

مکانیسم حذف آلاینده‌های شیمیایی ناپایدار توسط مواد نانو کامپوزیت موجود بر کربن فعال فیلتر تنفسی

محمد رضا خوشرو^۱، حسن حسینی منفرد^۲

۱- دانشجوی دکتری، دپارتمان شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران. (نویسنده مسئول). ۲- استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>نوع مقاله</p>	<p>مقدمه: تهدید عوامل شیمیایی و میکروبی هم در بعد نظامی و هم غیرنظامی اجتناب‌ناپذیر است. روش‌های حفاظت تنفسی وقتی افراد نظامی و غیرنظامی در معرض چنین عواملی قرار می‌گیرند خیلی مهم است.</p>
<p>تاریخچه مقاله</p> <p>دریافت: ۱۳۹۴/۶/۱۶ پذیرش: ۱۳۹۴/۹/۲۶</p>	<p>روش کار: در این تحقیق واکنش‌های سم‌زدایی عوامل شیمیایی سمی بر روی دو نوع کربن فعال نظامی به نام ASC-pyridin حاوی Cu (II), Cr(VI), Ag (I) و pyridine و ASZMT و TEDA - شامل Cu (II), Ag (I), Zn (II), Mo (VI) و TEDA مطالعه شده است.</p>
<p>کلید واژگان</p> <p>رفع آلودگی، شبه عامل، فتوکاتالیز نانو کامپوزیت، عوامل شیمیایی سمی</p>	<p>یافته‌ها: عوامل شیمیایی ناپایدار مانند سیانوزن کلرید، هیدروژن سیانید، سیانوزن برومید، آرسین، کلر، فسژن و دی فسژن (به علت داشتن فشار بخار بالا و جذب سطحی پایین فیزیکی روی کربن فعال فیلتر تنفسی) تهدید بالقوه به حساب می‌آیند. اضافه شدن نمک‌های عناصر واسطه و آمین‌ها به کربن فعال، خنثی‌سازی عوامل ناپایدار سمی را بهبود می‌دهد.</p>
<p>نویسنده مسئول</p> <p>Email: m.khoshroo@znu.ac.ir</p>	<p>نتیجه‌گیری: دو نوع کربن فعال نظامی برای خنثی‌سازی عوامل شیمیایی سمی ناپایدار وجود دارد. کربن ASC-pyridin به علت حضور Cr(VI) ویژگی سرطان‌زایی دارد؛ بنابراین استفاده آن محدود و کربن نظامی ASZMT-TEDA به‌طور وسیع در پالایه‌های تنفسی استفاده می‌شود. در این نوع کربن Zn (II), Mo (VI) بجای Cr(VI) جایگزین شده است که بدون کاهش بازدهی مشکلات ذکر شده را نیز مرتفع نموده است.</p>

مقدمه

سمیت‌زدایی عوامل شیمیایی از اماکن، محیط و کارکنان در مهر و موم‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. به علاوه افزایش حملات تروریستی، رهاسازی مخازن شیمیایی و احتمالات مشابه اهمیت موضوع را افزون نموده است (۱). مواد سمی با فشار بخار پایین به‌صورت جذب فیزیکی توسط میکرو حفره‌های کربن فعال جداسازی می‌شوند و عوامل سمی با فشار بخار بالا توسط آغشته‌های موجود روی سطح کربن فعال به‌صورت شیمیایی تخریب می‌شوند. مواد شیمیایی با فشار بخار زیر ۱۰ میلی‌متر جیوه توسط حفره‌ها کربن فعال باراندمان بالا به‌صورت فیزیکی جذب می‌شوند. برای حذف مواد با فشار بخار بالا، حضور کاتالیزور روی کربن فعال لازم و ضروری می‌باشد. هرچه سرعت جریان هوای عبوری از بستر کربن فعال بیشتر و غلظت بخار عامل بالاتر باشد زمان عبور عامل کمتر می‌گردد. جداسازی یک گاز سمی از جریان هوا توسط بستر کربن فعال گرانبوی آغشته شده، هم توسط جذب فیزیکی و هم حذف شیمیایی طی هفت مرحله پی‌پی انجام می‌شود. این مراحل از زمانی که جریان هوا به اولین لایه بستر کربنی برخورد می‌کند

عبارت اند (۲): جایجایی جرمی، نفوذ سطحی، نفوذ داخل گرانبوی، جذب فیزیکی، واجذبش گازی، واکنش شیمیایی، نوسازی سطحی.

چهار مرحله اول با جذب فیزیکی گازها با کربن فعال مرتبط است و جذب فیزیکی بر جذب شیمیایی مقدم است. مراحل ۵ تا ۷ با جذب شیمیایی کربن فعال آغشته شده در ارتباط می‌باشد. در بعضی تقسیم بندی‌ها مرحله ۱، ۲ و ۳ با هم ادغام که به آن مرحله نفوذ داخلی می‌گویند. جذب کلی توسط یکی از مراحل و یا ترکیبی از آن‌ها انجام خواهد شد و مرحله آهسته کنترل‌کننده سرعت جذب می‌باشد. تحت شرایط دینامیکی زمان ماند گاز روی بستر کربن در کسری از ثانیه است و به همین منظور در مراحل اولیه جداسازی جذب به‌صورت فیزیکی روی کربن فعال انجام می‌شود که این می‌تواند غلظت کمی را جذب کند. برای افزایش جذب از فلزات و نمک‌های فلزی بر روی بستر کربن فعال استفاده می‌شود تا با جذب شیمیایی با گاز جذب‌شده عمل جذب را افزایش دهد.

عوامل شیمیایی و بیولوژیک به‌عنوان یک خطر اجتناب‌ناپذیر برای نظامیان و هم غیرنظامیان مطرح است. تهیه هوای تمیز

هنگام قرار گرفتن افراد در معرض آلوده‌کننده‌های شیمیایی و میکروبی مرگبار می‌تواند با سطوح مختلف حفاظتی انجام شود. هوا منبع منحصربه‌فرد اکسیژن می‌باشد که برای سیستم تنفسی بشر موردنیاز هست. آلودگی‌های سمی هم به صورت عمدی و هم به‌صورت تصادفی ممکن است ایجاد گردد. بسته به میزان انتشار ممکن است زندگی را مختل کند. از جنگ جهانی اول مواد شیمیایی و میکروبی با ویژگی سمی به‌عنوان عوامل جنگی شناخته می‌شوند (۳).

عوامل شیمیایی سمی به دو کلاس پایدار و ناپایدار تقسیم می‌شوند. در کلاس ناپایدار عوامل خون و عوامل خفه‌کننده که دارای نقطه جوش پایین و فشار بخار بالا هستند قرار می‌گیرند و عوامل اعصاب، تاول‌زا و آرسنیک‌ها که نقطه جوش بالا و فراریت پایین دارند در کلاس پایدار قرار می‌گیرند. تنها راه سلامت ماندن در محیط آلوده عوامل شیمیایی و میکروبی جنگی حفاظت مناسب از سیستم تنفسی و بدن می‌باشد (۴). موضوع حفاظت گسترده است و در یک نگاه به دو طبقه حفاظت تکنیکی و حفاظت تاکتیکی تقسیم می‌شود. حفاظت تکنیکی به منظرهای مختلف مواد، تجهیزات و شیوه‌های به‌کارگیری آن‌ها برای حفاظت انفرادی و یا گروهی توجه دارد، در صورتی که حفاظت تاکتیکی به حرکت و عملیات نظامی وابسته است که بتواند به سربازان کمک کند تا کمترین آسیب را متحمل گردند.

به‌هرحال میزان حفاظت به‌طور عمده به ویژگی‌های عوامل شیمیایی و مدت در معرض بودن بستگی دارد. تنفس اولین نیاز هر فرد است و در نتیجه حفاظت تنفسی بسیار مهم می‌باشد. ماسک و فیلتر مناسب حفاظت از چشم، صورت و هوای پاک قابل تنفس را مهیا می‌سازد. بستر کربنی فیلتر هیبریدی گاز و آئروسول حاوی کربن فعال دارای نمک‌های معدنی و ذرات کاتالیزوری و فیلتر مکانیکی، سدکننده ذرات ریز است که می‌توانند هوای پاک مورد استفاده دستگاه تنفسی را برای مدت‌زمان محدود تأمین کند (۵). تأمین هوای پاک توسط جاذب‌ها با سطح ویژه بالا و غشاهای مکانیکی مانند نمد و هپا انجام می‌شود. تصفیه هوا با فرایند فیزیکی و شیمیایی، شامل جذب فیزیکی و شیمیایی، جداسازی، آئروسول‌های آلوده و ذرات به‌صورت یکپارچه انجام می‌شود (۶-۷). هرچند کربن فعال دارای سطح جذب بالا است اما در مقابل عوامل شیمیایی ناپایدار مانند H_2CO , Cl_2 , ClCN , HCN ضعف دارد. علاوه بر این انهدام آن‌ها بعد از استفاده مشکلات زیادی به وجود می‌آورد (۸-۹).

عامل دیگری که در مدت‌زمان کارایی کربن آغشته شده مؤثر است نوع روش‌های به‌کارگیری برای آغشته کردن کربن فعال می‌باشد. اگر نمک‌های معدنی و کاتالیزورها به‌طور یکنواخت روی سطح قرار نگیرند این توزیع ناهمگن موجب مهار حفره‌های

کربن شده و سطح ویژه آن را کاهش می‌دهد. در سال ۱۹۲۸ میلادی آقای وتزل (۱۰) روش پایدار و سخت را برای بارور کردن کربن فعال بنام کربن Whetlerite تهیه کرد. با افزایش نمک مس به کربن فعال اثبات کرد که عوامل ناپایدار H_2CO , ClCN , Cl_2CO و AsH_3 را به نحو چشم‌گیری کاهش می‌دهد. با کاهش سیانوژن کلرید مقدار دی‌اکسید کربن روی سطح کربن فعال افزایش می‌یافت (۱۱).

تاکنون کربن فعال با افزودنی‌های زیادی مانند مس، روی، نقره، کبالت، کروم، منگنز، وانادیم، مولیبدن و از این قبیل عناصر، شامل گروه ۶-۱۲ واسطه تهیه شده است. با اصلاحات انجام‌شده مشخص گردید که کربن فعال به نام ASC-pyridin بانمک‌های Cu (II) , Cr(VI) , Ag (I) و pyridine و به نام ASZMT-TEDA با Cu (II) , Ag (I) , Zn (II) , Mo (VI) و TEDA می‌تواند خنثی‌سازی عوامل شیمیایی سمی ناپایدار را بهبود دهد.

روش کار

کربن فعال به نام ASC-pyridin حاوی: Cu (II) , Cr(VI) , pyridin , Ag (I) و به نام ASZMT-TEDA شامل: Cu (II) , Cr(VI) , Ag (I) , Zn (II) , Mo (VI) و تجاری. عوامل خون مانند H_2CO , Cl_2CO , ClCN , HCN و AsH_3 و عوامل خفه‌کننده شامل Cl_2CO و Cl_3COCICO از مراکز مورد تأیید سازمان‌های ذی ربط بین‌المللی.

در این تحقیق واکنش‌های سم‌زدایی عوامل شیمیایی سمی بر روی دو نوع کربن فعال نظامی به نام ASC-pyridin حاوی Cu (II) , Cr(VI) , Ag (I) و pyridine و ASZMT-TEDA شامل Cu (II) , Ag (I) , Zn (II) , Mo (VI) بررسی می‌شود

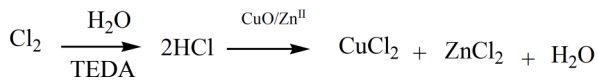
یافته‌ها

عوامل شیمیایی، آغشته‌های کربنی و میزان حفاظت موردنیاز

عوامل شیمیایی کشنده و ناتوان‌کننده دو گروه از عوامل شیمیایی جنگی می‌باشند که عوامل کشنده خود به دودسته پایدار و ناپایدار تقسیم می‌شوند. دسته پایدار شامل عوامل اعصاب و تاول‌زا و دسته ناپایدار شامل عوامل خون و خفه‌کننده‌ها می‌باشد. عوامل پایدار با جذب فیزیکی جداسازی می‌شوند اما افزودنی‌های وجود دارد که آن‌ها را به‌صورت شیمیایی سم‌زدایی می‌کنند (۱۳، ۱۲). عوامل ناپایدار به علت ساختار و خواص فیزیکی و شیمیایی با استفاده از روش حذف شیمیایی از هوای آلوده جداسازی می‌شوند. عوامل خون مانند BrCN , ClCN , HCN و AsH_3 و عوامل خفه‌کننده شامل Cl_2CO , Cl_2 و Cl_3COCICO هستند که جداسازی آن‌ها با یک چالش عمده

گاز کلر (Cl₂)

گاز کلر در مجاورت رطوبت و باز تری اتیلن دی آمین به اسید کلریدریک و با حضور نانو ذرات مس و روی مطابق شمای ۵ به نمک‌های مربوطه تبدیل می‌شود.



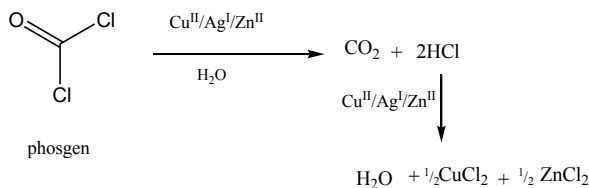
شکل ۵: مراحل واکنش گاز کلر روی کربن فعال آغشته شده

- واکنش های سم زدایی عوامل شیمیایی خفه کننده

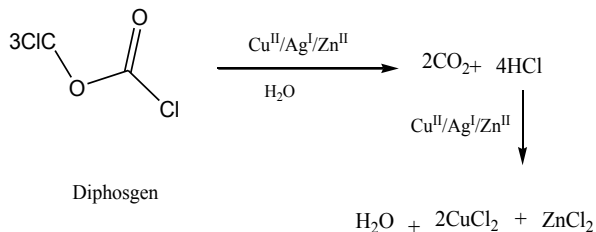
روی کربن فعال

فسژن و دی فسژن

عوامل سمی خفه کننده مانند فسژن و دی فسژن نیز با رطوبت روی کربن آبکافت می‌شود و تولید دی اکسید کربن و هیدروکلریک اسید می‌کند. سپس هیدروکلریک اسید با مس و روی واکنش داده و کلرید مس و روی حاصل می‌شود (شکل‌های ۶ و ۷).



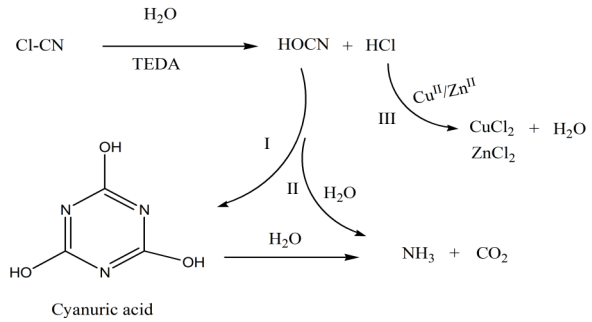
شکل ۶: مسیر واکنش فسژن روی کربن فعال آغشته شده



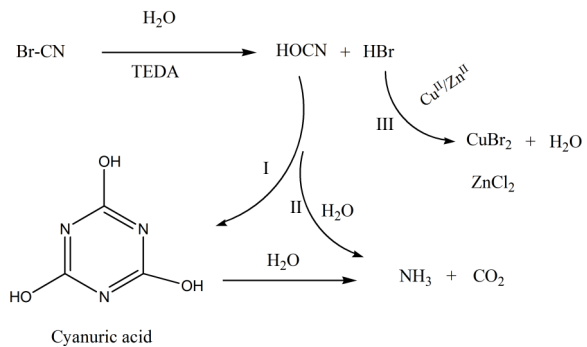
شکل ۷: مسیر واکنش دی فسژن روی کربن فعال آغشته شده

بحث و نتیجه گیری

کربن فعال گرانبولی می‌تواند مقدار ناچیزی از عوامل شیمیایی جنگی ناپایدار (فشار بخار بالای ۱۰ mmHg) در دمای به کار گیری فیلتر مانند سیانوژن کلرید، هیدروژن سیانید، سیانوژن برومید، آرسین، فسژن و دی فسژن را به صورت فیزیکی جداسازی نماید. حضور نمک‌ها و نانو ذرات عناصر واسطه روی کربن فعال می‌تواند مقدار قابل توجهی از این عوامل را به صورت شیمیایی خنثی سازی و به مولکول‌های غیر سمی یا کمتر سمی تبدیل کند. کربن فعال نظامی بنام ASC-pyridin با آغشته های pyridine تأثیر خوبی را برای Cu (II), Cr(VI), Ag (I)

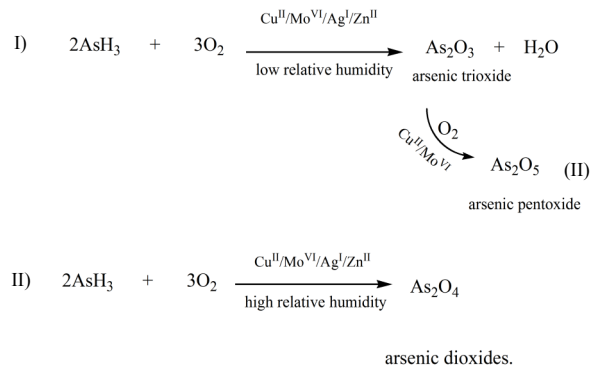


شکل ۲: مراحل واکنش ClCN با تری اتیلن دی آمین، روی (+۲) و مس (+۲) روی سطح کربن فعال آغشته



شکل ۳: با تری اتیلن دی آمین، مراحل واکنش روی (+۲) و مس (+۲) روی سطح کربن فعال آغشته

HO-CN در حضور رطوبت زغال به سیانوریک اسید و سپس به آمونیاک و دی اکسید کربن تجزیه می‌شود مسیر I. در صورتی که رطوبت در حد کافی باشد مستقیماً به آمونیاک و دی اکسید کربن تبدیل می‌گردد (مسیر II). هیدروژن کلرید و هیدروژن برومید در حضور یون های مس و روی تولید نمک های مربوطه (ZnCl₂/CuCl₂/ ZnBr₂/CuBr₂) را می‌کنند (مسیر III) (۱۸). آرسین (AsH₃) عامل شیمیایی آرسین (AsH₃) هم در مجاورت Cu^{II}, Ag^I, Mo^{VI} با Zn^{II} یک فرایند کاتالیزوری در مجاورت رطوبت کم تولید محصولات آرسنیک تری اکسید As₂O₃ واکنش I و آرسنیک پنتااکسید (As₂O₅) واکنش I مسیر II و با رطوبت بیشتر آرسنیک دی اکسید تولید می‌کند (واکنش II شکل ۴).



شکل ۴: مراحل واکنش آرسین روی کربن فعال آغشته شده I رطوبت کمتر II رطوبت بیشتر

تجزیه شیمیایی مولکول‌های سمی ناپایدار از خود نشان داد. به علت ویژگی سرطان‌زایی و ماندگاری کم انبارداری کربن ASC، نمک‌های Zn (II), Mo (VI) جایگزین Cr(VI) گردید و کربن فعال نظامی ASZMT- TEDA با ترکیباتی از Cu

تجزیه شیمیایی مولکول‌های سمی ناپایدار از خود نشان داد. به علت ویژگی سرطان‌زایی و ماندگاری کم انبارداری کربن ASC، نمک‌های Zn (II), Mo (VI) جایگزین Cr(VI) گردید و کربن فعال نظامی ASZMT- TEDA با ترکیباتی از Cu

References

- 1-Talmage, S. S. Watson, A. P. Hauschild, V. Munro, N. B. King J. Chemical Warfare Agent Degradation and Decontamination Curr. Org. Chem. 2007; 11(3): pp. 285-98
- 2-Leonard A. Reucroft, P.J. Freeman G. B. gas adsorption by activated and impregnated carbons". US Army Armament Research and Development Command Chemical Systems Laboratory Jonas Chemical Laboratory, Edgewood Arsenal, Aberdeen Proving Ground, Maryland 1977;21010
- 3-Waite, A.H. The chemical weapon, its use, and protection against it, edited by Sloan Dull & J.J. Peace. Little & Ives Company, New York, USA.
- 4-Noyes, W.A. Jr. Military problems with aerosols and non-persistent gases. Summary Technical report of the National Defence Research Committee (NDRC), Division 10. Washington NRDC. 1946;1(1), 40-168.
- 5-Smiesek, M. & Cerny, S. Active carbon, manufacture, properties and applications. Elsevier Publishing Co, New York, 1970.
- 6-Hart, John A. Collyer, John C. Chemical resistant article. US Patent 1980;4,218,779. August 26.
- 7-Stockum; Glenn Francis. Medical glove and method. US Patent 1978;4,070,713. January 31.
- 8-Ehrburger, P. Dentzer, J. Lahaye, J. Dziedzic. P. & Fangeat, R. Thermal behaviour of chromium dioxide deposited on carbons. Carbon. 1990;28(1): 113-18.
- 9-Prasad, G.K. Studies on adsorption of toxic chemicals on carbons. Doctoral Thesis, 2003.
- 10-Wilson, R.E. & Whetzle, J.C. Impregnated carbon for use as gas adsorbent. Chemical Abstracts. 1925; 19,564.

- 11-Barnir Z. Aharoni C. Adsorption of cyanogen chloride on impregnated active carbon. Carbon, 1975.13 (5) :363-6
- 12-Sharma A. Saxena A. Singh B. Sharma M. In-situ degradation of sulphur mustard and its simulants on the surface of impregnated carbon systems. J. Hazad. Mat. 2006;133 (1-3): 106-112
- 13-Gall R. D. Hill C. L. Walker J. E. Carbon Powder and Fiber-Supported Polyoxometalate Catalytic Materials. Preparation, Characterization, and Catalytic Oxidation of Dialkyl Sulphides as Mustard (HD) Analogues. Chem. Mater. 1996;8 (10), :2523-27
- 14-Szmigielski R. Zietek S. , Swiatkowski A. Palijczuk D. Kielczewski M. Non-carcinogenic carbon sorbents for respiratory protection. J. Hazad. Mat., Volume 2009;163 (2-3) : 471-4
- 15-Morrison R, Overview W, of current collective protection filtration technology, Guild Associates Inc, Baltimore, Maryland. <http://www.parker.com>.
- 16-Beer, Singh; Madhusudanan, S. Prasad, G.K. A new method of preparation of Cu, Cr and Ag impregnated carbon. In Proceedings of National Symposium on Carbon, NPL, Delhi, 1999;28 November.
- 17-G.K. Prasad, B. Singh, R. Vijayaraghavan. Respiratory Protection Against Chemical and Biological Warfare Agents. Defence Science Journal. 2008;58 (5), : 686-97
- 18-Doughty, David T. Chromium-free impregnated activated carbon for adsorption of toxic gases and/or vapours. US Patent 1991; 5,063,196,

Mechanism of Unstable Chemical Pollutants Removal with Nanocomposite Materials on Activated Carbon of Respiratory Filter

KhoshrouMR (Ph.Ds), Hosseini-Monfared H (Ph.D)

Abstract

Introduction: The threat of chemical and biological agents both in military and in civilian is inevitable. The respiratory protection method for civilian and military people is very important when they expose to such agents.

Methods: This two military activated carbon called ASC-pyridin containing Cu (II), Cr (VI), Ag (I), pyridine and ASZMT-TEDA contains Cu (II), Ag (I), Zn (II), Mo (VI) and TEDA are studied to neutralize the unstable toxic chemical agents.

Results: Unstable chemical agents such as cyanogen chloride, hydrogen cyanide, cyanogen bromide, arsine, chlorine, phosgene and diphosgene (because of high vapor pressure and low physical adsorption on activated carbon of breathing filter) are considered a potential threat. Added transition metals salts and amines to activated carbon, could improve neutralization of unstable agents.

Conclusion: There are two kinds of military activated carbon for neutralized of unstable toxic chemical agents. ASC-pyridin military activated carbon, due to the Cr (VI) has carcinogenic properties. Then its uses has been limited and ASZMT-TEDA carbon is used widely in respiratory filters. In this type Zn (II), Mo (VI) replaced by Cr (VI) that solved the mentioned problems without reducing efficiency

Keywords: Decontamination, Simulant agents, photocatalysts nanocomposite, toxicchemical agents

Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran. Email: m.khoshroo@znu.ac.ir