



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ОСНОВИ НА ХИМИЧНАТА ТЕХНОЛОГИЯ”

инж. Лилия Валериева Маноилова

**”Дизайн и изследване сорбционния капацитет на перспективен въглен
катализатор за защита от някои високотоксични вещества
(HCN, COCl₂, Cl₃CNO₂)”**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност по научна специалност 5.10. „Химични технологии”
(Техника на безопасността на труда и противопожарна техника)

Научен ръководител: доц. д-р инж. Радостин Николов

Научно жури:

1. доц. д-р инж. Грета Радева - председател
2. проф. д-р инж. Теменужка Будинова Петрова - рецензент
3. проф. д-р Нарцислав Петров - рецензент
4. доц. д-р инж. Лако Лаков
5. доц. д-р инж. Радостин Николов

София, 2018

Дисертационният труд е написан на 183 страници, съдържа 26 фигури и 38 таблици. Цитирани са 133 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Основи на химичната технология”, състояло се на 15.02.2018 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 21.05.2018 г. от 14.00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Изказвам най-сърдечна благодарност, дълбоко уважение и признателност към научния ми ръководител доц. д-р инж. Радостин Николов за търпението, помощта, подкрепата, придобитите знания и умения при изработването и оформянето на дисертационния труд.

Сърдечно благодаря на доц. д-р инж. Лъчезар Радев за помощта и ценните съвети.

Благодарности на д-р инж. Диана Заимова, гл.ас. д-р инж. Изабела Генова и д-р инж. Димитър Владов.

Не на последно място сърдечно благодаря на семейството си за безкрайното търпение и подкрепа, която ми оказват.

Списък на съкращенията в дисертационния труд

ПТОВ - Потенциално терористични отровни вещества

БОВ - Бойни отровни вещества

ПОВ - Промислени отровни вещества

ОХЗ - Огнища на химично заразяване

ОВ - Отровни вещества

СЗ - Средства за защита

ЦНС - Централна нервна система

БА - Българска армия

МВР - Министерство на вътрешните работи

РФ – Руска федерация

ИСЗДО – Индивидуални средства на защита на дихателните органи

ВЗД - Време на защитно действие

ТОЗМ - Теория на обемно запълване на микропорите

DMMP – Диметил метилфосфонат

TEDA - Триетилендиамин

ПВС – Паро-въздушна смес

РФЕС – Рентгенова фотоелектронна спектроскопия

I. Въведение

Оптималната защита на дихателните органи на личния състав, на въоръжените сили, и на населението в случай на терористични действия и възникването на огнища на химично заразяване от потенциалните терористични отровни вещества (с изкл. на амоняк и CO), осигуряват филтриращите противогази, основаващи своето действие по отношение на повечето от известните токсични вещества на физична адсорбция от активни въглеродни материали в дихателите или във филтриращо-адсорбиращи елементи.

Към момента, за обезвреждане от дихателите на противогази и филтър-погълтателите на парите на HCN, ClCN, COCl₂, AsH₃ и PH₃ от въздуха, най-широко приложение са намерили активните въглени, импрегнирани с Cu и Cr соли, известни като ASC Whetlerite въглени.

Въпреки доказаната си висока ефективност по отношение на защитата от парите на лошо сорбиращите потенциални терористични отровни вещества, импрегнираните въглени съдържащи Cr⁶⁺, се разглеждат като не перспективни от специалистите например тези от US Environmental Protection Agency поради:

- риск от канцерогенността на някои от формите на хрома (Cr⁶⁺) за производствения персонал и армейския личен състав, използващ съответните противогази и колективни средства за защита.
- проблем с унищожаване на този тип импрегниран въглен, след изтичане на определения от производителя срок на годност;
- необратимото дезактивиране, на което лесно се поддават този тип импрегнирани въглени, в резултат на въздействието на повишената температура и/или на повишена влажност.

Това налага да се създадат активни материали (импрегнирани активни въглени) за противогазова защита от ново поколение, предназначени за почистване на въздуха от парите на сорбиращите потенциалните терористични отровни вещества, характеризиращи се с:

- висока ефективност, не по-ниска от тази на ASC Whetlerite въглените;
- повишена устойчивост към стареене при съхранение и експлоатация;
- състав на активната фаза, несъдържащ (или съдържащ минимални количества) от Cr⁶⁺ и недопускащ (максимално снижаващ) формирането в работен режим на вторични (странични) продукти като дициан.

II. Цел и задачи на дисертационния труд

Целта на дисертационния труд беше получаване и изследване на нов тип активни материали (противогазови въглени) с активна фаза различна от тази на ASC Whetlerite въглените, предназначени за очистване на въздуха от парите на някои високотоксични вещества (Cl_3CNO_2 , COCl_2 , HCN) явяващи се промишлени и потенциални терористични отровни вещества.

Съставът на новия тип активни фази следва да осигури:

- висока ефективност, не по-ниска от тази на ASC Whetlerite въглените;
- повишена устойчивост към стареене при съхранение и експлоатация;
- ефективна защита срещу парите на някои от най-често отделяните токсични вещества в случаите на пожари като циановодород и фосген;
- състав на активната фаза несъдържащ (или съдържащ минимални количества) - от Cr^{6+} и недопускащ формирането в работен режим на вторични (странични) продукти като дициан над допустимия праг в сравнение с ASC Whetlerite въглените;
- отделните импрегнационни компоненти да бъдат съвместими помежду си и да участват в общи реакции.

За постигане на целта на дисертационния труд бяха поставени и изпълнени следните задачи:

1. Синтез на нов тип въглени (въглен-катализатори) за противогазова защита, алтернативни на ASC Whetlerite, не съдържащи (или с минимално съдържание) Cr^{6+} , на основата на др. елементи като Zn и Mo.
2. Запазване в максимална степен, макар и в модифициран вид, технологията за получаване на ASC Whetlerite тип въглените при синтеза на новия тип противогазови въглени.
3. Синтез на отровните вещества, необходими за изследване на защитните свойства на синтезираните противогазови въглени.
4. Установяване активността и изследване на динамичните адсорбционни капацитети на получените образци спрямо представителните за трите основни видове механизми на действие на противогазовите въглени отровни вещества: физична адсорбция, хемосорбция и каталитичната сорбция.

5. Изследване влиянието на модификаторите K_2CO_3 (2-8 mass.%) и TEDA върху текстурните параметри на синтезираните образци.

III. Резултати и дискусия

1. Избор на активен въглен. Физикохимични и текстурни характеристики.

Както стана ясно от предходните разглеждания изборът на активния въглен се основава на характерните изисквания към противогазовите въглени, а именно високи защитни свойства спрямо отровните вещества (ОВ), обезвреждането на които протича по механизма на физичната адсорбция - по механизма на обемно запълване на микропорите и подходящ като носител на активна фаза, способстваща обезвреждането по каталитичен и/или хемосорбционен механизми на отровните вещества, които не се сорбират или се сорбират незначително чрез физичната адсорбция.

В нашият случай, изборът на въглен беше гранулираният активен въглен от кайсиеви черупки - ACVM, любезно предоставен от Лабораторията по химия на твърдите горива към Института по Органична химия с Център по фитохимия - БАН.

Активният въглен ACVM е получен чрез едностепенна парогазова активация (степен на обгар 28 %).

В табл. 1 са дадени съдържанието на пепел и резултатите от елементния анализ за активния въглен.

Таблица 1. Съдържание на пепел и елементен състав на активния въглен ACVM.

Съдържание на пепел, %	Елементен анализ, %				
	C	H	N	S	O*
2	93.22	1.41	0.90	0.48	3.99

*като разлика

В табл. 2 са дадени данните от елементния микроанализ на състава на пепелта.

Таблица 2. Състав на пепелта според елементния микроанализ.

Съдържание на пепел, %	Елементен микроанализ, ppm						
	Fe	Ca	Mg	Na	Pb	Zn	Cu
2	30	20	10	30	1	10	1

От табл. 1 може да се заключи, че изследваният въглен се отнася към нископепелните, за разлика от активните въглени получавани на каменовъглена основа.

От табл. 2, за очаквано високо рН, което е свързано, главно с наличието на Fe, Ca, Mg, Na, Pb, Zn, Cu.

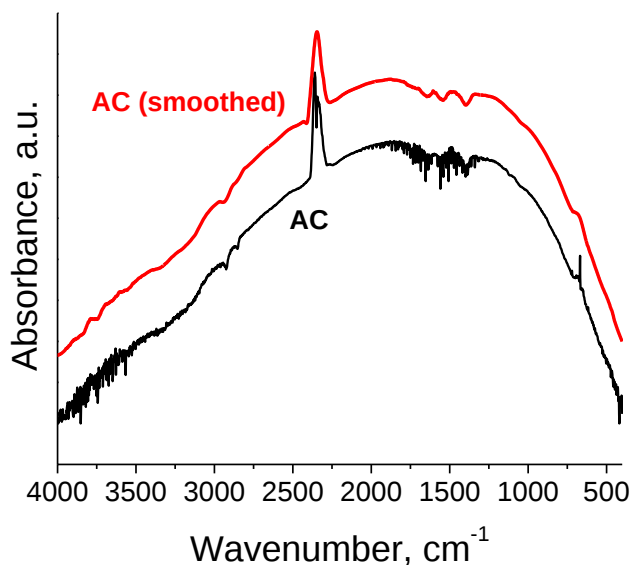
Стойностите на рН, IEP и резултатите от неутрализационния метод на Boehm, за активния въглен ACVM са представени в табл. 3.

Таблица 3. рН, IEP и съдържание на функционални групи, според неутрализационния метод на Boehm, за активния въглен ACVM

рН	IEP	Неутрализационно количество [meq/100 m ²].10 ²			
		NaOH	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	HCl
7.1	6.9	1.3	-	-	7.5

От получените резултати за рН, IEP и съдържание на функционални групи, според неутрализационния метод на Boehm се вижда, че върху механизма на формиране на активната фаза при нанасяне на прекурсорите върху активния въглен ACVM, ще влияят относително високите стойности на рН и IEP, както ниското съдържание на повърхностни кислородни групи, както и незначителното съдържание на пепел.

Инфрочервеният спектър на изследвания въглен е представен на фиг.1.

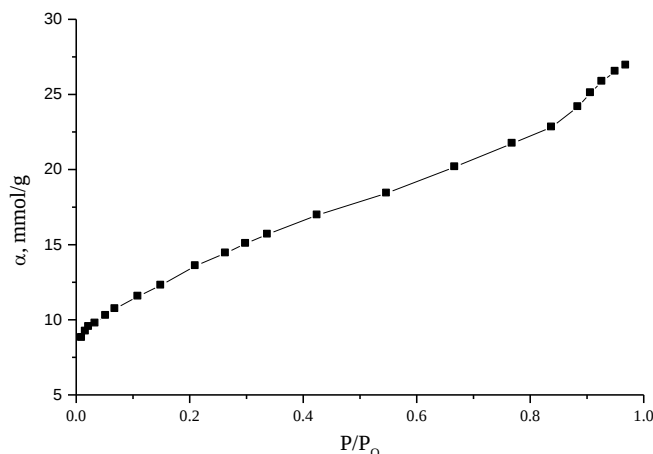


Фигура 1. FTIR спектър на изходния активен въглен

От фиг. 1 могат категорично да бъдат идентифицирани ивици на кисели повърхностни оксидни групи, които са характерни за енолната форма на дикарбоксилните групи.

Функциите на ACVM като основа за получаване на противогазови въглени се лимитират в най-голяма степен от неговите специфична повърхност и параметрите на порестата му текстура, които се определят от експерименталната адсорбционна изотерма (азот, 77.4 K).

На фиг. 2. е показана адсорбционната изотерма на активния въглен ACVM (IV тип по класификацията на IUPAC).



Фигура 2. Нискотемпературна адсорбционна изотерма по азот (77.4 K) на изходния активен въглен ACVM

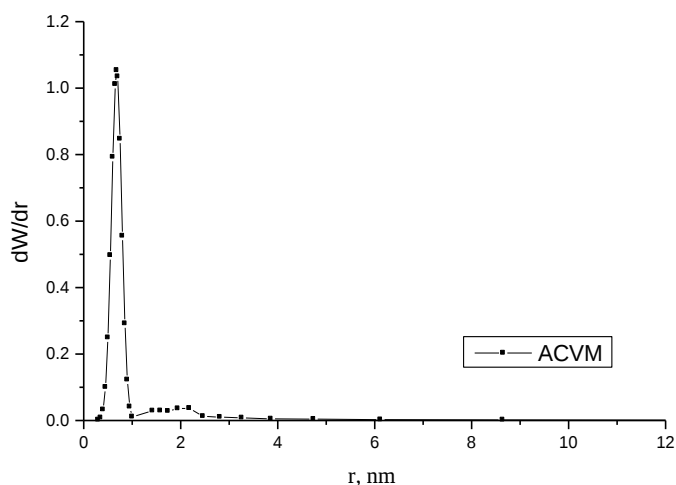
В табл. 4 са дадени стойностите на специфичната повърхност и на основните текстурни параметри на ACVM.

Таблица 4. Специфична повърхност и основни текстурни параметри на изходния активен въглен ACVM

Образец	$A_{\text{всг}}$, m^2/g	$A_{\text{месг}}$, m^2/g	V_t , cm^3/g	W_0^0 , cm^3/g	$V_{\text{мг}}$, cm^3/g	$V_{\text{смг}}$, cm^3/g	$V_{\text{месг}}$, cm^3/g	x_0 , (nm)	r_p , $\text{\AA}$
ACVM	1060	165	0.930	0.396	0.377	0.019	0.534	0.68	17.5

От данните в табл. 4 се вижда че ACVM се характеризира с добре развита специфична повърхност ($A_{\text{всг}} = 1060 \text{ m}^2/\text{g}$), тотален обем на порите (V_t) $0.930 \text{ cm}^3/\text{g}$ (при изискуем за противогазовите въглени между 0.8 и $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$), пределен обем на микропорите, т.е. сумата от микро- и супермикропорите приблизително $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$, при възприет за противогазовите въглени $0.2 - 0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$, сумарен обем на макропорите (определен чрез живачна порозиметрия в ИЕЕС-БАН) и на мезопорите $0.819 \text{ cm}^3/\text{g}$, при необходим $0.800 \text{ cm}^3/\text{g}$. Следователно активният въглен ACVM напълно съответства на изискванията за базисен въглен за получаване на противогазовите въглени.

Разпределителната крива на обема на порите по размери на изходния активен въглен ACVM, изчислена чрез Опростеното уравнение за микропорите и по метода на Pierce, за мезопорите, е представена на фиг.3.



Фигура 3. Разпределителната крива на обема на порите по размери на изходния активен въглен ACVM

Разпределителната крива на микро-мезопорите по размери показва, че мезопористата текстура на въглена е сравнително нехомогенна. Възможно е наличие на мезопори със стеснения, което евентуално ще затрудни равномерното разпределяне на активните добавки в обема на материала.

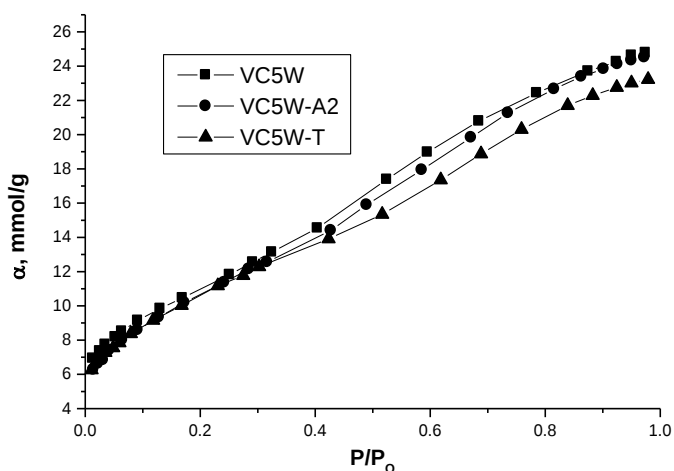
2. Изследване и характеризиране на въглен-катализаторите.

2.1. Cu-Cr-Ag противогазови въглени (ASC Whetlerite тип въглени).

2.1.1. Стандартен тип противогазов въглен от типа ASC Whetlerite.

Полученият от нас въглен от ASC Whetlerite тип е означен като VC5W.

На фиг. 4 е дадена адсорбционната изотерма на образеца VC5W и модифицираните образци VC5W-A2 и VC5W-T (IV тип по класификацията на IUPAC), на основата на състава на базисната рецептура на импрегнационния разтвор на VC5W.



Фигура 4. Нискотемпературна адсорбционна изотерма по азот (77.4 K) на образеца VC5W и модифицираните образци с K_2CO_3 (образец VC5W-A2) и с TEDA (образец VC5W-T).

Елементният състав на импрегнантите на VC5W по данни от атомния абсорбционен анализ е представен в табл. 5.

Таблица 5. Елементен състав на импрегнантите на противогазовите въглени от типа ASC Whetlerite: VC5W, VC5W-A2, VC5W-T

Образци	Съдържание (mass. %)	
	Cu	Cr
VC5W ^(a)	7.1	2.07
VC5W-A2 ^{(a)(b)}	7.1	2.10
VC5W-T ^{(a)(c)}	7.0	2.04

^{a)} - Образецът съдържа около 0.05 mass. % Ag

^(b) - Образецът съдържа K_2CO_3 , в количество (mass. %) означено след А

^(c) - Образецът съдържа около 3 mass. % TEDA

От данните за елементния състав на импрегнантите в образеца VC5W се вижда, че сумарното им съдържание е по-високо от 9 mass. %. От това следва, че нанесената фаза ще окаже влияние върху текстурните параметри на базисния активен въглен, с пряка последица, намаляване на защитните свойства по отношение на токсичните вещества, които се обезвреждат чрез физична адсорбция.

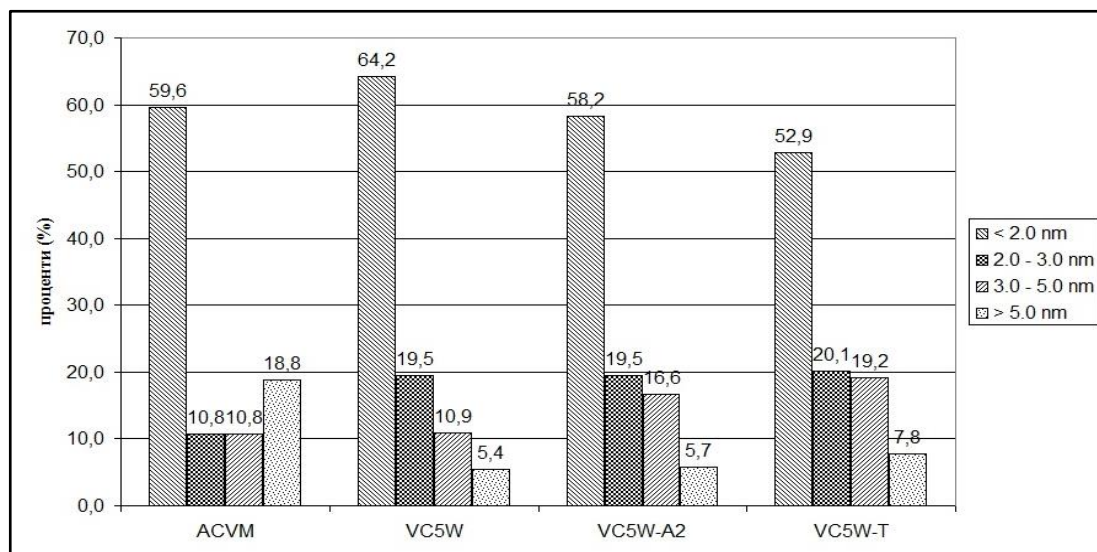
В табл. 6, са представени изчисленията на основата на адсорбционната изотерма специфична повърхност и основните текстурни параметри на образците.

Таблица 6. Специфични повърхности и основни текстурни параметри на противогазовите въглени от типа ASC Whetlerite: VC5W, VC5W-A2, VC5W-T

Образец	$A_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g	$A_{\text{МЕС}}$, m^2/g	V_t , cm^3/g	W_o , cm^3/g	V_{MI} , cm^3/g	V_{SMI} , cm^3/g	V_{MES} , cm^3/g	x_o , (nm)	r_p , Å
VC5W	892	280	0.861	0.352	0.202	0.150	0.509	0.93	19.3
VC5W-A2	881	363	0.851	0.313	0.185	0.128	0.538	0.78	19.3
VC5W-T	864	320	0.805	0.310	0.198	0.112	0.495	0.82	18.6

Анализът на измененията в текстурните параметри на VC5W, в резултат на нанесената Cu-Cr-Ag фаза, в сравнение със същите параметри на изходния ACVM (табл. 4), показва: намаляване в стойностите на специфичната повърхност и параметрите на порестата текстура. Осезаемото намаляване на количеството на микропорите при VC5W е резултат най-вероятно от частичното запълване на най-едрите микропори и/или запълване, респект. блокиране на порите на достъп (т.е. входни мезопори).

На фиг. 5. са показани като хистограми разпределения на обемите на порите за най-важните интервали от размери, като проценти от съответните тотални обеми на порите на образците ACVM (за сравнение), VC5W, VC5W-A2, VC5W-T.

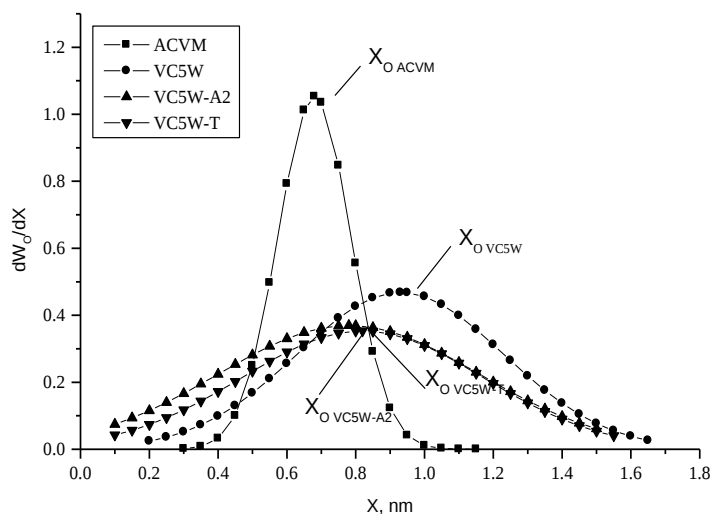


Фигура 5. Разпределения на обемите на порите за най-важните интервали от размери, като проценти от съответните тотални обеми на порите на образците.

Като цяло трябва да се отбележи, че обемът на микропорите се запазва в достатъчна степен, за да осигури ефективна защита от токсичните вещества, които се сорбират по механизма на физичната адсорбция, а намалението в стойността на отношението W_o/V_{MES} от около 7% е

незначително и не представлява проблем за достъпа на молекулите на същите токсични вещества, до сорбиращите микропори на противогазовите въглени.

На фиг. 6 са показани разпределения на микропорите по размери на изходния ACVM и на противогазовите въглени от ASC Whetlerite тип.



Фигура 6. Разпределения на микропорите по размери на изходния ACVM и на противогазовите въглени от типа ASC Whetlerite: VC5W, VC5W-A2, VC5W-T.

На фиг. 6 се наблюдава изместване на параметъра x_0 , т.е. полуширината на микропорите при плоско-паралелния модел, за максимума на разпределителната крива, в направление на по-едриите микропори (отразяващо влиянието на значителното съдържание на супермикропорите).

2.1.2. Модифицирани типове противогазови въглени от типа ASC Whetlerite.

Включването на допълнителни компоненти (K_2CO_3 или TEDA) в състава на импрегнантите на VC5W, води до допълнително намаляване в стойностите на специфичната повърхност и параметрите на порестата текстура на образците VC5W-A2 и VC5W-T, имащо като потенциална последица намаляване на защитните им свойства спрямо парите на токсичните вещества, които се обезвреждат чрез физична адсорбция.

В табл. 6 са представени изчисленията на основата на адсорбционните изотерми на VC5W-A2 и VC5W-T специфични повърхности и основни текстурни параметри на тези образци.

Елементният състав на импрегнантите на образците VC5W, VC5W-A2, VC5W-T по данни от атомния абсорбционен анализ са дадени в табл. 5.

От данните в табл. 5 се вижда, че сумарното съдържание на импрегнантите при VC5W-A2, VC5W-T, като се вземат предвид K_2CO_3 или TEDA, е по-високо от 10 mass. %, т.е. по-високо е от сумарното съдържание на импрегнантите в образеца VC5W.

Добавянето в прекурсорния (Cu-Cr-Ag) разтвор на TEDA (характеризиращи се с големи молекули) засяга главно мезопорите с $r_p > 5.0$ nm. Нанесеният TEDA се отличава с по-ниска подвижност в процеса на термично третиране, респективно за очакване е по-малка степен на блокиране на транспортната мезопористост при образците противогазови въглени от типа ASC Whetlerite, модифицирани с посочения амин.

Обратно, включването на K_2CO_3 , поради по-малкия размер на K^{1+} , води до проникване в обема на фините мезопори и възможно и в микропористата текстура, което обяснява (табл. 6) по-малкия обем на микропорите при образец VC5W-A2, в сравнение със същия обем, при VC5W-T.

2.2. Химически анализ и анализ на повърхността на образците от Cu-Cr-Ag противогазови въглени (ASC Whetlerite тип въглени).

Образците бяха анализирани чрез XPS за Cu, Cr, C, N, O. В табл. 7 е представен елементния състав на въглен катализаторите (противогазовите въглени) VC5W, VC5W-A2, VC5W-T и на изходния въглен ACVM, за сравнение.

Таблица 7. Елементен състав на повърхността на въглен катализаторите (противогазовите въглени) VC5W, VC5W-A2, VC5W-T и на изходния активен въглен.

Образци	Състав, at. %				
	Cu	Cr	N	O	C
ACVM	-	-	(a)	4.88	93.8
VC5W ^(b)	3.46	1.81	1.97	14.06	78.7
VC5W-A2 ^{(b)(c)}	3.05	1.64	2.03	15.08	78.2
VC5W-T ^(b)	2.91	1.57	3.18	15.04	77.3

(a)-съдържанието на N е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометър

(b)-съдържанието на Ag е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометър

(c)-съдържанието на K е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометър

Не бе установен N в изходния ACVM, както и Ag (образците VC5W, VC5W-A2, VC5W-T), поради по-ниското им съдържание от долната прагова стойност на чувствителност на рентгеновия спектрометър. По нататък среброто няма да бъде разглеждано, тъй като то няма отношение към обезвреждането на парите на разглежданите токсични вещества, а съдържанието му е твърде ниско и не оказва влияние върху разположението на останалите импрегнанти в образците.

Съдържанието на N в VC5W и VC5W-A2 е много близко и е около 1.6 пъти по-ниско от това при VC5W-T (предвид на включването на TEDA в състава на импрегнантите при този образец) (табл. 7).

Получените от нас фотоелектронни спектри за Cu 2p фотоелектронната област (табл. 8), при всички медсъдържащи образци, показват характерните свързващи енергии за Cu (2+) окислително състояние на Cu 2p_{3/2} пиковите, чиито рамена към по-високите свързващи енергии, на свой ред свидетелстват за възможното наличие на неразложени Cu(OH)₂ фази. При изследваните образци не бе установено наличието на Cu (1+) според съответните Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} Оже спектри.

Таблица 8. Свързващи енергии за Cu2p_{3/2}, Cr2p_{3/2} и O1s и кинетичните енергии за CuL₃M_{4,5}M_{4,5} на противогазовите въглени VC5W, VC5W-A2 и VC5W-T (eV).

Образци	Cu(2p _{3/2})		Cr(2p _{3/2})	CuL ₃ M _{4,5} M _{4,5}		O(1s)		
	CuO	Cu(OH) ₂	CuOHNH ₄ Cr ₄	CuO	Cu ₂ O	CuO	Cu(OH) ₂	CuOHNH ₄ CrO ₄
VC5W	933.8	934.4	579.4	917.7	-	530.3	531.7	531.3
VC5W-A2	933.7	934.4	579.4	917.7	-	530.3	531.7	531.3
VC5W-T	933.8	934.4	579.4	917.7	-	530.3	531.7	531.3

При образците VC5W, VC5W-A2 и VC5W-T, съдържанието на Cr е близко (табл. 7). Може да се допусне че доминиращия Cr (6+) (табл. 8) по аналогия с VC5W, се явява под формата на CuOH.NH₄.CrO₄. Последното се доближава до възприетия състав CuCrO₄.NH₃.H₂O, според цитираните от Николов литературни източници.

Таблица 9. Елементни отношения за повърхностите на противогазовите въглени VC5W, VC5W-A2 и VC5W-T според данните от РФЕС (XPS)

Образци	Cu/C	Cr/C	N/C	O/C	Cr/Cu
ACVM	-	-	^(a)	0.052	-
VC5W	0.044	0.023	0.025	0.178	0.523
VC5W-A2	0.039	0.021	0.026	0.193	0.538
VC5W-T	0.038	0.020	0.041	0.0195	0.526

^(a)-съдържанието на N е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометър

Въз основа на данните от табл. 9 може да се заключи, че отношенията кислород/ въглерод (O/C) и азот/въглерод (N/C) за импрегнираните образци са значително по-големи от тези за изходния въглен (ACVM). Това е свързано с миграцията на нанесените импрегнационни

прекурсори от обема към външната повърхност на образците през фазата на термичното третиране, а в частност при N/C и със степента на разлагане на амиакатните прекурсори.

Сравняването на отношенията метал/въглерод, определени чрез XPS (табл. 10) спрямо тези, определени от химичния анализ (cha), позволява да се определи разположението на импрегнантите - върху външната повърхност или в обема на образците.

Таблица 10. Елементни отношения според данните от РФЕС (XPS) и химичния анализ (cha) на противогазовите въглени VC5W, VC5W-A2 и VC5W-T.

Образци	Cu/C (XPS)	Cu/C (cha)	$\frac{(Cu/C)_{XPS}}{(Cu/C)_{cha}}$	Cr/C (XPS)	Cr/C (cha)	$\frac{(Cr/C)_{XPS}}{(Cr/C)_{cha}}$
VC5W	0.044	0.090	0.489	0.023	0.026	0.885
VC5W-A2	0.039	0.091	0.429	0.021	0.027	0.778
VC5W-T	0.038	0.091	0.418	0.020	0.026	0.769

От табл. 10 се вижда, че от отношенията метал/въглерод, определени чрез РФЕС (XPS) и чрез химичен анализ (cha) намаляват както за Cu- така и за Cr-фаза от VC5W към VC5W-T, т.е. нараства съдържанието на споменатите фази от външната повърхност към обема на образците.

Следователно, включването на K_2CO_3 или TEDA към Cu-, Cr-, Ag импрегнационни разтвори, има значение за разположението на импрегнантите в съответните образци. В този смисъл добавката на TEDA води до по-голямо диспропорциониране отколкото тази на K_2CO_3 , разположението както на Cu- така и на Cr-фаза между външната повърхност и обема, в сравнение с VC5W (табл. 10).

В този смисъл трябва да се отбележи, че добавката на TEDA засяга в по-голяма степен (образец VC5W-T) разположението на Cu-фаза, отколкото Cr-фаза, в сравнение с VC5W (табл.10), въпреки че съдържанието на Cu-фаза в обема нараства и при двата образца (VC5W-A2 и VC5W-T).

Общото, което обединява въздействието на добавките, както K_2CO_3 така и TEDA, е че включени в нанесените прекурсори върху базисния активен въглен, улесняват при термичното третиране и последващата миграция на фазите частичното запълване на най-едрите мезопори, а оттам водят до нарастване на обемите на порите с $r_p > 3.0$ nm, което се намира в синхрон с резултатите представени на фиг. 5.

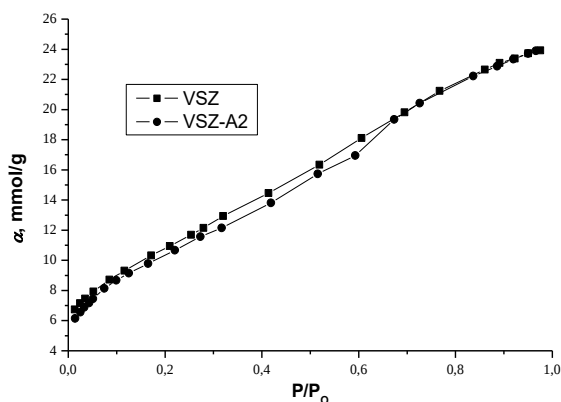
3. Cu-Zn противогазови въглени (ASZ тип въглени)

3.1. Немодифициран ASZ тип въглен.

Като алтернатива на Cr^{6+} е избран Zn^{2+} , елемент, който е бил включен в някои противогазови рецептури през I-вата световна война самостоятелно, напр. за обезвреждане на COCl_2 .

Полученият от нас Cu-Zn-Ag образец противогазов въглен е означен като VSZ.

На фиг.7 е показана адсорбционната изотерма на образца VSZ и образец VSZ-A2, отнасяща се към IV тип по класификацията на IUPAC.



Фигура 7. Нискотемпературна адсорбционна изотерма по азот (77.4 K) на образца VSZ и на модифицирания с K_2CO_3 образец VSZ-A2

В таблица 11 са дадени данните за елементния състав на образца ASZ, според резултатите от атомния абсорбционен анализ.

Таблица 11. Елементен състав на импрегнантите на образците противогазови въглени VSZ и VSZ-A2.

Образци	Съдържание (mass. %)	
	Cu	Zn
VSZ ^(a)	6.3	5.6
VSZ-A2 ^{(a)(b)}	6.2	5.60

^(a)- Образецът съдържа около 0.05 mass. % Ag

^(b)- Образецът съдържа K_2CO_3 , в количество (mass. %) означено след A

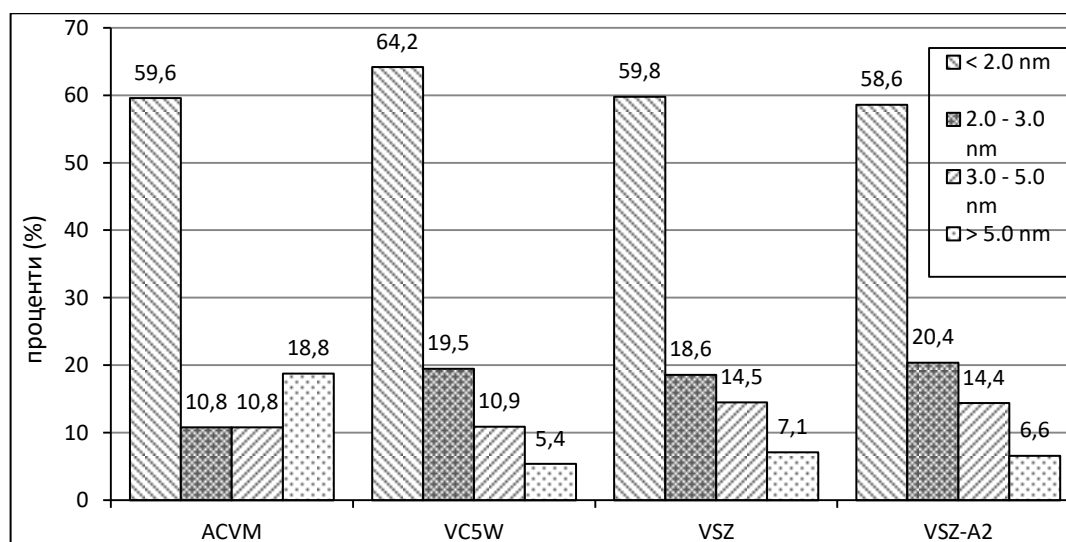
От резултатите за елементния състав на импрегнантите (табл. 11) се вижда, че сумарното съдържание на Cu- и Zn- компоненти при VSZ е по-високо от това при VC5W (табл. 6) (около 10 срещу 12 mass. %). От това може да се заключи че Cu/Zn фаза евентуално оказва по-силно влияние върху стойностите на текстурните параметри на базисния активен въглен в сравнение с Cu/Cr фаза при VC5W.

Изчислените на основата на адсорбционната изотерма на образца специфична повърхност и основни текстурни параметри са дадени в табл. 12.

Таблица 12. Специфични повърхности и основни текстурни параметри на противогазовите въглини от типа ASZ: VSZ и VSZ-A2

Образец	$A_{\text{вс}}$, m^2/g	$A_{\text{мс}}$, m^2/g	$V_{\text{т}}$, cm^3/g	$W_{\text{о}}$, cm^3/g	$V_{\text{м}}$, cm^3/g	$V_{\text{см}}$, cm^3/g	$V_{\text{мс}}$, cm^3/g	$x_{\text{о}}$, (nm)	$r_{\text{р}}$, $\text{\AA}$
VSZ	882	354	0.830	0.327	0.264	0.063	0.503	0.87	18.8
VSZ-A2	852	365	0.829	0.324	0.226	0.098	0.505	0.99	19.5

На фиг. 8 са показани под формата на хистограма разпределения на обемите на порите за най-важните интервали от размери, като проценти от съответните тотални обеми на порите на образците VSZ и VSZ-A2 и ACVM и VC5W (последните за сравнение).



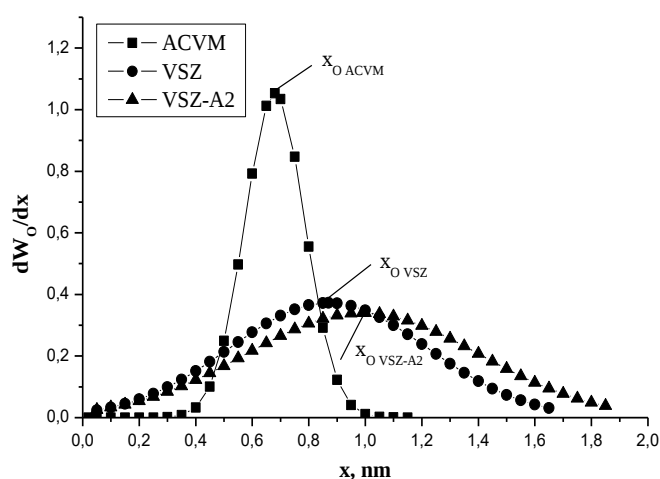
Фигура 8. Разпределения на обемите на порите за най-важните интервали от размери, като проценти от съответните тотални обеми на порите на образците VSZ, VSZ-A2 и ACVM и VC5W (за сравнение).

От фиг. 8 се вижда, че обемът на порите с характеристичен размер $< 2.0 \text{ nm}$ (включващ съответните обеми на микро- и супермикро- и най-фините мезопори) при VSZ е практически равен на същия обем на порите при изходния активен въглен.

Обратно, обемът на същите пори при VSZ е по-малък с 4.4 % в сравнение с обема на порите с $r_{\text{р}}: < 2.0 \text{ nm}$ на VC5W.

Обемът на порите с r_p : 2.0 - 3.0 nm при VSZ се различава незначително от обема на същите пори при VC5W (с по-малко от 1 %), докато същевременно е 1.7 пъти по-висок от този на съответните пори при ACVM.

Количествено, обемът на порите за интервала r_p : 3.0 - 5.0 nm при VSZ е по-голям с около 4 %, едновременно от същите обеми за ACVM и VC5W, докато най-съществен е разнобоят за образците от ASZ и ASC Whetlerite тип и изходния ACVM за обеми на пори от интервала $r_p > 5.0$ nm.



Фигура 9. Разпределения на микропорите по размери на изходния ACVM и на противогазовите въглени от типа ASZ: VSZ и VSZ-A2

По-ниското съдържание на супермикропори при VSZ спрямо VC5W (около 2.4 пъти по-малко) води до по-слабото изместване на параметъра x_O , (при VSZ) в посока на по-едриите супермикропори (фиг. 9) в сравнение със същия параметър при VC5W.

От фиг. 8 може да се заключи чрез сравнение с изходния ACVM, че импрегнантите независимо от техния състав (образци VSZ и VC5W) са пряко свързани с намаляване на обеми на порите с $r_p > 5.0$ nm.

3.1.1. ASZ тип противогазов въглен, модифициран с K_2CO_3 .

Модифицирането на образца ASZ тип въглен (VSZ) беше проведено чрез включване в състава на прекурсорите на K_2CO_3 (~ 2 mass %) на суха маса (образец VSZ-A2).

От данните за сумарната маса на компонентите на импрегнантите за ASZ тип въглените (табл. 11) се вижда, че сумарното съдържание на импрегнантите при VSZ и VSZ-A2 (включително

масата на K_2CO_3) е по-високо от сумарното съдържание на импрегнантите в VC5W и VC5W-A2, а това при VSZ-A2 в частност, е по-високо от същото при VC5W-T.

3.2. Химичен анализ и анализ на повърхността на Cu/Zn противогазови въглени (ASZ тип въглени).

Резултатите от РФЕ анализа на елементния състав на повърхността на образците противогазови въглени (VSZ, VSZ-A2 и на изходния активен въглен ACVM, за сравнение) за сметка на Cu, Zn, C, N, O са представени в табл. 13.

Таблица 13. Елементен състав на повърхността на въглен катализаторите (противогазовите въглени) VSZ, VSZ-A2 и на изходния активен въглен ACVM, според РФЕС (XPS).

Образци	Състав, at. %				
	Cu	Zn	N	O	C
ACVM	-	-	(a)	4.88	93.8
VSZ ^(b)	1.73	7.62	1.29	13.26	76.1
VSZ-A2 ^{(b)(c)}	1.49	7.72	1.07	13.92	75.8

(a)-съдържанието на N е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометър

(b)-съдържанието на Ag е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометър

(c)-съдържанието на K е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометър

Както бе споменато в предишния раздел, среброто няма да се разглежда.

Въпреки че, съдържанието на K^{1+} е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометъра, за неговото влияние върху разположението на Cu- и Zn- съединения, включени в активната фаза, може индиректно да се съди чрез сравняване на данните от табл. 13 за образците VSZ и VSZ-A2.

От табл. 13 се вижда, че съдържанието на Cu върху екстерналната повърхност на VSZ-A2 (вкл. ~ 2 mass. %) е по-ниско от същото при VSZ (с ~ 14 %), обратно, съдържанието на Zn е практически едно и също при VSZ и VSZ-A2.

За преразпределението на фазата в присъствието на K свидетелства изменението в елементното съдържание на повърхностите, по отношение на кислорода (с ~ 5 %), на азота (с около 17 %), докато C практически не се различава за двата типа образци.

Таблица 14. Свързващи енергии за Cu2p_{3/2} и O1s и кинетичните енергии за CuL₃M_{4,5}M_{4,5} и ZnL₃M_{4,5}M_{4,5} на противогазовите въглени от ASZ тип (VSZ и VSZ-A2) (eV)

Образци	Cu(2p _{3/2})		CuL ₃ M _{4,5} M _{4,5}		$\frac{ZnL_3M_{4,5}M_{4,5}}{Zn_x(CO_3)_y(OH)_z^{(a)}}$	O(1s)		
	CuO	CuO	CuO	Cu ₂ O		CuO	Cu(OH) ₂	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
VSZ	933.9	917.7	917.8	-	988.0	530.6	531.3	532.8
VSZ-A2	933.8	917.7	917.7	-	988.2	530.2	531.3	533.0

^(a) x =5, y =2, z =6

Фотоелектронните спектри за Cu2p фотоелектронната област (табл.14) при образците ASZ тип въглени (VSZ и VSZ-A2) показват аналогично на противогазовите въглени от ASC Whetlerite тип, характерните свързващи енергии за Cu(2+) окислително състояние на Cu2p_{3/2} пиковите, чиито рамена към по-високите свързващи енергии аналогично както при ASC Whetlerite тип въглените, свидетелстват за възможно наличие на неразложена Cu(OH)₂ фаза.

При образците от ASZ тип въглени, не бе установено наличието на Cu(1+), според съответните CuL₃M_{4,5}M_{4,5} Оже спектри.

При образците VSZ и VSZ-A2, окислителното състояние на Zn бе определено по ZnL₃M_{4,5}M_{4,5} Оже линията.

Получените данни показват леко завишение в стойностите на кинетичната енергия за цинка при изследваните образци, в сравнение с тази на приетия като основен компонент на цинковата фаза на подобен противогазов въглен, ZnCO₃ (к.е. 987.4 eV). Вероятно, при нашите образци тип ASZ, това свидетелства за наличието на хидрокарбонат, с приблизителен състав 2ZnCO₃ 3Zn(OH)₂ (к.е. 988.0 eV), който състав не е постоянен и зависи от условията на получаване и термично третиране.

Таблица 15. Елементни отношения за повърхностите на противогазовите въглени от ASZ тип (VSZ и VSZ-A2) според данните от РФЕС (XPS).

Образци	Cu/C	Zn/C	N/C	O/C	Zn/Cu
VSZ	0.023	0.100	0.017	0.174	4.405
VSZ -A2	0.020	0.102	0.014	0.184	5.181

Въз основа на данните от табл. 15 може да се отбележи, че отношенията кислород/въглерод (O/C) и азот/въглерод (N/C) за импрегнираните образци от ASZ тип (аналогично на тези от ASC

Whetlerite тип) са значително по-големи от тези за изходния въглен (ACVM). Това е свързано с миграцията на нанесените импрегнационни прекурсори от обема към външната повърхност на образците през фазата на термичното третиране, а в частност при N/C и със степента на разлагане на амиакатните прекурсори.

Надежден метод за определяне на разположението на компонентите на фазата, върху външната повърхност или в обема на образците се основава на сравнението на отношенията метал/въглерод, определени чрез РФЕС (XPS) и чрез химичен анализ (cha).

Резултатите за противогазовите въглени от ASZ тип (VSZ и VSZ-A2) са представени в табл. 16.

Таблица 16. Елементни отношения според данните от РФЕС (XPS) и химичния анализ (cha) на противогазовите въглени от ASZ тип (VSZ и VSZ-A2).

Образци	Cu/C (XPS)	Cu/C (cha)	$\frac{(Cu/C)_{XPS}}{(Cu/C)_{cha}}$	Zn/C (XPS)	Zn/C (cha)	$\frac{(Zn/C)_{XPS}}{(Zn/C)_{cha}}$
VSZ	0.023	0.083	0.177	0.100	0.074	1.351
VSZ -A2	0.020	0.082	0.243	0.102	0.074	1.378

От табл. 16 се вижда, че при VSZ медната фаза се разполага доминиращо в обема на образеца, а цинковата фаза по външната повърхност.

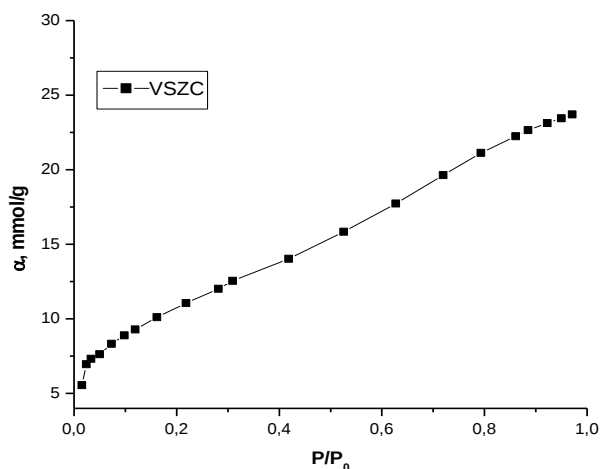
Наблюдаваният начин на разпределение на Cu- и Zn- фази (VSZ) се запазва и при образеца VSZ-A2 с включен в състава на импрегнантите K_2CO_3 (~ 2 mass %).

Следователно, включването на K_2CO_3 (в посочената концентрация) не изменя характера на разположението на Cu- и Zn- фази, но същевременно увеличава (с 12 %) съдържанието на Cu- фаза в обема. Същевременно, K_2CO_3 практически не води до изменение в количеството на Zn- фаза, разположена върху екстерналната повърхност.

4. Cu/Zn/Cr/Ag противогазови въглени ASZC тип (VSZC; VSZC-A2; VSZC-A4; VSZC-A6; VSZC-A8; VSZC-T).

За разрешаване на присъщите за (VC5W) ASC Whetlerite тип въглен катализатори проблеми, от нас бяха получени други типове въглен катализатори на Cu/Zn основа с добавки на незначителни количества Cr (< 0,6%), тип (ASZC въглени).

Данните от нискотемпературната адсорбционна изотерма по азот (77.4 K) на активен въглен VSZC са дадени на фиг. 10.



Фигура 10. Нискотемпературна адсорбционна изотерма по азот (77.4 K) на активен въглен VSZC.

Елементният състав на образеца VSZC и на въглените VSZC-A2; VSZC-A4; VSZC-A6; VSZC-A8 и VSZC-T по данни от атомния абсорбционен анализ е представен в табл.17.

Таблица 17. Елементен състав на импрегнантите на противогазовите въглени от типа: VSZC; VSZC-A2; VSZC-A4; VSZC-A6; VSZC-A8; VSZC-T.

Образци	Съдържание (mass. %)		
	Cu	Zn	Cr
VSZC ^(a)	5.8	5.4	0.63
VSZC-A2 ^{(a)(b)}	5.6	5.3	0.62
VSZC-A4 ^{(a)(b)}	5.5	5.2	0.61
VSZC-A6 ^{(a)(b)}	5.7	5.4	0.61
VSZC-A8 ^{(a)(b)}	5.7	5.3	0.59
VSZC-T ^{(a)(c)}	5.7	5.3	0.60

(a)- Образците съдържат около 0.05 mass. % Ag
 (b)- Образците съдържачи K₂CO₃, в количество (mass. %) означено след A
 (c)- Образецът съдържа около 3 mass. % TEDA

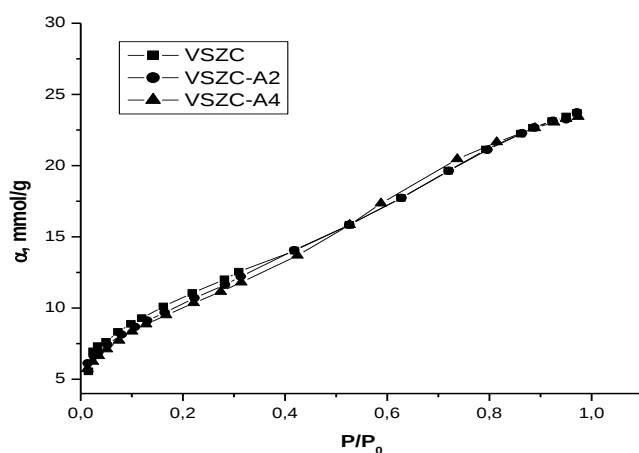
От данните за елементния състав (табл. 17) се вижда, че сумарното съдържание на VSZC е високо от 11 mass. %. От това следва, че нанесената фаза ще окаже влияние върху текстурните параметри на базисния активен въглен.

В табл. 18. са дадени стойностите на специфичната повърхност и на основните текстурни параметри на VSZC и на останалите въглени катализатори от типа ASZC.

Таблица 18. Специфични повърхности и основни текстурни параметри на Cu/Zn/Cr/Ag противогазови въглени.

Образец	$A_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g	$A_{\text{МЕС}}$, m^2/g	V_b , cm^3/g	W_O , cm^3/g	V_{MI} , cm^3/g	V_{SMI} , cm^3/g	V_{MES} , cm^3/g	x_O , (nm)	r_p , $\text{\AA}$
VSZC	872	340	0.820	0.312	0.240	0.072	0.508	0.82	18.8
VSZC-A2	846	322	0.813	0.300	0.201	0.099	0.513	0.85	19.2
VSZC-A4	829	374	0.814	0.284	0.189	0.095	0.530	0.85	19.6
VSZC-A6	817	383	0.812	0.263	0.178	0.085	0.549	0.75	19.9
VSZC-A8	776	417	0.808	0.250	0.142	0.108	0.558	0.86	20.8
VSZC-T	823	318	0.816	0.292	0.197	0.095	0.524	0.90	19.8

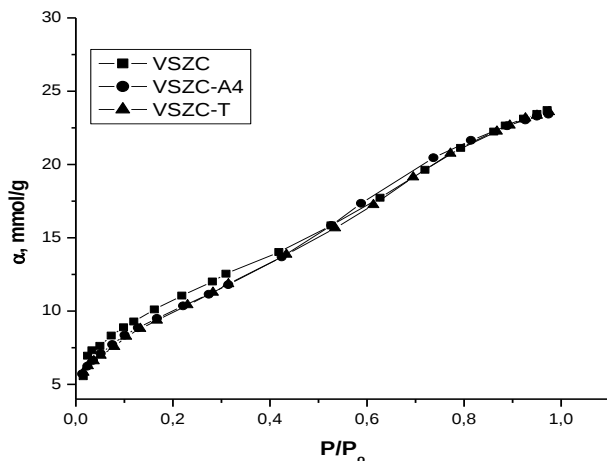
На фиг. 11 е показана адсорбционната изотерма на противогазовите въглени VSZC;VSZC-A2;VSZC-A4 (IV тип по класификацията на IUPAC).



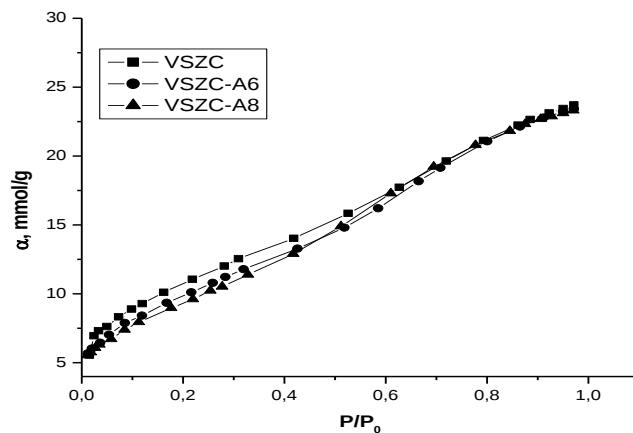
Фигура 11. Нискотемпературна адсорбционна изотерма по азот (77.4 K) на активните въглени VSZC; VSZC-A2; VSZC-A4.

От данните за елементния състав (табл. 17), при VSZC и образците съдържащи K_2CO_3 и TEDA, сумарното им съдържание е по-високо от 11 mass.%, вследствие на което нанесената фаза оказва влияние върху текстурните параметри на базисния активен въглен, с пряка последица, намаляване на защитните свойства по отношение на токсичните вещества, които се обезвреждат чрез физична адсорбция.

На фиг.12 е показана адсорбционната изотерма на активните въглени VSZC;VSZC-A4;VSZC-T, а на фиг.13 адсорбционната изотерма на активните въглени VSZC;VSZC-A6;VSZC-A8, отнасящи се към IV тип по класификацията на IUPAC, типичен за микро-мезопорестите текстури.



Фигура 12. Нискотемпературна адсорбционна изотерма по азот (77.4 K) на активните въглини VSZC; VSZC-A4; VSZC-T



Фигура 13. Нискотемпературна адсорбционна изотерма по азот (77.4 K) на активните въглини VSZC, VSZC-A6, VSZC-A8.

Анализът на измененията в текстурните параметри на VSZC-A6 и VSZC-A8 резултат на добавянето на различни концентрации K_2CO_3 към фазата (Cu-Zn-Cr-Ag), в сравнение със същите параметри на изходния въглен ACVM (табл. 4) и VSZC (табл. 18), показва следните изменения:

- При изходния активен въглен ACVM (табл. 4), след импрегнационния процес образец VSZC-A6 (табл. 18), показва намаление на специфичната повърхност ($A_{\text{ВЕТ}}$) с 23%, на тоталния обем на порите (V_t) с около 13% на пределния обем на сорбционното пространство (W_o) с около 34% (както при това съотношение $V_{\text{SMI}}/V_{\text{MI}}$ от 0.05 за ACVM, нараства до 0.48 при VSZC-A6.
- Сравненията на измененията в текстурните параметри на VSZC (табл. 18), след добавянето на 6% съдържание на K_2CO_3 (VSZC-A6), показва намаление на специфичната повърхност ($A_{\text{ВЕТ}}$) с 6%, на тоталния обем на порите (V_t) с около 1% на пределния обем на сорбционното пространство (W_o) с около 16% (както при това съотношение $V_{\text{SMI}}/V_{\text{MI}}$ от 0.3 за VSZC, нараства до 0.48 при VSZC-A6.
- Отношението W_o/V_{MES} , от 0.74 (ACVM) намалява до 0.48 (VSZC-A6), т.е. с около 35% и отношението W_o/V_{MES} , от 0.61 (VSZC) намалява до 0.45 (VSZC-A6), т.е. с около 26% поради едновременното намаляване на W_o и V_{MES} (табл. 18).
- При сравнение на измененията в текстурните параметри (табл. 4) на активен въглен ACVM, след импрегнирането при VSZC-A8 показва намаление на специфичната повърхност ($A_{\text{ВЕТ}}$) с 27%,

на тоталния обем на порите (V_t) с около 13% на пределния обем на сорбционното пространство (W_o) с около 37% (както при това съотношение V_{SMI}/V_{MI} от 0.05 за ACVM, нараства до 0.76 при VSZC-A8.

- Измененията в текстурните параметри (табл. 18) на активен въглен VSZC, след добавянето на алкална добавка 8 mass.% K_2CO_3 , (образец VSZC-A8) показва намаление на специфичната повърхност (A_{BET}) с 11%, на тоталния обем на порите (V_t) с около 1.5% на пределния обем на сорбционното пространство (W_o) с около 20% (както при това съотношение V_{SMI}/V_{MI} от 0.3 за VSZC, нараства до 0.76 при VSZC-A8.

- Отношението W_o/V_{MES} , от 0.74 (ACVM) намалява до 0.45 (VSZC-A8), т.е. с около 39% и отношението W_o/V_{MES} , от 0.61 (VSZC) намалява до 0.45 (VSZC-A8) т.е. с около 26% поради едновременното намаляване на W_o и V_{MES} (табл. 4 и табл. 18).

- Тоталния обем (V_t) на образците при Cu-Zn-Cr-Ag фаза, намалява спрямо този на изходния ACVM, което е свързано с изменението обема на микро и мезопорите. Безусловно разполагането на фазата е свързано с частичното нарастване на обема на супермикропорите, което се вижда от табл. 18.

От същата таблица (табл. 18) се наблюдава осезаемо намаляване на количеството на микропорите с увеличаване на процентното съдържание на алкалната съставляваща, най-вече (образец VSZC-A8), най-вероятна причина се явява частичното запълване на най-едрите микропори и/или запълване, респект. блокиране на порите на достъп (т.е. входни мезопори).

Предвид наблюдаваното намаление на W_o и V_{MES} (с изключение на W_o и V_{MES} VSZC-A6 и VSZC-A8) в сравнение с изходния активен въглен (табл. 4) може да се заключи, че споменатото по-горе се явява в резултат от нанасянето на прекурсорите на фазата и последващото термично третиране на образците.

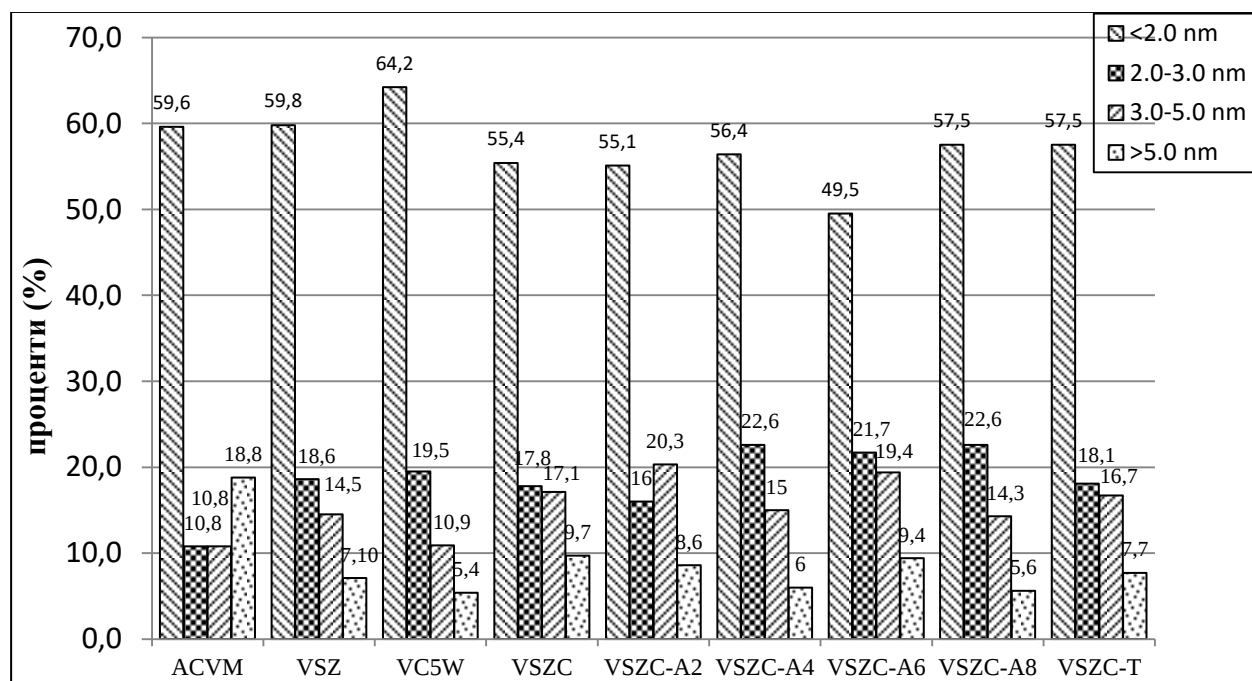
Чрез сравняване на адсорбционно-текстурните параметри на образците от (табл. 18) с тези на изходния ACVM (табл.4) се установява, че импрегнационният процес засяга по-силно микропорестата, в сравнение с мезопорестата им текстури, респективно специфичните им повърхности.

Като цяло обаче трябва да се отбележи, че обемът на микропорите се запазва в достатъчна степен, че да осигури ефективна защита от токсичните вещества, които се сорбират по механизма на физичната адсорбция, а намалението в стойността на отношението W_o/V_{MES} е незначително и

не представлява проблем за достъпа на молекулите на същите токсични вещества, до сорбиращите микропори на противогазовите въглени.

Въпреки че мезопорьозната текстура на всички образци след импрегнацията се изменя по обем и по размер на средните радиуси, то при VSZC стойностите на V_{MES} достигат най-ниски стойности. Вероятно в резултат на миграцията на фази при термичното третиране на нанесените прекурсори с най-голямо съдържание на импрегнационни компоненти, елементните фази се разполагат главно в мезопорите (включително най-фините), като частично ги запълват. В резултат, V_{MES} при тези образци намалява, а V_{SMI} (респект. x_O) нарастват в сравнение със същия при ACVM.

На фиг. 14 е представена хистограма, изобразяваща разпределения на обемите на порите на образците на Cu-Zn-Cr-Ag основа с включени към посочения състав на K_2CO_3 и TEDA.



Фигура 14. Разпределения на обемите на порите за най-важните интервали от размери, като проценти от съответните тотални обеми на порите на образците от типа ASZC и на изходния въглен и на Cu-Cr-Ag въглени, за сравнение.

На фиг.14 са показани като хистограми разпределенията на обемите на порите за най-важните интервали от размери, като проценти от съответните тотални обеми на порите на образците ACVM, VSZ, VC5W (за сравнение), VSZC; VSZC-A2; VSZC-A4; VSZC-A6; VSZC-A8; VSZC-T.

От тези резултати може да се заключи, че процесите на нанасяне на активните фази и последващо термично третиране, практически не засягат обемите на пори с $r_p < 2$ nm.

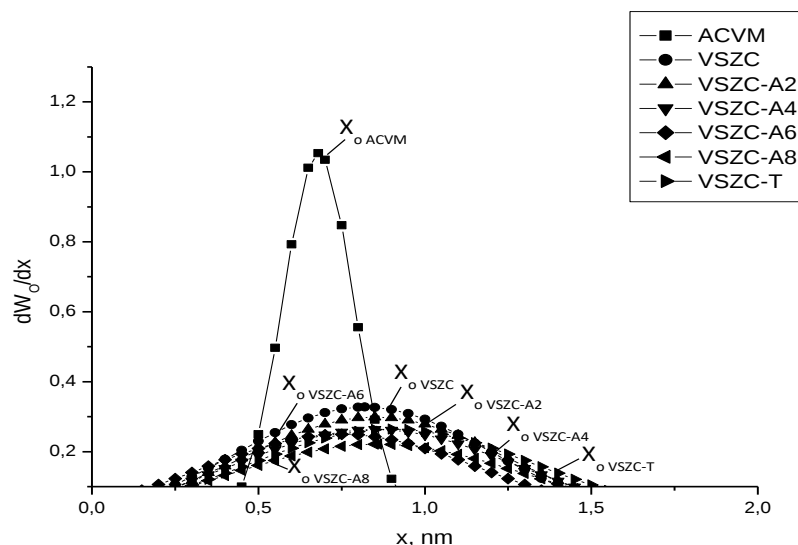
Малко по-силно посочените процеси, засягат обемите на порите с $r_p < 2$ nm при образците VSZC, VSZC-A2, VSZC-A4 и особено VSZC-A6, в сравнение с тези на образците VSZ, VC5W, VSZC-A8 и VSZC-T.

От направеното сравнение между VSZC и образците на негова основа, но съдържащи K_2CO_3 или TEDA се наблюдава намаление на обема на порите с този характеристичен размер $r_p > 5.0$ nm. Предвид това, може да се заключи, че основно активната фаза (импрегнант) се разполага в порите с $r_p > 5.0$ nm (обемът, на които намалява между 1.7 и 1.1 пъти).

В резултат на протичащите процеси, макар и в незначителна степен се наблюдава намаление на обема на порите с размер $r_p < 2.0$ nm. Забелязва се нарастване на обема на мезопорите с характеристичен размер r_p : 2.0 - 3.0 nm, чиито обем значително нараства при VSZC, VSZC-A2; VSZC-A4; VSZC-A6; VSZC-A8 и VSZC-T, в сравнение с ACVM.

Фиг.14 показва осезаемо намаление на обема на порите с размер $r_p > 5.0$ nm в сравнение с изходния въглен ACVM. Като цяло обаче трябва да се отбележи, че обемът на микропорите се запазва в достатъчна степен, за да осигури ефективна защита от токсичните вещества, които се сорбират по механизма на физичната адсорбция.

Фигура 15. изобразява разпределение на микропорите по размер на изходния ACVM и синтезираните образци на Cu-Zn-Cr-Ag основа.



Фигура 15. Разпределения на микропорите по размери на изходния ACVM и на противогазовите въглени: VSZC; VSZC-A2; VSZC-A4; VSZC-A6; VSZC-A8; VSZC-T.

4.1. Модифицирани типове противогазови въглени от типа VSZC; VSZC-A2; VSZC-A4; VSZC-A6; VSZC-A8; VSZC-T.

Модифицирането бе проведено чрез включване в състава на прекурсорите на K_2CO_3 (2 mass.%; 4 mass.%; 6 mass.%; 8 mass.%) (образци VSZC-A2; VSZC-A4; VSZC-A6; VSZC-A8) и на ~ 3 mass.% TEDA.

Въпреки, че в резултат на импрегнацията (особено на добавките на K_2CO_3 и TEDA) и на последващото я термично третиране се изменят в различна степен параметрите на порестата текстура и на специфичните повърхности на посочените по-горе образци от (табл.18) се вижда, че най-силни изменения настъпват при образците VSZC-A8 и VSZC-A6.

Включването на допълнителните компоненти TEDA в състава на импрегнанта VSZC-T и K_2CO_3 в състава на VSZC-A2; VSZC-A4; VSZC-A6 и VSZC-A8, води до допълнително изменение в стойностите на специфичната повърхност и параметрите на порестата текстура на образците, имащо като потенциална последица намаляване на защитните им свойства спрямо парите на токсичните вещества, които се обезвреждат чрез физична адсорбция.

Най-силно намаляване на специфичната повърхност се забелязва при образца VSZC-A8.

От посочените данни в табл. 18 се вижда, че специфичната повърхност (по BET) при VSZC-A2 намалява с около 3% спрямо тази при VSZC, при VSZC-A4 намалява с около 5% при VSZC-A6 намалява с около 6%, при VSZC-A8 намалява с около 12%, при VSZC-T намалява с малко повече от 5.5 % спрямо тази при VSZC.

Трябва да се отбележи, че с нарастване на съдържанието на K_2CO_3 ($\geq 2\%$) синхронно намаляват специфичните повърхности и нарастват средните радиуси на порите на образците (табл.18), което свидетелства за едновременно изменение на външните и вътрешните повърхности на импрегнираните въглени.

Разглежда се изменение на V_{SMI}/V_{MI} синхронно намаление, при сравнение на образца VC5W от 0.7 до 0.3 за VSZC.

При сравнение на обемите на микропорите на VSZC; VSZC-A2; VSZC-A4; VSZC-A6; VSZC-A8 и VSZC-T, се наблюдава намаление при образците съдържащите K_2CO_3 и TEDA спрямо еднотипния VSZC.

Най-голяма е стойността на x_0 при VSZC-T ($x_0 = 0.90$ nm), при образците VSZC-A2 и VSZC-A4 са с еднакви стойности на x_0 ($x_0 = 0.85$ nm), еднаква е и близостта между стойностите на техните V_{MI} . Близък по стойност до тях е VSZC-A8 ($x_0 = 0.86$ nm).

Обратно, най-ниската стойност на x_0 при VSZC-A6 ($x_0 = 0.75$ nm), корелира с най-малка стойност на обема на микропорите при този образец (като изключим образец VSZC-A8, който е с най-малка стойност на обема на микропорите).

Най-силно е влиянието на модифициращите добавки към импрегнационните фази върху обемите на мезопорите на образците.

От фиг.14 може да се заключи, че сумарният обем на порите с $r_p < 2.0$ nm (Cu-Zn-Cr-Ag фаза), намалява в реда: VSZC-A8; VSZC-T (VSZC-A8; VSZC-T са еднакви); VSZC-A4; VSZC; VSZC-A2; VSZC-A6. Точно в обратния порядък нарастват обемите на порите с $r_p > 5.0$ nm и тези на порите с r_p : 3.0 - 5.0 nm (или се различават незначително).

От разпределенията на порите на образците от (фиг.14) може да се сравнят ефектите на добавките (K_2CO_3 или TEDA) към импрегнантите им, върху преразпределението на обемите в разглежданите интервали от размери на мезопорите.

Добавянето на модифициращите добавки (K_2CO_3 и TEDA), засяга най-вече обемите на порите с размер $r_p > 5.0$ nm и r_p : 3.0 - 5.0 nm, което рефлектира в по-незначителния обем на порите с $r_p < 2.0$ nm.

От всичко посочено може да се заключи, че добавянето в прекурсорния (Cu-Zn-Cr-Ag) разтвор на TEDA (характеризирани се с големи молекули) засяга главно мезопорите с $r_p > 5.0$ nm, образец VSZC-T. Нанесеният TEDA се отличава с по-ниска подвижност в процеса на термично третиране, респективно за очакване е по-малка степен на блокиране на транспортната мезопористост при образците противогазови въглени модифицирани с посочения амин.

Обратно, включването на K_2CO_3 , поради по-малкия размер на K^{1+} , води до проникване в обема на фините мезопори и възможно и в микропористата текстура, което обяснява (табл. 18) по-малкия обем на микропорите при образците VSZC-A2; VSZC-A4; VSZC-A6 и VSZC-A8.

4.2. Химически анализ на повърхността на образците от Cu/Zn/Cr/Ag противогазови въглени (ASZC тип въглени).

Съдържанието на Cu, Zn, Cr в изследваните образци бе определено чрез атомна абсорбция. Резултатите са представени в табл.17.

Чрез РФЕС бяха изследвани за Cu, Zn, Cr, C, N и O образците противогазови въглени VSZC, VSZC-A2, VSZC-A4, VSZC-A6, VSZC-A8 и VSZC-T, а получените данни за елементния им състав са представени в табл. 19.

Окислителното състояние на Cu и Zn – компоненти на импрегнантите (съдържанието на Cr, е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометър, а линията K2p е слабо чувствителна по отношение природата (вида) на съединенията), елементният състав на повърхността на образците VSZC, VSZC-A2, VSZC-A4, VSZC-A6, VSZC-A8 и VSZC-T, а също разположението на импрегнантите върху повърхността или в обема на образците, бе проведено чрез РФЕС.

Поради по-високата чувствителност на Оже сигнала при Cu (1+), както и поради относителната инвариантност спрямо окислителното състояние на Zn в стойностите на Zn2p фотоелектронния пик, Оже спектроскопията бе използвана също за характеризиране на медната и цинковата фази.

Таблица 19. Елементен състав на повърхността на въглен-катализаторите (VSZC, VSZC-A2, VSZC-A4, VSZC-A6, VSZC-A8 и VSZC-T) според РФЕС (XPS).

Образци	Състав, at. %						
	Cu	Zn	Cr	K	N	O	C
VSZC	2.18	4.57	^(a)	-	1.45	14.4	77.4
VSZC-A2	2.13	4.93	^(a)	^(b)	1.34	14.69	76.91
VSZC-A4	2.10	5.10	^(a)	^(b)	1.26	14.77	76.77
VSZC-A6	2.08	4.98	^(a)	^(b)	1.26	15.00	76.68
VSZC-A8	2.05	4.71	^(a)	~ 1	1.09	15.05	76.10
VSZC-T	2.08	4.43	^(a)	-	2.86	14.07	76.56

^(a) – съдържанието на Cr е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометър.

^(b) – съдържанието на K е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометъра.

От табл. 19 се вижда, че съдържанието на Cu върху екстерналната повърхност на VSZC, VSZC-A2, VSZC-A4, VSZC-A6, VSZC-A8 и VSZC-T, въпреки че са близки по стойности, се характеризират с най-голяма стойност при VSZC и намаляват с нарастването на съдържанието на K₂CO₃ (най-ниска стойност при съдържание на K₂CO₃, 7.83 mass%, при образец VSZC-A8), както и с включване на TEDA в състава на импрегнантите (образец VSZC-T).

Стойностите на съдържанието на Zn - фаза (табл.19) върху екстерналната повърхност на образците показва аномално нарастване, спрямо образца VSZC, с увеличаване на съдържанието на K₂CO₃, с преминаване през максимум (при съдържание на K₂CO₃ – 3.91 mass%), като дори при образец VSZC-A8, съдържанието на Zn върху екстерналната повърхност е по-високо в сравнение с образца VSZC. Обратно, включването на TEDA в състава на импрегнантите, води до намаление

на съдържанието на Zn – фаза върху екстерналната повърхност с повече от 3% при VSZC-T, спрямо образца VSZC.

Съдържанието на Cr е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометъра при всички образци, докато при K, K2p линията не се явява достатъчно информативна т.е. слабочувствителна е към природата на съединението, поради което по нататък влиянието на посочените компоненти, няма да се дискутира.

Фотоелектронните спектри за Cu2p фотоелектронната област (табл.20) при всички образци от ASZC тип въглените показват аналогично на противогазовите въглени от ASC Whetlerite, ASZ и ASZM тип характерните свързващи енергии за Cu(2+) окислително състояние на Cu 2p_{3/2} пикове, като наличие на Cu (1+) не бе установено в съответните Cu L₃ M_{4,5} M_{4,5} Оже спектрите.

Таблица 20. Свързващи енергии за Cu2p_{3/2} , Cr2p_{3/2} , K2p_{3/2} и O1s и кинетичните енергии за CuL₃M_{4,5}M_{4,5} и ZnL₃M_{4,5}M_{4,5} на въглен катализаторите (противогазовите въглени) от ASZC тип, eV.

Образци	Cu(2p _{3/2})		CuL ₃ M _{4,5} M _{4,5}		ZnL ₃ M _{4,5} M _{4,5}	Cr (2p _{3/2})		K(2p _{3/2})	O(1s)				
	CuO	Cu(OH) ₂	CuO	Cu ₂ O	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	CuOH CrO ₄	NH ₄	K ₂ CO ₃	CuO	Cu(OH) ₂	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	CuOH	NH ₄ CrO ₄ K ₂ CO ₃
VSZC	933.8	934.4	917.9	-	988.1	(a)		-	530.3	531.7	533.0	(a)	-
VSZC-A2	933.8	934.3	917.8	-	988.0	(a)		(a)	529.7	531.8	533.0	(a)	(a)
VSZC-A4	933.7	934.2	917.8	-	987.8	(a)		(a)	529.8	531.7	532.8	(a)	(a)
VSZC-A6	933.9	934.3	917.9	-	988.1	(a)		(a)	529.9	531.9	532.8	(a)	(a)
VSZC-A8	934.1	934.3	917.7	-	987.9	(a)		292.9	530.2	531.9	532.9	(a)	531.4
VSZC-T	933.9	934.5	917.7	-	988.0	(a)		(a)	530.0	531.6	533.1	(a)	-

^(a) - получените резултати са под прага на чувствителност на РФЕ спектрометъра.

При изследваните образци от ASZC тип окислителното състояние на Zn бе определено по ZnL₃M_{4,5}M_{4,5} Оже линията. Получените данни показват леко завишение в стойностите на кинетичната енергия за Zn при изследваните образци, в сравнение с тази на ZnCO₃ (к.е. 987.4 eV), приет като основен компонент на цинковата фаза на цинк-съдържащите противогазови въглени. Аналогично на случая с въглен – катализаторите от ASZ и ASZM тип наблюдаваното завишаване в стойностите с свързано с наличието на Zn хидрокарбонат с приблизителен състав 2 ZnCO₃.3 Zn(OH)₂ (т.е. Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) с к.е. 988.0 eV, който състав не е постоянен и зависи от условията на получаване и термично третиране.

Таблица 21. Елементни отношения за повърхностите на противогазовите въглени от ASZC тип (VSZC, VSZC-A2, VSZC-A4, VSZC-A6, VSZC-A8, VSZC-T) според данните от РФЕС (XPS).

Образци	Cu/C	Zn/C	Cr/C	K/C	N/C	O/C	Zn/Cu	Cr/Cu	Cr/Zn
VSZC	0.028	0.059	(a)	-	0.019	0.186	2.096	(a)	(a)
VSZC-A2	0.028	0.064	(a)	(a)	0.017	0.191	2.315	(a)	(a)
VSZC-A4	0.027	0.066	(a)	(a)	0.016	0.192	2.429	(a)	(a)
VSZC-A6	0.027	0.065	(a)	(a)	0.016	0.196	2.394	(a)	(a)
VSZC-A8	0.027	0.062	(a)	(a)	0.014	0.198	2.298	(a)	(a)
VSZC-T	0.027	0.058	(a)	(a)	0.037	0.184	2.130	(a)	(a)

(a) – съдържанието на елементите K и Cr е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометъра.

Въз основа на данните от табл. 21 може да се отбележи, че отношението Cu/C са практически еднакви при всички образци от типа ASZC (независимо от съдържанието на K_2CO_3 или TEDA).

По-голяма е флуктоацията в стойностите на Zn/C (табл. 21).

Най-голяма е стойността на N/C при образеца VSZC-T (над два пъти спрямо всички образци от ASZC тип, което е свързано с въведената фаза TEDA).

Обратно, при споменатия образец VSZC-T, отношението O/C е най-малко по стойност, докато при VSZC-A8 (съдържащ най-голямо количество K_2CO_3) същото отношение е най-високо, явно свързано с посоченото (най-високо) съдържание на K_2CO_3 .

Таблица 22. Елементни отношения според данните от РФЕС (XPS) и химичния анализ (cha) на противогазовите въглени от ASZC тип (VSZC, VSZC-A2, VSZC-A4, VSZC-A6, VSZC-A8, VSZC-T).

Образец	Cu/C (XPS)	Cu/C (cha)	$\frac{(Cu/C)_{XPS}}{(Cu/C)_{cha}}$	Zn/C (XPS)	Zn/C (cha)	$\frac{(Zn/C)_{XPS}}{(Zn/C)_{cha}}$	Cr/C (XPS)	Cr/C (cha)	$\frac{(Cr/C)_{XPS}}{(Cr/C)_{cha}}$
VSZC	0.028	0.075	0.373	0.059	0.070	0.843	(a)	0.008	-
VSZC-A2	0.028	0.073	0.384	0.064	0.069	0.928	(a)	0.008	-
VSZC-A4	0.027	0.072	0.375	0.066	0.068	0.971	(a)	0.008	-
VSZC-A6	0.027	0.074	0.365	0.065	0.070	0.929	(a)	0.008	-
VSZC-A8	0.027	0.075	0.360	0.062	0.070	0.886	(a)	0.008	-
VSZC-T	0.027	0.074	0.365	0.058	0.069	0.841	(a)	0.008	-

(a) – съдържанието на елемента Cr е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометъра.

Въз основа на данните от таблица 22 може да се заключи че :

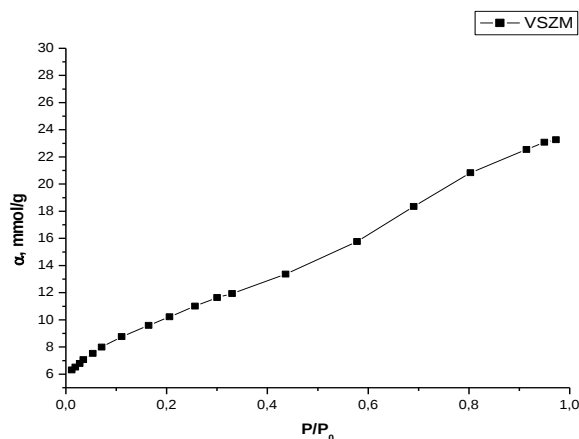
- разположението на медната фаза особено в обема на образците сравнително слабо се влияе от съдържанието на K_2CO_3 и на TEDA. Ниските съдържания на K_2CO_3 (2 и 4 mass.%) имат по съществено значение за повишаването на съдържанието на Cu-фаза върху екстерналната повърхност. Относително високите съдържания на K_2CO_3 , както и съдържанието на TEDA, способстват насочването на Cu-фаза в значително по-висока степен в обема на образците.
- разположението на Zn-фаза практически не се влияе от включването на TEDA (в използваната концентрация) в състава на импрегнантите.
- съдържанието на K_2CO_3 (между 2 и 6 mass.%) увеличава количеството на Zn – фаза върху екстерналната повърхност и обратно, при образца с най-високо съдържание на K_2CO_3 , се наблюдава нарастване на количеството на Zn – фаза в обема на образца.

5. Cu-Zn-Mo противогазови въглени ASZM тип (VSZM; VSZM-A2; VSZM-T).

Целта на настоящия раздел е да се изследва ефекта на Mo и на алкалната добавка (K_2CO_3) в състава на активната фаза на импрегнирани въглени на Cu/Zn основа, по отношение на ефективността на обезвреждане на HCN пари от въздуха, в сравнение със същата при ASC Whetlerite тип въглени. Този тип въглен катализатор с Cu-Zn-Mo основа е синтезираният и характеризираният противогазов въглен означен като VSZM.

5.1. Въглен катализатори VSZM; VSZM-A2; VSZM-T.

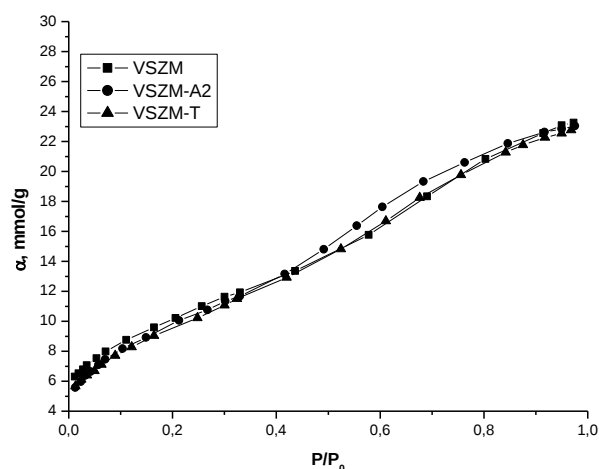
Информация за текстурните характеристики на образците беше получена чрез физисорбция на азот при 77.4 K.



Фигура 16. Нискотемпературна адсорбционна изотерма по азот (77.4 K) на образец VSZM.

От фиг. 16 се вижда, че адсорбционната изотерма по азот при VSZM се отнася към IV тип по класификацията на IUPAC, типичен за микро-мезопорести текстури.

Фигура 17 показва адсорбционната изотерма на аналогичните образци на VSZM, включен към състава им K_2CO_3 и TEDA. Въглен катализатори тип VSZM-A2; VSZM-T.



Фигура 17. Нискотемпературна адсорбционна изотерма по азот (77.4 K) на активни въглен тип VSZM; VSZM-A2; VSZM-T.

Елементния състав на Мо-съдържащите образци по данни на атомния абсорбционен анализ е представен в табл.23.

Таблица 23. Елементен състав на импрегнираните противогазови въглени от типа VSZM; VSZM-A2; VSZM-T

Образци	Съдържание (mass. %)		
	Cu	Zn	Mo
VSZM ^(a)	5.5	5.2	1.9
VSZM-A2 ^{(a)(b)}	5.5	5.2	1.8
VSZM-T ^{(a)(b)}	5.6	5.3	1.8

^(a) - Образците съдържат около 0.05 mass. % Ag

^(b) - Образците съдържащи K_2CO_3 , в количество (mass. %) означено след А

^(c) - Образецът съдържа около 3 mass. % TEDA

От посочената таблица се вижда, че сумарното метално съдържание на (Cu; Zn; Mo) при VSZM и аналогичните на него VSZM-A2 и VSZM-T е около 12 mass. %, което е еднакво с образците VSZ и VSZ-A2 (Cu; Zn) (табл. 23).

В табл.24, са представени изчисленията на основата на адсорбционната изотерма специфична повърхност и основните текстурни параметри на образците (Cu-Zn-Mo).

В таблица 24. Специфични повърхности и основните тексурни параметри на противогазови въглените тип VSZM; VSZM-A2; VSZM-T.

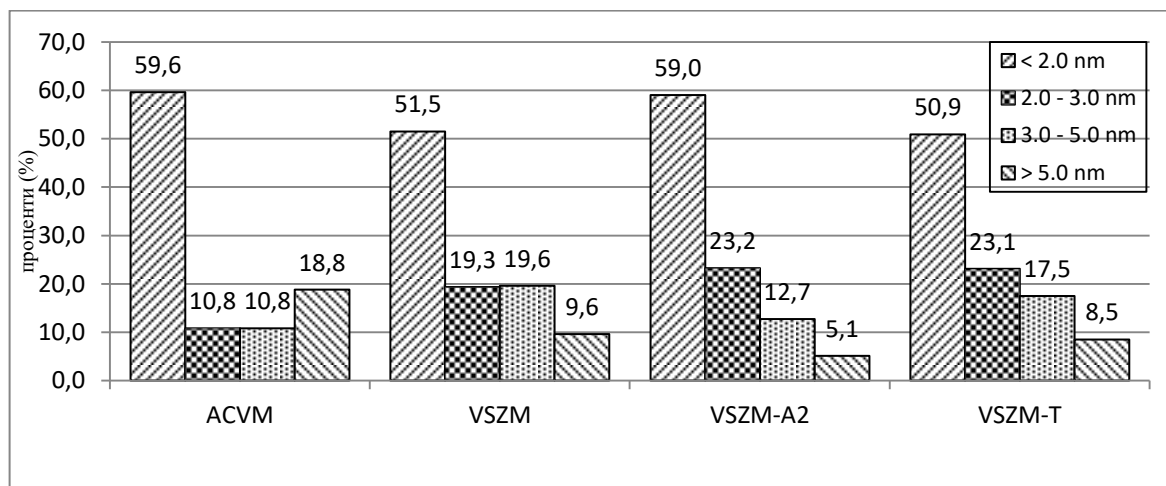
Образец	$A_{\text{БЕТ}}$, m^2/g	A_{MES} , m^2/g	V_t , cm^3/g	W_O , cm^3/g	V_{MI} , cm^3/g	V_{SMI} , cm^3/g	V_{MES} , cm^3/g	x_O , (nm)	Γ_p , $\text{\AA}$
VSZM	827	259	0.807	0.309	0.213	0.096	0.498	0.87	19.5
VSZM-A2	801	294	0.799	0.297	0.188	0.109	0.502	1.13	20.0
VSZM-T	783	276	0.788	0.278	0.194	0.084	0.510	0.77	20.1

След въвеждане в състава на (Cu-Zn-Mo) фаза, в сравнение на VSZM с VSZM-A2 и VSZM-T се наблюдават следните изменения:

- При сравнение на VSZM, със същите параметри на VSZM-A2, се наблюдава намаление на специфичната повърхност ($A_{\text{БЕТ}}$) с около 3%; на тоталния обем на порите (V_t) с около 1%; на пределния обем на сорбционното пространство (W_O) с около 4%; както и това съотношение $V_{\text{SMI}}/V_{\text{MI}}$ от 0.45 при VSZM, нараства до 0.6 при VSZM-A2.

- При въвеждането в състава (Cu; Zn; Mo) на TEDA, ясно е изразено намаление на специфичната повърхност. При сравнение на VSZM, със същите параметри на VSZM-T, се наблюдава намаление на специфичната повърхност ($A_{\text{БЕТ}}$) с около 5%; на тоталния обем на порите (V_t) с около 2%; на пределния обем на сорбционното пространство (W_O) с около 10%;

На фиг. 18 са показани като хистограми разпределения на обемите на порите за най-важните интервали от размери, като проценти от съответните тотални обеми на порите на образците ACVM (за сравнение), VSZM, VSZM-A2, VSZM-T.

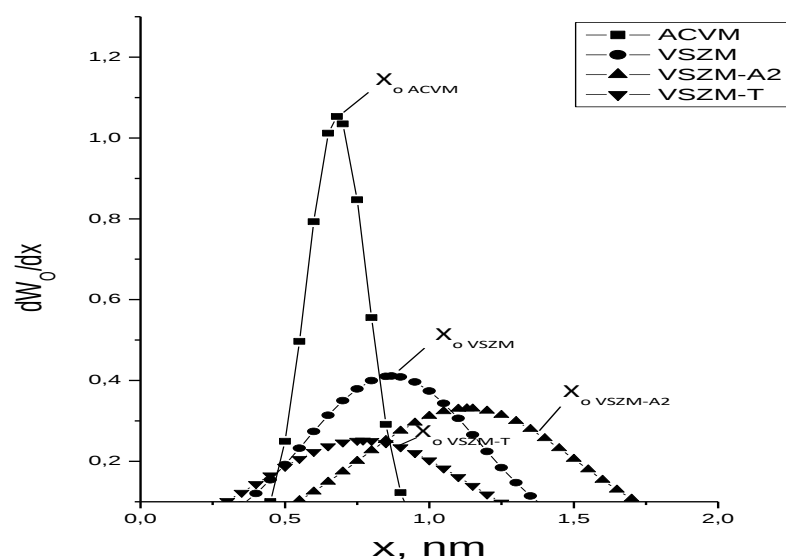


Фигура 18. Разпределения на обемите на порите за най-важните интервали от размери, като проценти от съответните тотални обеми на порите на образците VSZM, VSZM-A2, VSZM-T и ACVM (за сравнение)

От фиг.18 може да се заключи чрез сравнение с изходния ACVM, че импрегнантите независимо от техния състав (VSZM, VSZM-A2, VSZM-T) са пряко свързани с намаляване на обемите на порите с $r_p > 5.0$ nm, като основно активната фаза (импрегнанти) се разполага в порите с този обем.

Обобщението на резултатите показва, че обема на микропорите се запазва в достатъчна степен, за да осигури ефективна защита от токсичните вещества, които се сорбират по механизма на физичната адсорбция.

Фигура 19 изобразява разпределение на микропорите по размер на изходния ACVM и синтезираните образци на Cu-Zn-Mo - основа.



Фигура 19. Разпределения на микропорите по размери на изходния ACVM и на противогазовите въглени: VSZM; VSZM-A2; VSZM-T

5.2 .VSZM противогазов въглен модифициран с K_2CO_3 и TEDA.

5.2.1. VSZM противогазов въглен модифициран с K_2CO_3 .

Модифицирането бе проведено чрез включване в състава на прекурсорите на K_2CO_3 (2 mass.%) - образец (VZSM-T) и ~ 3 mass.% TEDA - образец (VZSM-T) .

От данните за сумарната маса на компонентите на импрегнантите за VSZM тип въглените (табл. 23) се вижда, че сумарното съдържание на импрегнантите при VSZM, VSZM-A2, VSZM-T (включително масата на K_2CO_3) е по-високо от сумарното съдържание на импрегнантите в сравнение с останалите изследвани и характеризирани от нас образци.

От данните в табл. 24 е видно, че специфичната повърхност (по BET) при VSZM-A2 е по-ниска от тази при VSZM. Намалението на специфичната повърхност при VSZM-A2 в сравнение с

ACVM обаче е приблизително 24 %. Практически не съществува голяма разлика между тоталните обеми на порите при VSZM и VSZM-A2.

В резултат на въвеждане в импрегнантите на K_2CO_3 настъпва преразпределение на обемите на микро- и супермикропорите при VSZM-A2 в сравнение с VSZM. Намалява обема на микропорите за сметка на обема на супермикропорите и мезопорите, който обем се увеличава. Намалението на обема на микропорите при VSZM-A2 в сравнение с образеца VSZM, е съответно 12 %. Като стойност на x_0 е най-голяма при VSZM-A2 ($x_0 = 1.13$).

5.2.2. VSZM противогазов въглен модифициран с TEDA.

От данните в табл. 24 е видно, че специфичната повърхност (по BET) при VSZM-T е по-ниска от тази при VSZM. Намалението на специфичната повърхност при VSZM-T в сравнение с ACVM обаче е приблизително 26 %. Стойността на x_0 е най-малка при VSZM-T.

В резултат на въвеждане в импрегнантите на TEDA настъпва преразпределение на обемите на микро- и супермикропорите при VSZM-A2 в сравнение с VSZM. Намалява обема на микропорите за сметка на обема на супермикропорите и мезопорите, който обем се увеличава.

5.3. Химичен анализ на повърхността на образците Cu-Zn-Mo-Ag противогазови въглени (ASZM тип въглени).

Чрез РФЕС бяха изследвани за Cu, Zn, Mo, C, N и O, образците VSZM, VSZM-A2 и VSZM-T. Получените данни за елементния състав на повърхностите на изследваните образци противогазови въглени (въглен-катализатори) и за сравнение, на изходния активен въглен (ACVM) са представени в табл.25.

Таблица 25. Елементен състав на повърхността на въглен катализаторите (VSZM, VSZM-A2; VSZM-T) и на изходния активен въглен ACVM, според РФЕС (XPS).

Образци	Състав, at %					
	Cu	Zn	Mo	N	O	C
ACVM	-	-	-	(a)	4.88	93.80
ASZM ^(b)	2.56	4.83	0.379	1.22	16.11	74.90
ASZM-A2 ^{(b)(c)}	2.45	4.89	0.289	1.38	16.41	74.60
ASZM-T ^(b)	2.21	4.81	0.240	2.21	16.21	74.32

- (a) - съдържанието на N е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометър
 (b) - съдържанието на Ag е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометър
 (c) – съдържанието на K е под прага на чувствителност на РФЕ спектрометър

От табл.25 с данните за елементния състав на повърхностите на образците се вижда, че съдържанието на Cu върху екстерналната повърхност на VSZM, VSZM-A2 и VSZM-T, въпреки че са близки, се характеризират с най-голяма стойност при VSZM и намаляват с включване в състава на импрегнантите съответно K_2CO_3 (~2 mass.%) и TEDA, като при образца VSZM-T, стойността е най-ниска.

Стойностите на съдържанието на Zn фаза върху повърхностите на трите образци са много близки.

Влиянието на включените в състава на импрегнантите K_2CO_3 и TEDA оказват влияние върху съдържанието на Mo-фаза. При VSZM-A2 съдържанието на Mo-фаза върху повърхността е по-малко от същото при VSZM с ~ 24%, докато при VSZM-T, аналогичното намаление (в сравнение с VSZM) достига приблизително 37% т.е. с повече от $\frac{1}{3}$ от съдържанието на Mo при VSZM.

Таблица 26. Свързващи енергии за $Cu2p_{3/2}$, $Mo3d_{2/5}$ и $O1s$ и кинетичните енергии за $CuL_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ и $ZnL_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ на противогазовите въглени от ASZM тип (VSZM, VSZM-A2 и VSZM-T)

Образци	$Cu(2p_{3/2})$		$CuL_{3M_{4,5}M_{4,5}}$		$ZnL_{3M_{4,5}M_{4,5}}$		$Mo(3d_{2/5})$		$O(1s)$			
	CuO	$Cu(OH)_2$	CuO	Cu_2O	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$		MoO_3	MoO_2				
									CuO	$Cu(OH)_2$	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	MoO_3
VSZM	933.7	934.5	917.8	-	988.1		232.8	-	530.6	531.2	532.8	^(a) 531.4
VSZM-A2	933.6	934.2	917.7	-	988.2		^(b) 232.7	-	530.4	531.4	532.9	530.6
VSZM -T	933.6	934.3	917.8	-	988.2		233.0	-	530.3	531.2	532.8	530.7

^(a) – вероятно $MoO_{3.x}H_2O$; ^(b) – не е изключено наличието на следи от K_2MoO_4 .

Получените от нас фотоелектронни спектри за $Cu2p$ фотоелектронната област (табл. 26) и при трите образца показват характерните свързващи енергии за $Cu(2+)$ окислително състояние на $Cu2p_{3/2}$ пиковите за възможно наличие на неразложени $Cu(OH)_2$ фази от $CuCO_3.Cu(OH)_2$ прекурсор. Не бе установен $Cu(1+)$ и при трите образци според данните от $CuL_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ Оже спектри.

Аналогично на образците от ASZ и ASZC тип, получените данни за окислителното състояние при Zn при ASZM тип противогазови въглени според $ZnL_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ Оже линията показват леко

завишение в стойностите на кинетичните енергии за Zn при изследваните образци VSZM, VSZM-A2 и VSZM-T, в сравнение с тази на приетия като основен компонент на цинковата фаза на подобните типове въглен-катализатори – ZnCO_3 (к.е. 987.4 eV).

Видът и съставът на Мо-фаза при противогазовите въглени от VSZM тип, все още не е напълно изяснен. Според различните автори считат, че Мо-фаза съществува под различни форми, като обаче отговорен за обезвреждането на формация се $(\text{CN})_2$ е $\text{Mo}(6+)$.

Нашите фотоелектронни спектри за $\text{Mo3d}_{2/5}$ фотоелектронната област дават основание да се разграничат MoO_3 (в.е. 232.6 eV), $(\text{NH}_4)_2 [\text{Mo}_2\text{O}_7]$ (в.е. 232.5 eV), а също с известно съмнение K_2MoO_4 (в.е. 232.1 eV) при образца VSZM-A2. На основата на фотоелектронната област за O(1s) на образците може да се заключи за доминирането на MoO_3 , като специално при VSZM, вероятно преобладава $\text{MoO}_{3.x} \text{H}_2\text{O}$ (в.е. 531.9 eV).

Таблица 27. Елементни отношения за повърхностите на противогазовите въглени ASZM тип (VSZM, VSZM-A2, VSZM-T) според данните от РФЕС (XPS).

Образци	Cu/C	Zn/C	Mo/C	N/C	O/C	Zn/Cu	Mo/Cu	Zn/Mo
VSZM	0.034	0.064	0.005	0.016	0.215	1.887	0.148	12.744
VSZM-A2	0.033	0.066	0.004	0.018	0.220	1.996	0.118	16.920
VSZM-T	0.030	0.065	0.003	0.030	0.218	2.176	0.109	20.042

Въз основа на данните от табл.27, може да се отбележи, че отношенията кислород/въглерод (O/C) за образците въглен катализатори от ASZM тип са практически еднакви и са значително по-големи в сравнение с (O/C) за ACVM, което е свързано с миграцията на нанесените импрегнационни прекурсори от обема към външната повърхност на образците в процеса на термичното третиране.

По отношение на отношенията азот/въглерод (N/C) при образците от същия тип, от табл. 27 е видно, че за VSZM и VSZM-A2 те са практически еднакви, дължащо се на еднаквата степен на разлагане на съответните амиакатни прекурсори, докато около два пъти по-високата стойност на N/C при VSZM-T (спрямо споменатите образци), то безусловно това е свързано с импрегнанта TEDA.

Таблица 28. Елементни отношения според данните от РФЕС (XPS) и химичния анализ (cha) на противогазовите въглени от ASZM тип (VSZM, VSZM-A2, VSZM-T)

Образци	Cu/C (XPS)	Cu/C (cha)	(Cu/C) _{xps}	Zn/C (XPS)	Zn/C (cha)	(Zn/C) _{xps}	Mo/C (XPS)	Mo/C (cha)	(Mo/C) _{xps}
			(Cu/C) _{cha}			(Zn/C) _{cha}			(Mo/C) _{cha}
VSZM	0.034	0.073	0.466	0.064	0.069	0.928	0.005	0.025	0.200
VSZM-A2	0.033	0.074	0.466	0.066	0.070	0.943	0.004	0.024	0.167
VSZM-T	0.030	0.075	0.400	0.065	0.071	0.915	0.003	0.024	0.125

По отношение на разположението на компонентите на фазата върху външната повърхност или в обема на образците въз основа на резултатите от табл. 28, за образците противогазови въглени от типа ASZM може да се отбележи следното:

- При трите образца (VSZM, VSZM-A2 и VSZM-T) медната фаза се разполага доминиращо в обема на образците. Включването в състава на импрегнантите на K_2CO_3 (VSZM-A2) и на TEDA (VSZM-T), особено при образца VSZM-T, засилват наблюдаваната тенденция.

- При трите образца (VSZM, VSZM-A2 и VSZM-T) цинковата фаза се разпределя равномерно между външната повърхност и обема на образците. Включването в състава на импрегнантите на образците VSZM-A2 и VSZM-T съответно на K_2CO_3 и TEDA практически не води до изменение в разпределението на Zn-фаза между екстерналната повърхност и обема, наблюдавано при VSZM.

- От данните от табл. 28 е видно, че Mo фаза и при трите образца най-значително (в сравнение с Cu- и Zn- фази) е разположена в обема на образците. Включването в състава на импрегнантите на K_2CO_3 и особено на TEDA засилва тази тенденция, като при VSZM - T увеличението на съдържанието на Mo-фаза в обема, спрямо образца VSZM нараства с около 38%.

* При обясняването на опитните резултати в дисертацията сме използвали само достъпните литературни източници, защото данните са ограничени.

6. Време на защитно действие на образците въглен катализатори по парите на Cl_3CNO_2 , $COCl_2$ и $HCN (CN)_2$.

В противогазовата техника, времето на защитно действие (t_B) се дефинира като време, за което концентрацията на ОВ в паро-въздушния поток след слоя сорбент достига предварително зададена стойност за съответните експериментални условия.

Подбраните (Cl_3CNO_2 , COCl_2 , HCN) за изследванията на защитните свойства на образците са представителни за всички токсични вещества, които се обезвреждат по посочените механизми на действие на противогазовите въглени, а именно:

❖ Физична адсорбция, чрез обемно запълване на микропорите за случая Cl_3CNO_2 .

Веществото макар и не "табелно" БОВ се явява представително за т.нар. добре сорбиращи се отровни вещества и се използва като референтно ОВ при изпитване на ВЗД на противогазовите въглени във всички страни (включително на средствата за защита на дихателните органи).

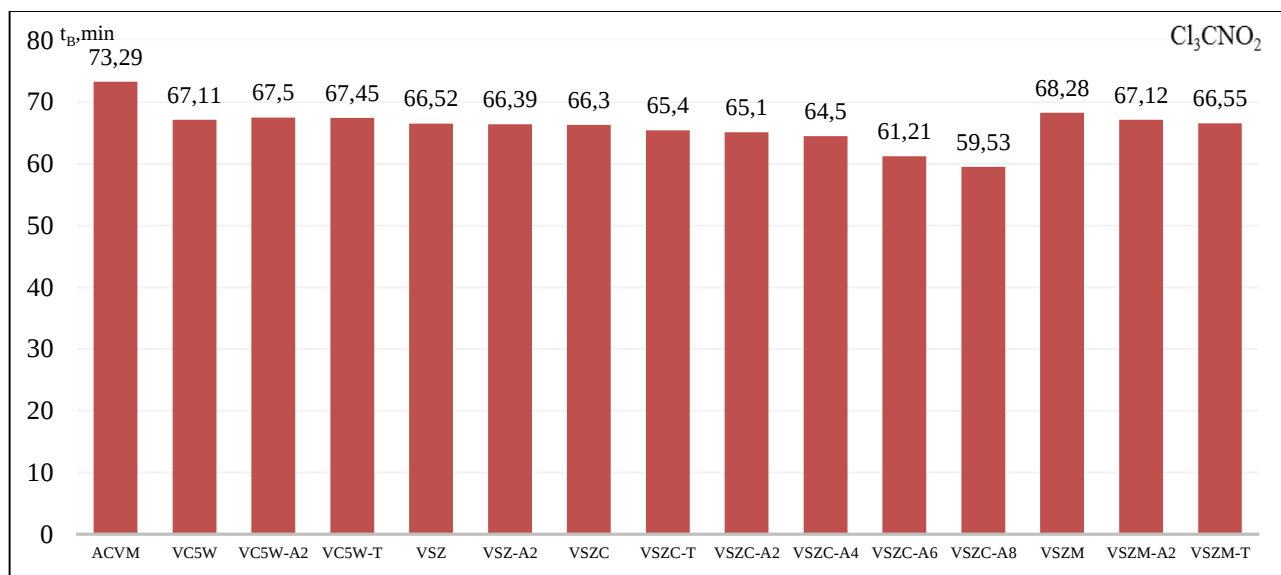
❖ Каталитично обезвреждане, комбинирано с хемосорбция на полупродуктите от компоненти на импрегнантите. Представително ОВ е COCl_2 , отнасящ се към киселите газове, което ОВ не е загубило значение като БОВ, най-вече в различни тактически рецептури и досега.

❖ Хемосорбция на отровните вещества (или на продукти на тяхното обезвреждане) комбинирана с каталитична сорбция. Представително отровно вещество HCN , който сам по себе си освен за бойни цели (най-вече под форма на рецептури с др. вещества) намира много широко индустриално приложение.

Времената на защитно действие на изследваните типове образци противогазови въглени спрямо посочените и използвани отровни вещества дават практически пълна представа за защитните свойства на нашите противогазови въглени спрямо табелните БОВ на РФ и НАТО и спрямо основните потенциални терористични отровни вещества.

6.1. Време на защитно действие на образците по парите на Cl_3CNO_2 .

На фиг. 20 са показани под формата на хистограма времената на защитно действие по парите на хлорпикрин на базисния и модифицираните въглен катализатори.



Фигура 20. Време на ЗД спрямо парите на Cl_3CNO_2 на изследваните въглени и за сравнение, тези на изходния активен въглен (ACVM).

От фиг. 20 се вижда че изходния активен въглен ACVM се характеризира с най-голямо време на защитно действие сред изследваните образци. Този факт потвърждава ролята на физичната адсорбция при обезвреждането на парите на Cl_3CNO_2 .

В същия смисъл може да се разглежда и най-ниското ВЗД сред противогазовите образци - VSZC-A8.

Интерес представлява да се сравнят ВЗД за трите типа противогазови въглени (ASC Whetlerite, ASZ, ASZM) по между им и с ACVM.

Резултатите от фиг.20 показват, че ВЗД за образците от ASC Whetlerite и ASZM тип са близки по стойности и средно с около 7.5% по-малки от ВЗД на ACVM.

Близки по стойности до ВЗД при ASC Whetlerite и ASZM тип въглените са образците VSZC, VSZC-T и VSZC-A2 от групата на ASZC въглените. С нарастване съдържанието в импрегнантите на K_2CO_3 (съдържание по-високо от 4 mass %) при останалите образци от типа ASZC, съответните ВЗД намаляват спрямо VSZC с 2.5% (VSZC-A2), 7.7% (VSZC-A6) и около 10% (VSZC-A8). Намалението на ВЗД (по отношение на ACVM за същите образци е много по съществено, съответно 11.8% (VSZC-A4), 16.5% (VSZC-A6), 18.5% (VSZC-A8).

Посочените резултати за VSZC-A4 (A6, A8) потвърждават схващането, за отсъствието на хемосорбцията при обезвреждането на парите на Cl_3CNO_2 от противогазовите въглени.

Все пак изключение прави образец VC5W-T, който показва макар и съвсем незначително увеличение във ВЗД в сравнение с VC5W. Спорно е доколко това може да се дължи на взаимодействие между TEDA и Cl- атоми от хлорпикрина, въпреки че Л. Витанов счита, че се наблюдава взаимодействие между хлорпикрина и включения към състава на импрегнантите на въглен катализатора K-5M, пиридин.

Може да се направи извода, че в общия случай с увеличаване на съдържанието на импрегнантите т.е. тяхното количество в състава на активната фаза, намалява ВЗД на образците.

Един по-прецизен подход на основата на сравнение на адсорбционно – текстурните параметри на образците, както и на кривите на разпределение (на микро- и мезопорите по размери) води до заключението, че ВЗД на образците се определя както от количеството на компонентите, така и от разпределението на тези компоненти върху екстерналната повърхност или в обема на образците. В този смисъл Cu - и Mo - компоненти се разпределят в обема на образца, аналогично K_2CO_3 . Zn- компоненти и TEDA се концентрират доминиращо върху екстерналната повърхност.

В еднаква степен както Zn - компоненти и TEDA блокират т.нар. пори на достъп ”admission” пори, респективно "транспортните" пори и оттам достъпа до обема на микро - порите, така и Cu -, Mo - и K – компоненти частично запълват W_O или фините мезо - (транспортни) пори. Посочените процеси се явяват основен фактор водещ до намаляване на ВЗД на противогазовите въглени и от трите типа спрямо ВЗД на ACVM по парите на Cl_3CNO_2 .

Въпреки частичното намаление във ВЗД на образците противогазови въглени по парите на Cl_3CNO_2 в сравнение с ACVM, то защитните им свойства по отношение на Cl_3CNO_2 остават достатъчно високи за да осигуряват надеждна защита от противогазовите въглени.

Предвид, че сорбцията на Cl_3CNO_2 носи представителен характер на всички добре сорбиращи се ОБ според ТОЗМ, то следва, че изследваните противогазови въглени осигуряват достатъчна защита спрямо болшинството от тези ОБ.

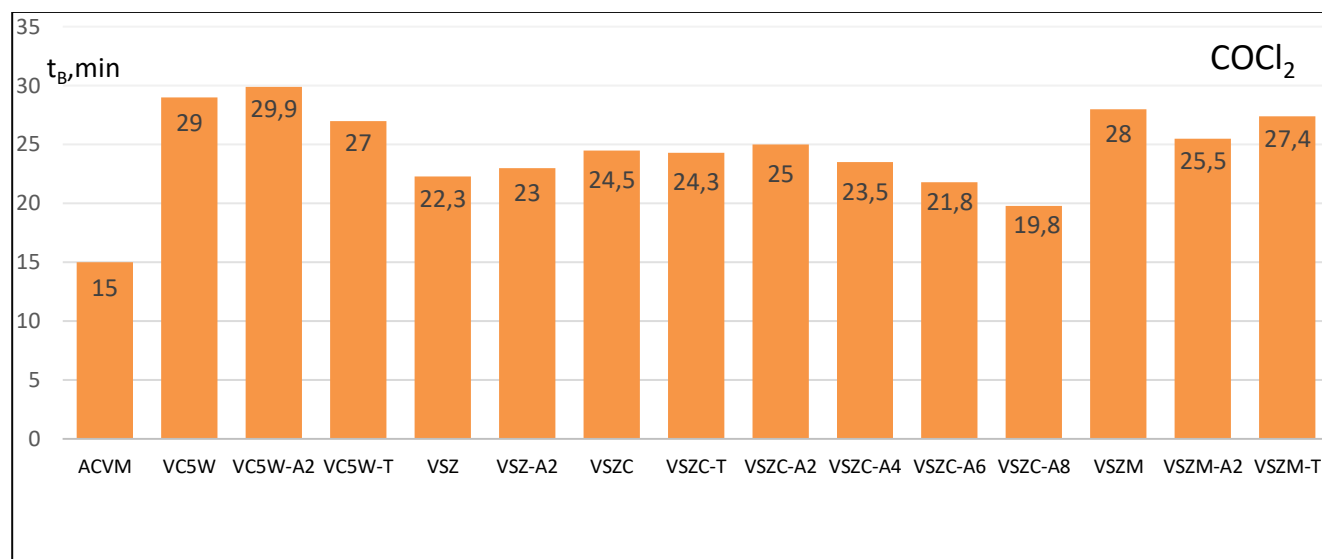
6.2. Време на защитно действие на образците по парите на $COCl_2$.

Значението на компонентите на импрегнационните състави на противогазовите въглени за обезвреждането на $COCl_2$ е незначително, но не може да се пренебрегне предвид механизма по който то се осъществява.

Фосгенът се обезврежда чрез слаба физична адсорбция, комбинирана с въздействие на импрегнантите (неизяснен към процес). COCl_2 се хидролизира (от предадсорбираните водни пари от въздуха), формирайки хлороводород и въглероден диоксид. На свой ред, хлороводорода (солната киселина) реагира с Cu - и Zn - комплекси (с преобладаващи основни карбонати) до формирането на Cu и Zn хлориди.

Последното има отрицателен ефект върху възможностите на импрегнантите за понататъшна защита срещу например HCN.

На фиг. 21 са показани като хистограми времената на защитно действие по парите на фосген на базисния и модифицираните въглен катализатори.



Фигура 21. Време на защитно действие на (t_B) на изходния активен въглен и на импрегнираните образци.

От фиг. 21 се вижда, че изходния активен въглен притежава ВЗД средно малко по малко от два пъти от същия параметър за всички изследвани образци противогазови въглени. Това категорично доказва ролята на импрегнантите на противогазовите въглени в процеса на обезвреждане на парите COCl_2 .

Въз основа на резултатите се вижда, че сравнението на четирите типа противогазови въглени най-високо ВЗД показват образците от типа ASC Whetlerite, като незначително по този показател надвишават образците от ASZM тип.

Образците от ASZC тип (без тези с високо съдържание на K_2CO_3 т.е. $> 4 \text{ mass\%}$), притежават ВЗД макар и по-ниско от образците принадлежащи към ASC Whetlerite и ASZM типове, но по-високо от ВЗД на образците от типа ASZ.

Представлява интерес да се проследи влиянието на модификаторите TEDA и K_2CO_3 върху ВЗД на образците от разгледаните типове противогазови въглени.

Фосгенът реагира с първичните амини, към които обаче не се отнася TEDA. Резултатите показват, че при образците от всички типове, включително на TEDA към състава на импрегнантите води до понижаване на ВЗД (макар и незначително), спрямо образците несъдържащи същия. Следователно, независимо от високата си алкалност TEDA не способства хидролизата на $COCl_2$ в порите на противогазовите въглени. Включването на K_2CO_3 ($2 \text{ mass\%}$) при всички типове противогазови въглени с изключение на образца VSZM-A2 (ASZM тип въглени) води до макар и незначително увеличаване на ВЗД.

Ролята на K_2CO_3 (при посоченото съдържание), явно се свежда до двойна функция:

- повишаване на pH, подобряващо каталитичната функция на добавки по отношение на хидролиза на $COCl_2$. Сами по себе си K^+ подобряват каталитичната функция на C (въглеродната повърхност).
- K_2CO_3 реагира с отделените се HCl (солна киселина), като по този начин защитава Cu - и Zn - съединения (главно основни карбонати) на импрегнантите. От това следва, че каталитичната функция се запазва за по-дълъг период, респективно се удължава ВЗД.

При образца VSZM-A2 вероятно Mo оказва ефект възпрепятстващ посочените функции на K_2CO_3 .

Представлява интерес да се проследи значението за ВЗД на нарастващото съдържание на K_2CO_3 ($> 2 \text{ mass\%}$).

При образецът VSZC-A4 ($4 \text{ mass\% } K_2CO_3$) се наблюдава известно снижение на ВЗД, около 4.1% спрямо ВЗД на VSZC. Тенденцията се запазва и засилва при образците VSZC-A6 и VSZC-A8, намалението е съответно с 11 и 19.2%.

Следователно, увеличаването на съдържанието на K_2CO_3 с повече от 2 до $4 \text{ mass\%}$, води до намаление на ВЗД на образците от типа ASZC спрямо VSZC, която може да достигне почти 20% (VSZC-A8).

Резултатите от обезвреждането на COCl_2 от противогазовите въглени, съдържащи в състава на импрегнантите K_2CO_3 , могат да бъдат обобщени в две групи, за образците които съдържат $\text{K}_2\text{CO}_3 < 4 \text{ mass\%}$ и за тези, съдържащи $\text{K}_2\text{CO}_3 > 4 \text{ mass\%}$.

В първия случай, с някои уговорки може да приемем, че хидролизните процеси (с участие на компоненти на импрегнантите, както и на повърхността на базисния активен въглен, промотиран с K^+ , не протичат по отделно, а участват в някакъв синергичен процес (механизъм) при хидролиза на COCl_2 . По всяка вероятност слабата физична адсорбция на COCl_2 протича, не само при съдържание на K_2CO_3 2 mass%, а и при 4 mass% (но вероятно много по-незначително).

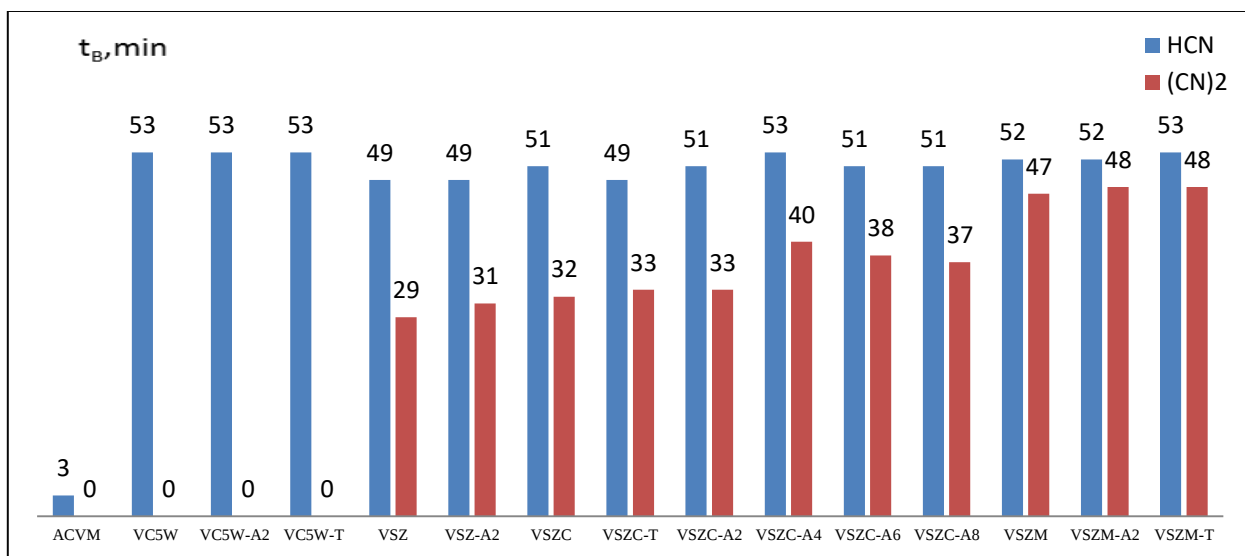
Във втория случай, при образците съдържащи по-високи от 4 mass% количества K_2CO_3 , отслабва каталитичния процес на хидролиза, основаващ се на синергичния ефект на импрегнантите и повърхността на базисния въглен (за сметка на изменение на оптималното pH, съответстващо на съдържание от 2 до 4 mass% K_2CO_3). Напълно се преустановява физичната адсорбция на COCl_2 от образците противогазови въглени.

6.3. Време на защитно действие на образците по парите на HCN (CN)₂.

Като една от основните функции на активните фази на противогазовите въглени е обезвреждането на парите на HCN.

В резултат на разлагане на продуктите на обезвреждане на HCN, се формира силно токсичния газ $(\text{CN})_2$, по причина на последното, се налага противогазовият въглен да защитава едновременно както от парите на HCN, така и на $(\text{CN})_2$. ВЗД по парите на двете токсични вещества в общия случай се различават, като това по $(\text{CN})_2$ винаги е по-малко от това по HCN, тъй като самият $(\text{CN})_2$ се явява реакционен продукт на HCN с компонентите на активните фази.

На фиг.22 са показани като хистограми ВЗД по парите на HCN и $(\text{CN})_2$.



Фигура 22. Време на защитно действие на (t_B) на изходния активен въглен и на импрегнираните образци.

От изобразената хистограма се вижда, че активният въглен (ACVM) практически не осигурява защита срещу парите на HCN.

Образците от типа ASC Whetlerite (VC5W, VC5W-A2 и VC5W-T) в стандартна и модифицирана форма, показват като тип най-високи стойности на ВЗД по парите на HCN за експерименталните условия. Аналогично, по отношение на (CN)₂ и за трите образца не се достига до концентрация на пробив в границите на ВЗД по HCN.

Обяснението за стойностите на ВЗД при HCN и (CN)₂ е свързано с наличието в активната фаза на образците, на Cr⁶⁺.

Интересен е фактът, че VC5W с немодифицирана и с модифицирани съответно с K₂CO₃ (VC5W-A2) и с TEDA (VC5W-T) фази се характеризират с равни ВЗД.

Разгледани поотделно, включеният в активната фаза K₂CO₃ при VC5W-A2 не оказва влияние върху механизмите характерни за обезвреждане на парите на HCN, от ASC Whetlerite типа въглени, а основното предназначение на K₂CO₃ (чрез комплексообразуване до K₂[Cu(CN)₄], недопускане на формирането на (CN)₂ в случая е безсмислено, тъй като Cr⁶⁺ е достатъчно ефективен по отношение недопускане формирането на (CN)₂.

Аналогично, включването в активната фаза на TEDA (образец VC5W-T) също не оказва влияние върху продължителността на ВЗД спрямо парите HCN, респективно на (CN)₂, т.е. механизмите на обезвреждане, характерни за немодифицирания VC5W, не се променят.

Противогазовите въглени от типа ASZ (с немодифицирана, образец VSZ) и модифицирана с K_2CO_3 фаза (образец VSZ-A2) показват най-ниски защитни свойства по отношение на парите на HCN и спрямо $(CN)_2$ в сравнение с останалите типове противогазови въглени.

При противогазовите въглени от ASZ тип, макар и формално, обезвреждането на парите на HCN може да се разглежда като двустепенен, последователен процес, при който в първия стадий HCN се хемосорбира от Zn-фаза, тъй като дифузионното съпротивление прави Cu-фаза по-малко достъпна. През втория етап, след изразходване на Zn-фаза в процеса на реакцията:

$ZnO + HCN \rightarrow Zn(CN)_2 + H_2O$ (1), постепенно доминираща става реакцията между HCN и Cu-фаза:

$2HCN + CuO = Cu(CN)_2 + H_2O$ (2),

$2HCN + O_2 \xrightarrow{Cu^{2+}} 2HOCN$ (3), като се наблюдава формиране на $(CN)_2$ и в последствие, пробив на същия.

Обяснението на наблюдаваните по-ниски t_B по парите на HCN при VSZ и VSZ-A2, най-вероятно означава, че не малка част от Zn-фаза при тези образци е разположена в техния обем, във фино-дисперсно състояние, като достъпа до тази фаза е затруднен по дифузионни причини и протича по - бавно, като дори през втория стадий, оползотворяването и' остава непълно.

Интерес представлява да се проследи влиянието на K_2CO_3 при този тип въглени.

От изобразената хистограма се вижда, че ВЗД по HCN при VSZ и съдържащия K_2CO_3 , VSZ-A2 е равно. Следователно, допълнителното включване на K_2CO_3 в състава на активната фаза, не оказва влияние спрямо защитните свойства по HCN. Наблюдава се обаче известно увеличение в t_B по $(CN)_2$ с около 6.5%.

От тук може да се направи извода, че вероятно, макар и в не голяма степен протичат реакциите:

$2HCN + K_2CO_3 = 2KCN + H_2O + CO_2$ (4)

$2HCN + CuO = Cu(CN)_2 + H_2O$ (2)

$2KCN + Cu(CN)_2 = K_2[Cu(CN)_4]$ (5)

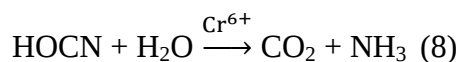
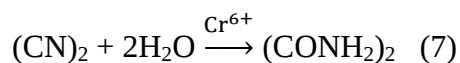
Реакциите са свързани с образуването на комплекса $K_2[Cu(CN)_4]$, като в някаква степен се предотвратява протичане на реакцията:

$Cu(CN)_2 \rightarrow 2CuCN + (CN)_2$ (6), основен източник на $(CN)_2$.

Най-сериозен интерес представлява мед, цинковия въглен модифициран с Cr^{6+} , образец VSZC.

При VSZC, обезвреждането на HCN се благоприятства, аналогично на VSZ, от разположението на фазите: Zn-фаза върху външната, а Cu-фаза в обема на образца. В случая, след

изчерпване на Zn-фаза (като резултат от HCN хемосорбцията) Cr^{6+} поема функцията по директното деструктиране на $(\text{CN})_2$ чрез хидролиза и на получения HOCN, както бе показано до CO_2 и NH_3 :



Наличието на Cr^{6+} в състава на импрегнантите на VSZC, незначително увеличава ВЗД по HCN на образеца, в сравнение с това на VSZ и остава по-малко от същия параметър на въглените от типа ASC Whetlerite. Обратно, t_b по $(\text{CN})_2$ нараства с около 10% спрямо t_b при VSZ, но остава значително по-малко от същия параметър при VC5W (VC5W-A2, VC5W-T).

Възможно обяснение в случая е, че Zn-фаза преустановява действието си сравнително бързо, т.е. изчерпване на основното количество Zn, разположено върху екстерналната повърхност. Количествено на Cr^{6+} обаче не е достатъчно (т.е. съотношението между Cr^{6+} и Cu^{2+} не е съвсем подходящо) за да поеме превръщането на $(\text{CN})_2$ и на HOCN, поради което не може да се предотврати тримеризацията на HOCN, респективно частичното блокиране на повърхността на Cu^{2+} фаза.

Предвид на посоченото, решихме да компенсираме недостатъчното количество на Cr^{6+} , чрез допълнително въвеждане в състава на фазата на нарастващо (от 2 до 8%) количество K_2CO_3 или отделно, само на TEDA.

Като цяло може да се заключи, че TEDA практически не оказва влияние върху хемосорбцията на HCN.

Включването на K_2CO_3 с нарастващо съдържание (от 2 до 8 mass.%) в състава на активната фаза на противогазовия въглен VSZC не променя (с изключение на образеца VSZC-A4) тяхното ВЗД по отношение на парите на HCN.

Аналогично на ВЗД по HCN и при $(\text{CN})_2$ максимално ВЗД се наблюдава при 4 mass.% K_2CO_3 .

Вероятното обяснение е, че включването на K_2CO_3 не оказва влияние на хемосорбцията на HCN (ВЗД по HCN при разглежданите образци, запазва стойността равна на тази при VSZC). Изключението при образец VSZC-A4, макар незначителното увеличение на ВЗД с $\sim 4\%$) може да се обясни с възможно конкурентно разпределение на K_2CO_3 върху интерналната повърхност в частност в обема на микропорите, водещо до пренасочване на Cu-фаза от финопорестия обем към

външната повърхност на базисния въглен, което способства по пълното протичане на хемосорбцията на HCN от медната фаза.

Както бе отбелязано по-горе, при всички образци от типа ASZC с включен K_2CO_3 към активната фаза, се наблюдава увеличение на ВЗД по $(CN)_2$, спрямо базисния VSZC.

Интересен е фактът, че увеличението във ВЗД преминава през max (при образец VSZC-A4), след което постепенно намалява с нарастване съдържанието на K_2CO_3 , но въпреки това, при образецът VSZC-A8 (съдържащ най-голямо количество K_2CO_3), ВЗД остава с около 16% по-голямо от същия параметър при VSZC.

Обяснението на това увеличение във ВЗД на образците спрямо $(CN)_2$, трябва да се търси в предотвратяване на разлагането на $Cu(CN)_2$, чрез свързване на последния до стабилното комплексно съединение $K_2[Cu(CN)_4]$.

Остава открит въпросът, защо стойността на ВЗД преминава през max (образец VSZC-A4) а след това, с увеличаване съдържанието на K_2CO_3 намалява?

Възможно обяснение е, че при съдържание на K_2CO_3 от 4 mass%, се постига оптимална стехиометрия на реакцията на комплексобразуване, за условията на експеримента и съдържанието на медна фаза в образца противогазов въглен. С нарастване на съдържанието на K_2CO_3 (> 4 mass%; образеца VSZC-A6 и VSZC-A8), над стехиометричното количество на карбоната блокира частично достъпа до активните центрове на Cu-фаза (в супермикро- и мезопорестата текстура на образците), като по този начин се затруднява най-чувствителната, а именно, реакцията на каталитичното окисление:

$2HCN + O_2 \xrightarrow{Cu^{2+}} 2HOCN$ (3), чрез която се обезврежда 15-20 % от HCN, като същата взаимодейства с HCN до $Cu(CN)_2$.

Противогазовите въглени от типа ASZM, представляват модифициран с Mo-съединения мед-цинков въглен. Представител на този тип въглени е образец VSZM.

При него ВЗД по HCN е практически еднакво с това на VC5W (от типа ASC Whetlerite), макар и незначително по-малко от него (с около 2%), незначително по-високо е от ВЗД на модифицирания с Cr^{6+} VSZC, и е по-голямо от ВЗД по HCN на немодифицирания мед-цинков противогазов въглен VSZ с 6%. Формирането на $(CN)_2$, респективно защитното действие по това ОБ, за VSZM протича по-късно от това при VSZC и VSZ респективно с 15 и 18 min. По тази пара VSZM отстъпва единствено на VC5W.

Механизмът на действие на импрегнантите спрямо HCN в този тип импрегнирани въглени не е напълно изяснен. Съществува аналогия във функционирането на Zn- и Cu-фаза при образците VSZM и VSZC, като след изчерпване на Zn-фаза в VSZM (в резултат от хемосорбцията на HCN) формирация се $(\text{CN})_2$ реагира с Mo-фаза до здраво свързан с въглеродната повърхност, нетоксичен продукт (възможно оксамид).

По-ниските защитни свойства на VSZM спрямо $(\text{CN})_2$ в сравнение с VC5W, изискват или увеличаване съдържанието на Mo-компоненти (което би имало отрицателен ефект върху съдържанието на Zn-фаза върху външната повърхност, респективно върху ВЗД спрямо HCN) или промяна в състава на Mo-фаза, което би наложило промяна в процедурата на нанасяне и формиране на активната фаза на VSZM.

Ние предпочетохме друг подход, допълнително включване в състава на импрегнантите на VSZM на TEDA или K_2CO_3 .

Модифицирането на импрегнантите на VSZM, допълнително с TEDA (образец VSZM-T) води до незначително увеличение, съответно с около 2% защитните свойства по HCN и $(\text{CN})_2$, при VSZM-T в сравнение с VSZM.

Аналогично на случаите при VC5W-T и VSZC-T и при VSZM-T хемосорбцията при образца не се променя.

Най-вероятно незначителното увеличение във ВЗД по HCN при VSZM-T, в сравнение с VSZM, както спрямо $(\text{CN})_2$ е свързано с намаление на съдържанието на Zn-фаза в обема, в резултат на конкурентна с TEDA сорбция и увеличаване съдържанието на същата фаза върху външната повърхност, за сметка на споменатото намаление в обема.

Включването на K_2CO_3 в състава на импрегнантите при VSZM-A2, в количество от 2 mass.% не оказва влияние върху ВЗД на образца, в сравнение с VSZM.

Незначителното увеличение на защитните свойства спрямо $(\text{CN})_2$, в сравнение със същия параметър при VSZM може да се обясни с образуването на комплекса $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ и свързаното с това предотвратяване в някаква незначителна степен на разлагането на $\text{Cu}(\text{CN})_2$ до $(\text{CN})_2$.

Евентуалното увеличение съдържанието на K_2CO_3 паралелно с повишаване защитата спрямо $(\text{CN})_2$ ще влоши адсорбционно – текстурните параметри на такъв образец и съответно ВЗД спрямо ОВ от типа на Cl_3CNO_2 .

ИЗВОДИ

1). Бяха проведени изследвания за избор на подходящ активен въглен, съответстващ на изискванията за противогазовите въглени по отношение на текстурните параметри и като носител на активни фази. Като най-подходящ, бе избран активен въглен от кайсиеви черупки (ACVM), получен чрез парогозова активация в лаб. „Химия на твърдите горива“, ИОХ с ЦФХ-БАН.

2). Синтезирани бяха противогазови въглени (въглен катализатори) от нов тип на основата на Cu, Zn, Mo, Ag в различни комбинации в състава на импрегнантите, не съдържащи (или съдържащи в незначителни количества) Cr^{6+} . За сравнение, на основата на същия активен въглен беше получен ASC Whetlerite тип противогазов въглен (въглен катализатор).

Беше изследвано влиянието върху времето на защитно действие на различни количества K_2CO_3 и на TEDA в качеството на добавки към импрегнационните състави на новополучените въглени и на стандартния ASC Whetlerite тип въглен.

3). Защитните свойства на получените противогазови въглени (въглен катализатори), включително на модифицираните образци, бяха изследвани по представителни отровни вещества (синтезирани от нас) за рзличните механизми на обезвреждане – физична адсорбция (Cl_3CNO_2), каталитична сорбция (HCN) и каталитично обезвреждане, комбинирано с хемосорбция на продуктите на превръщане на парите на отровното вещество (COCl_2).

4). От изследваните типове въглен катализатори по парите на Cl_3CNO_2 , най-високото ВЗД е отчетено при изходния образец – ACVM. Този факт потвърждава ролята на физичната адсорбция (в частност на обемното запълване на микропорите) при обезвреждането на парите на Cl_3CNO_2 . В същия смисъл се разглежда и най-ниското ВЗД сред модифицираните противогазовите образци, при VSZC-A8.

Въпреки частичното намаление във ВЗД на противогазовите въглени от нов тип по парите на Cl_3CNO_2 в сравнение с ACVM, то защитните им свойства по отношение на тези пари остават достатъчно високи за осигуряване на надеждна защита.

5). От изследваните типове въглен катализатори по парите на COCl_2 , най-високо ВЗД бе отчетено при образците от ASC Whetlerite тип, а най-ниското ВЗД при изходният образец - ACVM. Синтезираните нови типове въглени (включително и модифицираните образци) показват ВЗД, съпоставимо с това на повечето от съществуващите противогазови въглени.

6). Новополучените образци въглен катализатори (противогазови въглени) притежават съизмерима ефективност за обезвреждане на парите на HCN във въздуха, с тази на стандартния ASC Whetlerite тип въглен и на модифицираните образци на негова основа. Модифицирането на ASC Whetlerite въглена с K_2CO_3 или TEDA не променя защитните му свойства спрямо парите на HCN и $(\text{CN})_2$. Модифицирането с K_2CO_3 или TEDA повишават ВЗД на образците VSZC-A4 респективно VSZM-T спрямо парите на HCN до ВЗД при въглените от ASC Whetlerite тип.

По отношение на превръщането на $(\text{CN})_2$ до нетоксични продукти от ASC Whetlerite тип въглените, новополучените не достигат тяхната ефективност. В общия случай модифицирането на новополучените въглени води до повишаване на защитните им свойства спрямо $(\text{CN})_2$, което е най-изразено при образците VSZC-A4 респективно VSZM-T.

П Р И Н О С И

1). Синтезирани са нов тип въглен катализатори (противогазови въглени), алтернативни на противогазовите въглени от ASC Whetlerite тип, характеризиращи се с достатъчно висока защитна ефективност, но несъдържащи (или с минимално съдържание) на Cr^{6+} на основата на Cu , Zn (с или без Mo) при запазена технология за получаване на ASC Whetlerite въглените.

2). Изследвано е влиянието върху защитните свойства на новосинтезираните въглен катализатори (противогазови въглени) на добавки от K_2CO_3 и TEDA в състава на импрегнантите им, като е доказана възможността за повишаване на защитните свойства на въглените чрез включване на определени количества от добавките (VSZC-A2 по парите на COCl_2 и VSZC-A4 респективно VSZM-T спрямо парите на HCN и $(\text{CN})_2$) без промяна в базисната технология за получаване на въглен катализаторите.

3) Обяснена е близостта в текстурните параметри на противогазовите въглени, съдържащи различен елементен състав на фазата (респективно с различни химични свойства и йонни радиуси на елементите), но получени по една и съща технология. Това позволява чрез оптимизация на параметрите на тази технология да се постигне подобряване на текстурните параметри както на новополучените, така и на другите типове перспективни противогазови въглени.

СПИСЪК

на научните трудове, свързани с дисертационната работа

1. **Manoilova L.**, A. Chatzis, Iv. Spassova Iv., R. Nickolov ; Concept for the development of a new type carbon catalyst designed for protection against vapours of highly toxic substances, Machines, Technologies, Materials ”, IX, issue 5, Veliko Tarnovo (2015) 27-29
2. Chatzis A, **Manoilova L.**, Nickolov R.; The threat of chemical terrorism – review, Scientific technical union of mechanical engineering, TECHNICS. TECHNOLOGIES. EDUCATION. SAFETY’15, Veliko Tarnovo (2015).
3. Genova I, R. Nikolov, **L. Manoilova**, I. Spassova, D. Kovacheva, T. Tsoncheva; Copper containing activated carbons as catalysts for methanol decomposition: Effect of preparation procedure and support structure, Nanoscience & Nanotechnology (E.B, E.M. eds) 15 (No.1) (2015) Sofia 15-19.
4. **Manoilova, L.**, A. Chatzis, D.Vladov, Iv. Spassova , R. Nikolov; Effect of additives in phase composition of carbon catalysts other than ASC Whetlerite type carbons on their removal efficiency against hydrogen cyanide vapors in the air , Science. Business. Society. 5/2016, 13-17.

СПИСЪК

с изнесени доклади и участия в научни конференции в страната

1. **Маноилова, Л.**, Ст. Янев, Р. Николов; Possibilities for increasing the protection properties of impregnated carbon by alkali promotion, X научна постерна сесия, ХТМУ-София; Май 2013.
2. Nickolov,R., **L. Manoilova**, S.Yaneva, I.Spassova; The removal efficiency of impregnated carbons for acutely – toxic vapors in air; 60 years UCTM – Sofia, JUNE 4-6, 2013,
3. Chatzis, A., **L.Manoilova**, R.Nikolov; Active materials for a decontamination of thallium poisoned water, XI Научна постерна сесия, ХТМУ-София; Май 2014.

4. Genova, I., L.Manoilova, I.Spaso, D.Kovacheva, R.Nikolov, T.Tsoncheva; Copper-modified activated carbons as catalysts for methanol decomposition: effect of support topology and modification procedure, XI Научна постерна сесия, ХТМУ- София, Май 2014.
5. Genova, I., R.Nikolov, L.Manoilova, I.Spaso, D. Kovacheva, T.Tsoncheva; Copper containing activated carbons as catalysts for methanol decomposition: Effect of preparation procedure and support structure, Nanoscience and Nanoscience and Nanotechnology, Sofia, 2014.
6. Маноилова, Л., А.Хадзис, Р.Николов; Study of the aging process of Whetlerite type activated carbon, XII Научна постерна сесия, ХТМУ- София, Май 2015.
7. Manoilova L., A. Chatzis, Iv. Spaso, Iv., R. Nickolov ; Concept for the development of a new type carbon catalyst designed for protection against vapours of highly toxic substances, III Международна научна конференция „Техника. Технологии. Образование. Сигурност 2015“ – гр. Велико Търново **(доклад)**.
8. **Manoilova, L.**, A. Chatzis, D.Vladov, Iv. Spaso, R. Nikolov; Effect of additives in phase composition of carbon catalysts other than ASC Whetlerite type carbons on their removal efficiency against hydrogen cyanide vapors in the air, IV Международна научна конференция „Техника. Технологии. Образование. Сигурност 2016“ – гр. Велико Търново **(доклад)**.