

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА І ЛЮДИНИ  
ПРИ ОДЕСЬКОМУ ДЕРЖАВНОМУ УНІВЕРСИТЕТІ ім. І. І. МЕЧНИКОВА

*На правах рукопису*

**БАНДУРКО**  
**Олександр Юрійович**

РОЗРОБКА НАНЕСЕНИХ НА ВУГЛЕЦЕВІ ВОЛОКНИСТІ  
/ ТКАНИНИ КАТАЛІЗАТОРІВ РОЗКЛАДУ ОЗОНУ

02.00.23 - Охорона навколишнього середовища та  
раціональне використання природних ресурсів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового  
ступеня кандидата хімічних наук

1997



00737329 (V)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища і людини Міністерства та НАН України при Одеському держуніверситеті ім. І.І.Мечникова.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор  
Ракитська Тетяна Леонідівна

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
Скрильов Лев Дмитрович  
кандидат хімічних наук, доцент  
Чеботарьов Олександр Миколайович

Провідна організація: Фізико-хімічний інститут ім.  
О.В. Богатського НАН України.

Захист відбудеться "04" серпня 1997 року о 14<sup>00</sup> год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.05.19.01 в Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища і людини Міністерства освіти та НАН України за адресою 270026, м.Одеса, вул. Преображенська, 3.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини Міністерства освіти та НАН України.

Автореферат розісланий "25" квітня 1997 року

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
кандидат хімічних наук

Шкхалєєва Г.М.

Актуальність теми. Відомі низькотемпературні засоби очищення повітря від високотоксичного озону ( $\text{ГДК}_{\text{O}_3} = 0,1 \text{ мг/м}^3$ ) базуються на його розкладі за допомогою нанесених металевих, оксидних та оксидно-металевих каталізаторів, що являють собою складні сполуки і характеризуються багатостадійною технологією виробництва. Для досягнення високого ступеню розкладу озону, за умови вологості газоповітряної суміші (ГПС) 90-95%, більшість каталізаторів вміщують благородні метали. На відміну від перелічених каталізаторів, практично не вивчені нанесені на вуглецеві волокнисті тканини (ВВТ) металокомплексні та основні каталізатори, застосування яких є перспективним в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) працівників різних виробництв, де використовується або виділяється озон на відповідних технологічних стадіях. Суть проблеми полягає в розробці каталізаторів, які не містять благородних металів і розкладають озон до концентрації нижче ГДК за умови підвищеної вологості ГПС, малого часу контакту ( $\tau < 0,02 \text{ с}$ ), а також відповідають санітарно-хімічним, токсикологічним та експлуатаційним вимогам.

Робота виконана у відповідності з координаційними планами НАН України за завданнями 1-85К 91/93 "Розробка теоретичних основ уловлювання субмікронних аерозолів, хемосорбційного та каталітичного очищення газів, постановка на цій основі виготовлення типоряду засобів індивідуального захисту органів дихання" № ДР А01000223Р; НПІ-К2 94/96 "Дослідження кінетики розкладу озону, окиснення монооксиду вуглецю та фосфіну в присутності нанесених металокомплексних, оксидних і оксидно-металокомплексних каталізаторів з метою визначення їх ефективності" № ДР 0194023447.

Стан розробленості проблеми. Відомості про розклад озону основними та металокомплексними каталізаторами, нанесеними на вуглецеві носії, обмежені. Шаруваті сполуки графіту з хлоридами перехідних металів, серед яких провідне місце належить  $\text{Co(II)}$ ,

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

активні лише при  $\geq 60$  °C [С.В.Осинцева и др. // Ж. физ. хими. - 1989. - Т.63, № 12. - С.3228]. Каталізатори розкладу озону  $PdCl_2-CuCl_2-Al_2O_3$  [Заявка 2142324, Великобританія] и  $Mn(II)-AB$  [Заявка 61-20329, Японія] не придатні для використання в ЗІЗОД, а саме в респіраторах. Розклад озону основними ( $OH^-, Cl^-, Br^-, I^-$ ) каталізаторами вивчено тільки в водних розчинах. Хоча озон застосовують для модифікування ВВТ [Л.Ф.Атякшева др. // Мех. композиц. матер.-1988, № 1.-С. 166], проте відомі результати не можуть бути основою для розроблення протигазових фільтрів для респіраторів типу "Сніжок".

Об'єкт дослідження - озон в реакціях низькотемпературного розкладу вуглецевими волокнистими тканинами та каталізаторами на їх основі.

Предмет дослідження - кінетика розкладу озону вуглецевими волокнистими тканинами, а також нанесеними основними та металокомплексними каталізаторами, оптимізація структурно-адсорбційних характеристик ВВТ, складу каталізаторів та умов експлуатації їх в ЗІЗОД.

Мета роботи - дослідження кінетики та механізму низькотемпературного розкладу озону  $OH^-, Cl^-, Br^-, I^-, Cu(II)$  - каталізаторами, нанесеними на ВВТ; теоретичне обґрунтування і практичне впровадження ВВТ та каталізаторів в засобах індивідуального захисту органів дихання.

Методи дослідження. В роботі були використані: кінетичний метод; сукупність адсорбційних методів для визначення структурних характеристик ВВТ; хімічні методи аналізу функціональних груп різної природи на поверхні ВВТ; інструментальні методи аналізу озono-повітряної суміші: хемілюмінесцентний та оптичний; математичні методи оброблення результатів дослідження із застосуванням IBM 386SX.

Методологічна основа дослідження - сучасні загальнотеоретичні уявлення в галузі екологічного каталізу за участю розчинених і на-

несених металокомплексних каталізаторів, кінетики гетерогенних реакцій, інженерної хімії (технологія каталізаторів) та фізико-хімічних основ отримання вуглецевих волокнистих тканин; моделювання універсальних ЗІЗОД.

Основні положення, які винесені до захисту:

- кінетика та механізм низькотемпературного розкладу озону, який каталізується вуглецевими волокнистими тканинами і нанесеними на них основними ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) і металокомплексним ( $\text{CuCl}_2$ ) каталізаторами;

- фізико-хімічне обґрунтування вибору ВВТ і каталізаторів, а також режимів їх експлуатації в засобах індивідуального захисту органів дихання від мікроконцентрацій озону.

Наукова новизна дослідження. Вперше в широкому інтервалі концентрацій вивчено кінетику та механізм низькотемпературного розкладу озону вуглецевими волокнистими тканинами; дано оцінку впливу макрокінетичних факторів на швидкість реакції; визначено режим роботи реактора-алонжа і кінетичну область здійснення процесу; встановлено взаємозв'язок між структурно-адсорбційними характеристиками та питомою каталітичною активністю ВВТ. Вперше вивчено кінетику та механізм розкладу озону гідратованими ВВТ в присутності основних каталізаторів ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). Показано, що в координатах  $\lg k - E_{\text{Ox/Red}}$  ( $E_{\text{Ox/Red}}$  - редокс-потенціал окисненої та відновленої форм основного каталізатора) зберігається лінійна залежність; отримано ряд активності основних нанесених на ВВТ каталізаторів:  $\text{Cl}^- \ll \text{OH}^- \sim \text{Br}^- < \text{I}^-$ .

В широкому інтервалі концентрацій озону було досліджено кінетику його розкладу в присутності нанесеного на ВВТ хлориду міді (II), каталітична дія якого проявляється в області мікроконцентрацій озону; для мікропористих ВВТ ( $V_{\text{мі}} \geq 0,35 \text{ см}^3/\text{г}$ ) і  $C_{\text{CuCl}_2}$  від 0,25 до 2,5 моль/г кінцева концентрація озону на виході у стаціонарному режимі є меншою ГДК.

Встановлено кореляції між фізико-хімічними, структурно-адсорбційними характеристиками, макрокінетичними факторами, концентраціями різних домішок неорганічного та органічного походження і часом захисної дії матеріалів і каталізаторів за умови концентрації озону не більше 15 ГДК. Відпрацьовано режими експлуатації ВВТ і каталізаторів в ЗІЗОД.

Науково-теоретичне і практичне значення дослідження полягає в тому, що експериментально отримані результати розширюють уявлення в галузі окиснювально-відновного каталізу за участю газоподібних токсичних речовин та нанесених на ВВТ основних ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) і металокомплексних каталізаторів; доповнюють відомості про фізико-хімічні властивості озону і кінетичні константи окремих стадій каталітичного розкладу озону; дозволяють прогнозувати залежність часу захисної дії ВВТ і каталізаторів від структурно-адсорбційних параметрів ВВТ і концентрації домішок в ППС.

На основі встановлених закономірностей оптимізовано фізико-хімічні та структурні характеристики ВВТ, які застосовуються для розкладу озону. Розроблено конкурентноспроможний низькотемпературний  $\text{CuCl}_2$  - ВВТ каталізатор розкладу озону (ТУ 40 України 01530126-001-93 "Ткань адсорбционная с каталитическим составом АУТ-К-Озон), який використовується як протигазовий фільтр для респіратора "Сніжок ПП-Озон" (Извещение 1-93 об изменении ТУ 40 УССР 2071094-1-1-90 "Респираторы фильтрующие газопылезащитные и противопылевые типа "Снежок М"").

Отримані дані частково впроваджені в навчальний процес у вигляді курсових і дипломних робіт та лекцій по спеціальному курсу "Фізико-хімічні основи очищення повітря від газоподібних токсичних речовин".

Апробація досліджень. Основні положення та висновки викладені в 7 статтях, одному патенті України і повідомлені на 49-й та 50-й наукових конференціях професорсько-викладацького складу та наукових співробітників ОДУ (Одеса, 1994, 1995), EERO-USAID Symposium on

Ecological Chemistry (Chisinau (Moldova), 1995), XIV Українській конференції з неорганічної хімії (Київ, 1996).

Структура роботи визначається логікою дослідження, що витікає із його мети та основних завдань.

Дисертація загальним обсягом 217 стор, має 25 таблиць, 67 рисунків; бібліографія налічує 173 посилання; складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та 5 додатків.

Особистий внесок дисертанта. Експеримент виконано безпосередньо автором роботи Бандурко О.Ю. Внесок в розробку положень дисертації є визначальним.

Висловлюю щиро вдячність професору Аліму Амідовичу Еннану за підтримку і цінні поради щодо виконання цієї роботи.

#### Основний зміст роботи

##### 1. Розклад озону вуглецевими волокнистими тканинами

На основі целюлозної сировини отримані дві серії зразків (табл.1)\*. Перша серія (ВВТ-1, ВВТ-2, ВВТ-3) виготовлена з різних вихідних матеріалів за однакових умов активації, друга (ТСА 1-6) - на основі одного й того ж вихідного матеріалу за технологією прогресуючого активування. Через те, що вивчені ВВТ відрізняються об'ємом мікро- та мезопор, які приймають участь в реакції розкладу озону, в якості структурного параметра запропоновано використовувати їхні відношення ( $V_{\text{мі}}/V_{\text{ме}}$ ). Реакцію розкладу озону ( $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ ) визначили величинами - швидкість реакції ( $W$ ) та коефіцієнт розкладу озону ( $\gamma$ ):

$$W = \frac{\omega(C_{\text{O}_3}^{\text{п}} - C_{\text{O}_3}^{\text{к}})}{48m_{\text{к}}}, \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с}) \quad (1) \quad \gamma = \frac{4\omega \ln C_{\text{O}_3}^{\text{п}} / C_{\text{O}_3}^{\text{к}}}{S \cdot V_{\text{T}}}, \quad (2)$$

де  $\omega$  - об'ємна витрата ГПС,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $C_{\text{O}_3}^{\text{п}}$ ,  $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$  - початкова та кінцева концентрації озону,  $\text{мг}/\text{м}^3$ ;  $m_{\text{к}}$  - маса ВВТ, г;  $V_{\text{T}}$  - теплова швидкість руху молекул озону ( $360 \text{ м}/\text{с}$ ); 48 - молекулярна маса озону, г/моль;  $S$  - геометрична площа поверхні,  $\text{м}^2$ .

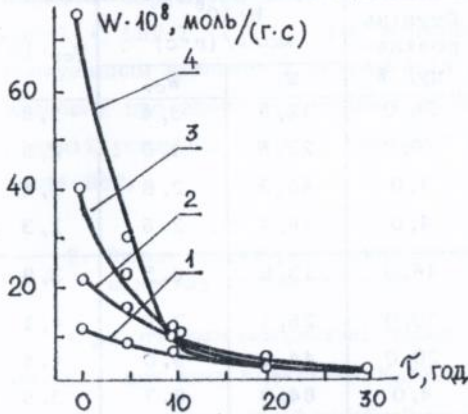
\*Зразки ВВТ за нашим технічним завданням були виготовлені Електро-стальським науково-дослідним технологічним інститутом (ЕНДТІ).

Таблиця 1 - Структурно-адсорбційні і фізико-хімічні властивості ВВТ

ВВТ	$a_{ст}$ , мг/г	Об'єм пор, см <sup>3</sup> /г		$V_{мі}/V_{ме}$	$S_{шт}$ , м <sup>2</sup> /г		Присутність функціональних груп, ммоль/г		Умови виго- товлення ВВТ
		$V_{мі}$	$V_{ме}$		$S_{мі}$	$S_{ме}$	$A_{кисл}$	$A_{осн}$	
ВВТ-1 (Десна)	370	0,420	0,090	4,7	1475,0	58,1	відс	0,33	$T_{квр.} = 800$ °С, ак- тиватор $H_2O+CO_2$ , СД: бура, $(NH_4)_3PO_4$
ВВТ-2 (УУТ)	333	0,370	0,120	3,0	1300,0	77,5	---	0,40	$T_{квр.} = 800$ °С, активатор $H_2O+CO_2$ , СД: $(NH_4)_3PO_4$
ВВТ-3 (АМТ)	300	0,340	0,210	1,6	1194,0	135,6	---	0,33	$T_{квр.} = 350$ °С, активатор $H_2O+CO_2$ , СД: бура
ТСА-1	160	0,240	0,035	6,8	780,0	21,2	0,46	0,21	$T_{квр.} = 800$ °С, активатор $H_2O+CO_2$ , СД: бура, $(NH_4)_3PO_4$
ТСА-2	250	0,300	0,070	4,2	930,0	46,1	0,15	0,40	
ТСА-3	360	0,330	0,100	3,3	1200,0	68,4	відс	0,44	
ТСА-4	333	0,370	0,124	3,0	1300,0	77,5	---	0,40	
ТСА-5	330	0,350	0,120	2,9	1300,0	77,0	---	0,52	
ТСА-6	370	0,420	0,210	2,0	1475,0	131,3	---	0,48	

\*СД - структуроутворююча домішка

Типові кінетичні криві розкладу озону ВВТ-1 у координатах  $W - \tau$  ( $\tau$  - час реакції) відображені на рис.1. Незалежно від лінійної швидкості ГПС швидкість реакції зменшується з часом і досягає деякої сталої величини (встановлюється стаціонарний режим).



$U$ , см/с: 1-5,3; 2-10,0; 3-17,5;  
4-33,2

Рисунок 1 - Залежність швидкості розкладу озону ВВТ-1 (Десна 90р-64) від часу для різних лінійних швидкостей ГПС ( $\Phi_{\text{ГПС}} = 60\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ )

Дані про вплив лінійної швидкості (ефективного часу контакту,  $\tau$ ) на параметри реакції розкладу озону ВВТ-1, ВВТ-2, ВВТ-3 узагальнені в табл. 2. Видно, що для одного зразка ВВТ ( $V_{\text{м1}}/V_{\text{м2}} = \text{const}$ ) із збільшенням лінійної швидкості (зменшення  $\tau$ ) ступінь розкладу

озону в стаціонарному режимі зменшується, але особливо інтенсивно за умови  $U > 10 \text{ см/с}$ , хоча для ВВТ-3 це виражено в

меншій мірі;  $W_{\text{п}}$  збільшується,  $W_{\text{ст}}$  і  $\gamma_{\text{ст}}$  для ВВТ-1 і ВВТ-2 - незначно змінюються, а для ВВТ-3 зростають. Якщо  $U = \text{const}$  ( $\tau$  для зразків ВВТ 1-3 змінюється через різну товщину тканини), із зменшенням  $V_{\text{м1}}/V_{\text{м2}}$  ступінь розкладу озону зростає. Таким чином, для ВВТ-1 та ВВТ-2 в стаціонарному режимі дифузійне гальмування відсутнє, а у випадку ВВТ-3, через збільшення товщини шару в три рази, починають впливати дифузійні процеси, що приводить до зростання швидкості реакції в області  $U$  від 5,3 до 33,2 см/с.

Таблиця 2 - Вплив лінійної швидкості ППС на параметри реакції розкладу озону ВВТ, які були отримані на основі різних вихідних матеріалів ( $C_{O_3}^n = 6,24 \cdot 10^{-7}$  моль/л,  $\Phi_{ППС} = 60\%$ ,  $T = 20^\circ C$ )

Зразок	$V_{м1}/V_{м2}$	$U$ , см/с ( $\tau \cdot 10^3$ , с) <sup>*</sup>	Ступінь розкладу, %	$W \cdot 10^8$ , моль/(г·с)		$\gamma_{ст} \cdot 10^3$
				$W_{п}$	$W_{ст}$	
ВВТ-1 (Десна)	4,7	5,3(9,4)	26,0	12,5	3,4	1,8
		10,0(5,0)	20,0	23,6	4,0	2,5
		17,5(3,0)	7,0	40,3	2,8	1,4
		33,2(1,5)	4,0	76,4	2,6	1,3
ВВТ-2 (УУТ-2)	3,0	5,3(7,5)	46,0	13,8	6,5	3,8
		10,0(4,0)	30,0	26,1	7,9	4,1
		17,5(2,4)	20,0	44,6	9,0	4,4
		33,2(1,2)	4,0	84,3	8,7	3,9
ВВТ-3 (АМТ)	1,6	5,3(28,0)	84,0	3,4	2,8	10,3
		10,0(15,0)	75,0	6,6	5,0	16,1
		17,5(9,0)	68,0	11,3	7,8	23,3
		33,2(4,5)	65,0	21,5	14,1	39,7

Для наведених значень лінійних швидкостей ППС із збільшенням  $V_{м1}$  і  $V_{м2}$  початкова швидкість реакції досягає максимального значення, якщо  $V_{м1}/V_{м2} = 3,0$  (ВВТ-2). Така ж закономірність, крім  $U = 33,2$  см/с, простежується і для  $W_{ст}$ . Коефіцієнт розкладу озону, який враховує співвідношення початкової і кінцевої концентрацій озону та площу перерізу (формула 2), при всіх лінійних швидкостях зростає із зменшенням  $V_{м1}/V_{м2}$  в ряду ВВТ-1<ВВТ-2<ВВТ-3 (табл.2), що вказує на розклад озону не тільки на зовнішній поверхні тканини.

\* $\tau$  - ефективний час контакту ППС;  $\tau = H/U$ ,  $H$  - висота шару ВВТ.

Оскільки для ВВТ (1-3) переважають функціональні групи основної природи і їх вміст є трохи більшим для ВВТ-2, то суттєвим фактором, який визначає кінетику розкладу озону, є пориста структура ВВТ. Проте, за умови  $U = \text{const}$  в ряду  $\text{ВВТ-2} < \text{ВВТ-1} < \text{ВВТ-3}$  час контакту зростає, тому тільки з урахуванням зазначених результатів не можна зробити коректний висновок про вплив структурних характеристик ВВТ на параметри реакції розкладу озону і провести порівняльний аналіз активності ВВТ.

## 2. Вплив структурно-адсорбційних параметрів ВВТ на кінетику розкладу озону

В роботі були використані зразки ТСА (1-4) різного ступеня активності, для яких відношення  $V_{\text{ад}}/V_{\text{мб}}$  зменшується; товщина шару не змінюється, що при одній лінійній швидкості забезпечує постійний  $t$  для всіх ТСА. Для цієї серії зразків розклад озону вивчали в інтервалі  $C_{\text{O}_3}^{\text{п}}$  від  $2,08 \cdot 10^{-7}$  до  $6,24 \cdot 10^{-7}$  моль/л (низькі концентрації) та від  $0,52 \cdot 10^{-5}$  до  $3,12 \cdot 10^{-5}$  моль/л (високі концентрації). Незалежно від того, який параметр змінюємо, для вказаних інтервалів  $C_{\text{O}_3}^{\text{п}}$  вигляд кінетичних кривих аналогічний зображеному на рис.1. Встановлено: за умови низьких концентрацій озону  $W_{\text{п}}/dU > 0$ , а  $W_{\text{ст}}/dU = 0$ ; за умови високих концентрацій озону  $W_{\text{п}}/dU = 0$  (якщо  $U \geq 5,3$  см/с) і  $W_{\text{ст}}/dU = 0$ . Отже, тільки в інтервалі високих  $C_{\text{O}_3}^{\text{п}}$  і в початковому, і стаціонарному режимах розклад озону не лімітується зовнішньою дифузією. Дані про вплив  $V_{\text{ад}}/V_{\text{мб}}$  на параметри реакції за умови  $U = 5,3$  см/с,  $C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 6,24 \cdot 10^{-7}$  моль/л (серія 1) і  $C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 3,12 \cdot 10^{-5}$  моль/л (серія 2) узагальнені і наведені в табл.3.

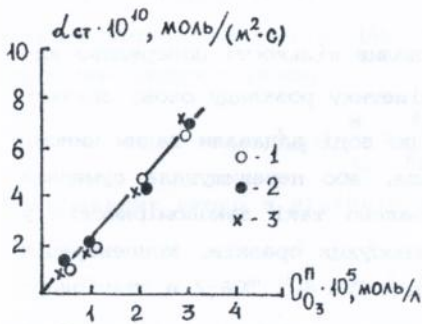
Таблиця 3 - Вплив структурних характеристик ВВТ (ТСА) на показники розкладу озону ( $U = 5,3$  см/с,  $\tau = 7,5 \cdot 10^{-3}$  с,  $\Phi_{\text{ГПС}} = 60$  %,  $T = 20$  °С)

Зразок	$V_{\text{мі}}/V_{\text{ме}}$	$W \cdot 10^7$ , моль/(г·с)		$\gamma_{\text{ст}} \cdot 10^4$	$\alpha_{\text{ст}}^* \cdot 10^{10}$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)
		$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$		
Серія 1: $C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 6,24 \cdot 10^{-7}$ , моль/л					
ТСА-1	6,8	1,1	0,1	0,6	0,1
ТСА-2	4,2	1,2	0,3	1,5	0,3
ТСА-3	3,5	1,2	0,6	2,9	0,4
ТСА-4	3,0	1,4	0,7	2,7	0,5
Серія 2: $C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 3,12 \cdot 10^{-5}$ , моль/л					
ТСА-1	6,8	42,6	5,4	0,6	6,7
ТСА-2	4,2	46,0	7,1	0,8	7,2
ТСА-3	3,5	60,0	9,3	0,5	7,3

Аналогічні серії дослідів виконано при варіюванні лінійної швидкості ГПС ( $U = 10,0$ ;  $17,5$  и  $33,2$  см/с) та концентрації озону у вказаних межах. Показано, що із зменшенням  $V_{\text{мі}}/V_{\text{ме}}$  в інтервалі низьких концентрацій озону  $W_{\text{ст}}$ ,  $\gamma_{\text{ст}}$  і питома активність ( $\alpha_{\text{ст}}$ ) ВВТ в реакції розкладу озону зростають в ряду ТСА-1 < ТСА-2 < ТСА-3 < ТСА-4, що може свідчити про зменшення внутрішньо-дифузійного гальмування, яке має місце в "тонких" порах, та збільшення долі поверхні, що приймає участь в реакції. Виявлені закономірності спростовують припущення про те, що озон з вуглецевими матеріалами взаємодіє тільки на зовнішній поверхні, або на стінках макропор. ВВТ, що використовували в досліді, характеризуються практично сталим об'ємом макропор, тому зростання параметрів реакції, що спостерігається в стаціонарному режимі, зумовлено розвитком

\*  $\alpha_{\text{ст}}$  - питома активність ВВТ в стаціонарному режимі;  $\alpha_{\text{ст}} = W_{\text{ст}}/S_{\text{мі}} + S_{\text{ме}}$

мікро- і мезопористості. За умови високих  $C_{O_3}^n$  (серія 2) питома активність ВВТ, на відміну від попередніх даних, не залежить від співвідношення  $V_{mi}/V_{me}$ , що може свідчити про зняття внутрішньо-дифузійного гальмування газофазної реакції і визначальний вплив природи активних центрів на швидкість реакції. Таким чином, за допомогою кінетичного методу показано, що за умови активації ТСА за прогресуючою технологією в присутності  $H_2O+CO_2$  природа активних центрів, які відповідають за розклад озону, не змінюється. В умовах, що виключають зовнішню і внутрішню дифузії, значення питомої активності залежить тільки від  $C_{O_3}^n$  (рис. 2).



$V_{mi}/V_{me}$ : 1-6,8 (ТСА-1); 2-4,2 (ТСА-2);  
3-3,5 (ТСА-3).

Рисунок 2 - Залежність питомої активності ВВТ від  $C_{O_3}^n$  у ПТС ( $U = 5,3$  см/с,  $\Phi_{ПТС} = 60\%$ ,  $T = 20^\circ C$ )

( $k_{ef.ср.} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ), що підтверджує висновок про відсутність зовнішньо- і внутрішньо-дифузійного гальмування за умови високих

В рамках формальної кінетики за умови  $C_{O_3}^n \geq 5,2 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $U = 5,3$  см/с в нестационарному режимі визначено ділянки кривих, для яких виконується лінійна залежність в координатах рівняння першого порядку  $\ln C_{O_3}^n / C_{O_3}^k - \tau$  і розраховано ефективні константи швидкості, які за умови  $C_{O_3}^n$  від  $5,2 \cdot 10^{-6}$  до  $3,12 \cdot 10^{-5}$  моль/л і  $V_{mi}/V_{me}$  від 6,8 до 3,5 є сталими,

концентрацій озону, вказаних лінійних швидкостей ГПС і співвідношень  $V_{m1}/V_{me}$ .

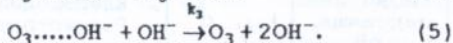
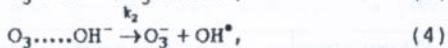
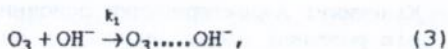
Питання про природу активного центру ВВТ практично не обговорюється в літературі. Вважають [Deitz V.R. // Carbon.-1973. - V.11. -P. 393], що в розкладі озону активним вугіллям приймають участь атоми вуглецю та подвійний зв'язок. З урахуванням основного характеру поверхневих груп ВВТ (табл. 1), порівняно високої вологості ГПС ( $\Phi_{гпс}=60\%$ ), очевидно, можна припустити участь гідратованої ОН-групи в розкладі озону.

### 3. Кінетика та механізм розкладу озону гідратованими ВВТ в присутності основних каталізаторів

Каталіз  $\text{OH}^-$ -іоном. Вивчено вплив кількості попередньо адсорбованої води ( $m_{\text{H}_2\text{O}}$ , г/г) на кінетику розкладу озону зразками ТСА (1-6). Величину сорбції по воді задавали таким чином, щоб вона була меншою відповідала, або перевищувала сумарний об'єм мікро- і мезопор. Встановлено такі закономірності: у всіх випадках, як і для повітряносухих зразків, концентрація озону на виході зростає, проте для ТСА-1 і ТСА-2 в стаціонарному режимі  $C_{\text{O}_3}^k \gg \text{ГДК}_{\text{O}_3}$ , а у випадку ТСА(3-6) -  $C_{\text{O}_3}^k < \text{ГДК}_{\text{O}_3}$ ; ефективна константа швидкості реакції ( $k_{\text{еф}} = W_{\text{ст}}/C_{\text{O}_3}^*$ ,  $\text{с}^{-1}$ ;  $C_{\text{O}_3}^*$  - концентрація озону в адсорбованому шарі води) не залежить від кількості адсорбованої води.

Показано, що збільшення сумарного об'єму пор. ТСА ( $V_{\Sigma} = V_{m1} + V_{me}$ ) не є єдиним фактором, який впливає на кінетику розкладу озону. У разі ТСА (1-6) зростає рН водної витяжки від 6,5 до 9,6; для матеріалів, які активно розкладають озон (ТСА 3-6) рН складає 9,0-9,6. Із збільшенням рН від 6,5 до 9,6  $k_{\text{еф}}$  зростає,

порядок по  $\text{OH}^-$ -іону складає 0,3. При варіюванні  $C_{\text{O}_3}^n$  від  $3,1 \cdot 10^{-8}$  до  $3,1 \cdot 10^{-7}$  моль/л в системі ТСА-3- $\text{H}_2\text{O}$  за умови  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,45$  г/г і  $\text{pH} = 9,5$  встановлено перший порядок реакції за озonom. Показано, що розклад озону в адсорбованих шарах води відбувається за аналогічними механізмами для реакції у воді і слабколужному розчині. В інтервалі низьких концентрацій ( $C_{\text{O}_3}^n \approx 1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-8}$  моль/л) суттєвими є такі стадії:



Використовуючи метод стаціонарних концентрацій за умови, що реакція лімітується стадією (4), отримали рівняння для ефективної константи швидкості реакції

$$k_{\text{еф}} = \frac{W}{C_{\text{O}_3}} = \frac{k_2 \cdot k_1 [\text{OH}^-]}{k_2 + k_3 [\text{OH}^-]}, \quad (6)$$

розв'язання якого в лінійній формі

$$\frac{1}{k_{\text{еф}}} = \frac{k_3}{k_2 \cdot k_1} + \frac{1}{k_1 [\text{OH}^-]}$$

дало такі значення:  $k_1 = 2,8 \cdot 10^5$ , л/(моль·с);  $k_3/k_2 = 7 \cdot 10^6$ ;  $k_3 \gg k_2$ , а отже  $k_2 \ll k_1$ .

Каталіз галогенід-іонами. Вивчено кінетику розкладу озону гідратованими ВВТ в присутності  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ -іонів. Хлорид-іони малоактивні, тому в системі ТСА-3- $\text{H}_2\text{O}$ -КХ (X =  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ -іони) досліджувався вплив  $C_{\text{Br}^-}$  від 0 до 1,1 моль/л,  $C_{\text{I}^-}$  від 0 до 0,22 моль/л і  $C_{\text{O}_3}^n$  від  $3,1 \cdot 10^{-8}$  до  $3,1 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Встановлено

ідентичність кінетичних кривих  $C_{O_3}^K - \tau$  (вихід на стаціонарний режим), прискорюючу дію  $X^-$ -іонів, перші порядки по  $C_X$  і  $C_{O_3}$ .

Показано, що зберігається лінійна кореляція в координатах  $\lg k - E_{Ox/Red}$  ( $E_{Ox/Red}$  - редокс-потенціал окисненої та відновленої форм основного катализатора), за допомогою якої було виявлено активність хлорид-іона під час розкладу озону гідратованими ВВТ (табл. 4).

Таблиця 4 - Кінетичні характеристики основних катализаторів розкладу озону, нанесених на ВВТ

ВВТ	Катализатор	Умови середовища, рН	$k_{\text{еф}}, \text{с}^{-1}$	Електродна реакція. Редокс-потенціал, В
ТСА-3	$\text{Cl}^-$	9,5	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$ ; 1,36
ТСА-3	$\text{OH}^-$	9,5	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 3\text{OH}^-$ ; 0,88
ТСА-3	$\text{Br}^-$	9,5	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$ ; 1,09
ТСА-3	$\text{I}^-$	9,5	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$ ; 0,54

З підвищенням редокс-потенціала активність основного катализатора реакції розкладу озону зменшується в такій послідовності:  $\text{I}^- > \text{Br}^- \sim \text{OH}^- \gg \text{Cl}^-$ .

#### 4. Фізико-хімічне обґрунтування вибору ВВТ і катализаторів на їх основі для ЗІЗОД

Вимоги забезпечення очищення повітря від озону нижче ГДК при підвищеній вологості ППС, низьких концентраціях ( $C_{O_3}^n \leq 1,5 \text{ мг/м}^3$ ) і температурі, а також малому часу контакту ( $< 0,02 \text{ с}$ ), дотримання санітарно-хімічних і медико-токсикологічних норм обмежують застосування матеріалів і катализаторів в протигазових фільтрах ЗІЗОД (полегшені респиратори).

Для оцінки ефективності ВВТ і катализаторів використовували параметр  $\tau_{\text{ГДК}}$  - час, протягом якого здійснювалось очищення повітря

від озону до ГДК ( $\tau_{ГДК}$  - час захисної дії). Зразки пройшли випробування за умови, коли лінійні швидкості були близькі до таких, які створюються при диханні в респираторі в стані спокою, середнього та інтенсивного фізичного навантаження ( $U = 1,8; 3,4; 4,4; 5,3$  см/с), температурі  $20^\circ\text{C}$ , вологості ППС  $60-95\%$  і  $C_{O_3}^n 3,1 \cdot 10^{-8}$  моль/л ( $1,5 \text{ мг/м}^3$ ). За санітарно-гігієнічними та економічними показниками тривалість експлуатації протигазового фільтра в респираторі задається 60 годинами. За результатами випробувань зразків ВВТ (табл.5) можна зробити такі висновки: за умови  $U = \text{const}$  із зменшенням співвідношення  $V_{\text{вд}}/V_{\text{вс}}$  час захисної дії зростає; за умови  $V_{\text{вд}}/V_{\text{вс}} = \text{const}$  із збільшенням лінійної швидкості  $\tau_{ГДК}$  знижується; у

Таблиця 5 - Вплив структурно-адсорбційних характеристик ВВТ на  $\tau_{ГДК}$  при різних лінійних швидкостях ( $C_{O_3}^n = 3,1 \cdot 10^{-8}$  моль/л,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\Phi_{\text{ППС}} = 60\%$ )

Зразок	$V_{\text{вд}}/V_{\text{вс}}$	$\tau_{ГДК}$ , год, за умови лінійних швидкостей, см/с			
		1,8	3,4	4,4	5,3
ВВТ*	-	4	2	1	30 мін
ТСА-1	6,8	12	7	5	4
ТСА-2	4,2	40	18	13	8
ТСА-3	3,3	>60	42	26	12
ТСА-4	3,0	>60	69	34	17
ТСА-5	2,9	>60	70	36	20
ТСА-6	2,0	>60	>70	65	32

\* Неактивована вуглецева волокниста тканина

$9,0 \cdot 10^{-3}$  с; якщо  $U = 5,3$  см/с (інтенсивне фізичне навантаження), то навіть ТСА-6 ( $V_{\text{вд}}/V_{\text{вс}} = 2,0$ ) не забезпечує заданий час захисної дії.

випадку, коли кількість озону в ППС не більше 15 ГДК та  $U = 3,4$  і  $4,4$  см/с (середнє фізичне навантаження), як протигазовий фільтр в респираторі необхідно використовувати ВВТ з високою розвинутою мікро- та мезопористою структурою за такого співвідношення  $V_{\text{вд}}/V_{\text{вс}}$  від 3,0 до 2,0 (ТСА 4-6) за умови оптимального часу контакту ППС від  $11,7 \cdot 10^{-3}$  до

Для повітряносухих зразків ВВТ було вивчено вплив деяких неорганічних ( $H_2O$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) і органічних (бензол, скипидар - суміш терпенових вуглеводнів) домішок на час захисної дії.

Встановлено, що із збільшенням вологості ГПС від 15 до 60%, час захисної дії зростає, а якщо  $\Phi_{ГПС} = 95\%$ , то вигляд кінетичної кривої змінюється: концентрація озону на виході стабілізується і  $C_{O_3}^K < ГДК_{O_3}$ . Таким чином, як і слід було сподіватися, адсорбційна вода сприяє розкладу озону ВВТ, тому під час експлуатації респіра-тора захисні характеристики протигазового фільтра не будуть погіршуватись.

Вплив галогенід-іонів на  $\tau_{ГДК}$  визначається їхнім редокс-потенціалом. Так, для  $X^- = Br^-, I^-$  за умови  $C_{X^-} \geq 0,01$  моль/кг через відповідні проміжки часу встановлюється стаціонарний режим, в якому  $C_{O_3}^K < ГДК_{O_3}$ . Для  $X^- = Cl^-, F^-$  ( $E_{F_2/2F^-} = 2,87$  В) тільки за умови  $C_{Cl^-} > 0,1$  і  $C_{F^-} > 0,1$  (моль/кг) час захисної дії різко скорочується. Розрахунки показують, що така концентрація галогенід-іонів може накопичитися після  $\sim 500$  годин роботи протигазового фільтра в умовах середньофізичного навантаження і  $C_{F^-} = 1,0$  мг/м<sup>3</sup> у газовій фазі.

Таким чином, ВВТ з нанесеними  $Br^-, I^-$  - іонами принципово можна використовувати як протигазові фільтри в респіраторі. Проте в ГПС після очищення від озону виявлено газоподібні йод та бром, що не відповідає санітарно-хімічним вимогам.

На прикладі ТСА-5 ( $\tau_{ГДК} = 20$  год при  $U = 5,3$  см/с) показано, що під час адсорбції легкоокиснюваних речовин (бензол) до кількості 0,3 г/г час захисної дії помітно не змінюється. Вільш того, протягом 15 годин кінцева концентрація озону значно нижча, ніж для вихідного ТСА-5, що свідчить не тільки про розклад озону на активних центрах ВВТ, але й про його реакцію з молекулами бензолу. Під час адсорбції тяжкоокиснюваних сполук (суміш терпенових вугле-

воднів) вже за умови величини сорбції 0,1 г/г ГДК скорочується до 0,5-1 години і кінцева концентрація озону швидко досягає початкової, що свідчить про блокування поверхні ВВТ.

Можна зробити висновок, що прогнозуючи вплив органічних домішок на час захисної дії ВВТ, треба керуватися загальними уявленнями про окиснення органічних сполук озоном. Очевидно, легкоокиснювані озоном речовини (ненасичені вуглеводні, ароматичні сполуки) не будуть помітно впливати на захисні властивості ВВТ.

Каталізатор  $\text{CuCl}_2$ -ВВТ. За умови високої концентрації озону ( $C_{\text{O}_3}^{\text{п}}$  від  $0,52 \cdot 10^{-5}$  до  $3,12 \cdot 10^{-5}$  моль/л) хлорид міді (II), нанесений на ВВТ методом просочення, каталізує реакцію. Проте, ступінь розкладу озону в стаціонарному режимі незначний (~30%).

В області мікроконцентрацій озону вплив хлориду міді (II) на процес є суттєвим. Випробування повітряносухих зразків проводили за умови  $C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 3,12 \cdot 10^{-8}$  моль/л,  $U = 5,3$  см/с, що відповідає диханню під час інтенсивного фізичного навантаження. Концентрацію хлориду міді (II) змінювали від 0 до 2,5 моль/кг на двох носіях ТСА-1 та ТСА-4, які відрізняються структурними параметрами  $V_{\text{м1}}/V_{\text{м0}}$  і значенням рН витяжки води. Встановлено, що за умови  $V_{\text{м1}}/V_{\text{м0}} = 6,8$  і рН 6,5 (ТСА-1) час захисної дії досягає максимуму, якщо  $C_{\text{CuCl}_2} = 0,25$  моль/кг; за умови  $V_{\text{м1}}/V_{\text{м0}} = 3,0$  і рН = 9,6 (ТСА-4) для цієї концентрації хлориду міді (II) встановлюється стаціонарний режим реакції, в якому  $C_{\text{O}_3}^{\text{к}} < \text{ГДК}_{\text{O}_3}$ .

Отримані результати покладено в основу розробки ТУ та технології виготовлення каталізатора "Ткань адсорбционная с каталитическим составом АУТ-К-Озон", який використовується як протигазовий фільтр в респіраторі "Сніжок ГП-Озон".

## ВИСНОВКИ

1. Вперше в широкому діапазоні концентрацій (від  $3,1 \cdot 10^{-8}$  до  $3,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л) вивчено кінетику низькотемпературного розкладу озону вуглецевими волокнистими тканинами, що були отримані з целюлозної сировини. Виявлені закономірності дозволяють прогнозувати властивості ВВТ в реакціях розкладу озону, а також при використанні їх як носіїв каталізаторів.

2. На основі даних про кінетику реакції показано, що незалежно від фізико-хімічних, структурних характеристик ВВТ і параметрів процесу розклад озону здійснюється переважно каталітичним способом із встановленням стаціонарного режиму.

Оцінено вплив макрокінетичних факторів на швидкість газофазної реакції: в початковому та стаціонарному режимах за умови  $C_{O_3}^n$  від  $0,52 \cdot 10^{-5}$  до  $3,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л і  $V_{ml}/V_{me}$  від 6,8 до 2,0 відсутні зовнішньо- і внутрішньо-дифузійні гальмування і реакція відбувається в кінетичній області; питома каталітична активність ВВТ не залежить від величини співвідношення  $V_{ml}/V_{me}$  і пропорційна початковій концентрації озону.

В кінетичній області з урахуванням початкових відрізків кінетичних кривих, знайдено константи швидкості першого порядку, які не залежать від концентрації озону, лінійної швидкості ПТС та співвідношення  $V_{ml}/V_{me}$ ; середнє значення  $k_{ср.} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  є порівняним з константою розкладу озону на каталізаторі типу гопкаліт.

3. На основі даних про розклад озону гідратованими ВВТ в присутності  $OH^-, Cl^-, Br^-, I^-$  - іонів встановлена лінійна кореляція між ефективною константою швидкості реакції та редокс-потенціалом окисненої та відновленої форм основних каталізаторів, активність яких зростає в ряду  $Cl^- \ll OH^- \sim Br^- < I^-$ . Це підтверджує спільність механізмів реакції розкладу озону в гідратованому шарі ВВТ і в

розчині. За методом стаціонарних концентрацій отримано кінетичні рівняння і розраховано константи окремих стадій.

4. За результатами дослідження кінетики розкладу мікроконцентрацій озону ( $C_{O_3}^n \leq 3,1 \cdot 10^{-8}$  моль/л) дано фізико-хімічне обґрунтування застосування ВВТ і каталізаторів на їх основі в ЗІЗОД:

- для повітряносухих зразків з переважно основним характером поверхневих груп час захисної дії ВВТ зростає зі збільшенням сумарного об'єму мікро- і мезопор;

- за умови лінійних швидкостей ІПС 3,4 і 4,4 см/с, що відповідає диханню в респираторі під час середнього фізичного навантаження, як протигазовий фільтр можна використовувати ВВТ з  $V_{\text{мд}} \geq 0,37$  і  $V_{\text{мд}} \geq 0,124$  см<sup>3</sup>/г, а за умови  $U = 5,3$  см/с (інтенсивне фізичне навантаження) вивчені ВВТ не забезпечують необхідний  $\tau_{\text{ДК}}$ ;

- ВВТ, для яких рН витяжки води  $\geq 9,0$  ( $\Phi_{\text{ПТС}} = 90\%$ ), забезпечують в стаціонарному режимі розклад озону до концентрації нижче ГДК; для ВВТ з рН  $< 9,0$  зі збільшенням вологості  $\tau_{\text{ДК}}$  зменшується;

- при адсорбції ВВТ легкоокиснюваних органічних сполук, час захисної дії помітно не змінюється; у випадку тяжкоокиснюваних сполук  $\tau_{\text{ДК}}$  скорочується в міру того як блокується поверхня;

- вплив неорганічних домішок на  $\tau_{\text{ДК}}$  повітряносухих ВВТ визначається їх кислотно-основними і окиснювально-відновними властивостями: адсорбовані кислоти знижують, а лути підвищують час захисної дії. Сильні відновники  $I^-$ ,  $Br^-$  іони каталізують розклад озону і в стаціонарному режимі  $C_{O_3}^k < \text{ГДК}_{O_3}$ ; галогенід-іони з високим редокс-потенціалом ( $Cl^-, F^-$ ) знижують час захисної дії, коли їхній вміст в ВВТ є більший, ніж  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.

5. Вперше виявлено каталітичну дію нанесеного на ВВТ хлориду міді (II) в процесі розкладу мікроконцентрацій озону. Показано, що характер впливу концентрації хлориду міді (II) на кінетику розкла-

ду озону визначається структурними та фізико-хімічними властивостями ВВТ. Для низькопористих ВВТ ( $V_{\text{мі}} = 0,249$  і  $V_{\text{ме}} = 0,035$  см<sup>3</sup>/г) з рН витяжки води, близької до нейтральної,  $\tau_{\text{дк}}$  досягає максимального значення за умови  $C_{\text{CuCl}_2} = 0,25$  моль/кг; з подальшим зростанням  $C_{\text{CuCl}_2}$  час захисної дії зменшується, але залишається вищим, ніж для вихідного носія. Для високопористих ВВТ ( $V_{\text{мі}} \geq 0,37$  і  $V_{\text{ме}} \geq 0,124$  см<sup>3</sup>/г) з рН витяжки води  $\geq 9,0$ , якщо  $C_{\text{CuCl}_2} > 0,25$  моль/кг, озон розкладається в стаціонарному режимі, в якому  $C_{\text{O}_3}^{\text{к}} < \text{ГДК}_{\text{O}_3}$ .

6. На основі встановлених закономірностей оптимізовано фізико-хімічні та структурні характеристики ВВТ для розкладу озону. Розроблено конкурентноспроможний низькотемпературний  $\text{CuCl}_2$  - ВВТ каталізатор розкладу озону (ТУ 40 Україна 01530126-001-93 "Ткань адсорбційна с каталітичним составом АУТ-К-Озон), який використовують у виробництві протигазових фільтрів для респіраторів типу "Сніжок".

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ РОБІТ

1. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Литвинская В.В. Низкотемпературное разложение озона углеродными волокнистыми материалами // *Ж. прикл. химии*. -1993. -Т.66, вып. 9. -С. 2141-2144.
2. Разработка материалов и катализаторов для средств защиты органов дыхания от озона / Т.Л.Ракитская, А.А.Эннан, А.Ю. Бандурко и др. // *Безопасность труда в промышленности*. -1993, № 6. -С. 19-20.
3. Кинетика разложения озона углеродными волокнистыми материалами / Т.Л.Ракитская, А.Ю.Бандурко, А.А.Эннан и др. // *Кинетика и катализ*. - 1994. -Т.35, № 5. -С 763-765.
4. Кинетика разложения озона активированными углями / Т.Л. Ракитская, Е.К.Васильева, А.Ю.Бандурко и др. // *Кинетика и катализ*. - 1994. - Т.35, № 1. -С. 103-105.
5. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю. Углеродные волокнистые материалы для респиратора "Снежок ПП-Озон" // *Автоматическая сварка*. - 1995. - № 7. - С. 62-64.
6. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Волгинская О.В. Низкотемпературное разложение микроконцентраций озона углеродными волокнистыми материалами // *Ж. прикл. химии*. -1996. -Т.69, вып. 1. -С. 167-169.

7. Ракитська Т.Л., Еннан А.А.-А., Бандурко О.Ю., Пайна В.Я., Літвінська В.В. Катализатор для очищення повітря від озону. Рішення від 21.03.1995 про видачу патенту по заявці № 93030247 (10.12.92).
8. Очистка отходящих газов сварочного производства от токсичных газообразных веществ. II. Катализаторы разложения озона / Т.Л.Ракитская, А.А.Эннан, А.Ю.Бандурко и др.: Одес. ун-т. - Одесса, 1992. - 24 с. - Деп. в УкрИНТЭИ. 22.05.92. № 701 Ук-92.
9. Filter Gas- and Dust-Protected Respirator "Snyezhok GP-Ozone" / Т.Л.Ракитская, А.А.Эннан, А.Ю.Бандурко е.а. // EERO-USAID Symposium on Ecological Chemistry. (Chisinau (Moldova), 1-4 Oct. 1995). - Chisinau, 1995. - P.166.
10. Механізми окислення координаційних сполук озonom / Т.Л.Ракитська, О.К.Васильєва, О.Ю.Бандурко та ін. // XIV Укр. конф. з неорганічної хімії (Київ, 9-12 вер. 1996); Тез. доп. - Київ, 1996. - С.30.

Bandurko A.Yu. Development of ozone decomposition catalysts supported on carbon fibrous materials.

Dissertation for an academic degree of Candidate of Chemical Sciences on speciality 02.00.23. - Environment protection and rational utilization of natural resources.

Physical-Chemical Institute of Environment and Human Being Protection, Ministry of Education and NAS of the Ukraine, Odessa State University, Odessa, 1997.

In this work the data on kinetics of low-temperature ozone decomposition over  $C_{60}^{In}$  range  $3,1 \cdot 10^{-8}$ - $3,1 \cdot 10^{-5}$  mol/l by both woven carbon fibrous materials (CFM) and supported basic and metallo-complex catalysts are presented. Ozone decomposition by CFM has been established mainly to be a catalytic process taking place on the hydrated basic sites disposed not only on external but also on internal surfaces of CFM. When the process is not limited by diffusion there is no influence of  $S_p-S_{int}+S_{me}$  value and a ratio of micro- and mesopores volumes on CFM catalytic activity and the latter is directly proportional to an initial ozone concentration. The kinetics and mechanism of ozone decomposition catalyzed by  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  ions for hydrated CFM have been studied. Kinetic equations have been suggested and rate constants of some reaction steps have been calculated. The linear correlation  $lg k_{eff} - E_{Ox/Red}$  ( $k_{eff}$  - an effective rate constant,  $E_{Ox/Red}$  - a redox potential of oxidized and reduced forms of basic catalyst, respectively) has been established. Basic catalyst activity increases in the succession:  $Cl^- \ll OH^- \sim Br^- < I^-$ . It has been shown that copper(II) chloride catalyzes significantly only

ozone microconcentrations decomposition. When ozone concentrations are not more than 15 MPCs (MPC - maximum permissible concentration), i.e.  $1,5 \text{ mg/m}^3$ , the kinetic curves are characterized by parts where  $C_{\text{O}_3}^{\text{in}} < \text{MPC}_{\text{O}_3}$ . Time of MPC achievement ( $\tau_{\text{MPC}}$ ) was used for definition of CFM and  $\text{CuCl}_2$ -CFM catalysts protecting properties.  $\tau_{\text{MPC}}$  has been established to increase with  $V_{\text{mi}} + V_{\text{me}}$  value increasing. For low-porous CFM ( $V_{\text{mi}} \leq 0,24$ ,  $V_{\text{me}} = 0,020 \text{ cm}^3/\text{g}$ )  $\tau_{\text{MPC}}$  reaches its maximum value when  $C_{\text{OxCl}_2} = 0,25 \text{ mol/kg}$ . For highly-porous CFM ( $V_{\text{mi}} \geq 0,37$ ,  $V_{\text{me}} \geq 0,120 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) a final ozone concentration in a stationary regime is less than MPC. Physical and chemical substantiation of CFM and  $\text{CuCl}_2$ -CFM catalysts application in light-weight respirators (e.g. "Snyezhok GP-Ozone") is given. Technical conditions and technological regulations have been developed.

Бандурко А.Ю. Разработка нанесенных на углеродные волокнистые материалы катализаторов разложения озона.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.23 - Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека Минобразования и НАН Украины. Одесский государственный университет им. И.И.Мечникова. Одесса, 1997.

В диссертационной работе обобщены результаты по кинетике низкотемпературного разложения озона в области  $C_{\text{O}_3}^{\text{H}}$  от  $3,1 \cdot 10^{-8}$  до  $3,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л тканями углеродными волокнистыми материалами, а также нанесенными основными и металлокомплексными катализаторами. Установлено, что УВМ разлагают озон преимущественно каталитическим путем на гидратированных основных центрах с участием не только внешней, но и внутренней поверхности. В условиях, исключающих диффузию, удельная каталитическая активность УВМ не зависит от величины  $S_{\text{уд}} = S_{\text{вн}} + S_{\text{вн}}$ , соотношения объемов микро- и мезопор и пропорциональна начальной концентрации озона. Для гидратированных УВМ изучена кинетика и механизм разложения озона, катализируемого  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  - ионами. Предложены кинетические уравнения, рассчитаны константы отдельных стадий. Установлена линейная корреляция в координатах  $\lg k_{\text{эф}} - E_{\text{Ox/Red}}$  ( $k_{\text{эф}}$  - эффективная константа скорости,  $E_{\text{Ox/Red}}$  - редокс-потенциал окисленной и восстановленной форм основных катализаторов); активность основных катализаторов растет в ряду  $\text{Cl}^- \ll \text{OH}^- \sim \text{Br}^- < \text{I}^-$ .

Показано, что хлорид меди (II) заметно катализирует разложение только микроконцентраций озона. При концентрации озона  $\leq 15$  ПДК ( $1,5 \text{ мг/м}^3$ ) кинетические кривые характеризуются участками, на которых  $C_{O_3}^k < \text{ПДК}_{O_3}$ ; время достижения предельно-допустимой концентрации ( $\tau_{\text{ПДК}}$ ) использовали для характеристики защитных свойств УВМ и  $\text{CuCl}_2$ -УВМ - катализатора. Установлено возрастание  $\tau_{\text{ПДК}}$  с увеличением  $V_{\text{ми}}$  и  $V_{\text{ме}}$ . При  $C_{\text{CuCl}_2} = 0,25$  моль/кг для низкопористых УВМ ( $V_{\text{ми}} \leq 0,24$ ,  $V_{\text{ме}} = 0,020 \text{ см}^3/\text{г}$ ) достигается максимальное  $\tau_{\text{ПДК}}$ ; для высокопористых УВМ ( $V_{\text{ми}} \geq 0,37$  и  $V_{\text{ме}} \geq 0,120 \text{ см}^3/\text{г}$ ) конечная концентрация озона в стационарном режиме меньше ПДК<sub>O<sub>3</sub></sub>.

Дано физико-химическое обоснование применения УВМ и  $\text{CuCl}_2$ -УВМ - катализатора в облегченных СИЗОД (респиратор "Снежок ПП-Озон"); разработаны ТУ и ТР на катализатор.

Ключові слова: озон, каталітичний розклад, вуглецеві волокнисті тканини, респіратор

*Г. В. Шульц*

Подписано к печати 25. 03. 97 г. Бумага офсет. Тираж 100 экз.  
Объем 1 п. л. Заказ № 120.

Отпечатано в типографии "Астропринт"  
Тел. (0482) 26-98-82, 68-77-33

800.F.C.8A

AB 37.698

**AB 37.698**