

УДК 542.924:541.127:546.26

А. С. Труба, Т. Л. Ракитська, Д. А. Гергеа, Г. М. ДжигаОдеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна, E-mail: truba@onu.edu.ua**ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ
У ПРИСУТНОСТІ АЦИДОКОМПЛЕКСІВ 3d-МЕТАЛІВ,
НАНЕСЕНИХ НА ПРИРОДНИЙ БЕНТОНІТ**

Методом РФА та ІЧ-спектроскопії досліджено фазовий склад природного бентоніту Дашуковського родовища та показано, що при закріпленні хлоридів Cu(II), Co(II) і Mn(II) на природному бентоніті спостерігається збільшення базальної відстані фази монтморілоніту, що свідчить про входження іонів металів в міжшаровий простір та узгоджується з розмірами відповідних іонів (r_{Co} (0,65 Å) < r_{Cu} (0,72 Å) < r_{Mn} (0,83 Å)). Вперше досліджена кінетика низькотемпературного розкладання озону закріпленими на природному бентоніті хлорокомплексами Cu(II), Co(II) і Mn(II) та отримано ряди їх каталітичної активності.

Ключові слова: бентоніт, фазовий склад, розкладання озону.

Одним з недоліків відомих каталізаторів розкладання озону є наявність в їх складі дорогих носіїв [1, 2]. У зв'язку з цим пошук природних матеріалів, потенційних носіїв металокомплексних каталізаторів розкладання озону, є актуальним завданням в галузі створення каталізаторів екологічного призначення. В роботах [3-5] представлено дані про використання в якості носіїв металокомплексних сполук деяких природних алюмосилікатів, проте інформація про застосування природних бентонітів дуже обмежена.

Природні та модифіковані бентоніти широко використовуються в якості кислотних каталізаторів або для закріплення оксидів та солей d-металів, що використовуються в реакціях органічного синтезу [6], деструкції органічних сполук [7-9] і для очищення води від барвників та гербіцидів [8-11]. Проте застосування природного та модифікованого бентоніту у якості носія каталізаторів редокс-реакцій за участю токсичних газоподібних речовин обмежене. Лише в деяких роботах представлені результати каталітичної активності бентонітів, модифікованих іонами паладію(II) і купруму(II), в реакціях окиснення монооксиду вуглецю [12-14] і діоксиду сульфуру [15] та розкладання озону [16].

Мета роботи – дослідити фазовий склад та каталітичні властивості композицій $MeCl_2/П\text{-Бент}$ ($Me = Cu, Co, Mn$) в реакції низькотемпературного розкладання озону.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Синтез закріплених металокомплексних сполук. В якості носія металокомплексного каталізатора використовували природний бентоніт Дашуківського родовища України, що відповідає технічним умовам ТУ У 14.2-00223941-006: 2010 наступного хімічного складу, в мас. %: SiO_2 – 49,6; Al_2O_3 – 13,5; Fe_2O_3 – 7,2; MgO – 2,0. рН водної суспензії дорівнює 8,97.

Наважку носія 10 г попередньо сушили при 110 °С протягом 3 годин, потім просочували 4 мл водно-спиртового розчину, отриманого змішуванням заданих кількостей водного розчину, що містить MeCl_2 , та етилового спирту. Пухкі зразки сушили до сталої маси в повітряному середовищі при 110 °С.

Рентгенофазове дослідження зразків виконано на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні (CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)), з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Зразок після розтирання в ступці розміщували в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для реєстрації дифрактограми. Дифрактограма отримана в інтервалі кутів $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ з кроком $0,03^\circ$ та часом накопичення 60 секунд у кожній точці.

ІЧ спектри зразків реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) із спектральною роздільною здатністю 4 см^{-1} . Спектри отриманих зразків знімали в пресованих таблетках з KBr.

Методика тестування зразків в реакції розкладання озону. Озоно-повітряну суміш (ОПС) із заданою концентрацією озону отримували в озонаторі марки ІГ-1Ш дією тихого електричного розряду на кисень повітря. Подачу ОПС регулювали за показаннями реометра. Відносна вологість ОПС становила 72%. Початкову ($C_{\text{O}_3}^n$) і кінцеву ($C_{\text{O}_3}^k$) концентрації озону в діапазоні від 1 до 1000 мг/м^3 аналізували за допомогою оптичного газоаналізатора (модель «Циклон-реверс») з межею виявлення $0,1 \text{ мг/м}^3$.

Кінетику розкладання озону зразками $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$ вивчали в проточній за газом термостатованій (20°C) установці при сталих умовах (розміри реактора, лінійна швидкість ОПС), коли впливом макрокінетичних факторів на швидкість реакції можна знехтувати.

Активність зразків оцінювали за такими параметрами:

– *константа швидкості* першого порядку по озону, яку розраховували на початковому етапі реакції

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{O}_3}^n}{C_{\text{O}_3}^k}, \text{ с}^{-1},$$

– *константа швидкості реакції* першого порядку ($k_{1/2}$) за часом напівперетворення озону ($t_{1/2}$) – розраховували за формулою:

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ с}^{-1}.$$

– *дослідна кількість озону* ($Q_{1/2}$, моль O_3) на час напівперетворення озону, розрахунок якої здійснювали по площі відповідних озонограм, побудованих в координатах $\Delta C_{\text{O}_3} - t$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Фазовий склад. На рис. 1 представлені дифрактограми природного бентоніту та зразків $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$. У складі природного бентоніту ідентифіковані фази

монтморілоніту (М), α -кварцу (Q) і домішок фази кальциту (К), що не суперечить раніше отриманим даним для природного бентоніту Дашуковського родовища [17]. Видно, що при формуванні каталізаторів $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$ (рис. 1) суттєвих структурних змін і утворення нових фаз за рахунок компонентів каталізатора не відбувається. Незначні зміни спостерігаються лише в положенні та інтенсивності першого рефлексу (001) фази монтморілоніту ($2\theta = 6,098^\circ$), що спостерігали автори [14] при кислотному модифікуванні бентонітів і закріпленні на їх поверхні Pd(II) - Cu(II) -каталізаторів.

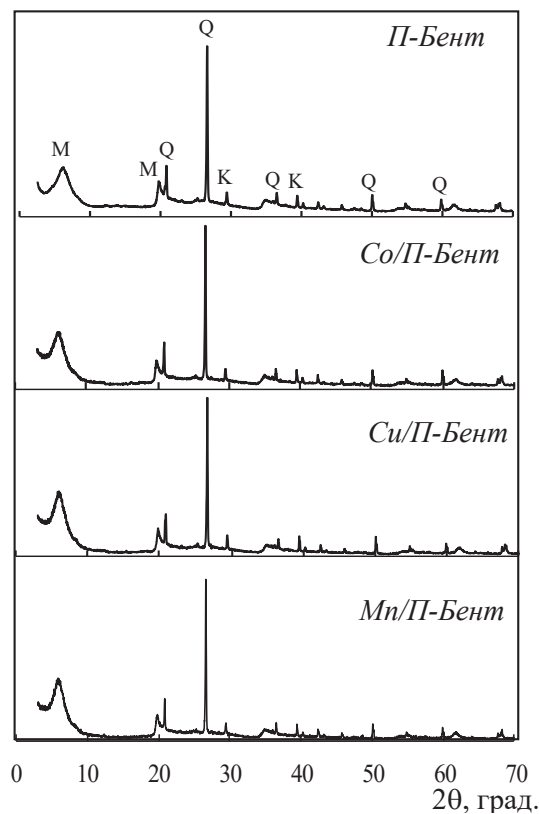


Рис. 1. Дифрактограми природного бентоніту та зразків $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$

Значення базальної відстані d_{001} для природного бентоніту більше за величину міжпаquetного простору (9,6 Å), що вказує на гідратацію поверхні бентоніту (табл. 1). При закріпленні хлоридів металів спостерігається збільшення базальної відстані фази монтморілоніту d_{001} , що свідчить про входження йонів металів у міжшаровий простір та узгоджується з розмірами відповідних йонів ($r_{\text{Co}} (0,65 \text{ Å}) < r_{\text{Cu}} (0,72 \text{ Å}) < r_{\text{Mn}} (0,83 \text{ Å})$). Розрахунки за формулою Шерера для першого відбиття показали, що розмір кристалітів змінюється при закріпленні Co(II) , Cu(II) та Mn(II) .

Таблиця 1

Рентгеноспектральні характеристики зразків П-Бент і $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$

Зразок	2θ , град	d_{001} , Å	$\Delta d = d_{001} - 9,6$, Å	D, нм
П-Бент	6,098	14,482	4,882	39
$\text{CoCl}_2/\text{П-Бент}$	5,950	14,842	5,242	56
$\text{CuCl}_2/\text{П-Бент}$	5,938	14,872	5,272	26
$\text{MnCl}_2/\text{П-Бент}$	5,879	15,021	5,421	28

ІЧ-спектральні характеристики. ІЧ-спектральні дослідження підтвердили поліфазність природного бентоніту (рис. 2, табл. 2) і каталізаторів на його основі.

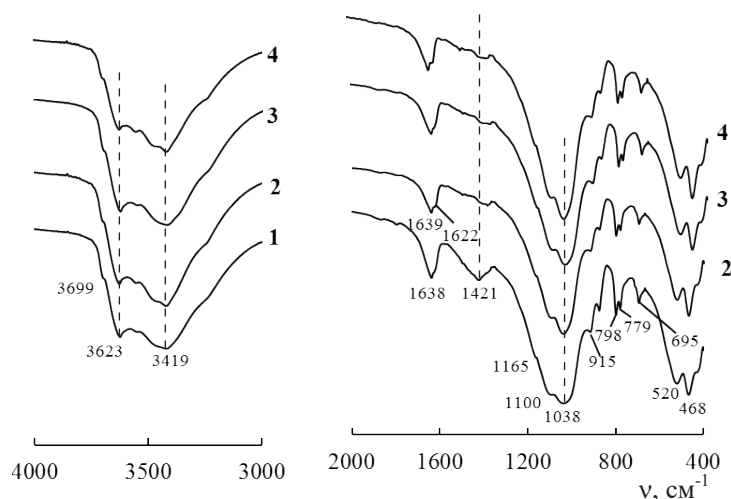


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків П-Бент (1), $\text{CoCl}_2/\text{П-Бент}$ (2), $\text{CuCl}_2/\text{П-Бент}$ (3) та $\text{MnCl}_2/\text{П-Бент}$ (4)

При аналізі ІЧ-спектру природного бентоніту можна виділити дві основні області: в області $4000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ проявляються смуги валентних коливань ОН-груп, зв'язаних з октаедричними катіонами (М-ОН), та молекул води, асоційованих за допомогою водневих зв'язків; в області $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$ зосереджені смуги поглинання силікатної структури. При 1421 см^{-1} проявляється смуга валентних коливань карбонат-іону, що підтверджує наявність кальциту в зразку природного бентоніту. При закріпленні на поверхні природного бентоніту хлоридів Cu(II) , Co(II) , Mn(II) суттєвих змін в ІЧ-спектрах не спостерігається (рис. 2, табл. 2), крім смуги валентних коливань карбонат-іону, яка проявляється у вигляді слабкого вигину і зміщується в низькочастотну область на $35\text{--}45\text{ см}^{-1}$.

Таблиця 2

Хвильові числа (см⁻¹) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах природного бентоніту та зразків MeCl₂/П-Бент

Коливання	Структурні групи					
	М-ОН	Al-Al-ОН	Al-Fe-ОН	Н ₂ О	Si-O-Si	CO ₃ ²⁻
П-Бент						
ν	3699 пл.	-	-	3419; 3548 пл.	1165 пл.; 1100 пл.; 1038	1421
δ	-	915 виг.	875 виг.	1638	798; 779; 695; 520; 468	-
CuCl₂/П-Бент						
ν	3698 пл.	3622	-	3418; 3549 пл.	1163 пл.; 1099 пл.; 1039	1384сл.
δ	-	915 виг.	876 виг.	1639; 1624 пл.	799; 780; 695; 520; 468	-
CoCl₂/П-Бент						
ν	3699 пл.	3623	-	3416; 3554 пл.; 3477 пл.	1166 пл.; 1100 пл.; 1039	1375сл.
δ	-	916 виг.	876 виг.	1639; 1622 пл.	799; 779; 695; 522; 469	-
MnCl₂/П-Бент						
ν	3697 виг.	3623	-	3415; 3549 пл.; 3473 пл.	1166 пл.; 1097 пл.; 1039	1379сл.
δ	-	917 виг.	876 виг.	1639; 1620 пл.	798; 779; 695; 520; 468	-

Тестування зразків в реакції розкладання озону. На рис. 3 представлені кінетичні криві розкладання озону в присутності композицій MeCl₂/П-Бент (Me = Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺) при однаковому вмісті MeCl₂ (1,2·10⁻⁶ і 2,4·10⁻⁴ моль/г).

З представлених кінетичних залежностей видно, що найменшу активність проявляє CuCl₂/П-Бент, що пояснюється термодинамічною заборонаю окиснення купруму(II) озоном, тобто більш високим значенням редокс-потенціалу пари Cu(III)/Cu(II) ($\Phi_{\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 2,4$ В) ніж для озону ($\Phi_{\text{O}_3/\text{O}_2}^0 = 2,07$ В) [18]. Активність зразків MnCl₂/П-Бент та CoCl₂/П-Бент визначається концентрацією металу. На початковому етапі реакції зразки MnCl₂/П-Бент, за умови $C_{\text{MnCl}_2} = 1,2 \times 10^{-6}$ і $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г, більш ефективно розкладають озон та протягом 3 хв. і 100 хв., відповідно, забезпечують 100 % розкладання озону. У разі CoCl₂/П-Бент на кінетичній кривій з'являються стаціонарні ділянки та навіть через 30 годин $C_{\text{O}_3}^k < 0,5C_{\text{O}_3}^n$.

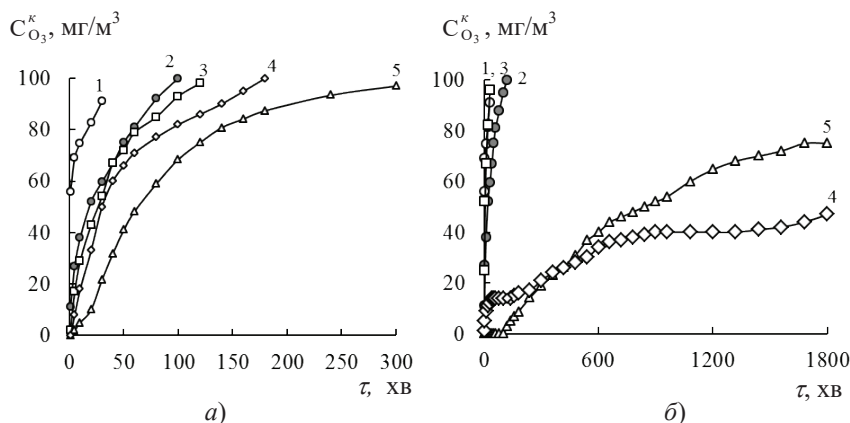


Рис. 3. Зміна $C_{O_3}^κ$ у часі при розкладанні озону зразками П-Бент (1), C_2H_5OH /П-Бент (2) та $MeCl_2$ /П-Бент ($Me = Cu$ (3), Co (4), Mn (5)) ($m_{зр} = 10$ г, $C_{O_3}^n = 100$ мг/м³)
а) $C_{MeCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г; б) $C_{MeCl_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Таблиця 3

Вплив $C_{Me(II)}$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону зразками $MeCl_2$ /П-Бент ($C_{O_3}^n = 100$ мг/м³)

Зразок	$C_{Me} \cdot 10^5$, моль/г	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2} \cdot 10^3$, с ⁻¹	$Q_{1/2} \cdot 10^5$, моль O_3
П-Бент	0	0,5	1	17,3	1,08*
C_2H_5OH /П-Бент	0	2,6	18	0,64	2,09
$CuCl_2$ /П-Бент	0,12	2,6	25	0,46	3,30
	24,0	3,8	4	2,88	0,28
$MnCl_2$ /П-Бент	0,12	5,0	62	0,19	14,90
	24,0	—	1020	0,011	121,0
$CoCl_2$ /П-Бент	0,12	4,4	30	3,8	3,24
	24,0	6,5	> 1800**	< 0,06	236,0

* — кількість розкладеного озону до моменту закінчення дослідів ($C_{O_3}^κ = C_{O_3}^n$).

** — дослід закінчили при $C_{O_3}^κ < 0,5C_{O_3}^n$.

На підставі даних табл. 3 встановлено, що каталітична активність зразків $MeCl_2$ /П-Бент в реакції розкладання озону за умови $C_{MeCl_2} 1,2 \cdot 10^{-6}$ (I) та $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г (II) змінюється наступним чином:

П-Бент < C_2H_5OH /П-Бент < $CuCl_2$ /П-Бент < $CoCl_2$ /П-Бент < $MnCl_2$ /П-Бент (I),
П-Бент < C_2H_5OH /П-Бент < $CuCl_2$ /П-Бент << $MnCl_2$ /П-Бент < $CoCl_2$ /П-Бент (II).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісник ОНУ. Хімія. – 2002. – Т. 6, № 7-8. – С. 13-22. http://liber.onu.edu.ua/pdf/vestniki/Chem_6_7-8_2002.pdf
2. 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. Environ. Research. – 2000. – Vol. 3, N 4. – P. 472-487.
3. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Давтян А.С., Березина Л.В. Каталитическая активность закрепленных на базальтовом туфе хлорокомплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т.15, № 12-13. – С. 10-16. http://liber.onu.edu.ua/pdf/vest_chem_2010_12_13.pdf
4. Ракитська Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Еннан А.А. Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клинфиллит в реакции разложения озона // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304. http://nbuv.gov.ua/UJRN/khphpt_2013_4_3_10
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 імені В.І. Вернадського. Серія: Біологія, хімія. – 2013. – Т. 26 (65), № 4. – С. 358-371.
6. Centi G., Parathonor S. Catalysis by layered materials: A review // Micropor. Mesopor. Mater. – 2008. – Vol. 107, N 1-2. – P. 3-15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>
7. Nogueira F.G.E., Lopes J.H., Silva A.C., Lago R.M., Fabris J.D., Oliveira L.C.A. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene // Appl. Clay Sci. – 2011. – Vol. 51, N 3. – P. 385-389. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.007>
8. Wan D., Li W., Wang G., Chen K., Lu L., Hu Q. Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol. 349. – P. 988-996. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.05.004
9. Chanderia K., Kumar S., Sharma J., Ameta R., Punjabi P.B. Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H₂O₂ as photo-Fenton like reagent. // Arabian J. Chem. – 2017. – Vol. 10. – P. S205-S211 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.023>
10. Vinuth M., Naik H.S.B., Vinoda B.M., Gururaj H., Thomas N., Arunkumar G. Enhanced removal of methylene blue dye in aqueous solution using eco-friendly Fe(III)-montmorillonite. // Materials Today: Proceedings. – 2017. – Vol. 4, N 2A. – P. 424-433. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.041>
11. Hong R., Guo Z., Gao J., Gu C. Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper // Chemosphere. – 2017. – Vol. 180. – P. 335-342. 10.1016/j.chemosphere.2017.04.025
12. Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., Centeno M.A. Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction // Appl. Catal. B: Environ. – 2007. – Vol. 72, N 1-2. – P. 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.018>
13. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. – P. 299-304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.200.299>
14. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Y. Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation // Chem. Met. Alloys. – 2015. – Vol. 8, N 1-2. – P. 32-38. <http://chemetal-journal.org/>
15. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen // Acta Phys. Polon. A. – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1074>
16. Ракитська Т.Л., Джига Г.М., Труба А.С. Композиції на основі сполук паладію(II), купрум(II), галогенід-іонів та бентонітів для розкладання озону // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 2 (62). – С. 6-14. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2\(62\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2(62).94707)
17. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах – К.: Наукова думка, 1975. – 352 с.
18. Stanbury D.M. Reduction Potentials Involving Inorganic Free Radicals in Aqueous solutions // Adv. Inorg. Chem. – 1989. – Vol. 33. – P. 69-138. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60194-4](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60194-4)

Стаття надійшла до редакції 15.02.2019

А. С. Труба, Т. Л. Ракитская, Д. А. Герега, А. М. Джига

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина, E-mail: truba@onu.edu.ua

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА В ПРИСУТСТВИИ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ПРИРОДНЫЙ БЕНТОНИТ

Методом РФА и ИК-спектроскопии исследованы фазовый состав природного бентонита Дашуковского месторождения и показано, что при закреплении хлоридов Cu(II), Co(II) и Mn(II) на природном бентоните наблюдается увеличение базального расстояния фазы монтмориллонита, что свидетельствует о вхождении ионов металлов в межслоевое пространство и согласуется с размерами соответствующих ионов (r_{Co} (0,65 Å) < r_{Cu} (0,72 Å) < r_{Mn} (0,83 Å)). Впервые исследована кинетика низкотемпературного разложения озона закрепленными на природном бентоните хлорокомплексами Cu (II), Co (II) и Mn (II) и получены ряды их каталитической активности.

Ключевые слова: бентонит, фазовый состав, разложение озона.

A. S. Truba, T. L. Rakitskaya, D. A. Gerega, G. M. Dzhyga

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

SOME REGULARITIES OF OZONE DECOMPOSITION OVER NATURAL BENTONITE ANCHORED 3d METAL ACIDO COMPLEXES

Polyphasicity of both natural bentonite and catalysts based on the latter has been found by X-ray phase analysis and IR spectroscopy. In natural bentonite, the identified phases were montmorillonite, α -quartz and calcite as an impurity. The formation of MCl_2/N -Bent catalysts ($M = Cu^{2+}$, Co^{2+} , and Mn^{2+}) does not lead to significant structural changes or to the formation of new phases from the catalyst components. However, an increase in a basal distance d_{001} for montmorillonite observed in this case can be evidence of the metal ion entering into its interlayer space because this increase agrees with the sizes of the metal ions ($r_{Co} < r_{Cu} < r_{Mn}$). In the IR spectrum of natural bentonite, the bands assigned to stretching vibrations of OH groups bound with octahedral cations (M-OH) and to water molecules associated through hydrogen bonds are situated in the region 4000-3000 cm^{-1} , the absorption bands of the silicate structure are concentrated in the region 1400-400 cm^{-1} . The absorption band at 1421 cm^{-1} assigned to stretching vibrations of carbonate ion confirms calcite presence in this natural bentonite. Anchoring of Cu(II), Co(II) or Mn(II) chlorides onto natural bentonite results in a low-frequency shift of this absorption band. For the first time, the kinetics of the low-temperature ozone decomposition over the MCl_2/N -Bent compositions was investigated. It has been found that the $CuCl_2/N$ -Bent sample shows the lowest activity that can be explained

by the thermodynamic forbiddenness of Cu(II) oxidation with ozone. The activity of the $\text{MnCl}_2/\text{N-Bent}$ and $\text{CoCl}_2/\text{N-Bent}$ samples depends on metal ion concentrations. Ozone decomposition over the $\text{MnCl}_2/\text{N-Bent}$ samples with C_{MnCl_2} of $1.2 \cdot 10^{-6}$ and $2.4 \cdot 10^{-4}$ mol/g was effective only at the initial stage of the ozone-air mixture, OAM, passage through the sample, whereas, for $\text{CoCl}_2/\text{N-Bent}$ samples, the kinetic curve portions parallel to x-axis indicated that the steady state mode was settled. At $C_{\text{CoCl}_2} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ mol/g, C'_{O_3} was 47 mg/m³ ($C_{\text{O}_3}^{\text{in}} = 100$ mg/m³) even in 30 h of the OAM passage. Thus, it has been found that the catalytic activity of the $\text{MnCl}_2/\text{N-Bent}$ samples towards the ozone decomposition changes in the orders:

at $C_{\text{MnCl}_2} = 1.2 \cdot 10^{-6}$ mol/g: N-Bent < $\text{CuCl}_2/\text{N-Bent}$ < $\text{CoCl}_2/\text{N-Bent}$ < $\text{MnCl}_2/\text{N-Bent}$ (I),
at $C_{\text{MnCl}_2} = 2.4 \cdot 10^{-6}$ mol/g: N-Bent < $\text{CuCl}_2/\text{N-Bent}$ << $\text{MnCl}_2/\text{N-Bent}$ < $\text{CoCl}_2/\text{N-Bent}$ (II).

Keywords: bentonite, phase composition, ozone decomposition.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Bandurko O.Yu., Raskola L.A. *Katalizatory nizkotemperaturnogo razlozheniya ozona: sostoyanie i perspektivy razrabotki*. Visn. Odes. nac. univ., Him, 2002, vol. 6, no 7-8, pp. 13-22. http://liber.onu.edu.ua/pdf/vestniki/Chem_6_7-8_2002.pdf (in Russian)
2. 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. Environ. Research. 2000, vol. 3, no 4, pp. 472-487.
3. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Davtyan A.S., Berezina L.V. *Kataliticheskaya aktivnost' zakreplennykh na bazal'tovom tufe khlorokompleksov Cu(II), Co(II), i Mn(II)*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2010, vol. 15, no 12-13, pp. 10-16. http://liber.onu.edu.ua/pdf/vest_chem_2010_12_13.pdf (in Russian)
4. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. *Modifitsirovannyi khloridom margantsa(II) prirodnyy klinoptilolit v reaktsii razlozheniya ozona*. Himiya, fizika ta tekhnologiya poverkhni. 2013. Vol. 4, no 3, pp. 297-304. http://nbuv.gov.ua/UJRN/khphpt_2013_4_3_10. (in Russian)
5. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. *Katalizatory nizkotemperaturnogo razlozheniya ozona na osnove khloridov 3d-metallov i prirodnykh sorbentov*. Vcheni zapysky Tavriys'koho natsional'noho universytetu imeni V.I. Vernads'koho. Seriya: Biologiya, khimiya, 2013, vol. 26(65), no 4, pp. 358-371. (in Russian)
6. Centi G., Parathonor S. *Catalysis by layered materials: A review*. Micropor. Mesopor. Mater., 2008, vol. 107, no 1-2, pp. 3-15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>
7. Nogueira F.G.E., Lopes J.H., Silva A.C., Lago R.M., Fabris J.D., Oliveira L.C.A. *Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene*. Appl. Clay Sci., 2011, vol. 51, no 3, pp. 385-389. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.007>
8. Wan D., Li W., Wang G., Chen K., Lu L., Hu Q. *Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material*. Appl. Surf. Sci., 2015, vol. 349, pp. 988-996. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.004>
9. Chanderia K., Kumar S., Sharma J., Ameta R., Punjabi P.B. *Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H₂O₂ as photo-Fenton like reagent*. Arabian J. Chem., 2017, vol. 10, pp. S205-S211 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.023>
10. Vinuth M., Naik H.S.B., Vinoda B.M., Gururaj H., Thomas N., Arunkumar G. *Enhanced removal of methylene blue dye in aqueous solution using eco-friendly Fe(III)-montmorillonite*. Materials Today: Proceedings, 2017, vol. 4, no 2A, pp. 424-433. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.041>
11. Hong R., Guo Z., Gao J., Gu C. *Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper*. Chemosphere, 2017, vol. 180, pp. 335-342. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.025>
12. Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., Centeno M.A. *Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction* Appl. Catal. B: Environ., 2007, vol. 72, no 1-2, pp. 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.018>
13. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshouk G.V., Volkova V.Y. *Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for*

- low-temperature carbon monoxide oxidation*. Solid State Phenomena, 2013, vol. 200, pp. 299-304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.200.299>
14. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Y. *Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation*. Chem. Met. Alloys, 2015, vol. 8, no 1-2, pp. 32-38. <http://chemetal-journal.org/>
 15. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen*. Acta Phys. Polon. A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1074>
 16. Rakys'tka T.L., Dzhyga G.M., Truba A.S. *Kompozytsiyi na osnovi spoluk paladiyu(II), kuprumu(II), halohehid-ioniv ta bentonitiv dlya rozkladannya ozonu*. Visn. Odes. nac. univ., Him, 2017, vol. 22, no 2 (62), pp. 6-14. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2\(62\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2(62).94707) (in Russian)
 17. Tarasevich Y.I., Ovcharenko F.D. *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh*. K.: Naukova Dumka, 1975, 352 p. (in Russian)
 18. Stanbury D.M. *Reduction Potentials Involving Inorganic Free Radicals in Aqueous solutions*. Adv. Inorg. Chem., 1989, vol. 33, pp. 69-138. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60194-4](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60194-4)