

dr inż. AGNIESZKA BROCHOCKA
 dr inż. PIOTR PIETROWSKI
 Centralny Instytut Ochrony Pracy
 – Państwowy Instytut Badawczy

Wpływ nanoszenia katalizatorów na materiały węglowe – bezpieczne użytkowanie pochłaniaczy par substancji organicznych

W artykule przedstawiono wyniki badań reakcji barwnej zmodyfikowanego sorbentu węglowego oraz sorpcji dynamicznej, które polegały na impregnacji sorbentu węglowego R1Ex katalizatorami tlenku metali: pięciotlenkiem jodu oraz dwutlenkiem selenu. Wobec zmodyfikowanych powierzchni przeprowadzono badania reakcji na obecność wybranych par substancji organicznych takich jak: cykloheksan, benzen i toluen. Zbadano także zjawiska adsorpcji par wybranych substancji organicznych w warunkach dynamicznych. Wykazano, że czas ochronnego działania pochłaniaczy jest krótszy po modyfikacji. Jest to wyraźna zależność, obrazująca osłabienie zdolności sorpcyjnych modyfikowanych pochłaniaczy wobec badanych par substancji organicznych.

The influence of catalyst coating on carbon materials - safe use of gas filters for organic vapours

The article presents results of the studies on the color reaction of a modified carbon sorbent and dynamic adsorption as a result of impregnation the R1Ex carbon sorbent with metal oxides: iodine pentoxide and selenium dioxide. Studies were conducted in order to determine the reaction of modified surfaces to the presence of vapours of selected organic substances: cyclohexane, benzene and toluene. Adsorption of those vapors was also measured in dynamic conditions. It was shown that the duration of protection provided by an adsorbent decreased after the modification. The dependence showing decreased ability of modified adsorbents to vapors of organic substances adsorption.



Fot. Michael Gray/Bigstockphoto

Wstęp

Głównym zadaniem pochłaniaczy par substancji organicznych* jest ochrona układu oddechowego człowieka przed szkodliwym oddziaływaniem tych substancji [1, 2]. Działanie ochronne trwa do momentu, w którym następuje tzw. przebicie złoża pochłaniacza przez substancję toksyczną, czego skutkiem jest wdychanie par danej substancji przez użytkownika. Bardzo ważny jest zatem czas, przez który pochłaniacz spełnia swoją funkcję, nazywany czasem ochronnego działania. Zależy on od dostępnej pojemności sorpcyjnej złoża, ale także od objętościowego natężenia przepływu powietrza, odzwierciedlanego wentylacją płuc człowieka w ciągu 1 minuty, stężenia par substancji organicznej w powietrzu, występowania kilku substancji jednocześnie, temperatury oraz wilgotności powietrza [3, 4].

W praktyce nie jest możliwe określenie dokładnego czasu działania ochronnego pochłaniacza – wyznaczony na podstawie badań laboratoryjnych odpowiada wyłącznie przyjętym standardowym, stałym warunkom badań i może być stosowany jedynie do celów porównawczych.

* Wymienne elementy masek ochronnych, służące do pochłaniania szkodliwych par wydobywających się z substancji pochodzenia organicznego (np. izocyjanki, aldehydy, fenole lub etery).

Niniejszy artykuł dotyczy modyfikacji materiałów węglowych tlenkami metali, których zadaniem jest wskazanie momentu przebicia złoża sorpcyjnego pochłaniacza. Opisano w nim wyniki badań, których celem było uzyskanie rozwiązania technicznego, służącego informowaniu użytkownika pochłaniacza par pochodzących z substancji organicznych o stopniu wyczerpania się sprzętu i utracie jego właściwości ochronnych.

Problem utraty funkcji ochronnych pochłaniaczy

Zachowanie funkcji ochronnych pochłaniaczy jest obecnie oceniane na podstawie subiektywnych odczuć użytkownika, który na podstawie zmysłu węchu samodzielnie określa czas bezpiecznego użytkowania pochłaniacza, co budzi poważne zastrzeżenia specjalistów odpowiedzialnych za zapewnienie bezpiecznych warunków pracy. Trzeba podkreślić, że w ciągu ostatnich 5 lat w Polsce odnotowano ponad 80 wypadków w pracy, w tym 4 ze skutkiem śmiertelnym, będących konsekwencją zbyt długiego użytkowania pochłaniaczy, już po utracie przez nie właściwości ochronnych [5].

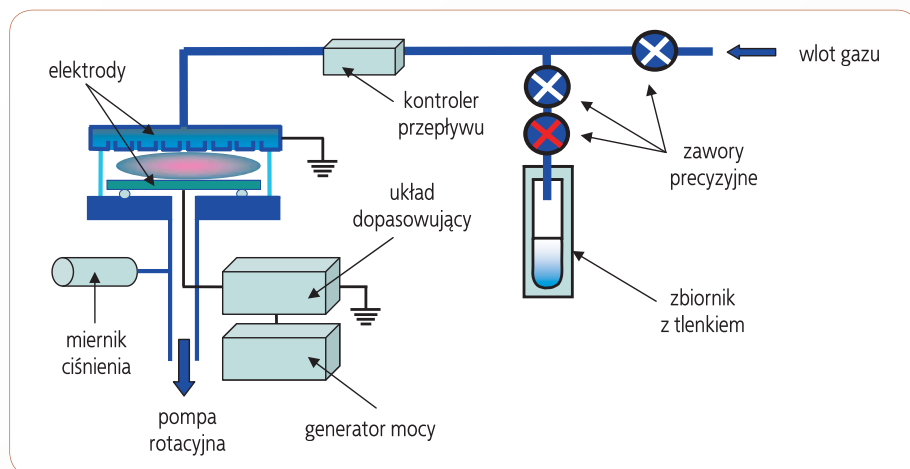
Nie istnieją modelowe rozwiązania techniczne (czujnik, wskaźnik), dzięki którym użytkownik byłby

informowany o utracie parametrów ochronnych pochłaniaczy par organicznych. Dotychczas nie prowadzono też prac nad kształtowaniem właściwości sorbentów węglowych pod względem uzyskania przez nie zdolności rozpoznawania organicznych substancji chemicznych oraz sposobu integracji elementów indykacyjnych z materiałem konstrukcyjnym pochłaniaczy [6-9]. Mając to na uwadze, w CIOP-PIB podjęto próbę opracowania rozwiązania technicznego, wykorzystującego materiały węglowe, dzięki któremu możliwa stałaby się sygnalizacja stopnia utraty właściwości ochronnych złoża sorpcyjnego pochłaniaczy par substancji organicznych.

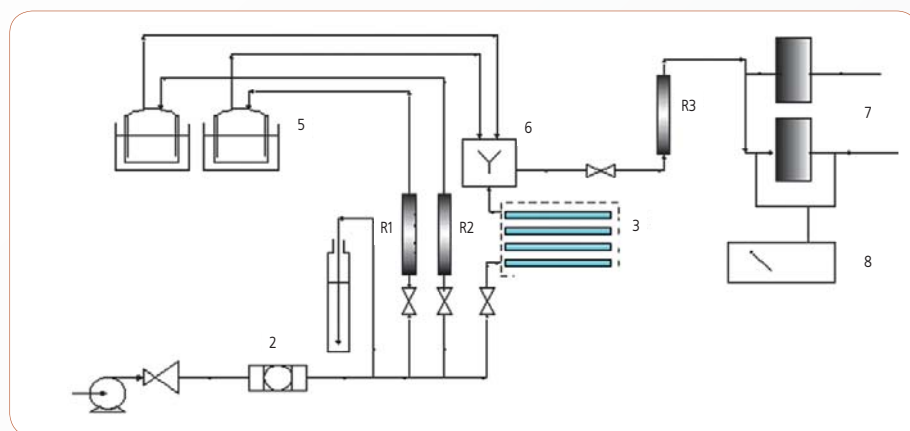
Wspomnianą sygnalizację uzyskano, impregnując katalizatorami tlenków metali sorbent węglowy (bazowy składnik pochłaniacza), co powoduje zmianę jego barwy pod wpływem par substancji organicznej. Materiał bazowy w połączeniu z układem zasilającym i wskaźnikiem sygnału wyjściowego pozwala wykryć wyczerpanie się sorbentu węglowego pochłaniacza, nie powodując obniżenia jego właściwości ochronnych, wyrażonych czasem ochronnego działania.

Modyfikacja sorbentu

Próbki granulowanego sorbentu węglowego Norit R1Ex, otrzymanego z materiału organicznego w procesie karbonizacji i aktywacji parą wodną,



Rys. 1. Schemat dwuelektrodowego reaktora plazmowego RF
 Fig. 1. Scheme of the RF plasma reactor two-electrode



Rys. 2. Schemat stanowiska do badania czasu przebicia i pojemności sorpcyjnej elementów oczyszczających: 1 – źródło powietrza; 2 – filtry; 3 – płućki zawierające wodę destylowaną; 4,5 – odparowniki, butle z gazem testowym; 6 – mieszalnik; 7 – uchwyty do próbek; R1, R2, R3 – rotometry, 8 – analizator
 Fig. 2. The scheme of test stand of breakthrough time and gas capacity of the gas filters: 1 - air source, 2 - particle filters, 3 - humidifier containing distilled water; 4,5 - vaporizers, gas test cylinder, 6 - mixer, 7 - holders samples; R1, R2, R3 - rotameters; 8 - analyzer

a następnie utlenienia w fazie ciekłej i gazowej podane zostały modyfikacji za pomocą niskotemperaturowej, nierównowagowej plazmy. Ten komercyjny sorbent węglowy jest powszechnie wykorzystywany do produkcji pochłaniaczy par i gazów organicznych, spełniających wymagania EN 14387:2004+A1:2008 *Sprzęt ochrony układu oddechowego – Pochłaniacze i filtropochłaniacze – Wymagania, badanie, znakowanie* [8] w zakresie wymaganych parametrów ochronnych, tj. czasu przebicia i pojemności sorpcyjnej wobec par cykloheksanu.

Schemat pracującego pod obniżonym ciśnieniem dwuelektrodowego reaktora (przy częstotliwości radiowej 13,56 MHz), przedstawiony został na rys. 1. i fot.

Przed rozpoczęciem obróbki plazmowej powierzchni sorbentów węglowych, reaktor od pompowano do ciśnienia około 10^{-3} hPa. Do tak przygotowanego układu w przestrzeń wyładowania wprowadzano gaz – argon – oraz pięciotlenek jodu (I_2O_5) lub dwutlenek selenu (SeO_2).

Po ustaleniu się ciśnienia pomiędzy elektrodami znajdującymi się w komorze reaktora inicjowano wyładowanie jarzeniowe. W wyniku reakcji chemicznych zachodzących w plazmie następowała

modyfikacja powierzchni sorbentu węglowego w obszarze jej działania.

W trakcie badań ciśnienie w komorze wyładowczej reaktora wynosiło 0,10 hPa, moc jednostkowa – 300 [W/m²], a czas oddziaływania plazmy na materiał wejściowy 5, 10 oraz 15 min.

Reakcje zmodyfikowanego sorbentu

Chłonność dynamiczną i zmiany barwy zmodyfikowanego sorbentu węglowego, zawierającego na powierzchni odpowiednio warstwy pięciotlenku jodu i dwutlenku selenu zbadano, umieszczając je w rurce wypełnionej białą bibułą. Przepuszczano przez nią strumień powietrza (o stężeniu 1000 ± 200 ppm) zmieszany z parami cykloheksanu, benzenu lub toluenu i obserwowano, czy następowała zmiana barwy bibuły, a jeżeli tak, to po jakim czasie (rys. 2.).

Ustalono stężenie zmieszanej z powietrzem badanej substancji organicznej otrzymywano regulując natężenie przepływu powietrza przez odparownik. Mieszaninę pary związku organicznego kierowano do mieszalnika, do którego doprowadzano powietrze o ustalonej wilgotności, a następnie, wraz z parą związku organicznego – do uchwytu,



Fot. Sposób umieszczenia obrabianego sorbentu węglowego w komorze reaktora plazmowego
 Photo. Placement method of the carbon sorbent treated in the plasma reactor

w którym szczelnie mocowano badane złożo sorpcyjne o objętości 3 cm³. Przepływające przez złożo pochłaniacza powietrze analizowano pod względem zawartości cykloheksanu i oznaczano za pomocą wykonującego pomiar w podczerwieni analizatora gazowego. Złożo sorpcyjne nasycano do momentu jego przebicia.

Wyniki obserwacji zmiany barwy sorbentu węglowego zestawiono w tab. 1 i 2. oraz przedstawiono na rys. 3. i 4.

Zastosowanie plazmy pozwoliło zmodyfikować sorbenty węglowe nanosząc na nie warstwy tlenku metalu – pięciotlenku jodu lub dwutlenku selenu. Zmodyfikowane sorbenty w obecności par wybranych do badań substancji organicznych zareagowały, co oznacza, że uzyskały nową własność: zdolność rozpoznawania tych substancji. W założonych warunkach badań zastosowane tlenki metali wykazały zróżnicowany czas reakcji na użyte substancje organiczne, co jest konsekwencją różnych czasów modyfikacji sorbentu w środowisku plazmy. Zmiana barwy wystąpiła najszybciej w przypadku cykloheksanu i benzenu niezależnie od czasu trwania modyfikacji sorbentu węglowego warstwą pięciotlenku jodu, a najwolniej w przypadku toluenu. W odniesieniu do par tego ostatniego barwa sorbentu nie zmieniła się w ogóle podczas 5-minutowej modyfikacji, prawdopodobnie dlatego, że toluenu było w strukturze sorbentu za mało.

W przypadku modyfikacji warstwą dwutlenku selenu efekt był odwrotny. Barwa ulegała zmianie najwolniej w odniesieniu do cykloheksanu i benzenu, a najszybciej w przypadku toluenu. W odniesieniu do par dwóch pierwszych substancji barwa sorbentu nie zmieniła się w ogóle podczas 5-minutowej modyfikacji, ergo było ich prawdopodobnie za mało w jego strukturze.

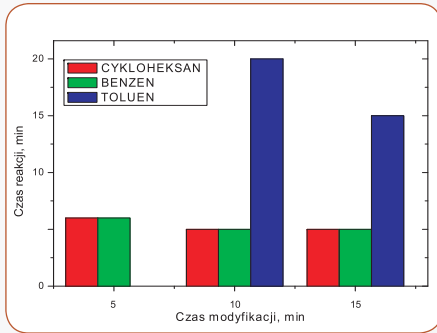
Wyniki badań czasu przebicia wobec cykloheksanu, prezentujące wartości średnie z trzech pomiarów zestawiono w tab. 3. i przedstawiono na rys. 5.

Badania adsorpcji cykloheksanu w odniesieniu do niemodyfikowanych i modyfikowanych sorbentów węglowych R1Ex wykazały, że naniesienie tlenków metali pogarsza właściwości sorpcyjne warstwy zawierającej zmodyfikowane sorbenty,

Tabela 1. Czas nastąpienia zmiany barwy sorbentu węglowego z naniesioną warstwą pięciotlenku jodu w zależności od rodzaju substancji organicznej

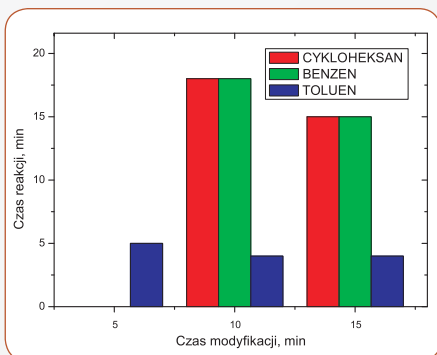
Table 1. The time of occurrence of the change of color sorbent carbon with the iodine pentoxide layer depending on the type of organic substances

Czas trwania modyfikacji sorbentu węglowego, min	Rodzaj substancji organicznej		
	Cykloheksan	Benzen	Toluen
5	6	6	brak reakcji
10	5	5	20
15	5	5	15



Rys. 3. Czas nastąpienia zmiany barwy sorbentu węglowego z naniesioną warstwą pięciotlenku jodu w zależności od rodzaju substancji organicznej i czasu modyfikacji sorbentu węglowego

Fig. 3. The time of occurrence of the change of color sorbent carbon with the iodine pentoxide layer depending on the type of organic substances and carbon sorbent modification time



Rys. 4. Czas nastąpienia zmiany barwy sorbentu węglowego z naniesioną warstwą dwutlenku selenu w zależności od rodzaju substancji organicznej i czasu modyfikacji sorbentu węglowego

Fig. 4. The time of occurrence of the change of color sorbent carbon with the selenium dioxide layer depending on the type of organic substances and carbon sorbent modification time

co ma bezpośredni wpływ na wprawdzie nieznaczne, ale jednak skrócenie czasu ochronnego działania złoża sorpcyjnego skonstruowanego z warstw sorbentów o różnych właściwościach adsorpcyjnych (tab. 3.).

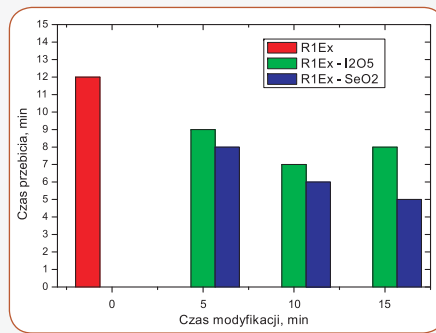
Podsumowanie

W ochronie układu oddechowego człowieka przed szkodliwym oddziaływaniem par substancji organicznych (np. izocyjanki, aldehydy, fenole lub etery) bardzo istotna jest jakość pochłaniaczy (wymienne elementy masek ochronnych) i określenie czasu ich skutecznego działania. Mając to na uwadze, w CIOP-PIB opracowano rozwiązanie techniczne, dzięki któremu możliwe będzie informowanie użyt-

Tabela 2. Czas nastąpienia zmiany barwy sorbentu węglowego z naniesioną warstwą ditlenku selenu w zależności od rodzaju substancji organicznej

Table 2. The time of occurrence of the change of color sorbent carbon with the selenium dioxide layer depending on the type of organic substances

Czas trwania modyfikacji sorbentu węglowego, min	Rodzaj substancji organicznej		
	Cykloheksan	Benzen	Toluen
5	brak reakcji	brak reakcji	5
10	18	18	4
15	15	15	4



Rys. 5. Wyniki badań czasu przebicia w odniesieniu do cykloheksanu dla próbek sorbentu węglowego niemodyfikowanego i modyfikowanego w plazmie argonowej z udziałem odpowiednio pięciotlenku jodu (I_2O_5) i dwutlenku selenu (SeO_2) dla różnych czasów modyfikacji

Fig. 5. The test results of the breakthrough time with respect to cyclohexane for carbon sorbent samples of unmodified and modified with argon plasma with appropriate iodine pentoxide (I_2O_5) and selenium dioxide (SeO_2) for different times of modification

Tabela 3. Wyniki badań czasu przebicia w odniesieniu do cykloheksanu dla próbek sorbentu węglowego niemodyfikowanego i modyfikowanego w plazmie argonowej z udziałem odpowiednio pięciotlenku jodu (I_2O_5) i dwutlenku selenu (SeO_2) dla różnych czasów modyfikacji

Table 3. The test results of the breakthrough time with respect to cyclohexane for carbon sorbent samples of unmodified and modified with argon plasma with appropriate iodine pentoxide (I_2O_5) and selenium dioxide (SeO_2) for different times of modification

Sorbent	Czas modyfikacji, min	Czas przebicia, min
R1Ex	-	12±2
R1Ex - I_2O_5	5	9±0,5
	10	7±0,5
	15	8±0,5
R1Ex - SeO_2	5	8±0,5
	10	6±0,5
	15	5±0,5

kownika pochłaniacza par o stopniu wyczerpania się sprzętu i utracie jego właściwości ochronnych.

Jak wynika z przeprowadzonego badania, zastosowanie techniki plazmy niskotemperaturowej pozwala nanieść na powierzchnię sorbentu węglowego warstwę tlenku metali. Zmodyfikowane sorbenty węglowe uzyskują dzięki temu możliwość detekcji obecności par cykloheksanu, benzenu i toluenu.

Czasy przebicia złoża sorpcyjnego zawierającego warstwę sorbentu niemodyfikowanego (standardowego sorbentu węglowego) i warstwę sorbentu modyfikowanego powierzchniowo są krótsze w stosunku do tej samej konstrukcji złoża bez warstwy modyfikowanej. Jest to wyraźna zależność, obrazująca osłabienie zdolności sorpcyjnych

modyfikowanych warstw wobec par badanych substancji organicznych.

Istnieją potencjalne możliwości wykorzystania modyfikowanych sorbentów węglowych tlenkami metali do detekcji utraty własności ochronnych złoża pochłaniacza przez umieszczenie warstwy zmodyfikowanego sorbentu węglowego wewnątrz złoża pochłaniacza.

Wykorzystanie efektów zmiany barwy będących następstwem reakcji chemicznej w celu opracowania wskaźnika momentu przebiecia lub wyczerpania złoża sorpcyjnego będzie wymagało opracowania nowej konstrukcji obudowy pochłaniacza. Umożliwi to jednoznaczny identyfikację przez użytkownika pochłaniacza momentu odpowiedzi czynnika reagującego na obecność par substancji organicznych. Konieczne będzie również uaktualnienie konstrukcji całego złoża sorpcyjnego, w którym trzeba będzie ustalić optymalne miejsce usytuowania zmodyfikowanego sorbentu węglowego.

PIŚMIENNICTWO

- [1] P. Pietrowski *Ochrona układu oddechowego – czas działania ochronnego pochłaniaczy par i gazów organicznych*, „Bezpieczeństwo Pracy” 10 (351) 2000
- [2] EN 14387:2004+A1:2008 *Sprzet ochrony układu oddechowego – Pochłaniacze i filtrpochłaniacze – Wymagania, badanie, znakowanie*
- [3] P. Pietrowski *Depozycja adsorbentu w złożu węgla aktywnego pochłaniaczy par i gazów organicznych*, „Inżynieria i Ochrona Środowiska”. T. 3, nr 3-4, 2000
- [4] P. Pietrowski *Adsorpcja dwuskładnikowych mieszanin par związków organicznych na adsorbentach węglowych* (praca doktorska). Centralny Instytut Ochrony Pracy, Warszawa 2002
- [5] Dane statystyczne GUS za rok 2008
- [6] D. A. Winterbottom, R. Narayanaswamy, I. M. Raimundo *Cholesteric liquid crystals for detection of organic vapour – Proceedings of the 6th European Conference on Optical Sensors and Biosensors EUROPT*, Vol. 90, Issues 1-3, 20 April 2003, 52-57
- [7] H. Y. Young, J. H. Nelson *Effects of Humidity and Contaminant Concentration on Respirator Cartridge Breakthrough*, „Am. Ind. Hyg. Assoc. J.” 51 (4): 202-209, 1990
- [8] H. Y. Young, J. H. Nelson *Breakthrough Time and Adsorption Capacity of Respirator Cartridges*, „Am. Ind. Hyg. Assoc. J.” 53 (5): 303-316, 1992
- [9] N. Vahdat, P. M. Swearngen, J. S. Johnson *Adsorption Prediction of Binary Mixtures on Adsorbents Used in Respirator Cartridges and Air-Sampling Monitors*, „Am. Ind. Hyg. Assoc. J.” 55 (10): 909-917, 1994

Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach I etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowywanego w latach 2008-2010 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.