

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ ЗА УЧАСТЮ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ У КОМІРЦІ З РОЗДІЛЕНИМИ ПРОСТОРАМИ

І.М. Духно, А.О. Лисенко, В.Є. Гоба, Ю.О. Тарасенко

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Ген. Наумова 13, 03680 Київ-164
E-mail: ispe@ispe.kiev.ua*

Синтезовано серію зразків кисеньвмісного активного вугілля на основі особливо чистого вуглецевого сорбенту та азотвмісного вугілля СКН. Вивчено їх фізико-хімічні та електрохімічні характеристики. Розроблено метод кількісної оцінки електродонорних властивостей та відновної активності за допомогою електрохімічної комірки з розділеними електродними просторами. Досліджено поведінку синтезованих зразків вугілля в окисно-відновних процесах за участю розчинів, які містять іони Fe^{3+} , MnO_4^- та $Cr_2O_7^{2-}$.

A series of O-containing active carbon samples derived from especially pure carbon sorbent and N-containing carbon SKN was synthesized. Their physical-chemical and electrochemical characteristics have been studied. A method of quantitative estimation of electron donation properties and reductive capability in the electrochemical cell with separated electrode spaces has been developed. The behavior of these carbon samples in redox processes with participation of solutions containing Fe^{3+} , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ ions has been investigated.

Вступ

Іони змінної валентності багатьох речовин можуть окиснюватися або відновлюватися на активному вугіллі, причому електродобмінні властивості вугілля значною мірою залежать від стану його поверхні [1].

У деяких роботах були спроби пов'язати електродобмінні властивості активного вугілля з наявністю на його поверхні певних редокс-угруповань [1-3]. Однак, якщо не враховувати особливостей електронної структури вугілля, що містить в ароматичних графітоподібних шарах кристалітів делокалізовані електрони, то неможливо охопити все різноманіття явищ, що мають місце в системі вугілля-розчин, і не можна вичерпно пояснити природу окисно-відновних властивостей вугілля. Здатність до передачі електронів для участі у відновному процесі залежить від молекулярної структури зразків вугілля, їхньої здатності проводити електричний струм, що, в свою чергу, визначається легкістю переміщення електронів по ланцюгу полісполуки.

Звичайне активне вугілля (АВ) завжди певною мірою вкрито хімічно зв'язаними атомами кисню: на поверхні АВ є кисеньвмісні функціональні угруповання, незалежно від того, у який спосіб воно приготоване та якій обробці піддавалося. Звичайне окиснене вугілля (ОВ) є більш стабільною формою вуглецевих матеріалів, тому їхні характеристики і властивості вивчені досить докладно і ґрунтовно [4, 5]. Уявлення про те, що окиснене вугілля є менш енергійним відновником, ніж активоване, склалося давно. Атоми кисню фіксуються переважно у поверхневому шарі ОВ у формі різного типу протогенних функціональних груп: карбоксильних, фенольних, лактонних, спиртових та інших, чим і

пояснюються їхні слабкі відновні властивості [3-5], причому в залежності від методу окиснення та окиснюючого агента, можна отримати переважно ті чи інші групи.

При високотемпературній обробці АВ у вакуумі чи інертній атмосфері, наступному охолодженні у цих умовах та приведенні у контакт з повітрям кисень фіксується переважно у вуглецевій матриці у вигляді фуранових, піронових, хромонових груп [2, 4, 5]. У такий спосіб отримують вугілля так званого основного типу (менш стабільна форма АВ), вивченню якого дотепер приділялося досить мало уваги, хоча перші згадки про них зустрічаються ще у роботі Бартела та Міллера [5].

Різниця у поведінці вугілля цих двох типів пов'язана з різною природою їх поверхні. Нашою задачею було, в продовження роботи [6], довести, що спосіб обробки вугілля визначає кількість, стан та вид гетероатомів кисню у вуглецевій матриці або периферійних груп на поверхні АВ.

Експеримент

З метою оцінки впливу гетероатомів кисню та кисеньвмісних периферійних груп на електронодонорні властивості вугілля, були приготовані особливо чистий вуглецевий сорбент (ОЧВС), синтезований на основі поруватих стіролдівінілбензолових сополімерів, та азотвмісне вугілля СКН. Вони використовувалися для одержання відповідних окиснених та основних зразків вугілля: окисненого - шляхом кип'ятіння з азотною кислотою, а основного - шляхом прогрівання при 200°C (2 год.) і наступного охолодження до кімнатної температури в струмені аргону, а також методом прожарювання у вакуумі при 750 та 900°C (1 год.) і наступного охолодження до кімнатної температури у вакуумі. Аргон очищали від слідів кисню пропусканням через трубку з порошком металевого титану при 600°C.

Склад АВ визначали за допомогою аналізу зразків на вміст елементів: водню та вуглецю - за методом Прегля, азоту - за методом Дюма та кисню - за різницею отриманих значень. Статичну обмінну ємність встановлювали методом збовтування наважки (0,25 г) вугілля з 25 мл 0,1н розчину NaOH та наступного титрування 0,1 н. розчином HCl (табл.1).

Таблиця 1. Характеристики досліджених зразків вугілля.

Тип вугілля	Вміст O ₂ , %мас.	CO ₂ , мг-екв/г	E, мВ	ЕРС, мВ
Вихідний СКН	10.1	0.4	0.25	0.96
Окиснений СКН	19.3	1.8	0.40	1.15
Окиснений СКН	18.8	2.4	0.43	1.30
Окиснений СКН	18.0	3.2	0.48	1.45
Вихідний ОЧВС	4.9	0.6	0.32	0.92
Окиснений ОЧВС	15.5	1.8	0.45	0.95
Окиснений ОЧВС	18.6	2.4	0.48	0.98
Окиснений ОЧВС	19.2	3.2	0.52	1.05

Оскільки потенціали зразків АВ у розчинах електролітів визначають їхні електрохімічні властивості, а різниця стаціонарних потенціалів поверхні та потенціалів нульового заряду є кількісною мірою цих властивостей, у роботі були виміряні потенціали поверхні синтезованого вугілля у безкисневих розчинах. Досліджено кінетику формування електрохімічного потенціалу поверхні вугілля при безпосередньому контакті електроліту та АВ у комірці, що має струмоз'ємний платиновий електрод, хлорсрібний електрод порівняння та скляний електрод для вимірювання рН середовища.

Виміри проводили в умовах функціонування суспензійного електрода, при якому гранули вугілля, приведені в зважений стан у розчині за допомогою магнітної мішалки,

торкалися платиного електрода. Потенціали (E, мВ), перераховані відносно стандартного водневого електрода, наведені у табл.1.

Таблиця 2. Склад і концентрація робочих систем та розчинів.

№	Окиснювальна система	E, мВ	Електроліти	
			Анодний простір	Катодний простір
1	$\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51	1М H_2SO_4	0,1М MnO_4^-
2	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,36	1М HCl	0,2М $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
3	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77	0,1М HCl	0,5М Fe^{3+}

Кількісні виміри окисно-відновної здатності вугілля найбільш інформативно і зручно можна здійснювати, якщо використовувати електрохімічну комірку з напівпроникною мембраною (рис. 1). Один з просторів містить заздалегідь приготоване для досліджень АВ у бескисневому розчині фонового електроліту (наприклад, HCl або H_2SO_4), та токоз'ємний (Pt-дріт) електрод, а другий – у цьому ж фоновому розчині, сполуку (Ох), що має у своєму складі іон змінної валентності і здатна виявляти окиснювальні властивості, та Pt-електрод. Якщо ці електроди замкнуті на зовнішній ланцюг провідником через вимірювальний прилад, то він фіксує електричний струм, що кількісно характеризує триваючий окисно-відновний процес. Максимальну різницю потенціалів між електродами гальванічного елемента (ЕРС) системи:



що знаходиться в правильно розімкненому стані, виміряли за допомогою рН-метра, що може працювати у режимі високоомного вольтметра (табл.1).

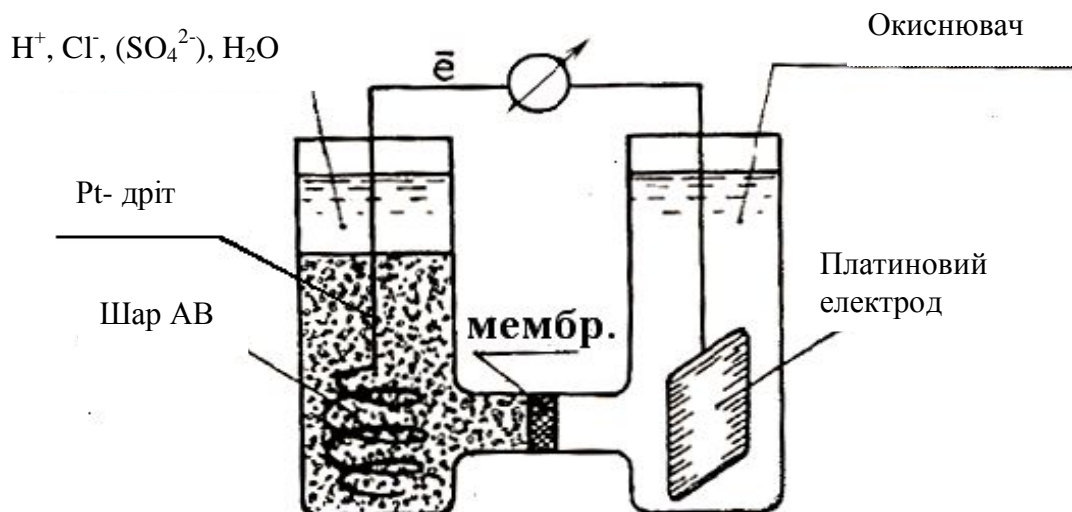


Рис. 1. Схема електрохімічної комірки з розділеними електродними просторами.

Відновні властивості синтезованого вугілля досліджували на модельних окисних системах (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+}). Характеристики систем, розчинів та їх стандартні окисно-відновні потенціали напівреакцій представлені в табл. 2.

Результати та їхнє обговорення

Перша серія досліджень виконана на вихідних і окиснених азотною кислотою до різних СОЄ зразках СКН, висушених при 120°C (табл. 3). З таблиці видно, що вихідні зразки у всіх трьох реакціях дають найбільший струм, а окиснені - менший, причому він спадає зі збільшенням СОЄ. Отже, збільшення ступеня окиснювання вугілля сприяє зниженню відновної здатності, що цілком відповідає традиційному уявленню про окиснене вугілля, як носія протогенних угруповань (карбокислих, фенольних та ін.).

Друга серія експериментів була спрямована на вивчення зразків вугілля СКН вихідного та окисненого до різних ступенів азотною кислотою і прогрітих в аргоні протягом 2 год. при 200°C (табл. 3). З таблиці видно, що величина струму для вугілля після висушування в інертній атмосфері трохи вища, ніж для висушеного на повітрі, але загальна тенденція зміни відновних властивостей залишається такою ж, як і в попередній серії: окиснене вугілля відповідає меншому, ніж вихідне, струму, що спадає при збільшенні СОЄ.

Однак, при обробці цих зразків у вакуумі, залежність струму від ступеня окиснення змінюється. Найменш активне в перших двох серіях експериментів, окиснене вугілля після прожарювання у вакуумі дає максимальний струм, причому струм комірки зростає при збільшенні СОЄ зразків (рис. 3). Аналогічна картина спостерігається також і на вугіллях ОЧВС, вихідному та окисненому до різних СОЄ.

Таблиця 3. Величини струмів досліджених електрохімічних систем.

Система	Тип вугілля	Величина струму у присутності вугілля СКН, мА	
		висушеного на повітрі при 120°C	прогрітого у аргоні при 200°C
1	Вихідний	1,8	5,2
	Окиснений СОЄ=1,8 мг-екв/г	1,4	3,6
	Окиснений СОЄ=2,4 мг-екв/г	1,1	2,3
	Окиснений СОЄ=3,2 мг-екв/г	0,8	1,8
2	Вихідний	2,6	10,7
	Окиснений СОЄ=1,8 мг-екв/г	2,2	7,5
	Окиснений СОЄ=2,4 мг-екв/г	1,9	6,3
	Окиснений СОЄ=3,2 мг-екв/г	1,6	4,8
3	Вихідний	6,0	13,4
	Окиснений СОЄ=1,8 мг-екв/г	5,4	10,2
	Окиснений СОЄ=2,4 мг-екв/г	4,7	6,0
	Окиснений СОЄ=3,2 мг-екв/г	3,2	3,3

На рис. 2 наведені початкові ділянки кривих залежності струму від часу на різних вугіллях (1–4), що використовувалися у комірці для відновлення іонів з розчинів, характеристики яких представлені в табл. 1.

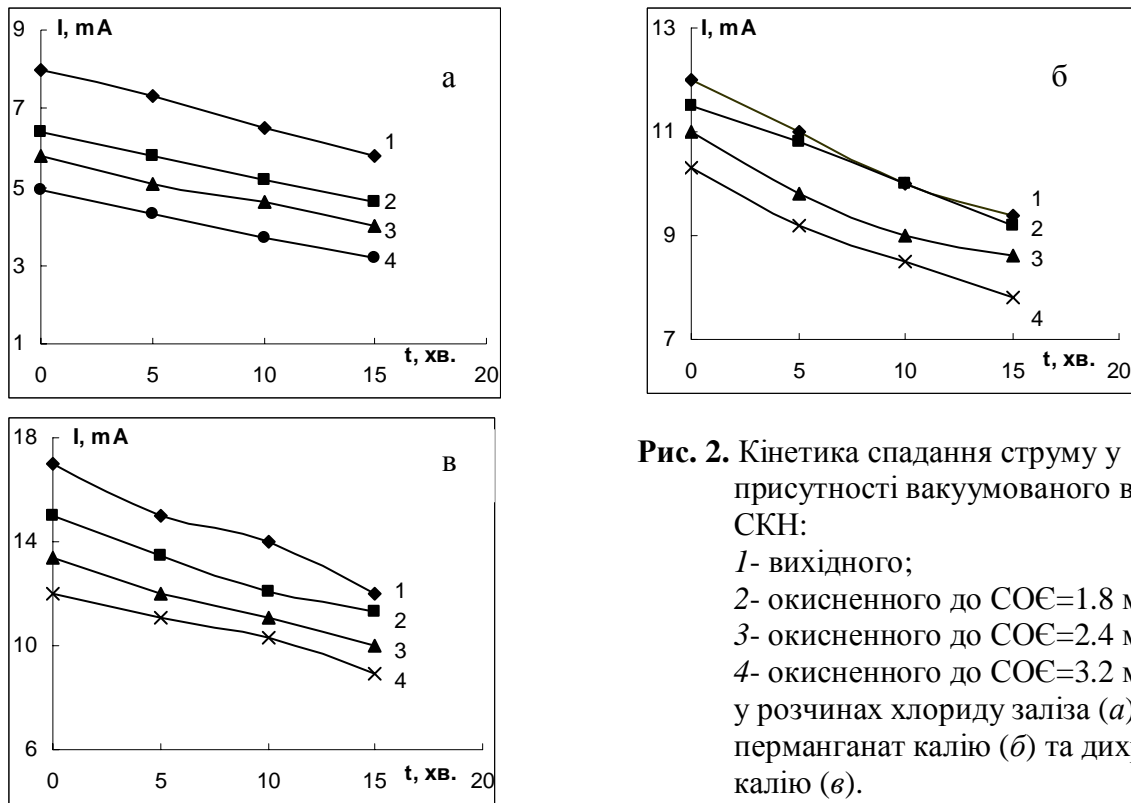


Рис. 2. Кінетика спадання струму у присутності вакуумованого вугілля СКН:
 1- вихідного;
 2- окисненого до $\text{COE}=1.8$ мг-екв/г;
 3- окисненого до $\text{COE}=2.4$ мг-екв/г;
 4- окисненого до $\text{COE}=3.2$ мг-екв/г у розчинах хлориду заліза (а), перманганат калію (б) та дихромату калію (в).

Для пояснення таких змін у поведінці вугілля, необхідно звернутися до деяких публікацій [7-12]. Особливостям хемосорбції кисню активним вугіллям, а також молекулярному механізму цього процесу присвячені роботи Л. Радовича зі співробітниками [7, 8]. Вони відзначають, що в результаті високотемпературного прожарювання вугілля в інертній атмосфері чи у вакуумі, відбувається термічне розщеплення поверхневих $\equiv\text{C}-\text{H}$, $\equiv\text{C}-\text{C}$, $=\text{C}=\text{C}$ та інших зв'язків, що в остаточному підсумку призводить до утворення на крайових ділянках графітоподібних кристалітів некомпенсованих валентностей, тобто відповідних вільних радикалів, що після охолодження до кімнатної температури і приведення в контакт із повітрям, утворюють переважно фуранові та піронові угруповання (рис. 3).

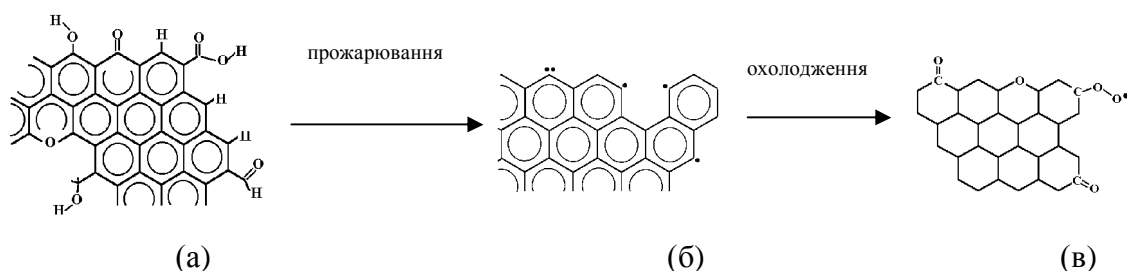


Рис. 3. Термічні перетворення у поверхневому шарі активного вугілля: а- вихідного; б- після прожарювання при $800-900^\circ\text{C}$ у вакуумі або інертній атмосфері; в- після охолодження у вакуумі чи інертній атмосфері та приведення у контакт з повітрям (див. [7]).

Крім цього, в літературі [9] є дані, що включені у вуглецеву матрицю піронові, хромонові і хіноїдні форми кисню істотно підвищують відновну здатність вугілля, а також

його каталітичну активність у процесах електронного типу. Зокрема, Блеквуд [10] показав, що швидкість газифікації деревного і кокосового вугілля воднем при температурах 150–870°C з утворенням метану прямо пропорційна вмісту хромонових чи бензпіранових форм кисню у вуглецевій матриці. Він дослідив залежність вмісту загального і хромонового кисню в системі від температури обробки вугільного матеріалу та довів, що в інтервалі температур 650–880°C вміст загального кисню спадає, а хромонового - практично не змінюється, причому максимальний вміст цього різновиду кисню знаходиться в матеріалі після його прожарювання в струмені азоту при 750–850°C, що узгоджується з даними Гартена і Вейса [11], які першими висловили ідею про існування хромонових та піронових форм на АВ.

У роботі [3] було показано, що обробка азотною кислотою з наступним піролізом призводить до збільшення кількості основних груп, але не на поверхні. Структури піронового типу виникають при термічному розкладі кисеньвмісних кислотних угруповань через утворення активних центрів, які здатні фіксувати кисень.

Слід також відзначити, що результати проведеного експерименту повною мірою узгоджуються з результатами квантово-хімічних розрахунків [6, 12] енергетичних характеристик вуглецевих кластерів, які моделюють активне вугілля з різними атомами кисню у формі угруповань карбонільного, фуранового (піронового), а також фенольного і карбоксильного типів. У цих роботах було досліджено особливості впливу індивідуальних кисеньвмісних угруповань та їхніх комбінацій на донорно-акцепторні властивості відповідних матеріалів [12]. Розрахунки кластерів, що містять лише одне з угруповань кислотного типу, показали, що енергетичні параметри систем невисокі в порівнянні з чисто вуглецевим кластером (вихідним вугіллям). Разом з тим, у випадку наявності у вуглецевій матриці кисню карбонільного і фуранового типів, а також їхньої комбінації (піроновий кисень за Boehm [3]) спостерігається більш виражена електронодонорна здатність таких кластерів. Іншими словами, результати квантово-хімічних розрахунків свідчать про те, що саме у випадку наявності в поверхневому шарі угруповань фуранового і карбонільного типів (піронових структур) у відповідних вуглецевих сорбентів очікується максимальна рухливість зарядів у матриці, мінімальна робота виходу електрона і найбільша електронодонорна (відновна) здатність.

Висновки

З використанням комірки з розділеними електродними просторами розроблено електрохімічний метод кількісної оцінки електронодонорної та відновної здатності активного вугілля. Встановлено кореляцію між кількістю та типом кисеньвмісних угруповань у АВ та їхньою відновною спроможністю, яка фактично характеризується величинами потенціалів та струмів відновлення. Показано, що для кожного типу вугілля характерна пряма залежність ЕРС гальванічного елемента та струму. Величини струмів для систем з основним вугіллям у 5-10 разів перевищують відповідні значення для окиснених зразків, що підтверджує їхню підвищену електронодонорну здатність.

Література

1. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups// Adv. Catal. Rel. Sub. - 1966. - V.16. - P.179-274.
2. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active Carbon. - New York: Marcel Dekker, 1988. - 482 p.
3. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons// Carbon. - 1994. - V.32. - P.759-764.
4. Radovic L., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J. Chemistry and Physics of Carbon. - New York–Basel: Marcel Dekker, Inc. - 1997. - 387 p.

5. Bartell F.E., Miller E.J. Adsorption by activated sugar charcoal// J. Am. Chem. Soc. - 1922. - V.44. - P.1866-1880.
6. Chemical surface properties, electrochemical and catalytic activity of N-, O- and H-containing active carbons/ V. Strelko, I. Dukhno, S. Kopyl, V. Kuts, Yu. Tarasenko, Yu. Zaitsev// An International Conference on Carbon (27-31 July, 2001, Kentucky, USA). -ISBN 0-9674971-2-4 CD-ROM.
7. Menendez A., Phillips J., Xia B., Radovic L. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: microcalorimetric, electrochemical and thermal desorption probes// Langmuir. - 1997. - V.13. - P.3414-3421.
8. Menendez A., Phillips J., Xia B., Radovic L. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties// Langmuir. - 1996. - V.12. - P.4404- 4410.
9. Papirer E., Li S., Donnet J.B. Contribution to the study of basic surface groups on carbons// Carbon. - 1987. - V.25. - P.243-249.
10. Blackwood J.D., McTaggart F.K. The oxidation of carbon with atomic oxygen// Austral. J. Chem. - 1959. - V.12, N2. - P.114-128.
11. Garten V.A., Weiss D.E. The quinone-hydroquinone character of activated carbon and black// Austral. J. Chem. - 1955. - V.8. - P.68-95.
12. Strelko V.V., Kuts V.S., Trower P.A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions// Carbon. - 2000. - V.38. - P.1499-1501.