

УДК 542.924:541.127:546.26

Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, E-mail: lraskola@gmail.com

РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА НАНЕСЕННЫМИ НА АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ХЛОРИДАМИ Cu(II), Co(II), Mn(II)

Изучены кинетика разложения озона композициями $MCl_2/AУ$ ($M = Cu, Co, Mn$; АУ – КАД-йодный), защитные свойства активированных углей и композиций $MCl_2/AУ$ при разных начальных концентрациях озона. Установлено, что активность композиций $MCl_2/AУ$ зависит не только от природы металла и лиганда, но и от степени заполнения поверхности носителя ионами металлов. Показано, что активность АУ различного происхождения при $C_{O_3}^H = 10-30$ мг/м³ возрастает в ряду СКН-К < АРТ < КАД-йодный < АГ-3 < СКН-2М. Установлено, что активность хлоридных комплексов d-металлов, закрепленных на КАД-йодном АУ, в реакции разложения озона возрастает в ряду $MnCl_2 > CuCl_2 \approx CoCl_2$. Установлено, что защитные свойства катализаторов на основе закрепленных на КАД-йодном АУ хлоридных комплексов марганца от озона превосходят известные зарубежные и отечественные аналоги и такие катализаторы могут быть рекомендованы к применению в средствах защиты окружающей среды и человека от микроконцентраций озона.

Ключевые слова: разложение озона, активированные угли, закрепленные металлокомплексные катализаторы, время защитного действия.

На основании данных [1-6] по кинетике и механизму разложения озона в присутствии $MX_{2-j}/\bar{S}$ -комплексов ($M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$; $\bar{S}$ – носители неорганического происхождения), показаны способы регулирования их активности за счет изменения соотношения $[M^{2+}]/[O_3]$ и введения хлорид-ионов, повышающих число каталитических циклов, отнесенных к иону металла. Оценка возможности использования таких катализаторов для очистки воздуха от микроконцентраций озона в средствах защиты окружающей и внутренней среды человека показала их бесперспективность из-за большого расхода (16,7 кг $MnCl_2/SiO_2$ для снаряжения фильтровентиляционной установки ФВУ-СА-100) и непродолжительного времени защитного действия (~24 часа). Принимая во внимание радикально-цепной механизм разложения озона (участие ОН-радикалов в реакции), улучшения свойств закрепленных металлокомплексных катализаторов разложения озона можно достичь путем подбора носителя, активного по отношению к озону и генерирующего ОН-радикалы. К таким носителям относятся углеродные материалы – активированные угли АУ [7] и углеродные волокнистые материалы (УВМ) [8-12]. Поскольку УВМ являются дорогостоящими материалами, то целесообразно в качестве носителей металлокомплексов исследовать активированные угли.

Цель работы – изучить кинетику разложения озона композициями $MCl_2/AУ$ ($M = Cu, Co, Mn$; АУ – КАД-йодный) и защитные свойства активированных углей и композиций $MCl_2/AУ$ при разных начальных концентрациях озона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали активированные угли марок КАД-йодный, АГ-3, АРТ, СКН-К и СКН-2М [7]. Композиции $\text{MCl}_2/\text{АУ}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$; АУ – КАД-йодный) получали методом импрегнирования по влагоемкости. Образцы сушили при 110°C до постоянной массы.

Кинетику разложения озона изучали на проточной по газу установке в термостатированном при 20°C реакторе с неподвижным слоем катализатора. Озоно-воздушную смесь (ОВС) получали действием тихого электрического разряда на кислород воздуха с помощью генератора озона; начальную ($\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{H}}$) и конечную ($\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{K}}$) концентрации озона определяли с помощью оптического анализатора «Циклон» (диапазон измерения от 1 до $1 \cdot 10^4$ мг/м³) с точностью $\pm 15\%$. Постоянную влажность ОВС (ϕ) поддерживали путем пропускания ее через систему осушки хлоридом кальция, и определяли ее по разности температур сухого и мокрого термометров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика разложения озона композициями $\text{MCl}_2/\text{АУ}$ (КАД-йодный). Наши исследования кинетики разложения озона композициями $\text{MCl}_2/\text{АУ}$ (АУ-КАД-йодный) [1-4] показали что удельная каталитическая активность импрегнированных MX_2/SiO_2 -комплексов зависит не только от природы металла и лиганда, но и от степени заполнения θ поверхности носителя ионами металлов. Хотя с увеличением $\text{C}_{\text{M}^{2+}}$ скорость реакции и количество разложившегося озона возрастают, однако при малых θ удельная каталитическая активность намного выше, чем при $\theta \rightarrow 1$, что может свидетельствовать о формировании менее активных в реакции кластерных островков из ионов M^{2+} . В этой связи необходимо было изучить влияние $\text{C}_{\text{M}^{2+}}$ на скорость разложения озона $\text{MCl}_2/\text{АУ}$ (АУ-КАД-йодный), чтобы определить оптимальное содержание $\text{M}(\text{II})$. Из анализа данных табл. 1 видно, что в каждой системе с увеличением C_{MCl_2} от 0 до $10 \cdot 10^{-4}$ моль/г скорость реакции в стационарном режиме проходит через максимум, в то время как величины $\text{A}_{\text{уд}}$ при близких значениях θ мало различаются между собой и убывают по мере увеличения степени заполнения поверхности носителя ионами металлов.

В качестве примера на рисунке показаны кинетические кривые $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{K}} - \tau$ разложения озона образцами АУ и $\text{MCl}_2/\text{АУ}$ ($\text{C}_{\text{CuCl}_2} = 2,5 \cdot 10^{-4}$; $\text{C}_{\text{CoCl}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$; $\text{C}_{\text{MnCl}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/г), которые обеспечивали максимальную степень разложения озона в стационарном режиме. Видно, что для АУ-КАД-йодный концентрация озона на выходе нарастает и только через 15 часов при $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{K}} \sim 180$ мг/м³ приближается к стационарной; степень разложения озона – 64 %. В случае металлокомплексов стационарный режим наступает раньше, а степень разложения озона выше, чем в случае АУ: для MnCl_2 – 86; CoCl_2 – 82; CuCl_2 – 80 (%).

Защитные свойства АУ и композиции $\text{MnCl}_2/\text{АУ}$ (КАД-йодный). Ранее [7] детально изучена кинетика низкотемпературного разложения озона АУ различного происхождения и показано, что их активность при $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 10\text{-}30$ мг/м³ возрастает в ряду СКН-К < АРТ < КАД-йодный < АГ-3 < СКН-2М.

Таблица 1

Влияние C_{MCl_2} на стационарную скорость ($W_{\text{ст}}$) разложения озона, удельную активность ($A_{\text{уд}}$) композиций MCl_2/AY -КАД-йодный

$C_{\text{O}_3}^{\text{н}} = 500 \text{ мг/м}^3$; $\Phi_{\text{ОВС}} = 90 \%$; $U = 3,2 \text{ см/с}$; $T = 293 \text{ К}$; $\bar{d}_3 = 0,75 \text{ мм}$; $m_k = 2 \text{ г}$

Table 1

Effect of C_{MCl_2} on a reaction rate of ozone decomposition in the steady state mode ($W_{\text{ст}}$) and a specific activity ($A_{\text{сп}}$) of $\text{MCl}_2/\text{KAD-iodnii AC}$

$C_{\text{O}_3}^{\text{н}} = 500 \text{ мг/м}^3$, $\Phi_{\text{OAM}} = 90 \%$, $U = 3.2 \text{ cm/s}$, $T = 293 \text{ K}$, $\bar{d}_g = 0.75 \text{ mm}$, $m_c = 2 \text{ g}$

$C_{\text{MCl}_2} \cdot 10^4, \text{ моль/г}$	$W_{\text{ст}} \cdot 10^8, \text{ моль/(г} \cdot \text{с)}$	Степень заполнения носителя, θ	$A_{\text{уд}} \cdot 10^8, \text{ моль/(г} \cdot \text{с)}$
CuCl_2/AY ; $*a_m = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$			
0	5,2	---	---
2,5	7,0	0,62	11,3
5,0	5,8	1,25	4,6
7,5	5,0	1,9	2,6
10,0	5,0	2,5	2,0
MnCl_2/AY ; $*a_m = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$			
2,5	7,0	0,64	10,9
5,0	7,5	1,28	5,9
7,5	5,8	1,92	3,0
10,0	5,0	2,56	1,95
CoCl_2/AY ; $*a_m = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$			
0,5	5,7	0,12	47,5
2,5	6,6	0,59	11,2
5,0	7,0	1,19	5,9
7,5	6,2	1,78	3,5
10,0	6,2	2,38	2,6

$*a_m$ - величина предельной адсорбции ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} в монослой

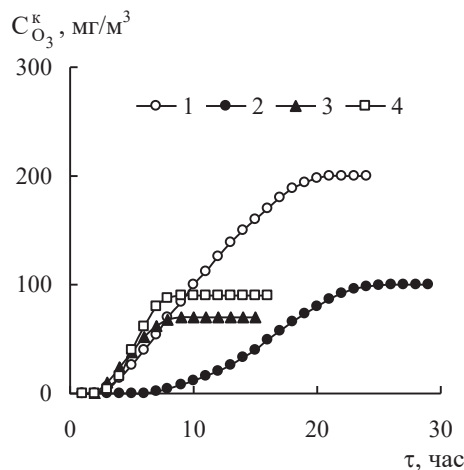


Рисунок. Изменение $C_{\text{O}_3}^k$ во времени τ при разложении озона образцами: 1 – АУ (КАД-йодный); 2 – $\text{CuCl}_2/\text{АУ}$ ($C_{\text{CuCl}_2} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 3 – $\text{MnCl}_2/\text{АУ}$ ($C_{\text{MnCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л); 4 – $\text{CoCl}_2/\text{АУ}$ ($C_{\text{CoCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г); ($C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 500$ мг/м³).

Figure. Time dependence of $C_{\text{O}_3}^f$ for ozone decomposition process over:

$\text{MnCl}_2/\text{KAD-iodnii AC}$ (1), CuCl_2/AC ($C_{\text{CuCl}_2} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/g) (2),

MnCl_2/AC ($C_{\text{MnCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g) (3), CoCl_2/AC (4) ($C_{\text{CoCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g) (4) ($C_{\text{O}_3}^{\text{in}} = 500$ mg/m³)

Для оценки возможного использования активированных углей в средствах защиты органов дыхания определено их время защитного действия ($\tau_{\text{ПДК}}$) ($\tau_{\text{ПДК}}$ – время, в течение которого обеспечивается очистка воздуха от озона до $\text{ПДК} = 0,1$ мг/м³). В табл. 2 представлены данные о $\tau_{\text{ПДК}}$ $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 10,0$ и $1,5$ мг/м³. Видно, что с возрастанием удельного объема микропор и мезопор ($V_{\text{ми}}$) и ($V_{\text{ме}}$) увеличивается $\tau_{\text{ПДК}}$. Однако, резкое возрастание $\tau_{\text{ПДК}}$ в случае СКН-2М объясняется не только оптимальным соотношением $V_{\text{ми}}/V_{\text{ме}}$, но и химической природой АУ (азотсодержащие угли с NH_2 -функциональной группой). Аминогруппы эффективны в реакциях с озоном [13-15]. Серийно выпускаемые марки АУ АГ-3 и КАД-йодный тестировали при $C_{\text{O}_3}^k = 1,5$ мг/м³. Для них $\tau_{\text{ПДК}}$ составляет 30 – 33 часа, что недостаточно для рекомендации этих АУ к применению в средствах защиты окружающей среды и человека.

Хотя композиции $\text{MCl}_2/\text{АУ}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$; АУ-КАД-йодный) показали близкую активность в реакции разложения озона, для длительных испытаний на время защитного действия выбрали $\text{MnCl}_2/\text{АУ}$. Особенностью такой композиции при взаимодействии с озоном является формирование оксидной формы MnO_2 – вторичного катализатора разложения озона, что, по нашему мнению, стабилизирует процесс разложения озона.

В табл. 3 представлены усредненные результаты испытания при изменяющейся от 65 до 90 % влажности ОВС. Образцы АУ (КАД-йодный) и $\text{MnCl}_2/\text{АУ}$ (КАД-

йодный) тестировали при двух линейных скоростях ОВС $U = 10,1$ и $6,2$ см/с и постоянных массе образца (1 г), эффективном времени контакта ОВС с образцами ($\tau' = 0,16$ с) и начальной концентрации озона $1,5$ мг/м³ (или 15 ПДК O_3).

Таблица 2

Структурно-адсорбционные и защитные свойства АУ

 $\Phi_{\text{ОВС}} = 65\%$; $T = 293$ К

Table 2

Structural-adsorption and protective properties of ACs

 $\Phi_{\text{ОАМ}} = 65\%$; $T = 293$ К

АУ	Объем пор, см ³ /г			$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$\tau_{\text{ПДК}}$, мин	Условия
	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	ΣV			
СКН-К	0,20	0,03	0,55	450	0	$C_{O_3}^H = 10$ мг/м ³ ;
АРТ	не регламентируется				45	$U = 3,2$ см/с;
КАД-йодный	0,34	0,15	1,00	110*	400	$m_k = 1,5$ г;
АГ-3	0,35	0,14	0,8	-	600	$\tau' = 0,19$ с.
СКН-2М	0,43	0,22	0,93	900	$>>3600$	
КАД-йодный	0,34	0,15	1,00		1800	$C_{O_3}^H = 1,5$ мг/м ³ ; $U = 6,2$ см/с; $m_k = 1$ г; $\tau' = 0,16$ с.
АГ-3	0,35	0,14	0,8	2000	2000	

*Величина $S_{\text{уд}}$ для поверхности переходных пор

Установлено, что по сравнению с исходным АУ время защитного действия композиции $MnCl_2/АУ$ (АУ – КАД-йодный) существенно возрастает; с увеличением линейной скорости $\tau_{\text{ПДК}}$ уменьшается; после сушки при 110 °С катализатор восстанавливает активность и через 48 часов $C_{O_3}^K < \text{ПДК}$.

Сравнительный анализ защитных свойства закрепленных металлокомплексных катализаторов. В табл. 4 представлены сведения о составе и некоторых характеристиках закрепленных металлокомплексных катализаторов (НМКК) низкотемпературного разложения сравнительно невысоких концентраций озона. Видно, что катализаторы, содержат в своем составе соли $PdCl_2$ и $CuCl_2$ (или $NiCl_2$), $MnCl_2$, а в качестве носителей Al_2O_3 , Fe_2O_3 (BaO), АУ и УВМ.

Таблица 3

Условия и результаты длительных испытаний образцов АУ (КАД-йодный) и $\text{MnCl}_2/\text{АУ}$
 $d_s = 2 - 5 \text{ мм}$; $m_k = 1 \text{ г}$; $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 1,5 \text{ мг/м}^3$; $T = 293\text{-}298 \text{ К}$; $\varphi_{\text{ОВС}} = 65\text{-}90 \%$

Table 3

Conditions and results of long-time test of KAD-iodnii AC and MnCl_2/AC composition

$d_g = 2\text{-}5 \text{ mm}$, $m_c = 1 \text{ g}$, $C_{\text{O}_3}^{\text{in}} = 1.5 \text{ mg/m}^3$, $T = 293\text{-}298 \text{ K}$, $\varphi_{\text{OAM}} = 65\text{-}90 \%$

Образец	Высота слоя, h, мм	U, см/с	τ' , с	$\tau_{\text{плк}}$, ч	Примечание $C_{\text{O}_3}^{\text{K}}$, мг/м ³
АУ (КАД-йодный)	15,0	10,1	0,16	22	0,10
	10,0	6,2	0,16	30	0,10
$\text{MnCl}_2/\text{АУ}$ MnCl_2 (масс. %) – 5,6 – 11,2 АУ – остальное до 100	15,0	10,1	0,16	114	0,09
	10,0	6,2	0,16	137	0,10
	10,0	6,2	0,16	48	Повторное использование образца после сушки; 0,07

Таблица 4

Состав и защитные свойства нанесенных металлокомплексных катализаторов разложения озона

Table 4

Composition and protective properties of anchored metal complex catalysts (AMCC) for ozone decomposition

Состав катализатора		Условия испытания катализаторов, эффективность. Назначение	Лит. источник
Активные компоненты	Носитель		
PdCl_2	Fe_2O_3 или BaO	Очистка вентиляционных газов; катализатор с малым аэродинамическим сопротивлением	
$\text{PdCl}_2\text{-}0,003 \text{ масс. \%}$ CuCl_2 или NiCl_2	Al_2O_3	$C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 7,7\text{-}31,4 \text{ мг/м}^3$; $\tau' = 0,3 \text{ с}$ Время защитного действия катализатора при $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 31,4 \text{ мг/м}^3$ составляет 30 мин	[17]
$\text{CuCl}_2\text{-}0,5\text{-}3,0 \text{ масс. \%}$	УВМ	$C_{\text{O}_3}^{\text{H}} \leq 1,5 \text{ мг/м}^3$; $\omega = 1 \text{ л/мин}$; $U = 4,3 \text{ см/с}$; $T = 283\text{-}313 \text{ К}$; $\tau_{\text{плк}} = 60 \text{ ч}$ Для снаряжения противогазовых фильтров респираторов	[18]
Водорастворимые соединения марганца(II) и щелочного или щелочно-земельного металла	АУ	$C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 30,0 \text{ мг/м}^3$; $\tau_{\text{плк}} = 2 \text{ ч}$ Очистка воздуха при комнатной температуре	[19]
$\text{MnCl}_2\text{-}5,6\text{-}11,2 \text{ масс. \%}$	АУ (КАД-йодный)	$C_{\text{O}_3}^{\text{H}} \leq 1,5 \text{ мг/м}^3$; $\omega = 1 \text{ л/мин}$; $U = 6,2 \text{ см/с}$; $\tau' = 0,16 \text{ с}$; $T = 283\text{-}313 \text{ К}$; $\tau_{\text{плк}} = 137 \text{ ч}$ Для снаряжения противогазовых фильтров установок и СИЗОД	

Катализатор $\text{MnCl}_2/\text{АУ}$ (АУ – КАД-йодный) имеет лучшие показатели по сравнению с известными и может быть рекомендован для использования в облегченных кассетных(патронных) респираторах. Для снаряжения такого респиратора требуется не более 20 г катализатора, обеспечивающего время защитного действия – 60-65 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1999. – Т. 42, № 4. – С.3-18.
2. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Паина В.Я., Бандурко А.Ю. Гетерогенизированный Cu(II)-SiO_2 -катализатор разложения озона // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1999. – Т. 42, № 1. – С.46-49
3. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Granatyuk I.V., Bandurko A.Yu., Balavoine G.G.A. Geletii Yu, Paina V.Ya. Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica// Catal. Today. – 1999. – Vol. 53, N 4. – P.715–723. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00158-3](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00158-3)
4. Раскола Л.А. Вплив хлорид-іонів на активність $\text{CoX}_2/\text{SiO}_2$ -катализаторів розкладання озону // Вісник ОНУ. Хімія. – 2007. – Т. 12, № 2. – С.176-181.
5. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов 3d-металлов и природных сорбентов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія». – 2013. – Т. 26 (65), вип. № 4. – С. 358-371.
6. Труба А.С., Ракитська Т.Л., Гергеа Д.А., Джига Г.М. Закономірності розкладання озону у присутності ацидокомплексів 3d-металів, нанесених на природний бентоніт// Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 1 (69). – С. 14-23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158416](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158416)
7. Ракитская Т.Л., Васильева Е.К., Бандурко А.Ю., Паина В.Я. Кинетика разложения озона активированными углями // Кинетика и катализ. – 1994 – Т. 35, № 1. – С.103-105.
8. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А., Низкотемпературное каталитическое разложение озона // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса, 2002. – С.237-254.
9. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю. Углеродные волокнистые материалы для респиратора «Снежок ГП-Озон» // Автомат. сварка. – 1995. – № 7. – С.62-64.
10. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Litvinskaya V.V. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // Adv. Envir. Res. – 2000. – Vol.3, N 4. – P.472-487.
11. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Rakitskiy A.S. Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition // Microporous and Mesoporous Mater. – 2001. – Vol. 43, N 2. – P. 153-160. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(00\)00358-9](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(00)00358-9)
12. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone // Catal. Today. – 1999. – Vol. 53, N 4. – P. 703–713. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00157-1](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00157-1)
13. Разумовский С.Д., Раковски С.К., Шопов Д.М., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – София: Изд-во Болг. Акад. наук, 1983. – 287 с.
14. Ракитская Т.Л., Подмазко А.С., Шихалеева Г.Н., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Лобанов В.В. Взаимодействие нанесенного на силикагель гексаметилентетрамина с озоном // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2003. – Т. 46, № 2. – С. 135-138.
15. Ракитская Т.Л., Подмазко А.С. Низкотемпературный реагентный метод очистки воздуха от озона // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 1. – С.171-174.
16. Заявка 10014485 ФРГ, В 01 J. Sorption catalyst with small flow resistance for ozone decomposition in ventilating systems / Н. Rump, О. Kiesewetter (ФРГ). – № 10014485; Заявл.23.03.2000; Оpubл.27.09.2001.
17. Заявка 2142324 Великобритания, МКИ В 01 D 53/36. A method of removing ozone from air / V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind. Inc. (США). – № 8415221; Заявл.14.05.84 (Приор. США № 508856 от 29.06.83); Оpubл.16.01.85.
18. Патент 10368А Україна, МКИ В 01 J 27/10, 27/122 Катализатор для очищення повітря від озону: / Т.Л. Ракитська, А.А. Эннан, О.Ю. Бандурко, В.Я. Паина (Україна), В.В. Литвінская (РФ). – № 93030247; Заявл.10.12.92; Оpubл.25.12.96.
19. Заявка 61-20329 Япония, МКИ В 01 D 53/34//В 01 J 20/20. Способ удаления озона / Такэда якухин когё К.К. (Япония). – № 53-45712; Заявл.17.04.78; Оpubл.24.05.86.

Стаття надійшла до редакції 27.04.2020

Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,
Україна, E-mail: lraskola@gmail.com

РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ НАНЕСЕНИМИ НА АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ ХЛОРИДАМИ Cu(II) , Co(II) , Mn(II)

Каталізатори розкладання озону на основі носіїв неорганічного походження для спорядження засобів індивідуального захисту органів дихання показали свою безперспективність через велику витрату і нетривалий час захисної дії. Найбільш перспективними каталізаторами розкладання озону є закріплені на активоване вугілля (АУ) металокомплексні композиції. В роботі вивчена кінетика розкладання озону композиціями MCl_2/AB ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$; AB – КАД-іодний), захисні властивості активованого вугілля різного походження та композицій MCl_2/AB при різних початкових концентраціях озону. Встановлено, що активність композицій MCl_2/AB залежить не тільки від природи металу і ліганду, а й від ступеня заповнення поверхні носія іонами металів. Максимальну ступінь розкладання озону в стаціонарному режимі забезпечують металокомплексні композиції на основі хлорид мангану, які в подальшому використовували для тривалих лабораторних випробувань на час захисної дії при різних початкових концентраціях озону. Висока каталітична активність такої композиції в реакції розкладання озону зумовлена формуванням оксидної форми MnO_2 – вторинного каталізатора розкладання озону, який стабілізує цей процес. Для оцінки можливого використання активованого вугілля різного походження в засобах захисту органів дихання визначено їх час захисної дії при різних початкових концентраціях озону ($\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 10,0$ і $1,5 \text{ мг/м}^3$), який значно залежить від питомого об'єму мікро- та мезопор і хімічної природи АВ. Встановлено, що в порівнянні з вихідним АВ (AB – КАД-іодний) час захисної дії композиції $\text{MnCl}_2/\text{КАД-іодний}$ істотно зростає і навіть через 48 годин $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{к}} < \text{ГДК}$. Встановлено, що захисні властивості каталізаторів на основі імпрегнованих MnCl_2/AB -комплексів від мікроконцентрацій озону значно перевершують відомі зарубіжні та вітчизняні аналоги і можуть бути рекомендовані до застосування в засобах захисту навколишнього середовища і людини від озону.

Ключові слова: розкладання озону, активоване вугілля, закріплені металокомплексні каталізатори, час захисної дії.

T. L. Rakitskaya, L. A. Raskola

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry
and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., 65082. Odessa, Ukraine.
E-mail: lraskola@gmail.com

OZONE DECOMPOSITION OVER ACTIVE COAL ANCHORED Cu(II) , Co(II) , or Mn(II) CHLORIDES

The known catalyst based on the inorganic support, $\text{MnCl}_2/\text{SiO}_2$, and used in personal respiratory protective devices showed its lack of prospects because of the very heavy load per a protective device and the short time of its protective action. As opposed to it, metal complex compositions based on activated carbons (AC) hold much promise. Since we intended to use activated carbons or compositions based on them in respirators protection against ozone, such an important parameter as the time of protective action was determined for activated carbons of different ranks and for the best one among MCl_2/AC compositions (M is Cu , Co , or Mn , AC

is activated carbon of KAD-iodnii rank) at initial ozone concentrations, $C_{O_3}^{in}$, of 1,5 mg/m³ and 10 mg/m³. For selection of the most effective $MnCl_2$ /KAD-iodnii AC composition, the kinetics of ozone decomposition was investigated at $C_{O_3}^{in} = 500$ mg/m³. The results of the latter testing showed that activity of the $MnCl_2$ /KAD-iodnii AC compositions depended not only on the metal and anion nature but also on a degree of the activated carbon surface filling with metal ions. The maximum degree of ozone decomposition in a steady-state mode was demonstrated by $MnCl_2$ /KAD-iodnii AC. This fact can be explained by MnO_2 formation as a result of $MnCl_2$ oxidation with ozone. MnO_2 can be a secondary catalyst and stabilize the process of ozone decomposition. The time of protective action for activated carbons significantly depends on their chemical nature and specific micropore and mesopore volumes and increases in the order SKN-K < ART < KAD-iodnii < AG-3 < SKN-2M. $MnCl_2$ anchoring on activated carbon of KAD-iodnii rank resulted in an essential increase in the time of protective action: an ozone outlet concentration was lower than MPC_{O_3} even in 48 hours. The protective properties of the catalyst for ozone microconcentration decomposition obtained by activated carbon of KAD-iodnii rank impregnation with $MnCl_2$ are much better than those of the known domestic and foreign analogues and this composition can be used in the devices for protecting environment and human beings against ozone.

Keywords: ozone decomposition, active coals, anchored metal complex catalysts, time of protective action.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Raskola L.A., Bandurko A.Yu. *Kataliticheskoe razlozhenie ozona metallokompleksnymi soedineniyami*. Izvestiya VUZ. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya., 1999, vol. 42, no 6, pp. 117–120. (in Russian)
2. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Paina V.Ya., Bandurko A.Yu. *Geterogenezirovannyiy Cu(II)-SiO₂-katalizator razlozheniya ozona*. Izvestiya VUZ. Khimiya i Khimicheskaya tekhnologiya., 1999, vol. 42, no 1, pp. 46-49. (in Russian)
3. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Granatyuk I.V., Bandurko A.Yu., Balavoine G.G.A Geletii Yu, Paina V.Ya. *Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica*. Catal. Today, 1999, Vol.53, no 4, pp.715–723. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00158-3](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00158-3)
4. Raskola L.A. *Vplyv khloryd-ioniv na aktyvnist CoX₂/SiO₂- katalizatoriv rozkladu ozonu*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2007, vol.12, no 2, pp.176-181. (in Ukrainian)
5. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. *Katalizatory nizkotemperaturnogo razlozheniya ozona na osnove khloridov 3d-metallov i prirodnikh sorbentov*. Vcheni zapiski Tavrijskogo natsionalnogo universitetu im. V.I. Vernadskogo. Seriya „Biologiya, khimiya». – 2013. – vol. 26 (65), no 4, pp. 358-371.
6. Truba A.S., Rakytska T.L., Hereha D.A., Dzhyha H.M. *Zakonomirnosti rozkladu ozonu u prysutstnosti atsydokompleksiv 3d-metaliv, nanesenykh na pryrodnyi bentonit*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2019, vol. 24, no 1 (69), pp. 14-23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158416](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158416) (in Ukrainian)
7. Rakitskaya T.L., Vasil'eva E.K., Bandurko A.Yu., Paina V.Ya. *Kinetika razlozheniya ozona aktivirovannymi uglyami*. Kinetika i kataliz., 1994, vol. 35, no 1, pp.103-105. (in Russian)
8. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Yu., Raskola L.A., *Nizkotemperaturnoe kataliticheskoe razlozhenie ozona*. «Zashchita okruzhayushchej sredy, zdorov'e, bezopasnost' v svarochnom proizvodstve»: Tr. 1-j Mezhdunar. nauch.-prakt. konf., Odessa, 2002, pp. 237-254. (in Russian)
9. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Yu. *Uglerodnye voloknistye materialy dlya res-piratora «Snezhok GP-Ozon»*. Avtomat. Svarka, 1995, no 7, pp.62-64. (in Russian)
10. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Litvinskaya V.V. *Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials*. Adv. Envir. Res., 2000, vol. 3, no 4, pp. 472-487.
11. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Rakitskiy A.S. *Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition*. Microporous and Mesoporous Mater., 2001, vol. 43, no 2, pp.153-160. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(00\)00358-9](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(00)00358-9)
12. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone. Catal. Today, 1999, vol. 53, no 4, pp. 703–713. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00157-1](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00157-1)

13. Razumovskij S.D., Rakovski S.K., Shopov D.M., Zajkov G.E. *Ozon i ego reakcii s organi-cheskimi soedineniyami*, Sofiya, Izd-vo Bolg. Akad. nauk, 1983, 287 p. (in Russian)
14. Rakitskaya T.L., Podmazko A.S., SHihaleeva G.N., Ennan A.A., Bandurko A.YU., Lobanov V.V. *Vzaimodejstvie nanesennogo na silikagel geksametilentetramina s ozonom*. Izvestiya VUZ. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya, 2003, vol. 46, no 2, pp. 135-138. (in Russian)
15. Rakitskaya T.L., Podmazko A.S. *Nizkotemperaturnyj reagentnyj metod ochistki vozduha ot ozona*. Voprosy Khimii i Khim. Tekhnologii, 2003, no 1, pp. 171-174. (in Russian)
16. Zayavka 2142324 Velikobritaniya, MKI V 01 D 53/36. *A method of removing ozone from air*; V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind. Inc. (USA). – no 8415221; Zayavl.14.05.84 (Prior. USA no 508856 ot 29.06.83); Opubl.16.01.85.
17. Patent UA10368A, MKI B 01 J 27/10, 27/122 *Katalizator dlia ochyshchennia povitria vid ozonu*, T.L. Rakytska, A.A. Ennan, O.Iu. Bandurko, V.Ia. Paina (Ukraine), V.V. Litvinskaia (RF). – no 93030247; Zaiavl.10.12.92; Opubl.25.12.96. (in Ukrainian)
18. Zayavka 61-20329 Japan, MKI V 01 D 53/34//V 01 J 20/20. *Sposob udaleniya ozona*. Takeda yakuhin kogyo K.K. (Japan). – no 53-45712; Zayavl.17.04.78; Opubl.24.05.86.