

О ДЕЙСТВИИ ОЗОНА НА АКТИВНЫЙ УГОЛЬ

Б. Брунс, Е. Козлова и М. Максимова

В одной из прошлых работ нашей лаборатории¹ было показано, что озон реагирует при комнатной температуре с активным углем, образуя соединения кислого характера. Полученные соединения непрочны связаны с углем в виде поверхностных окислов и при кипячении с водой частично отщепляются и переходят в раствор в виде кислот, о характере которых у нас еще нет пока данных.

В прошлой работе было уже отмечено, что при действии озона на уголь вес угля сперва увеличивается за счет присоединения озона, и, достигнув максимума, начинает падать. Последнее показывает, что наряду с образованием идет и распад образующихся соединений с отщеплением газообразных окислов углерода. Поглощение озона всегда идет необратимо и при последующем нагревании угля мы получаем только CO и CO_2 , но ни следа самого озона.

При таком течении процесса не удастся накопить значительного количества продукта взаимодействия угля с озоном, и мы изучили подробнее условия этой реакции, чтобы иметь возможность в дальнейшем изучить свойства получающихся соединений.

Изучение образования и распада окислов проводилось с помощью кварцевой спирали Мак Бэна², к которой подвешивалась кварцевая чашечка. Общая схема установки аналогична применявшейся ранее для определения адсорбции паров³, с той только разницей, что краны были заменены ртутными затворами, чтобы избежать взаимодействия озона со смазкой. Озон получался из электролитического кислорода, просушенного перед поступлением в озонатор хлористым кальцием и твердой углекислотой с ацетоном.

Первые опыты показали, что увеличение веса угля под действием озона сильно зависит от взятой навески. Так при навеске в 0,01 г привес достигает 49%, а при навеске в 0,1 г — всего 18%. Последнее вызвано тем, что озон взаимодействует только с верхним слоем угля и, распадаясь на нем, не успевает продиффундировать к нижележащим слоям. Вероятно, проникновение озона также не идет глубоко внутрь отдельных зерен угля, и окисление ограничивается, главным образом, поверхностной частью. Поэтому мы брали всегда одну и ту же навеску угля в 0,01 г постоянного измельчения, распределенного, по возможности, равномерно по чашечке весов Мак-Бэна. При строгом соблюдении величины навески и равномерности слоя угля получаются вполне воспроизводимые результаты, и можно считать, что мы получаем в общем правильную зависимость между количеством образующихся окислов и условиями, при которых идет окисление.

В одной из прошлых работ было показано, что неактивированный, содержащий примеси органических соединений, уголь сильнее окисляется кислородом, чем более чистый активированный⁴.

При действии озона наблюдается обратное явление: чем сильнее активирован уголь, тем больше присоединяется к нему озона. Это показывает, что озон реагирует по преимуществу с чистым углеродом, в то время как кислород при низких температурах реагирует, главным образом, с примесями углеводородистых соединений. В табл. 1 приведены данные по действию озона на уголь различной степени активации, из которых видно, что действие озона на уголь тем сильнее, чем выше обгар последнего.

ТАБЛИЦА 1

Обгар угля в процентах от первоначального веса	Увеличение в весе в процентах от веса ак- тивированного угля
0	0,5
26	25,4
77	35,6
98	37,2

Как уже было отмечено в прошлой работе, образующиеся при действии озона окислы отличаются неустойчивостью и распадаются уже при температуре немного выше комнатной. Мы провели серию опытов поглощения озона углем при разных температурах, результаты которых сведены в табл. 2 и даны на рис. 1.

ТАБЛИЦА 2

Температура поглощения озона	-30°		+1°		+20°		+40°		+60°	
	Время в мин.	Привес в %	Время в мин.	Привес в %	Время в мин.	Привес в %	Время в мин.	Привес в %	Время в мин.	Привес в %
	30	10,8	20	5,3	30	12,9	30	10,9	30	8,9
	60	14,1	75	18,7	60	21,3	60	19,9	50	12,8
	90	14,6	120	21,3	90	24,5	75	20,7	75	8,1
	165	17,1	180	24,3	120	25,5	150	14,9	105	-4,7
	330	19,4	240	24,6	150	26,1	180	11,9	135	-15,8
	—	—	300	25,4	210	26,7	240	8,5	150	-19,3
	—	—	—	—	240	26,9	330	3,4	—	—
	—	—	—	—	270	26,9	390	0,8	—	—
	—	—	—	—	—	—	450	-1,1	—	—

Из рис. 1 видно, что при температуре не выше 20° идет только присоединение озона и не происходит распада окислов. Скорость поглощения при 1 и 20° приблизительно удовлетворяет уравнению мономолекулярного процесса со средним значением констант $K_1 = 1,4$ и $K_{20} = 2,4$. Эти константы показывают, что ускорение окисления при повышении температуры не вызвано диффузией и процесс имеет теплоту активации около 4400 кал.

При -30° процесс не укладывается в уравнение мономолекулярной реакции. В первый период идет более интенсивное поглощение озона, повидимому, связанное с конденсацией непрореагировавшего озона, который затем уже реагирует с углем. При температуре

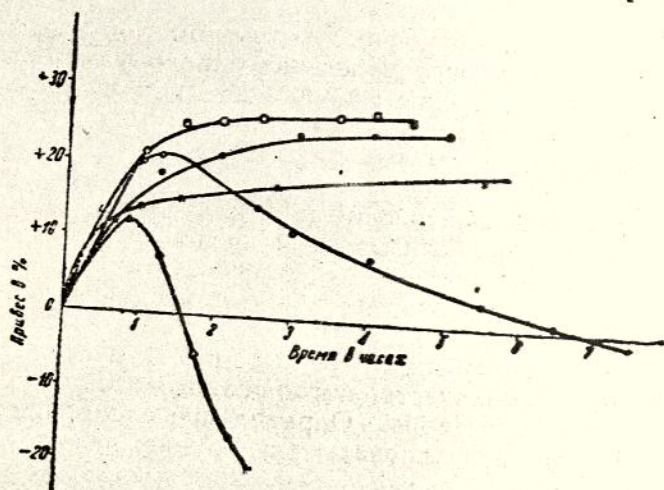


Рис. 1. Окисление угля озонem при различных температурах:

- X — при -30°
 • — . $+1^\circ$
 □ — . $+20^\circ$
 ○ — . $+40^\circ$
 △ — . $+60^\circ$

выше 20° идет наряду с присоединением озона и распад полученных окислов. Интересно отметить, что образовавшийся при низкой температуре окисел не так легко разрушается при последующем подогреве. На рис. 2 дана зависимость потери веса при нагревании угля, насыщенного озонem при низкой температуре. Каждая точка кривой рис. 2 получена выдерживанием обработанного озонem угля при указанной температуре до установления постоянного веса.

Прогретый после обработки озонem до $300-400^\circ$ уголь приближается по своим свойствам к углю Кройта⁵, получаемому при действии кислорода при $300-400^\circ$, и теряет способность отдавать кислые соединения в раствор при взбалтывании с водой, что показывает более прочную связь остающихся окислов с поверхностью.

Повидимому, распад идет с перегруппировкой внутри самих окислов с образованием более устойчивых соединений по мере повышения температуры и отщепления CO и CO₂. Качественный анализ

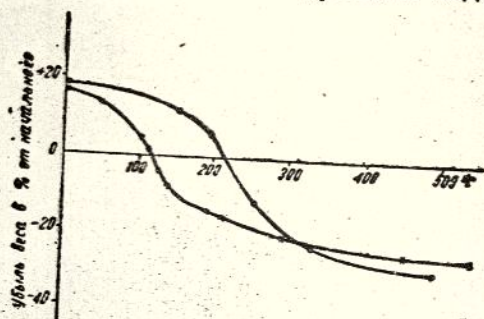


Рис. 2. Изменение веса угля, обработанного озонem при нагревании его в вакууме и в присутствии кислорода:

- X — прогревание в вакууме
 ○ — прогревание при атмосферном давлении

выделяющихся газов показывает наличие как углекислоты, так и окиси углерода.

Интересно отметить, что уголь, поглотивший озон при низкой температуре, при быстром нагревании дает сильную вспышку, в некоторых случаях носящую характер взрыва. Это показывает, что кислород связан в угле, обработанном озоном, очень непрочно и при нагревании образует с углем летучие окислы углерода. Указанное явление напоминает взрыв угля, пропитанного жидким кислородом. Если же нагревание вести медленно, то удастся удалить весь связанный кислород без взрыва.

Чтобы иметь представление о характере получаемых окислов, существенно знать соотношение между количеством поглощенного озона и количеством связываемой щелочи. Ожидать эквивалентности между обеими величинами можно было при низкой температуре, при которой происходит только присоединение озона, так как в дальнейшем распад поведет к неправильному учету присоединившегося озона. Поэтому мы провели серию опытов при 0°, в которых определяли как количество поглощенного озона, так и адсорбцию NaOH из водного раствора. Определение адсорбции велось из 2 N раствора, чтобы гарантировать связывание щелочью всех кислотных групп.

Как показывает табл. 3, соотношение между количеством поглощенного озона и связанной щелочью сохраняет приблизительно постоянное значение и при перечислении на эквиваленты дает в среднем 1 моль поглощенной щелочи на 1 моль поглощенного озона.

ТАБЛИЦА 3

Время действия озона в мин.	Привес угля в процентах A	Адсорбц. NaOH в милли-мол/г	$\frac{A}{B}$	При пересчете на молярное отношение получаем: $\frac{\text{погл. } O_3}{\text{адсорб. } Na^+} = 1,015.$
2	6,15	1,21	5,08	
5	13,4	2,31	5,78	
15	20,1	4,25	4,70	
60	23,1	4,65	4,73	
165	25,5	5,26	4,97	
180	27,8	6,81	4,84	
240	29,4	7,66	4,07	
Среднее . . .			4,88	

Сравнивая количество поглощенного озона с определенной разными авторами поверхностью угля, мы приходим к заключению, что действие озона не ограничивается только поверхностным слоем угля, а вероятнее всего проникает вглубь отдельных кристаллов. В некоторых случаях количество присоединенного озона достигало 65% по весу. Если даже считать, что весь озон находится в виде групп перкислот*, то они должны занять площадь, равную

* На последнее предположение наводит соотношение между поглощением NaOH и связанным озоном. В перкислоте строения $C-\overset{O}{\parallel}O-O-H$ мы имеем как раз такое соотношение.

1700 м² *, в то время как определенная другими методами поверхность не превосходит 1000 м². Если к тому же принять во внимание, что взаимодействие угля с озоном не проникает далеко в глубь отдельных зерен, а ограничивается поверхностными слоями, то станет очевидной необходимость предположения о проникновении озона внутрь кристалликов. **

Возможно также, что отдельные кристаллики постепенно, реагируя с поверхностью с озоном, образуют новое органическое соединение, которое, накапливаясь в большом количестве, препятствует дальнейшему проникновению озона к поверхности угля. В пользу последнего говорит тот факт, что часть окислов отщепляется при кипячении угля с водой и переходит в раствор в виде соединений кислого характера.

Нас интересовало также изменение адсорбционной способности угля при действии на него озона. Как показано в одной из наших работ ⁷, появление на поверхности угля окисной пленки, полученной обработкой угля кислородом при 300—400°, сильно повышает его адсорбционную способность к парам воды и химическим соединениям, имеющим основной характер. Можно было ждать, что фиксация на поверхности угля столь большого количества кислорода, как это наблюдается при действии озона, сильно повлияет на его адсорбционные свойства. С другой стороны, интересно было выяснить, как влияет на адсорбционную способность угля обработка угля озоном с последующим прогреванием, так как при этом сгорает довольно значительная часть угля.

Определение адсорбции паров велось методом Мак-Бэна, причем обработка озоном, разрушение окислов и измерения адсорбции проводились в одном и том же цилиндре без доступа влажного воздуха. Была определена адсорбция пентана на исходном активированном угле, обработанном озоном при 0°, прогретом после обработки озоном до 400° в вакууме и, наконец, прогретом при температуре 900°, при которой происходят полный распад окислов и освобождение поверхности от кислорода.

В табл. 4 и рис. 3 даны изотермы адсорбции перечисленных образцов угля. В табл. 4, а также в табл. 6 под буквой Р дана упру-

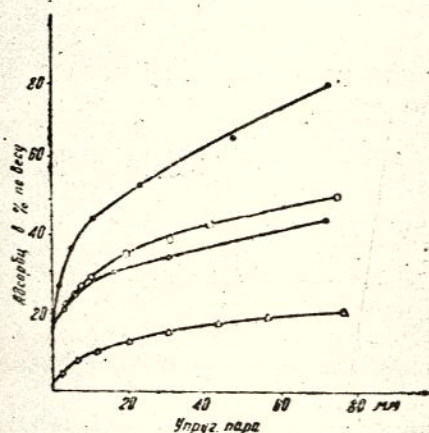


Рис. 3. Адсорбция пентана различными препаратами угля:

- — до обработки озоном
- △ — после обработки озоном
- — после обработки озоном и прогрева при 400° в вакууме
- — после обработки озоном и прогрева при 900° в вакууме

* Поверхность рассчитана из предположения, что молекула О₃, присоединяясь, дает группу СОООН, которая занимает площадь, равную площади, занимаемой группой СООН, что составляет 20,5 Å².

** Возможно, что происходит внедрение кислорода между плоскостями графитовой решетки аналогично тому, как кислород внедряется в графит при образовании графитовой кислоты.

ТАБЛИЦА 4
Адсорбция пентана на различных углях

Уголь исходный		Уголь, обработанный озоном		Уголь, прогретый после обработки озоном до 400°		Уголь, прогретый после обработки озоном до 900°	
Р	А	Р	А	Р	А	Р	А
1,8	27,1	2,3	4,3	1,2	15,0	1,9	16,0
5,2	37,1	7,1	7,5	3,4	22,0	3,5	20,5
10,7	45,2	12,2	10,0	7,8	26,6	6,7	25,0
23,6	53,4	20,6	12,7	11,5	29,5	17,0	31,0
47,5	66,0	30,6	14,5	20,4	36,0	31,1	35,2
72,5	80,0	43,8	18,0	31,7	39,0	72,1	45,5
—	—	57,2	19,4	42,3	43,6	—	—
—	—	77,1	20,7	58,7	48,6	—	—
—	—	—	—	75,6	50,0	—	—

гость пара в мм ртутного столба, а под А — адсорбция в процентах по весу.

Рассматривая кривые рис. 3, мы видим, что обработка озоном сильно снижает адсорбцию пентана при всех изученных давлениях. Это вызвано, вероятно, значительным заполнением объема пор угля образующимися окислами. Возможно также, что озон забивает поры с поверхности отдельных зерен и тем препятствует доступу адсорбирующихся соединений в поры, заключенные внутри частиц. Прогревание до 400° значительно повышает адсорбцию пентана, повидимому, вследствие освобождения пор при распаде окислов. Дальнейшее нагревание до 900° удаляет остаток кислорода, и в итоге мы получаем уголь, не содержащий поверхностных окислов, но со значительно сниженной адсорбционной способностью.

Взятый нами в качестве исходного уголь был активирован до обгара в 70% и, следовательно, при дальнейшем сгорании при обычном способе активации должен был понизить свою адсорбционную способность при малых и повысить при больших упругостях пара³.

В случае озона, однако, наблюдается снижение адсорбции при всех упругостях пара.

Этот на первый взгляд неожиданный результат легко может быть объяснен, если сравнить данные, которые мы имеем по окислению угля кислородом и озоном. В одной из прошлых работ было показано, что при действии кислорода в первую очередь окисляются примеси органических соединений, присутствующие во всяком угле. При этом адсорбционная способность угля возрастает. Повидимому, процесс активации сводится в главном к удалению органических остатков. С озоном уголь реагирует, как показано в начале этой статьи, иначе. В первую очередь окисляется чистый углерод. Надо полагать, что органические остатки угля остаются мало затронутыми. В результате мы получаем уголь, из которого удалена в большей или меньшей степени та часть углерода, поверхность которой была очищена от углеводородов при активации. Иначе говоря, при действии озона получается уголь, приближающийся по своим свойствам к углю меньшего обгара. Это становится еще более наглядным, если сравнить уменьшение адсорбционной способности углей до и после взаимодействия с озоном при разных давлениях. В табл. 5

даны отношения адсорбций исходным углем A_1 к адсорбции углем, прокаленным после обработки озоном до 900° , — A_2 .

Как видно из табл. 5, отношение $\frac{A_1}{A_2}$ увеличивается, следовательно, объем крупных пор в угле уменьшается сильнее, чем более мелких. Процесс сгорания угля в озоне вызывает изменение, обратное тому, которое мы наблюдаем при активации в кислороде или углекислоте.

ТАБЛИЦА 5

Давление паров в мм	$\frac{A_1}{A_2}$
2	1,52
10	1,64
60	1,75

Нами были проведены еще определения адсорбции воды на угле, обработанном озоном и прогретом после обработки озоном до 900° . Как видно из табл. 6 и рис. 4, обработка озоном сильно повышает адсорбцию воды при малых упругостях аналогично тому, как это делает окисление кислородом при $300-400^\circ$.⁷ Здесь мы несомненно имеем дело с образованием на поверхности угля полярных групп, взаимодействующих с молекулами воды.

Интересно отметить, что изотерма адсорбции воды на угле, обработанном озоном, не имеет уже формы, характерной для адсорбционных изотерм воды на чистом угле, а приближается к нормальной, получаемой при адсорбции углем органических соединений. Отсюда можно сделать вывод, что обработка озоном покрывает значительную часть, поверхности угля окисной пленкой, не оставляя почти свободной поверхности углерода.

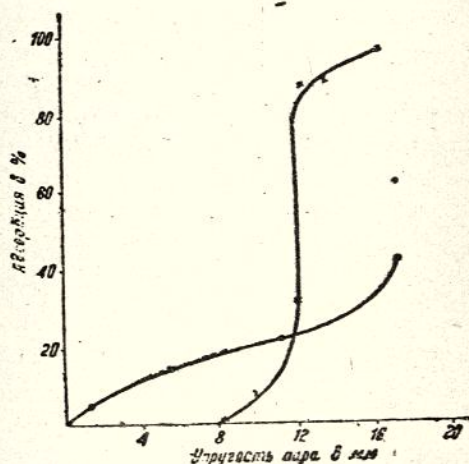


Рис. 4. Адсорбция паров воды углем:

○ — обработанным озоном
× — обработанным озоном и прогретым при 900° в вакууме

ТАБЛИЦА 6

Адсорбция паров воды углем, обработанным озоном, и углем, прокаленным после обработки озоном при 900° в вакууме

Уголь, обработанный O_3 в течение 15 час.		Уголь, прокаленный в вакууме при 900°	
P	A	P	A
1,3	5,0	8,0	1,0
2,8	8,6	9,9	6,7
5,6	13,6	10,9	16,6
11,4	22,4	12,1	32,5
17,4	41,7	12,7	87,2
—	—	13,8	88,0

Выводы

1. При действии озона на уголь образуются кислые соединения очень непрочные и легко распадающиеся при повышенной температуре.
2. Количество щелочи, связываемое углем, поглотившим озон, соответствует 1 экв/моль озона.
3. При нагревании угля, поглотившего озон, до 300—400° получается уголь, содержащий окислы, сходные с окислами Кройта.
4. При разрушении озонных окислов прокаливанием получается уголь со значительно сниженной адсорбционной способностью по сравнению с исходным углем.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
28 февраля 1935 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Брунс и В. Пыжев, Журнал физич. химии II, 247, 1931.
2. M. C. Bain, J. Am. Chem. Soc. 48, 690, 1926.
3. B. Bruns u. O. Zarubina, Koll. Z. 64, 279, 1933.
4. B. Bruns, M. Maximowa u. E. Pas. Koll. Z. 63, 286, 1933.
5. Kruijt u. de Kadt, Koll. Z. 47, 44, 1929.
6. См. Adam, The physics and Chemistry of Surfaces, 1930.
7. Б. Брунс и М. Максимова, Журнал физич. химии 4, 554, 1933.
8. См. U. Hofmann u. A. Frenzel, Koll. Z. 58, 8, 1932.