

Модифицирование структуры и физико-химических свойств поверхности углеродных материалов методом озонирования

Горленко Л. Е., Емельянова Г. И.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Практически все используемые в промышленности природные угли и синтезированные углеродсодержащие материалы (УМ) подвергаются предварительной активации путем высокотемпературной обработки в окислительной или восстановительной среде. Отрицательным моментом такой активации является потеря значительной части углеродного материала вследствие эффекта выгорания. Применение низкотемпературного озонирования для модифицирования свойств углей и УМ позволяет устранить этот недостаток. Существенно, что озон является одним из наиболее эффективных экологически чистых окислителей, позволяющих модифицировать структурные, адсорбционные и каталитические свойства УМ [1-6]. Ранее проведенные исследования позволили выделить три вида процессов, происходящих при взаимодействии с озоном. Это глубокое окисление с выделением оксидов углерода в газовую фазу, частичное окисление с образованием на поверхности кислородсодержащих комплексов и каталитическое разложение озона. Интенсивность каждого процесса, а также их соотношение зависят от температуры и типа материала. Наиболее активно реагируют с озоном УМ, обладающие развитой поверхностью: активированные угли и активированные волокна. Менее всего подвержен действию озона графит, далее идут алмаз, графитовые и карбоновые волокна.

Глубокое окисление углерода озоном происходит уже при 150К, при этом доля озона, затрачиваемого на образование оксидов, достигает 5%; в качестве первичных продуктов обнаружены СО и СО₂. При повышении температуры интенсивность этого процесса возрастает: так при 270К на образование газообразных оксидов углерода расходуется до 30% прореагировавшего озона, а с повышением температуры до 350К для карбоновых и графитовых волокон это значение достигает 95%. При этом резко увеличивается количество образующегося СО₂ за счет каталитического доокисления СО на угле.

Образование функциональных поверхностных групп интенсивно протекает в интервале температур 273-298К. Суммарное их содержание в

результате озонирования возрастает на порядок, при этом с ростом температуры наиболее интенсивно изменяется количество гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности. Следует отметить, что взаимодействие угля с озоном приводит к выравниванию концентрации функциональных групп в расчете на единицу поверхности для различных углеродных материалов.

Таким образом, все три идентифицированных типа процессов, протекающих при контакте с озоном, происходят во всем изученном интервале температур (150-350К), хотя для каждого процесса существует своя оптимальная температурная область: глубокое окисление с образованием CO_2 протекает при повышенных температурах (320-350К), интервал 250-330К оптимален для образования функциональных кислородсодержащих групп на поверхности, а при пониженных температурах (150-200К) преобладают процессы адсорбции и медленного каталитического разложения озона.

При взаимодействии углеграфитовых материалов с озоном также значительные изменения претерпевают и структурные характеристики образцов: наряду с удельной поверхностью изменяются соотношения аморфной и кристаллической фаз, возрастает общая пористость, меняется распределение пор по размерам, геометрия поверхности.

Полученные данные указывают на то, что наблюдаемые качественные изменения пористой структуры УМ в значительной степени определяются морфологией исходного углерода, тогда как концентрация озона и время озонирования влияют на их количественное соотношение.

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

1. Как получают озон в лаборатории?
2. Какова Предельно Допустимая Концентрация (ПДК) озона в воздухе?
3. Какие углеродные материалы Вы знаете?
4. Что такое шунгит? Какие разновидности шунгитов Вы знаете?
5. Как выглядят дифференциальные и интегральные кинетические кривые модифицирования УМ озono-кислородными смесями? В каких координатах строят эти графики?
6. Как рассчитывается константа скорости реакции первого порядка в режиме, близком к режиму идеального вытеснения?

7. Каким образом изменяются физико-химические характеристики (удельная поверхность, пористость, распределение пор по размерам, функциональные группы) поверхности УМ в результате озонирования?

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент может включать несколько этапов в зависимости от поставленной задачи.

1. Синтез озона в лабораторном озонаторе и определение его концентрации.
2. Изучение кинетики процесса озонирования УМ (активированный уголь, шунгит, бурый уголь, кокс, наноалмаз, нанотрубки) в газовой фазе или в различных растворителях (полярные, неполярные).
3. Анализ продуктов реакции озонирования хроматографическим и УФ-спектральным методами.
4. Изучение структуры и функционального состава УМ до и после озонирования методами рентгенографии, ЭПР и ИК-спектроскопии, термогравиметрии и др.

1. Аппаратура

Схема установки для озонирования УМ приведена на рис. 5.1.

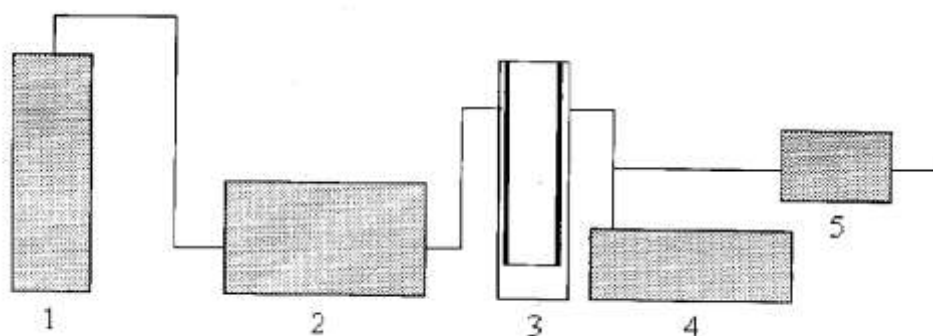


Рис. 5.1. Схема установки. 1 – баллон с кислородом, 2 – озонатор, 3 – реактор, 4 – озонометр, 5 – хроматограф ЛХМ-8МД.

1.1. Синтез озона

Озон получают в озонаторе лабораторного типа из кислорода марки «осч» в барьерном разряде. Кислород перед поступлением в озонатор подвергают очистке от возможных примесей пропусканием через колонки с силикагелем, пропитанным солями кобальта, и гидроксидом калия (CO_2 , H_2O), а также через печь, наполненную платинированным асбестом,

предназначенную для дожига органических примесей. Температура печи поддерживается в интервале 350-400⁰С. Напряжение, подаваемое на высоковольтный электрод, варьируется в пределах 2-10 кВ, величина тока в пределах 15-30 мА при частоте 50 Гц.

Конструкция лабораторного озонатора, выполненная целиком из стекла пирекс, устойчивого к озону, изображена на рис. 5.2 (а и б).



Рис.5.2 а. Внешний вид озонатора.

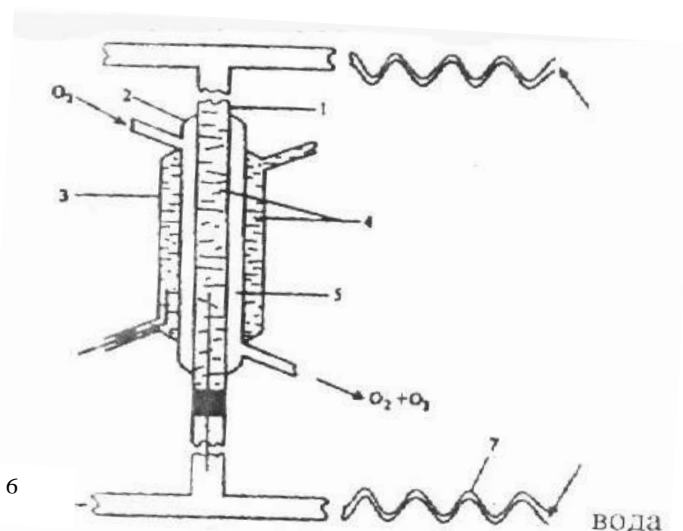


Рис. 5.2 б. Конструкция лабораторного озонатора. 1-3 – стеклянные трубки, 4- вода, 5- разрядный промежуток, 6- тройник, 7-спирали охлаждения.

Цельнопаянный стеклянный озонатор представляет собой две коаксиально расположенные стеклянные трубки, в промежутке между которыми происходит разряд. Внешняя трубка (электрод) снабжена специальной рубашкой для охлаждения водой. Внутренняя трубка (электрод) охлаждается потоком воды внутри трубки. Вода служит также проводником электрического тока. Электрический ток подводится к озонатору по медным

проволокам, введенным во внутреннюю трубку и охлаждающую рубашку внешнего электрода. Вода для охлаждения внутреннего электрода, находящегося под высоким напряжением, поступает через специальные спирали из стеклянных трубок. Электропитание осуществляется от высоковольтного трансформатора. Зазор между наружной стороной внутренней трубки и внутренней стороной средней представляет собой разрядный промежуток [7]. Лабораторные озонаторы имеют разрядный промежуток 1-3 мм. Диаметр внутренней трубки - 10-20 мм, длина - 200-1000 мм. Кислород подается из баллона в реометр, далее в зазор между трубками.

Концентрация озона на выходе из озонатора может превышать ПДК в 10^4 - 10^5 и более раз. Поэтому перед выбросом в атмосферу неиспользованный озон разлагают обычно на гетерогенных катализаторах.

1.2. Включение озонатора:

- а) необходимо продуть озонатор кислородом из газового баллона, и с помощью вентиля тонкой регулировки установить нужную скорость потока (например, 5 л/ч) по реометру;
- б) пустить воду в охлаждающие спирали озонатора;
- в) включить электрощиток (1),
- г) нажать **черную** кнопку магнитного пускателя: при включении напряжения загорается сигнальная лампочка и освещается надпись «ВЫСОКОЕ НАПРЯЖЕНИЕ»,
- д) установить с помощью ЛАТР'а нужное напряжение по киловольтметру;
- е) с помощью озонометра МЕДОЗОН 254/5 снять показания концентрации озона (мг/л) в озono-кислородной смеси.

1.3. Включение озонометра МЕДОЗОН 254/5:

Для включения озонометра необходимо нажать клавишу «Сеть» на задней панели. После включения на экране загорится цифра 600, которая будет уменьшаться каждую секунду на единицу: измеритель переходит в режим прогрева и подготовки к работе. Спустя 10 минут, на экране появляется «0»: измеритель готов к работе.

1.4. Включение хроматографа

На рис.5.3 представлена принципиальная схема газового хроматографа. Основными частями хроматографа являются: приспособление для контроля и регулирования давления газа и скорости газового потока (1), дозатор (2), колонка (3), в нашем случае, с носителем Paropak Q, детектор (катарометр) (4), баллон с газом носителем-гелием, терморегулятор (5), блок питания детектора (6), усилитель (7), самописец для автоматической регистрации результатов анализа в любой момент времени (8), система обработки сигнала детектора (компьютер или интегратор 9).

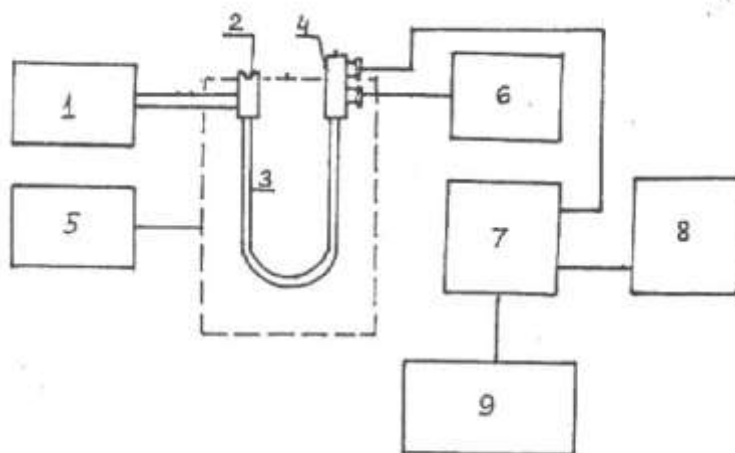


Рис.5.3. Принципиальная схема газового хроматографа.

Порядок включения хроматографа.

Подготовка хроматографа к работе осуществляется сотрудником практикума.

а) Открыть баллон с газом-носителем гелием и под определенным давлением (3 атм.) запустить его в хроматограф.

б) С помощью вентилей и пенного расходомера установить скорость газового потока (30 мл/мин).

в) Включить в электрическую сеть терморегулятор (5), самописец (8), катарометр (4) и установить определенную температуру на испарителе для ввода пробы (2).

г) После выхода на режим всех частей хроматографа с помощью газового шприца производят отбор проб на выходе из реактора и вкалывают их в дозатор (2). На полученной хроматограмме измеряют времена удерживания каждого соединения. Время удерживания - это время от момента введения пробы до

появления максимума пика на хроматограмме(t_R). Мертвое время - это время пребывания несорбируемого вещества (например, метана) в хроматографе (t_0). Для физико-химических измерений необходимо рассчитать исправленное время удерживания $t'_R = (t_R - t_0)$. Для измерения площади пика можно использовать интегратор или воспользоваться одним из двух приемов: 1) умножить высоту пика на его ширину, измеренную на половине высоты, либо 2) перенести площадь пика на кальку, вырезать и взвесить.

Вспомогательными инструментами при выполнении задачи являются секундомер, которым измеряют время удерживания, и шприц, с помощью которого вводят пробы продуктов реакции в испаритель.

1.5. Анализ состава продуктов окисления УМ озоном

Количественный состав газообразных продуктов реакции (CO и CO_2) определяют в ходе опыта на хроматографе ЛХМ - 8 МД, отбирая пробы с помощью шприца на выходе из реактора. Анализ растворимых в воде и неполярном растворителе (CCl_4) продуктов анализируют хроматографически и на УФ-спектрометре. Состав функциональных групп на поверхности углей определяют либо путем химического анализа по методу Боема [8], либо методом ИК-спектроскопии.

2. Проведение эксперимента

Окисление УМ проводят в реакторе из молибденового стекла, который предварительно, во избежание разложения озона на стенках реактора, пассивируют в токе озono-кислородной смеси. Варьирование концентрации озона в газовой смеси осуществляют посредством изменения скорости потока кислорода через озонатор и изменением напряжения, подаваемого на озонатор. Газовые смеси, содержащие $\sim 20-120$ мг/л ($\sim 1-6$ об.%) озона получают в цельнопаянном стеклянном озонаторе с охлаждаемыми водой электродами, зазор между которыми составляет 1 мм. Анализ концентрации озона (мг/л) осуществляют с помощью озонметра.

Озонирование УМ (масса 0,5-5 г) проводят в реакторе барботажного типа либо в газовой фазе, либо в растворе (вода или неполярный растворитель). Эксперимент проводят при температурах $20-60^\circ C$, используя термостат. Вначале для установления стационарной концентрации смеси (скорости потока 5 - 20 л/ч) озono-кислородную смесь пропускают, минуя реактор, через катализатор разложения озона. После установления стационарной

концентрации озона смесь пропускают через реактор и снимают кинетическую кривую озонирования. Одновременно проводят хроматографический анализ на образование оксидов углерода.

Количество поглощенного озона определяют по разности концентраций озона на входе и выходе из реактора.

Выключение приборов производят в следующем порядке:

1. **Выключение озонатора**: Отключают озонатор от реактора, нажимают на красную кнопку магнитного пускателя и с помощью ЛАТР"а снимают напряжение. Затем отключают охлаждение спиралей озонатора, т.е. перекрывают воду. Закрывают вентиль тонкой регулировки подачи кислорода и закрывают баллон.

В случае аварии или других непредвиденных обстоятельств нажать красную кнопку "стоп" магнитного пускателя. Ремонтные работы электрической части установки выполняются инженером по электрооборудованию.

2. **Выключение озонометра**: Отключают прибор.

3. **Выключение хроматографа**. Отключают от сети термостат, самописец, дозатор. Перекрывают доступ газа-носителя в хроматограф, перекрывая вентиль тонкой регулировки. Закрывают газовый баллон с гелием.

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Окончательные результаты работы должны быть представлены в виде таблиц (5.1, 5.2 и 5.3) и графиков зависимости количества поглощенного озона и выделившегося CO_2 от времени проведения реакции озонирования:

- а) дифференциальные кинетические кривые,
- б) интегральные кинетические кривые,
- в) определение энергии активации процесса.

Расчет количества поглощенного озона в ммоль проводят по формуле:

$$n_{\text{O}_3} = \frac{C \cdot t \cdot V}{48 \cdot 10^3}$$

где C – концентрация озона, мг/л, V – скорость пропускания озона (л/ч),
 t – время озонирования, ч.

Таблица 5.1. Результаты кинетического эксперимента
 Скорость потока.....л/ч, концентрация озона мг/л... (% об.),
 температура.... °С

t, мин	CO ₃ , мг/л	n _{O₃} , ммоль/л	n _{O₃} , ммоль	n _{CO₂} , ммоль/л	n _{CO₂} , ммоль

Концентрацию и количество CO₂ (n_{CO₂}), выделившегося в результате озонирования углеродного материала, рассчитывают из данных хроматографического анализа по площадям пиков.

На основании полученных данных строят: дифференциальные кривые в координатах: ммоль/л – время (ч), (рис.5.1) и интегральные кривые в координатах: ммоль – время (ч), (рис.5.2).

Для определения области протекания реакции (кинетическая, внешне-диффузионная) изменяют скорость подачи озono-кислородной смеси в 5-10 раз. Внешне-диффузионное торможение, можно считать, отсутствует, если увеличение скорости подачи озона не приводит к увеличению скорости реакции при постоянстве объемной скорости (см. таблица 5.2).

Для определения порядка реакции по озону изучают зависимость скорости реакции от концентрации озона в озono-кислородной смеси при постоянстве всех прочих параметров (принимается, что количество второго реагента - УМ находится в избытке).

Расчет константы скорости процесса проводят в соответствии с уравнением А.В. Фроста в предположении, что реакция первого порядка протекает в режиме близком к режиму идеального вытеснения:

$$v_0 \ln[1/(1-y)] = \alpha + \beta v_0 y$$

где α – величина, пропорциональная константе скорости и обозначаемая как эффективная константа скорости,

v_0 – объем вещества, подаваемого в реактор в единицу времени,

y – степень превращения исходного вещества,

β – коэффициент.

В уравнении Фроста v_0 и y – измеряемые величины. Экспериментальные данные должны ложиться на прямую: в координатах $v_0 \ln[1/(1-y)]$ от $v_0 y$. По

наклону определяют коэффициент β , а по отсекаемому на оси ординат отрезку величину эффективной константы скорости, α .

Таблица 5.2. Зависимость скорости процесса окисления УМ от исходной концентрации (мг/л) и скорости подачи озона (л/ч).

CO_3 , исх	V, л/ч	t, мин	CO_3 вых	$\Delta CO_3 / \Delta t$	$(C_{\text{вых.}} - C_{\text{исх.}})$, стац.

Опыт проводят при трех температурах 20, 30 и 50°C, что позволяет оценить энергию активации процесса (спрямление данных в координатах уравнения Арениуса: зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры в градусах Кельвина). Если константы скорости реакции не были определены, то оценить энергию активации возможно по степени поглощения озона в стационарной области реакции.

Результаты физико-химического исследования продуктов окисления УМ озоном оформляют в виде таблицы 5.3.

Таблица 5.3. Состав продуктов окисления УМ озоном.

Температура окисления - °С, концентрация озона - об.%

№	Продукты	Состав
1.	Растворимые в воде	
2.	Растворимые в неполярном растворителе	
3.	Газообразные	
4.	Функциональные группы: (ИК-спектр)	

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Обязательным условием оформления задачи должно быть отражение в тетради краткого содержания работы, наличие таблиц с экспериментальными результатами, рисунками и основными формулами. Тетрадь должна быть подписана сотрудником, ведущим задачу.

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. *Л.Ф.Атякшева, Л.Е.Горленко, Т.С.Лазарева, Г.И.Емельянова, Б.В.Страхов.* Закономерности изменения содержания функциональных групп на поверхности углеродного волокна при взаимодействии с озоном // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1987. Т. 28. №2. С. 122-126.
2. *Г.И.Емельянова, Л.Ф.Атякшева, В.О.Горбачева, С.Г.Федоркина.* Влияние озона на физико-механические свойства углеродных материалов.// Химические волокна. 1976. № 3. С. 48-50.
3. *Г.И.Емельянова, Л.Е.Горленко, Н.А.Тихонов, Н.Н. Рожкова, В.С.Рожкова, В.В.Лунин.* Окислительное модифицирование шунгитов // Ж. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1232-1239.
4. *Л.Е.Горленко, Г.И.Емельянова, Н.А.Тихонов, А.В. Фионов, Н.Н.Рожкова, В.В.Лунин.* Влияние низкотемпературного газофазного окисления шунгитов на их структуру и каталитическую активность // Ж. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1400-1405.
5. *Л.Е.Горленко, Г.И.Емельянова, А.Н.Харланов, А.Янковска, В.В.Лунин.* Низкотемпературное окислительное модифицирование бурых углей и коксов на их основе. // Ж. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1007-1010.
6. *N.N. Rozhkova, L.E. Gorlenko, G.I. Emelyanova, A. Jankowska, M.V. Korobov, V.V. Lunin, E.Osawa* The effect of ozone on the structure and physicochemical properties of ultradisperse diamond and shungite nanocarbon elements //Pure & Appl. Chem. 2009. V. 81. № 11. P. 2093-2105.
7. *Ю.В.Филиппов, В.А.Вобликова, В.И.Пантелеев* Электросинтез озона, 1987, с.45.
8. *H.P Boehm.* // Adv. Catal. 1966. V. 16. P. 179.