

УДК 542.924:544.47:546.712

## КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА НА ОСНОВЕ ХЛОРИДОВ 3d-МЕТАЛЛОВ И ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

*Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А.*

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
E-mail: truba@onu.edu.ua*

Получены катализаторы состава  $MCl_2/\bar{S}$  ( $M = Cu, Co, Mn$ ;  $\bar{S}$  – трепел, базальтовый туф, клиноптилолит), которые охарактеризованы методом РФА и тестированы в реакции низкотемпературного разложения озона при его содержании в воздухе 100 и 1 мг/м<sup>3</sup>. Для двух концентраций озона установлена одинаковая закономерность влияния природы носителя на активность катализаторов  $MCl_2/\bar{S}$  ( $C_{MCl_2} = (1,2-2,4) \cdot 10^{-4}$  моль/г): П-Тр(К) > П-БТ(1)\* > П-Кл.

**Ключевые слова:** природные носители, фазовый состав, низкотемпературное разложение озона, кинетика.

### ВВЕДЕНИЕ

Применение озона в ряде технологических процессов (обработка питьевой и сточных вод, очистка воздуха от летучих органических соединений, стерилизация и консервирование продуктов) обуславливает проблему так называемого остаточного озона, содержание которого в отходящих газах может быть значительно. Кроме того, известны технологические процессы, например в сварочном производстве, в ходе которых под действием УФ-излучения озон выделяется в атмосферу [1]. Озон относится к веществам первого класса опасности и является чрезвычайно токсичным – предельно допустимая концентрация для рабочей зоны составляет 0,1 мг/м<sup>3</sup>, а среднесуточная для населенных пунктов – 0,03 мг/м<sup>3</sup> [2]. В этой связи актуальным является вопрос разработки эффективных и доступных по цене катализаторов, разлагающих озон при температуре окружающей среды, а также пригодных для снаряжения индивидуальных и коллективных средств защиты органов дыхания.

Низкотемпературные катализаторы разложения озона в своем составе содержат d-металлы в виде катионов, металлокомплексов, оксидных и восстановленных форм, а также носители ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , АУ, УВМ – углеродные волокнистые материалы), природа которых оказывает существенное влияние на активность катализатора [3]. Как правило, указанные носители получают по сложной технологии, поэтому они являются дорогостоящими и мало доступными. В настоящее время усилия разработчиков катализаторов разложения озона направлены на поиск дешевых отечественных природных материалов, среди

которых клиноптилолит занимает ведущее место [4–11]. В цитируемых работах, кроме наших, нет данных о кинетике разложения озона, кинетических и стехиометрических параметрах реакции, которые существенно зависят от соотношения концентраций озона и активной формы катализатора. Так модифицированный ионами Cu(II), Mn(II) и Zn(II) клиноптилолит (Болгария) тестирован в реакции разложения озона при  $C_{O_3}^H = 23000$  ppm (49286 мг/м<sup>3</sup>); наиболее активным был катализатор, содержащий Mn(II), однако в течение 20 мин степень разложения озона снизилась с 30 до 18% [11]. Катализатор Ag/Кл [10] при  $C_{O_3}^H = 4390$  ppm (9407 мг/м<sup>3</sup>) в течение 120 час. стабильно обеспечивал очистку воздуха от озона до 85%, при этом остаточное содержание озона – высокое. Следует отметить, что авторы [10, 11] не использовали истинно природный клиноптилолит, а получали его лабораторным способом из бентонита.

Кроме газофазных реакций разложения озона сообщается о применении природного брусита (94,7% Mg(OH)<sub>2</sub>) в реакции каталитического озонирования фенола в воде [12].

Таким образом, можно заключить, что данные о применении природных материалов в разработке катализаторов разложения озона очень ограничены. Более того, нами показано [13], что выбор природных материалов в качестве носителей металлокомплексных катализаторов является довольно сложной задачей, так как они характеризуются переменным химическим и фазовым составом а, следовательно, изменяющимися физико-химическими свойствами.

Цель настоящей работы – сопоставить каталитическую активность природных материалов, модифицированных хлоридами Cu(II), Mn(II) и Co(II), в реакции разложения озона при его концентрации в газовой смеси 100 и 1 мг/м<sup>3</sup>.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве природных носителей использовали клиноптилолит, базальтовый туф и трепел соответствующих месторождений Украины. Носители отличаются химическим и минералогическим составом, протолитическими свойствами поверхностных центров ( $pH_s$ ), а также удельной поверхностью, определенной по тепловой десорбции аргона (табл. 1).

Носитель фракционного состава 0,5-1,0 мм ( $d_3 = 0,75$  мм) предварительно промывали дистиллированной водой для удаления пыли, сушили при температуре 110 °С до постоянной массы. Образцы  $MCl_2/\bar{S}$  (M = Cu, Co, Mn;  $\bar{S}$  – носители П-Кл, П-БТ(1)\*, П-Тр(К)) получали методом импрегнирования по влагоемкости с последующими стадиями «созревания» в течение 20 часов в закрытых чашках Петри и сушки до постоянной массы в воздушной среде при 110 °С.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении ( $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ )), с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Образцы после растирания в ступке помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом  $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$  для регистрации

дифрактограмм. Дифрактограммы измерены в интервале углов  $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$  с шагом  $0,03^\circ$  и временем накопления 60 секунд в каждой точке.

Таблица 1

Характеристика природных сорбентов

Образец	Месторождение	Химический состав, мас. %			pH <sub>s</sub> [14]	S <sub>уд</sub> , М <sup>2</sup> /Г [13]
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Клиноптило лит П-Кл	Сокирницкое (Закарпатская обл.) ТУ У 14.5-00292540.001-2001	71,5	13,1	0,9	6,45	14
Базальтовый туф П-БТ(1)*	Полицкое (Ровенская обл.) Н* = 20-30 м	63,6	19,6	10,5	7,65	18
Трепел П-Тр(К)	Коноплянское (Кировоградская обл.) ТУ У 14.2-00374485-004:2005	82,1	6,8	4,5	9,80	36

Н\* - глубина залегания.

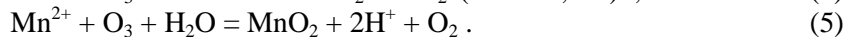
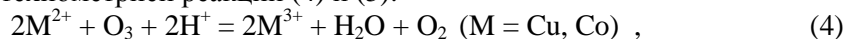
Кинетику разложения озона образцами  $MCl_2/\bar{S}$  изучали в проточной по газу термостатированной (20 °С) установке при условиях (размеры реактора, линейная скорость озono-воздушной смеси (ОВС)  $u = 3,2$  см/с, фракционный состав образцов), когда влиянием макрокинетических факторов на скорость реакции можно пренебречь. ОВС с заданной концентрацией озона получали в озонаторе ИГ-1Ш действием тихого электрического разряда на кислород воздуха. Начальную ( $C_{O_3}^H$ ) и конечную ( $C_{O_3}^K$ ) концентрации озона в диапазоне от 1 до 1000 мг/м<sup>3</sup> анализировали с помощью оптического газоанализатора (модель «Циклон-Реверс») с пределом обнаружения 1 мг/м<sup>3</sup>. Измерение концентрации озона в области от 0,05 до 1 мг/м<sup>3</sup> осуществляли с помощью прибора «652 ЭХ04» с пределом обнаружения 0,025 мг/м<sup>3</sup>.

Скорость реакции (W), константу скорости первого порядка по озону на начальном этапе ( $k_1$ ) и константу скорости первого порядка ( $k_{1/2}$ ) на время полупревращения озона ( $\tau_{1/2}$ ) рассчитывали по формулам (1)-(3):

$$W = \frac{\omega(C_{O_3}^H - C_{O_3}^K)}{m}, \text{ моль}/(\text{г}\cdot\text{с}) \quad (1); \quad k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{O_3}^H}{C_{O_3}^K}, \text{ с}^{-1} \quad (2); \quad k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ с}^{-1} \quad (3)$$

где  $\omega = 1,66 \cdot 10^{-2}$  – объемный расход ОВС, л/с;  $C_{O_3}^H$ ,  $C_{O_3}^K$  – начальная и конечная концентрации озона моль/л; m – масса образца, г. В том случае, когда на начальном этапе реакции  $C_{O_3}^K = 0$ , константу скорости  $k_1$  рассчитать невозможно.

Опытное количество озона, вступившего в реакцию ( $Q_{\text{оп}}$ , моль  $O_3$ ), находили по площади соответствующих озонограмм, построенных в координатах ( $C_{O_3}^H - C_{O_3}^K$ ) –  $\tau$ . Теоретическое количество озона ( $Q_T$ ), вступившего в реакцию, рассчитывали в соответствии со стехиометрией реакций (4) и (5):



Число каталитических циклов разложения озона определяли из отношения

$$n = Q_{\text{оп}}/Q_T. \quad (6)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы порошковых образцов П-Кл (а), П-БТ(1)\* (б) и П-Тр(К) (в), из которых следует, что все образцы являются кристаллическими. Клиноптилолит идентифицирован по следующим наиболее интенсивным линиям  $2\theta = 9,84^\circ, 22,46^\circ, 22,80^\circ, \text{ and } 30,07^\circ$  [15]. Кроме того, в образце обнаруживается фаза  $\alpha$ -кварца, соответствующая интенсивным пикам при  $2\theta = 20,85^\circ, 26,61^\circ$ . В качестве примеси присутствует морденит: слабые линии при  $2\theta = 9,74^\circ, 22,28^\circ, 25,65^\circ$  и  $27,66^\circ$ . Базальтовый туф является полифазовым минералом [16], в котором идентифицированы фазы клиноптилолита  $2\theta = 9,91^\circ, 22,50^\circ, 29,79^\circ$  и  $35,64^\circ$ , морденита  $2\theta = 23,62^\circ, 27,81^\circ$  и монтмориллонита  $2\theta = 20,78^\circ$ ; кроме того присутствуют фазы  $\alpha$ -кварца  $2\theta = 20,82^\circ, 26,79^\circ$  и  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  ( $2\theta = 24,27^\circ, 33,30^\circ, 35,76^\circ$ ). Трепел в своем составе содержит различные модификации оксида кремния:  $\alpha$ -кварц ( $2\theta = 20,81^\circ, 26,61^\circ$ );  $\alpha$ -тридимит ( $2\theta = 20,44^\circ, 22,34^\circ$ ),  $\beta$ -кристаболит ( $2\theta = 21,32^\circ$ ) [17].

### Тестирование образцов $MCl_2/\bar{S}$ ( $M = Cu, Co, Mn$ ) при $C_{O_3}^H = 100 \text{ мг/м}^3$

Для проведения сравнительного анализа активности катализаторов на основе хлорокомплексов  $Cu(II)$ ,  $Co(II)$  и  $Mn(II)$ , нанесенных на природные носители, необходимо было установить активность носителей по отношению к озону. Из рис. 2 видно, что для клиноптилолита и трепела концентрация озона на выходе из реактора быстро нарастает и через 15–20 мин.  $C_{O_3}^K = C_{O_3}^H$ . Базальтовый туф более активен в реакции разложения озона и только через 120 мин  $C_{O_3}^K = C_{O_3}^H$ . Такое отличие реакционной способности природных носителей может быть связано с их физико-химическими свойствами и в первую очередь с химическим составом. Базальтовый туф, по сравнению с другими материалами, содержит больше  $Al_2O_3$  (19,6%) и  $Fe_2O_3$  (10,5%), проявляющих активность в реакции разложения озона. Полученные результаты находятся в согласии с данными авторов [18], установивших, что при  $C_{O_3}^H = 4\text{--}40 \text{ ppb } ((8\text{--}80) \cdot 10^{-3} \text{ мг/м}^3)$  коэффициент разложения озона минеральными аэрозолями на начальном этапе реакции ( $\gamma_{O_3}$ ) уменьшается примерно на порядок в ряду  $\alpha\text{-Fe}_2O_3 > \alpha\text{-Al}_2O_3 > SiO_2 > \text{каолин}$ .

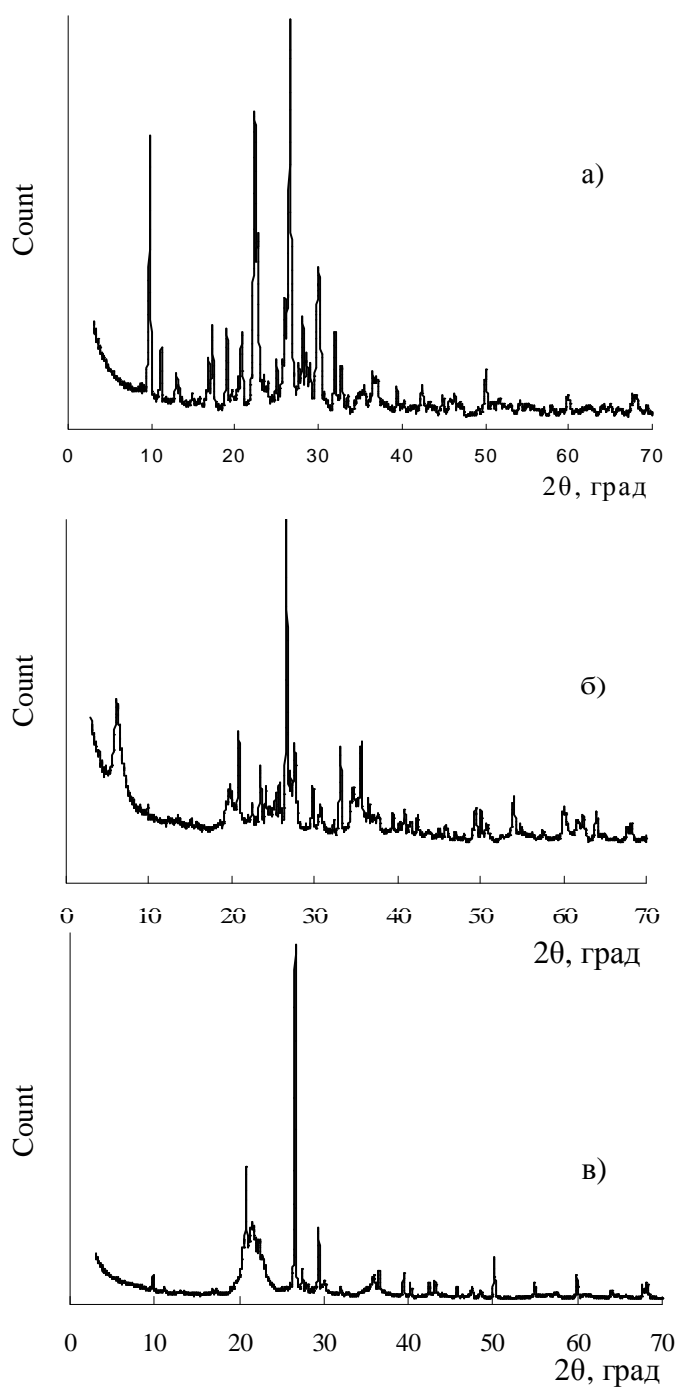


Рис. 1. Дифрактограммы образцов природных сорбентов: а – П-Кл; б – П-БТ(1)\*; в – П-Тр(К).

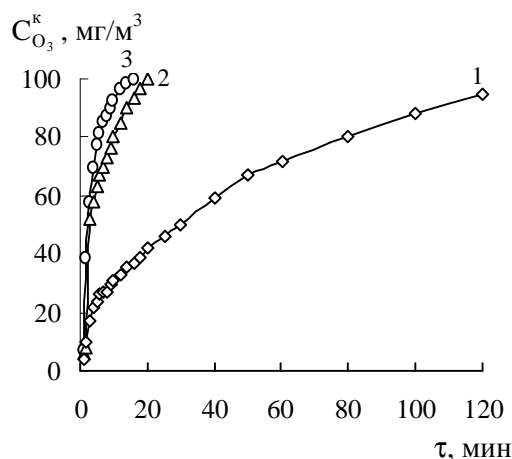


Рис. 2. Кинетика разложения озона природными сорбентами: 1 – П-БТ(1)\*; 2 – П-Кл; 3 – П-Тр(К).

Рассмотрим влияние природы носителя на активность хлорокомплексов  $\text{Cu(II)}$  (рис. 3 а,б),  $\text{Co(II)}$  (рис. 3 в,г) и  $\text{Mn(II)}$  (рис. 3 д,е) при низком ( $1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/г) и высоком ( $1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/г) содержании металла. Из данных рис. 3 видно, что характер кинетических кривых  $C_{\text{O}_3}^k - \tau$  зависит от содержания  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) и природы носителя. Поскольку хлориды меди(II) малоактивны в реакции разложения озона [7], то только в случае П-Тр(К) при  $C_{\text{CuCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/г (рис. 3 б) наблюдается режим, близкий к стационарному, в котором степень разложения озона порядка 20%. В случае П-Кл и П-БТ(1)\* хлорид  $\text{Cu(II)}$  блокирует поверхность носителей и наблюдается даже понижение активности относительно исходных носителей.

Кинетика реакции резко меняется в случае образцов  $\text{CoCl}_2/\bar{\text{S}}$  (рис. 3 в, г) и  $\text{MnCl}_2/\bar{\text{S}}$  (рис. 3 д, е). При  $C_{\text{Co(II)}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/г для образцов, закрепленных на природном клиноптилолите, конечная концентрация озона на выходе резко нарастает на протяжении 100 мин., тогда как на П-БТ(1)\* и П-Тр(К) продолжительность опыта увеличивается и появляются стационарные участки. При увеличении концентрации кобальта(II) ( $C_{\text{Co(II)}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/г) (рис. 3 г) для образца  $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$  в начале реакции концентрация озона на выходе из реактора стремительно нарастает, после чего устанавливается четко выраженный стационарный режим при  $C_{\text{O}_3}^k = 21 \text{ мг/м}^3$ . Для образцов катализатора с применением П-Тр(К) и П-БТ(1)\* конечная концентрация озона плавно нарастает на протяжении 600 мин. Необходимо обратить внимание на то, что через 10 час. пропускания ОВС степень превращения озона составляет 88% (П-Тр(К)), 78% (П-БТ(1)\* и 68% (П-Кл). Хлорид марганца(II), как и хлорид кобальта(II), проявляет достаточно высокую активность на всех носителях (рис. 3 д, е).

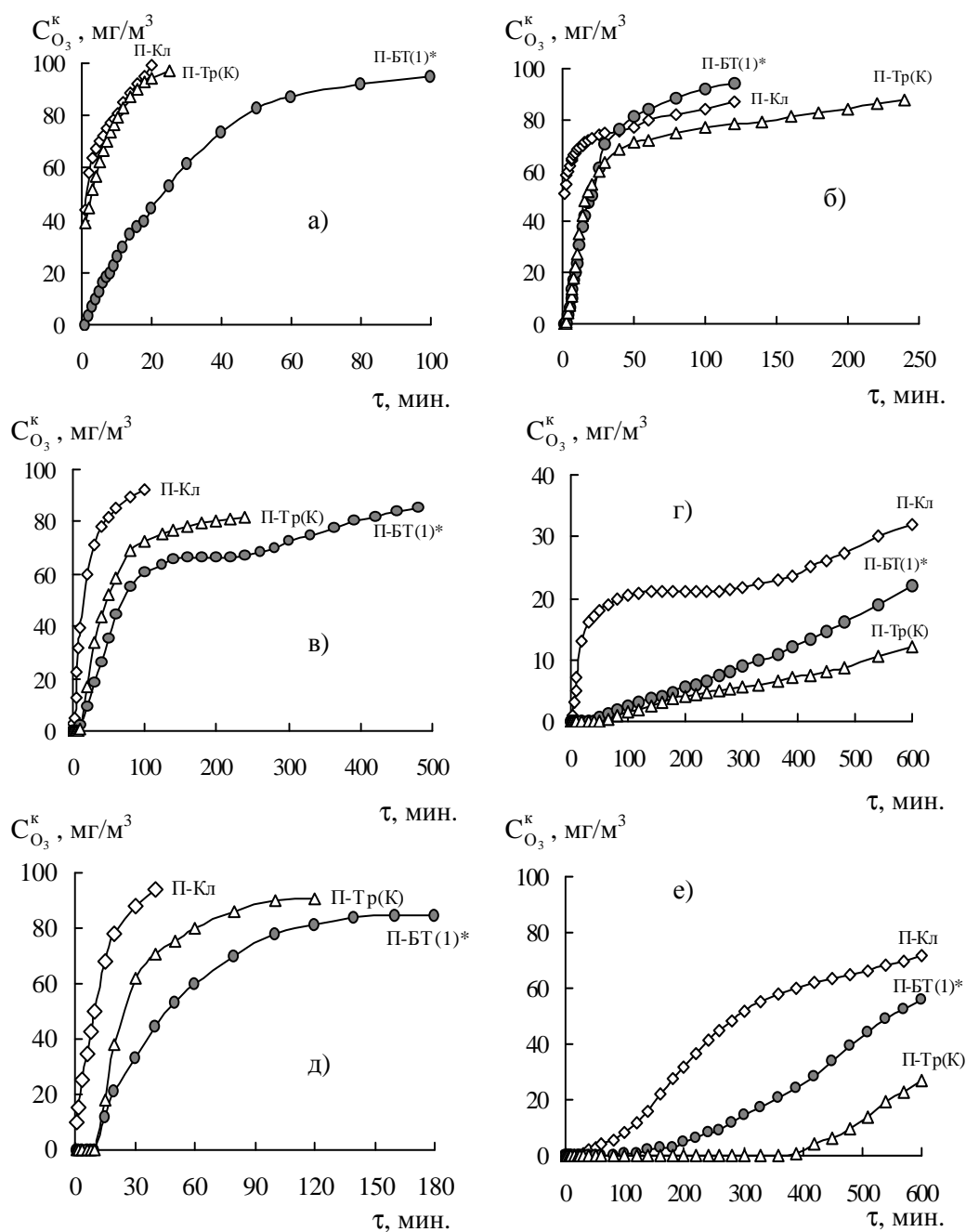


Рис. 3. Изменение конечной концентрации озона во времени при разложении его катализаторами  $CuCl_2/\bar{S}$  (а, б);  $CoCl_2/\bar{S}$  (в, г);  $MnCl_2/\bar{S}$  (д, е) при  $C_{MCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/г (а, в, д) и  $C_{MCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/г (б, г, е) ( $C_{O_3}^H = 100 mg/m^3$ ).

При низком содержании хлорида марганца ( $C_{Mn(II)} = 1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/г) в катализаторах с применением П-Тр(К) и П-БТ(1)\* на кинетической кривой появляется участок продолжительностью  $\sim 15$  мин., на котором  $C_{O_3}^k = 0$ . Далее наблюдается плавное нарастание концентрации озона с выходом на режим, близкий к стационарному. Для образца на основе П-Кл наблюдается резкое нарастание  $C_{O_3}^k$ . При  $C_{Mn(II)} = 1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/г для всех носителей на кинетической кривой существенно увеличивается протяженность участка, на котором  $C_{O_3}^k = 0$ . Далее происходит более резкое, чем в случае образцов  $CoCl_2/\bar{S}$  (рис. 3 в, г), нарастание конечной концентрации озона и через 10 часов (на момент окончания эксперимента) степень превращения озона составляет 63% (П-Тр(К)), 44 % (П-БТ(1)\*) и 28% (П-Кл).

В табл. 2 обобщены кинетические ( $W$ ,  $k_1$ ,  $k_{1/2}$ ,  $\tau_{1/2}$ ) и стехиометрические ( $Q_{оп}$ ,  $n$ ) параметры реакции, а также представлены данные о степени превращения озона на момент окончания опыта ( $\eta$ , %). Обращает внимание тот факт, что значения констант  $k_1$  и  $k_{1/2}$ , где возможно их определить, не совпадают, что свидетельствует о радикально-цепном механизме разложения озона. Во многих случаях не только нельзя сопоставить эти две константы скорости, но и определить  $k_{1/2}$ , так как на момент прекращения опыта (через 600 мин), не было достигнуто 50% разложения озона. Таким образом, чем активнее катализатор, тем больше время достижения полупревращения озона.

Из представленных данных (рис. 3 и табл. 2) следует, что в зависимости от природы носителя ряды активности катализаторов  $MCl_2/\bar{S}$  определяются содержанием в них  $MCl_2$ . Так при  $C_{MCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/г ( $M = Cu, Co, Mn$ ) активность катализаторов убывает ряду носителей П-БТ(1)\* > П-Тр(К) > П-Кл, а при  $C_{MCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/г ряд активности выглядит так П-Тр(К) > П-БТ(1)\* > П-Кл. Изменение местоположения базальтового туфа в рядах активности объясняется тем, что носитель П-БТ(1)\* непосредственно вносит существенный вклад в реакцию разложения озона (рис. 2) и поэтому при  $C_{MCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/г его вклад является ощутимым. При высоком содержании  $MCl_2$  определяющим является вклад в реакцию иона металла.



Таблица 2  
Влияние природы носителя на кинетические и стехиометрические параметры  
реакции разложения озона образцами  $MCl_2/\bar{S}$   
( $M = Cu, Co, Mn$ ;  $\bar{S}$  – П-Кл, П-БТ(1)\*, П-Тр(К)) ( $C_{O_3}^H = 100 \text{ мг/м}^3$ )

Носитель	$W_n \cdot 10^{10}$ , моль/г·с	$k_1 \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ , с	$k_{1/2} \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$*Q_{оп} \cdot 10^5$ , моль $O_3$	*n	$\eta$ , %
$C_{(Cu(II))} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г							
П-Кл	19,6	1,4	90	7,7	0,61	1,0	1
П-Тр(К)	21,4	1,7	150	4,6	0,80	1,0	3
П-БТ(1)*	33,9	4,2	1260	0,5	4,69	8,0	5
$C_{(Cu(II))} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г							
П-Кл	32,9	2,4	480	1,4	3,58	0,1	13
П-Тр(К)	35,0	6,9	1020	0,7	11,7	0,2	16
П-БТ(1)*	35,0	3,3	1680	0,4	5,48	0,1	12
$C_{(Co(II))} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г							
П-Кл	33,9	4,7	900	0,8	4,16	7,0	8
П-Тр(К)	35,0	-	1680	0,4	14,0	23,0	16
П-БТ(1)*	35,0	-	4800	0,1	30,6	51,0	15
$C_{(Co(II))} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г							
П-Кл	35,0	6,0	--	--	91,2	1,5	68
П-БТ(1)*	35,0	-	--	--	109,0	2,0	78
П-Тр(К)	35,0	-	--	--	116,0	2,0	88
$C_{(Mn(II))} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г							
П-Кл	31,9	2,8	600	1,2	1,82	1,5	6
П-Тр(К)	35,0	-	630	1,1	2,18	2,0	9
П-БТ(1)*	34,7	-	1920	0,4	8,03	7,0	15
$C_{(Mn(II))} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г							
П-Кл	35,0	-	17400	0,04	68,5	0,6	28
П-БТ(1)*	35,0	-	33300	0,02	96,3	1,0	44
П-Тр(К)	35,0	-	--	--	115,0	1,0	63

Примечание. - На начальном этапе реакции  $C_{O_3}^K = 0$ .

- - Полупревращение озона не достигнуто.

\*  $Q_{оп}$  и n рассчитывали на момент прекращения опыта при разной степени превращения озона.

### Тестирование образцов $MnCl_2/\bar{S}$ ( $M = Co, Mn$ ) при $C_{O_3}^H = 1 \text{ мг/м}^3$

Для оценки перспектив использования катализаторов на основе природных сорбентов для очистки воздуха от микроконцентраций озона в средствах защиты окружающей и внутренней среды человека необходимо исследовать защитные свойства природных сорбентов и катализаторов на их основе.

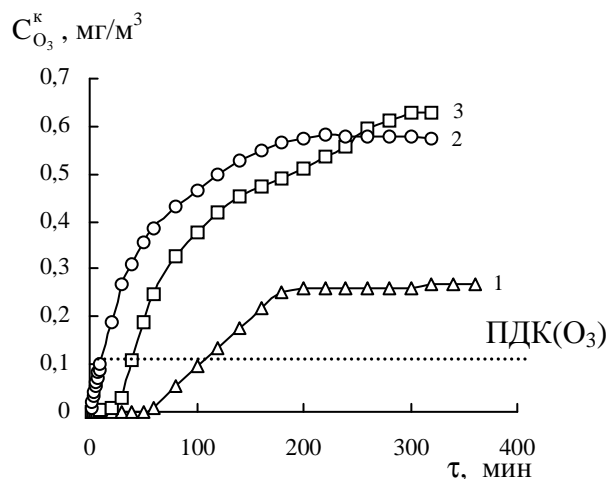


Рис. 4. Изменение конечной концентрации озона  $C_{O_3}^k$  во времени при разложении озона природными сорбентами: 1 – П-БТ(1)\*; 2 – П-Тр(К); 3 – П-Кл ( $C_{O_3}^H = 1 \text{ мг/м}^3$ ;  $m_k=10 \text{ г}$ ).

Из данных рис. 4 следует, что кинетика разложения озона существенно зависит от природы сорбента и через некоторое время реакция осуществляется в режиме близком к стационарному, когда  $C_{O_3}^k$  не изменяется. При этом наибольшая степень превращения озона (77%,  $C_{O_3}^k = 0,23 \text{ мг/м}^3$ ) достигается в присутствии базальтового туфа. Результаты, полученные при разложении озона природными минералами при  $C_{O_3}^H = 100 \text{ мг/м}^3$  (рис. 2) и  $1 \text{ мг/м}^3$  (рис. 4) согласуются между собой.

Защитные свойства сорбентов существенно улучшаются (увеличивается  $\tau_{\text{ПДК}}$ ) при модифицировании их хлоридами  $Co(II)$  и  $Mn(II)$  [19]. В качестве примера на рис. 5 показаны кинетические кривые в координатах  $C_{O_3}^k - \tau$  разложения озона катализаторами  $MnCl_2/\bar{S}$  ( $\bar{S} = \text{П-Тр(К), П-БТ(1)*, П-Кл}$ ). Влияние природы носителя на время защитного действия ( $\tau_{\text{ПДК}}$ ) катализаторов изучено при их массе 2,5 г. Видно, что наибольшее время защитного действия проявил катализатор на основе П-Тр(К) (даже через 30 час ПДК по озону не достигнуто). Для катализаторов  $MnCl_2/\bar{S}$  ( $C_{Mn(II)} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$ ) в реакции разложения микроконцентраций озона

влияние носителя на активность катализатора аналогично, установленному при  $C_{O_3}^H = 100 \text{ мг/м}^3$ : П-Тр(К) > П-БТ(1)\* > П-Кл.

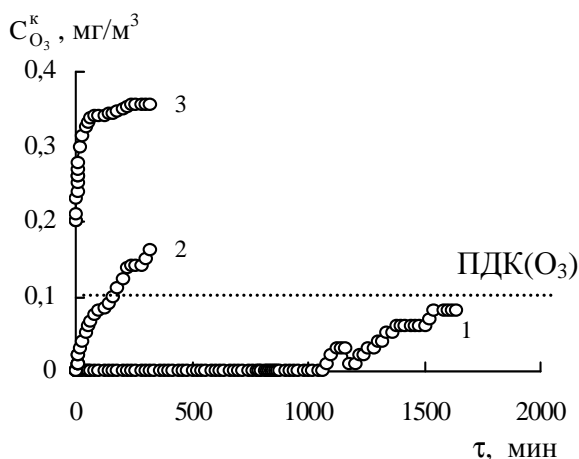


Рис. 5. Кинетика разложения озона образцами  $MnCl_2/\bar{S}$ : 1 – П-Тр(К); 2 – П-БТ(1)\*; 3 – П-Кл ( $C_{MnCl_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ ; моль/г;  $C_{O_3}^H = 1 \text{ мг/м}^3$ ,  $m_k = 2,5 \text{ г}$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Природные сорбенты разного минералогического и химического состава (трепел, базальтовый туф и клиноптилолит) можно использовать для получения нанесенных катализаторов для разложения озона как при высоком ( $100 \text{ мг/м}^3$ ) так и низком ( $1 \text{ мг/м}^3$ ) его содержании в воздухе.
2. Для двух концентраций озона установлена общая закономерность влияния природы носителя на активность катализаторов  $MnCl_2/\bar{S}$  ( $C_{MnCl_2} = (1,2-2,4) \cdot 10^{-4}$  моль/г): П-Тр(К) > П-БТ(1)\* > П-Кл. Полученная закономерность определяется минералогическим составом и физико-химическими свойствами носителей. Трепел, в отличие от П-БТ(1)\* и П-Кл, состоит в основном из различных модификаций кремнезема ( $\alpha$ -кварц,  $\alpha$ -тридимит и  $\beta$ -кристоболит), имеет большую удельную поверхность ( $36 \text{ м}^2/\text{г}$ ), которая характеризуется основными свойствами ( $pH_s = 9,8$ ).
3. Катализатор  $MnCl_2/\text{П-Тр(К)}$  при концентрации озона  $1,0 \text{ мг/м}^3$  обеспечивает очистку воздуха ниже ПДК ( $0,1 \text{ мг/м}^3$ ) в течение более 30 часов, что достаточно для рекомендации применения катализатора в средствах защиты органов дыхания работающего персонала.

### Список литературы

1. Rakitskaya T.L. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials / T.L. Rakitskaya, A.Yu. Bandurko, A.A. Ennan [et al.] // Advances Environ. Research. – 2000. – Vol. 3, No 4. – P.472–487.

2. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / [Под ред. Исаева Л.К.] – СПб.: Кримас, 1998. – 896 с.
3. Ракитская Т.Л. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки / Т.Л. Ракитская, А.Ю. Бандурко, Л.А. Раскола // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т. 6, вип. 7–8. – С. 13–22.
4. Chao C.Y.H. Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination / C.Y.H. Chao, C.W. Kwong, K.S. Hui // J. Hazardous Materials. – 2007. – Vol. 143, No 1–2. – P. 118–127.
5. Kwong C.W. Catalytic ozonation of toluene using zeolite and MCM-41 materials / C.W. Kwong, C.Y.H. Chao, K.S. Hui [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 2008. – Vol. 42. – P. 8504–8509.
6. Wan M. P. Catalytic Combustion of Methane with Ozone Using Pd-Exchanged Zeolite X: Experimental Investigation and Kinetics Model / M. P. Wan, K. S Hui, C. Y. H. Chao [et al.] // Combust. Sci. Tech. – 2010. – Vol. 182, No 10. – P. 1429–1445.
7. Ракитська Т. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на кліноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) / Т. Ракитська, А. Еннан, Л. Раскола [та інш.] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С.135–140.
8. Ракитская Т.Л. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) / Т.Л. Ракитская, Л.А. Раскола, А.С. Труба [ и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 2. – С. 118–123.
9. Ракитская Т.Л. Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клиноптилолит в реакции разложения озона / Т.Л. Ракитская, А.С. Труба, Л.А. Раскола [и др.] // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297–304.
10. Nikolov P. Ozone decomposition on Ag/SiO<sub>2</sub> and Ag/clinoptilolite catalysts at ambient temperature / P. Nikolov, K. Genov, P. Konova [et al.] // J. Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 184, No 1-3. – P. 16–19.
11. Boevski I. Low temperature ozone decomposition on Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> exchanged clinoptilolite / I. Boevski, K. Genov, N. Boevska [et al.] // Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci. – 2011. – Vol. 64, No 1. – P. 33–38.
12. He K. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesite / K. He, Y.M. Dong, Z. Li [et al.] // J. Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 159, No 2–3. – P. 587–592.
13. Перспективи використання природних алюмосилікатів України для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, В.Я. Волкова, А.А. Эннан // Тез. I-а Міжн. наук.-практ. конф. „Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы”. – Одесса, 2009. – С. 190–191.
14. Ракитська Т. Л. Протолітичні властивості природних та модифікованих сорбентів / Т. Л. Ракитська, А.С. Труба, Т.О. Киосе [та ін.] // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, вип. 2(42). – С. 12–17.
15. Treacy M.N.J. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites / M.N.J. Treacy, J.B. Higgins. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 586 с.
16. Ракитская Т.Л. Природные и химически-модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных Cu(II)-Pd(II)-комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом / Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, Л.И. Резник // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 215–222.
17. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Физматгиздат, 1960. – 348 с.
18. Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H. Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts // Atmospheric Environ. – 2003. – Vol. 37, N 23. – P. 3201–3211.
19. Ракитская Т.Л. Разложение микроконцентраций озона природными и модифицированными ионами 3d-металлов сорбентами / Т.Л. Ракитская, Л.А. Раскола, А.С. Труба [и др.] // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, вип. 3 (43). – С. 23–28.

Ракитська Т.Л. Каталізатори низькотемпературного розкладу озону на основі хлоридів 3d-металів і природних сорбентів / Т.Л. Ракитська, А.С. Труба, Л.А. Раскола // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 4. – С. 358-371.

Отримані каталізатори складу  $MCl_2/\bar{S}$  ( $M = Cu, Co, Mn$ ;  $\bar{S}$  – трепел, базальтовий туф, клиноптилоліт), які охарактеризовані методом РФА та тестовані в реакції низькотемпературного розкладу озону при його вмісті у повітрі 100 і 1  $mg/m^3$ . Для цих двох концентрацій озону встановлена однакова закономірність впливу природи носія на активність каталізаторов  $MCl_2/\bar{S}$  ( $C_{MCl_2} = (1,2-2,4) \cdot 10^{-4}$  моль/г): П-Тр(К) > П-БТ(1)\* > П-Кл.

**Ключові слова:** природні носії, фазовий склад, низькотемпературний розклад озону, кінетика.

## CATALYSTS BASED ON CHLORIDES OF 3D METALS AND NATURAL SORBENTS FOR LOW-TEMPERATURE OZONE OXIDATION

*Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A.*

*Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine*

*E-mail: truba@onu.edu.ua*

$MCl_2/\bar{S}$  catalysts ( $M = Cu, Co, \text{ and } Mn$ ;  $\bar{S}$  – tripoli, basalt tuff, and clinoptilolite) obtained by incipient wetness impregnation have been characterized by X-ray phase analysis and testified in the reaction of low-temperature ozone decomposition at the ozone content in air equal to 100 and 1  $mg/m^3$ . As is shown by X-ray phase analysis, the natural samples from Ukrainian deposits are crystalline and do not change their X-ray spectral characteristics after their modification with chlorides of Cu(II), Co(II), and Mn(II). These natural sorbents are polyphase minerals. Clinoptililite, in addition to its main component, contains also  $\alpha$ - $SiO_2$  and impurities of  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  and mordenite; basalt tuff (N-BT(1)\*) consists of clinoptililite, mordenite, montmorillonite, and  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ; tripoli (N-Tr(K)) contains different modifications of silicon dioxide –  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -tridymite, and  $\beta$ -cristobalite. These natural materials directly decompose ozone at its above two concentrations in ozone-air mixture. Their activity in the reaction of ozone decomposition decreases in such a sequence: N-BT(1)\* > N-CLI  $\approx$  N-Tr(K). This fact is explained by a decrease in  $Al_2O_3$  and  $Fe_2O_3$  contents in these materials.

The natural sorbents, namely, tripoli, basalt tuff, and clinoptilolite, in spite of their different mineralogical and chemical compositions, can be used for obtaining supported catalysts for ozone decomposition at both a high (100  $mg/m^3$ ) and a low (1  $mg/m^3$ ) ozone content in air. The following general sequence N-Tr(K) > N-BT(1)\* > N-CLI has been found for the influence of a support nature on the activity of  $MCl_2/\bar{S}$  catalysts ( $C_{MCl_2} = (1.2-2.4) \cdot 10^{-4}$  mole/g). The regularity obtained is determined by mineralogical composition and physicochemical properties of the supports. Tripoli, as opposed to N-BT(1)\* and N-CLI, has not only a different from them composition, but also the large (36  $m/g^2$ ) specific surface and basic properties (pH, 9.8) of its surface.

$MnCl_2/N-Tr(K)$  catalyst asserts the air purification below maximum permissible concentration ( $MPC_{O_3} = 0.1 \text{ } mg/m^3$ ) for more than 30 h at the initial ozone concentration

of 1.0 g/m<sup>3</sup>. Thus, such a behavior is sufficient to recommend this catalyst for its application in a respiratory protection equipment meant for the personnel in a hazardous environment.

**Keywords:** natural supports, phase composition, low-temperature ozone decomposition, kinetics.

### References

1. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials. *Advances Environ. Research*, **3**, 472 (2000).
2. *Kontrol khimicheskikh i biologicheskikh parametrov okruzhayushey sredy*, 896 s. (Krismas, 1998) (in Russian).
3. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Raskola L.A., Katalizatory nizkotemperaturnogo razlozheniya ozona: sostoyanie i perspektivy razrabotki, *Visn. Odesk. nats. un-tu. Khimiya*, **6**, 13 (2002) (in Russian).
4. Chao C.Y.H., Kwong C.W., Hui K.S., Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination. *J. Hazard. Mater.*, **143**, 118 (2007).
5. Kwong C.W., Chao C.Y.H., Hui K.S., Catalytic ozonation of toluene using zeolite and MCM-41 materials. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8504 (2008).
6. Wan M.P., Hui K.S., Chao C.Y.H., Catalytic combustion of methane with ozone using Pd-exchanged zeolite X: Experimental investigation and kinetics model *Combust. Sci. Tech.*, **182**, 1429 (2010).
7. Rakytska T., Ennan A.A., Raskola L.A., Nyzkotemperaturnyy rozklad ozonu zakripleny na klynotylolytiti atsydokompleksamy Cu(II), *Visn. Lviv. un-tu. Ser. khim.*, **51**, 135 (2010) (in Ukrainian)
8. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Truba A.S., Kataliticheskoe razlozhenie ozona zakreplennymi na prirodnom klinoptilolite atsidokompleksami kobalta(II), *Voprosy khimii i khim. tekhnologii*, **2**, 118 (2011) (in Russian).
9. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. et al. Modifitsirovanny khloridom margantsa(II) prirodny klinoptilolit v reaktzii razlozheniya ozona. *Khimiya.fizyka ta tekhnologiya poverkhni*, **4**, 297 (2013) (in Russian).
10. Nikolov P., Genov K., Konova P., Ozone decomposition on Ag/SiO<sub>2</sub> and Ag/clinoptilolite catalysts at ambient temperature, *J. Hazard. Mater.*, **184**, 16 (2010).
11. Boevski I., Genov K., Boevska N., Low temperature ozone decomposition on Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> exchanged clinoptilolite, *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.*, **64**, 33 (2011).
12. He K., Y.M., Li Z., Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesite, *J. Hazard. Mater.*, **159**, 587 (2008).
13. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ya., Ennan A.A., Perspektivy ispolzovaniya prirodnykh alyumosilikatov Ukrainy dlya razrabotki novykh metallokompleksnykh katalizatorov ochistki vozdukhа ot gazoobraznykh toksichnykh veshchestv, *Sovremennye energo- i resursoberegayushchie tekhnologii. Problemy i perspektivy: I Mezhdunar. nauchn.-prakt. konf.* (Odessa, 2009). s. 190 (in Russian).
14. Rakytska T.L., Truba A.S., Kiose T.O., Protolychni vlastyvoli pryrodnykh ta modyfikovanykh sorbentiv, *Visn. Odesk. nats. un-tu. Khimiya*, **17**, 12 (2012) (in Ukrainian).
15. Treacy M.N.J., Higgins J.B., *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 586 p. (Elsevier, 2001).
16. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Reznik L.I., Prirodnye i khimicheski modifitsirovanye bazaltovye tufy. Fazovyy sostav i kataliticheskaya aktivnost poverkhnostnykh Cu(II)-Pd(II)-kompleksov v reaktzii okisleniya monooksida ugleroda kislorodom. *Khimiya. fizyka ta tekhnologiya poverkhni*, **3**, 215 (2012) (in Russian).
17. Mirkin L.I., *Spravochnik po rentgenostruktturnomu analizu polikristallov*, 348 s. (Fizmatizdat, 1960) (in Russian).
18. Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H., Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts, *Atmospheric Environ.*, **37**, 3201 (2003).
19. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Truba A.S., Razlozhenie mikrokontsentetsiy ozona prirodnyimi i modifitsirovannymi ionami 3d-metallov sorbentami, *Visn. Odesk. nats. un-tu. Khimiya*, **17**, 23 (2012) (in Russian).

Поступила в редакцию 28.11.2013 г.