

УДК 542.924:541.127:546.26

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

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
вул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

РАЗЛОЖЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ОЗОНА ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ИОНАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТАМИ

Изучена кинетика разложения микроконцентраций озона природными (базальтовый туф – П-БТ(1)*; клиноптилолит – П-Кл; трепел – П-Тр; бентонит Горбского месторождения – П-Bent(G)) и модифицированными ионами 3d-металлов сорбентами. Показано, что активность природных и модифицированных сорбентов определяется их физико-химическими свойствами. Время защитного действия для природных сорбентов убывает в ряду П-БТ(1)* > П-Кл > П-Тр > П-Bent(G); для модифицированных хлоридом марганца(II) сорбентов – в ряду $MnCl_2/П-Тр \gg MnCl_2/П-БТ(1)^* > MnCl_2/П-Bent(G) > MnCl_2/П-Кл$.

Ключевые слова: озон, разложение, природные носители.

Известно, что многие вещества природного происхождения разлагают озон. Исследования по взаимодействию озона с различными твердыми поверхностями и катализаторами обобщены в работах [1,2]. Для решения задач в области санитарной очистки воздуха от газообразных токсичных веществ перспективными являются нанесенные на различные носители катализаторы.

Анализ научно-технической литературы показал, что сведения о применении природных сорбентов в качестве носителей металлокомплексных катализаторов разложения низких концентраций озона (<15 ПДК) отсутствуют.

Для оценки перспективы 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.

Цель работы – оценить защитные свойства природных силикатов и металлокомплексных катализаторов на их основе в реакции разложения озона при его концентрации в газовой смеси не более 10 ПДК ($ПДК_{O_3} = 0,1 \text{ мг/м}^3$).

Материалы и методики исследования

В качестве природных носителей использовали клиноптилолит, бентонит, 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).

Природный носитель (П-носитель) предварительно сушили при 120-130°C до постоянной массы. Комплексы $MeX_2/П$ -носитель получали методом импрегнирования подготовленных носителей раствором, содержащим соответствующие

соли MeX_2 ($Me = Co, Mn; X = NO_3^-, Cl^-$). Рыхлые образцы сушили при $110\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной среде в течение 1,5 часов до постоянной массы.

Таблица 1

Характеристика природных сорбентов

Образец	Родовище	Химический состав, мас. %			pH _s	S _{уд} , м ² /г (Ar)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
Клиноптилолит П-Кл	Сокирницкое (Закарпатская обл.) ТУ У 14.5-00292540.001-2001	71,5	13,1	0,9	6,45	14
Бентонит П-Bent(G)	Горбское (Закарпатская обл.) ТУ У 26.8 05792908.005: 2005	60,5	12,5	5,0	7,55	33
Базальтовый туф П-БТ(1)*	Полицкое (Ровенская обл.) Н* = 20-30 м	63,6	19,6	10,5	7,65	18
Трепел П-Тр	Коноплянское (Кировоградская обл.) ТУ У 14.2-00374485-004:2005	82,1	6,8	4,5	9,80	36

Н* - глубина залегания.

Исследование кинетики разложения микроконцентраций озона природными носителями, а также комплексами MeX_2 /П-носитель проводили в проточной по газу термостатированной ($20\text{ }^\circ\text{C}$) установке, при условиях (размеры реактора, линейная скорость ОВС ($U = 3,2\text{ см/с}$), фракционный состав образцов), когда влиянием макрокинетических факторов на скорость реакции можно пренебречь.

Результаты и их обсуждение

Из данных рис. 1 следует, что кинетика разложения озона существенно зависит от природы носителя. Так в случае бентонита конечная концентрация озона уже на первой минуте составляет $0,12\text{ мг/м}^3$, что превышает ПДК.

Для трепела, клиноптилолита и базальтового туфа время достижения ПДК увеличивается и составляет 10, 40 и 110 минут, соответственно. Необходимо отметить, что на кинетических кривых для образцов П-Кл и П-БТ(1)* появляются начальные участки разной продолжительности, где озон на выходе не обнаруживается в течение 10 и 60 минут, соответственно. Разложение озона всеми природными сорбентами через некоторое время осуществляется в режиме близком к стационарному, когда $C_{O_3}^k$ не изменяется. При этом наибольшая степень разложения озона (77% , $C_{O_3}^k = 0,23\text{ мг/м}^3$) достигается в присутствии базальтового туфа.

Известно, что разложение озона катализируют ионы 3d-металлов (Cu, Co, Mn) [3], а при закреплении их на клиноптилолите активность при $C_{O_3}^k = 100\text{ мг/м}^3$ возрастает в ряду $CuCl_2 \ll CoCl_2 \approx MnCl_2$ [4]. Поскольку разложение озона протекает по радикально-цепному механизму, то существенным фактором, определяющим этот процесс, является соотношение C_{Me}^{2+} / C_{O_3} .

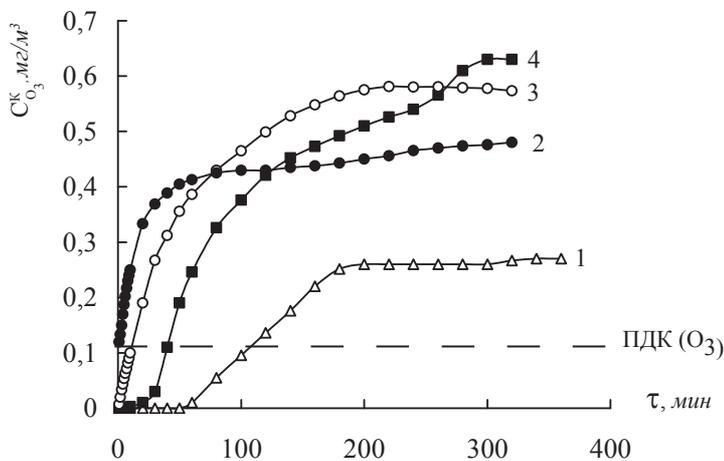


Рис. 1. Изменение конечной концентрации озона C во времени при разложении озона природными носителями:
 1 – П-БТ(1)*; 2 – П-Bent(G); 3 – П-Тр; 4 – П-Кл
 ($C = 1 \text{ мг/м}^3$; $m_k = 10 \text{ г}$).

В этой связи нами детально изучено влияние C_{MeX_2} на параметры разложения озона: τ_0 – время, в течение которого озон на выходе из реактора не обнаруживается; $\tau_{\text{ПДК}}$ – время защитного действия; C – конечная концентрация озона на момент окончания опыта; $\eta_{\text{ст}}$ – степень превращения озона в стационарном режиме реакции.

На рис. 2 представлены типичные кинетические кривые разложения озона образцами $\text{MeX}_2/\text{П-Кл}$ при одинаковом содержании ионов металла ($C_{\text{Me(II)}} = 2,4 \times 10^{-4}$ моль/г).

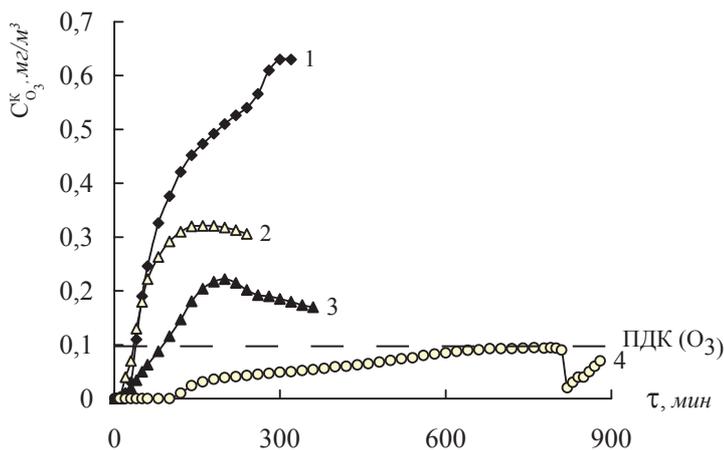


Рис.2. Изменение конечной концентрации озона C во времени при разложении озона образцами $\text{MeX}_2/\text{П-Кл}$: 1 – П-Кл; 2 – CoCl_2 ; 3 – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 4 – MnCl_2 .
 ($C = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C = 1 \text{ мг/м}^3$; $m_k = 10 \text{ г}$)

Можно заключить, что при модифицировании клиноптилолита солями Co(II) и Mn(II) существенно снижается конечная концентрация озона, а в случае $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ в течение 800 минут не была достигнута предельно допустимая концентрация озона. Совершенно очевидно, что нитрат кобальта (II) (кривая 3) более активный, чем хлорид кобальта (II), хотя по результатам предыдущих исследований хлорид-ионы ускоряют разложение озона [5]. Очевидно, понижение активности образца $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ обусловлено влиянием анионов (Cl^- , NO_3^-) на адсорбцию Co(II) клиноптилолитом. Нами установлено, что хлорид-ионы подавляют адсорбцию Cu(II) и Co(II) клиноптилолитом [6], что приводит к блокированию активных центров носителя, а следовательно к понижению каталитической активности металлокомплексов. Установлен ряд активности образцов: $\text{П-Кл} \ll \text{CoCl}_2 < \text{Co(NO}_3)_2 < \text{MnCl}_2$.

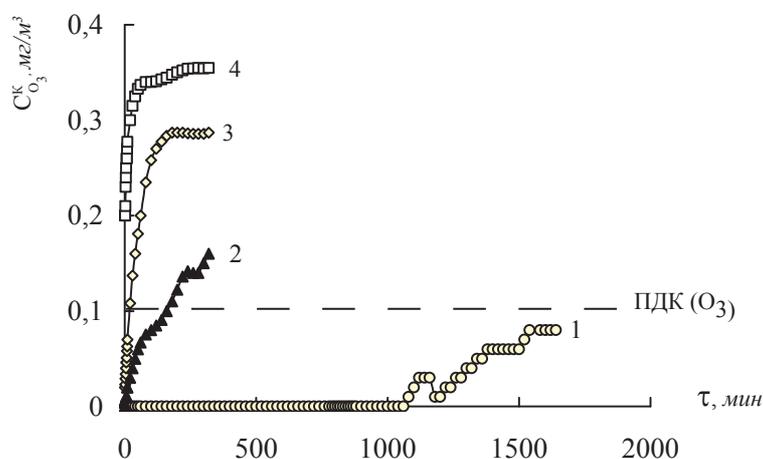


Рис.3. Изменение конечной концентрации озона C во времени при разложении озона образцами $\text{MnCl}_2/\text{П-носитель}$:
1 – П-Тр; 2 – П-БТ(1)*; 3 – П-Bent(G); 4 – П-Кл.
($C = 2,4 \cdot 10^{-4}$; моль/г; $C = 1$ мг/м³, $m_k = 2,5$ г).

В таблице 2 обобщены результаты, полученные при разложении озона образцами $\text{MeX}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$).

Таким образом, наилучшие показатели в реакции разложения озона демонстрирует образец $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ ($C_{\text{Mn(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г). Предварительные опыты показали, что при нанесении хлорида марганца на природный трепел на протяжении более 10 часов озон на выходе не обнаруживается, что свидетельствует о существенном возрастании активности катализатора $\text{MnCl}_2/\text{П-Тр}$. Для того, чтобы установить влияние природы носителя на каталитические свойства нанесенного MnCl_2 , нами в этой серии опытов была использована навеска катализатора равная 2,5 г, что соответствует времени контакта (τ' , с) 0,125 (П-Bent(G)); (П-БТ(1)*)); 0,156 (П-Кл); 0,219 (П-Тр). На рис. 3 представлены выходные кривые разложения озона образцами $\text{MnCl}_2/\text{П-носитель}$.

Таблица 2

Влияние концентрации $Me(II)$ на показатели разложения микроконцентраций озона $MeX_2/П-Кл$ -катализаторами ($C_{O_3}^K = 1 \text{ мг/м}^3$; $m_k = 10 \text{ г}$)

$C_{Me(II)} \cdot 10^5, \text{ моль/г}$	$\tau_0, \text{ мин}$	$\tau_{ПДК}, \text{ мин}$	$C_{O_3}^K, \text{ мг/м}^3$	$\eta_{ст}, \%$
$CoCl_2/П-Кл$				
0,12	10	30	0,44	61
1,2	3	20	0,6	59
24	10	35	0,3	68
$Co(NO_3)_2/П-Кл$				
0,12	60	120	0,35	66
1,2	120	170	0,23	77
24	10	90	0,17	81
$MnCl_2/П-Кл$				
0,12	20	80	0,16	88
1,2	20	40	0,35	74
24	120	>800	0,08	90

Видно, что даже после 30 часов катализатор $MnCl_2/П-Тр$ обеспечивает очистку воздуха от озона ниже ПДК. Катализатор $MnCl_2/П-БТ(1)^*$ при времени контакта 0,125 с в течение 150 минут обнаруживает защитные свойства. Остальные образцы менее активны и в стационарном режиме $C_{O_3}^K > ПДК_{O_3}$. Установлен такой ряд активности образцов: $MnCl_2/П-Тр > MnCl_2/БТ(1)^* > MnCl_2/П-Bent(G) > MnCl_2/П-Кл$. Аналогичная последовательность обнаружена нами при исследовании кинетики разложения озона при $C_{O_3}^H = 100 \text{ мг/м}^3$ и времени контакта ($\tau', \text{ с}$) 0,81 с ($П-Тр$); 0,47 с ($П-Bent(G)$); 0,44 с ($П-Кл$). Таким образом, полученная закономерность определяется физико-химическими свойствами носителей – трепел обладает более простой структурой, имеет большие значения удельной поверхности (по аргону) и равновесного рН суспензии (pH_s).

Литература

1. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 480 с.
2. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т.6, вип.7-8. – С.13-22.

3. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю. Каталитическое разложение озона металло-комплексными соединениями // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1999. – Т.42, вып.4. – С.3-18.
4. Ракитська Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Труба А.С., Китайська В.В. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на кліноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) // Вісник Льв. Нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – вип. 51. – С. 135-140.
5. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Паина В.Я., Бандурко А.Ю. Гетерогенизованный Cu(II)-SiO₂-катализатор разложения озона // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1999. – Т.42, вып.1. – С. 46-49.
6. Ракитська Т.Л., Раскола Л.А., Кіосе Т.О., Захарія О.М., Китайська В.В. Адсорбція іонів 3d-металів природним та кислотнo-модифікованим кліноптилолітом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т. 15, – вип 3. – С. 85-90.

Стаття надійшла до редакції 03.09.12

Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола, А. С. Труба, С. О. Чернышева

Одеський національний університет імені І.І.Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

**РОЗКЛАД МІКРОКОНЦЕНТРАЦІЙ ОЗОНУ ПРИРОДНИМИ
І МОДИФІКОВАНИМИ ІОНАМИ 3d-МЕТАЛІВ СОРБЕНТАМИ**

Резюме

Вивчено кінетику розкладу мікроконцентрацій озону природними і модифікованими іонами 3d-металів сорбентами. Показано, що активність природних (базальтовий туф – П-БТ(1)*; кліноптилоліт – П-Кл; трепел – П-Тр; бентоніт Горбського родовища – П-Bent(G)) і модифікованих сорбентів визначається їх фізико-хімічними властивостями. Час захисної дії для природних сорбентів убуває в ряду П-БТ(1)* > П-Кл > П-Тр > П-Bent(G); для модифікованих хлоридом мангану(II) сорбентів – в ряду MnCl₂/П-Тр >> MnCl₂/П-БТ(1)* > MnCl₂/П-Bent(G) > MnCl₂/П-Кл.

Ключові слова: озон, розклад, природні носії.

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

Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082, Ukraine E-mail: TLR@onu.edu.ua

**DECOMPOSITION OF OZONE MICROCONCENTRATIONS
BY NATURAL AND METAL MODIFIED SORBENTS**

Summary

The kinetics of decomposition of ozone microconcentrations by natural and 3d metal modified sorbents has been studied. The activity of the natural and modified sorbents has been found to be determined by their physicochemical properties. In the case of natural sorbents, their protection time decreases in the following sequence: N-BT(1)* > N-CLI > N-Tr > N-Bent(G), whereas, for the sorbents modified with manganese(II) chloride, the sequence is MnCl₂/N-Tr >> MnCl₂/N-BT(1)* > MnCl₂/N-Bent(G) > MnCl₂/N-CLI.

Key words: ozone, decomposition, natural sorbents.