

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. Н. КЕТОВ, Б. Е. ШЕНФЕЛЬД

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СПЕКТРЫ ЭПР БЕРЕЗОВОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Изучению различных свойств углей уделяется в настоящее время значительное внимание [1, 2]. Для этой цели используются как химические (пиролиз, окисление, функциональный групповой анализ), так и физические (рефрактометрия, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, определение, тепло- и электропроводности) методы исследования [3, 4]. Среди последних одним из наиболее перспективных является метод электронного парамагнитного резонанса, с помощью которого можно обнаружить наличие парамагнитных частиц, выяснить условия их возникновения и существования. Исследованию изменений спектров ЭПР продуктов карбонизации углеродсодержащих материалов посвящен ряд работ [5—18]. Полученные результаты дают представление о зависимости концентрации парамагнитных частиц от температуры карбонизации [5, 6] и степени метаморфизма [7—9], о влиянии химической обработки, например, серной [10] и азотной [11, 12] кислотами, гидроксиламином [11] и др. Многими авторами [6, 10, 13—18] обсуждались существенные изменения сигналов ЭПР углей и саж, вызываемые действием кислорода. В связи с этим определенный интерес представляет изучение спектров ЭПР активированных углей, содержащих значительные количества адсорбированного кислорода [19]. В настоящей работе рассмотрено влияние условий термообработки на спектры ЭПР березового активированного угля, применяющегося в химической промышленности в качестве сорбента и катализатора.

Особенностью использованной методики эксперимента является нагревание образца БАУ* непосредственно в резонаторе радиоспектрометра с одновременной фильтрацией газа через слой угля. При этом становится возможным непрерывное наблюдение изменений сигналов ЭПР, происходящих в результате термообработки. В резонатор вводилась кварцевая трубка диаметром 6 мм. Снизу к ней присоединялась на шлифе другая кварцевая трубка, внутри которой находилась нихромовая спираль. Через обе трубки продувался поток воздуха, который, нагреваясь, создавал в резонаторе требуемую температуру. В трубку, находившуюся в резонаторе, помещалась тонкая кварцевая трубочка диаметром 3 мм, имевшая внутри пористую перегородку, на которую насыпался слой угля. Навеска БАУ составляла во всех случаях 5 мг, высота слоя при этом не превышала 10 мм, благодаря чему существенно уменьшались ошибки, связанные с неоднородностью СВЧ-поля в объеме образца [20]. Термообработка проводилась в токе азота, который продувался через слой угля со скоростью 0,1 м/сек. Дополнительная очистка газа от кислорода производилась пропусканием через активированную медь, нагретую до температуры 600°C.

* Березовый активированный уголь.

Спектры ЭПР снимались на радиоспектрометре ЭПА-2 в диапазоне 3,2 см. В спектрометре был использован метод двойной магнитной модуляции: ВЧ-модуляция магнитного поля с частотой 910 кГц и медленная линейная магнитная разверстка, перекрывающая линию поглощения. Спектрометр снабжен системой автоматической подстройки частоты клистрона по рабочему резонатору. Первая производная линии поглощения регистрировалась электронным потенциометром ЭПП-09. Эталонем служил α , α -дифенил- β -пикрилгидразин. Ширина линии определялась между точками максимального наклона. Для учета изменения добротности резонатора в процессе работы в крышку его был вмонтирован стандартный образец — кристалл сернистой меди.

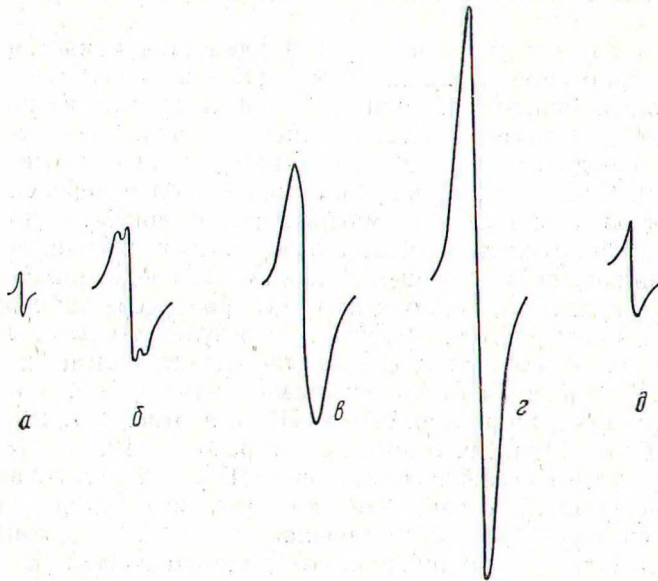


Рис. 1. Спектры ЭПР березового активированного угля: исходного (а) и обработанного в токе азота при температурах 20°C (б); 50°C (в); 160°C (г); 300°C (д).

Как показали предварительные опыты, в описанных условиях наиболее приемлемо использование фракции БАУ крупностью—0,4+0,315 мм. Более крупные частицы вызывают значительное ухудшение добротности резонатора и падение тока СВЧ-детектора, происходящие вследствие того, что СВЧ-мощность поглощается только в скинслое, не проникая в основную массу образца, обладающего относительно высокой электропроводностью [21]. Для мелких частичек заметно увеличивается отношение поверхности к объему образца, однако возникают трудности из-за большого сопротивления слоя потока газа. Удаление посторонних примесей производилось обеззоливанием угля путем двукратной последовательной обработки концентрированными соляной и плавиковой кислотами с последующей промывкой до отрицательной реакции на хлор-ион [22]. Обеззоленный уголь высушивался при 105°C и, по данным спектрального анализа, не содержал парамагнитных примесей.

Спектры ЭПР березового активированного угля при различных условиях термообработки изображены на рис. 1. Исходный уголь на воздухе при температуре 20°C дает (рис. 1,а) очень слабую узкую линию ($\Delta H = 2,5$ э). Продувка азотом при этой же температуре сразу при-

водит к росту интенсивности узкой линии и одновременному появлению широкой линии ($\Delta H = 15$ э) на фоне узкой (рис. 1,б). При нагревании в токе азота ширина узкого сигнала остается постоянной, интенсивность несколько возрастает. Для широкой линии наряду с некоторым сужением наблюдается значительное увеличение интенсивности (рис. 1,в). При дальнейшем росте температуры разделение двух линий становится невозможным (рис. 1,г). На рис. 1,д показан спектр ЭПР при температуре 300°C . В этих условиях сигнал заметно уменьшается, причем вновь отмечено присутствие двух линий.

Наличие двух видов сигнала — широкого и узкого — приводит к выводу о существовании в угле БАУ двух типов парамагнитных центров. Двойная суперпозиционная линия неоднократно наблюдалась ранее в спектрах ЭПР продуктов карбонизации органических веществ [11, 12, 16]. При обсуждении природы узкой линии поглощения было отмечено [23], что незначительная ширина ее вызвана делокализацией неспаренных электронов, появляющихся либо вследствие возникновения парамагнитных полярных состояний с переносом заряда в π -электронной системе сопряжения [24], либо относящихся к семихинонному радикальному кислороду типа ароксильной группы [11, 12]. Имеющиеся данные не позволяют определить точную причину появления узкой линии в спектре ЭПР березового активированного угля, тем не менее наличие ее может свидетельствовать о значительной делокализации парамагнитных центров этого типа.

Более определенно можно сказать о природе широкой линии. Сидоров и Ануфриенко [25] отнесли ее появление в спектрах ЭПР полукоксов бурых углей за счет перестройки периферийной части макромолекулы угля, в то время как Киселев и др. [11] объясняют наличие широкой линии в окисленных сажах адсорбцией кислорода и образованием комплекса с локализацией электрона на кислороде. По нашему мнению, широкая линия ЭПР, появляющаяся при продувке БАУ инертным газом, обусловлена образованием парамагнитного комплекса угля с электронным акцептором — кислородом [26], химически адсорбированным на поверхности БАУ. Как известно [19, 27], на поверхности активированных углей наряду с физически адсорбированным кислородом, удаляющимся быстро и обратимо, имеется химически адсорбированный кислород, образующий поверхностные окислы, полное удаление которых возможно только путем длительного эвакуирования при температуре $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. Рост интенсивности узкой и появление широкой линии в токе азота происходят из-за десорбции физически адсорбированного кислорода, подавляющего сигналы ЭПР вследствие диполь-дипольного уширения сигнала локальным магнитным полем, создаваемым физически адсорбированной молекулой кислорода.

Изменение относительной интенсивности сигнала ЭПР березового активированного угля с температурой показано на рис. 2. Ввиду того что уже при температурах выше 50°C разделение двух линий становится невозможным, измерялась суммарная интенсивность. При нагревании образца БАУ в токе азота с содержанием кислорода $0,1\%$ наблюдается, как указано выше, значительное увеличение интенсивности в основном за счет широкой линии поглощения (см. рис. 1,в). При температуре 170°C отмечен максимум относительной интенсивности, после чего происходит постепенное уменьшение величины сигнала (см. рис. 2). Таким образом, нагревание БАУ в токе инертного газа приводит к возрастанию концентрации парамагнитных центров в основном за счет широкого сигнала и, следовательно, к значительному росту числа пара-

магнитных углерод-кислородных комплексов. Это явление связано с возрастанием активности углеродной поверхности при повышении температуры и снижением энергии активации образования комплексов [28]. Наличие максимума концентрации ПМЦ при температуре 170°C вызвано существованием конкурирующих процессов образования и разрушения парамагнитных комплексов, причем после 170°C стадия их распада становится доминирующей.

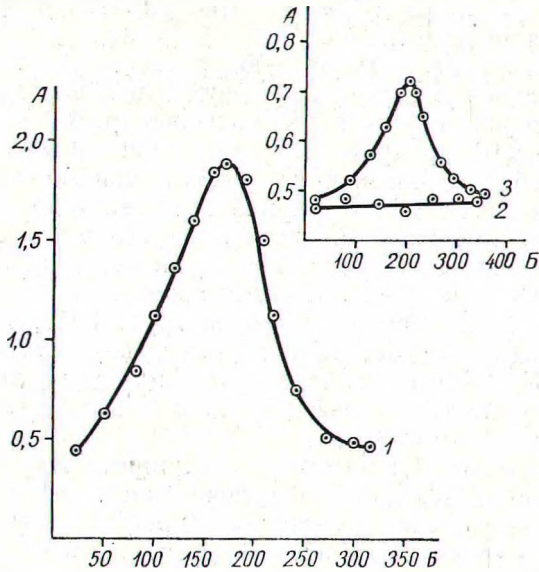


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности сигнала ЭПР при нагревании БАУ в токе азота: 1 — исходного; 2 — после нагрева до температуры 300°C и охлаждения в инертной атмосфере; 3 — после нагрева, охлаждения и последующей продувки воздухом при температуре 20°C; А — относительная интенсивность, отн. ед.; Б — температура, °C

Об этом свидетельствуют также данные хроматографического определения содержания CO_2 в газовой фазе. Анализ проводился на хроматографе «Цвет» модели 1-64 с детектированием по теплопроводности. Навеска БАУ (1 г) засыпалась в реакционный сосуд, через который продувался слабый ток азота или кислорода (0,1 л/ч). Сосуд нагревался в печи со скоростью 2 град/мин, отбор газовых проб на анализ производился через каждые 5 мин. Результаты представлены на рис. 3. В токе азота с повышением температуры наблюдается рост концентрации CO_2 , заметно ускоряющийся по достижении 170—180°C. Отмечен максимум содержания углекислого газа при температуре 240°C. В атмосфере кислорода концентрация CO_2 значительно выше, причем резкое увеличение ее происходит также при температурах выше 160—170°C. Таким образом, уменьшение относительной интенсивности сигнала ЭПР после 170°C совпадает с ростом содержания CO_2 в газовой фазе. Этот факт говорит о том, что распад парамагнитного углерод-кислородного комплекса сопровождается десорбцией продукта разложения CO_2 в газовую фазу. Снижение концентрации углекислого газа в токе азота после 240°C объясняется удалением значительной части адсорбированного кислорода, связанного ранее в виде поверхностных соединений. В атмосфере кислорода происходит интенсивное окисление поверхности, и максимума содержания CO_2 не наблюдается.

Для получения дополнительных сведений о поведении парамагнитных углерод-кислородных комплексов образец угля, нагретый в токе азота до температуры 300°C и охлажденный до комнатной температуры в инертной атмосфере, был подвергнут повторному нагреванию в токе азота с регистрацией спектра ЭПР. Как видно из рис. 2, интенсивность сигнала при этом остается практически постоянной, форма его

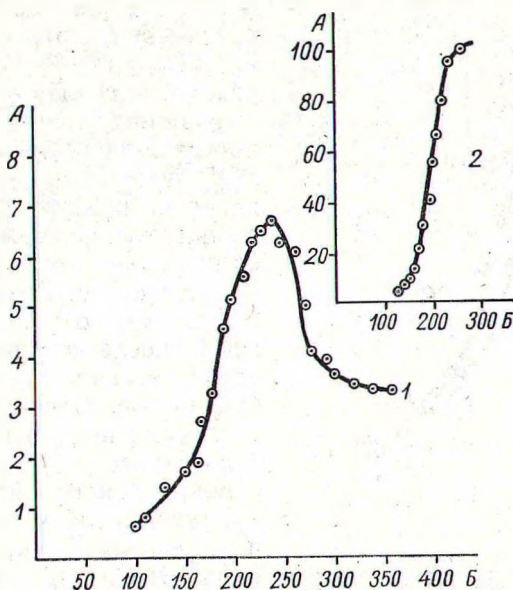


Рис. 3. Зависимость содержания CO_2 в газовой фазе от температуры:

1 — в токе азота; 2 — в токе кислорода; А — концентрация CO_2 , %; В — температура, °С

также не изменяется. Из сказанного следует, что наблюдавшийся при температуре 170°C максимум сигнала ЭПР не воспроизводится при повторном нагреве БАУ без доступа воздуха, и, следовательно, еще раз подтверждается, что существование максимума связано с наличием на поверхности угля кислородных комплексов, основная часть которых была удалена при термообработке до температуры 300°C. В другом случае через уголь после охлаждения продувался в течение часа воздух со скоростью 0,5 м/сек при температуре 20°C, а затем снова снимались спектры ЭПР при нагревании этого же образца в токе инертного газа. При этом вновь появляется максимум относительной интенсивности, однако его величина значительно меньше, и он несколько сдвинут в сторону более высоких температур (см. рис. 2). Этот факт указывает на существенное уменьшение способности поверхности угля после нагрева в токе азота до температуры 300°C образовывать парамагнитные комплексы, т. е. на потерю активности поверхности и разрушение ее активных центров.

Влияние различных концентраций кислорода в газовой фазе на величину и положение низкотемпературного максимума показано на рис. 4. С уменьшением содержания кислорода наряду с возрастанием величины сигнала наблюдается некоторое смещение максимума в область более низких температур. Это говорит о том, что в данном случае протекает процесс, связанный с ускорением стадии распада парамагнитных углерод-кислородных комплексов. Таким процессом является,

вероятно, более быстрая десорбция в газовую фазу продуктов разрушения комплекса вследствие снижения парциального давления кислорода. Продувка угля смесью азота и кислорода с содержанием последнего в смеси 5 и 10% показала, что в этих случаях необходимо учитывать

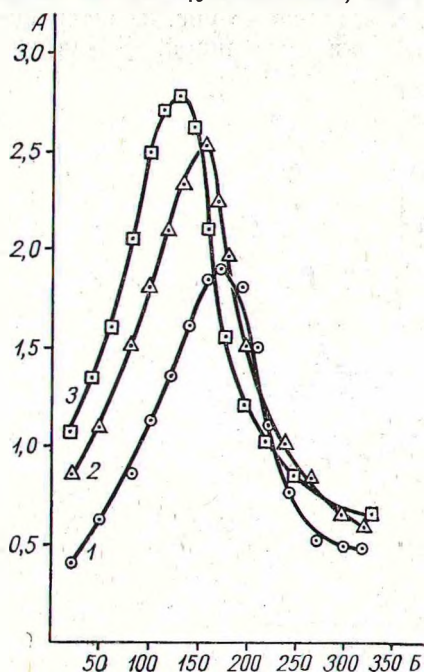


Рис. 4. Изменение относительной интенсивности сигнала ЭПР с температурой при концентрациях кислорода в газовой фазе (%):

1 — 10⁻¹; 2 — 10⁻¹; 3 — 10⁻¹ А — относительная интенсивность, отн. ед.; Б — температура, °С

влияние физически адсорбированного кислорода. При 5% O₂ наблюдается та же картина, что и при пропускании инертного газа. Однако интенсивности как узкого, так и широкого сигналов значительно меньше, широкий сигнал заметно уширяется. При 10% O₂ и 20°C в спектре ЭПР имеется только узкая линия, как и на воздухе, и лишь по достижении температуры 140°C появляется широкая линия незначительной интенсивности. Разделение двух линий возможно до температур 190 — 200°C, после чего интенсивность широкого сигнала значительно падает. Описанные явления связаны, по-видимому, с наличием на поверхности угля в этих условиях физически адсорбированного кислорода, который, как указывалось выше, оказывает подавляющее воздействие на сигналы ЭПР. Возможно также, что повышенная концентрация кислорода в газовой фазе способствует протеканию процесса разрушения комплексов не только в силу термического разложения, но и при непосредственном участии кислорода.

Выводы

1. Для исследования березового активированного угля методом электронного парамагнитного резонанса предложена методика регистрации спектров при нагревании образца в резонаторе радиоспектрометра с одновременной фильтрацией газа через слой угля.

2. При обработке БАУ в токе азота обнаружены два типа сигналов ЭПР. Изучены изменения этих сигналов в зависимости от размера частиц угля, температуры, концентрации кислорода в газовой фазе и повторной термической обработки.

3. Обсуждена природа наблюдаемых изменений.

Литература

- [1] А. А. Агроскин. Физика угля. М., 1965. [2] Т. А. Кухаренко. Химия и генезис ископаемых углей. М., 1960. [3] Д. В. Ван-Кревелен, Ж. Шуер. Наука об угле. М., 1960. [4] Г. Л. Стадников. Физические методы в исследовании углей. М., 1957 [5] D. I. Ingram, I. G. Tarley, R. Jackson, D. L. Bond. Nature, 174, 797 (1954). [6] R. C. Pastor, I. A. Weil, T. H. Brown, I. Turkevich. Adv. in Cat., 9, 107 (1957). [7] А. А. Галкин, Д. А. Кичигин. Химия и технология топлив и масел, 7, 8 (1958). [8] D. E. Austen, D. I. Ingram, I. G. Tarley. Trans. Farad. Soc., 54, 400 (1958). [9] А. Лосев, Э. Былына. ДАН СССР, 125, 4, 814 (1959); Ж. прикл. химии, 32, 10, 2359 (1959). [10] E. de

- Ruiter. Fuel, 44, 1, 45, (1965). [11] А. В. Киселев, Г. А. Козлов, В. И. Лыгин. ЖФХ, 39, 5, 1256; 11, 2773 (1965); 40, 8, 1959 (1966). [12] A. Charlier, P. Taglang. C. R. Acad. Sci., 260, 1, 141 (1965); Carbon, 3, 3, 231 (1965). [13] D. E. Austen, D. I. Ingram. Chem. Ind., 9, 81 (1956). [14] Н. Н. Тихомирова, И. В. Николаева, В. В. Воеводский. Ж. структ. химии, 1, 1, 99 (1960); Проблемы кинетики и катализа, 10, 426 (1960). [15] Н. С. Гарифьянов, А. В. Ильясов, Ю. Н. Рыжманов. Ж. техн. физики, 31, 6, 694 (1961). [16] H. Harker, C. Jackson, W. F. Wynne—Jones. Proc. Roy. Soc., A 262, 328 (1961). [17] I. W. Spackman. Nature, 195, 764 (1962). [18] I. Ursy, V. Cresci, I. Barbur. Rev. roumaine phys., 10, 5, 585 (1965). [19] М. М. Дубинин. Усп. химии, 24, 5, 513 (1955). [20] Ю. Н. Молин, В. Н. Чибрикин, В. А. Шабалкин, В. Ф. Шувалов. Зав. лаб., 32, 8, 933 (1966). [21] Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, 1962. [22] М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 2, 201 (1961). [23] Д. Инграм. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М., 1961. [24] А. А. Дулов. Усп. химии, 35, 10, 1853 (1966). [25] А. А. Сидоров, В. Ф. Ануфриенко. Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1, 155 (1966); Кинетика и катализ, 7, 6, 1060 (1966). [26] В. В. Пеньковский, В. С. Куц. Теор. и exper. химия, 1, 2, 254 (1965). [27] Л. К. Лепинь. Усп. химии, 9, 5, 533 (1940). [28] П. А. Теснер. Газ. промышл., 2, 45 (1960).