

УДК 542.924:541.127:546.26

Т. Л. Ракитська, А. С. Підмазко, С. І. Паскалова

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

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИЙ РОЗКЛАД МІКРОКОНЦЕНТРАЦІЙ ОЗОНУ НАНЕСЕНИМ НА СИЛІКАГЕЛЬ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМІНОМ

Вивчено вплив макрокінетичних та фізико-хімічних факторів на час за-
хисної дії зразків силікагелю КСМГ, імпрегнованих водними розчинами
гексаметилентетраміну, в реакції низькотемпературного розкладу озону
при його концентрації m 1,5мг/м³.

Ключові слова: озон, низькотемпературний розклад, гексаметилентетрамін.

Озон – високотоксична газоподібна речовина, для якої гранично-допустима концентрація (ГДК) складає 0,1мг/м³ [1]. Джерела попадання озону в атмосферу – різноманітні, наприклад, синтези багатьох органічних сполук, для окиснення яких використовують озон, очистка стічних та промислових вод за озоновою технологією, зварювальні роботи в атмосфері інертного газу тощо. Для очистки повітря від озону головним чином застосовують термічні, реагентні та каталітичні способи. Останні два визначаються високим редокс-потенціалом озону як в кислому ($\varphi_{O_3/O_2} = 2,07$ В) так і в нейтральному ($\varphi_{O_3/2OH^-} = 1,24$ В) середовищах [2], а також електронною будовою молекули озону, яка має неподілену електронну пару на центральному атомі кисню та вільну π^* -орбіталь [3,4], що обумовлює залежно від природи реагента (або каталізатора) переважно σ -донорну або π -акцепторну взаємодію, або обидві одночасно. Найбільш розповсюджені каталітичні методи очистки повітря від озону [5,6]. Реагентні методи базуються на використанні таких відновників як I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ -йони, гідразин, гідроксиламін [7]. Ці методи не знайшли широкого впровадження у виробництво, тому що вони малоефективні і потребують великих витрат на реагенти. Але у випадках, коли треба очищувати обмежені об'єми повітря, наприклад, в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), реагентні методи можуть бути перспективними. Аналіз літературних даних показав, що озон ефективно окиснює аміни [8], але відсутня інформація про взаємодію третичного аміну – гексаметилентетраміну (ГМТА) з озоном. Інтерес до ГМТА визначається його властивостями: нетоксичний амін, який добре розчиняється у воді; однокислотна основа, яка взаємодіє з такими речовинами як HF, SiF₄, SO₂ [9,10] та відновник (окиснення ГМТА пероксидом водню прискорюється каталізаторами)[11]. Саме відновні властивості ГМТА мало вивчені. Практичний інтерес представляють дослідження, пов'язані з низькотемпературним окисненням ГМТА мікроконцентраціями озону, але не більше 15 ГДК, що обмежується вимогами до ЗІЗОД від токсичних газів.

Мета роботи – виявити вплив температури сушіння зразків, макрокінетич-

них факторів (лінійна швидкість та час контакту озоноповітряної суміші із зразком), концентрації ГМТА та ОН-йонів на процес низькотемпературного розкладу мікроконцентрацій озону ($1,5 \text{ мг/м}^3$).

Матеріали і методи дослідження

Приготування зразків. Носій SiO_2 (КСМГ) фракції $0,5\text{--}1,0 \text{ мм}$ сушили при температурі 100°C до сталої маси; наважку носія 10г просочували 6мл водного розчину ГМТА. Цей об'єм розчину містив $4 \cdot 10^{-3}$ моль ГМТА для всіх зразків, крім тих, які використовували в серії дослідів щодо впливу вмісту ГМТА на процес розкладу озону. Для цієї серії дослідів наважку носія 10г просочували 6 мл розчину, який містив відповідно $1 \cdot 10^{-3}$ (1), $2 \cdot 10^{-3}$ (2), $4 \cdot 10^{-3}$ (3), $6 \cdot 10^{-3}$ (4), $15 \cdot 10^{-3}$ (5) моль ГМТА. Зразки сушили при 90°C в атмосфері повітря. Умови сушіння зразків підібрані з урахуванням фізико-хімічних властивостей ГМТА та експериментальних даних, щодо впливу температури сушіння зразків на процес розкладу озону (див. рис. 1).

Дослідження зразків здійснювали у проточному за газом реакторі, в якому підтримували сталу температуру 20°C . Озоноповітряну суміш (ОПС) одержували в озонаторі. Початкову $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{П}}$ і $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{К}}$ кінцеву концентрації озону аналізували за допомогою хелюмінісцентного газоаналізатора, модель 3.02 П1 (мінімально вимірювана концентрація озону $0,02 \text{ мг/м}^3$).

За показник активності зразків ГМТА- SiO_2 в реакції розкладу мікроконцентрацій озону обрано час захисної дії $\tau_{\text{ГДК}}$, тобто час, за який вихідна концентрація озону досягає гранично-допустиму. Вихідні криві представляли в координатах $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{К}} - \tau$.

Умови, за якими досліджували зразки:

лінійна швидкість ОПС, см/с	3,2; 6,2; 10,1
вологість ОПС, %	63 ± 1
температура, $^\circ\text{C}$	$20 \pm 0,1$
початкова концентрація озону, мг/м^3	1,5.

Результати дослідження та їх аналіз

Вплив температури сушіння. Умови сушіння зразків з нанесеними сполуками (каталізатори, реагенти) для розкладу озону істотно впливають на їхню активність. Температура сушіння підбирається таким чином, щоб забезпечити видалення фізично адсорбованої і координаційно-зв'язаної з носієм (SiO_2) води, уникаючи при цьому розкладу нанесених компонентів. Відомо, що SiO_2 втрачає адсорбовану воду при температурі $90\text{--}140^\circ\text{C}$ [12], а термічний розклад ГМТА починається при 200°C [13]. Однак необхідно прийняти до уваги, що зі збільшенням температури прискорюється гідролітичний розклад ГМТА. Наприклад, в солянокислому середовищі відбувається така реакція:



Оскільки поверхня силікагелю характеризується кислотними властивостями (pH водної суспензії складає $4,5$), то варто очікувати посилення гідролізу ГМТА при нанесенні його на носій та збільшенні температури сушіння.

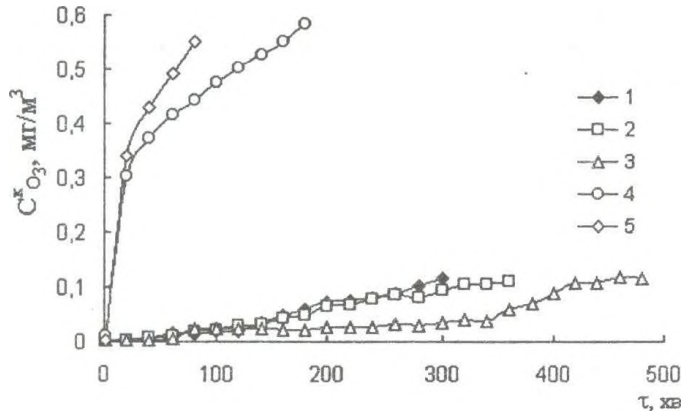


Рис. 1. Зміна $C_{O_3}^k$ в часі при розкладі озону в системі ГМТА – SiO_2 при різних температурах сушіння T , °C: 1 – 90; 2 – 120; 3 – 135; 4 – 150; 5 – 200 ($C_{O_3}^n = 1,5$ мг/м³; $U = 3,2$ см/с; $C_{ГМТА} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $m = 3$ г)

З рисунка 1 видно, що при температурі сушіння 90° і 120°C кінетичні криві розкладу озону практично збігаються (відмінність у значенні $\tau_{ГДК}$ складає всього 40 хвилин), а при температурі 135 °C збігаються між собою тільки початкові ділянки кривих (1-3), а далі відбувається більш плавне наростання концентрації озону на виході з реактора; ГДК досягається через 420 хв., що на 100-120 хв. більше, ніж у двох попередніх випадках. Отриманий ефект ми зв'язуємо з впливом адсорбованої води на кінетику розкладу озону. За результатами попередніх досліджень по розкладу озону в системі ГМТА- SiO_2 було показано, що активність системи знижується при адсорбції парів води. З іншого боку відомо, що в інтервалі температур 90-140 °C силікагель, як правило, втрачає фізично адсорбовану воду, тому при температурі сушіння 90-120 °C залишається частина води, що блокує доступ озону до молекул ГМТА; при $T=135$ °C пори носія “розкриваються” і транспорт молекул озону до реакційних центрів полегшений, що приводить до більш повної взаємодії з ГМТА і до зростання $\tau_{ГДК}$. При температурі сушіння 150 і 200 °C система ГМТА- SiO_2 втрачає активність (криві 4 і 5), що вказує на розклад значної частини уротропіну. Надалі всі зразки сушили при $T=90$ °C (найкраща відтворюваність результатів).

Вплив маси. Щоб визначити вплив ефективного часу контакту (τ') ОПС зі зразком на кінетику розкладу озону і час захисної дії змінювали наважку зразків від 3 до 8 г при постійній лінійній швидкості ОПС ($U = 3,2$ см/с). Дані про зміну τ' і $\tau_{ГДК}$ представлені в табл. 1. Із збільшенням маси (збільшується τ') зростають тривалість дослідів і $\tau_{ГДК}$. Так при $m = 5$ і 8 г навіть через 60 годин кінцева концентрація озону не перевищувала 0,02 мг/м³ (тобто в 5 разів менше ГДК). Наступні дослідів проводили з наважкою 3 г.

Вплив лінійної швидкості. На рис. 2 показана зміна $C_{O_3}^k$ при різних лінійній швидкості ОПС, яку варіювали за рахунок зміни площі поперечного перерізу реактору, залишаючи масу зразка постійною. Це забезпечувало приблизно однаковий час контакту ($\tau' = 0,24$ с) ОПС зі зразками. З даних рис. 2 видно, що зі збільшенням лінійної швидкості $\tau_{ГДК}$ зменшується пропорційно при переході від 3,2 до 6,2 см/с і мало залежить при збільшенні до 10,1 см/с. Представлені дані узгоджуються з раніше отриманими для аналогічних систем.

Таблиця 1

Вплив маси зразка ГМТА – SiO_2 на час захисної дії в реакції розкладу озону

$$C_{\text{ГМТА}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 1,5 \text{ мг/м}^3; U = 3,2 \text{ см/с}$$

Маса зразка, м, г	Висота шару, h, мм	Ефективний час контакту, τ' , с	Час захисної дії, $\tau_{\text{ГДК}}$, хв
3,0	8	0,25	600
4,0	10	0,31	2340
5,0	13	0,40	3720
8,0	18	0,56	дослід зупинили через 3600

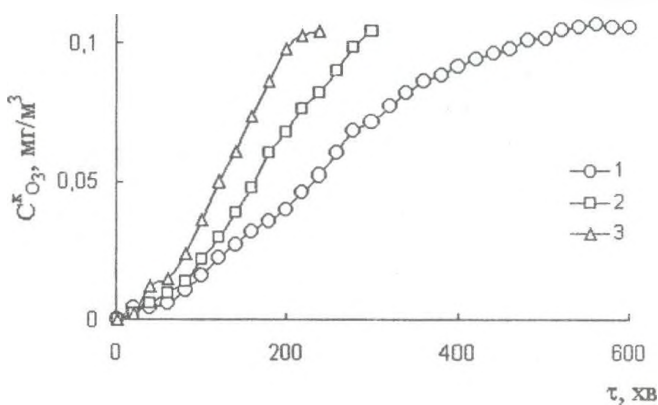


Рис. 2. Зміна $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ в часі при розкладі озону в системі ГМТА — SiO_2 при різних лінійних швидкості ОПС, U , см/с: 1 — 3,2; 2 — 6,2; 3 — 10,1; ($C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 1,5 \text{ мг/м}^3$; $\tau' = 0,24 \text{ с}$; $C_{\text{ГМТА}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$; $m = 3 \text{ г}$)

Вплив $C_{\text{ГМТА}}$. Вміст ГМТА у зразках варіювали від $1 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Спостерігаються такі особливості (рис. 3). При $C_{\text{ГМТА}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/г навіть на першій хвилині досліді $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ перевищує ГДК. При $C_{\text{ГМТА}} \geq 2 \cdot 10^{-4}$ моль/г вид кривих змінюється, фіксуються вихідні концентрації озону значно нижче ГДК. При $C_{\text{ГМТА}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/г дослід зупинили через 23 години при $C_{\text{O}_3}^{\text{к}} = 0,024 \text{ мг/м}^3$.

Вплив ОН іонів. В табл. 2 представлені дані про зміну $\tau_{\text{ГДК}}$ для систем:

(I) NaOH-SiO_2 (зразки 1,2), (II) ГМТА-SiO_2 (зразок 3) і (III) ГМТА-NaOH-SiO_2 (зразки 4,5,6). Можна відзначити такі особливості: у системі (I) при $C_{\text{NaOH}} = 6 \cdot 10^{-5}$ і $6 \cdot 10^{-4}$ моль/г $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ швидко наростає в часі і $\tau_{\text{ГДК}}$ складає всього 5 і 12 хв. відповідно; у другій системі при $C_{\text{ГМТА}} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/г час захисної дії складає 300 хв. У спільних системах (III) спочатку вивчили вплив способу нанесення компонентів ГМТА і NaOH на силікагель. Зразок 4 приготували шляхом двоступінчастого нанесення: $\text{SiO}_2 + \text{NaOH}$ - сушіння + ГМТА - сушіння. Зразки 5 і 6 приготовлено в одну стадію: силікагель просочували розчином NaOH і ГМТА, потім сушили. При порівнянні отриманих даних видно, що властивості спільної системи залежать від способу приготування зразків (4 і 5) і вмісту NaOH у зразку.

Вимір рН розчинів, які наносили на носій, показав, що у системі (I) залежно від C_{OH^-} рН 12,8 і 13,4; у системі (II) – рН 7,93, а в спільних системах (III) утворюється буферний розчин з рН 13-13,4.

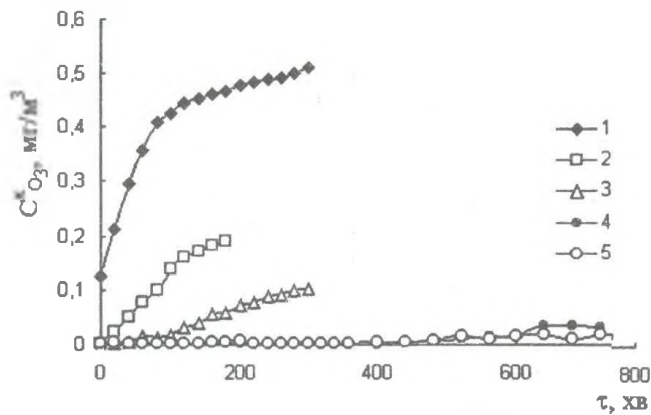


Рис. 3. Зміна $C_{O_3}^K$ в часі при розкладі озону в системі GMTA — SiO_2 при різній концентрації GMTA, $C_{GMTA} \cdot 10^4$ моль/г: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 6; 5 — 15 ($C_{O_3}^n = 1,5$ мг/м³; $U = 6,2$ см/с; $m = 3$ г.)

Таблиця 2

Вплив співвідношення GMTA і NaOH на час захисної дії при розкладі озону в системі GMTA — NaOH — SiO_2

$C_{O_3}^n = 1,5$ мг/м³; $m = 3$ г; $U = 6,2$ см/с; $\tau' = 0,25$ с; $T = 20$ °C; $\phi_{опс} = 63\%$

Зразки	$C_{GMTA} \cdot 10^4$, моль/г	$C_{NaOH} \cdot 10^4$, моль/г	pH розчину, що наносять	Час захисної дії, τгдк, хв.
1	0	0,6	12,8	5
2	0	6,0	13,4	12
3	4,0	0	7,93	300
4*	4,0	0,6	13,0	380
5**	4,0	0,6	13,0	520
6**	4,0	6,0	13,34	2100

* Зразок приготовлений у дві стадії

** Зразок приготовлений в одну стадію

Розглянемо отримані результати з точки зору кислотно-основних взаємодій, які відбуваються в складній системі GMTA — NaOH — H_2O та на поверхні силікагелю.

GMTA як третичний амін (R_3N) відноситься до основ середньої сили. По теорії Бренстеда основні властивості такого аміну виявляються завдяки реакції з молекулою води (кислота):



Рівновага визначається концентраціями аміну, OH^- -йонів і зміщується вправо зі збільшенням концентрації аміну. Зі збільшенням C_{OH^-} рівновага (1) зміщується вліво. Згідно даним [13,14] константа дисоціації супряженої кислоти



у випадку GMTA складає $1,4 \cdot 10^{-9}$, по іншим даним $8,5 \cdot 10^{-10}$, тоді значення константи основності K_B знаходять по рівнянню:

$$K_B = \frac{K_w}{K_a}, \quad (3)$$

де $K_w = 10^{-14}$ -константа дисоціації води; відповідно до розрахунку $K_b = 7,1 \cdot 10^{-6}$ і $K_a = 1,2 \cdot 10^{-5}$. Для того, щоб охарактеризувати кислотно-основну рівновагу в системі ГМТА-SiO₂ і визначити роль OH⁻-йонів розрахуємо діаграму розподілу з урахуванням середнього значення $K_b = 1 \cdot 10^{-5}$. Для зручності позначимо рівноважні концентрації молекулярної і протонованої форм ГМТА через $[am]$ і $[amH^+]$, відповідно.

Тоді кислотно-основна рівновага запишеться у виді:



Сумарна концентрація аміну дорівнює рівноважним концентраціям молекулярної і протонованої форм

$$C_{am} = [am] + [amH^+].$$

Визначимо $[amH^+]$ виходячи з рівняння (4):

$$[amH^+] = \frac{K_b[am]}{[OH^-]}$$

Тоді

$$C_{am} = [am] + \frac{K_b[am]}{[OH^-]}$$

$$[am] = \frac{C_{am}[OH^-]}{[OH^-] + K_b} \quad (5)$$

Частку молекулярної форми (χ_0) ГМТА розрахуємо по формулі (6)

$$\chi_0 = \frac{[am]}{C_{am}} = \frac{[OH^-]}{[OH^-] + K_b} \quad (6)$$

Частку протонованої форми (χ_1) ГМТА знаходимо по різниці

$$\chi_1 = 1 - \chi_0.$$

Таким чином, співвідношення між молекулярною і протонованою формами аміну визначається константою рівноваги K_b і концентрацією OH⁻-йонів. На рис. 4 показана діаграма розподілу молекулярної і протонованої форм ГМТА. Як видно, при рН 7 ГМТА знаходиться переважно в протонованій формі (0,98); рівні частки форм при рН 9, а молекулярна форма ГМТА переважає при рН 11.

Зі збільшенням $C_{ГМТА}$ рН водного розчину змінюється від 7,37 до 8,04 і відповідно до діаграми (рис. 4) ГМТА знаходиться переважно в протонованій формі. Як впливає з кінетичних вимірів (табл. 2) система ГМТА – SiO₂ досить ефективно розкладає озон, однак виходячи з будови молекули озону і загальних відомостей про реакції розкладу озону у водних розчинах [6,15] можна стверджувати, що протонована форма аміну менш реакційна. Введення OH⁻-йонів змінює співвідношення між молекулярною і протонованою формами ГМТА. Цим можна пояснити результати, представлені в табл. 2. Оскільки силікагель характеризується кислотними властивостями поверхні (рН водної суспензії 4,5), після попередньої обробки розчином NaOH поверхня силікагелю нейтралізується, тому при нанесенні ГМТА на таку поверхню спостерігається поліпшення властивос-

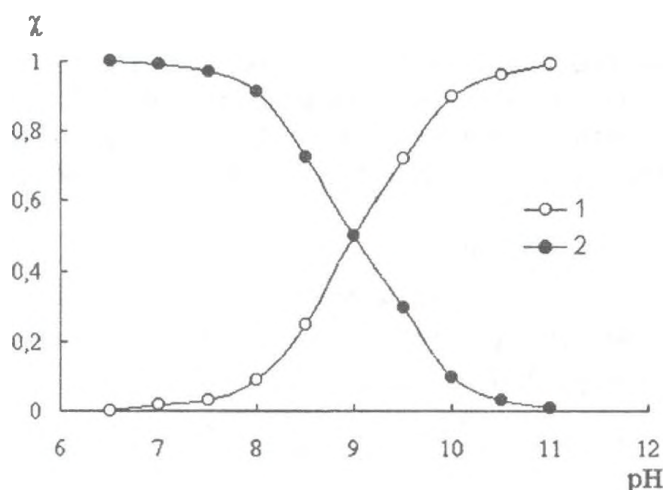


Рис. 4. Діаграма розподілу часток (χ) молекулярної (1) та протонованої (2) форм ГМТА залежно від рН.

тей системи ГМТА- NaOH-SiO₂ (збільшується $\tau_{\text{ГДК}}$). При змішуванні розчинів ГМТА і NaOH утворюється буферний розчин рН = 13-13,4 (табл. 2), у якому ГМТА знаходиться тільки в молекулярній формі, тому при нанесенні такого розчину на силікагель досягається кращий ефект (зразки 5 і 6).

На основі кінетичних досліджень реакції розкладу мікроконцентрацій озону системою ГМТА-SiO₂ виявлено, що гідролітичні процеси, які відбуваються під час сушіння зразків суттєві в температурному інтервалі 150-200 °С. Вплив OH⁻ йонів на активність системи ГМТА-SiO₂ пов'язано з гальмуванням гідролізу ГМТА та знаходженням його при рН ≥ 11 тільки в молекулярній формі, яка найбільш реакційна по відношенню до озону.

Література

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп: Справ. издан. / А. Л. Бандман, Н. В. Волкова, Т. Д. Грекова и др. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.
2. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. В 3-х частях. Ч.2. — М.: Мир, 1969. – 205 с.
3. Tanaka Y., Inn E. C. Y., Watanabe K. A. Absorption coefficient of gases in the vacuum ultraviolet. Part IV. Ozone // J. Chem. Phys. – 1953. — V.21, № 10. – P.1651-1653.
4. R. Trambarulo, S. N. Ghosh, C. A. Burrus, G. Gordy The molecular structure, dipole moment and g factor of ozone and its microwave spectrum // J. Chem. Phys. – 1953. – V.11, № 3. – P.393-401.
5. Dhandapani B., Oyama S. T. Gas phase ozone decomposition catalysts // Appl. Catal. B: Environmental. – 1997. – V.11. – P.129-166.
6. Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, Л. А. Раскола, А. Ю. Бандурко. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1999. – Т.42, вып.4, С.3-18.
7. А. Н. Никоноров. Источники и методы очистки газовых выбросов от озона. – М.: ЦИНТИ ХИМНЕФТЕМАШ, 1985. – 25с.
8. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). – М.: Наука, 1974. – 322с.
9. А. А. Эннан, Л. А. Гаврилова, Т. С. Борисенко. Аддукт тетрафторида кремния с гексаметилен-тетрамином // Ж. неорг. химии. – 1976. – Т.21, вып.4, С.983-986.

11. Agrawal G. L., Bhattacharya A. K. Kinetics and mechanism of sodium tungstate-catalyzed oxidation of hexamethylenetetramine by hydrogen peroxide // *Indian J. Chem.* – 1978 – V.16A, № 10. – P.900-902.
12. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на оксидных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука, 1980. – 362с.
13. Дж. Ф. Уокер. Формальдегид. – М.: Госхимиздат, 1957.
14. Б. И. Иммануков, Л. И. Лукина. Взаимодействие гексаметилентетрамина с неорганическими солями и свойства твердых фаз. – Фрунзе: Илим, 1984. – 103с.
15. Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, В. Я. Паина, А. Ю. Бандурко. Гетерогенизированный Cu(II) – SiO_2 -катализатор разложения озона // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 1999. – Т.42, вып. 1. – С.46 – 49.

Т. Л. Ракитская, А. С. Подмазко, С. И. Паскалова
Одесский национальный университет,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ОЗОНА НАНЕСЕННЫМ НА СИЛИКАГЕЛЬ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

Резюме

Изучено влияние макрокинетических и физико-химических факторов на время защитного действия образцов силикагеля КСМГ, импрегнированных водными растворами гексаметилентетрамина в реакции низкотемпературного разложения озона при его концентрации $\leq 1,5 \text{ мг/м}^3$.

Ключевые слова: озон, низкотемпературное разложение, гексаметилентетрамин

T. L. Rakitskaya, A. S. Podmazko, S. I. Paskalova
Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

LOW-TEMPERATURE DECOMPOSITION OF OZONE MICROCONCENTRATIONS BY SILICA-SUPPORTED HEXAMETHYLENETETRAMINE

Summary

The effect of macrokinetic and physicochemical factors on the time of protective action of KSMG type silica samples impregnated with aqueous hexamethylenetetramine solutions has been studied in the low-temperature ozone decomposition (initial concentrations $\leq 1.5 \text{ mg/m}^3$).

Keywords: Ozone, Low-temperature decomposition; Hexamethylenetetram.