

Pochłaniacze

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

W artykule przedstawiono zagadnienia związane z zasadami funkcjonowania pochłaniaczy par substancji organicznych i gazów organicznych w aspekcie warunków ich rzeczywistego użytkowania. Scharakteryzowano wpływ na czas ochronnego działania pochłaniaczy jaki mają temperatura i wilgotność powietrza, stężenie substancji organicznej oraz rodzaj pochłanianych substancji. Ponadto określono zasady prawidłowego doboru i użytkowania pochłaniaczy.

Organic vapor gas filters – conditions and principles of their use

This article presents issues related to the principles of functioning of organic vapor gas filters in real conditions of use. It discusses the influence of temperature and humidity of the air, organic vapor concentration and the kind of organic substance on the service life of gas filters. Moreover it describes the principles of selecting and using gas filters.



Wstęp

W wielu procesach technologicznych otrzymuje się lub stosuje różnorodne substancje organiczne, np. toluen, ksyleny czy octany. Ze względu na swoje właściwości toksyczne większość z nich stwarza duże ryzyko dla zdrowia i życia pracowników. Szczególnie niebezpieczne są substancje organiczne charakteryzujące się dużą lotnością i możliwością osiągnięcia wysokich stężeń na stanowisku pracy, np. octan metylu i etylu czy heksan.

Ponieważ dominującą drogę wchłaniania gazów organicznych i par substancji organicznych w warunkach przemysłowych stanowi układ oddechowy [1], konieczne jest zapewnienie pracownikom odpowiednich środków uniemożliwiających oddziaływanie szkodliwych substancji na ich zdrowie. W pierwszej kolejności powinny być podejmowane działania prowadzące się do rozwiązań techniczno-technologicznych i organizacyjnych, w celu wyeliminowania lub ograniczenia emisji czynników szkodliwych, izolacji stref niebezpiecznych lub skrócenia czasu ekspozycji. Praktyka przemysłowa wskazuje jednak, iż rozwiązania te są w wielu przypadkach niewystarczające lub nawet

niemożliwe do realizacji. Pozostaje wówczas stosowanie indywidualnych środków ochrony układu oddechowego w postaci pochłaniaczy par substancji organicznych i gazów organicznych, kompletowanych z odpowiednim rodzajem części twarzowej.

Pochłaniacze par i gazów organicznych stanowią wymienną część sprzętu ochrony układu oddechowego, a swoje właściwości ochronne zawdzięczają dynamicznej aktywności złoża sorpcyjnego, które stanowi węgiel aktywny. Oczyszczanie powietrza przez pochłaniacz, z zawartych w nim toksycznych par substancji organicznych i gazów organicznych, przebiega dzięki adsorpcji fizycznej, zachodzącej poprzez oddziaływanie sił dyspersyjnych pomiędzy cząsteczkami adsorbentu i powierzchnią węgla aktywnego [2]. Tak więc adsorpcja jest zjawiskiem zachodzącym na granicy faz: ciało stałe (adsorbent) – gaz (adsorbat) i z tego względu jej charakter i przebieg jest uwarunkowany własnościami każdego z elementów tego układu [3].

Podstawowym problemem w zapewnieniu bezpieczeństwa przy stosowaniu pochłaniaczy węglowych jest określenie czasu ich ochronnego działania w rzeczy-

wistych warunkach użytkowania. Badania laboratoryjne funkcjonowania pochłaniaczy sprowadzają się jedynie do określenia minimalnych parametrów ochronnych danej klasy pochłaniacza, w zadanych modelowych warunkach. Badania te są prowadzone w warunkach ciągłego przepływu powietrza przez pochłaniacz $30 \pm 0,5$ l/min, w temperaturze 20 ± 1 °C i wilgotności względnej $70 \pm 1\%$, z wykorzystaniem ustalonej substancji (cykloheksan) o określonych stężeniach, właściwych dla klasy pochłaniacza (1000, 5000 i 8000 ppm) [4]. Ten sposób wyznaczania parametrów ochronnych pochłaniaczy par i gazów organicznych, tj. czasu przebiecia i pojemności sorpcyjnej, stanowi podstawę klasyfikacji pochłaniaczy, ale nie pozwala oszacować okresu gwarantującego bezpieczeństwo użytkowania w warunkach przemysłowych.

Zmienne parametry środowiska pracy, jak temperatura otoczenia i wilgotność względna, a także różnorodność występujących substancji organicznych o stale zmieniających się stężeniach w powietrzu, bardzo często tworzących złożone mieszaniny, wpływają na funkcjonowanie złoża sorpcyjnego.

par i gazów organicznych

– warunki i zasady ich stosowania

Dodatkowym czynnikiem jest pulsacyjny, o różnym natężeniu, charakter przepływu powietrza przez pochłaniacz, odzwierciedlający stopień ciężkości pracy wykonywanej przez jego użytkownika.

Stężenie par i gazów w powietrzu

Wraz ze wzrostem stężenia pary lub gazu w mieszaninie z powietrzem czas ochronnego działania pochłaniacza ulega skróceniu [5]. Warto w tym miejscu wspomnieć, iż w obrębie wszystkich typów pochłaniaczy, zarówno tych chroniących przed parami i gazami organicznymi (typ A), jak i pozostałymi, tj. chroniącymi przed parami i gazami pochodzenia nieorganicznego (typ B), dwutlenkiem siarki oraz innymi kwaśnymi parami i gazami (typ E), a także amoniakiem i jego organicznymi pochodnymi (typ K), wyodrębniono trzy klasy pochłaniaczy. Kryterium podziału stanowi pojemność sorpcyjna. Klasę 1. stanowią pochłaniacze o małej pojemności sorpcyjnej, do klasy drugiej należą pochłaniacze o średniej pojemności, a do trzeciej – o dużej pojemności sorpcyjnej. Uwzględniając taki podział przyjmuje się, że pochłaniacze klasy 1. należy stosować wówczas, gdy stężenie zarówno pojedynczych par w powietrzu, jak i sumaryczne stężenie kilku par substancji organicznych tworzących mieszaninę, nie przekracza 0,1% objętościowo, pochłaniacze klasy 2. – 0,5%

i pochłaniacze klasy 3. – 1%. Przekroczenie stężenia 1% wymusza stosowanie odpowiedniego sprzętu izolującego.

Problemem spotykanym w praktyce przemysłowej jest brak prowadzenia ciągłego monitoringu stężeń na stanowiskach pracy. Zagadnienie to jest bardzo istotne, gdyż stężenia substancji szkodliwych w ciągu dnia pracy ulegają znacznym wahaniom i mogą występować sytuacje, w których poziom stężenia danej substancji przekroczy maksymalne stężenie, do którego dobrany został sprzęt pochłaniający.

Rodzaje par i gazów organicznych

Z praktycznego punktu widzenia omawiane pochłaniacze powinny chronić układ oddechowy użytkowników przed parami i gazami substancji organicznych. Przyjmując taką tezę, w licznych ośrodkach naukowo-badawczych prowadzono prace polegające na wyznaczeniu czasu przebiecia złoża sorpcyjnego pochłaniacza nasycanego parami alkoholi, octanów, alkanów, związków aromatycznych, ketonów i ich pochodnych. Do badań użyto tylko wytypowaną, niewielką liczbę przedstawicieli danej grupy związków, gdyż przebadanie wszystkich istniejących związków organicznych jest niemożliwe – po pierwsze ze względu na ich liczbę, a po drugie z uwagi na trudności techniczne. Stwierdzono, że czas przebiecia pochłaniacza

odnoszący się do danej pary jest uzależniony głównie od temperatury wrzenia substancji organicznej [6]. I tak, substancje organiczne o niższych temperaturach wrzenia przebijają złożę sorpcyjne pochłaniacza szybciej niż te o temperaturach wyższych. Na tej podstawie ustalono, że dla związków organicznych o temperaturze wrzenia poniżej 65 °C, do ochrony układu oddechowego przeznaczone będą specjalne pochłaniacze oznaczone symbolem AX. Posłużmy się porównaniem czasów przebiecia dla wybranych substancji organicznych o różnych temperaturach wrzenia – tabela 1., str. 26. [7]. Należy tu wspomnieć, iż badania omawianych substancji prowadzone były w ustalonych stałych warunkach temperaturowych, wilgotnościowych, przy jednakowym stężeniu każdej substancji i przy takim samym objętościowym natężeniu przepływu przez złożę sorpcyjne. Istotny jest również fakt, że uzyskane wyniki odnoszą się wyłącznie do jednego, badanego rodzaju węgla aktywnego.

Analizując uzyskane wyniki zauważamy, że najkrótsze czasy przebiecia osiągnęły substancje najbardziej lotne w swojej grupie. Warto również zwrócić uwagę na specyficzne zachowanie się przedstawicieli o zbliżonych temperaturach wrzenia poszczególnych grup substancji organicznych. Rozważmy przypadki etanolu i metanolu, które podczas doświadczeń przebiły złożę sorpcyjne po krótszym czasie niż można byłoby się spodziewać, uwzględniając wartość temperatury wrzenia tych substancji organicznych, w porównaniu z wartościami tego parametru dla innych badanych substancji organicznych przebijających złożę znacznie wolniej (octan etylu, octan metylu). Przykład ten świadczy o tym, iż oprócz właściwości fizycznych substancji organicznych, proces pochłaniania jest uzależniony od budowy ich cząsteczki. Zatem, nie można jednoznacznie przyjąć, że dana grupa substancji o podobnych wła-

Tabela 1

PORÓWNIANIE CZASÓW PRZEBICIA ZŁOŻA SORPCYJNEGO POCHŁANIACZA DLA POJEDYŃCZYCH SUBSTANCJI ORGANICZNYCH O RÓŻNYCH TEMPERATURACH WRZENIA [4]

COMPARISON OF BREAKTHROUGH TIME FOR GAS FILTER BED FOR SINGLE ORGANIC VAPORS WITH DIFFERENT BOILING TEMPERATURES [4]

Nazwa substancji organicznej	Temperatura wrzenia, °C	Czas przebicia, min
Cykloheksanon	155,6	126
m-Ksylen	144,4	98,7
Toluen	110,6	4,3
Propanol	97,2	85,5
Octan izopropylu	88,6	64,5
Cykloheksan	80,7	68,7
Butanon	79,5	81,9
Etanol	78,3	28,0
Octan etylu	77,6	66,8
n-Heksan	68,7	52,3
Metanol	64,5	0,21
Octan metylu	57,1	32,8

Tabela 2

PORÓWNIANIE CZASÓW PRZEBICIA ZŁOŻA SORPCYJNEGO POCHŁANIACZA DLA DWUSKŁADNIKOWYCH MIESZANIN PAR ORAZ ICH POJEDYŃCZYCH SKŁADNIKÓW

Mieszana para substancji organicznych	Czas przebicia, min
<u>Aceton – Chloroform</u>	35
<u>Aceton – Cykloheksan</u>	45
<u>Chloroform – Cykloheksan</u>	65
Pojedyncza para substancji organicznej	
Aceton	56
Chloroform	70
Cykloheksan	76

(Substancję przebijającą jako pierwszą podkreślono)

(First breakthrough compound is underlined)

ściwościach fizycznych przebieje pochłaniacz po zbliżonym upływie czasu.

Dodatkowym problemem dla użytkowników sprzętu pochłaniającego jest występowanie na stanowiskach pracy par substancji organicznych lub gazów w postaci mieszanin. Wykazano [8], że w przypadku dwuskładnikowej mieszaniny par, np. acetonu i chloroformu, chloroformu i cykloheksanu czy acetonu i cykloheksanu, a więc układów substancji organicznych o znacznie różniących się właściwościach fizycznych, szybciej przez złożę węgla aktywnego przechodzi składnik bardziej lotny mieszaniny. Stwierdzono, iż poszczególne pary, składające się na mieszaninę par substancji organicznych, są adsorbowane oddzielnie, ulegają rozdzielaniu w masie sorpcyjnej pochłaniacza, przy czym łatwiej i wcześniej zaadsorbowane substancje bardziej lotne są wypierane z porów węgla aktywnego przez mniej lotne, w następstwie czego

pojawiają się za pochłaniaczem szybciej, niż miałyby to miejsce, gdyby były pochłaniane pojedynczo. Także to zjawisko przyczynia się do skrócenia czasu ochronnego działania pochłaniacza. Przykładowe czasy przebicia złoża sorpcyjnego w odniesieniu do omawianych układów mieszanin dwuskładnikowych i pojedynczych ich składników przedstawia tabela 2. W przypadku mieszanin bardziej złożonych, trzy-, cztero- i więcej składnikowych (aceton/cykloheksan/toluen, octan etylu/cykloheksan/toluen, aceton/cykloheksan/toluen/m-ksylen) [9], zaobserwowano analogiczne zależności. Za złożem sorpcyjnym pojawiały się najpierw substancje o niższych temperaturach wrzenia, a następnie te o temperaturach wyższych.

W sytuacjach występowania złożonych mieszanin par substancji organicznych i gazów organicznych, których poszczególne składniki różnią się znacznie właściwościami fizyko-chemicznymi, oszacowanie czasu bezpiecznego użytkowania pochłaniaczy może być skomplikowane i utrudnione.

Wilgotność względna i temperatura otoczenia

Określenie wpływu wilgotności względnej i temperatury otoczenia na przebieg procesu adsorpcji par substancji organicznych i gazów organicznych ma duże znaczenie praktyczne dla użytkowników sprzętu pochłaniającego. Umożliwia, w pewnym stopniu, oszacowanie czasu ochronnego działania pochłaniacza w konkretnych warunkach klimatycznych. Wiedząc, że para wodna, obecna w powietrzu i jednocześnie towarzysząca jego zanieczyszczeniom, również jest adsorbowana przez węgle aktywne, faktycznie konkurując z adsorbowanymi parami substancji organicznych, można z dużym przybliżeniem założyć, że im wyższa jest wilgotność otaczającego powietrza, tym słabiej będą pochłaniane pary substancji organicznych. Konsekwencją takich zależności będzie skrócenie czasu użytkowania pochłaniacza. Wyniki badań wskazują, że wilgotność względna dopiero powyżej 65% znacząco skraca czas efektywnego działania ochronnego pochłaniacza [10]. Poniżej tej wartości wpływ tego czynnika jest niewielki. Istotny wpływ ma również polarność cząsteczki substancji organicznej [11].

Rozpatrując wpływ temperatury otoczenia stwierdzono, że jej wzrost przyspiesza moment przebicia złoża sorpcyjnego [12]. Ustalono zależność, z której wynika, że wzrost temperatury o 10 °C powoduje

skrócenie działania ochronnego pochłaniacza o 1-10%.

Stopień ciężkości wykonywanych prac

Szacując czas ochronnego działania pochłaniacza par i gazów organicznych, należy również uwzględnić wpływ stopnia ciężkości pracy. Ciężka praca fizyczna zwiększa intensywność cyklu oddychania, determinuje zatem warunki przepływu mieszaniny pary bądź gazu z powietrzem przez pochłaniacz, w tym: objętościowe natężenie przepływu i prędkość liniową przepływu, których wzrost ujemnie wpływa na czas działania pochłaniacza. Ponieważ pomiędzy poszczególnymi pracownikami występują znaczne różnice wynikające m.in. z budowy ich ciała, kondycji fizycznej i zdrowotnej, nie można jednoznacznie przyjąć, że wykonanie określonej pracy, wymagać będzie od każdego z nich takiego samego wysiłku fizycznego i związanej z tym intensywności oddychania. Z tego względu, określając czas ochronnego działania pochłaniacza, należy pamiętać o uwzględnieniu czynnika ludzkiego – ciężkości wykonywanej pracy fizycznej.

Zasady doboru i stosowania pochłaniaczy par substancji i gazów organicznych

Najistotniejszym zagadnieniem dla użytkowników sprzętu pochłaniającego jest określenie czasu, w jakim można stosować pochłaniacz, bez narażenia na niebezpieczeństwo wdychania par i gazów zagrażających życiu i zdrowiu człowieka. Mając na uwadze wpływ omówionych czynników na funkcjonowanie złoża sorpcyjnego, nie jest możliwe podanie dokładnego czasu ochronnego działania pochłaniacza w odniesieniu do dowolnych warunków jego użytkowania. Nie istnieje również ogólna formuła umożliwiająca jednoznaczne ustalenie takiego czasu.

W praktyce najczęściej stosuje się zasadę, w myśl której pochłaniacz można użytkować do momentu, aż pod częścią twarzą zaczyna być wyczuwalny zapach substancji szkodliwej. Należy jednak podkreślić, iż metoda ta oparta jest wyłącznie na subiektywnych odczuciach użytkowników sprzętu pochłaniającego. Ponadto, należy zwrócić uwagę na niebezpieczeństwo wynikające z takiego sposobu postępowania. Szereg groźnych substancji organicznych nie ma charakterystycznego zapachu, są również

takie, których „stężenie zapachu” wyczuwalne przez człowieka przekracza wartość normatywów higienicznych (NDS).

Mimo że dobór pochłaniaczy jest procesem bardzo trudnym, są one powszechnie użytkowane na wielu stanowiskach pracy i doskonale spełniają swoją funkcję.

Wnioski

Pomimo złożoności wzajemnych zależności pomiędzy własnościami układu pochłaniacza (złoża sorpcyjne) - pochłaniacza para lub gaz, mogących utrudniać prawidłowy dobór pochłaniaczy, przydatne będzie sformułowanie kilku prostych zasad ułatwiających wybór i dotyczących sposobu użytkowania pochłaniaczy. Przestrzeganie ich umożliwi bezpieczne i efektywne stosowanie pochłaniaczy par substancji organicznych i gazów organicznych.

1. Stosowanie pochłaniaczy jest możliwe tylko wtedy, gdy:

- **zawartość tlenu w powietrzu oczyszczanym jest nie mniejsza niż 19% (objętościowych)**; nie wolno stosować pochłaniaczy i filtropochłaniaczy, jeżeli zawartość tlenu w powietrzu oczyszczanym jest mniejsza niż 19% (objętościowych) – taka sytuacja może wystąpić w zamkniętych pomieszczeniach bez wentylacji, pomieszczeniach o małej kubaturze, np. zbiornikach, cysternach, a także w rowach i głębokich wykopach.

- **zidentyfikowane są substancje zanieczyszczające, a tym samym znane są ich właściwości fizyczne i chemiczne**

- **znana jest wartość stężenia substancji zanieczyszczającej lub mieszaniny substancji zanieczyszczających.**

2. Doboru pochłaniaczy par substancji organicznych i gazów organicznych dokonujemy w zależności od stężenia objęto-

ściowego pary i/lub gazu występującego w atmosferze danego środowiska pracy. Uwzględniając powyższe, wybieramy klasę pochłaniacza o odpowiedniej pojemności sorpcyjnej, tj.:

- **Klasę 1.** – do stosowania przy łącznym objętościowym stężeniu par i/lub gazów nie przekraczającym **0,1%** (objętościowo)

- **Klasę 2.** – do stosowania przy łącznym objętościowym stężeniu par i/lub gazów nie przekraczającym **0,5%** (objętościowo)

- **Klasę 3.** – do stosowania przy łącznym objętościowym stężeniu par i/lub gazów nie przekraczającym **1,0%** (objętościowo).

W przypadku, gdy łączne objętościowe stężenie par i/lub gazów występujących na stanowisku pracy przekracza wartość 1,0% obj., **należy zastosować sprzęt izolujący.**

3. W przypadku, gdy substancja zanieczyszczająca nie ma charakterystycznego zapachu i/lub smaku, lub jej stężenie – przy którym może być wyczuwalna – jest mniejsze od wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla tej substancji, do ochrony układu oddechowego **zaleca się stosowanie sprzętu izolującego.**

Dobrym i bardzo praktycznym rozwiązaniem jest także monitorowanie okresu użytkowania pochłaniacza. Wprowadzając np. rodzaj karty użytkownika dla danego pochłaniacza, można zamieścić w niej dane dotyczące: rodzaju substancji organicznej, przeciwko parom której pochłaniacz był użytkowany, stężenia tej substancji lub tych substancji oraz czasu użytkowania. Dodatkowe informacje dotyczące temperatury

i wilgotności powietrza na stanowisku pracy będą również dobrym materiałem do analizy, służącym tzw. dobrej praktyce w zakresie doboru i stosowania pochłaniaczy.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Dutkiewicz A. *Toksykologia*. WNT, Warszawa 1987
- [2] Dubinin M.M. *Adsorpcja i porowatość*. WAT, Warszawa 1975
- [3] Paderewski M.L. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa 1999
- [4] EN 14387:2004 *Sprzęt ochrony układu oddechowego. Pochłaniacze i filtropochłaniacze. Wymagania, badanie, znakowanie*
- [5] Moyer E. *Organic Vapor (OV) Respirator Cartridge Testing – Potential JONAS model Applicability*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 48(9), 1987
- [6] Brown R.C. *Review: Activated Carbon Filters in Respiratory Protective Equipment*. International "Journal of Occupational Safety and Ergonomics" vol.1, No 4: 330-373, 1995
- [7] Nelson G.O., Correia A.N. *Respirator cartridge efficiency studies: VIII Summary and Conclusions*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 37:514-525, 1976
- [8] Pietrowski P. *Depozycja adsorbentu w złożu węgla aktywnego pochłaniaczy par i gazów organicznych*. „Inżynieria i Ochrona Środowiska”, T.3 Nr 3-4, 2000.
- [9] Vahdat N., Swearingen P.M., Johnson J.S. *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
- [10] Young H.Y., Nelson J.H. *Effects of Humidity and Contaminant Concentration on Respirator Cartridge Breakthrough*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 51(4):202-209, 1990
- [11] Rozwadowski M., Siedlewski J., Wojsz R. *Sorption of Polar Substances on Active Carbons*. Carbon Vol. 17, 1979
- [12] Paderewski M.L., Soroka K., Soroka J. *Wymiana ciepła w procesach adsorpcji*. Prace naukowe Politechniki Szczecińskiej część 1, nr 117, 1979

Publikacja opracowana na podstawie wyników badań objętych zadaniem nr I-02 pn. „Badanie sposobu odkładania się par dwuskładnikowej mieszaniny związków organicznych w złożu sorpcyjnym pochłaniacza węglowego” realizowanym w ramach działalności statutowej Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego

W kwartalniku Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy

w numerze 1(47) 2006 opublikowano:

- metody oznaczania stężenia w powietrzu środowiska pracy następujących substancji chemicznych: akrylan hydroksypropylu (mieszanina izomerów), azotan 2-etyloheksylu, bromopropan, 4-chlorofenol i 2-(dibutyloamino)etanol
- dokumentacje dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego następujących substancji chemicznych: bar i jego związki rozpuszczalne, 2-(2-butoksyetoksy)etanol, chlorek chloroacetyl, chlorooctan

- metylu, heksan, 2,2-iminodietanol, 2-izopropoksyetanol, 2-(2-metoksyetoksy)etanol i 2-metylonaftalen
- sprawozdanie z działalności Międzyresortowej Komisji do spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy w 2005 r.
- indeksy alfabetyczne opublikowanych artykułów, dokumentacji i metod.

Warunki prenumeraty:

Zamówienia na prenumeratę roczną lub na pojedyncze numery prosimy kierować do Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa; tel. 022 623-36-98, 022 623-32-63; fax 022 623-36-93; e-mail: basuc@ciop.pl
Cena 1 egz. w 2006 r. wynosi 18,- zł. Przedpłat nie przyjmujemy