

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Факультет хімії та фармації

Кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

**«Порівняльні характеристики каталізаторів для засобів органів
дихання від монооксиду карбону в умовах надзвичайних ситуацій»**

**«Comparative characteristics of catalysts for respiratory devices
against carbon monoxide in emergency situations»**

Виконав: здобувач заочної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Освітня програма Хімія

Хворостенко Богдан Вадимович

Керівник: д. х. н., проф. Ракитська Т.Л. _____

Рецензент: к. х. н., доц. Менчук В.В.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ ____ від ____ 2023 р.

Захищено на засіданні ЕК № _____

протокол № ____ від « ____ » _____ 2023 р.

Оцінка _____ / _____ / _____

(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувачка кафедри

_____ д. х. н., проф. Марцинко О.Е.

Голова ЕК

_____ д. х. н., доц. Шевченко О.В.

Одеса – 2023

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню каталітичних та захисних властивостей композицій, до складу яких входять сполуки паладію(II), купруму(II) та термічно-модифікований трепел, в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем повітря. У роботі узагальнені літературні дані щодо фізико-хімії пожежі та засобів захисту органів дихання. Досліджено умови термічного модифікування трепелу та вплив на його фізико-хімічні та каталітичні властивості. Встановлено, що закріплені на термічно-модифікованому трепелі купрум-паладієві каталізатори виявляють високу захисну та каталітичну активність в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем повітря та можуть бути запропоновані для використання в засобах захисту органів дихання.

Робота виконувалася в рамках д/б теми № 310 "Дослідження структури та функціональних властивостей наноструктурованих оксидів та металокомплексів перехідних металів», № держреєстрації – 0121U109168.

Ключові слова: сполуки паладію(II) та купруму(II), термічно-модифікований трепел, низькотемпературне окиснення монооксиду карбону.

Робота викладена на 49 сторінках; містить 12 рисунків, 14 таблиць, список літератури складається з 38 джерел.

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
1.1. Загальна характеристика складу газу димового середовища в умовах пожежі.....	6
1.2. Токсикологічні характеристики монооксиду карбону.....	7
1.3. Характеристики низькотемпературних купрум-паладієвих каталізаторів, придатних для спорядження засобів органів дихання від монооксиду карбону.....	11
1.4. Засоби індивідуального захисту органів дихання від газоподібних токсичних речовин. Саморятівник в умовах пожежі.....	14
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	17
2.1. Методики проведення експерименту.....	17
2.1.1. Рентгенофазовий аналіз.....	17
2.1.2. ІЧ-спектроскопія з Фур'є-перетворенням.....	17
2.1.3. Дослідження адсорбції парів води зразками природного та хімічно-модифікованого трепелу	17
2.1.4. Вимірювання рН суспензій.....	18
2.1.5. Приготування нанесених комплексів Pd(II) і Cu(II).....	18
2.1.6. Методика кінетичних досліджень та апаратура.....	19
2.2. Експериментальні дані та їх обговорення.....	20
2.2.1. Фізико-хімічні та структурні характеристики термічно-модифікованого трепелу та каталізатору на його основі.....	20
2.2.2. Кінетика окиснення СО киснем в присутності закріплених на термічно-модифікованому трепелі комплексів Pd(II) і Cu(II)	28
2.2.3. Порівняльні характеристики каталізаторів для засобів органів дихання від монооксиду карбону	41
ВИСНОВКИ.....	44
ЛІТЕРАТУРА.....	45

ВСТУП

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: каталізatori 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].

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 базі сполук паладію(II), купруму(II) та дисперсного кремнезему в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону в широкому діапазоні його концентрацій.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні питання:

- здійснити тематичний інформаційний пошук щодо фізико-хімії пожежі та засобів захисту органів дихання;

- узагальнити наукові результати, що відображені в огляді літератури;
- дослідити фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості термічно-модифікованого трепелу та каталізатору на його основі;
- дослідити залежність захисних властивостей каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$ від початкової концентрації CO у газоповітряній суміші та ефективного часу контакту;
- оптимізувати склад каталітичних композицій та обґрунтувати їх використання в полегшених респіраторях для захисту органів дихання від монооксиду карбону.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Загальна характеристика складу газу димового середовища в умовах пожежі

Значна частка пожежного навантаження (~50 %) в житлових помешканнях складає деревина та вироби з деревини [3-9]. В продуктах піролізу та горіння деревини визначається більше 220 сполук, серед яких CO, акролін, ацетон, формальдегід, метанол, етанол та інші, вміст яких суттєво різниться, наприклад вміст CO складає 0,3-3,2 % ацетону 0,017-0,03%. Взагалі монооксиду карбону виділяється при $t > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ при горінні органічних матеріалів природного та штучного походження, тобто на стадії розвитку пожежі.

Ціаністий водень (HCN) виділяється на початковій стадії пожежі (майже через 7 хв) при температурі 100-215 $^{\circ}\text{C}$ за рахунок термічного розкладання та горіння азотовмісних матеріалів (шерсть, поліакрилонітрил, пінополіуретан, бумажно-шаруваті пластики, поліаміди та інші).

Хлороводень (HCl) утворюється при горінні хлоровмісних полімерів, наприклад, полівинилхлорид.

Фтороводень (HF) – продукт горіння та термічного розкладання фторовмісних полімерних матеріалів.

Оксиди азоту (NO_x) виділяються при термолізі та горінні деревини, шерсті полістиролу, резинових виробів та інші.

Треба зауважити, що суміжне знаходження газоподібних токсичних речовин призводить до синергетичної, адитивної або антагоністичної дії. Наприклад $\text{CO} +$ нестача кисню викликає адитивну дію; $\text{CO} + \text{CO}_2$ – антагонізм, токсичність CO знижується; $\text{CO} + \text{NO}_2 + \text{SO}_2$ – синергетична дія.

В табл.1.1. узагальнені гранично-допустимі концентрації за стандартами США деяких токсичних газоподібних речовин, які є найбільш вразливими для людини під час пожежі.

В табл. 1.1 представлені наступні показники: STEL – короткочасна ГДК; IDHL – діюча небезпечна концентрація для життя та здоров'я людини; STLC – короткочасна летальна концентрація.

Таблиця 1.1

Гранично-допустимі концентрації токсичних речовин

Токсична речовина	STEL (15 хв), ppm	IDHL (30 хв), ppm	STLC (10 хв), ppm
Нітроген(IV) оксид	5	50	≥ 200
Хлороводень	5	100	≥ 500
Ціаністий водень	15	50	350
Акролеїн	0,3	5	30-100
Карбон(II) оксид	400	1500	5000
Карбон(IV) оксид	15000	50000	100000
Бензол	-	2000	20000

Безпосереднє вимірювання токсичних речовин в реальних пожежах показало, що монооксид карбону визначається у всіх замірах, рівень перевищення склав: STEL (400 ppm) – 16 випадків, IDHL (1500 ppm) – 4 випадки.

Треба зауважити, що залежно від категорії пожежі визначаються різні концентрації монооксиду карбону [10]: наприклад в різних пожежах концентрація СО мінімальна 11,5-17 ppm ; в диких місцевостях – 1,4-38 ppm; поблизу горіння бензинових двигунів – 350 ppm. В закритих приміщеннях концентрація СО може перевищувати 100 %, що викликає миттєвий летальний ефект.

1.2 Токсикологічні характеристики монооксиду карбону

Монооксид карбону (СО) – газоподібна речовина, яка належить до IV класу безпеки; газ без запаху та кольору, тому його ще називають і «невидимим

кілером». 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, 9, 11-16] було встановлено дію монооксиду карбону на людину та симптоматику в залежності від концентрації CO у повітрі, часу контакту також визначені критичні концентрації CO у повітрі та концентрації карбоксигемоглобіну в крові людини (табл. 1.2).

Треба зазначити, що за умов $\text{C}_{\text{HbCO}} = 20\%$ спостерігається слабкий ефект отруєння, а за умови $\text{C}_{\text{HbCO}} = 40\%$ – сильне отруєння, за умови $\text{C}_{\text{HbCO}} > 40\%$ – летальний кінець.

У разі пожерів гранично допустима концентрація CO , за якою можливо забезпечити небезпечну евакуацію людей, складає 1160 мг/м^3 . Наведено результати про вміст карбоксигемоглобіну в крові залежно від часу контакту з газоповітряною сумішшю, якщо концентрація монооксиду карбону складає 1200 мг/м^3 [3]

Час контакту, хв	5	10	15	20	30	60	120	180
$\text{C}_{\text{HbCO}}, \%$	6,8	11,4	16,0	17,8	22,8	31,8	46,1	57,0

Отже, за умови критичної концентрації CO (1160 мг/м^3) евакуація людей під час пожеру повинна здійснитися в перші 30 хвилин .

Таблиця 1.2

Концентрація СО у повітрі, карбоксигемоглобіну НbСО в крові та симптоми отруєння

СО, % об. (20 °С)	СО, мг/м ³	Час дії, год	НbСО 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. Порухення зорового сприйняття. Може бути смертельно для плода, осіб із тяжкою серцевою недостатністю.
≤ 0,052	≤ 600	1		
≤ 0,052	≤ 600	2	20-30	Пульсуючий головний біль, запаморочення, дратівливість, емоційна нестабільність, розлад пам'яті, нудота, блювання, порушення координацій дрібних рухів рук.
0,069	800	1		
СО, % об. (20 °С)	СО, мг/м ³	Час дії, год	НbСО у крові, %	Основні симптоми та ознаки гострого отруєння
≤ 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, тахіпноє
0,1	1250	2	50-60	Непритомність або кома, конвульсії, тахікардія, слабкий пульс, дихання Чейна-Стокса.
0,17	2000	30 хв		

Продовження табл. 1.2				
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

1.3. Характеристики низькотемпературних каталізаторів, придатних для спорядження засобів органів дихання від монооксиду карбону

Головним елементом захисного пристрою є картридж (патрон, каністра), який переважно має плоскоциліндричну форму (рис. 1.1)



Рис. 1.1. Картриджі компанії 3М і MIRA SAFETY (Україна) для ЗІЗОД від СО

Розміри і маса патрона залежать від застосовуваного каталізатора, а також призначення патрона: і) використання в пристроях для евакуації людини з небезпечної забрудненої монооксидом карбоном зони; ii) використання в універсальних ЗІЗОД від газів хімічного походження, в тому числі СО (С), біологічних факторів, в тому числі вірусів (В), радіологічної (R) і ядерної (N) небезпеки, тобто застосування в CBRN-картриджах (міжнародна класифікація).

Розробкою і виробництвом ЗІЗОД різного функціонального призначення займається більше 25 великих компаній світу, проте лише деякі випускають ЗІЗОД та інші пристрої від СО. До них відносяться: 3M Company – Occupational Health and Environmental Safety Division (<http://www.mmm.com/occsafety>); North Safety Products (North) (<http://www.northsafety.com>); Moldex-Metric, Inc. (<http://www.moldex.com>); Allegro Industries (<http://www.allegrosafety.com>); Mine Safety Appliances Company (MSA) (<http://www.msanet>) і Modern Safety Techniques (MST) (sales@westernsafety.com). Серед європейських фірм виділяється Draeger Safety, Inc (<http://www.draeger.net>), а також китайські компанії (Xi'an Personal Protective Equipment Co, Ltd; Hongyi Suzhou Technology Co, Ltd; Carus

corporation та інші). Існують різноманітні конструктивні рішення (поєднання картриджів з іншими елементами ЗІЗОД), аналіз яких не є метою цієї роботи.

Таблиця 1.3

Відомості про масу (об'єм) каталізатора та вартість ЗІЗОД від монооксиду карбону

Виробник ЗІЗОД	Каталізатор	Маса кат-ра, г	Об'єм кат-ра, см ³	Вартість ЗаналіЗОД, дол. США
Parat 5500 Parat 7520 Parat 7530 (Dräger, Німеччина)	Гопкаліт Гопкаліт Гопкаліт	173 - -	205 205 205	170
Sundstrom® (SR77®) (Швеція)	Гопкаліт АВ Молекулярні сита	84 58 40	-	170
W65 Seef-Rescuer Respiration (MSA, USA)	Гопкаліт	-	-	412
3M-6000 (3M-Corporation, USA)	3M Nanogold catalyst (0.57 % Au/TiO ₂ /AU	27,5	125	169
DURAM MASK (Австрія)	-	-	-	255 AU дол.
EvacuLife (Австрія)	-	-	-	Картридж-42 ЗІЗОД-245
CBRN-Filter BK450A1B2E2K1HgNOCO (Україна)	Гопкаліт	-	-	90
Gas Mask Canister N5 (general tape) ST-LD-65 (Xian Personal Protective Equipmen Co, Ltd, Китай	Гопкаліт	-	-	39
Газопилезахисна маска «Платан» (ФХІЗНСіЛ, Україна)	КНО-СО/М-КЛ	50	21	100
«Одисей» (ФХІЗНСіЛ, Україна)	КНО-СО/МТ	97	115	200

Для запобігання отруєння каталізаторів КНО-СО/М-Кл і КНО-СО/МТ в патронах реалізується попередня триступенева очистка повітря від аеродисперсних частинок (протипиловий фільтр), аміаку (Екофіл 1), кислих газів і парів води (Екофіл 2). У табл. 1.3 представлено порівняльні дані про масу або об'єм каталізатора, масу патронів (картриджів) і орієнтовну вартість деяких захисних пристроїв [2, 18-23].

Незважаючи на певний прогрес в розробці каталізаторів низькотемпературного окиснення СО, в серійному виробництві ЗІЗОД як каталізатор переважно використовується гопкаліт [21, 26-28]. Перспективними можуть бути золотовмісний каталізатор 3М Nanogold catalyst (USA) і Pd(II)-Cu(II)-каталізатори нанесені на гідротермальний трепел і кислотномодифікований клиноптилоліт (Україна). Узагальнено дані про умови тестування та параметри активності комерційних каталізаторів, які застосовуються в засобах захисту органів дихання від монооксиду карбону при близьких початкових концентраціях СО, а саме, в межах 130-300 мг/м³. Мірою активності і можливості застосування каталізаторів в ЗІЗОД є забезпечення очищення повітря від СО до концентрації нижче ГПК в повітрі робочої зони. Безсумнівно, що серед відомих каталізаторів, найбільшу активність демонструють нанокаталізатори, що містять Au і Pt. При низьких значеннях ефективного часу контакту (0,04-0,156 с) ці каталізатори забезпечують 100%-вий ступінь конверсії СО [21]. У разі Nanogold Cat (0.57% Au/TiO₂ АВ) [22, 23] при C_{CO} = 500 і 3000 ppm (625 і 3750 мг/м³) концентрація СО на виході з реактора становить всього 1-6 ppm (1,25-7,5 мг/м³) протягом 12 год. У присутності NanAuCat (0.57% Au/TiO₂ АВ) і AURO lite (1% Au/TiO₂) ступінь перетворення СО був низьким і становить 48% і 22%, відповідно.

За каталітичною активністю каталізатор АК-62 істотно поступається серії золотовмісних каталізаторів, але наближається до каталізатора STC (Pt/SnO₂). Всі гопкалітові каталізатори, незалежно від виробника, малоактивні і мають однакові недоліки.

Каталізатори Ваккер-типу характеризуються приблизно однаковими параметрами, але кращі характеристики демонструє КНО-СО/МТ. Він, на відміну від інших каталізаторів цієї серії, навіть при $\tau_{\text{еф}} = 0,29$ с и $C_{\text{CO}}^n = 300$ мг/м³ забезпечує очищення повітря від СО до ГПК. Для будь-якого каталізатора потрібно мінімізація параметра $\tau_{\text{еф}}$, який визначає масу каталізатора і габарити протигазового фільтра [18-20].

1.4 Засоби індивідуального захисту органів дихання від газоподібних токсичних речовин. Саморятівник в умовах пожежі.

Залежно від об'єкту використання засоби індивідуального захисту (ЗІЗ) поділяються на ті, що застосовуються персоналом рятувальних служб під час ліквідації пожежі та ті, що застосовуються під час евакуації людей із зони задимлення та загоряння [3, 17, 29-32].



а)



б)

Рис. 1.2. Приклад застосування само рятівника користувачем (а) та при виведенні потерпілого (б) [30].

За функціональною ознакою треба виділити комбіновані ЗІЗ, а саме ті, що захищають органи дихання від диму газоподібних токсичних речовин і відкриті поверхні обличчя та тіла.

Саморятівник – це пристрій, який застосовується для захисту органів дихання, зору, обличчя людини від отруйних, токсичних речовин, що знаходяться у повітрі у вигляді газів, пари, аерозолів.

Як правило, саморятівники є пристрої фільтруючого типу, в яких використовують комбіновані фільтро-патрони, що забезпечують очистку повітря від аерозолів, кислих (HCN , HCl , HF , SO_2) та основних (NH_3) газів, монооксиду карбону (видаляється тільки в присутності каталізаторів), легких органічних сполук. Звісно, що розв'язання цієї проблеми потребує розробки сучасних функціональних матеріалів.

Фільтрувальні ЗІЗОД класифікують:

а) за функціональними властивостями:

- для захисту тільки органів дихання людини-респіратори та півмаски;
- для захисту органів дихання, зору та шкіри обличчя людини – маски з фільтрувальними пристроями;
- для захисту органів дихання, зору та шкіри голови людини – шолом-маски з фільтрувальними пристроями та фільтрувальні пристрої з капюшоном для саморятівання (саморятівники).

б) за захисними властивостями:

- протиаерозольні респіратори та півмаски;
- протигазові респіратори та півмаски;
- протигазоаерозольні респіратори та півмаски, протигазы, саморятівники

в) за призначенням:

- для захисту особового складу невоєнізованих формувань та людей, що працюють у надзвичайних ситуаціях (НС);
- для захисту непрацюючого дорослого населення;
- для захисту дітей.

Час захисної дії саме рятівника повинен бути не менше ніж 30 хв. (В цьому документі не нормується вимога до концентрації CO).

Автори досліджень [3, 17] приходять до наступних висновків:

- за умови критичної концентрації СО (0.1 об % або 1160 мг/м³) час евакуації людини і зони пожежі повинен бути не більше 25 хв;
- в умовах, коли $C_{CO} < 1160$ мг/м³ можна використовувати саморятівники без захисних властивостей від СО;
- фільтрувальні саморятівники без захисних властивостей від СО можуть застосовуватись для евакуації із зони пожежі не менше ніж в 90 % ситуацій;
- за умови $C_{CO} < 1160$ мг/м³ обов'язкове використання саморятівників із захисними властивостями від СО;
- оцінювання захисних властивостей саморятівників здійснюється по проскоковій концентрації 200 мг/м³ ; час захисної дії залежить від вихідної концентрації СО.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Методика експерименту

2.1.1. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні ($\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)), із графітовим монохроматором на вторинному пучку. Зразки після розтирання в ступці поміщали в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для реєстрації дифрактограм. Дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ із кроком $0,03^\circ$ і часом нагромадження 60 секунд у кожній точці.

2.1.2. ІЧ-спектроскопія з Фур'є-перетворенням

ІЧ-спектри таблетованих зразків отримували на приладі Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, з вирішенням 4 см^{-1}). Суміш у співвідношенні 1 мг речовини на 200 мг KBr пресували під тиском 7 т/см^2 протягом 30 с.

2.1.3. Дослідження адсорбції парів води зразками природного та хімічно-модифікованого трепелу

Сорбцію парів води зразками термічно-модифікованого трепелу та каталізатора на його основі досліджували в термостатованій при 21°C вакуумній установці із кварцовими пружинними вагами МакБена-Бакра. Для термостатування адсорбенту під час відкачки та у процесі адсорбції використовували повітряний термостат з оргскла і пластику. Термостатування системи контролювали за допомогою термостата ТС-0М-2 з погрішністю $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Попередньо висушені при 110°C зразки масою $0,1\text{--}0,2 \text{ г}$ розміщували в чашечці ваг. Вакуум в установці створювали за допомогою форвакуумного і пароолійного дифузійного насосів. Відкачку повітря здійснювали протягом декількох годин. Залишковий тиск ($10^{-3}\text{--}10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$) контролювали іонізаційно-термопарним вакуумметром ВІТ-2М. Після досягнення зразками сталої маси напускали водяну пару. Парціальний тиск газу-сорбату

реєстрували за допомогою U-подібного ртутного манометра з погрішністю $\pm 2,6$ Па ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). Час встановлення рівноваги для зразків сорбентів – 24 години. Зміну маси зразків у результаті сорбції та різницю рівнів U-подібного манометра контролювали за допомогою катетометру КМ-6. Помилка вимірів не перевищувала ± 2 %.

2.1.4. Вимірювання рН суспензій

Для характеристики протолітичних властивостей поверхні термічно-модифікованого трепелу було використано рівноважне значення рН при контакті 0,2 г природного сорбенту з 20 мл дистильованої води. Вимірювання рН проводили за допомогою приладу рН-340 зі скляним електродом марки ЭСЛ 43-07 і хлор-срібним електродом марки ЭВЛ 1МЗ при постійному перемішуванні суспензії при 20 °С.

2.1.5. Приготування нанесених комплексів Pd(II) і Cu(II)

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 °С 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 купруму(II) і бромід калію у потрібному співвідношенні. Отриману вологу масу сушили у повітряному середовищі при температурі 383 К до постійної маси, а потім утримували в ексикаторі над розчином (30-35 %) сульфатної кислоти протягом 1 години для того, щоб зразок адсорбував 0,05 г H_2O на 1 г носія.

2.1.6. Методика випробувань зразків каталізатора та апаратура

Випробування зразків каталізатора здійснювали в проточній за газом термостатованій при 293 К 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 СО отримували шляхом розведення концентрованого газу (98-99 об. % СО) очищеним за допомогою фільтрів, заповнених фільтруючим матеріалом ФП і активованим вугіллям марки СКН-К, повітрям до необхідної концентрації – 100; 200; 300 мг/м³.

Початкову (C_{CO}^n) і кінцеву (C_{CO}^k) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ 04 (“Аналітприлад”, Україна) чутливістю 2 мг/м³.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{w(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{m_k}, \text{ моль/(г·с)} \quad (2.1)$$

де $w = 1,68 \cdot 10^{-2}$ – 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

$$k_I = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{CO}^n}{C_{CO}^k}, \text{ с}^{-1}, \quad (2.2)$$

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

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

$$\eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{C_{CO}^n} \cdot 100, \% \quad (2.3)$$

$$n = Q_{\text{дос}}/Q_{\text{Pd(II)}} \quad (2.4).$$

2.2. Експериментальні дані та їх обговорення

2.2.1. Фізико-хімічні та структурні характеристики термічно-модифікованого трепелу та каталізатору на його основі

Дослідження, спрямовані на вивчення фізико-хімічних властивостей термічно-модифікованого трепелу (300-Тр) з метою використання його в якості носія металокомплексних сполук для низькотемпературного окиснення монооксиду карбону.

Рентгенофазовий аналіз. Із наведених дифрактограм термічно-модифікованого трепелу (300-Тр) та каталізатору Pd(II)-Cu(II)/300-Тр (рис. 2.1), видно, що зразки є кристалічними, але з певним ступенем аморфизації; найбільші відмінності спостерігаються в області 2θ від 20 до 27° (рис. 2.1 б).

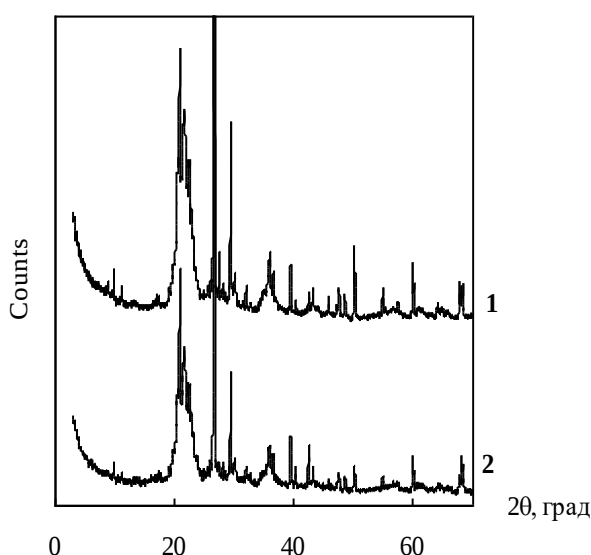


Рис. 2.1 а
1-300-Тр; 2- Pd-Cu/300-Тр

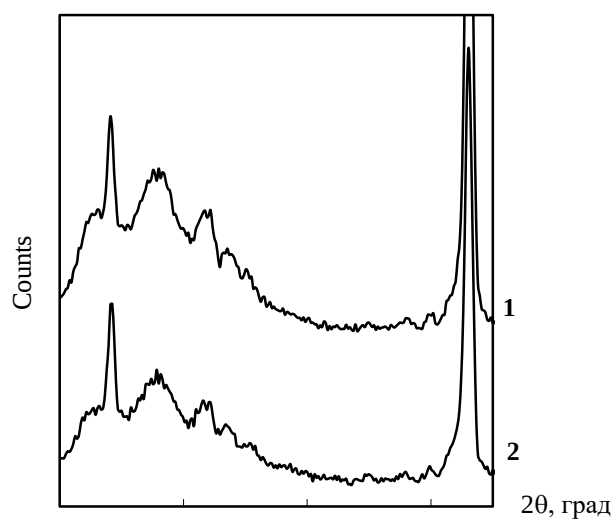


Рис. 2.1 б
1-300-Тр; 2- Pd-Cu/300-Тр

Рис 2.1. Дифрактограми зразків 300-Тр; та Pd-Cu/300-Тр

При аналізі дифрактограм виходимо з того, що зразок термічно-модифікованого трепелу є поліфазовим мінералом, що містить такі основні фази – α -SiO₂, α -тридиміт (α -трид), β -кристобаліт (β -крист), α -кристобаліт (α -крист) (табл. 2.1). Крім основних фаз ідентифіковані наступні домішкові фази: клиноптилоліт і продукти руйнування глинистих мінералів – 2θ від 6 до 19° ;

Таблица 2.1

Результати рентгенофазового аналізу зразків 300-Тр и Pd(II)-Cu(II)/300-Тр

Фаза	300-Тр					Pd(II)-Cu(II)/300-Тр				
	2 θ , град	d, Å	Norm I _R	Area I _S	FWHM	2 θ , град	d, Å	Norm I _R	Area I _S	FWHM
α - трид	20,557	4,317	208↑	14240,9↑	0,3000↑	20,395	4,351	161↓	7012↓	0,2550↓
α - SiO ₂	20,848	4,257	300↑	18742,4↓	0,2700	20,814	4,264	333↑	15237↓	0,2700
β - крист	21,316	4,165	227↑	14192	0,4050↓	21,558	4,119	258↓	23620↓	0,5450
α - трид	22,375	3,970	205↑	14288,0	0,3000↑	22,322	3,979	185↓	9354,8↓	0,3000
α - SiO ₂	26,631	3,345	999	55924,7	0,2400↓	26,586	3,350	999	45603↓	0,2700↑
α - трид	27,467	3,245	52	3607,6	0,3000↑	27,279	3,266	24↓	1187,3↓	0,3000
α - трид	29,409	3,035	198↑	12433,6	0,2700↓	29,354	3,040	169↓	8507↓	0,3000↑
α - трид	35,913	2,499	84↑	8165↓	0,4200↓	35,822	2,505	81	5386↓	0,3900↓
α - SiO ₂	36,527	2,458	50	3176	0,2700	36,473	2,461	57↑	2905↓	0,3000
α - SiO ₂	39,444	2,283	54	3743	0,3000	39,397	2,285	81↑	4115↑	0,3000↑
α - SiO ₂	40,286	2,237	14	897,5	0,2700	40,216	2,240	28↑	1264,8↑	0,2700
α - SiO ₂	42,466	2,127	26	1820,6	0,3000	42,404	2,130	68↑↑	3066,8↑	0,2700↓
α - трид	43,188	2,093	35	2420,0	0,3000	43,126	2,045	34	1717	0,3000
β - крист	43,514	2,078	10↑	671	0,3000	43,561	2,076	9	436	0,3000
α - SiO ₂	45,792	1,980	21	1481	0,3000	45,746	1,982	17↓	863↓	0,3000
α - крист	47,527	1,911	40↑	2772,6↓	0,3000	47,455	1,914	32↓	1639↓	0,3000
α - крист	48,516	1,875	31↑	2171,4↓	0,3000↓	48,476	1,876	28↓	1411↓	0,3000
α - SiO ₂	50,131	1,818	85	5294	0,2700	50,070	1,820	50↓	2523↓	0,3000↑
α - SiO ₂	54,890	1,671	33	2302	0,3000	54,841	1,673	27↓	1232↓	0,2700↓
α - SiO ₂	59,900	1,541	67	4700	0,3000	59,906	1,543	65	3300↓	0,3000
α - SiO ₂	67,739	1,382	48	2974	0,2700	67,696	1,383	28↓	1253↓	0,2700
β - крист	68,177	1,374	46	3564	0,3300	68,142	1,375	63↑	3502	0,3300

Fe_2O_3 – 2θ (d, Å) $34,484^\circ$ (2,599); $35,498^\circ$ (2,527) ; $54,890^\circ$ (1,671); $57,038^\circ$ (1,613); $61,837^\circ$ (1,499); $64,030^\circ$ (1,453).

Результати ідентифікації дифрактограм зразків 300-Тр і каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/300-Тр}$ наведені в табл. 2.1. Встановлено, що ідентифікувати однозначно фази вихідних солей K_2PdCl_4 (PdCl_2) і $\text{Cu(NO}_3)_2$ неможливо через перекривання з відбиттями фаз носіїв.

Аналіз показав, що для каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/300-Тр}$ у порівнянні з носієм 300-Тр (табл. 2.1) відбувається зниження відносної інтенсивності відбиття для фаз β -крист, α -трид, α -крист. Підвищення відносної інтенсивності відбиттів для фази α - SiO_2 спостерігається при наступних кутах $2\theta = 20,814^\circ$; $36,473^\circ$; $39,397^\circ$; $40,216^\circ$ і особливо істотно при $42,404^\circ$. Що стосується кута $2\theta = 68,142^\circ$, то його можна приписати двом фазам α - SiO_2 і β -крист, відносна інтенсивність яких помітно підвищується. У той же час для α - SiO_2 при $2\theta = 26,586^\circ$; $45,746^\circ$; $50,070^\circ$; $54,841^\circ$; $67,696^\circ$ спостерігається зниження відносної інтенсивності. При цьому слід зазначити, що тільки в одному випадку $2\theta = 68,142^\circ$ підвищення інтенсивності збігається з неоднозначністю визначення основних фаз α - SiO_2 , β - крист і фази PdCl_2 .

Отже, за даними РФА встановлено, що термічно-модифікований трепел та каталізаторів на його основі є кристалічним. Найбільші зміни рентгенодифракційний спектр цих зразків зазнає в області кутів 2θ від 20 до 23° . 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 $\text{Pd(II)-Cu(II)/300-Тр}$ доведена відсутність окремих фаз PdCl_2 , $\text{Cu(NO}_3)_2$, а також PdO , Pd^0 , CuO , Cu_2O , що пов'язано з

умовами отримання каталізаторів: низький вміст PdCl_2 (0,24 мас. %) і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,4 мас. %) та температурою сушки до 110 °С.

ІЧ-спектральні дослідження. На рис. 2.2 представлені ІЧ-спектри термічно-модифікованого трепелу та каталізатору на його основі. Результати ідентифікації ІЧ-спектрів зразків природного та хімічно-модифікованого трепелу узагальнені в табл. 2.2. Видно, що в ІЧ-спектрах двох зразків найбільш інтенсивна смуга спостерігається при 1095-1099 cm^{-1} , вона відноситься до внутрішніх асиметричних валентних коливань тетраедра SiO_4 мостиків Si-O-Si . Ця смуга характеризується також наявністю плечей при 1037 cm^{-1} . На нашу думку, така форма найбільш інтенсивної смуги поглинання обумовлена наявністю трьох основних фаз SiO_2 (α -кварц, β -кристобаліт, α -тридиміт), які добре ідентифікуються в рентгенодифракційних спектрах зразків (табл. 2.1).

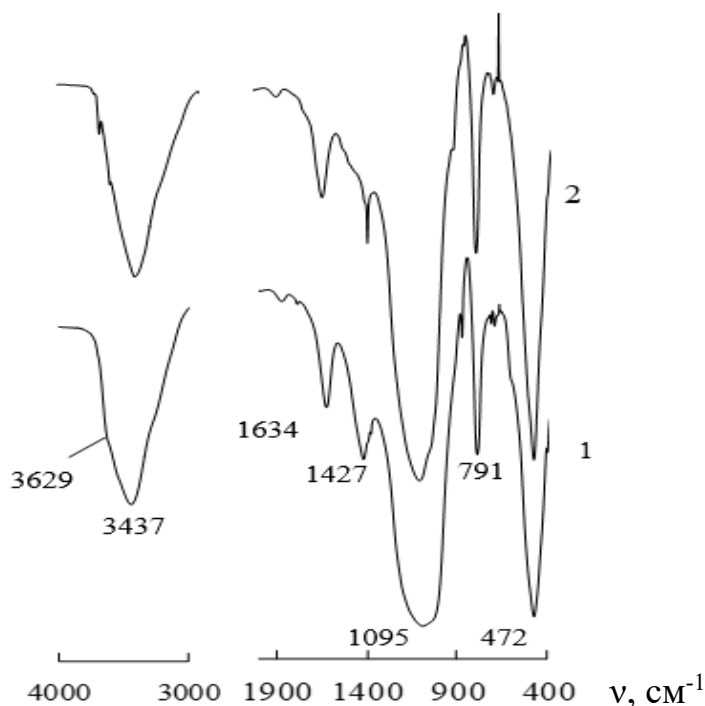


Рис.2.2. ІЧ-спектри 300-Тр (1) та $\text{Pd}(\text{II})\text{-Cu}(\text{II})/300\text{-Тр}$ (2)

Треба вказати на суттєву зміну форми смуги в ІЧ-спектрах зразків 300-Тр та каталізатора в області асиметричних коливань Si-O-Si . В

результаті термічної обробки та закріплення Pd(II) і Cu(II) відбувається аморфізація зразків, що в ІЧ-спектрах виявляється через розширення смуги поглинання в області асиметричних коливань.

За результатами ІЧ-спектральних досліджень в зразків трепелу валентні коливання Si–O–Si-фрагменту виявляються в області 1095-1099 см^{-1} . У спектрах зразку каталізатор, що містить Pd(II), Cu(II) в області валентних та деформаційних коливань T–O–T-структурних фрагментів суттєвих змін не спостерігається.

Таблиця 2.2

Хвильові числа (см^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах зразків термічно-модифікованого трепелу та каталізатору на його основі

Смуги поглинання	Зразок	
	300-Тр	Pd(II)-Cu(II)/300-Тр
$\nu(\text{OH})$	3629 пл. 3543 пл. 3437 с .	3625 пл. 3556 пл. 3437 с.
$*\delta(\text{H}_2\text{O})$	1634 сер.	1634 сер.
$\nu_{\text{ас}}(\text{Si-O-Si})$	1095 д.с.ш.; 1037 пл	1095 д.с.ш.
$\nu_{\text{сим}}(\text{Si-O-Si})$	791 с.	790 с.
$\delta(\text{Si-O-Si})$	472 д.с.	473 д.с.
$\delta(\text{Fe-Fe-OH})$	875 с.	875 сер
CaCO_3	1427	1427
Інші смуги	713; 694; 397; 372; 327.	713; 694; 397; 372; 327.

Примітка: * – деформаційні коливання

Адсорбція пари води термічно-модифікованим трепелом та каталізатором на його основі. На рис. 2.3 представлені ізотерми сорбції-десорбції парів води зразками термічно-модифікованим трепелу та каталізатора на його основі. Ізотерми сорбції парів води для усіх зразків

мають S-подібну форму з чітко вираженою петлею капілярно-конденсаційного гістерезису, яка має аномальний характер, а саме, існує аж до низьких значень P/P_s . Виразний капілярно-конденсаційний гістерезис свідчить про наявність розвиненої перехідної пористості зразків хімічно-модифікованого трепелу. Отримані ізотерми сорбції проаналізовані за допомогою рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ.

У лінійній формі рівняння БЕТ записується у вигляді:

$$\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (2.5)$$

де a – величина адсорбції при рівноважному відносному тиску P/P_s ; a_m – ємність моношару; C – константа, що характеризує теплоту адсорбції в першому шарі.

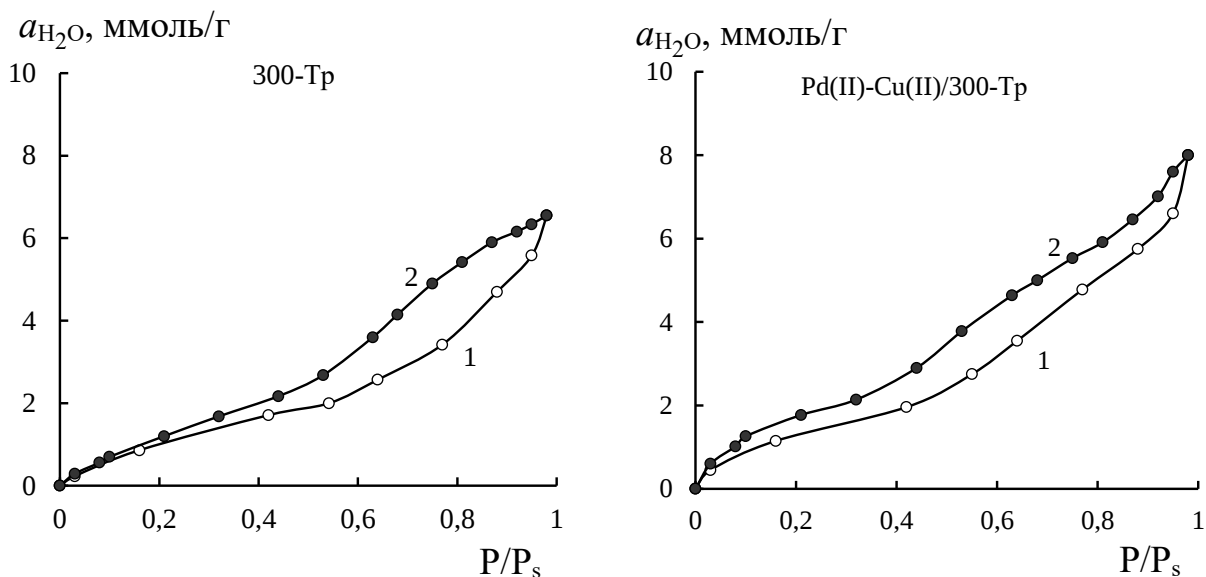


Рис. 2.3. Ізотерми сорбції (1) і десорбції (2) парів води при $T = 21^\circ\text{C}$ зразками 300-Тр та Pd(II)-Cu(II)/300-Тр.

Рівняння (2.5) з коефіцієнтом кореляції $R^2 = 0,99$ виконується при $P/P_s < 0,4$ для усіх отриманих ізотерм адсорбції. Параметри рівняння БЕТ узагальнені в табл. 2.3. Крім того, нами розрахована теплота адсорбції Q_1 в першому шарі за допомогою наближеного співвідношення :

$$C \approx e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}}, \quad (2.6)$$

де Q_L – теплота конденсації води ($Q_L = 135,9$ Дж/моль) [66]. Приведемо рівняння (2.6) у вигляді, зручному для обчислень

$$RT \ln C = Q_1 - Q_L. \quad (2.7)$$

Значення ємності моношару a_m , при відомій площі ω , що займає молекула адсорбату в щільному моношарі, дозволяє визначити питому поверхню адсорбенту:

$$S_{\text{пит}} = a_m \cdot N_A \cdot \omega \cdot 10^{-20}, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (2.8)$$

де a_m – ємність моношару, ммоль/г; N_A – число Авогадро; ω – площа поперечного перерізу молекул адсорбату, м². Для молекули води в глинистих мінералах $\omega = 10,8 \text{ \AA}^2$ ($10,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$). Обчислені за формулою (2.8) значення $S_{\text{пит}}$ наведені в табл. 2.3

Таблиця 2.3

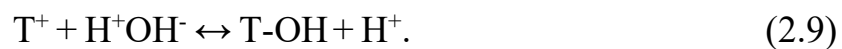
Структурно-адсорбційні характеристики зразків природного і хімічно-модифікованого трепелу

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_∞ , ммоль/г	Q_1 , кДж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	
	a_m , ммоль/г	C			H ₂ O	Ar
300-Тр	1,17	7,90	6,6	5,196	76	47
Pd(II)-Cu(II)/300-Тр	1,22	18,53	8,0	7,273	79	45

Значення $S_{\text{пит}}$ для зразків трепелу, що розраховано на основі величини a_m , істотно вище в порівнянні зі знайденим на основі теплової десорбції аргону, що вказує на зміну структури сорбенту під впливом полярних молекул води.

Протолітичні властивості. Вимірювання рН водної суспензії зразка термічно-модифікованого трепелу показало, що рівноважне значення $\text{pH}_c > 7$, тобто середовище лужне (табл. 2.4). Суспензійний ефект $\Delta \text{pH}_s < 0$, що

вказує на дисоціацію молекул води на кислотних центрах Льюїса за основним механізмом



Таблиця 2.4

Характеристики кислотності поверхні зразка природного трепелу

Зразок	pH ₀	pH _{ст}	ΔpH _c
300-Тр	9,70	9,00	-0,70

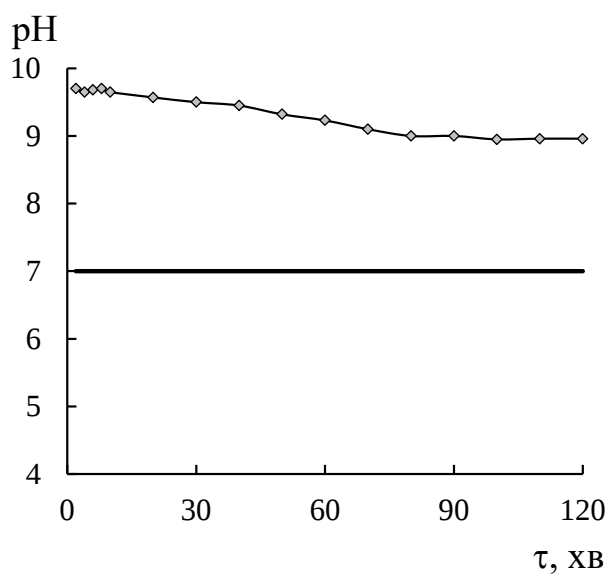


Рис. 2.4. Залежність величини pH водної суспензії термічно-модифікованого трепелу від часу (τ)

2.2.2. Кінетика окиснення СО киснем в присутності закріплених на термічно-модифікованому трепелі комплексів Pd(II) і Cu(II)

Вплив початкової концентрації СО, що не перевищує 15 ГПК на кінетичні та стехіометричні параметри реакції. Початкову концентрацію СО у газовій фазі системи варіювали в діапазоні від 100 до 300 мг/м³. На рисунку 2.5 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 табл. 2.5 видно, що швидкість реакції в стаціонарному режимі ($W_{ст}$) прямо пропорційна зростанню початкової концентрації монооксиду карбону у газовій фазі. Це узгоджується із даними монографії [2].

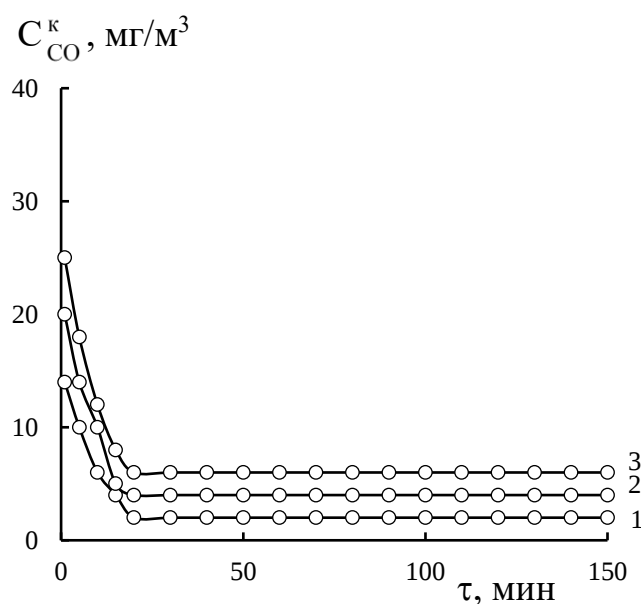


Рис. 2.5. Зміна C_{CO}^k у часі у процесі окиснення СО киснем в присутності каталізатора K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-Тр(К) при різних C_{CO}^H (мг/м³) в ГПС: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300 ($m_k = 10$ г; $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 6,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм).

Значення константи k_I та ступеню конверсії СО ($\eta_{ст}$) не залежать від C_{CO}^H , що також підтверджує першому порядку за відносною концентрацією СО та коректність використання рівняння (2.2) для розрахунку k_I .

Таблиця 2.5

**Вплив C_{CO}^n на кінетичні та стехіометричні параметри реакції
окиснення монооксиду карбону киснем в присутності каталізатора
 $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$**

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

$$d_3 = 1,5 \text{ мм}; U = 6,2 \text{ см/с}; m_k = 10 \text{ г}$$

C_{CO}^n , мг/м ³	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	k_I , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{оп} \cdot 10^4$, моль СО	n
	W_H	$W_{ст}$					
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

Дослідження кінетики окиснення монооксиду карбону киснем повітря при різних концентраціях СО і часі контакту. Ефективний час контакту каталізатора (τ') шляхом зміни маси каталізатора від 2,5 до 10,0 г варіювали при початковій концентрації СО 100, 200, 300 мг/м³ і постійній лінійній швидкості ГПС ($U = 6,2$ см/с) (табл. 2.6).

Кінетика реакції окиснення СО за умов різних значень параметрів τ' та C_{CO}^n (рис. 2.6 а-в) виявляє подібність кінетичних кривих, що дозволяє зробити висновок про наявність спільного механізму протікання реакції. З наведених даних видно, що при зростанні ефективного часу контакту ГПС з каталізатором, кінцева концентрація монооксиду карбону в стаціонарному режимі зменшується.

Додатково можна виокремити, що при заданих значеннях τ' лише при $C_{CO}^n = 100$ мг/м³ кінцева концентрація монооксиду карбону виявляється нижчою порівняно з ГПК для робочої зони; крім того, при $\tau' \geq 0,87$ с каталізатор забезпечує відповідність санітарній нормі очищення повітря для населених пунктів (3 мг/м³). При збільшенні C_{CO}^n спостерігається зростання значень τ' , при яких забезпечується очищення повітря нижче ГПК (табл. 2.6, рис. 2.7).

Таблиця 2.6

**Вплив ефективного часу контакту каталізатора Pd(II)-Cu(II)/300-Тр(К)
на його активність у реакції окиснення СО киснем при різних
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

$\tau', \text{ с}$	$m_k, \text{ Г}$	$h, \text{ см}$	$W \cdot 10^9,$ моль/(Г·с)		$C_{CO}^k,$ мг/М ³	$k_I, \text{ с}^{-1}$	$\eta_{\text{сг}},$ %	$Q_{\text{оп}} \cdot 10^4,$ моль СО	n
			W_{II}	$W_{\text{сг}}$					
$C_{CO}^n = 100 \text{ мг/М}^3$									
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
$C_{CO}^n = 200 \text{ мг/М}^3$									
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
$C_{CO}^n = 300 \text{ мг/М}^3$									
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

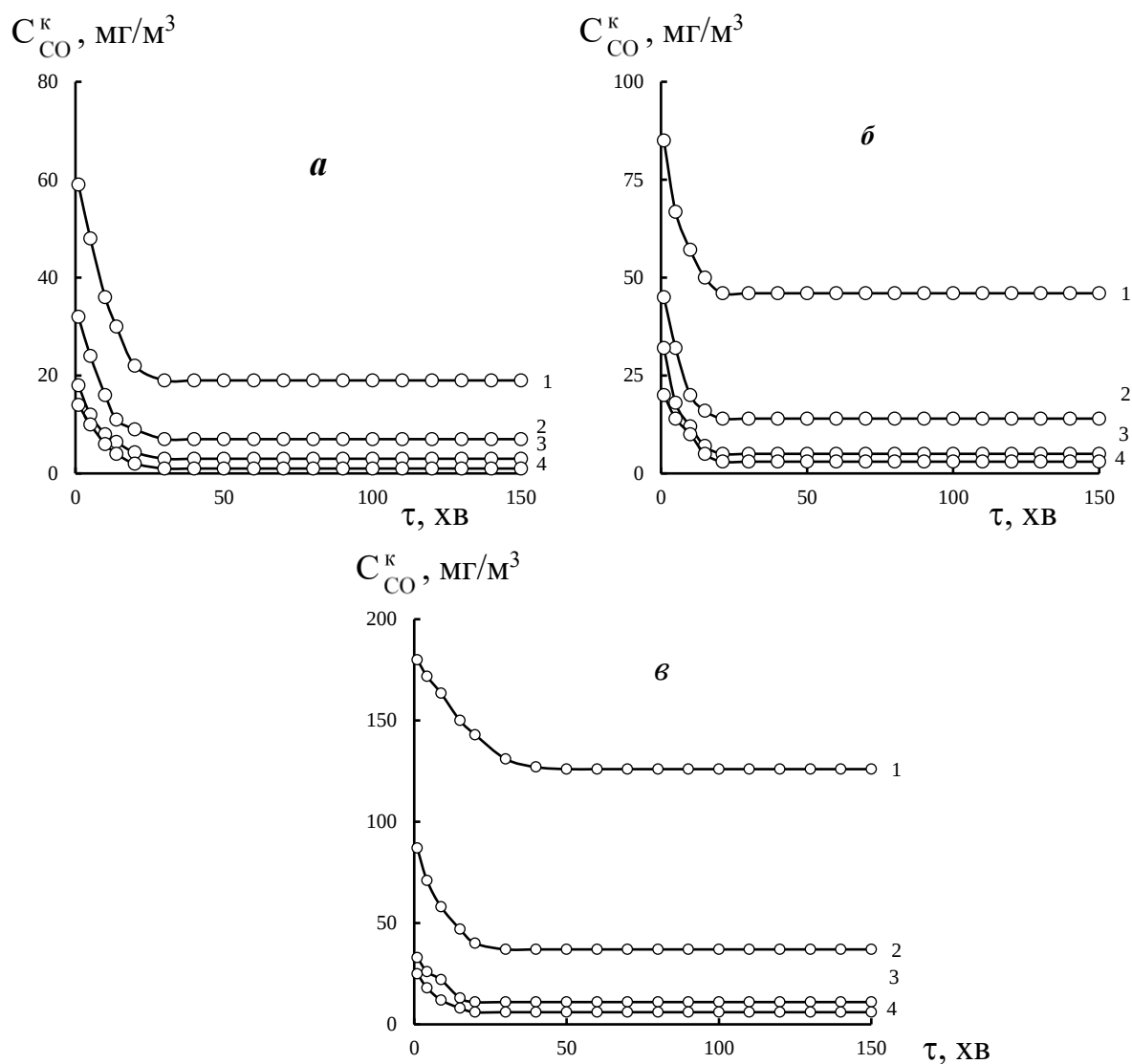


Рис. 2.6. Зміна C_{CO}^{κ} у часі під час окиснення CO киснем у присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/300-Тр(К) при ефективному часі контакту τ' , с: 1 – 0,31; 2 – 0,58; 3 – 0,87; 4 – 1,13

C_{CO}^{Π} (мг/м³) в ГПС: а – 100; б – 200; в – 300

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

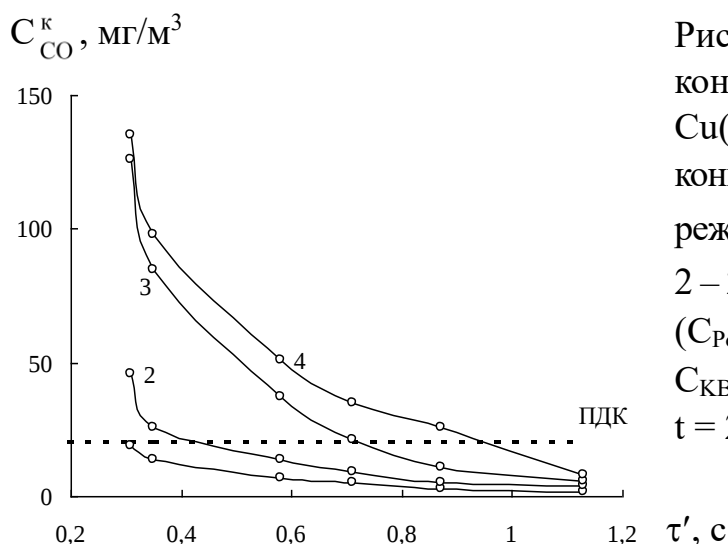


Рис. 2.7. Вплив ефективного часу контакту каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$ на кінцеву концентрацію CO в стаціонарному режимі при різних $C_{CO}^п$, мг/м³: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400 ($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 6,2$ см/с; $t = 293$ К; $d_3 = 1,5$ мм).

Вплив початкової концентрації CO, що перевищує 15 ГПК на кінетичні та стехіометричні параметри реакції. Особливу увагу приділяється аспектам забезпечення захисту від монооксиду карбону при його концентрації, перевищуючи 15 ГПК. Зазвичай для очищення повітря від монооксиду карбону при концентраціях від 1000 до 6500 мг/м³ використовують спеціальне обладнання, таке як фільтруючі саморятівники. Розроблений нами каталізатор призначений для застосування в полегшених засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) при концентраціях, що не перевищують 15 ГПК. Тому виникало зацікавлення в дослідженні можливостей використання цього каталізатора в системі фільтру-саморятівника. Для отримання дозволу на масове виробництво фільтрів, обладнаних цим каталізатором, необхідно провести випробування на сертифікованому стенді Українського випробувального центру фільтруючих засобів індивідуального захисту органів дихання в Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища і людини. При цьому початкова концентрація CO становить 1000 мг/м³, а допустима концентрація на виході з фільтра для його сертифікації може бути 200 мг/м³.

Концентрацію монооксиду карбону у ГПС у межах від 400 до 2500 мг/м³ варіювали у присутності системи K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-Тр(К). Усі Кінетичні криві мають характерну форму і відзначаються виходом на стаціонарні ділянки (рис. 2.8).

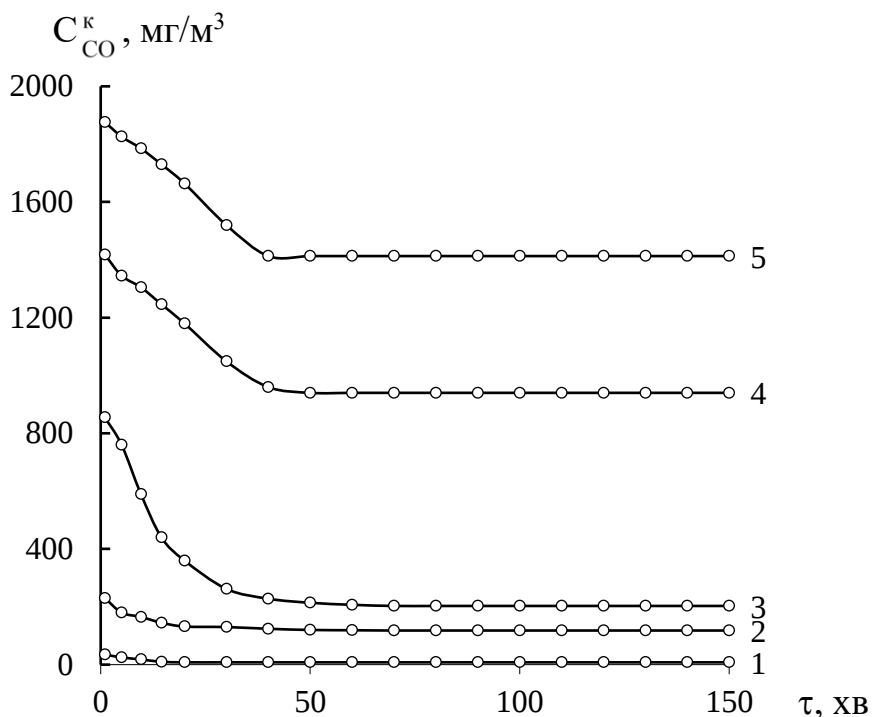


Рис. 2.8. Зміна C_{CO}^k з часом в процесі окиснення СО киснем в присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/300-Тр при різних C_{CO}^n (мг/м³) в ГПС: 1 – 400; 2 – 1000; 3 – 1250; 4 – 1500; 5 – 2500
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 6,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм).

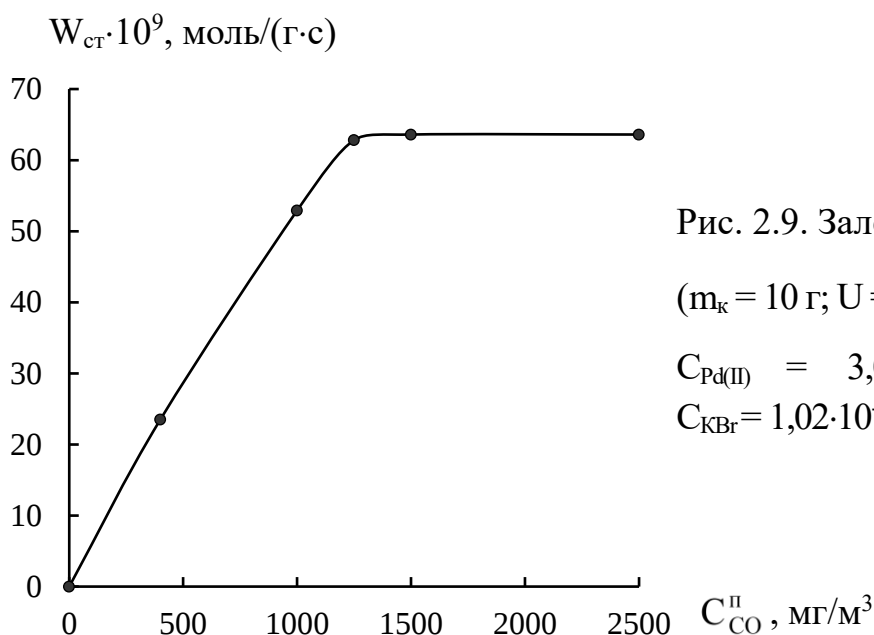


Рис. 2.9. Залежність W_{ox} від C_{CO}^n в ГПС
 $(m_k = 10$ г; $U = 6,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм;
 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

При цьому з даних рис. 2.9 видно, що $W_{\text{ст}}$ прямо пропорційно зростає зі збільшенням $C_{\text{CO}}^{\text{п}}$ у ГПС до 1250 мг/м^3 , що вказує на перший порядок реакції за монооксидом карбону.

Аналіз впливу макрокінетичних факторів на швидкість окиснення монооксиду карбону киснем. Відомо, що такі показники роботи каталізатора, як ступінь перетворення CO, швидкість реакції, час досягнення стаціонарного режиму процесу, час захисної дії ($\tau_{\text{ГПК}}$), визначаються макрокінетичними факторами, а саме, масою каталізатора (m_k), лінійною швидкістю ГПС (U , см/с) і ефективним часом контакту ГПС із каталізатором (τ' , с).

Серед критеріїв, які визначають вплив зовнішньої дифузії на швидкість процесу, надійним і основним є вплив лінійної швидкості ГПС та швидкість реакції. При постійній об'ємній витраті ГПС вихід із зовнішньо-дифузійної області характеризується умовою: $dw/du = 0$ (W – швидкість реакції; U – лінійна швидкість потоку ГПС).

Щоб виключити вплив зовнішньо-дифузійного гальмування, при постійній об'ємній витраті ($w = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ л/с}$), масі зразка ($m_k = 6 \text{ г}$) і середньому діаметрі зерен ($\bar{d}_z = 1,5 \text{ мм}$) варіювали лінійну швидкість ГПС від 3,2 до 6,2 см/с шляхом зміни площі поперечного перерізу реактора. Видно (табл. 2.7), що швидкість реакції окиснення CO киснем при збільшенні U від 3,2 до 4,2 см/с зростає, тобто процес лімітується зовнішньою дифузією, при подальшому збільшенні U від 4,2 до 6,2 см/с W практично не змінюється, тобто зовнішньо-дифузійне гальмування знімається.

Таблиця 2.7

**Вплив лінійної швидкості ГПС (U) на швидкість реакції окиснення
CO киснем (W) у присутності
композиції K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-Тр(К)**

$$C_{CO}^n = 1000 \text{ мг/м}^3; C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г};$$

$$d_3 = 1,5 \text{ мм}; U = 6,2 \text{ см/с}$$

U, см/с	$d_p \cdot 10^2, \text{ м}$	$W_{ст} \cdot 10^9, \text{ моль/(г} \cdot \text{с)}$
3,2	2,60	62,7
4,2	2,25	67,2
6,2	1,90	67,4

При початковій концентрації CO у ГПС 1000 мг/м³ варіювали ефективний час контакту каталізатора (τ') шляхом зміни маси каталізатора від 5,0 до 10,0 г (табл. 2.7). Узагальнені дані наведені на рис. 2.10 і в табл. 2.8, з яких видно, що при кожній C_{CO}^n зі збільшенням маси каталізатора (часу контакту) зменшується C_{CO}^k у стаціонарному режимі.

Таблиця 2.8

**Вплив маси каталізатора на кінетичні та стехіометричні параметри
реакції окиснення монооксиду карбону киснем у присутності
каталізатора
K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/300-Тр**

$$C_{CO}^n = 1000 \text{ мг/м}^3; C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г};$$

$$d_3 = 1,5 \text{ мм}; U = 6,2 \text{ см/с}$$

$\tau', \text{ с}$	$m_k, \text{ г}$	$h, \text{ см}$	$W \cdot 10^9, \text{ моль/(г} \cdot \text{с)}$		$C_{CO}^k, \text{ мг/м}^3$	$k_I, \text{ с}^{-1}$	$\eta_{ст}, \%$	$Q_{досл} \cdot 10^4, \text{ моль CO}$	n
			$W_{п}$	$W_{ст}$					
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

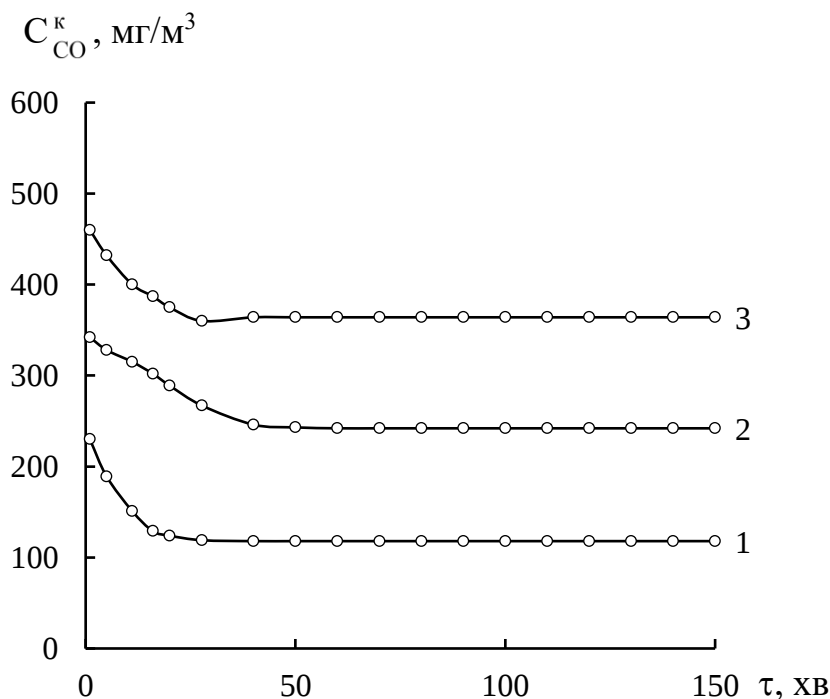


Рис. 2.10. Зміна $C_{CO}^к$ у часі в процесі окиснення СО киснем у присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr(K)$ при ефективному часі контакту τ' , с: 1 – 0,58; 2 – 0,87; 3 – 1,13

($C_{CO}^н = 1000$ мг/м³; $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 6,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм).

Встановлено, що тільки при $m_k = 10$ г каталізатор $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ забезпечує очистку повітря нижче проскокової концентрації СО ($C_{CO}^к = 200$ мг/м³), а це означає, що при об'ємній витраті повітря 30 л/хв потрібна кількість каталізатора, яка перевищує ту, що використовується у фільтрі полегшеного респіратора, але ця кількість каталізатора може задовольняти габаритам саморятівника.

Вплив концентрації $Pd(II)$ і $Cu(II)$ в складі каталізатора $Pd(II)-Cu(II)/300-Tr$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем. У каталітичному окисненні СО киснем лише при одночасній присутності $Pd(II)$ і $Cu(II)$ виявляється помітна активність, і ця активність залежить від природи лігандів у їх комплексах. На рис. 2.11

проілюстровано зміну концентрації СО в часі при зміні вмісту Pd(II) від $0,15 \cdot 10^{-5}$ до $3,05 \cdot 10^{-5}$ моль/г у складі каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$. Варто звернути увагу, що при $C_{Pd(II)} \leq 0,30 \cdot 10^{-5}$ моль/г на кінетичних кривих відсутні стаціонарні ділянки, і кількість каталітичних циклів складає 1,9 і 4,0 відповідно.

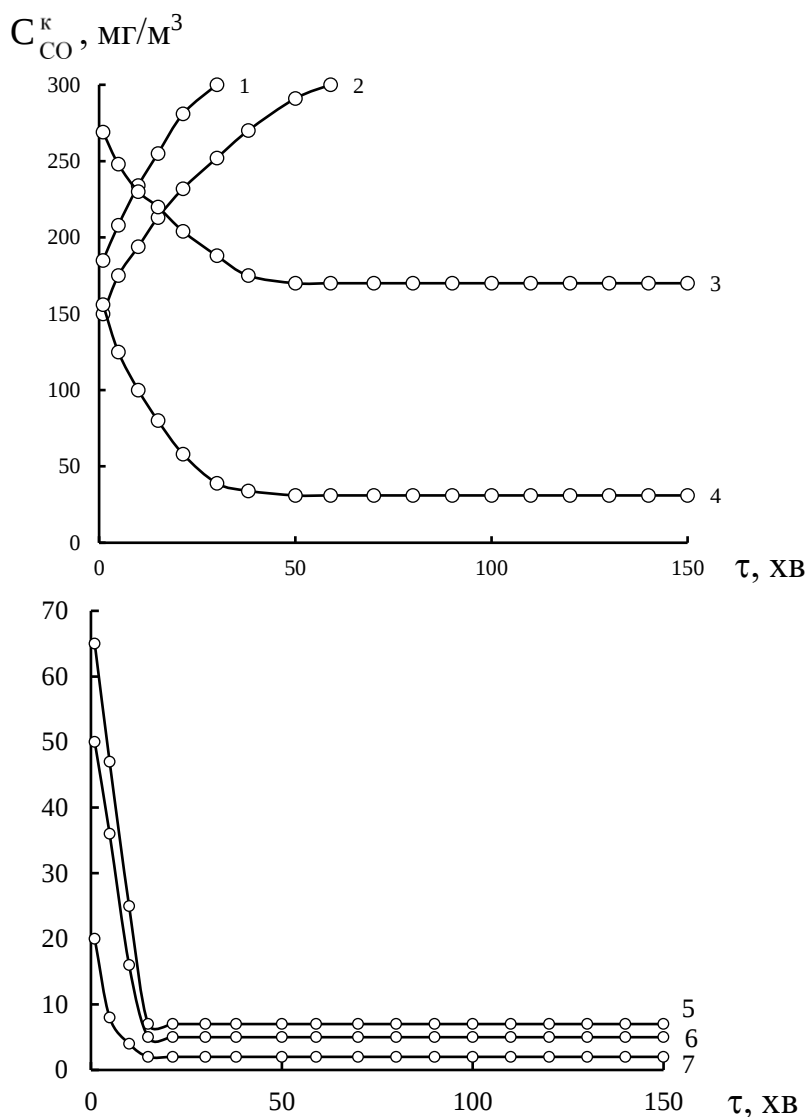


Рис. 2.11. Зміна C_{CO}^k з часом при різному вмісті паладію(II) в зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0,15; 2 – 0,30; 3 – 0,68; 4 – 1,02; 5 – 1,36; 6 – 2,63; 7 – 3,05

($C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $d_3 = 0,75$ мм).

При $C_{Pd(II)} > 0,30 \cdot 10^{-5}$ моль/г кінетика реакції змінюється: стаціонарний режим встановлюється за короткий період, і його швидкість зростає зі збільшенням $C_{Pd(II)}$. На рис. 2.12 представлена залежність $W_{ст} = f(C_{Pd(II)})$, що ілюструє складний порядок реакції щодо паладію(II).

Таблиця 2.9

Вплив концентрації паладію(II) у складі каталізаторів K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ - KBr - H_2O /300-Тр на кінетичні і стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем

$C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с;
 $d_3 = 0,75$ мм

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	k_I , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль СО	n
	W_{II}	$W_{ст}$					
0,15	5,5	-	300	-	-	0,3	1,9
0,30	7,5	-	300	-	-	1,4	4,8
0,68	3,1	7,8	170	0,6	43	6,3	9,3
1,05	10,5	16,1	31	2,6	90	13,5	9,9
1,36	16,3	17,6	7	4,3	98	15,0	11,0
2,72	16,3	17,7	5	4,7	98	15,2	5,6
3,05	17,5	17,9	3	5,7	99	15,3	5,0

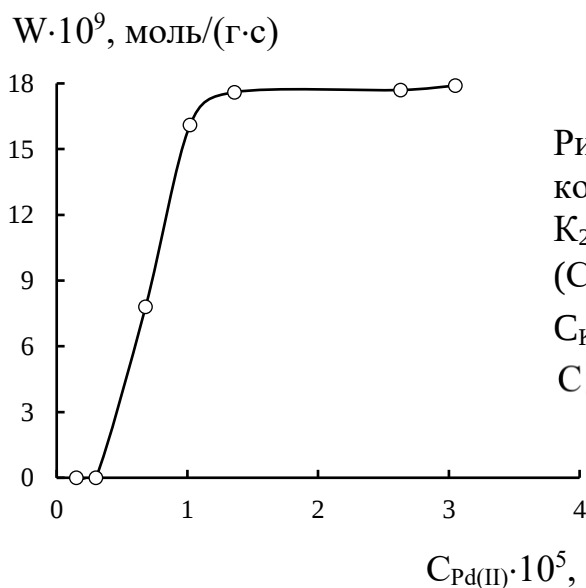


Рис. 2.12. Залежність $W_{ст}$ від концентрації паладію(II) в зразках K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ - KBr /300-Тр(К)
 $(C_{Cu(NO_3)_2} = 8,8 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г;
 $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с)

Проведений аналіз кінетичних та стехіометричних параметрів реакції окиснення СО киснем в присутності зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ (табл. 2.9) підтвердив, що зі зростанням $C_{Pd(II)}$ параметри реакції $W_{ст}$, $\eta_{ст}$ і $Q_{досл}$ збільшуються, тоді як число каталітичних циклів (n) зменшується. Максимальні значення константи k_I і $\eta_{ст}$ спостерігаються при відношенні $C_{Pd(II)}/C_{Cu(II)} \approx 1:3$.

Активність каталізатора $Pd(II)-Cu(II)$ у реакції окиснення монооксиду карбону виявляє значний вплив вміст купруму(II). Концентрацію купрум(II) нітрату у складі каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/300-Tr$ змінювали в межах $2,9 \cdot 10^{-5}$ до $11,7 \cdot 10^{-5}$ моль/г за умови $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$ моль/г (табл. 2.10, рис. 2.13).

Таблиця 2.10

Вплив концентрації купруму(II) у складі каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/300-Tr$ на кінетичні і стехіометричні параметри реакції окиснення СО киснем

$C_{K_2PdCl_4} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	k_I , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль СО	n
	$W_{п}$	$W_{ст}$					
2,9	9,3	11,10	115	0,94	62	9,44	3,1
5,9	11,1	13,62	73	1,38	76	11,6	3,8
6,4	14,82	17,52	8	3,55	97	14,9	4,9
7,0	15,06	17,70	5	4,01	98	15,1	5,0
7,6	15,48	17,76	4	4,23	99	15,1	5,0
8,8	15,3	17,82	3	4,51	99	15,2	5,0
11,7	16,08	17,82	3	4,51	99	15,2	5,0

Кінетика зміни концентрації монооксиду карбону відзначається однаковим характером: протягом приблизно 30 хвилин концентрація на виході з реактора спадає, а потім залишається сталою. Важливо відзначити,

що при значеннях $C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} \geq 6,4 \cdot 10^{-5}$ моль/г подальше збільшення вмісту купруму(II) має обмежений вплив на концентрацію в стаціонарному режимі.

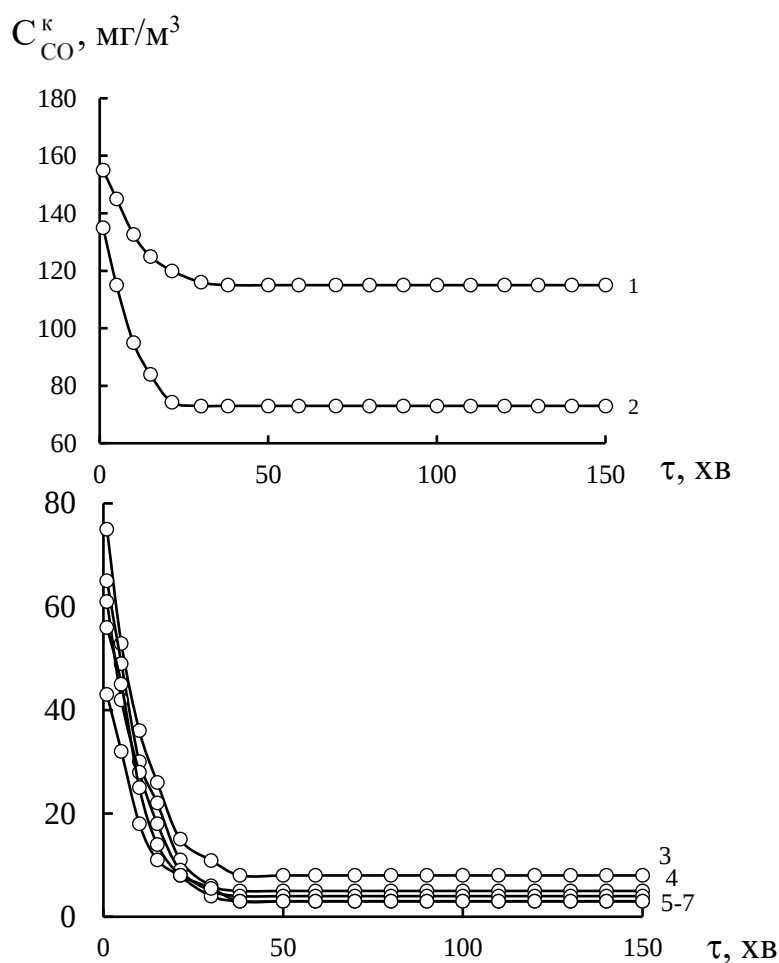


Рис. 2.13. Зміна C_{CO}^k з часом при різному вмісті купруму(II) в зразках $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/300-Tr}$

$C_{\text{Cu}(\text{II})} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 2,9; 2 – 5,9; 3 – 6,4; 4 – 7,0; 5 – 7,6; 6 – 8,8; 7 – 11,7

$C_{\text{K}_2\text{PdCl}_4} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{CO}}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с

Результати, що стосуються впливу концентрації купруму(II) на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення CO, узагальнено в табл. 2.10.

У складі композиції $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/300-Tr}$ зі збільшенням вмісту купрум(II) нітрату параметри реакції, такі як $W_{\text{п}}$, $W_{\text{ст}}$, k_{I} , $Q_{\text{досл}}$ і n

спочатку збільшуються, а потім залишаються практично сталими; за таких умов досягається найвищий ступінь конверсії CO (табл. 2.10).

2.2.3. Порівняльні характеристики низькотемпературних каталізаторів для засобів органів дихання від монооксиду карбону

Незважаючи на певний науковий прогрес в розробці каталізаторів низькотемпературного окиснення CO, в серійному виробництві ЗІЗОД як каталізатор переважно використовується гопкаліт. Перспективними можуть бути золотовмісний каталізатор Nanogold catalyst (USA) і Pd(II)-Cu(II)-каталізатори нанесені на модифіковані природні носії трепел, бентоніт, кліноптилоліт та базальтовий туф (Україна). Узагальнено дані про умови тестування та параметри активності комерційних каталізаторів, які застосовуються в засобах захисту органів дихання від монооксиду карбону при близьких початкових концентраціях CO, а саме, в межах 130-300 мг/м³. Мірою активності і можливості застосування каталізаторів в ЗІЗОД є забезпечення очищення повітря від CO до концентрації нижче ГПК в повітрі робочої зони. Безсумнівно, що серед відомих каталізаторів, найбільшу активність демонструють нанокаталізатори, що містять Au і Pt.

При значеннях ефективного часу контакту на низькому рівні (0,04-0,156 с), ці каталізатори гарантують повну конверсію CO. Для Nanogold Cat (0,57% Au/TiO₂ AB), при C_{CO} = 500 і 3000 ppm (625 і 3750 мг/м³), концентрація CO на виході з реактора складає всього 1-6 ppm (1,25-7,5 мг/м³) протягом 12 годин. За умов NanAuCat (0,57% Au/TiO₂ AB) і AURO lite (1% Au/TiO₂), ступінь конверсії CO був низьким і становив 48% і 22% відповідно (табл. 2.11).

Таблиця 2.11

**Використання в засобах захисту органів дихання каталізаторів
окиснення монооксиду карбону**

Каталізатор	Виробник	Умови тестування		
		C_{CO}^n , мг/м ³	RH, %	η_{CO} , %
MnO ₂ -CuO/A ₂ O ₃ гопкаліт	Carus Chemical Co., USA China	156	Сухе	25
		312	повтря	15
MnO ₂ -CuO/A ₂ O ₃ гопкаліт	3M company, USA	312	-	95
STC Pt/SnO ₂	NASA Langley Reserch Center STC Catalysts Inc.	312	Сухе повтря	98
NOVAX-Nanogold	China	312	Сухе повтря	100
AUROLite 1% Au/TiO ₂	Strem chemicals, USA	312	50	22
NanAuCat (0.57 % Au/TiO ₂ /AY	3M company, USA	312	50	48
LT CAT PdCl ₂ -CuCl ₂ /A ₂ O ₃ можливо і сіль Ni(II)	Modern Safety Techniques (MS T), USA	130	-	54
Pd(II)-Cu(II)/300-Тр	Дослідне виробництво ФХІЗНСІЛ НАН та МОН України	300	≥ 70	99
Pd(II)-Cu(II)/3Н-КЛ-0,5		300	≥ 70	97
Pd(II)-Cu(II)/3Н-БТ(1)*-0,5		300	≥ 70	98
Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1		300	≥ 70	96

Отже, низькотемпературні купрум-паладієві каталізатори з низьким вмістом паладію(II) (0,15 -0,5 мас. %) на основі модифікованих сорбентах України [34-38] мають приблизно однакові характеристики, але каталізатор складу Pd(II)-Cu(II)/300-Тр видається більш ефективним. Він витримав тривалі лабораторні випробування (> 200 годин) на захисні властивості та при $\tau' \geq 0,87$ с забезпечує навіть санітарну норму очистки повітря для населених пунктів (3 мг/м^3) і може бути рекомендований до використання в полегшених респіраторах.

ВИСНОВКИ

1. Здійснено тематичний інформаційний пошук щодо фізико-хімії пожежі та засобів захисту органів дихання. Встановлено, що за умови критичної концентрації СО ($0.1 \text{ об } \% \text{ або } 1160 \text{ мг/м}^3$) час евакуації людини і зони пожежі повинен бути не більше 25 хв; в умовах, коли $C_{\text{CO}} < 1160 \text{ мг/м}^3$ можна використовувати саморятівники без захисних властивостей від СО; фільтрувальні саморятівники без захисних властивостей від СО можуть застосовуватись для евакуації із зони пожежі не менше ніж в 90 % ситуацій; за умови $C_{\text{CO}} < 1160 \text{ мг/м}^3$ обов'язкове використання саморятівників із захисними властивостями від СО; оцінювання захисних властивостей саморятівників здійснюється по проскоковій концентрації 200 мг/м^3 ; час захисної дії залежить від вихідної концентрації СО.
2. Встановлено перший порядок реакції щодо монооксиду карбону до $C_{\text{CO}}^n = 1250 \text{ мг/м}^3$ і складний вплив на швидкість реакції концентрації паладію(II), купруму(II).
3. Показано, що максимальний каталітичний ефект досягається при співвідношенні $\text{Pd(II)/Cu(II)} \approx 0,3$. Вміст у каталізаторі купруму(II) в 3 рази більше, ніж паладію(II).
4. Встановлено, що низькотемпературний каталізатор складу $\text{Pd(II)-Cu(II)/300-Тр}$, який витримав тривалі лабораторні випробування на захисні властивості при $\tau' \geq 0,87 \text{ с}$ забезпечує навіть санітарну норму очистки повітря для населених пунктів (3 мг/м^3) і може бути рекомендований до використання в полегшених респіраторх.

Література

1. Роль динамики опасных факторов пожара в патогенезе отравления человека на пожаре / С. В. Пузач и др. Вестник командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь. 2010. № 1 (11). С. 4–10.
2. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода : монография. Одесса : 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 : монография. Минск : Рейплац, 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. Харьков : НУГЗУ, 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 (145). С. 256–258.
6. Проблемы пожарной безопасности / редколл.: Ю. А. Абрамов (отв. ред.) и др. Харьков : НУГЗУ, 2014. № 36. 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 (43).
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. Washington : 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., Нгуен Дат Тат. 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 (54). С. 30–34.
14. Отравление монооксидом углерода (угарным газом) / под ред. Ю. В. Зобнина. Харьков : НУГЗУ, 2011. 86 с.
15. Пузач С. В., Нгуен Дат Тат. Критическая концентрация монооксида углерода при пожаре в помещении. Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. 2016. Т. 1, № 1 (7). С. 181–183.
16. Знакомство с «ядовитыми близнецами»: HCN и CO. URL: <https://www.draeger.com/Content/Documents/Content/toxic-twin-1t-8298-ru-ru-1709-1.pdf> (дата звернення: 6.11.2023).
17. Фильтрующие самоспасатели и защита от монооксида углерода / Н. Н. Матвиенко и др. 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. Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. 2013. Т. 18, № 1 (45). С. 32–38.
19. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Еннан А. А.-А. Концептуальные основы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода кислородом воздуха. Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. 2020. Т. 25, № 4 (76). С. 6–23.
20. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Truba A. S., Ennan A. A. Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment. Handbook of Research on Water Sciences and Society. 2022. Vol. 2. P. 469–499.

21. Evaluation of Commercial Off-the-Shelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide / B. Luna et. al. : 40th International Conference on Environmental Systems. 2010. P. 6062–6077.

22. Design and Evaluation of Escape and CBRN Respirator Cartridges Using Nano Gold Carbon Monoxide Oxidation Catalysts / L. Croll et. al. : 10th International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents. Stockholm, 2010. Vol. 8, №. 11.

23. Punde S. S., Tatarchuk B. J. CO removal at ambient conditions: Catalyst screening and impact of operating conditions. Separation and Purification Technology. 2017. Vol. 183, P. 43–53.

24. Palladium oxidation catalyst: пат. 2141355 Великобританія. № 2141355; заявл. 15.06.1983; опубл. 4.06.1985.

25. Catalyst of palladium, copper and nickel on a substrate: пат. 4521530 США. № US06/504; заявл. 15.06.1983; опубл. 4.06.1985.

26. Abbasi A., Yosefinejad S., Bahrami S., Hoseini M. Catalytic oxidation of carbon monoxide from vented gas space heaters using alumina foam supported CuMnOx Nanocatalyst. Journal of Health Sciences & Surveillance System. 2019. Vol. 7, № 2. P. 60–66.

27. Dey S., Dhal G. C., Mohan D., Prasad R. Study of Hopcalite (CuMnOx) catalysts prepared through a novel route for the oxidation of carbon monoxide at low temperature. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. 2017. Vol. 12, № 3. P. 393–407.

28. Dey S., Dhal G. C., Mohan D., Prasad R. Ambient temperature complete oxidation of carbon monoxide using hopcalite catalysts for fire escape mask applications. Advanced Composites and Hybrid Materials. 2019. Vol. 2. P. 501–519.

29. Пам'ятка для газодимозахисника / Уклад. В.І. Луц, О.В. Лазаренко. Львів: ЛДУ БЖД, 2015. 68 с.

30. Луц В. І., Наливайко М. А. Аналіз використання основного та додаткового спорядження ланки газодимозахисної служби. Пожежна безпека. 2012. № 21. С. 116–120.

31. Каталог виготовляємих засобів індивідуального захисту / Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України уклад.: А. А. Еннан, Н. М. Абрамова, Р. Є. Хома ; за заг. ред. А. А. Еннана. Одеса, 2017. 52 с.

32. Filter's model: Eurfilter A1B1E1K1.

URL: https://s.bashmaistora.bg/technical_scheme/25/dopolnitelna-informaciya-filtr-kombiniran-eurfilter-a1b1e1k1-11233.pdf (дата звернення: 6.11.2023).

33. Г. Долбіков, В. Захарченко, Н., Корепанова, С. Шишко, А. Ющенко Фільтрувальні засоби індивідуального захисту органів дихання населення у надзвичайних ситуаціях. Класифікація й загальні технічні умови СОУ МНС 75.2-00013528-002:2010 . Київ, МНС України. 2010. с. 12.

34. Патент України на корисну модель UA68125, МПК B01J23/44, B01J23/72. Спосіб отримання каталізатора для очистки повітря від оксиду вуглецю. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Еннан А.А-А., Волкова В.Я. № u201111932; заяв. 11.10.2011; надр. 12.03.2012. Бюл. № 5.

35. Патент України на корисну модель UA76148, МПК B01J 23/44. Спосіб виготовлення каталізатора для очистки повітря від оксиду вуглецю. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Еннан А.А-А., Волкова В.Я., № u201206893; заяв. 05.06.2012; надр. 25.12.2012. Бюл. № 24.

36. Патент України на корисну модель UA104865, МПК B01J 23/44, B01J 23/72. Спосіб виготовлення каталізатора для низькотемпературної очистки повітря від оксиду вуглецю. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Еннан А.А., Голубчик К.О. № u201507575; заяв. 29.07.2015; надр. 25.02.2016. Бюл. № 4.

37. Патент України на корисну модель UA111208, МПК B01J23/44. Спосіб отримання каталізатора для очистки повітря від оксиду вуглецю. Ракитська Т.Л.,

Кіосе Т.О., Джига Г.М. № u201602883; заяв. 22.03.2016; надр. 10.11.2016. Бюл. № 21.

38. Патент України на корисну модель UA123734, МПК B01J 23/44. Спосіб виготовлення каталізатора для низькотемпературної очистки повітря від монооксиду вуглецю. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Голубчик К.О. № u201708238; заяв. 09.08.2017; надр. 12.03.2018. Бюл. № 5.