

УДК 542.924:544.47:546.712

## МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ХЛОРИДОМ МАРГАНЦА (II) ПРИРОДНЫЙ КЛИНОПТИЛОЛИТ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

Ракитская Т.Л.<sup>1\*</sup>, Труба А.С.<sup>1,2</sup>, Раскола Л.А.<sup>1</sup>, Эннан А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, химический факультет  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

<sup>2</sup> Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека  
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65086, Украина

*Методом импрегнирования по влагоемкости с последующей сушкой при 110 °С до постоянной массы получены образцы клиноптилолита, модифицированные хлоридом марганца (II) (MnCl<sub>2</sub>/П-Кл). Природный клиноптилолит и образцы MnCl<sub>2</sub>/П-Кл охарактеризованы рентгеновским методом и протестированы в реакции низкотемпературного разложения озона. В зависимости от степени заполнения поверхности клиноптилолита хлоридом марганца (II) формируются разные по составу и активности комплексы.*

### ВВЕДЕНИЕ

Природные минералы (цеолиты, бентониты, дисперсные кремнеземы и др.) нашли широкое применение как сорбенты тяжелых металлов и паров воды, а также катализаторы многочисленных реакций органического синтеза [1–3]. Как показали исследования последних лет, природные сорбенты оказались перспективными и в качестве носителей катализаторов различного назначения, в которых активной составляющей являются оксиды металлов [4], наночастицы золота [5], соли d-металлов [6] и металлокомплексные соединения [7–9]. Катализаторы последней группы применяются для низкотемпературной очистки воздуха от монооксида углерода, озона и диоксида серы [7]. При этом более подробно изучены катализаторы окисления СО, в своем составе содержащие комплексные соединения Pd(II), Cu(II) и предварительно активированные разными способами природные носители (клиноптилолит, морденит, базальтовые туфы, бентониты, трепелы).

При исследовании кинетики разложения озона установлено, что ацидокомплексы Cu(II) и Co(II), закрепленные на клиноптилолите, проявляют каталитические свойства без предварительной активации носителя [9]. Известно, что катализаторы, содержащие в своем составе Mn(II) или MnO<sub>2</sub>, наиболее востребованы для санитарной очистки воздуха

от озона (предельно-допустимая концентрация озона в рабочей зоне равна 0.1 мг/м<sup>3</sup>) [10]. При этом каталитический эффект Mn(II) может быть усилен за счет носителей, например, углеродных материалов [11], непосредственно участвующих в реакции разложения озона.

Целью работы явилось установление закономерностей разложения озона природным и модифицированным хлоридом марганца(II) клиноптилолитом, а также взаимосвязи между степенью заполнения поверхности носителя ионами марганца, кинетическими и стехиометрическими параметрами реакции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве носителя комплексов Mn(II) используется природный клиноптилолит (П-Кл) (Закарпатская обл., Сокирницкое месторождение, ТУ У 14.5-00292540.001-2001) следующего химического состава (масс. %): SiO<sub>2</sub> – 71.5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 13.1; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.9; TiO<sub>2</sub> – 0.5; CaO – 3.44; MgO – 0.68; K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O – 3.03; массовое соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 5.5; рН водной вытяжки 7.9; S<sub>уд</sub> = 50–65 м<sup>2</sup>/г.

Носитель фракционного состава 0.5–1.0 мм (d<sub>3</sub> = 0.75 мм) предварительно промывают дистиллированной водой для удаления пыли, сушат при 110 °С до постоянной массы. Образцы MnCl<sub>2</sub>/П-Кл получали методом импрегнирования по влагоемкости с последующими стадиями «созревания» в

\* контактный автор [tlr@onu.edu.ua](mailto:tlr@onu.edu.ua)  
ХФТП 2013. Т. 4. № 3

течение 20 часов в закрытых чашках Петри и сушки до постоянной массы в воздушной среде при 110 °С.

Для установления фазового состава П-Кл и образцов  $MnCl_2$ /П-Кл до и после реакции с озоном использовали метод порошковой рентгенографии с применением плоских препаратов. Тщательно растертые в агатовой ступке образцы в количестве ~150 мг наносили равномерно на картонный кружок диаметром 25 мм, предварительно смазанный клеем ПВА.

Рентгенограммы исследуемых образцов в области  $8^\circ < 2\theta < 60^\circ$  получены на приборе ДРОН-3; излучение  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ), напряжение 30 кВ, ток 28 мА. Идентификацию фаз осуществляли с учетом межплоскостных расстояний ( $d$ ,  $\text{\AA}$ ) и относительной интенсивности пиков ( $I/I_0$ ) в соответствии с данными [12–14].

Кинетику разложения озона образцами  $MnCl_2$ /П-Кл изучали в проточной по газу термостатированной (20 °С) установке при условиях (размеры реактора, линейная скорость озono-воздушной смеси (ОВС)  $u = 3.2 \text{ см/с}$ , 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  $\text{мг/м}^3$  анализировали с помощью оптического газоанализатора (модель «Циклон-Реверс») с пределом обнаружения 1  $\text{мг/м}^3$ . Скорость реакции ( $W$ ), константу скорости первого порядка по озону ( $k_1$ ) и константу скорости первого порядка ( $k_{1/2}$ ) на время полупревращения озона ( $\tau_{1/2}$ ) рассчитывали по формулам (1)–(3):

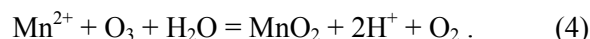
$$W = \frac{\omega(C_{O_3}^H - C_{O_3}^K)}{m_k}, \text{ моль/(г·с)} \quad (1)$$

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{O_3}^H}{C_{O_3}^K}, \text{ с}^{-1} \quad (2)$$

$$k_{1/2} = \frac{0.69}{\tau_{1/2}}, \text{ с}^{-1} \quad (3)$$

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;  $m_k$  – масса образца, равная 10 г.

Опытное количество озона, вступившего в реакцию ( $Q_{оп}$ , 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 реакции (4):



Число каталитических циклов разложения озона определяли из отношения

$$n = Q_{оп}/Q_T. \quad (5)$$

Удельное опытное количество озона, приходящееся на 1 г катализатора, рассчитывали по формуле

$$Q_{уд} = Q_{оп}/m_k, \text{ моль } O_3/\text{г}. \quad (6)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 1 следует, что все образцы являются кристаллическими; дифрактограмма для П-Кл практически полностью совпадает с приводимой в работе [14]. Слабые линии в спектре при  $2\theta = 24.577^\circ$ ,  $25.775^\circ$ ,  $27.535^\circ$ ,  $27.825^\circ$  обусловлены наличием морденита; фаза  $SiO_2$  ( $\alpha$ -кварц) идентифицируется по интенсивным пикам при  $2\theta = 20.891^\circ$  и  $26.736^\circ$ . Основная фаза – клиноптилолит (Кл) идентифицирована по четырем наиболее интенсивным линиям при  $2\theta = 9.841^\circ$ ,  $22.462^\circ$ ,  $22.799^\circ$ ,  $23.604^\circ$  (табл. 1). Кроме того, анализировали и другие линии спектра, интенсивность которых изменялась при нанесении хлорида марганца (II) до и после реакции образца с озоном.

Результаты анализа изменений, происходящих в рентгеновских спектрах, обобщены в табл. 1. Модифицирование клиноптилолита хлоридом марганца (II) приводит к увеличению интенсивности первой базовой линии при  $2\theta = 9.841^\circ$ ; интенсивности двух последующих линий ( $2\theta = 22.462^\circ$  и  $22.799^\circ$ ) практически не изменяются; почти в 6 раз уменьшилась интенсивность пика при  $2\theta = 23.604^\circ$ ; обращает внимание увеличение в 5 раз интенсивности очень слабой линии в спектре П-Кл при  $2\theta = 35.884^\circ$  (это наблюдается только в случае нанесения  $MnCl_2$ ).

Для линий, относящихся к отражениям от фазы SiO<sub>2</sub> (α-кварц), отмечены следующие

изменения: возрастание в 2 раза интенсивности при 2θ = 20.891° и ослабление при 2θ = 26.736°.

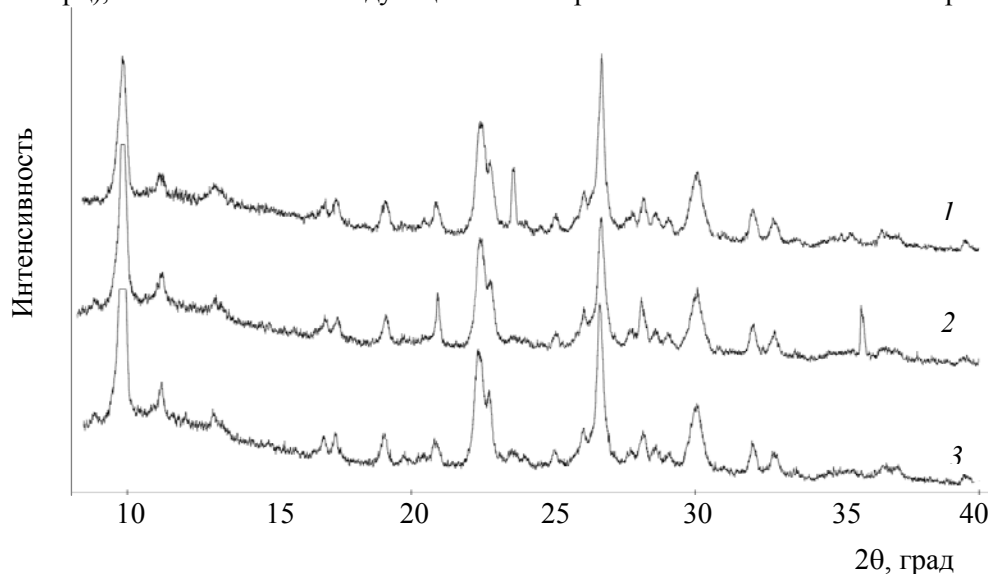


Рис. 1. Дифрактограммы природного и химически модифицированных образцов клиноптилолита: 1 – П-Кл; 2 – MnCl<sub>2</sub>/П-Кл (до реакции с озоном); 3 – MnCl<sub>2</sub>/П-Кл (после реакции с озоном)

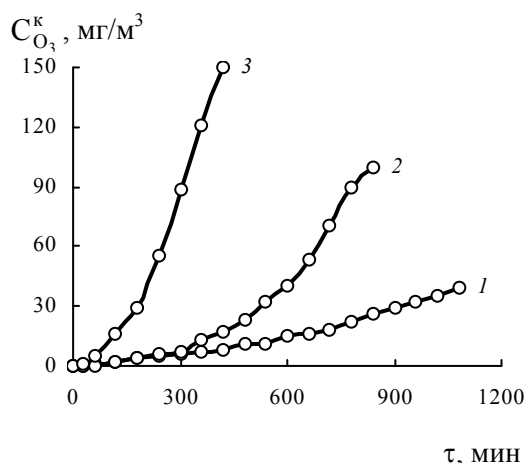
Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа природного клиноптилолита (П-Кл) и катализаторов разложения озона MnCl<sub>2</sub>/П-Кл

Идентифицируемые фазы	П-Кл			MnCl <sub>2</sub> /П-Кл до реакции с озоном			MnCl <sub>2</sub> /П-Кл после реакции с озоном		
	2θ, град	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	2θ, град	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	2θ, град	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
1 Кл	9.841	8.987	78	9.825	9.003	100	9.820	9.025	100
2 Кл	22.462	3.958	62	22.386	3.971	63	22.294	3.987	59
3 Кл	22.799	3.900	40	22.775	3.904	37	22.693	3.918	39
4 Кл	23.604	3.769	36	23.511	3.777	6	23.538	3.779	7
5 Кл	28.214	3.163	20	28.148	3.170	30	28.099	3.176	18
6 Кл	35.884	2.502	6.5	35.884	2.502	32	–	–	–
7 SiO <sub>2</sub> (α-кварц)	20.891	4.252	16	20.898	4.251	34	20.825	4.262	11
8 SiO <sub>2</sub> (α-кварц)	26.736	3.334	100	26.660	3.343	83	26.594	3.352	85
9 MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	–	–	–	35.884	2.502	32	–	–	–
10 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	23.145	3.843	5
11 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	33.455	2.678	4
12 MnO <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–	39.436	2.429	4

По данным табл. 1 в области 2θ от 10.0° до 30.0°, в которой должны проявляться наиболее интенсивные пики фаз MnCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (x = 0, 1, 2, 4), такие отражения отсутствуют. На основании этого можно заключить, что на поверхности клиноптилолита хлорид марганца не кристаллизуется; марганец (II) локализуется на определенных гранях Кл и α-SiO<sub>2</sub>.

После реакции образца MnCl<sub>2</sub>/П-Кл с озоном относительная интенсивность первой базовой линии Кл остается без изменения;

интенсивность отражения при 2θ = 35.884° понизилась настолько, что практически в спектре эта линия не обнаруживается. Для фазы α-SiO<sub>2</sub> интенсивность пика при 2θ = 20.898° понижается и становится примерно такой, как для исходного П-Кл. Появившиеся в спектре новые линии можно было бы отнести к фазам Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO<sub>2</sub> (табл. 1), однако эти отражения очень слабые, по сравнению с теми, что приводят для указанных кристаллических фаз [1].



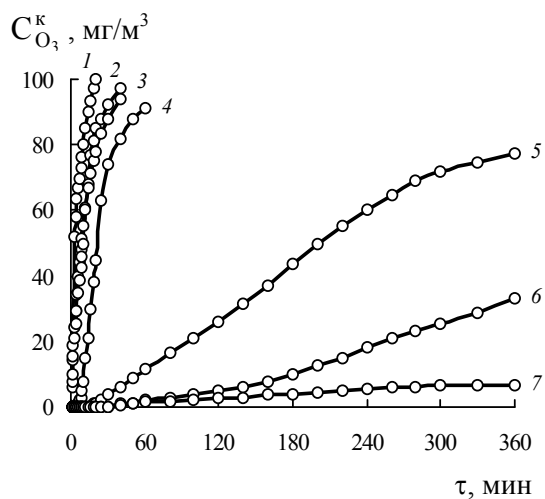
**Рис. 2.** Изменение конечной концентрации озона  $C_{O_3}^k$  во времени  $\tau$  при его разложении образцами  $MnCl_2/II$ -Кл для разных  $C_{O_3}^H$ : 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300  $mg/m^3$  ( $C_{MnCl_2} = 2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/г)

Исследована кинетика разложения озона образцом  $MnCl_2/II$ -Кл ( $C_{MnCl_2} = 2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/г) при концентрации озона в ОВС равной 100, 200 и 300  $mg/m^3$ . Типичные кинетические кривые разложения озона (рис. 2) получены при условии достижения полупревращения озона, т.е.  $C_{O_3}^k = 1/2 C_{O_3}^H$ .

Из табл. 2 видно, что с увеличением  $C_{O_3}^H$  линейно возрастает начальная скорость реакции, что доказывает первый порядок по озону; константы скорости реакции первого порядка, из-за нулевого начального участка, определить невозможно; константа скорости  $k_{1/2}$ , рассчитанная по времени полупревращения озона, не является постоянной величиной, что свидетельствует о протекании реакции по радикально-цепному механизму.

**Таблица 2.** Влияние  $C_{O_3}^H$  на кинетические и стехиометрические характеристики реакции разложения озона образцами  $MnCl_2/II$ -Кл при  $C_{MnCl_2} = 2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/г

$C_{O_3}^H, mg/m^3$	$W_{II} \cdot 10^{10},$ моль/(г·с)	$\tau_{1/2}, c$	$k_{1/2} \cdot 10^5, c^{-1}$	$Q_{уд} \cdot 10^5,$ моль $O_3$ /г	$n$
100	35	64800	1.06	18.5	0.77
200	70	48600	1.42	26.8	1.11
300	105	23400	2.95	19.0	0.79



**Рис. 3.** Изменение конечной концентрации озона  $C_{O_3}^k$  во времени  $\tau$  при его разложении образцами  $MnCl_2/II$ -Кл для разных  $C_{MnCl_2} \cdot 10^5$ , моль/г: 1 – 0; 2 – 0.012; 3 – 0.12; 4 – 1.2; 5 – 6.0; 6 – 12.0; 7 – 24.0 ( $C_{O_3}^H = 100 mg/m^3$ )

Изучено влияние содержания  $MnCl_2$  от  $1.2 \cdot 10^{-7}$  до  $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/г в образцах  $MnCl_2/II$ -Кл на кинетику разложения озона. Наибольшая продолжительность опыта составляла 800–1000 мин. На рис. 3 показан только фрагмент протяженностью 360 мин. Кинетическая кривая 1 демонстрирует разложение озона непосредственно носителем. Видно, что концентрация озона на выходе из реактора быстро нарастает и уже через 20 мин  $C_{O_3}^k = C_{O_3}^H$ . После модифицирования клиноптилолита хлоридом марганца (II) кинетика разложения озона изменяется. При  $C_{MnCl_2} \geq 1.2 \cdot 10^{-5}$  моль/г на кинетических кривых появляются участки, где озон не обнаруживается; продолжительность такого участка достигает 60 мин при  $C_{MnCl_2} = 2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/г (кривая 7). Нарастание  $C_{O_3}^k$  во времени также определяется содержанием хлорида марганца. В последнем случае даже через 1000 мин пропускания ОВС через катализатор  $C_{O_3}^k = 40 mg/m^3$ , т.е. степень превращения озона остается ниже 50 %.

Табл. 3 показывает, что с увеличением концентрации хлорида марганца (II) возрастает количество разложившегося озона, число каталитических циклов при этом уменьшается. Уменьшение  $n$  с увеличением содержания Mn(II) в образцах обусловлено

значительным понижением соотношения  $C_{O_3}^H / C_{Mn(II)}$  и является общим для реакций разложения озона в присутствии ионов металлов [9].

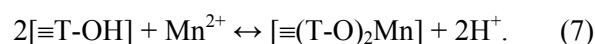
**Таблица 3.** Влияние  $C_{MnCl_2}$  на кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона образцами MnCl<sub>2</sub>/П-Кл ( $C_{O_3}^H = 100$  мг/м<sup>3</sup>)

$C_{Mn(II)} \cdot 10^5$ , моль/г	$\alpha^*$	$W_H \cdot 10^{10}$ , моль/(г·с)	$k_1 \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$Q_{уд} \cdot 10^5$ , моль O <sub>3</sub> /г	$n$
0.012	0.007	29.8	1.6	0.2	14.2
0.12	0.07	31.8	2.8	0.5	4.4
1.2	0.7	35.0	–	1.7	1.4
6.0	3.75	35.0	–	6.3	1.1
12.0	7.0	35.0	–	11.1	0.9
24.0	14.0	35.0	–	18.5	0.7

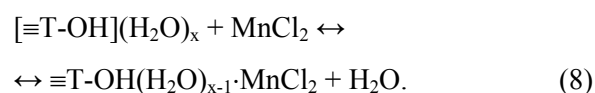
\* – Степень заполнения поверхности П-Кл ионами Mn(II)  $\alpha = C_{Mn(II)} / \Gamma_\infty$

Константы скорости реакции первого порядка, рассчитанные по начальному ниспадающему участку кинетической кривой (первые 10 мин от начала опыта), для низких концентраций хлорида марганца (II) возрастают. В других случаях рассчитать эти константы нельзя.

Для характеристики сформированного на поверхности клиноптилолита слоя из ионов марганца(II) и понимания механизма образования поверхностных комплексов использовали ранее полученные данные об адсорбции клиноптилолитом Mn(II) из водного раствора хлорида марганца [15]. В соответствии с уравнением Ленгмюра величина предельной адсорбции для марганца(II)  $\Gamma_\infty = 1.6 \cdot 10^{-5}$  моль/г; в ходе адсорбции равновесное значение pH понижается с 6.5 до 6.0. При сопоставлении значений  $\alpha$  (табл. 3) и данных по кинетике разложения озона (рис. 3) видно, что при  $\alpha < 1$  образцы MnCl<sub>2</sub>/П-Кл быстро теряют активность, а при формировании полимолекулярных слоев, когда основная масса хлорида марганца сосредоточена на внешней поверхности клиноптилолита, нарастание конечной концентрации озона происходит медленно. В соответствии с общими представлениями [16], в области монослойного заполнения поверхности клиноптилолита формируются моноядерные, так называемые “внутрисферные” комплексы по ионообменному механизму:

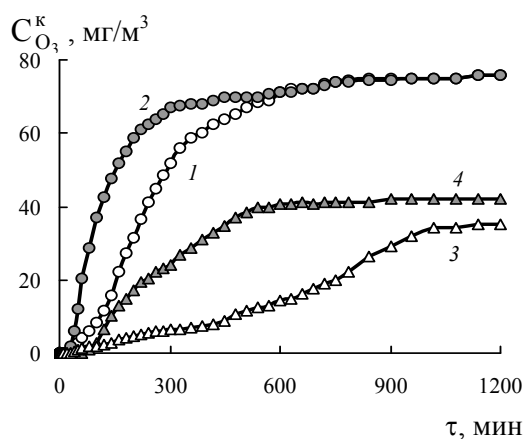


На протекание таких реакций указывает уменьшение pH раствора после адсорбции марганца(II) при значениях его равновесных концентраций, соответствующих образованию монослоя. В области полислойной адсорбции на внешней поверхности носителя образуются хлорокомплексы марганца (II), связанные с функциональной группой носителя через молекулу воды [17]:



Отличающиеся по составу поверхностные комплексы Mn(II) проявляют разную каталитическую активность при разложении озона. Увеличение активности образованных по реакции (8) комплексов обусловлено наличием хлорид-ионов, ускоряющих разложение озона [9]; молекулы воды участвуют в реакции (4), по которой формируются оксидные формы марганца, выступающие в роли “вторичного” катализатора меньшей активности, но обеспечивающие стационарное разложение озона (рис. 4). Хотя в ходе реакции наблюдается интенсивное буровато-коричневое окрашивание образца, рентгеновские спектры (рис. 1, табл. 1) фиксировали появление лишь нескольких новых пиков, которые условно можно отнести к оксидным фазам переменного

состава  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ . Полученные результаты указывают на то, что на поверхности клиноптилолита образуется аморфный диоксид марганца, который прочно удерживается на поверхности носителя и не десорбируется водой при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Подтверждением этого являются следующие результаты. Образцы  $MnCl_2/П\text{-}Кл$  с содержанием хлорида марганца равным  $1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/г (рис. 4, кривая 1) и  $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/г (рис. 4, кривая 3) после реакции с озоном промывали дистиллированной водой и сушили при  $110\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Образцы сохраняли буровато-коричневое окрашивание и обеспечивали через определенное время такое же стационарное разложение озона, как и исходные катализаторы.



**Рис. 4.** Изменение конечной концентрации озона  $C_{O_3}^k$  во времени  $\tau$  при его разложении образцами  $MnCl_2/П\text{-}Кл$  исходными (1, 3) и после промывки водой (2, 4) при  $C_{O_3}^n = 100\text{ мг/м}^3$ : 1 – исходный образец ( $C_{Mn(II)} = 1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/г); 2 – после промывки водой; 3 – исходный образец ( $C_{Mn(II)} = 2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/г); 4 – после промывки водой

Образец, в котором первоначальное содержание  $MnCl_2$  увеличено в два раза, а, следовательно, и содержание окисленной формы после реакции с озоном возрастает, продемонстрировал более высокую активность –  $C_{O_3}^k$  в стационарном режиме составляет  $40\text{ мг/м}^3$ .

## ВЫВОДЫ

Методом импрегнирования по влагеомкости получены образцы клиноптилолита  $MnCl_2/П\text{-}Кл$  с содержанием хлорида марганца от  $1.2 \cdot 10^{-7}$  до  $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/г. Рентгеновским методом установлено, что даже при  $C_{MnCl_2} = 2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/г на поверхности клиноптилолита кристаллические фазы  $MnCl_2 \cdot xH_2O$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4$ ) не образуются; марганец (II) локализуется на определенных гранях клиноптилолита и примесной фазы  $\alpha\text{-}SiO_2$ . В рентгеновском спектре образца  $MnCl_2/П\text{-}Кл$  интенсивная полоса при  $2\theta = 35.884^\circ$  ( $d = 2.502\text{ \AA}$ ), которая очень слабая в спектре  $П\text{-}Кл$ , практически полностью исчезает после озонирования образца. Визуальные наблюдения за изменением окраски озонированных образцов указывают на формирование оксидных фаз марганца, хотя в рентгеновском спектре четкого подтверждения их формирования не обнаружено. Сделан вывод, что в ходе реакции озона с образцами  $MnCl_2/П\text{-}Кл$  образуются аморфные оксидные формы марганца.

При исследовании кинетики разложения озона модифицированными образцами клиноптилолита установлено, что непосредственный вклад носителя в кинетику реакции – минимальный; кинетические и стехиометрические параметры реакции определяются содержанием хлорида марганца (II) и концентрацией озона в озono-воздушной смеси. Удельное количество озона, определяемое на момент прекращения подачи озono-воздушной смеси в реактор, возрастает с увеличением содержания  $Mn(II)$  в составе катализатора.

Для анализа результатов по влиянию содержания хлорида марганца на кинетику разложения озона привлечены данные об адсорбции марганца (II) клиноптилолитом, что позволило сделать вывод о формировании разных по составу поверхностных комплексов в области равновесных значений концентрации хлорида марганца (II), соответствующих моно- и полислойной адсорбции. В первом случае по ионообменному механизму формируются комплексы  $[=T\text{-}OMn]^+$  или  $[=(T\text{-}O)_2Mn]$ , во втором – комплекс состава  $\equiv T\text{-}OH(H_2O)_{x-1} \cdot MnCl_2$ , который намного активнее первого комплекса.

## Модифікований хлоридом мангану (II) природний клиноптилоліт в реакції розкладання озону

Ракитська Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Еннан А.А.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, хімічний факультет  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, tlr@onu.edu.ua  
Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини  
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65026, Україна

Методом імпрегнації за вологоємністю з подальшою сушкою при 110 °С до сталої маси одержано зразки клиноптилоліту, модифіковані хлоридом мангану(II) ( $MnCl_2/П-Кл$ ). Природний клиноптилоліт та зразки  $MnCl_2/П-Кл$  охарактеризовані рентгенівським методом і тестовані в реакції низькотемпературного розкладання озону. В залежності від ступеня заповнення поверхні клиноптилоліту хлоридом мангану (II) формуються різні за складом і активністю комплекси.

## Natural clinoptilolite modified with manganese (II) chloride in the reaction of ozone decomposition

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

Mechnickov National University of Odessa, Faculty of Chemistry  
2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine, tlr@onu.edu.ua  
Physicochemical Institute of Environment and Human Protection  
3 Preobrazhenskaya Str., Odessa, 65026, Ukraine

Samples of clinoptilolite modified with manganese(II) chloride ( $MnCl_2/N-CLI$ ) have been obtained by incipient wetness impregnation method with subsequent drying at 110 °C until constant weight. Natural clinoptilolite and  $MnCl_2/N-CLI$  samples have been characterized by X-ray method and tested in the reaction of low-temperature ozone decomposition. Dependent on occupancy of clinoptilolite surface by manganese(II) chloride, manganese (II) complexes with various composition and activity are formed.

**Keywords:** clinoptilolite, manganese (II) chloride, impregnation, ozone decomposition, X-ray analysis

### ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. – Киев: Наукова думка, 1981. – 208 с.
2. Nagendrappa G. Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts // Appl. Clay Sci. – 2011. – V. 53, N 2. – P. 106–138.
3. Zhou C.H. An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis // Appl. Clay Sci. – 2011. – V. 53, N 2. – P. 87–96.
4. Бражчик Д.В., Зажигалов В.А., Григорян Р.Р. и др. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 1. – С. 27–32.
5. Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A. et al. Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction // Appl. Catal. B: Environ. – 2007. – V. 72, N 1–2. – P. 157–165.
6. Rhodes C.N., Brown D. R. Surface properties and porosities of silica and acid-treated montmorillonite catalyst supports: influence on activities of supported  $ZnCl_2$  alkylation

- catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1993. – V. 89, N 9. – P.1387–1391.
7. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* – 2009. – № 6. – С. 18–23.
  8. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O. et al. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen // *Chem. of Metals of Alloys.* – 2011. – V. 4, N 3–4. – P. 213–218.
  9. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Труба А.С. и др. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта (II) // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2011. – № 2. – С. 118–123.
  10. Oyama S.T. Chemical and catalytic properties of ozone // *Catal. Rev.* – 2000. – V. 42, N 3. – P. 279–322.
  11. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A. et al. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // *Advances Environ. Reserch.* – 2000. – V. 3, N 4. – P. 472–487.
  12. Treacy M.N.J., Higgins J.B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 586 с.
  13. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – Москва: Физматиздат, 1960. – 326 с.
  14. Korkuna O., Leboda R, Skubiszewska-Zieba J. et al. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – V. 87, N 3. – P. 243–254.
  15. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Кюсе Т.А. и др. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотно-модифицированным клиноптилолитом // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* – 2010. – Т. 15, вип. 3. – С. 85–91.
  16. Doula M.K., Ioannou A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2003. – V. 58, N 2. – P. 115–130.
  17. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания: монография. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.

Поступила 20.02.2013, принята 17.06.2013