	2,3	
5	9,38	9,2	8,5	
	$\bar{c} = 9,47$			
Продувка воздухом 30 мин				
6	4,86	12,0	14,40	$S_{\bar{c}} = \sqrt{\sum (c_i - \bar{c})^2 / n(n-1)} = 3,34 \cdot 10^{-2}$
7	4,68	6,0	3,60	
8	4,77	3,0	0,90	
9	4,71	3,0	0,90	
10	4,69	5,0	2,50	
	$\bar{c} = 4,74$			
Продувка воздухом 60 мин				
11	1,18			Температура диффузионной камеры — 30 °С; $S_{\bar{c}} = \sqrt{\sum (c_i - \bar{c})^2 / n(n-1)} = 1,07 \cdot 10^{-2}$ $S_0 = (S_{\bar{c}} / \bar{c}) \cdot 100\% = 0,67$ При расчете во внимание принимались последние 6 результатов
12	1,62	2,8	0,78	
13	1,55	4,2	1,76	
14	1,58	1,2	0,14	
15	1,61	1,8	0,32	
16	1,60	0,8	0,06	
17	1,61	1,8	0,32	
	$\bar{c} = 1,59$			

В табл. 3 приведены результаты проверки обеспечения заданного значения расхода ГВС, отбираемого с помощью встроенного аспирационного устройства; максимальное значение относительной погрешности расхода ГВС (отбираемого с помощью встроенного аспирационного устройства) от заданного значения, не превышает $\pm 2\%$.

Таблица 3

Проверка обеспечения заданного значения расхода ГВС, отбираемого с помощью встроенного аспирационного устройства

Значение расхода по каналам, дм ³ /мин						Примечание
$Q_i^{1,5}$	$\Delta Q_i^{1,5}$	$Q_i^{3,0}$	$\Delta Q_i^{3,0}$	$Q_i^{6,0}$	$\Delta Q_i^{6,0}$	
1,47	2,00	2,96	1,33	5,98	0,33	<p>Средства измерения: Счетчик газовый барабанный ГСБ-400 ТУ 25-04-2261-75; Секундомер СОСпр-ва-1, ГОСТ 5072-79.</p> <p>Q_i — расход воздуха, рассчитанный по формуле: $Q_i = V_i / \tau_i$ где τ_i — длительность отбора пробы; V_i — объем отобранного воздуха, приведенный к н.у.;</p> <p>$\bar{Q} = \frac{\sum V_i}{\sum \tau_i}$, — среднее значение расхода воздуха за время испытания, дм³/мин.</p> <p>$\Delta Q = \frac{ Q_{\max} - \bar{Q} }{\bar{Q}} \cdot 100\%$, где Q_{\max} и \bar{Q} — соответственно максимальное из числа Q_i (приведенных к н.у.) и заданное значения расхода ГВС; ΔQ — максимальная относительная погрешность измерения расхода ГВС</p>
1,49	0,67	2,96	1,33	5,97	0,50	
1,49	0,67	2,96	1,33	5,94	1,00	
1,52	1,33	2,95	1,67	5,95	0,83	
1,53	2,00	2,95	1,67	5,90	1,67	
1,52	1,33	2,96	1,33	5,92	1,33	
1,52	1,33	2,96	1,33	5,94	1,00	
1,49	0,67	2,95	1,67	6,02	0,33	
1,47	2,00	2,95	1,67	6,07	1,17	
1,49	0,67	2,94	2,00	6,02	0,33	
1,49	0,67	2,95	1,67	5,99	0,17	
1,48	1,33	2,95	1,67	5,99	0,17	

Литература

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., Шнейдер В. Г., Басманов П. И. К истории создания и эволюция конструкции респиратора «Снежок» // Четвертые Петряновские чтения (г. Москва, 16-19 июня 2003 г.) : Тез. докл. — М., 2003. — С. 43-45.
3. Результаты разработки и номенклатура выпускаемых средств индивидуальной защиты органов дыхания / Абрамова Н. Н., Асаулова Т. А., Байденко В. И., Ракитская Т. Л., Эннан А. А. // Чрезвычайные ситуации : предупреждение и ликвидация : Сб. докл. V Междунар. науч.-практ. конф. — Минск, 2009. — Т. 2. — С. 111-118.

4. Шункевич А. А., Сергеев Г. И., Елинсон И. С. Волокнистые иониты в защите воздушной среды // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. — 1990. — Т. 35, № 1. — С. 64–72.
5. Волокнистые иониты [Электронный ресурс] : база данных. — Режим доступа : http://ifoch.bas-net.by/fiban_rus1.htm, свободный. — Загл. с домашней страницы Интернета.
6. Эннан А. А., Байденко В. И., Захаренко Ю. С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2011. — № 1. — С. 50–56.
7. ГОСТ 12.4.159–90. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Методы определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по газообразным вредным веществам.
8. ДСТУ EN 405:2003. Засоби індивідуального захисту органів дихання. Півмаски фільтрувальні з клапанами для захисту від газів або газів і аерозолів. Вимоги, випробовування, маркування.
9. ГОСТ 12.1.005–88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
10. ДСТУ 8.207–2008. Обработка результатов измерений.

А. В. Сахаров

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
Міністерства освіти і науки України і Національної академії наук України,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна

ДИНАМІЧНА УСТАНОВКА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСУ ЗАХИСНОЇ ДІЇ СОРБЦІЙНО-ФІЛЬТРУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Резюме

Представлені результати розробки динамічної установки для визначення часу захисної дії сорбційно-фільтруючих матеріалів респіраторного призначення.

Ключові слова: динамічна установка, дифузійні ампули, сорбційно-фільтруючий матеріал, фтороводень, протигазовий елемент, респіратор, аспіратор.

A. V. Sakharov

Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection of Ministry of Education and National Academy of Sciences of Ukraine,
Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65082, Ukraine

DYNAMIC UNIT FOR DETERMINATION OF TIME OF PROTECTIVE ACTION OF SORPTION-FILTERING MATERIAL FOR RESPIRATORY PROTECTION

Summary

The results of development of dynamic unit for determination of time of protective action of sorption-filtering materials for respiratory protection were shown.

Key words: dynamic unit, diffusion ampoules, sorption-filtering material, fluorine hydrogen, gas-mask element, respirator, aspirator.