

Journal of Occupational Health (Япония)

Volume 58 (2016) Issue 6; pp. 570-581

Publisher: Japan Society for Occupational Health;

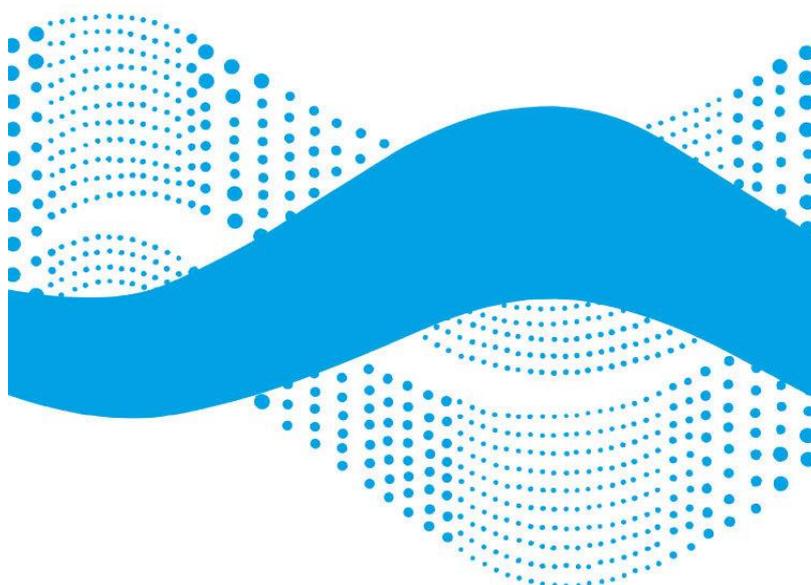
Address: Koei Bldg.,29-8, Shinjuku-1chome, Shinjuku-ku, Tokyo 160-0022, Japan

J. Occup. Health

ISSN 1348-9585

Journal of Occupational Health

Vol.58 No.6
June 2016



WILEY

 JAPAN SOCIETY FOR OCCUPATIONAL HEALTH

Оценка времени защитного действия (ВЗД) противогазных фильтров СИЗОД 3 методами: с помощью уравнения Уилера-Джонаса; программы MultiVapor (NIOSH), и методом Relative Breakthrough Time - в условиях повышенной влажности

Estimation of Organic Vapor Breakthrough in Humidified Activated Carbon Beds:—Application of Wheeler-Jonas Equation, NIOSH MultiVapor™ and RBT (Relative Breakthrough Time)

Hironobu Abiko¹, Mitsuya Furuse¹ and Tsuguo Takano²

¹Work Environment Research Group, National Institute of Occupational Safety and Health, Japan (JNIOSH) and

²Department of Human Engineering, National Institute of Industrial Health, Japan

(J Occup Health 2016; 58: 570-581) doi: 10.1539/joh.15-0244-OA

Получена редакцией 31.08.2016; принята 19.07.2016. Опубликована онлайн в J-STAGE 30.09.2016

Ответств. автор Н. Abiko, Work Environment Research Group, National Institute of Occupational Safety and Health, Japan (JNIOSH), 621-1 Nagao, Tama-ku, Kawasaki, Kanagawa 214-8585, Japan (e-mail: abiko-h@umin.ac.jp)

Реферат

Цель. При использовании противогазных фильтров СИЗОД, увлажнение активированного угля, как ожидается, снижает точность рассчитанного времени защитного действия (ВЗД) фильтра в конкретных условиях применения. В этом исследовании сравнивалось реальное (эксперимент) и вычисленное ВЗД при использовании разных методов вычислений.

Методы. Использовали противогазные фильтры с активированным углём, которые перед применением выдерживали во влажной атмосфере так, что достигалось равновесное состояние. Относительная влажность была от 40 до 70%, температура 20 град С. Затем измерялось изменение концентрации 10 разных органических соединений на выходе из фильтра, на участке начального возрастания концентрации в очищенном воздухе. Для сравнения ВЗД при разной влажности воздуха вычисляли тремя способами: с помощью уравнения Уилера-Джонаса (*Wheeler-Jonas equation*); с помощью программы, разработанной Джерри Вудом (*MultiVapor™* версия 2.2.3; рекомендована к применению работодателям в США – Институтом охраны труда *NIOSH* (Минздрав), и Управлением по охране труда *OSHA* (Минтруд); а также методом *RBT* (*Relative Breakthrough Time*), который разработали *Tanaka et al.*

Результаты. В тех случаях, которые были изучены в этом исследовании, использование уравнения Уилера-Джонаса показало хорошее сходство с результатами экспериментов при всех значениях влажности. Однако степень сходства (коэффициент корреляции) снижался по мере увеличения относительной влажности (*a случаи влажности >70% даже не изучали – прим. к переводу*). При относительной влажности 50% программа *MultiVapor* показала высокую точность. Но при большей влажности появлялась погрешность. Метод *RBT* дал результаты, схожие с экспериментом – при влажности 50%. С ростом влажности погрешность возрастала.

Выводы. При вычислении ВЗД для случая сравнительно сухого воздуха (относительная влажность до 50%) результат достаточно близок к результатам экспериментальных замеров. С ростом влажности появляются возрастающие отличия, и необходимо провести дополнительные исследования.

Ключевые слова: активированный уголь, время защитного действия, вычисления, пары органических соединений, респиратор, уравнение Уилера-Джонаса.

1. Введение

Для защиты работников от паров органических соединений и других газообразных загрязнений широко используется активированный уголь. При его использовании в противогазных фильтрах СИЗОД важно учитывать то, как его увлажнение влияет на его способность улавливать загрязнения^{1,3}. Ранее мы изучали влияние такого увлажнения на ВЗД противогазных фильтров (в которых использовался активированный уголь, полученный из скорлупы кокосов). Оказалось, что увлажнение заметно уменьшает ВЗД^{2,3}. Результаты измерений ВЗД, при их нанесении на график для разных значений относительной влажности, дают кривую, схожую с параболой – для разных значений влажности^{2,3}.

В настоящее время для вычисления ВЗД противогазных фильтров (при их применении для защиты от паров органических соединений) используют разные теоретические и экспериментальные способы⁴⁻¹⁵. Ожидается, что влажность воздуха повлияет на точность вычислений, так что изучение этого влияния представляет большое значение. В этой работе мы изучали случаи очистки воздуха от паров 10 органических соединений. Исследовали влияние относительной влажности воздуха на степень его очистки на начальном этапе роста концентрации загрязнений на выходе из фильтра. Для вычислений использовали уравнение Уилера-Джонаса^{4-6,8}, программу Джерри Вуда (*NIOSH*) *MultiVapor* версия 2.2.3¹⁰⁻¹³, и метод *RBT*^{14,15}, разработанный Танака и др.

2. Материалы и методы

Подробное описание свойств образцов активированного угля, использованного оборудования, способа подготовки (увлажнения) сорбента, и метода измерения степени очистки воздуха – приводится в ранее опубликованных работах^{2,3,16}. Оборудование для испытаний состояло из 2 основных частей. В первой получали воздух с заданной влажностью и требуемой концентрацией пара органического соединения. Во второй измерялась концентрация этого вещества в воздухе после прохода через фильтр. В первой части использовали (*thermostatic air box*), во второй – газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (с воздушно-водородным пламенем).

В качестве противогазных фильтров использовали сделанные для этого исследования ёмкости с активированным углём. Сорбент сушили при температуре 75 град С, и помещали в трубку диаметром 70 мм из органического стекла (*acrylic resin*). В этой трубке активированный уголь находился между двумя металлическими сетками. Сорбент предварительно выдерживали (до достижения равновесного состояния при насыщении) в влажной атмосфере при постоянной температуре 20 град С. Относительная влажность была в диапазоне 40-70% (у разных образцов).

Затем измерялась концентрация загрязнения (ацетон, бензол, толуол, четырёххлористый углерод, циклогексан, н-гексан, н-гептан, метилацетат, метанол, 2-пропанол) в очищенном фильтром воздухе. Таким образом получали графики для разной относительной влажности воздуха. В таблице 1 (а) показаны основные данные по условиям проведения экспериментов. Также были измерены концентрации загрязнений при

использовании сухого сорбента и сухого загрязнённого воздуха. Замеры вели до тех пор, пока концентрация загрязнений в очищенном воздухе не достигнет 30-60 ppm (частей на миллион по объёму) – при исходной загрязнённости воздуха 300-800 ppm. Мы выбрали такие условия потому, что во многих случаях период, когда загрязнённость очищенного воздуха становится высокой, не представляет интереса.

В этом исследовании использовался активированный уголь, изготовленный из скорлупы кокосов. Мы брали его из имеющихся в продаже (в Японии) противогазных фильтров (органические соединения). На основе результатов ранее проведённых исследований, мы выбрали марку активированного угля S1^{2,3}, у которой большая относительная площадь поверхности (N_2 -BET (Brunauer-Emmett-Teller) specific surface area).

Также мы изучали то, как относительная влажность влияет на точность вычисления ВЗД (подробно описано ниже). В этом исследовании для вычисления ВЗД использовали уравнение Уилера-Джонаса; программу MultiVapor 2.2.3, и метод RBT, разработанный Tanaka et al.^{14,15}.

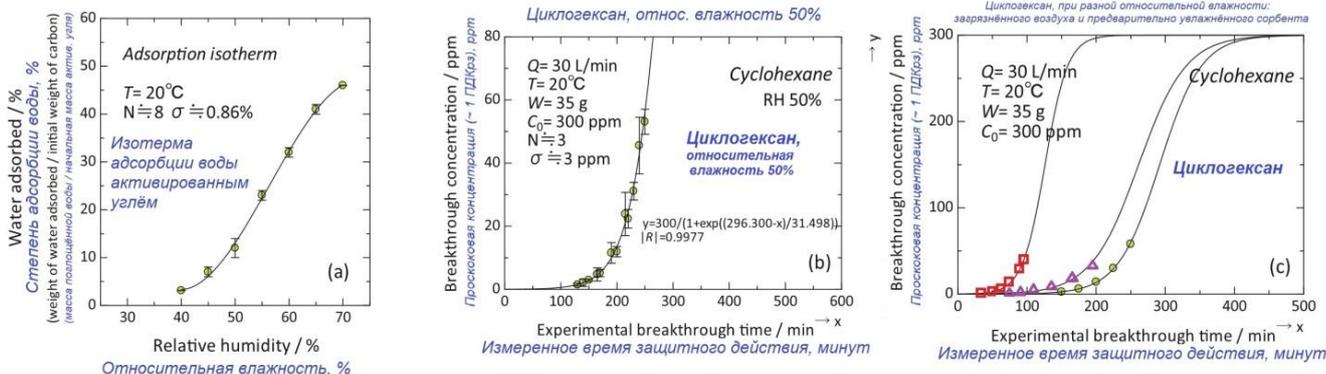


Fig. 1. Experimental reproducibility of adsorption measurements in this study. (a) Water adsorption isotherm based on relative percent weight increase due to moisture adsorption of the activated carbon bed measured at 20°C. (b) Breakthrough curves measured at 20°C and RH=50% for cyclohexane vapor. R =correlation coefficient. (c) Effects of relative humidity in preconditioning of activated carbon bed and test gas.

Fig. 1. Воспроизводимость измерений адсорбции в этом исследовании.

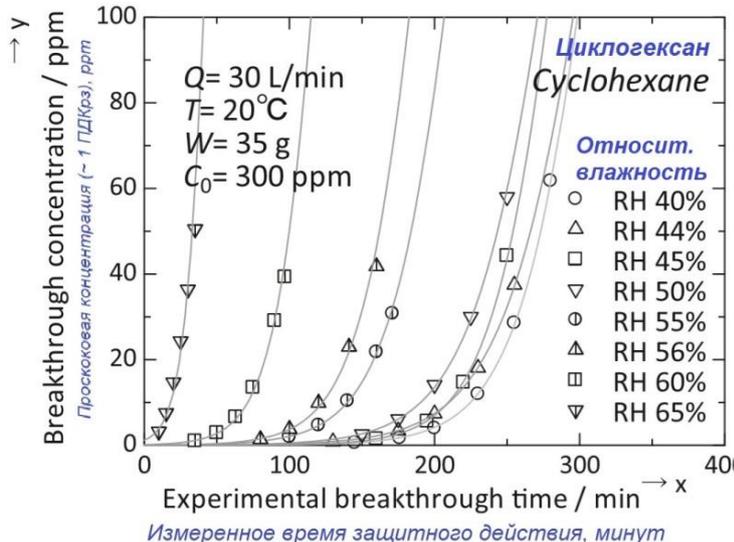
- (a) Изотерма адсорбции воды, основанная на увеличении массы активированного угля по отношению к массе сухого сорбента, при 20 град С,
- (b) Графики изменения степени загрязнённости очищенного воздуха циклогексаном (проскока) при температуре 20 град С и относительной влажности 50%,
- (c) Влияние предварительного увлажнения активированного угля и влажности загрязнённого воздуха - на ВЗД (циклогексана)

- Preconditioning and Test gas RH 50%
 $y=300/(1+\exp((291.810-x)/30.101))$
 $|R|=0.9997$
 При предварительном увлажнении активированного угля при относительной влажности воздуха = 50%, и относ. влажн. загрязнённого воздуха 50%
- ▲ Preconditioning RH 60% Test gas RH 50%
 $y=300/(1+\exp((261.330-x)/34.256))$
 $|R|=0.9945$
 При предварительном увлажнении активированного угля при относительной влажности воздуха = 60%, и относ. влажн. загрязнённого воздуха 50%
- Preconditioning and Test gas RH 60%
 $y=300/(1+\exp((126.100-x)/16.270))$
 $|R|=0.9982$
 При предварительном увлажнении активированного угля при относительной влажности воздуха = 60%, и относ. влажн. загрязнённого воздуха 60%

3. Результаты

3.1 Воспроизводимость результатов экспериментов

Активированный уголь не очень однородный материал, и для получения достоверных результатов необходимо, чтобы полученные при экспериментах показатели были бы достаточно стабильны. На Фиг. 1 (a) показана изотерма адсорбции водяного пара активированным углём при относительной влажности от 40 до 70% и температуре 20 град С. Для каждого из условий измерений, показанных на графике, мы сделали по ~8 замеров. При этом среднее стандартное отклонение (увеличения массы фильтра при его увлажнении) не превысило 0,9%. Показанные на графике результаты говорят о том, что использованный активированный уголь обладал стабильными свойствами в отношении поглощения влаги (при тех влажностях, которые использовали).



Supplementary Fig. 1.

Curve fitting results using cyclohexane vapor breakthrough data at different relative humidity (RH=40%-65%) equilibrium with Wheeler-Jonas equation.

Дополнительный Фиг. 1.
 Интерполирующие графики для результатов измерений ВЗД при относительной влажности (RH) от 40 до 65% при воздействии циклогексана; получены с помощью уравнения Уилера-Джонаса

Q - расход воздуха через фильтр 30 л/мин; T - температура 20 град С; W - масса активир. угля в фильтре, грамм; C_0 - загрязнённость очищаемого воздуха, 300 частей на миллион (ppm)

С другой стороны, на Фиг. 1 (b) показано, насколько стабильны были характеристики активированного угля при очистке воздуха от циклогексана (исходная загрязнённость 300 ppm) при температуре 20 град С и относительной влажности 50%. Также на этом графике показаны кривые, полученные при использовании уравнения Уилера-Джонаса (описано ниже), в которое подставили результаты измерений с учётом коэффициента корреляции. Каждому маркеру на этом графике соответствует по три экспериментальных замера в изучавшихся условиях. Для трёх замеров, среднее значение стандартного отклонения было примерно 3 ppm. Коэффициент корреляции для уравнения Уилера-Джонаса (и данных, показанных на этом графике) был 0,9977 (хороший показатель). Написанное выше свидетельствует о том, что использовался активированный уголь и лабораторное оборудование, позволяющие получить достаточно хорошо воспроизводимые результаты.

3.2 Интерполяция результатов измерений графиками (уравнение Уилера-Джонаса)

В последние годы для моделирования очистки воздуха противогазными фильтрами СИЗОД ряд исследователей использовал уравнение Уилера-Джонаса^{4-6,8}. Это уравнение можно использовать для вычисления ВЗД противогазных фильтров при воздействии паров органических соединений. Они описано ниже более подробно (уравнение 1).

Таблица 1.

(а) Основные параметры при проведении экспериментальной части исследования	
Диаметр противогазного фильтра, см	7,0
Толщина слоя сорбента в противогазном фильтре, см	2,5 и 1,25
Масса активированного угля в фильтре, грамм	35 и 17,5
Температура, град С	20
Относительная влажность, %	от 40 до 70
Средний расход воздуха через фильтр, л/мин	30
Концентрация органического соединения в загрязнённом воздухе, ppm	от 300 до 800
Температура при которой сорбент высушивали перед изучением, град С	75
(б) Значения параметров, которые использовали при математическом моделировании с помощью программы MultiVapor; значения, использованные при оценках (показанных на Фиг. 4 и в приложении Таблицы 2)	
Диаметр противогазного фильтра, см	7,0
Толщина слоя сорбента в противогазном фильтре, см	2,5
Масса активированного угля в фильтре, грамм	35
Относительный объём микропор, кубических сантиметров на грамм	0,533
Средний диаметр гранул активированного угля, см (<i>не физический, а эффективный – прим. к переводу</i>)	0,11
Адсорбционный потенциал (для бензола) кДж/моль	18,666
Коэффициент аффинности (для воды)	0,06
Температура, град С	20
Атмосферное давление, атм	1,00
Количество фильтров в СИЗОД	1
Средний расход воздуха, л/мин	30
Концентрация загрязнений в неочищенном воздухе, ppm	300
Проскоковая концентрация, ppm (<i>концентрация, при которой нужно прекращать использовать фильтр, т.е., на практике это ПДКрз,а в этом исследовании выбрали другое значение, одинаковое для всех 10 вредных веществ – прим. к переводу</i>)	5

$$t_b = (W_e \times W) / (C_0 \times Q) - (r_b \times W_e) / (k_v \times C_0) \times \ln((C_0 - C) / C) =$$

$$= W_e \times \{ W / (C_0 \times Q) - W_e / (k_v \times C_0) \times \ln((C_0 - C) / C) \} \quad (1), \text{ где:}$$

t_b – ВЗД, период времени с начала использования до проскока (минут);

W_e – сорбционная ёмкость активированного угля (грамм / грамм активированного угля);

W – масса активированного угля, грамм;

C_0 – концентрация загрязнений в очищаемом воздухе (грамм на см³, или ppm);

C – проскоковая концентрация (грамм на см³, или ppm);

Q – расход воздуха (см³/мин);

r_b – насыпная плотность активированного угля (грамм/см³);

k_v – коэффициент скорости адсорбции (1/мин).

Для приближённого вычисления графиков проскока мы использовали упрощённый вариант уравнения (1):

$$t_b = A - B \times \ln((C_0 - C) / C) \quad (2)$$

$$C = C_0 / \{ 1 + \exp((A + t_b) / B) \} \quad (3)$$

где A и B – константы (мин).

В приведённых выше уравнениях (1)-(3) нет ли одного члена, который бы хоть как-то зависел от относительной влажности воздуха.

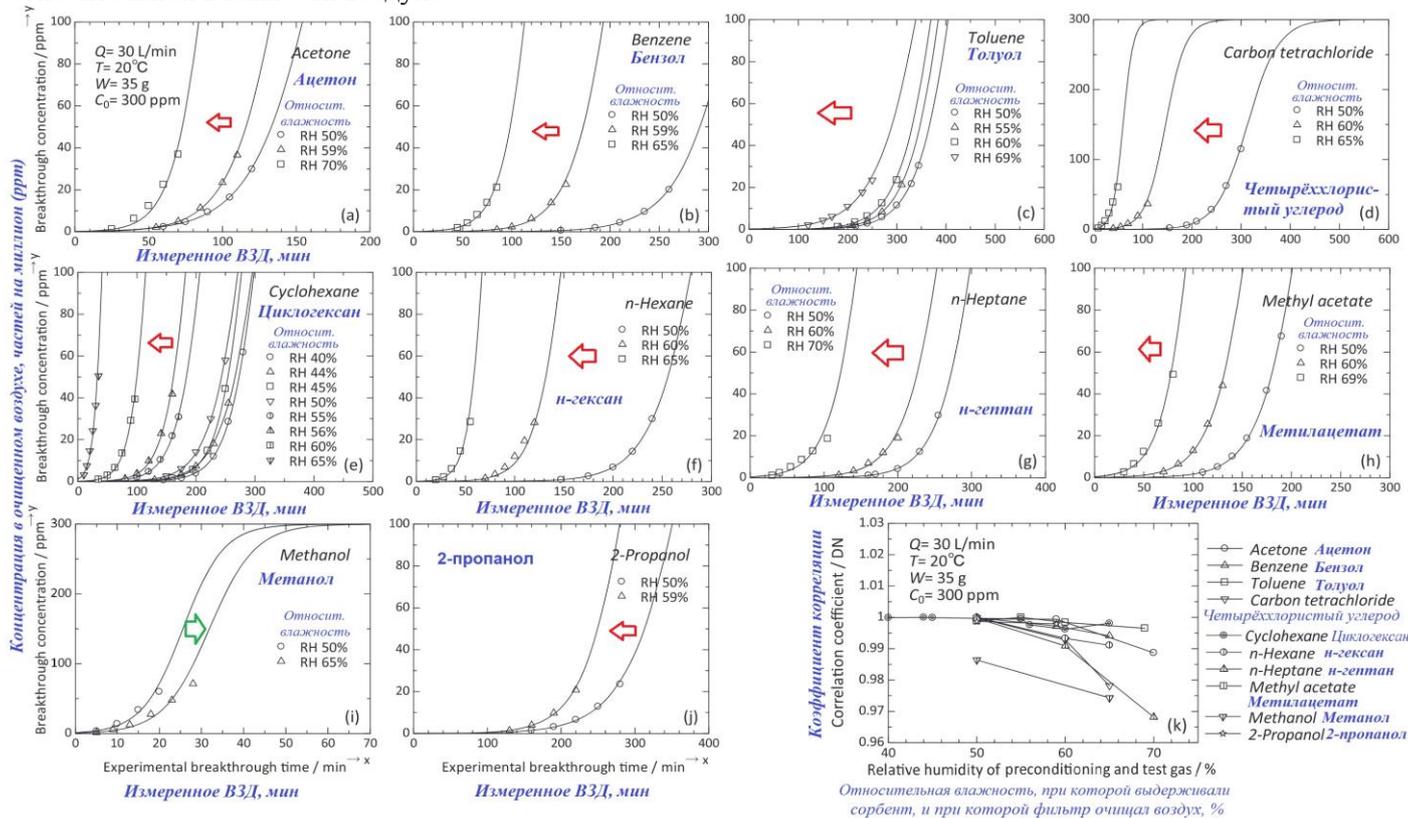


Fig. 2. (a)-(j) Measurement results of humidity dependence of breakthrough curves of 10 types of organic vapor. RH was the same for preconditioning and test gas.

(k) Correlation coefficient of approximation by Wheeler-Jonas equation for breakthrough data in this study. DN means Dimensionless Number.

Фиг. 2 (a)-(j) Результаты измерения влияния предварительного увлажнения активированного угля и влажности очищаемого воздуха (они одинаковы) на очистку при воздействии 10 органических соединений.

(к) Коэффициент корреляции при интерполяции результатов измерений с помощью уравнения Уилера-Джонаса

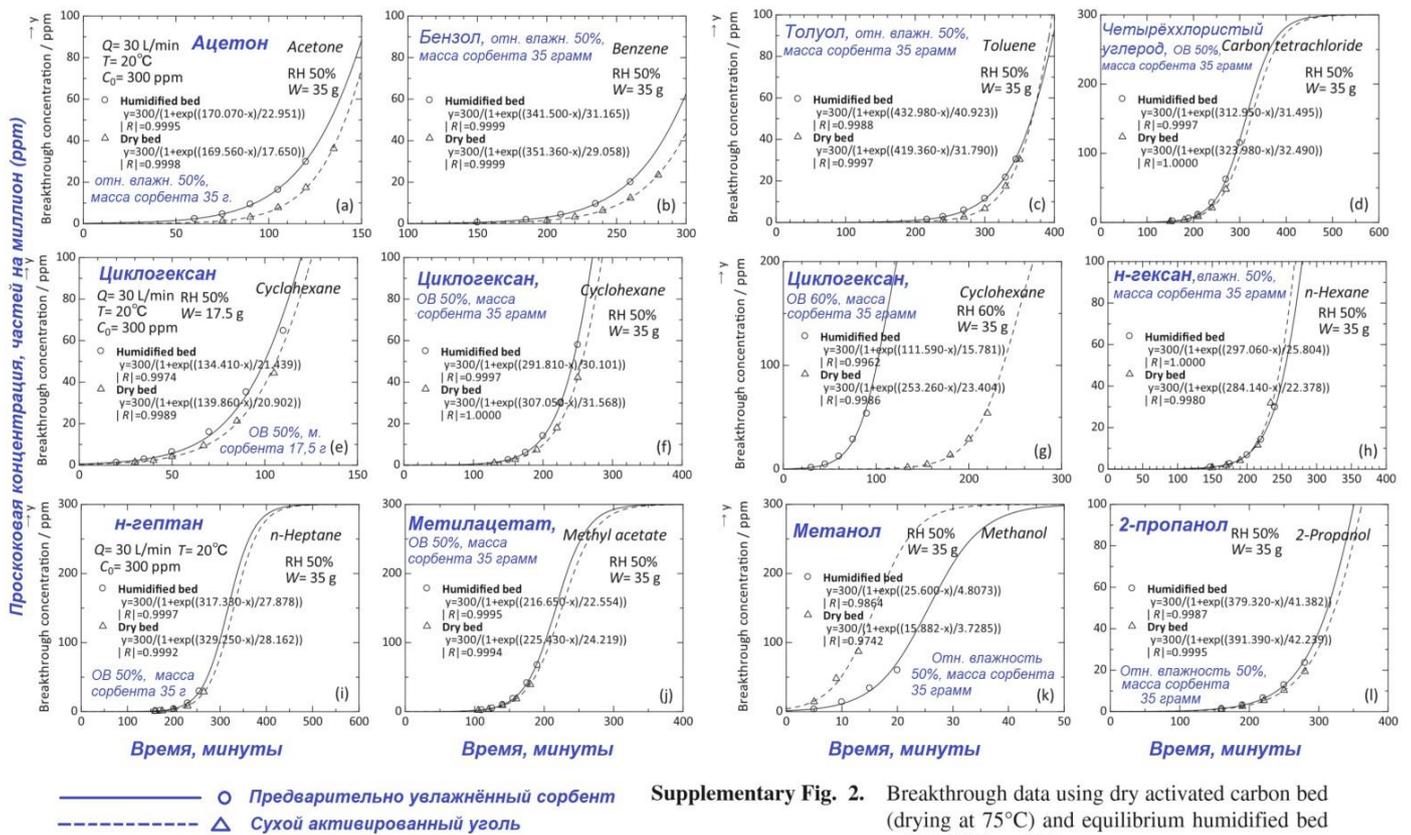
С ростом влажности ВЗД снижались у всех веществ (←), кроме водорастворимого метанола (→).

3.2.1 Влияние относительной влажности воздуха на ВЗД

На Фиг. 1 и Фиг. 2(с) показаны результаты для использования циклогексана при разной относительной влажности (от 40 до 70%) и результаты вычислений с помощью уравнения Уилера-Джонаса. При увеличении влажности кривые смещаются в сторону снижения ВЗД. Это влияние влажности становится значительным при влажности выше 50%. А при сравнительно сухом воздухе (влажность 40-50%) это влияние невелико. С другой стороны, уравнение Уилера-Джонаса показывает хорошее соответствие с результатами измерений (для циклогексана) для всех значений относительной влажности, которые использовались при проведении этого исследования. На Фиг. 1(с) показано, как влияли на ВЗД увлажнение загрязнённого циклогексаном воздуха, увлажнение сорбента перед экспериментом, и сочетание этого. Видно, что и увлажнение воздуха, и увлажнение фильтра — оказывает влияние на ВЗД.

На Фиг. 2 (a)-(j) и в дополнительной таблице 1 показано влияние влажности на результаты измерений для 10 разных органических соединений. Увеличение влажности влияло на графики проскока разных веществ в разной степени. Но для многих веществ увеличение влажности сокращало ВЗД, как это и ожидалось. Единственным веществом, у которого увеличение влажности дало обратный эффект, был метанол. Мы также провели замеры при воздействии загрязнённого воздуха на сухой активированный уголь (высушенный при температуре 75 град С, масса сорбента в фильтре 35 грамм и 17,5 грамм) в сочетании с увлажнённым загрязнённым воздухом (относительная влажность 50 или 60%), дополнительные Фиг. 2. Эти графики показывают, что если активированный уголь сухой, то для большинства вредных веществ ВЗД возрастает (по сравнению со случаем предварительно увлажнённого сорбента). Но при воздействии метанола получился противоположный результат, и разница в этом случае была заметной.

Результаты этого исследования показывают, что при всех изучавшихся условиях (влажность и др.) уравнение Уилера-Джонаса позволяет получить достаточно схожий с результатами экспериментов результат. Конкретно, при относительной влажности 50% (для угля, выдержанного во влажной атмосфере перед использованием; в сочетании с увлажнённым загрязнённым воздухом), на Фиг. 2 (a)-(j) коэффициент корреляции был 0,9982. Однако с ростом относительной влажности, и для всех использовавшихся органических соединений, происходило постепенное уменьшение коэффициента корреляции (Фиг. 2 (k)).



Дополнительный Фиг. 2. (Сравнение) ВЗД при использовании предварительно высушенного активированного угля (при температуре 75 град C), и предварительно увлажнённого угля (при отн. влажности 50% или 60%)

3.2.2 Влияние количества сорбента в фильтре и концентрации загрязнений в очищаемом воздухе на ВЗД

Мы изучили, как влияет на ВЗД масса сорбента в фильтре, и концентрация загрязнений в очищаемом воздухе. Для этого, в первую очередь, использовали результаты измерений при очистке воздуха от циклогексана. На Фиг. 3 (а)(b) показаны результаты измерений проскока при воздействии циклогексана и 2-пропанола; а также соответствующие им графики, построенные с помощью уравнения Уилера-Джонаса для массы сорбента 17,5 и 35 грамм. Видно, что результаты вычислений и измерений достаточно схожи. Измерения ВЗД проводили при использовании двух количеств сорбента (17,5 и 35 грамм). В первом приближении, можно ожидать, что удвоение массы сорбента удвоит ВЗД — при каждой из концентраций вредных веществ в очищаемом воздухе. На Фиг. 3 (с)(d) показано отношение ВЗД (при массе сорбента 35 грамм / при массе 17,5 грамм). Это отношение вычислялось с помощью (интерполирующих результаты измерений) графиков, полученных на основе уравнения (2).

Для вычисления ВЗД при массе сорбента 17,5 и 35 грамм использовали уравнение (2) (Фиг. 3 мин). Для циклогексана и 2-пропанола, при высокой концентрации в очищенном воздухе (150-300 ppm), отношение ВЗД было близко к 2. А при меньшей концентрации в очищенном воздухе, от 1 до 50 ppm, указанное отношение ВЗД заметно превышало 2. Таким образом, в области низких концентраций загрязнения в очищенном воздухе, отношение концентраций (при разной массе сорбента в фильтре) гораздо чувствительнее.

На Фиг. 3 (е)(f) показаны результаты измерений и вычислений для случая воздействия циклогексана при разной концентрации в загрязнённом воздухе (300 и 600 ppm при относительной влажности 50%; и 300 и 800 ppm при относительной влажности 60%). Аналогично тому, как описано выше для разных масс сорбента в фильтре — на Фиг. 3 (g)(h) показано отношение ВЗД (при меньшей концентрации / при большей концентрации), вычисленное с помощью уравнения (2).

Эти отношения ВЗД были близки к ожидаемому значению 2 или 8/3 — при разных концентрациях загрязнений в очищенном воздухе.

3.3 Сравнение измеренного ВЗД с вычисленным с помощью программы MultiVapor версия 2.2.3

Лаборатория СИЗ в Национальном институте охраны труда (NPPTL in NIOSH (CDC, USA)) выпустила программу для вычисления ВЗД противогазных фильтров СИЗОД, NIOSH MultiVapor™ 2.2.3^{10,11}. Эта программа моделирует очистку воздуха с помощью уравнения Уилера-Джонаса и его расширенных вариантов; и также может использоваться при проведении лабораторных исследований. Ожидается, что программа будет улучшаться и совершенствоваться. При проведении этого исследования мы изучили то, как эта программа

учитывает влияние влажности на время защитного действия. Для вычислений, в программу вводится следующая информация:

1. Сведения о противогазном фильтре и об активированном угле;
2. Информация о органическом соединении, от которого очищается воздух;
3. Информация об условиях использования фильтра.

В таблице 1 (b) показано, какие параметры необходимо ввести в программу для расчётов. Мы использовали параметры - типичные значения объёма микропор, средний диаметр гранул сорбента, и потенциал адсорбции (для бензола) и коэффициент аффинности (для воды) – которые по умолчанию рекомендовались программой^{12,13}. Для удобства при сравнении, мы использовали концентрацию загрязнений в очищенном воздухе 5 ppm, одинаковую для всех веществ, как предельно-допустимую (до наступления которой определяли ВЗД). Экспериментальное значение ВЗД (для той же концентрации 5 ppm) вычисляли с помощью уравнения (2). При выполнении расчёта ВЗД, программа выдаёт не одно, а три значения: среднее, а также верхний и нижний пределы. При относительной влажности 50% результаты вычислений были очень близки к результатам измерений (Фиг. 4 (a)-(c), дополнительная таблица 2). Но при большей влажности возникали значительные расхождения (Фиг. 4 (d)-(f), дополнительная таблица 2).

Дополнительная таблица 1. Значения параметров, которые использовались при интерполяции результатов измерений с помощью уравнения (2), показаны на Фиг. 2 (a)-(j). А и В – константы в уравнении (2).

Вещество	Относительная влажность, %	А	В	R
Ацетон	50	170,070	22,951	0,9995
	59	145,550	18,425	0,9994
	70	92,327	12,189	0,9887
Бензол	50	341,500	31,165	0,9999
	59	208,680	22,395	0,9972
	65	124,030	15,931	0,9941
Толуол	50	432,980	40,923	0,9988
	55	412,190	39,945	1,0000
	60	397,440	40,522	0,9984
	69	357,070	52,556	0,9965
Четырёх-хлористый углерод	50	312,950	31,495	0,9997
	60	146,520	20,480	0,9928
	65	60,097	10,354	0,9782
Циклогексан	40	317,460	27,548	0,9999
	44	317,660	32,012	1,0000
	45	295,010	25,406	0,9999
	50	291,810	30,101	0,9997
	55	223,970	24,953	0,9995
	56	197,970	22,340	0,9976
	60	126,100	16,270	0,9982
	65	46,639	8,4376	0,9981
н-гексан	50	297,060	25,804	1,0000
	60	158,400	16,662	0,9933
	65	73,049	9,0208	0,9911
н-гептан	50	317,330	27,878	0,9997
	60	272,840	28,849	0,9909
	70	161,390	24,326	0,9682
Метилацетат	50	216,650	22,554	0,9995
	60	165,350	20,855	0,9987
	69	103,860	16,215	0,9910
Метанол	50	25,600	4,8073	0,9864
	65	31,867	5,4317	0,9743
2-пропанол	50	379,320	41,382	0,9987
	59	301,880	32,427	1

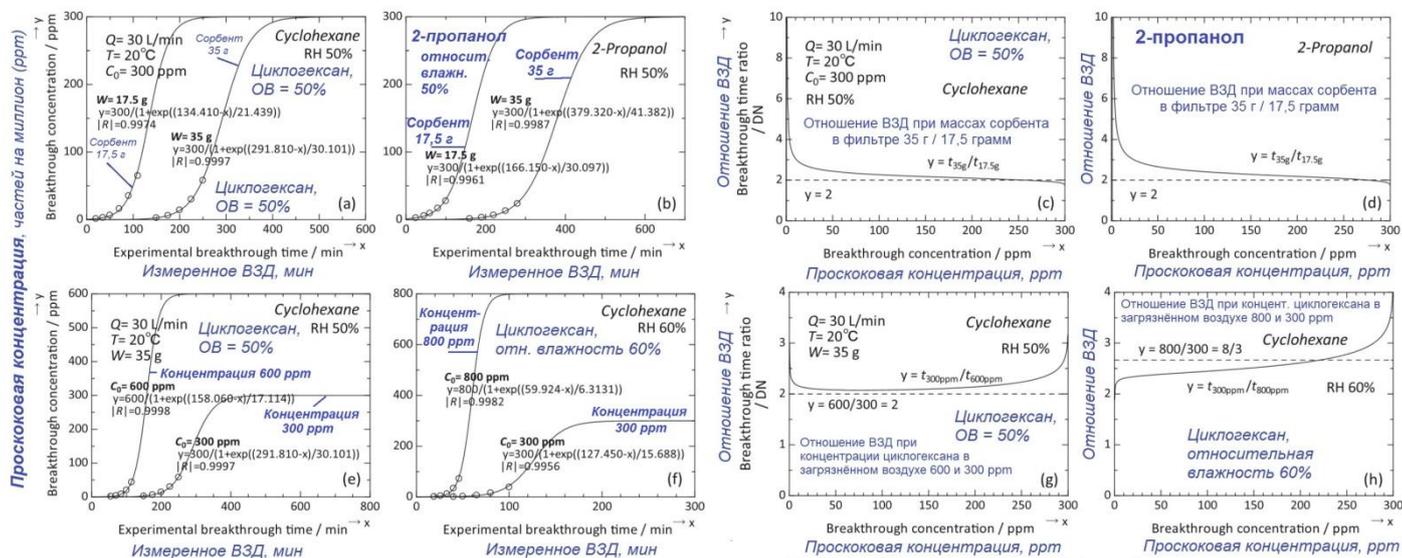


Fig. 3. (a) (b) Cyclohexane and 2-propanol vapor breakthrough data and its curve fitting results with Wheeler-Jonas equation at different carbon bed weights (17.5 g and 35 g). (c) (d) Breakthrough time ratio ($t_{35g}/t_{17.5g}$) calculated from approximated curves by equation (2).

Фиг. 3.

(a) (b) Графики изменения концентраций циклогексана и 2-пропанола с течением времени при массе сорбента в фильтре 35 и 17,5 грамма. Графики построены путём интерполяции результатов измерений (с помощью уравнения Уилера-Джонаса). (c) (d) Отношение ВЗД при массе сорбента 35 и 17,5 грамма, вычислено с помощью (интерполяционных) уравнений Уилера-Джонаса.

(e) (f) Cyclohexane vapor breakthrough data and curve fitting results with Wheeler-Jonas equation at different challenge concentrations (300 ppm and 600 ppm at RH=50%, 300 ppm and 800 ppm at RH=60%). (g) (h) Breakthrough time ratio ((t_{300ppm}/t_{600ppm}) , (t_{300ppm}/t_{800ppm})) calculated from approximated curves by equation (2).

(e) (f) Графики изменения концентраций циклогексана в очищенном воздухе с течением времени, и интерполирующие кривые (получены с помощью уравнения Уилера-Джонаса), для случаев: относительная влажность 50%, и концентраций 300 и 600 ppm; и случая отн. влажности 60%, и концентраций 300 и 800 ppm. (g) (h) Отношение ВЗД при отн. влажностях 300/600 ppm, и 300/800 ppm, вычисленное с помощью интерполирующих уравнений Уилера-Джонаса.

3.4 Сравнение измеренного ВЗД

с вычисленным с помощью метода методом RBT (Relative Breakthrough Time)

В нескольких ранее опубликованных статьях описан относительно простой метод, который (возможно) поможет определять ВЗД противогазных фильтров. Опубликованы результаты его использования при воздействии 46 разных органических соединений на противогазный фильтр, содержащий 22 грамма активированного угля объёмом 63 см³ (при относительной влажности 50% и температуре 20 град С), причём циклогексан использовали как «эталонное вещество»^{14,15}. Все вещества проверяли при концентрации в загрязнённом воздухе 300 ppm, концентрации в очищенном воздухе (максимально допустимой) 5 ppm. Использовался активированный уголь разных сортов, а также фильтры с не вполне одинаковой массой и размером – по сравнению с использовавшимися Танака и др.¹⁴. В этом исследовании мы сравнили результаты наших измерений ВЗД для 7 органических соединений с результатами, полученными Танакой и др. с помощью метода RBT. При публикации полученных результатов, Танака и др. не указали, какой предварительной выдержке (увлажнению) подвергался активированный уголь перед применением. Поэтому мы использовали активированный уголь, выдержанный в условиях относительной влажности 50%; а также сухой сорбент. В дополнительной таблице 2 приводятся параметры уравнения (2), которые получились при интерполяции результатов измерений (для ВЗД при концентрации загрязнений в очищенном воздухе = 5 ppm). (Наши) результаты, полученные при относительной влажности 50%, и температуре воздуха 20 град С, оказались схожи с полученными Танакой и др.¹⁴ – как для предварительно увлажнённого, так и для сухого активированного угля, для разных органических соединений.

А при использовании метода RBT для условий высокой влажности воздуха (свыше 50%), и для предварительно увлажнённого активированного угля, получились разные результаты: с ростом влажности, значения (ВЗД) заметно отличались, и для каждого вещества по-своему, Фиг. 5 (b). Значения ВЗД, полученные методом RBT, с ростом влажности возрастали.

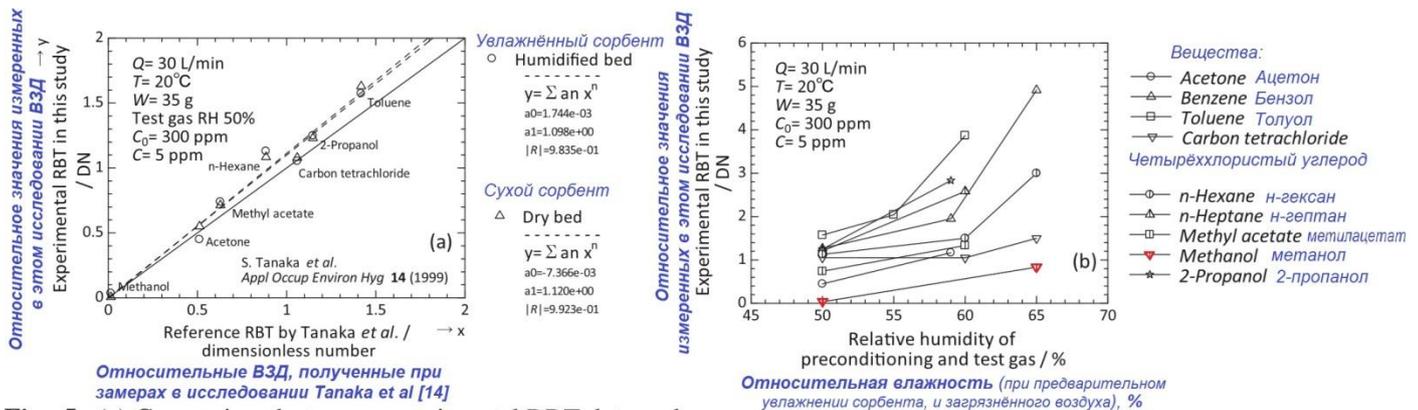


Fig. 5. (a) Comparison between experimental RBT data and the reference data of Tanaka *et al.*¹⁴.

Фиг. 5. (а) Сравнение ВЗД, полученных методом RBT, в этом исследовании, и в работе Tanaka *et al* [14]

(b) Changes of experimental RBT using cyclohexane as a standard with increase in relative humidity.

(b) Изменение измеренных ВЗД (при ВЗД циклогексана использованном как эталон) при увеличении относительной влажности

Обозначения:

Q - расход воздуха через фильтр 30 л/мин; **T** - температура воздуха 20 град С; **W** - масса сорбента в фильтре 35 грамм; **Test gas RH** - относительная влажность загрязнённого воздуха (на Фиг. 5 (а)) 50%; **C₀** - концентрация загрязнений в очищаемом воздухе 300 частей на миллион (ppm); **C** - проскоковая концентрация (по достижению которой в очищенном воздухе определяют ВЗД, ~ "1 ПДК_{грз}") = 5 ppm

4. Обсуждение

4.1 Оценка точности вычисления ВЗД с помощью уравнения Уилера-Джонаса

Результаты, полученные в этом исследовании, показали, что уравнение Уилера-Джонаса позволяет получить достаточно качественный результат даже при сравнительно высокой влажности активированного угля (свыше 50%). Это уравнение позволило корректно вычислять загрязнённость воздуха на начальном участке (графика проскока). Также есть причины ожидать, что с помощью этого уравнения удастся получить всю кривую проскока (график изменения загрязнённости очищенного воздуха с течением времени), на основе неполных данных, а особенно – её начальный участок. С другой стороны, рост относительной влажности снижал точность результатов вычислений, что видно по значениям коэффициентов корреляции. Это теоретическое уравнение было получено в предположении, что вероятность адсорбции паров органических соединений одинакова по всем частям сорбента в фильтре. Но так как увлажнение активированного угля влияет на (одинаковость) вероятности адсорбции (загрязнений), то с ростом относительной влажности происходило снижение коэффициента корреляции – для всех видов воздушных загрязнений (Фиг. 2 (k)).

Кроме того, с увеличением относительной влажности у большинства изучавшихся органических соединений графики проскока смещались в сторону уменьшения времени проскока. Это уменьшение ВЗД происходило из-за того, что активированный уголь насыщался парами воды, и из-за гидрофобных свойств органических соединений. Из-за того, что метанол – гидрофильное вещества, у него с ростом влажности ВЗД возросло. Метанол не только адсорбировался активированным углём, но и растворялся в воде, заполнявшей поры угля. 2-пропанол тоже относится к классу спиртов, но он – в отличие от метанола – менее гидрофильный, и поэтому у него получилось уменьшение ВЗД с ростом влажности.

Результаты, показанные на Фиг. 3, говорят о том, что учесть изменение концентрации загрязнений в очищаемом воздухе легче, чем учесть изменение массы сорбента в фильтре.

4.2 Оценка точности вычисления ВЗД программой *MultiVapor* версия 2.2.3

Как указывалось выше, программа *MultiVapor* позволяет получить сразу три результата вычислений – верхнюю, среднюю и нижнюю оценки; и при использовании программы имеет значение то, какую из оценок ВЗД Вы используете. Как показано на Фиг. 4 (а)-(с), при относительной влажности 50% результат вычислений хорошо соответствовал результатам измерений. При сравнении каждой из трёх оценок получилось, что верхняя - хуже соответствует результатам измерений, чем две другие. А средняя и нижняя оценки ВЗД были схожи с результатами измерений, так что (по результатам, которые получены в этом исследовании) сложно определить – какую из этих двух следует использовать для определения ВЗД¹²⁻¹³.

С другой стороны, использование этой программы не позволяет точно определить ВЗД при большой относительной влажности воздуха. Похоже, что при относительной влажности выше 50% программа завышает ВЗД по сравнению с измеренным. В настоящее время, использование программы в этой области не позволяет получить точный результат, и необходима доработка алгоритма расчётов.

4.3 Оценка точности вычисления ВЗД методом RBT (Relative Breakthrough Time)

Ожидается, что этот способ станет простым и удобным методом определения ВЗД в тех случаях, когда размер и свойства сорбента в фильтре, и условия применения схожи (особенно при относительной влажности около 50% и температуре 20 град С). Но результаты этого исследования показали, что для применения этого способа не обязательно точное совпадение свойств и условий применения. С учётом того, как много в продаже

разных сортов активированного угля, этот результат выглядит очень перспективным, и желательно проведение дополнительных исследований по этой теме.

Но мы обнаружили, что при увеличении влажности свыше 50% (вычисленное) время проскока больше измеренного; и результаты показывают, что при очистке воздуха от циклогексана (как «эталонного» загрязнителя для этого метода вычислений) результат расчётов зависит от влажности заметно сильнее, чем для других веществ-загрязнителей воздуха. Поэтому необходимо провести дополнительные исследования этого метода вычислений ВЗД в условиях высокой влажности воздуха (свыше 50%) и при использовании активированного угля разных сортов^{2,17}.

Дополнительная таблица 2. Результаты измерений ВЗД при воздействии разных веществ, и результаты вычислений ВЗД с помощью программы MultiVapor (показаны на Фиг. 4).

Вещество	Относительная влажность? %	Измеренное ВЗД (проскок 5 ppm)	Расчитанное с помощью MultiVapor ВЗД		
			среднее	минимум	максимум
Ацетон	50	76	95,2	69	122
	59	70	91,6	66	117
	70	43	69,3	50	89
Бензол	50	214	259,5	208	311
	59	117	235,3	188	282
	65	59	214	171	257
Толуол	50	266	300,4	240	360
	55	249	291,9	234	350
	60	232	284,1	227	341
	69	161	257,1	206	308
Четырёх-хлористый углерод	50	185	228,6	183	274
	60	63	201,7	161	242
	65	18	184,5	148	221
Циклогексан	50	169	218,7	175	262
	55	122	205	164	246
	56	107	203,2	163	244
	60	60	194,5	156	233
	65	12	179,1	143	215
н-гексан	50	191	173,3	139	208
	60	90	150	120	180
	65	36	136,8	109	164
н-гептан	50	204	207,8	166	249
	60	155	193,2	155	232
	70	62	169,4	136	203
Метилацетат	50	125	112,5	90	135
	60	80	111,3	89	134
	69	38	93,5	75	112
Метанол	50	6	7	0	25
	65	10	2,3	0	8
2-пропанол	50	211	240,5	192	289
	59	170	249,2	199	299

5. Выводы

При использовании уравнения Уилера-Джонаса получался приемлемый результат даже при сравнительно высокой влажности (свыше 50%). С другой стороны, с ростом влажности расхождение между результатами вычислений и измерений возрастало. Эта проблема не решается и при использовании программы *MultiVapor* версия 2.2.3, и необходима доработка программы для применения в условиях относительной влажности свыше 50%. (Результаты показали, что) метод RBT позволяет получить достаточно точный результат в области относительной влажности около 50% и при температуре около 20 град С – в том случае, когда состояние активированного угля и условий его применения соответствующие.

Полученные результаты показывают, что каждый из проверявшихся методов обеспечивает хорошее соответствие результатов вычислений с результатами измерений – при относительно невысокой влажности (до 50%). При увеличении влажности расхождение результатов вычислений и измерений возрастает, и для решения этой проблемы необходимо провести дополнительные исследования.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Nelson GO, Correia AN, Harder CA. Respirator cartridge efficiency studies: VII. Effect of relative humidity and temperature. *American Industrial Hygiene Association Journal* (1976) Vol. 37(5), pp. 280-288, doi 10.1080/0002889768507456.
2. Abiko H, Furuse M, Takano T. Quantitative evaluation of the effect of moisture contents of coconut shell activated carbon used for respirators on adsorption capacity for organic vapors. *Industrial Health* (2010) Vol. 48(1), pp. 52-60, doi 10.2486/indhealth.48.52.
3. Abiko H, Furuse M, Takano T. Reduction of adsorption capacity of coconut shell activated carbon for organic vapors due to moisture contents. *Industrial Health* (2010) Vol. 48(4), pp. 427-437, doi.org/10.2486/indhealth.MS1041.
4. Yoon YH, Nelson JH. Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *American Industrial Hygiene Association Journal* (1984) Vol. 45(8), pp. 509-516, doi 10.1080/15298668491400197.
5. Yoon YH, Nelson JH. Application of gas adsorption kinetics II. A theoretical model for respirator cartridge service life and its practical applications. *American Industrial Hygiene Association Journal* (1984) Vol. 45(8), pp. 517-524, doi 10.1080/15298668491400205.
6. Abiko H. Study on approximate calculation of organic vapor breakthrough curve by small size column of activated carbon. *Sangyo Eiseigaku Zasshi* (2013) Vol. 55(2), pp. 69-72, doi 10.1539/sangyoeisei.wadai12002 **(in Japanese)**.
7. Wood GO. Estimating service lives of organic vapor cartridges II: a single vapor at all humidities. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* (2004) Vol. 1(7), pp. 472-492, doi 10.1080/15459620490467792. Бесплатно доступна копия статьи <http://gerryowood.com/uploads/3/4/7/2/34729297/joeh04.pdf>.
8. Abiko H. Modeling of gaseous adsorption of activated carbon bed by Wheeler-Jonas equation and estimation of breakthrough time using the extended equation. *TANSO* (2011) Vol. 2011(248), pp. 133-143, doi 10.7209/tanso.2011.133 **(in Japanese)**.
9. Abiko H. Evaluation of organic vapor breakthrough time of an activated carbon bed containing moisture by Wood's estimation model using the Wheeler-Jonas equation. *TANSO* (2011) Vol. 2011(249), pp. 185-190, doi 10.7209/tanso.2011.185 **(in Japanese)**.
10. The National Personal Protective Technology Laboratory (NPPTL). MultiVapor™ Version 2.2.3 Application. [Online]. 2015 [cited 2015 Aug. 7]; URL: <http://www.cdc.gov/niosh/npptl/MultiVapor/MultiVapor.html> Есть перевод описания программы [https://ru.wikibooks.org/wiki/Замена_противогазных_фильтров_СИЗОД#П9._Использование_программы_MultiVapor™_Version_2.2.5](https://ru.wikibooks.org/wiki/Замена_противогазных_фильтров_СИЗОД#П9._Использование_программы_MultiVapor%TM_Version_2.2.5).
11. MultiVapor TUTORIAL Gerry Wood, March 18, 2007. [Online]. 2007[cited 2015 Aug. 7]; URL: http://www.cdc.gov/niosh/npptl/MultiVapor/Tutorials/MultiVapor213_Tutorial.pdf
12. Abiko H. Estimation of organic vapor breakthrough time of activated carbon bed using NIOSH MultiVapor™ software. *Sangyo Eiseigaku Zasshi* (2013) Vol. 55(5), pp. 165-171, doi 10.1539/sangyoeisei.wadai13001 **(in Japanese)**.
13. Abiko H. Effect of average diameter of activated carbon granules on estimation of organic vapor breakthrough time using NIOSH Effect of average diameter of activated carbon granules on estimation of organic vapor breakthrough time using NIOSH MultiVapor™ software and discussion of its practical use. *Sangyo Eiseigaku Zasshi* (2014) Vol. 56(6), pp. 275-285, doi 10.1539/sangyoeisei.L14001 **(in Japanese)**.
14. Tanaka S, Nakano Y, Tsunemori K, Shimada M, Seki Y. A study on the relative breakthrough time (RBT) of a respirator cartridge for forty-six kinds of organic solvent vapors. *Applied Occupational and Environmental Hygiene* (1999) Vol. 14(10), pp. 691-695, doi 10.1080/104732299302314.
15. Tsuda Y, Tsunemori K, Tanaka S. A study on the relative breakthrough time (RBT) of a respirator cartridge (effects of kind of respirator cartridge). *Sangyo Eiseigaku Zasshi* (2004) Vol. 46(5), pp. 171-172, doi 10.1539/sangyoeisei.46.171 **(in Japanese)**.
16. Furuse M, Kanno S, Takano T, Matsumura Y. Cyclohexane as an alternative vapor of carbon tetrachloride for the assessment of gas removing capacities of gas mask. *Industrial Health* (2001), Vol. 39(1), pp. 1-7, doi 10.2486/indhealth.39.1.
17. Hasegawa T, Iwasaki S, Shibutani Y, Abe I. Preparation of superior humidity-control materials from kenaf. *Journal of Porous Materials* (2009) Vol. 16(2), pp. 129-134, doi 10.1007/s10934-007-9176-5.