

УДК 546.98:562:544.723.2–3:549.6

Т. О. Кіосе¹, Т. Л. Ракитська¹, Х. О. Голубчик²¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна;

E-mail: kiose@onu.edu.ua

²Одеський національний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії, пров. Валіховський, 2, Одеса, 65082, Україна**КАТАЛІЗАТОР НА ОСНОВІ СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II), КУПРУМУ(II) ТА ТЕРМІЧНО-МОДИФІКОВАНОГО ТРЕПЕЛУ ДЛЯ СПОРЯДЖЕННЯ ЗАСОБІВ ОРГАНІВ ДИХАННЯ ВІД МОНООКСИДУ КАРБОНУ В УМОВАХ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ**

Досліджено перспективність використання каталізатора на основі сполук паладію(II), купруму(II) та термічно-модифікованого трепелу для низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем повітря. Встановлено, що низькотемпературний каталізатор складу Pd(II)-Cu(II)/300-Тр при $C_{CO}^I = 1000 \text{ мг/м}^3$ лише за умови $\tau' = 1,13 \text{ с}$ забезпечує очистку повітря нижче проскокової концентрації CO ($C_{CO}^K = 200 \text{ мг/м}^3$) і може бути рекомендований для спорядження засобів індивідуального захисту органів дихання від монооксиду карбону.

Ключові слова: монооксид карбону, сполуки купруму(II) та паладію(II), термічно-модифікований трепел, респіраторні пристрої.

В наш час кількість надзвичайних ситуацій, що пов'язані з пожежами, є досить високою. Високий відсоток загибелі людей головно обумовлений отруєнням газоподібними токсичними речовинами, що виділяються при горінні різних будівельних матеріалів, конструкцій, а також предметів внутрішнього оздоблення приміщень. Дослідження доводять, що найбільшу небезпеку для людини мають газоподібні речовини, що з'являються під час термічної деструкції деревини, серед яких монооксид карбону, альдегіди, кислоти, спирти та інші (більше 200 сполук).

Але, крім цих токсикантів, в зоні пожежі в повітрі визначаються також HCN, HCl, HF, SO₂, NH₃ та інші [1]. Навіть така стисла характеристика газоподібних токсичних речовин вказує на те, що вони відрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями і для їх знешкодження треба застосовувати різні функціональні матеріали: каталізатори для окиснення монооксиду карбону до CO₂; хемосорбенти для уловлення кислих (HCN, HCl, HF, SO₂) та основних (NH₃) газів і адсорбенти для уловлення летких органічних сполук [2].

Монооксид карбону (CO) – газоподібна речовина, яка належить до IV класу безпеки; газ без запаху та кольору, тому його ще називають і «невидимим кілером», гранично-припустима концентрація якого 20 мг/м³. Токсична дія монооксиду карбону полягає в блокуванні гемоглобіну шляхом утворення карбоксигемоглобіну (HbCO), що викликає кисневу недостатність, внаслідок якої вражається нервова та серцево-судинна система. За результатами чисельних токсикологічних досліджень [3–17] було встановлено дію монооксиду карбону на людину та симптоматику в залежності від концентрації CO у повітрі, часу контакту; також визначені критичні

концентрації СО у повітрі та концентрації карбоксигемоглобіну в крові людини (табл. 1).

Треба зазначити, що за умови $C_{\text{HbCO}} = 20\%$ спостерігається слабкий ефект отруєння, а за умови $C_{\text{HbCO}} = 40\%$ – сильне отруєння, за умови $C_{\text{HbCO}} > 40\%$ – летальний кінець. У разі пожерів гранично припустима концентрація СО, за якою можливо забезпечити небезпечну евакуацію людей, складає 1160 мг/м^3 .

Таблиця 1

Концентрація СО у повітрі, карбоксигемоглобіну HbCO в крові та симптоми отруєння [1, 3, 12, 15]

Table 1

Concentration of CO in the air, carboxyhemoglobin HbCO in the blood and symptoms of poisoning [1, 3, 12, 15]

СО, % об. (20 °С)	СО, мг/м ³	Час дії, год	HbCO у крові, %	Основні симптоми та ознаки гострого отруєння
≤ 0,009	≤ 100	3,5–5	2,5–10	Зниження швидкості психомоторних реакцій, іноді компенсаторне збільшення кровотоку до життєво важливих органів. У осіб із вираженою серцево-судинною недостатністю – біль у грудях при фізичному навантаженні, задишка
0,019	220	6	10–20	Незначний головний біль, зниження розумової та фізичної працездатності, задишка при середньому фізичному навантаженні. Порушення зорового сприйняття. Може бути смертельно для плода, осіб із тяжкою серцевою недостатністю.
≤ 0,052	≤ 600	1		
≤ 0,052	≤ 600	2	20–30	Ппульсуючий головний біль, запаморочення, дратівливість, емоційна нестабільність, розлад пам'яті, нудота, блювання, порушення координацій дрібних рухів рук.
0,069	800	1		
≤ 0,052	≤ 600	4	30–40	Сильний головний біль, слабкість, нежить, нудота, блювання, порушення зору, сплутаність свідомості
0,069	800	2		
0,069–0,094	800–1100	2	40–50	Галюцинації, важка атаксія, тахіпное
0,1	1250	2	50–60	Непритомність або кома, конвульсії, тахікардія, слабкий пульс, дихання Чейна-Стокса.
0,17	2000	30 хв		
0,15	1800	1,5	60–70	Кома, конвульсії, пригнічення дихання та серцевої діяльності. Можливий летальний кінець.
0,2–0,29	2300–3400	30 хв		
0,49–0,99	5700–11500	2–5 хв	70–80	Глибока кома зі зниженням або відсутністю рефлексів, ниткоподібний пульс, аритмія, смерть
1,2	14000	1–3 хв		Втрата свідомості (після двох-трьох вдихів), блювання, конвульсії, смерть

Наведено результати про вміст карбоксигемоглобіну в крові залежно від часу контакту з газоповітряною сумішшю, якщо концентрація монооксиду карбону складає 1200 мг/м^3 [3]. Встановлено, що за умови критичної концентрації CO (1160 мг/м^3) евакуація людей під час пожеги повинна здійснитися в перші 30 хвилин.

Найбільш проблемним є питання розробки або використання існуючих каталізаторів в засобах індивідуального захисту органів дихання людини (ЗІЗОД) – респіратори, протигази, саморятівники.

Мета роботи – дослідити захисні властивості каталізатора на основі сполук паладію(II), купрум(II) та дисперсного кремнезему – трепелу в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону в широкому діапазоні його концентрацій.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. У якості носія металокомплексного каталізатора використовували термічно-модифікований трепел (Коноплянське родовище, Кіровоградська обл., ТУ У 14.2–00374485–004:2005; хімічний склад у розрахунку на оксиди в мас. %: SiO_2 –75,8–88,4; Al_2O_3 –3,6–10; Fe_2O_3 –1,1–7,8), який отримували прожарюванням при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 1 години.

Зразки каталізатора окиснення монооксиду карбону отримували за методом імпрегнування, для чого 10 г термічно модифікованого трепелу визначеного фракційного складу просочували 5 мл розчину, який вміщував хлорид паладію(II), нітрат купрум(II) і бромід калію у потрібному співвідношенні. Отриману вологу масу сушили у повітряному середовищі при температурі $110 \text{ }^\circ\text{C}$ до сталої маси. Вміст реагентів розраховували на масу зразка.

Методи та техніка дослідження. Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Зразки після розтирання в ступці вміщували до скляної кювети з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для реєстрації дифрактограм. Дифрактограми отримано в інтервалі кутів $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ із кроком $0,03^\circ$ і часом накопичення 60 с. в кожній точці.

Випробування зразків каталізатора здійснювали в проточній за газом термостатованій при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ установці, у реакторі з нерухомим шаром каталізатора. Розміри реактора, дисперсність зразків і лінійна швидкість ГПС відповідали режиму ідеального витиснення і перебігу реакції в кінетичній області. ГПС із визначеною концентрацією CO отримували шляхом розведення концентрованого газу (98–99 об. % CO) очищеним за допомогою фільтрів, заповнених фільтруючим матеріалом ФП і активованим вугіллям марки СКН-К, повітрям до необхідної концентрації – 100, 200, 300, 400, 1000, 1250, 2500 мг/м^3 .

Початкову ($C_{\text{CO}}^{\text{н}}$) і кінцеву ($C_{\text{CO}}^{\text{к}}$) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ 04 (“Аналітприлад”, Україна) чутливістю 2 мг/м^3 .

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{w(C_{\text{CO}}^{\text{н}} - C_{\text{CO}}^{\text{к}})}{m_{\text{к}}}, \text{ моль/(г}\times\text{с)} \quad (1)$$

де $w = 1,68 \times 10^{-2}$ – об’ємна витрата ГПС, л/с; C_{CO}^n, C_{CO}^k – початкова і кінцева концентрації СО, моль/л; m_k – маса зразка каталізатора, г.

Приймаючи до уваги перший порядок реакції стосовно СО і перебіг процесу в кінетичній області, для стаціонарних ділянок експериментальних кінетичних кривих константу швидкості реакції знаходили за формулою

$$k_I = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{CO}^n}{C_{CO}^k}, \text{ с}^{-1}, \quad (2)$$

де τ' – ефективний час контакту ГПС із каталізатором, с.

Дослідну кількість окисненого СО ($Q_{доc}$) визначали з урахуванням експериментальної функції $\Delta C_{CO}^k - \tau$. Ступінь перетворення СО ($\eta_{ст}$) і число каталітичних циклів (n) на моль Pd(II) ($Q_{Pd(II)}$) розраховували за формулами:

$$\eta_{ст} = \frac{(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{C_{CO}^n} \cdot 100, \% \quad (3)$$

$$n = Q_{доc} / Q_{Pd(II)}. \quad (4)$$

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Рентгенофазовий аналіз

Із наведених дифрактограм термічно-модифікованого трепелу (300-Тр) та каталізатора Pd(II)-Cu(II)/300-Тр (рис. 1), видно, що зразки є кристалічними, але з певним ступенем аморфізації; найбільші відмінності спостерігаються в області 2θ від 20 до 27° (рис. 1б).

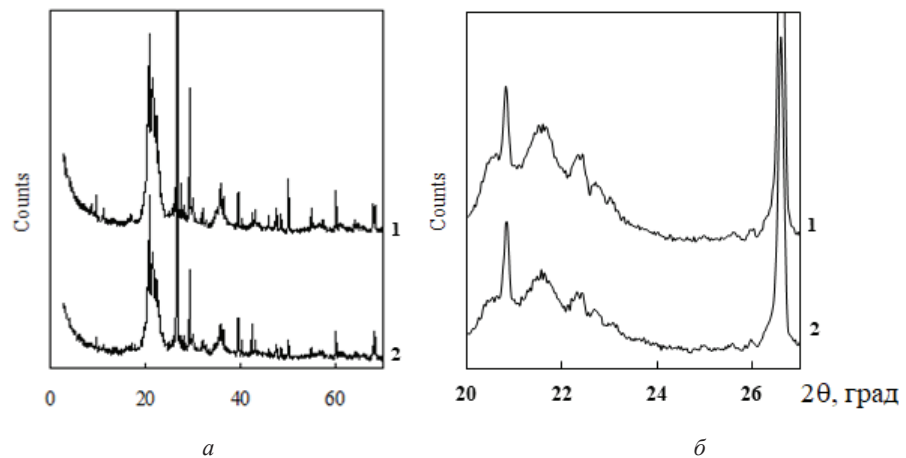


Рис. 1. Дифрактограми зразків 300-Тр (1) та Pd-Cu/300-Тр (2)

Fig. 1. Diffractograms of samples 300-Tr (1) and Pd-Cu/300-Tr (2)

При аналізі дифрактограм встановлено, що зразок термічно-модифікованого трепелу є поліфазовим мінералом, що містить такі основні фази – α -SiO₂, α -тридиміт, β -квортцит, α -квортцит. Крім основних фаз ідентифіковані на-

ступні домішкові фази: клиноптилоліт і продукти руйнування глинистих мінералів – 2 θ від 6 до 19°; Fe₂O₃–2 θ (d, Å) 34,484° (2,599); 35,498° (2,527); 54,890° (1,671); 57,038° (1,613); 61,837° (1,499); 64,030° (1,453). Після закріплення солей Pd(II) і Cu(II) на зразках термічно-модифікованого трепелу структурні характеристики носія не змінюється; змінюється відносна інтенсивність та ширина ліній на напіввисоті піку, що свідчить про входження іонів Pd(II) і Cu(II) в дефектні місця кристалу. Для зразків каталізатора Pd(II)-Cu(II)/300-Тр доведена відсутність окремих фаз PdCl₂, Cu(NO₃)₂, а також PdO, Pd⁰, CuO, Cu₂O, що пов'язано з умовами отримання каталізаторів: низький вміст PdCl₂ і Cu(NO₃)₂ та температурою сушки до 110 °С.

3.2. КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ СО КИСНЕМ В ПРИСУТНОСТІ ЗАКРІПЛЕНИХ НА ТЕРМІЧНО-МОДИФІКОВАНОМУ ТРЕПЕЛІ КОМПЛЕКСІВ Pd(II) і Cu(II)

Вплив початкової концентрації монооксиду карбону на кінетичні та стехіометричні параметри реакції. Початкову концентрацію монооксиду карбону у газо-повітряної суміші варіювали від 100 до 300 мг/м³. Як приклад, на рис. 2. представлені графічні дані, що ілюструють зміну концентрації з часом під час окиснення монооксиду карбону киснем у присутності каталізатора K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-Тр масою 10 г. Кінетичні криві відзначаються виходом на стаціонарні ділянки. З представлених даних (рис. 2 та табл. 2), видно, що W_{ст} прямо пропорційно зростає зі збільшенням C_{CO}^п у ГПС, що не суперечить даним [2, 18, 19]. Значення константи k₁ та ступеня перетворення СО ($\eta_{ст}$) не залежать від C_{CO}^п, що також підтверджує перший порядок за СО та правильність застосування рівняння (2) для розрахунку k₁.

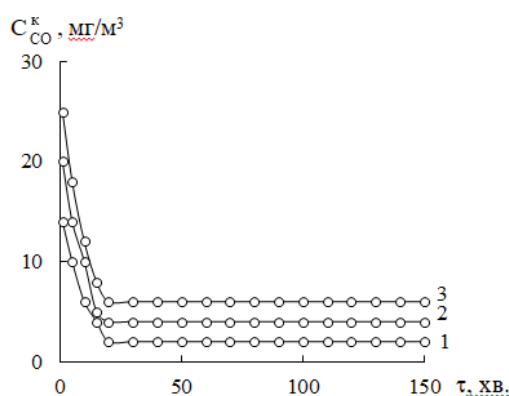


Рис. 2. Зміна C_{CO}^к у часі в процесі окиснення СО киснем в присутності каталізатора K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-Тр при різних C_{CO}^п (мг/м³) в ГПС: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300.

Fig. 2. Change of C_{CO}^к in time in the process of CO oxidation with oxygen in the presence of the catalyst K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-Тр by different C_{CO}^п (mg/m³) in gas-air mixture: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300.

Таблиця 2

Вплив C_{CO}^n на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 6,2$ см/с; $m_k = 10$ г

Table 2

The influence of C_{CO}^n on the kinetic and stoichiometric parameters of the reaction of carbon monoxide oxidation by oxygen in the presence of a catalyst $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $U = 6,2$ cm/s; $m_k = 10$ g

C_{CO}^n , мг/м ³	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	k_i , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль СО	n
	$W_{п}$	$W_{ст}$					
100	5,4	5,9	2	8,1	98	5,0	1,6
200	11,2	11,8	4	8,1	98	10,1	3,3
300	16,9	17,6	6	8,1	98	15,1	5,0

Особливе місце займає питання забезпечення захисту від монооксиду карбону при його концентрації > 15 ГПК. Для очистки повітря від СО при концентраціях 1000–6500 мг/м³ традиційно використовують спеціальне обладнання – фільтруючі саморятівники. Розроблений нами каталізатор призначений для використання в по-

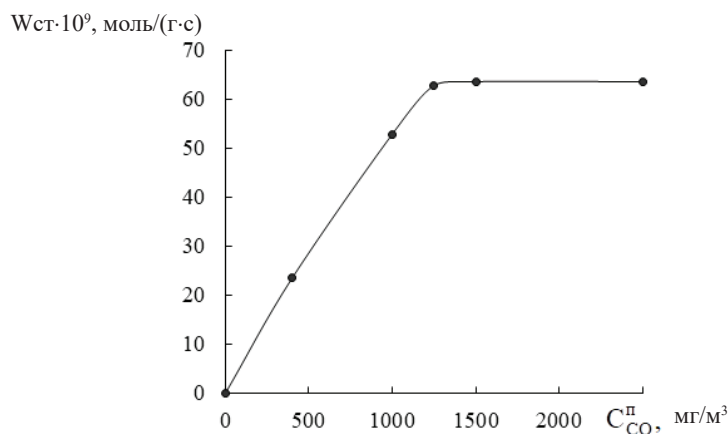


Рис. 3. Залежність $W_{ст}$ від C_{CO}^n в ГПС

$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $m_k = 10$ г; $U = 6,2$ см/с

Fig. 3. Dependence of W_{st} on C_{CO}^n in gas-air mixture

$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $m_k = 10$ g; $U = 6,2$ cm/s

легших ЗІЗОД, розрахованих на застосування при C_{CO}^n не вище 15 ГПК. Тому становило інтерес вивчити можливість застосування цього каталізатора у фільтрі саморятівника, для якого припустима проскокова концентрація на виході з фільтра повинна становити 200 мг/м³. У присутності системи $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ варіювали концентрацію монооксиду карбону у ГПС у межах від 400 до 2500 мг/м³. З даних рис. 3 видно, що $W_{ст}$ прямо пропорційно зростає зі збільшенням C_{CO}^n у ГПС до 1250 мг/м³, що вказує на перший порядок реакції за монооксидом карбону.

Дослідження кінетики окиснення монооксиду карбону киснем повітря при різних концентраціях CO і часі контакту. При початковій концентрації CO 100, 200, 300, 1000 мг/м³ і постійній лінійній швидкості ГПС 6,2 см/с варіювали ефективний час контакту каталізатора (τ') шляхом зміни маси каталізатора від 2,5 до 10,0 г (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив ефективного часу контакту каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ на його активність у реакції окиснення CO киснем при різній початковій концентрації монооксиду карбону у ГПС

$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$; $U = 6,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм

Table 3

Effect of the effective contact time of the $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ catalyst on its activity in the reaction of CO oxidation with oxygen at different initial concentrations of carbon monoxide in the gas-air mixture

$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$; $U = 6,2$ cm/s; $d_3 = 1,5$ mm

τ', c	mк, г	h, см	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	kl, c ⁻¹	$\eta_{ст}, \%$	$Q_{оп} \cdot 10^4$, моль CO	n
			W_{II}	$W_{ст}$					
$C_{CO}^n = 100$ мг/м ³									
0,31	2,5	1,9	12,5	19,4	19	12,7	81	4,1	1,3
0,58	5,0	3,6	9,1	11,2	7	12,6	93	4,6	1,5
0,87	7,5	5,4	7,0	7,8	3	9,0	97	4,9	1,6
1,13	10,0	7,0	5,4	5,9	2	8,2	99	5,0	1,6
$C_{CO}^n = 200$ мг/м ³									
0,31	2,5	1,9	32,0	37,0	46	11,3	77	7,9	2,6
0,58	5,0	3,6	20,2	22,3	14	12,6	93	9,5	3,1
0,87	7,5	5,4	14,6	15,6	5	9,5	98	10,0	3,3
1,13	10,0	7,0	11,2	11,8	4	8,2	99	10,1	3,3
$C_{CO}^n = 300$ мг/м ³									
0,31	2,5	1,9	30,8	41,8	126	6,7	58	8,8	2,9
0,58	5,0	3,6	27,5	31,6	37	12,6	88	13,4	4,4
0,87	7,5	5,4	21,9	23,1	11	8,5	96	14,8	4,9
1,13	10,0	7,0	16,9	17,6	6	8,2	98	15,1	5,0
$C_{CO}^n = 1000$ мг/м ³									
0,58	5,0	3,6	64,1	68,2	364	0,6	64	32,6	10,69
0,87	7,5	5,4	55,3	60,5	242	1,18	76	38,5	12,60
1,13	10,0	7,0	48,7	52,9	118	2,28	88	45,2	14,16

З даних табл. 3 випливає, що при визначених значеннях τ' лише при $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 100 \text{ мг/м}^3$ кінцева концентрація монооксиду карбону нижче ГПК для робочої зони, більш того, при $\tau' \geq 0,87 \text{ с}$ каталізатор забезпечує санітарну норму очистки повітря для населених пунктів (3 мг/м^3). При $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 1000 \text{ мг/м}^3$ тільки за умови $\tau' = 1,13 \text{ с}$ ($m_{\text{к}} = 10 \text{ г}$) каталізатор $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/300-Tr}$ забезпечує очистку повітря нижче проскокової концентрації CO ($C_{\text{CO}}^{\text{к}} = 200 \text{ мг/м}^3$).

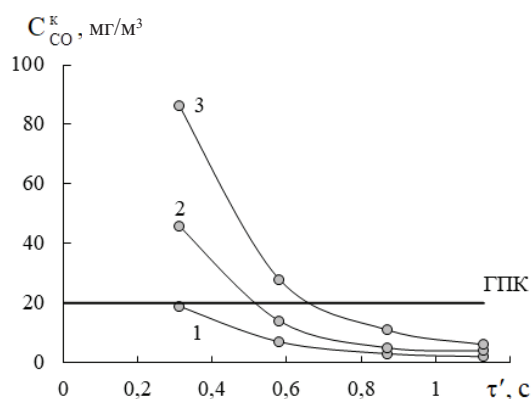


Рис. 4. Вплив ефективного часу контакту каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/300-Tr}$ на кінцеву концентрацію CO в стаціонарному режимі при різних $C_{\text{CO}}^{\text{п}}$, мг/м^3 : 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300.
 $C_{\text{Pd(II)}} 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 6,2 \text{ см/с}$; $d_3 = 1,5 \text{ мм}$

Fig. 4. Effect of the effective contact time of the catalyst $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/300-Tr}$ on the final concentration of CO in the stationary mode at different $C_{\text{CO}}^{\text{п}}$, mg/m^3 : 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300.
 $C_{\text{Pd(II)}} 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $U = 6,2 \text{ cm/s}$; $d_3 = 1,5 \text{ mm}$

Вплив діоксиду сульфору на захисні властивості каталізатора. Для дослідження впливу SO_2 на активність каталітичної композиції складу $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/300-Tr}$ крізь нерухомий шар каталізатора протягом 0,5, 1, 2, 3 і 4 годин пропускали ГПС, яка містила 150 мг/м^3 (15 ГПК) діоксиду сульфору. На рис. 5 показано вплив кількості попередньо поглиненого діоксиду сульфору на кінетику окиснення монооксиду карбону киснем у присутності купрум-паладієвого каталізатора. Досліди здійснювали відразу після затруєння каталізатора (рис. 5 а) та через 24 години після поглинання діоксиду сульфору (рис. 5 б). З даних табл. 4 видно, що після дії діоксиду сульфору ступінь очистки повітря від CO знижується з 95% до 54–56%. Слід звернути увагу на те, що активність зразків, витриманих протягом 24 годин після попередньої дії діоксиду сульфору, майже не відрізняються від активності свіжозатруєних зразків.

Отже, встановлено, що купрум-паладієвий каталізатор, попередньо затруєний діоксидом сульфору, незалежно від часу затруєння і витримання зразка після поглинання SO_2 , втрачає каталітичну активність у реакції окиснення монооксиду

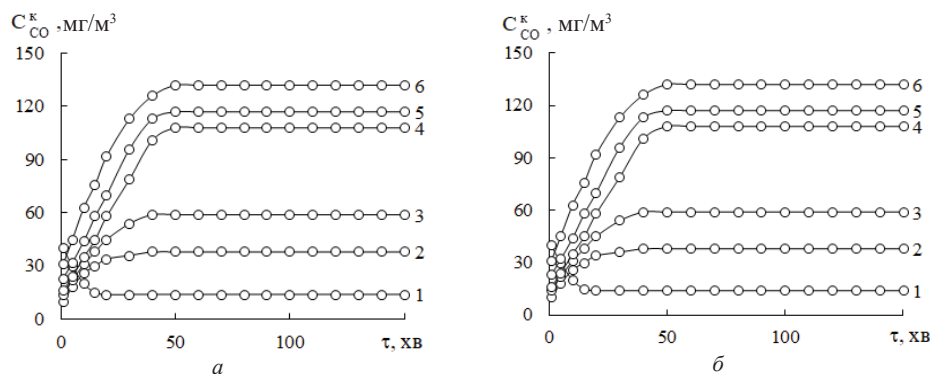


Рис. 5. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ за умови різної кількості попередньо поглиненого діоксиду сульфуру ($Q_{SO_2} \cdot 10^4$, моль): 1 – 0; 2 – 0,56; 3 – 1,27; 4 – 2,55; 5 – 3,96; 6 – 7,20

а – відразу після припинення дії SO_2 ; б – через 24 години після припинення дії SO_2
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $C_{SO_2}^n = 150$ мг/м³

Fig. 5. Change of C_{CO}^k in time in the CO oxidation reaction in the presence of the catalyst $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ on condition to different amounts of pre-absorbed sulfur dioxide ($Q_{SO_2} \cdot 10^4$, mol): 1 – 0; 2 – 0,56; 3 – 1,27; 4 – 2,55; 5 – 3,96; 6 – 7,20

а – immediately after termination of SO_2 ; б – 24 hours after termination of SO_2
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^n = 300$ mg/m³; $C_{SO_2}^n = 150$ mg/m³

Таблиця 4

Вплив тривалості затруєння каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ діоксидом сульфуру на його активність у реакції окиснення монооксиду карбону
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³

Table 4

Effect of duration of catalyst poisoning $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ by sulfur dioxide on its activity in the carbon monoxide oxidation reaction
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^n = 300$ mg/m³

Тривалість дії SO_2 на каталізатор, год	Q_{SO_2} , мг	$Q_{SO_2} \cdot 10^4$, моль	C_{CO}^k , мг/м ³	$\eta_{ст}$, %
Відразу після припинення дії SO_2				
0	-	-	2	99
0,5	3,60	0,56	41	86
1	8,10	1,27	76	75
2	16,35	2,55	119	60
3	25,35	3,96	125	58
4	46,35	7,20	138	54
Через 24 години після припинення дії SO_2				
0	-	-	2	99
0,5	3,60	0,56	38	87
1	8,10	1,27	59	80
2	16,35	2,55	108	64
3	25,35	3,96	117	61
4	46,35	7,20	132	56

карбону в результаті необоротного зв'язування частини паладію(II) з діоксидом сульфуру та втрати ним здатності координувати та активувати молекулу СО. Тому при використанні такого каталізатора в засобах захисту органів дихання від монооксида карбону при додатковому забрудненні повітря SO₂ та іншими кислотними газами слід передбачати попередню очистку повітря від них.

На основі отриманої сукупності даних про вплив ефективного часу контакту каталізатора з ГПС на захисні властивості каталізатора K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-Тр, тривалих лабораторних випробувань були відпрацьовані умови надійного використання каталізатора K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-Тр у комплексному засобу індивідуального захисту органів дихання від монооксида карбону. Через можливість отруєння каталізатора кислотними газами передбачено попередню очистку від цих речовин.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пузач С.В., Смагин А.В., Лебедченко О.С., Доан Вьет Мань, Полеводо И.И., Полоз Д.А., Осяев В.А., Кузьмицкий В.А. Роль динамики опасных факторов пожара в патогенезе отравления человека на пожаре // Вестник командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь.– 2010.– № 1. – С. 4–10.
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – О.: Экология, 2005.– 191 с.
3. Пузач С.В., Смагин А.В., Лебедченко О.С., Абакумов Е.С. Новые представления о расчете необходимого времени эвакуации людей и об эффективности использования портативных фильтрующих самоспасателей при эвакуации на пожарах. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2007.– 222 с.
4. Гребенюк А.Н., Башарин В.А., Маркизова Н.Ф., Преображенская Т.Н. Методические рекомендации по оказанию медицинской помощи личному составу при поражении продуктами горения. – М: ГВМУ МО РФ, 2011.– 32 с.
5. Акперов Р.Г., Пузач С.В. Выделение и распространение токсичных продуктов горения при пожарах в зданиях ГЭС // Известия Южного федерального университета. Технические науки.– 2013.– № 8. – С. 256–258.
6. Проблемы пожарной безопасности / Под ред. Ю.А. Абрамова. – Х: НУГЗУ, 2014.– 291 с.
7. Горячева М.Н., Пузач С.В., Горячев С.А. К расчету концентрации окиси углерода при пожаре в помещении с регулируемой вентиляцией // Технологии техносферной безопасности: Интернет-журнал.– 2012.– № 3. – С. 1–5.
8. Основні небезпечні фактори пожежі. URL: <https://ts.kiev.ua/osnovni-nebezpechni-factory-pozhezhi/> (дата звернення: 6.11.2023).
9. Елизаров А.В. Метод определения концентраций токсичных веществ в горящем помещении // Проблемы надзвичайних ситуацій.– 2017.– № 25. – С. 28–34.
10. National Air Pollution Control Administration. Air Quality Criteria for Carbon Monoxide. – W: U. S. Government Printing Office, 1970.
11. Саморятівник при пожежі. URL: <https://flagma.ua/samoryativnik-pri-pozhezhi-samospasatel-pri-o10652014.html> (дата звернення: 6.11.2023).
12. Пузач С.В., Неуен Дат Там. Критическое значение концентрации монооксида углерода при пожаре в помещении // Пожаровзрывобезопасность.– 2016. – Т. 25, № 6. – С. 5–11.
13. Неплохов И.Г. Защита от угарного газа и пожарные извещатели СО // Грани безопасности.– 2008.– № 6. – С. 30–34.
14. Отравление монооксидом углерода (угарным газом) / Под ред. Ю.В. Зобнина. –С-П: Тактик-Студио, 2011.– 86 с.
15. Пузач С.В., Неуен Дат Там. Критическая концентрация монооксида углерода при пожаре в помещении // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы.– 2016. – Т. 1, № 1. – С. 181–183.
16. Знакомство с «ядовитыми близнецами»: HCN и СО. URL: <https://www.draeger.com/Content/Documents/Content/toxic-twin-It-8298-ru-ru-1709-1.pdf> (дата звернення: 6.11.2023).

17. Матвиенко Н.Н., Поташиников П.Ф., Федоров Н.П., Баюкин М.В., Матвиенко А.Н. Фильтрующие самоспасатели и защита от монооксида углерода // Пожаровзрывобезопасность.– 2006. – Т. 15, № 5. – С. 48–51.
18. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Еннан А.А. Зависимость защитных свойств низкотемпературного катализатора от концентрации СО и эффективного времени контакта // Вісник ОНУ. Хімія.– 2013. – Т. 18, № 1. – С. 32–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31667](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31667)
19. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Еннан А.А.-А. Концептуальные основы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода кислородом воздуха // Вісник ОНУ. Хімія.– 2020. – Т. 25, № 4. – С. 6–23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920)

Стаття надійшла до редакції 10.08.2023

T.O. Kiose¹, T.L. Rakytska¹, K.O. Holubchuk²

¹Odesa I. I. Mechnikov National University, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education, 2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; E-mail: kiose@onu.edu.ua

²Odessa National Medical University, Department of Pharmaceutical Chemistry, 2 Valikhovsky Lane, Odesa, 65082, Ukraine

CATALYST BASED ON PALLADIUM(II), COPPER(II) COMPOUNDS AND THERMALLY-MODIFIED TRIPOLI FOR THE PREPARATION OF RESPIRATORY REMEDIES FROM CARBON MONOXIDE IN EMERGENCY SITUATIONS

Nowadays, the number of emergency situations related to fires is quite high. The high percentage of human deaths is mainly due to poisoning by gaseous toxic substances including carbon monoxide. The most problematic issue is the development or application of existing catalysts in means of individual protection of human respiratory organs – respirators, gas masks, self-rescuers. The compositions based on thermally modified tripoli obtained by the method of impregnation of the carrier by moisture content with compounds of copper(II), palladium(II) and potassium bromide were investigated. According to X-ray phase analysis, it was established that thermally modified tripoli is a polyphase crystalline mineral containing the following main phases: α -quartz, α -tridymite, β -cristobalite, α -cristobalite. The influence of the initial concentration of CO, which does not exceed 15 MPC, on the kinetic and stoichiometric parameters of the reaction varied in the range from 100 to 300 mg/m³. It was noted that the reaction rate in the stationary mode (W_{st}) is directly proportional to the increase in the initial concentration of carbon monoxide in the gas phase. The values of the constant k_1 and the degree of CO conversion (η_{st}) do not depend on C_{CO}^{in} , which also confirms the first order of CO concentration. Particular attention is paid to the aspects of ensuring protection against carbon monoxide when its concentration exceeds 15 MPC. Usually, special equipment, such as filtering self-rescuers, is used to clean the air from carbon monoxide at concentrations from 1000 to 6500 mg/m³. The catalyst developed by us is intended for use in lightweight personal respiratory protective equipment (RPE) at concentrations not exceeding 15 MPC. Therefore, there was an interest in researching the possibilities of using this catalyst in the self-saving filter system. The concentration of carbon monoxide in the gas-air mixture was varied from 400 to 2500 mg/m³ in the presence of the $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$ system. It was established that W_{st} increases in direct proportion with an increase in the gas-air mixture up to 1250 mg/m³, which indicates the first order of the reaction according to carbon monoxide. It was found that at $C_{CO}^{in} = 1000$ mg/m³ only under the condition $\tau' = 1.13$ s ($m_k = 10$ g) the $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/Tr$ catalyst provides air purification below the

breakthrough CO concentration ($C_{CO}^f = 200 \text{ mg/m}^3$). Experiments on the influence of SO_2 on the activity of carbon monoxide oxidation catalysts have shown that they lose their activity, so in air purification systems from CO, it is necessary to provide for the stage of capturing sulfur dioxide.

Keywords: carbon monoxide, compounds of copper(II) and palladium(II), thermally modified tripoli, respiratory devices.

REFERENCES

1. Puzach S.V., Smagin A.V., Lebedchenko O.S., Doan V'et Man', Polevoda I.I., Poloz D.A., Osjaev V.A., Kuz'mickij V.A. *Rol' dinamiki opasnykh faktorov pozhara v patogeneze otravlenija cheloveka na pozhare* [The role of the dynamics of fire hazards in the pathogenesis of human poisoning in a fire]. *Vestnik komandno-inzhener'nogo instituta MChS Respubliki Belarus'*, 2010, no 1, pp. 4–10 (in Russian).
2. Rakitskaja T.L., Jennan A.A., Volkova V. Ja. *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja oshistka vozduha ot monooksida ugljeroda* [Low-temperature catalytic purification of air from carbon monoxide]. Odesa, Ecology, 2005, 191 p. (in Russian)
3. Puzach S.V., Smagin A.V., Lebedchenko O.S., Abakumov E.S. *Novye predstavlenija o raschete neobhodimogo vremeni jevakuacii ljudej i ob jeffektivnosti ispol'zovanija portativnykh fil'trujushhih samospasatelej pri jevakuacii na pozharah* [New ideas about calculating the required time for evacuation of people and the effectiveness of using portable filter self-rescuers during fire evacuation]. Moscow, Akademija GPS MChS Rossii, 2007, 222 p. (in Russian)
4. Grebenjuk A. N., Basharin V.A., Markizova N.F., Preobrazhenskaja T.N. *Metodicheskie rekomendacii po okazanju medicinskoj pomoshhi lichnomu sostavu pri porazhenii produktami gorenija* [Guidelines for providing medical care to personnel injured by combustion products]. Moscow, GVMU MO RF, 2011, 32 p. (in Russian)
5. Akperov R.G., Puzach S.V. *Vydelenie i rasprostranenie toksichnykh produktov gorenija pri pozharah v zdaniyah GJeS* [Release and distribution of toxic combustion products during fires in hydroelectric power station buildings]. *Izvestija Juzhnogo federal'nogo universiteta. Tehnicheskie nauki*, 2013, no 8, pp. 256–258. (in Russian)
6. *Problemy pozharnoj bezopasnosti [Fire safety problems]*. Pod red. Ju.A. Abramova. Kharkiv: NUGZU, 2014, 291 p. (in Russian)
7. Gorjacheva M.N., Puzach S.V., Gorjachev S.A. *K raschetu koncentracii oksidi ugljeroda pri pozhare v pomeshhenii s regulirujemoj ventiljaciej [To calculation of concentration of the oxide of carbon at a fire in indoors with regulated ventilation]*. *Tehnologii tehnosfernoj bezopasnosti: Internet-zhurnal*, 2012, no 3, pp. 1–5. (in Russian).
8. *Osnovni nebezpečni faktori pozhezhi* [The main unsafe factors are the same]. URL: <https://ts.kiev.ua/osnovni-nebezpečni-factory-pozhezhi/> (data zvernennja: 6.11.2023) (in Ukrainian).
9. Elizarov A.V. *Metod opredelenija koncentracij toksichnykh veshhestv v gorjashhem pomeshhenii* [Method for determining concentrations of toxic substances in a burning room]. *Problemi nadzvichajnih situacij*, 2017, no 25, pp. 28–34. (in Russian)
10. National Air Pollution Control Administration. *Air Quality Criteria for Carbon Monoxide*. Washington: U.S. Government Printing Office, 1970.
11. *Samorjativnik pri pozhezhi* [Self-help in case of fire]. URL: <https://flagma.ua/samoryativnik-pri-pozhezhi-samospasatel-pri-o10652014.html> (data zvernennja: 6.11.2023) (in Ukrainian)
12. Puzach S.V., Nguen Dat Tat. *Kriticheskoe znachenie koncentracii monoksida ugljeroda pri pozhare v pomeshhenii* [Critical value of carbon monoxide concentration during an indoor fire]. *Pozharovzryvobezopasnost'*, 2016, vol. 25, no 6, pp. 5–11. (in Russian)
13. Neplov I.G. *Zashhita ot ugarnogo gaza i pozharneje izveshhateli SO* [Carbon monoxide protection and CO fire detectors]. *Grani bezopasnosti*, 2008, no 6, pp. 30–34. (in Russian)
14. *Otravlenie monooksidom ugljeroda (ugarnym gazom)* [Carbon monoxide poisoning]. Pod red. Ju.V. Zobnina. St. Petersburg: Taktik-Studio, 2011, 86 p. (in Russian)
15. Puzach S.V., Nguen Dat Tat. *Kriticheskaja koncentracija monooksida ugljeroda pri pozhare v pomeshhenii* [Critical concentration of carbon monoxide during an indoor fire]. *Pozharnaja bezopasnost': problemy i perspektivy*, 2016, vol. 1, no 1, pp. 181–183. (in Russian)

16. *Znakomstvo s «jadovitymi bliznecami»: HCN i CO [Introducing the “poisonous twins”: HCN and CO]* URL: <https://www.draeger.com/Content/Documents/Content/toxic-twin-It-8298-ru-ru-1709-1.pdf> (data zvernennja: 6.11.2023) (in Russian).
17. Matvienko N.N., Potashnikov P.F., Fedorov N.P., Bajukin M.V., Matvienko A.N. *Fil'trujushhie samospasateli i zashhita ot monooksida ugleroda* [Filter self-rescuers and carbon monoxide protection]. *Pozharovzryvobezopasnost'*, 2006, vol. 15, no 5, pp. 48–51. (in Russian)
18. Rakitskaja T.L., Kiose T.A., Ennan A.A. *Zavisimost' zashhitnyh svojstv nizkotemperaturnogo katalizatora ot koncentracii SO i jeffektivnogo vremeni kontakta* [Dependence of the protective properties of a low-temperature catalyst on CO concentration and effective contact time]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2013, vol. 18, no 1, pp. 32–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31667](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31667) (in Russian)
19. Rakitskaja T.L., Kiose T.A., Ennan A.A.-A. *Konceptual'nye osnovy razrobotki nizkotemperaturnyh katalizatorov okislenija monooksida ugleroda kislorodom vozduha* [Conceptual basis for the development of low-temperature catalysts for the oxidation of carbon monoxide with atmospheric oxygen]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2020, vol. 25, no 4, pp. 6–23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920) (in Russian)