

Rade Biočanin,
potpukovnik
Mr Dragan Nikolić,
kapetan I klase

SORPCIONI PROCESI U CEDILU ZAŠTITNE MASKE

Rezime:

Zaštita organa za disanje od prevashodnog je značaja u uslovima upotrebe NHB oružja i N i H nezgoda u miru. Odlučujuću ulogu kod zaštitnih maski i respiratora imaju sorpcioni procesi (adsorpcioni i absorpcioni) u zaštitnom cedilu čiji je mehanizam delovanja opisan u ovom radu.

Adsorbovana voda na aktivnom uglju pozitivno utiče na sorpciju jedinjenja koja su podložna hidrolizi (fozgen). Međutim, prevelika količina adsorbovane vode negativno utiče na sorpciju zbog zauzimanja većeg dela sorpcionog prostora, što je slučaj pri korišćenju zaštitne maske u uslovima visoke vlažnosti vazduha i magle.

Ključne reči: aerosol, aktivni uglj, aerodinamički otpor, dinamička adsorpcija, katalitički dodatak, sorpcioni kapacitet, hemisorpcija.

SORPTION PROCESSES IN THE FILTERING PROTECTIVE MASK REGENERATION CARTRIDGE

Summary:

Protection of respiratory organs is of paramount importance both in the NBC battlefield and in N & C accidents in the time of peace. The decisive role in the filtering protecting masks and respirators is played by sorption (adsorption and absorption) processes in the regenerating cartridge. The mechanism of their functions is described in this article.

The water adsorbed on the active carbon positively affects the sorption of compounds that can be hydrolized (phosgene). An excessive quantity of the adsorbed water, however, has a negative impact to the sorption, because it fills a major part of the sorption space, which is the case when the protective mask is used in an environment of highly humid air or when the fog is present.

Key words: aerosol, active carbon, aerodynamic resistance, dynamic adsorption, catalytic additive, sorption capacity, chemical sorption.

Uvod

Sigurnost zaštite od nuklearnih, hemijskih i bioloških uticaja osnovni je uslov koji treba da ispuni zaštitna maska. Ona se ostvaruje filtracijom aerosola, adsorpcijom para i gasova, i pravilnim korišćenjem u različitim uslovima i sredinama.

Eksploatacione karakteristike zaštitne maske treba da zadovolje sledeće

zahteve: mogućnost pravilnog izbora i nošenja, mogućnost brzog postavljanja u zaštitni položaj, sigurna i dugotrajna upotreba, korišćenje bez štetnih uticaja na zdravlje ljudi (disanje, vid, sluh, krvotok, izgovor, pritisak na glavu, izolacija glave od spoljašnjeg uticaja, i sl.).

Pri udisanju i izdisanju pri korišćenju zaštitne maske javlja se aerodi-

namički otpor. Pri udisanju otpor pružaju ulazni otvor, aerosolni filter, aktivno punjenje cedila, delovi za spajanje, ventil za udisanje i obrazina, a pri izdisanju obrazina i podsklop ventila za izdisanje. Otpor predstavlja razliku pritiska spoljašnjeg vazduha i pritiska unutar obrazine. On je uvek veći pri udisanju, što zavisi od kapaciteta pluća, psihofizičkog naprezanja, čistoće vazduha, prisustva aerosola na protivaerosolnom filteru cedila, i sl.

Zaštitna moć cedila zaštitne maske zasniva se na principu *adsorpcije* para i gasova visokotoksičnih jedinjenja iz vazduha, tj. na dinamičkoj adsorpciji i filtraciji aerosola na protivaerosolnom filteru.

Dinamički principi adsorpcije

Za zaštitu organa za disanje mogu se koristiti zaštitne maske, polumaske i respiratori, čija se zaštitna moć zasniva na principu adsorpcije para (gasova) i filtraciji aerosola. Adsorpcija para (gasova) odvija se na aktivnom uglju, a filtracija aerosola na filteru izrađenom od staklenih vlakana.

Aktivni ugalj u cedilu zaštitne maske predstavlja punjenje koje može biti stalnog ili promenljivog preseka. Vazдушna struja kroz punjenje stalnog preseka kreće se paralelno sa osom cedila, dok kroz punjenje promenljivog preseka prolazi upravno u odnosu na osu. Pojava para (gasova) iza punjenja cedila predstavlja njegov proboj. Posle proboja cedila koncentracija para (gasova) iza punjenja neprekidno će da raste i može dostići početnu vrednost. Masa para (gasova), koja se adsorbuje u punjenju cedila do momenta proboja, predstavlja sorpcioni kapacitet punjenja, koji je različit za različite vrste toksičnih materija. Do momenta proboja cedila pare (gasovi) adsorbuju se na aktivnom uglju, a aerosoli zadržavaju na PA-filteru, tako da čist vazduh dolazi ispod obrazine zaštitne maske i disajnih organa.

Nakon nastanka proboja cedila zaštitne maske ono postaje neupotrebljivo, mada njegova sorpciona moć nije potpuno iskorišćena, odnosno, deo sorbenta u cedilu mogao bi se koristiti i za adsorpciju para (gasova). Deo neiskorišćenog sorbenta označava se kao mrtav sloj (h), a analogno njemu javlja se gubitak vremena zaštitnog dejstva (τ).

Matematički model za proračun vremena zaštite idealnog cedila može se predstaviti izrazom:

$$T = k \cdot L$$

gde je:

T — vreme zaštitnog delovanja,

k — koeficijent zaštitnog delovanja,

L — dužina cedila.

Međutim, pošto se u realnim uslovima javlja gubitak vremena zaštitnog delovanja, odnosno mrtav sloj sorbenta, realna zaštitna moć cedila iznosiće:

$$T = k \cdot (L - h)$$

$$T = k \cdot (L - \tau)$$

gde je:

h — mrtvi sloj,

τ — gubitak vremena zaštite (odgovara visini mrtvog sloja).

Karakteristike aktivnog uglja

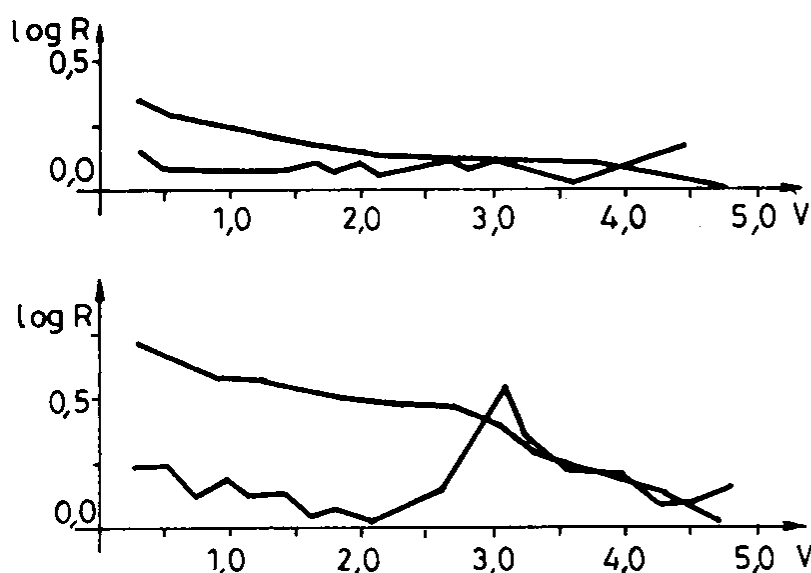
Punjenje cedila zaštitne maske (aktivni ugalj) spada u grupu materija koja poseduje visoko razvijenu poroznost. Ugljeni kristali aktivnog uglja sastoje se od šestočlanih ugljeničnih prstenova različite površine. Odlikuju se velikom unutrašnjom površinom koja iznosi 1100 do 1300 m²/g. Ukupna unutrašnja površina i struktura pora od primarnog su značaja za ponašanje aktivnog uglja u funkciji sorpcionog procesa, tj. zaštite disajnih organa u uslovima radioaktivne, hemijske i biološke kontaminacije.

Atomi ugljenika međusobno su povezani kovalentnim vezama u ravni na rastojanjima od $0,344$ do $0,365 \cdot 10^{-9}$ m.

Aktivni ugalj odlikuje se poludisperznom strukturom i polimodalnom raspodelom veličine zapremine pora, čija karakteristika raspodele može imati nekoliko maksimuma. Kristali aktivnog uglja (atomi ugljenika u ravni) međusobno se razlikuju po veličini i nisu pravilno raspoređeni, zbog čega je površina vrlo heterogena.

Vrste i raspodela pora aktivnog uglja

Kristali aktivnog uglja cilindričnog su oblika i dimenzija $H=9 \cdot 10^{-10}$ m, $R=2,3 \cdot 10^{-10}$ m. Deo prostora između kristala pristupačan je molekulama para ili gasova toksične materije.



Sl. 1 — Diferencijalne krive raspodele pora po prečniku za kokosov i drveni ugalj

Kod obe krive (slika 1) raspodela para aktivnog uglja izražena je u efektivnim radijusima. Na koordinatnim osama prikazani su prečnik (R) i zapremina para V.

U zavisnosti od veličine i uloge u adsorpcionim procesima, pore aktivnog uglja dele se na tri osnovne vrste i to:

- makropore,
- prelazne pore,

— mikropore (u njima se odvija proces fizičke adsorpcije).

Makropore karakteriše veliki radijus, tako da u njima praktično ne nastaje kapilarna kondenzacija ni pri jediničnom parcijalnom pritisku para adsorptiva. Površina ovih pora u adsorpcionom pogledu jednaka je površini neporoznih ugljeničnih adsorbenata čije su površine, u hemijskom pogledu, slične aktivnom uglju. Adsorpcija na površini makropora nema praktičnog značaja, s obzirom na njihovu vrlo malu specifičnu površinu. U sorpcionom smislu ove pore vrše ulogu transportnih kanala po kojima se molekuli sorptiva kreću ka dubini zrna sorbenta. Sem toga, makropore su predviđene za smeštaj hemisorpcionih i katalitičkih dodataka, koji treba da pospeše proces sorpcije.

Prelazne pore znatno su finije od makropora. Pod uticajem kapilarne kondenzacije ispunjavaju se parama adsorptiva, čiji su molekuli srednjih dimenzija. Pri pritiscima (koncentracijama) nižim od onih koji omogućavaju kapilarnu kondenzaciju, na površini prelaznih pora obavlja se adsorpcija u monomolekulskom sloju. Površina prelaznih pora (kao i makropora) po adsorpcionom učinku ravna je površini ugljeničnih adsorbenata jednake površine. I prelazne pore služe kao transportne arterije po kojima molekule para ili gasova iz vazduha zapljuskuju porozna zrna aktivnog uglja i ulaze u mikropore. Prelazne pore mogu da imaju značajnu ulogu pri adsorpciji isparljivih jedinjenja u oblasti visokih koncentracija toksičnih materija.

Mikropore su najfinije pore radijusa od 15 do $15 \cdot 10^{-10}$ m. Veličina ovih pora odgovara veličini adsorbujućih molekula, tako da imaju odlučujuću ulogu u fizičkoj adsorpciji toksičnih para ili gasova na aktivnom uglju. Energija adsorpcije u mikroporama, u odnosu na makro i prelazne pore, znatno je veća. U saglasnosti sa vremenskim postavkama (proizilaze iz teorije o zapreminskom ispunjavanju mikropora), čitava zapremina mikropora deluje kao

adsorpciono polje. Zapremina mikropora aktivnih ugljeva iznosi 0,20 do 0,60 cm³/g, a specifična površina 500 do 2500 m²/g. Aktivni ugljevi se proizvode u različitim granulacijama.

Adsorpcioni procesi na aktivnom uglju

Pod izrazom *adsorpcija* podrazumeva se postojanje više koncentracija određene toksične materije na površini čvrste faze nego u ostalom njenom delu. *Adsorpciju* treba razlikovati od *apsorpcije* koja se odnosi na više ili manje zapreminsko prodiranje.

Fizička adsorpcija je privlačenje molekula para i gasova na površini nekog čvrstog tela pod uticajem Van-der-Valasovih sila, koje deluju između molekula adsorbenta i molekula na površini čvrstog tela. Primer fizičke adsorpcije je adsorpcija nekog toksičnog jedinjenja na aktivnom uglju (sastavni je deo filtera ili respiratora).

Adsorpcija na aktivnom uglju odvija se na svim površinama, ali efekti nisu vidljivi ukoliko adsorbent nije porozan i nema veliku površinu. U momentu kada se uspostavi ravnoteža između koncentracije molekula u parno-gasnoj i čvrstoj fazi nastaje *adsorpciona ravnoteža*. Ona zavisi od pritiska (p), koncentracije (c) i adsorbovane materije (a) pri konstantnoj temperaturi, tako da je:

$$a=f(c) \quad \text{ili} \quad a=f(p).$$

Postoji više izvedenih jednačina izoterma i teorija adsorpcije, ali ne postoji jednačina koja bi matematički opisivala sve eksperimentalno dobijene izraze. Neke od jednačina dobijene su teorijski iz razmatranja mehanizma adsorpcione ravnoteže, a neke na osnovu konkretnih eksperimentalnih podataka.

Za opisivanje adsorpcije najpoznatije su:

— molekularno-kinetička teorija Langmira,

— teorija adsorpcije Poljanija,
— BET-teorija adsorpcije,
— teorija zapreminskog popunjavanja Dubinija.

Na slici 2 može se uočiti da, kod raznih adsorbenata, ravnotežna veličina adsorpcije različito zavisi od parcijalnog pritiska pare (gasa). Kod određenih adsorbenata ravnotežna veličina adsorpcije je u blagom, dok je kod drugih u naglom porastu.

Na aktivnom uglju postoje dva oblika adsorpcije, i to:

— fizička adsorpcija,
— hemisorpcija.

Fizička adsorpcija podrazumeva postojanje više koncentracija neke komponente na površini čvrste faze nego u ostalom njenom delu, a uslovljena je fizičkim silama i privlačenjem, tj. Van-der-Valasovim silama.

Teoriju fizičke adsorpcije objašnjavaju tri elektrostatička efekta:

— usmereni efekat W. H. Keesona,
— indukcionni efekat Debaja,
— disperzni efekat Londona.

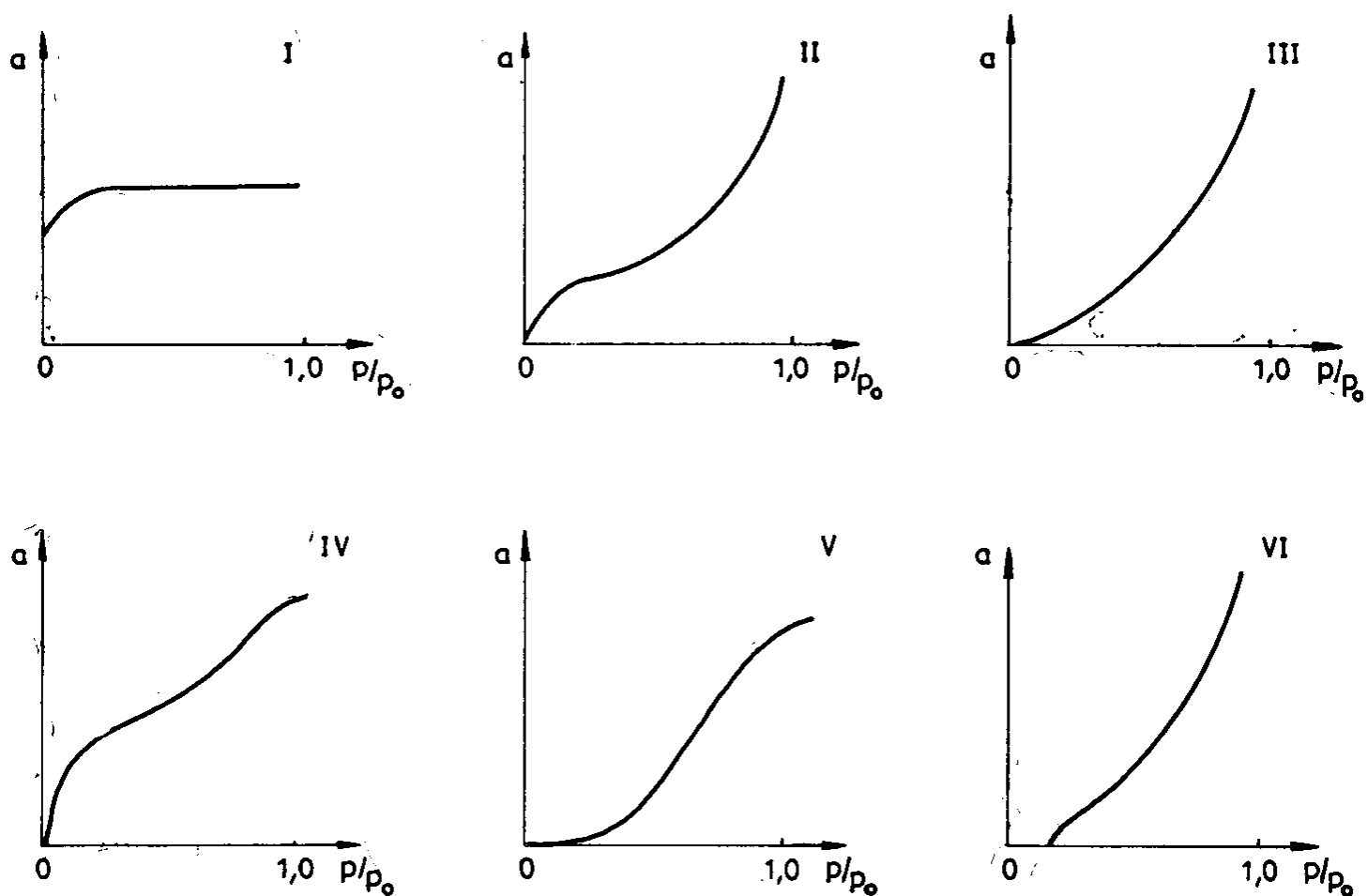
Prva dva efekta nisu od posebnog značaja za adsorpciju para (gasova) toksičnih jedinjenja na aktivnom uglju, jer je on nepolarni adsorbent, a većina toksičnih materija nema jasno izražena polarna svojstva.

Disperzni efekat ima odlučujuću ulogu na proces fizičke adsorpcije. Delovanje disperznih sila znatno je jače u mikroporama nego na ravnim površinama aktivnog uglja, a najslabije je na isturenim delovima. Povećanjem pritiska i smanjenjem temperature povećava se i obim fizičke adsorpcije. Fizička adsorpcija takođe je u funkciji fizičkih osobina para (gasova) koje se adsorbuju, pa je zbog toga opravdano pretpostaviti da disperzne sile imaju važnu ulogu u fizičkoj adsorpciji.

Hemisorpcija je vrsta adsorpcije gde površina adsorbenta teži obrazovanju hemijske veze sa materijom dodir-

ne faze. Ovde nastaju hemijske veze između adsorbenta i adsorbтива, tako da se proces odvija samo na nezauzetim površinama adsorbenta. Adsorbovana materija trpi hemijske promene, i obično se raspada na nezavisne delove.

dena para. Adsorpcija vodene pare odvija se tako što se molekule vode vežu za primarne adsorpcione centre. Molekuli vode se kasnije ponašaju kao sekundarni centri na koje se nadovezuje multimolekularna adsorpcija pri pora-



Sl. 2 — Tipovi adsorpcionih izoterma

a — ravnotežna veličina adsorpcije, p_0 — maksimalni napon para, p — napon para za određenu tačku ravnotežnog stanja

Hemisorbcija, kao hemijska reakcija, zahteva znatnu energiju aktivacije. U stvari, hemisorbcija se zasniva na heterogenim reakcijama molekula para (gasova) sa hemijski aktivnim komponentama aktivnog uglja.

Katalitički princip adsorpcije zasniva se na iniciranju i ubrzanju hemijske reakcije između različitih molekula. Impregnanti, koji se nalaze na aktivnom uglju u ulozi katalizatora, ubrzavaju reakciju hidrolize i oksidacije.

Uticaj adsorbovane vodene pare na zaštitnu moć cedila

Na zaštitnu moć cedila i respiratora, koji su punjeni slojem aktivnog uglja, delimično utiče i adsorbovana vo-

stu pritiska. Kada pritisak postane dovoljno visok ispunjavaju se i mikropore. Daljim povećanjem pritiska molekularna adsorpcija nastavlja se stvaranjem membrane na površinskom sloju, a u dovoljno velikim porama ne povezuje se kapilarna kondenzacija pri pritisku vodene pare dovoljnom za zasićenje.

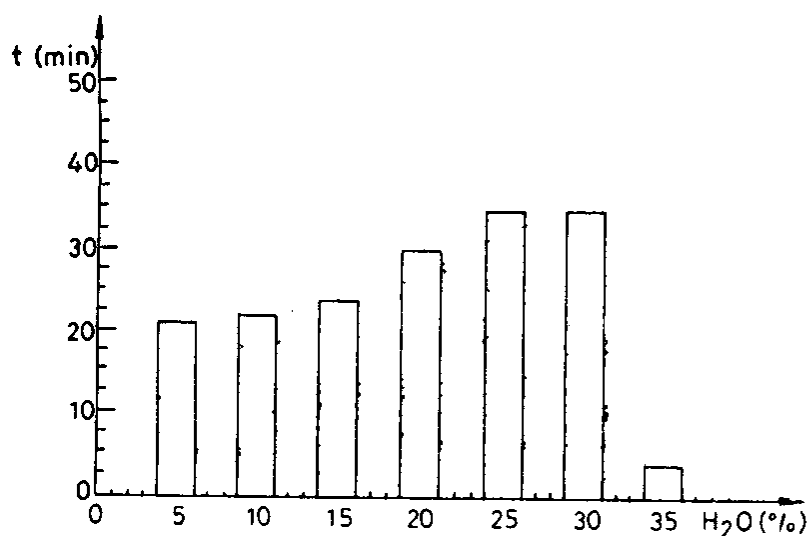
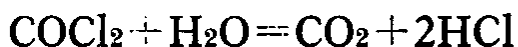
Fiziko-hemičar Dubinin sa saradnicima postavio je osnovu teorije adsorpcije vodene pare zasnivajući je na hemisorpciji na primarno adsorpcionim centrima, odnosno površinskim oksidima. Vodena para hemisorbovana na okside, preko vodonikovih veza, stvara nove sekundarne centre pogodne za dalju hemisorpciju. Kroz eksperimentalni rad uočeno je da aktivni ugljevi, koji imaju razvijene prelazne pore, popunja-

vaju pore kapilarnom kondenzacijom pri visokim relativnim pritiscima. To postaje stalno stanje kod monomolekularne i multimolekularne adsorpcije na zidovima pora. Međutim, uočeno je i da se histerizisne petlje ne mogu uporediti sa kapilarnom kondenzacijom vodene pare, jer se isto dešava na aktivnom uglju koji je bez prelaznih pora, pa histerizisne petlje pokazuju efekat molekularnog sita.

Istraživanje adsorpcije vodene pare navodi da je ona u funkciji hemijske strukture i poroznosti aktivnog uglja.

Reakcija toksičnog jedinjenja sa vodenom parom adsorbovanom na aktivnom uglju složen je proces, jer se očekuje da se adsorpcija kontaminanta smanjuje u prisustvu vodene pare. Istovremeno, kontaminant može da se rastvara, hidrolizuje ili reaguje sa vodenom parom, tako da se može očekivati porast adsorpcije.

Kao primer može poslužiti adsorpcija visokotoksičnog jedinjenja fozgena prema sledećoj reakciji:



Sl. 3 — Uticaj adsorbovane vodene pare na zaštitnu moć cedila pri delovanju fozgena

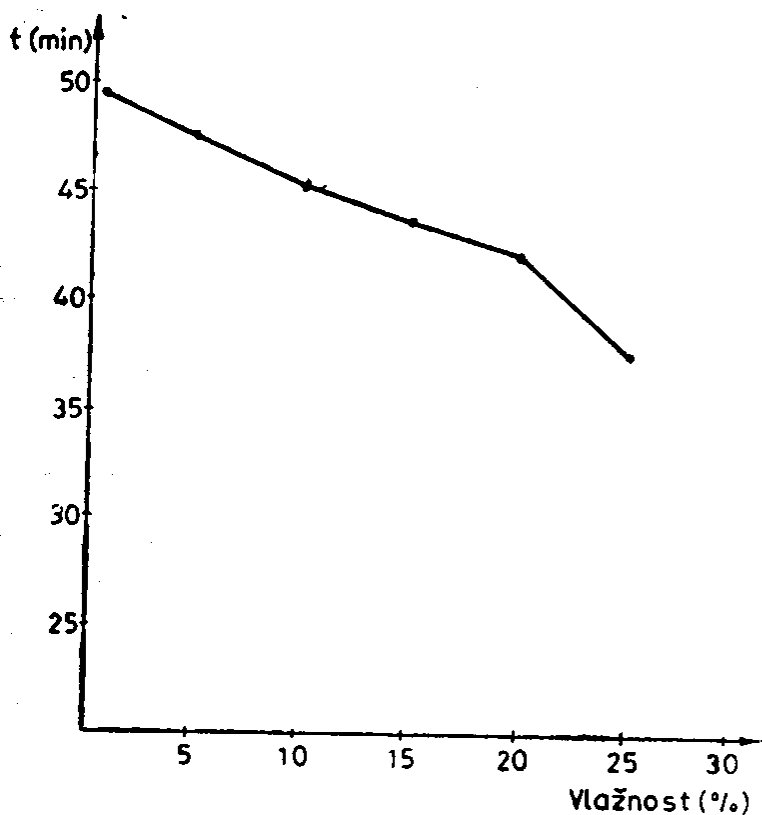
Reakcija se na površini adsorbenta odvija vrlo brzo, jer impregnans, ko-

ji se nalazi na aktivnom uglju, ima ulogu katalizatora.

Ugljen-dioksid se ne zadržava na adsorbentu i slabo reaguje sa vodom, zbog čega odlazi sa strujom vazduha. Hlorovodonična kiselina se rastvara u vodi i reaguje sa impregnantom koji se nalazi na aktivnom uglju.

U prisustvu male količine vodene pare adsorpcija se smanjuje, a sa povećanjem količine adsorbovane vodene pare ostvaruju se povoljni uslovi za hidrolizu fozgena i hemisorpciju hlorovodonične kiseline, tako da je tada adsorpcija u porastu. Međutim, prevelika količina vodene pare na aktivnom uglju postepeno popunjava pore adsorbenta i time otežava adsorpciju fozgena. Ako toksično jedinjenje lako hidrolizuje, adsorbent služi kao katalizator koji ubrzava proces hidrolize, pa se proces adsorpcije znatno komplikuje prelazeći iz jednostavne pojave adsorpcije u složen fizičko-hemijski proces koji se sastoji od adsorpcije, katalitičkog razlaganja na površini aktivnog uglja i adsorpcije produkata realizacije.

Sasvim je drugi slučaj sa toksičnim materijama koje ne hidrolizuju. Kao primer može poslužiti hlor-pikrin (vrlo visoko toksično jedinjenje) koji ne hidrolizuje, a adsorbovanu vodu paru potiskuje sa površine aktivnog uglja. Potiskivanje vodene pare sa površine aktivnog uglja posledica je većeg afiniteta hlor-pikrina na adsorpciju nego što je to slučaj sa vodenom parom. Međutim, adsorbovana vodena para utiče na smanjenje brzine adsorpcije zbog otežane difuzije hlor-pikrina u vlažnom adsorbentu, a samim tim nastaje povećanje visine radnog sloja adsorbenta, tj. povećanje gubitka vremena zaštitnog dejstva (slika 4).



Sl. 4 — Zavisnost vremena zaštite od vlažnosti aktivnog uglja respiratornog filtera pri delovanju hlorpikrina

Zaključak

Aktivni ugalj, kao adsorbent, ima nezamenljivu ulogu u zaštiti respirator-

nih organa uz korišćenje zaštitnih maski ili respiratora.

Na adsorpcionu sposobnost aktivnog uglja utiču brojni faktori, kao što su poroznost, granulacija, impregnansi, itd.

Adsorbovana vodena para na aktivnom uglju za određene toksične i visokotoksične materije (jedinjenja) znatno utiče na proces hidrolize para (gasova) i ima pozitivnu ulogu do određenih granica. Prevelika količina vodene pare postepeno popunjava pore i time otežava adsorpciju para (gasova).

Za toksične i visokotoksične pare (gasove), koje ne hidrolizuju, adsorbovana vodena para negativno utiče, jer se odražava na povećanje gubitka vremena zaštitnog dejstva, odnosno na povećanje visine mrtvog sloja. To je od posebne važnosti pri razmatranju eksploatacionih karakteristika sredstava za respiratornu zaštitu u uslovima magle, odnosno povećane vlažnosti vazduha.

Literatura:

- [1] Dubinin, M. M., Žukovskaja, E. G.: Izv. SSR erija him. 1966.
- [2] Dubinin, M. M. i Zaverina, E. D.: Izvestija akademii nauk. SSSR, OHN, 594/1955.
- [3] Meljnikova, H.: Sredstva him. zaštiti, Moskva.

- [4] Kupčinskij, P. D.: Rabota protivogoza i jevo raččet.
- [5] Sregg, S., Sing, K.: Adsorption, surface area and porosity, academic press London and New York.