

Marta Repelewicz, Jerzy Choma

Fizykochemiczna charakterystyka chemicznie modyfikowanych węgli aktywnych

W technologiach stosowanych do oczyszczania wody i powietrza bardzo często wykorzystywane są węgle aktywne. Wiele monografii i artykułów naukowych zawiera wyniki badań dotyczących charakterystyki strukturalnych i powierzchniowych właściwości tych adsorbentów, a także prezentuje mechanizmy i modele adsorpcyjne z udziałem węgla aktywnych [1–4]. Węgłe aktywne od dawna stosowane są jako efektywne adsorbenty do oczyszczania powietrza z różnych substancji organicznych, natomiast oczyszczanie wody za pomocą tych adsorbentów ma znacznie krótszą historię. Po raz pierwszy granulowany węgiel aktywny został wykorzystany w urządzeniach do oczyszczania wody, które zbudowano i uruchomiono w Hamm (Niemcy) w 1929 r. i w Bay City (Michigan, USA) w 1930 r. [5]. W ciągu ponad siedemdziesięciu lat od pierwszego przemysłowego zastosowania węgla aktywnego do oczyszczania wody, badacze interesowali się adsorpcyjnym usuwaniem zwiększającej się zawartości substancji organicznych w wodzie, a także badaniami trihalometanów (THM) powstających w procesie chlorowania wody zawierającej naturalne substancje organiczne. Obecnie adsorpcyjne oczyszczanie wody i ścieków, ze szczególnym wykorzystaniem pylistych, ziarnowych i formowanych węgla aktywnych, sprowadza się – w największym skrócie – do usuwania dużych ilości najróżniejszych związków organicznych oraz niektórych związków nieorganicznych, niebezpiecznych dla zdrowia ludzi. Wykorzystanie węgla aktywnego jest możliwe zarówno w wypadku wysokich stężeń zanieczyszczeń występujących w roztworach wodnych (g/m^3), ale również przy ich niewielkiej zawartości w powietrzu (mg/m^3 lub $\mu\text{g/m}^3$). Instalacje, które wykorzystuje się w tym celu mają wydajność od $1 \text{ m}^3/\text{h}$ do 100 tys. m^3/h [4]. Nowe – przemysłowe – próby wykorzystywania węgla aktywnych zmuszają badaczy do poszukiwania metod pozwalających na modyfikację zarówno właściwości powierzchniowych, jak i strukturalnych tych adsorbentów. Poszukiwane są też nowe metody do charakterystyki właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnych, których zastosowanie pozwala na lepsze poznanie tych właściwości, a tym samym na skuteczniejsze wykorzystanie tych adsorbentów.

Chemiczna modyfikacja węgla aktywnych ma na celu albo pewną poprawę ich właściwości strukturalnych, albo znaczącą zmianę w chemicznej budowie powierzchni węgla. Węgłe aktywne ze swej natury są hydrofobowe. Chemiczna modyfikacja może spowodować, że istotnie zwiększą się np. właściwości hydrofilowe tych węgla. Wśród metod modyfikacji węgla aktywnych można wyróżnić metody chemiczne i termiczne. Modyfikację chemiczną węgla aktywnych można prowadzić

w fazie gazowej lub w fazie ciekłej. Substancjami często stosowanymi do modyfikacji utleniającej węgla aktywnych są kwas azotowy(V), nadtlenek wodoru oraz mieszanina stężonego kwasu azotowego(V) i kwasu siarkowego(VI). Ponadto stosuje się manganian(VII) potasu, wodę chlorową, chloran(I) sodu, dwuchromian(VI) potasu, mieszaninę chloranu(VII) potasu i kwasu azotowego(V). W wyniku utleniania węgla aktywnych tymi substancjami stają się one bardziej hydrofilowe dlatego, że na powierzchni węgla powstają liczne grupy tlenowe o charakterze grup funkcyjnych, analogicznych do tych, jakie występują w typowych związkach organicznych. Ze względu na charakter chemiczny, tlenowe związki występujące na powierzchni modyfikowanych materiałów węglowych dzieli się na dwa rodzaje:

- grupy funkcyjne o charakterze kwasowym (np. karboksylowe, fenolowe, karbonylowe i laktonowe),
- grupy funkcyjne o charakterze zasadowym (np. grupy chromenowe i pironopodobne) [1].

Wydaje się logiczne, że działanie na węgle aktywne np. utleniającymi kwasami prowadzi do powstawania powierzchniowych grup tlenowych o charakterze kwasowym, lecz również działanie na węgle aktywne roztworami kwasów mineralnych może powodować zmiany w ich budowie strukturalnej, wywołane częściowym utlenieniem węgla oraz dodatkowo – usunięciem części związków nieorganicznych stanowiących tzw. popiół.

Celem niniejszej pracy było zbadanie, w jaki sposób wodna i kwasowa modyfikacja węgla aktywnych wpływa na ich właściwości fizykochemiczne (przede wszystkim strukturalne i powierzchniowe), określane na podstawie zawartości substancji mineralnych, zawartości tlenowych grup powierzchniowych oraz charakterystyki właściwości adsorpcyjnych i termogravimetrycznych.

Część doświadczalna

Badania przeprowadzono stosując wyjściowy, przemysłowy, węgiel aktywny, oznaczony symbolem WG-15, wyprodukowany z węgla kamiennego przez polską firmę GryfSkand w Hajnówce. Węgiel aktywny poddano modyfikacji wodnej i kwasowej, która polegała na działaniu na ten węgiel na gorąco wodą, kwasem solnym (1 M) lub kwasem azotowym (1:1). Węgłe gotowano przez jedną godzinę w odpowiednim roztworze, a następnie roztwór zlanano z osadu i powtórnie zalano nową porcją roztworu i dalej gotowano. Operację powtórzono czterokrotnie, po czym węgle aktywne dokładnie przemyto wodą destylowaną. Otrzymane w ten sposób zmodyfikowane węgle aktywne oznaczono symbolami WG-15-H₂O, WG-15-HCl i WG-15-HNO₃.

Tabela 1. Zawartość popiołu oraz parametry struktury porowatej węgla aktywnych serii WG-15, wyznaczone na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu

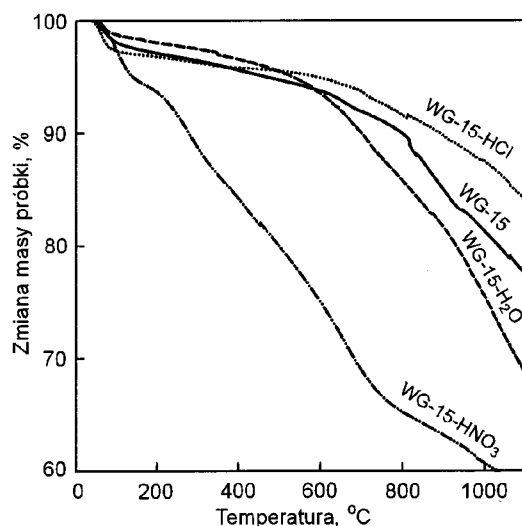
Węgiel aktywny	Zawartość popiołu % wag.	Powierzchnia właściwa (S_{BET}) m^2/g	Całkowita powierzchnia właściwa (S_t) m^2/g	Objętość mikroporów (V_{mi}) cm^3/g	Powierzchnia właściwa mezoporów (S_{me}) m^2/g	Całkowita objętość porów (V_p) cm^3/g	Wymiar porów (W_{BJH}) nm
WG-15	10,96	1132	826	0,48	59	0,57	1,25
WG-15-H ₂ O	7,90	1264	886	0,55	40	0,61	1,17
WG-15-HCl	0,80	1739	1271	0,76	74	0,88	1,26
WG-15-HNO ₃	1,45	1222	828	0,53	35	0,58	1,15

Zawartość substancji mineralnych (popiołu) w węglu wyjściowym i węglach zmodyfikowanych oznaczono według polskiej normy PN-80/G-04515. Wyniki tych oznaczeń przedstawione są w tabeli 1.

Zawartość powierzchniowych grup tlenowych o charakterze kwasowym i zasadowym, występujących w badanych węglach aktywnych, oznaczono metodą Boehma [6]. Sposób oznaczania grup funkcyjnych o charakterze kwasowym polegał na przeprowadzeniu reakcji wymiany jonów H^+ na jony Na^+ pochodzące z zasad o różnym pK, za pomocą których zmiareczkowano jony H^+ . W tej metodzie poszczególne grupy kwasowe ulegają zobojętnieniu w następującej kolejności: karboksylowe – pod wpływem $NaHCO_3$, karboksylowe i laktonowe – pod wpływem Na_2CO_3 , karboksylowe, laktonowe i fenolowe – pod wpływem $NaOH$ oraz karboksylowe, laktonowe, fenolowe i karbonylowe – pod wpływem C_2H_5ONa . Oznaczenie zawartości grup zasadowych polega natomiast na odmiareczkowaniu mianowanym roztworem $NaOH$ nadmiar mianowanego roztworu HCl , który nie przereagował w trakcie ustalania się równowagi pomiędzy próbką węgla aktywnego i roztworem kwasu solnego, którym zalano węgiel. Do oznaczeń grup funkcyjnych użyto frakcji węgla aktywnych o wymiarach ziaren w zakresie $0,16 \pm 0,4$ mm. Wyniki oznaczeń zawartości tlenowych, kwasowych i zasadowych, grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnych serii WG-15 za pomocą metody Boehma przedstawiono w tabeli 2.

Wyznaczanie krzywych termogravimetrycznych wyjściowego węgla aktywnego (WG-15) i węgla aktywnych poddanych modyfikacji wodnej (WG-15-H₂O) i kwasowej (WG-15-HCl i WG-15-HNO₃) przeprowadzono za pomocą wysokorozdzielczego termogravimetru (Mettler Toledo, model TGA/SDTA 851), który ma możliwość programowanego kontrolowania temperatury. Badania termogravimetryczne polegały na rejestracji ubytku masy podczas ogrzewania próbki węgla aktywnego od temperatury pokojowej do temperatury 1100 °C, przy wzroście temperatury 5 °C/min i przy przepływie argonu (pomiar został wykonywany w atmosferze beztlenowej) z szybkością 1,1 dm³/h. Wyniki pomiarów termogravimetrycznych zawiera tabela 3, natomiast krzywe zmiany masy (TG) poszczególnych próbek badanych węgla aktywnych przedstawiono na rysunku 1.

Pomiary adsorpcji azotu na badanych próbkach chemicznie zmodyfikowanych węgla aktywnych wykonano za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, GA, USA). Aparat ten jest wyposażony w trzy typy reduktorów ciśnienia, tj. 1000 mmHg, 10 mmHg i 1 mmHg, które zapewniają precyzję pomiarów, nawet przy stosunkowo

Rys. 1. Krzywe TG dla niemodyfikowanego (WG-15) i zmodyfikowanych (WG-15-H₂O, WG-15-HCl i WG-15-HNO₃) węgla aktywnych

małych ciśnieniach względnych rzędu 10^{-6} . Izotermie adsorpcji, przedstawione na rysunku 2, wyznaczone w temperaturze 77 K w szerokim przedziale ciśnień względnych, od około 10^{-6} do 0,995, wykorzystując azot o czystości 99,998%. Przed pomiarami adsorpcyjnymi każdą próbkę niemodyfikowanego i chemicznie zmodyfikowanego węgla aktywnego odgazowano w temperaturze 423 K w ciągu 2 godz. w części aparatu służącej odgazowaniu.

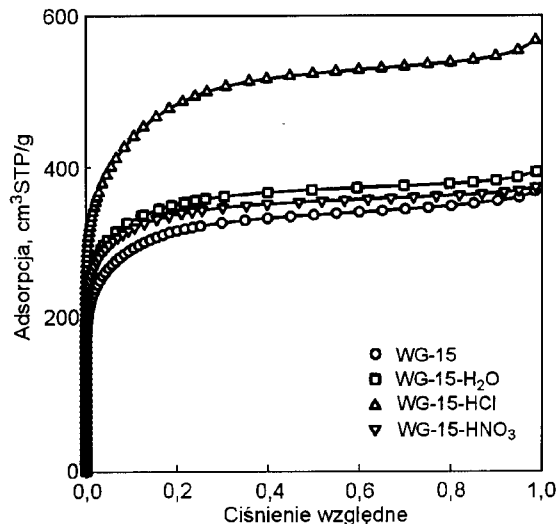
Rys. 2. Niskotemperaturowe (77 K) izotermie adsorpcji azotu na niemodyfikowanym (WG-15) i zmodyfikowanych węglach aktywnych (WG-15-H₂O, WG-15-HCl i WG-15-HNO₃)

Tabela 2. Wyniki oznaczeń zawartości tlenowych (kwasowych i zasadowych) grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnych serii WG-15 za pomocą metody Boehma

Zawartość grup funkcyjnych mmol/g	Węgiel aktywny			
	WG-15	WG-15-H ₂ O	WG-15-HCl	WG-15-HNO ₃
Karboksyłowa	brak	brak	0,20	2,87
Laktonowa	brak	brak	0,01	0,82
Fenolowa	brak	0,27	0,47	1,04
Karbonyłowa	0,66	0,81	1,11	6,53
Suma grup kwasowych	0,66	1,08	1,79	11,26
Suma grup zasadowych	2,34	1,57	0,40	0,06

Dyskusja wyników

Wyjściowy, przemysłowy, niemodyfikowany węgiel aktywny (WG-15) oraz modyfikowane wodą i kwasami solnymi i azotowym węglem aktywnym (WG-15-H₂O, WG-15-HCl i WG-15-HNO₃) są typowymi przedstawicielami węgla aktywnych o mieszanej strukturze mikro- i mezoporowatej. Proces modyfikacji chemicznej istotnie wpływa na zawartość substancji mineralnych (popiołu) w otrzymanych węglach aktywnych (tab. 1). Już samo gotowanie węgla wyjściowego z wodą powoduje obniżenie zawartości popiołu o 3% wag., natomiast zastosowanie roztworów kwasów nieorganicznych (HCl i HNO₃) powoduje istotne zmniejszenie zawartości substancji mineralnych od 11% wag. do zawartości bliskiej 1% wag. Można więc stwierdzić, że z tego punktu widzenia, proces modyfikacji węgla aktywnych jest bardzo potrzebny i w miarę skuteczny. Wyniki oznaczeń zawartości tlenowych, kwasowych i zasadowych, grup funkcyjnych na powierzchni niemodyfikowanych i modyfikowanych węgla aktywnych serii WG-15 metodą Boehma i miareczkowania roztworem kwasu solnego przedstawiono w tabeli 2. Na podstawie analizy tych wyników można stwierdzić, że proces modyfikacji węgla aktywnych, zarówno wodą jak i roztworami kwasów nieorganicznych, powoduje istotne zwiększenie zawartości grup kwasowych i istotne zmniejszenie zawartości grup zasadowych, przy czym najlepsze wyniki uzyskuje się stosując roztwór kwasu azotowego(V). Ilość grup kwasowych wzrasta do zawartości ponad 11 mmol/g, a zasadowych maleje do wartości poniżej 0,1 mmol/g. Do rodzajów grup kwasowych, których zawartość zwiększa się najbardziej, należą grupy karboksylowa i karbonyłowa. Ilość grup laktonowych i fenolowych także się zwiększa, lecz w mniejszym stopniu. Podsumowując należy stwierdzić, że wodna i kwasowa modyfikacja węgla aktywnego ma istotny wpływ na zmianę chemicznego charakteru jego powierzchni, w porównaniu z chemiczną budową powierzchni węgla niemodyfikowanego.

Przedstawione na rysunku 1 krzywe zmiany masy próbek niemodyfikowanego (WG-15) i zmodyfikowanych węgla aktywnych (WG-15-H₂O, WG-15-HCl i WG-15-HNO₃) wskazują, że proces modyfikacji ma również istotny wpływ na termiczną odporność węgla aktywnych. O ile węgle aktywny WG-15, WG-15-H₂O i WG-15-HCl zachowują się względnie podobnie wraz ze wzrostem temperatury, tzn. ubytek masy węgla jest mniej więcej taki sam, o tyle węgiel aktywny utleniony za pomocą HNO₃ traci znacznie większą masę w odpowiednich temperaturach. Oznacza to, że w procesie modyfikacji węgla aktywnego za pomocą kwasu azotowego(V) następuje pewne naruszenie jego struktury, która staje się mniej odporna na dostarczaną energię. Węgiel aktywny WG-15-HNO₃ zawierał również najwięcej zaadsorbowanej wody. Usuwanie wody

z próbki tego węgla aktywnego następowało do temperatury ok. 200 °C. Zawartość wody w węglu WG-15-HNO₃ wynosiła ok. 6% wag., podczas gdy w pozostałych próbkach węgla aktywnych zawartość ta była mniejsza i wynosiła 2-3% wag. Jest to niezbitny dowód na to, że powierzchnia węgla aktywnego modyfikowanego kwasem azotowym(V) jest najbardziej hydrofilowa, z największą zawartością tlenowych grup funkcyjnych.

Wyniki pomiarów adsorpcyjnych pozwoliły na charakterystykę struktury porowatej modyfikowanych węgla aktywnych. Powierzchnię właściwą (S_{BET}) [1,7] węgla aktywnych wyznaczono na podstawie danych niskotemperaturowej adsorpcji azotu (rys. 2) w przedziale ciśnień względnych od 0,01 do 0,2. Do obliczenia tej powierzchni posłużono się liniową postacią równania BET:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_0 \quad (1)$$

w którym:

a – wartość adsorpcji przy ciśnieniu względnym p/p_0 , mmol/g
 a_m – pojemność monowarstwy, mmol/g
 C – stała zależna od różnicy pomiędzy ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy i ciepłem kondensacji

Znajomość pojemności monowarstwy (a_m) pozwala obliczyć powierzchnię właściwą adsorbentu (S_{BET}) z zależności:

$$S_{BET} = a_m \omega N_A \quad (2)$$

w której:

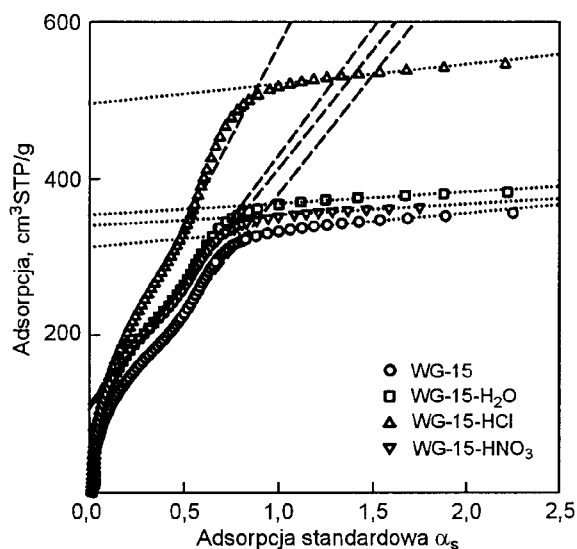
ω – powierzchnia zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę w monowarstwie (tzw. powierzchnia siadania), nm² (dla azotu $\omega=0,162$ nm²)

N_A – liczba Avogadra

Wartości powierzchni właściwej (S_{BET}) przedstawione w tabeli 1 wskazują, że proces wodnej i kwasowej modyfikacji węgla aktywnych ma istotny wpływ na rozwinięcie struktury porowatej tych węgla. Powierzchni właściwa wzrasta od $S_{BET}=1132$ m²/g, w przypadku niemodyfikowanego węgla (WG-15), aż do $S_{BET}=1739$ m²/g, w przypadku węgla modyfikowanego roztworem kwasu solnego (WG-15-HCl), co jest wzrostem bardzo znaczącym. Wartości powierzchni właściwej (S_{BET}) ilościowo potwierdzają zmiany, które jakościowo zaprezentowano na rysunku 2, ilustrującym przebieg niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu. Izoterma adsorpcji azotu na węglu aktywnym WG-15-HCl jest położona znacznie wyżej od trzech pozostałych izoterm. Wartość powierzchni właściwej (S_{BET}) węgla aktywnego WG-15-HNO₃ znacznie odbiega od wartości powierzchni właściwej węgla WG-15-HCl dlatego, że nałożyły się tu dwa czynniki. Nastąpiło co prawda usunięcie znacznej ilości popiołu do wartości 1,45% wag.,

lecz równocześnie kwas azotowy, mający silne właściwości utleniające, spowodował częściowe utlenienie węgla. Z tego względu odpalenie węgla aktywnego mogło spowodować wzrost powierzchni właściwej (S_{BET}), ale równocześnie utlenienie węgla aktywnego spowodowało zmniejszenie tej powierzchni. Tak więc sumaryczny wzrost powierzchni (S_{BET}) węgla WG-15- HNO_3 był niewielki.

Dalsze parametry struktury porowatej, takie jak całkowita powierzchnia właściwa (S_t), objętość mikroporów (V_{mi}) oraz powierzchnia właściwa mezoporów (S_{me}), wyznaczano za pomocą porównawczej metody α_s [7,8]. Całkowitą powierzchnię właściwą badanych węgla aktywnych wyznaczono na podstawie porównawczego wykresu α_s , przedstawionego na rysunku 3, w przedziale standardowej, zredukowanej, adsorpcji α_s od 0,01 do 0,6 (α_s jest zdefiniowane jako stosunek wartości adsorpcji na adsorbencie standardowym dla danego ciśnienia względnego do wartości adsorpcji na tym standardowym adsorbencie dla ciśnienia względnego równego 0,4).



Rys. 3. Wykresy α_s dla niemodyfikowanego (WG-15) i zmodyfikowanych węgla aktywnych (WG-15- H_2O , WG-15- HCl i WG-15- HNO_3), uzyskane przy użyciu standardowych danych adsorpcji azotu na niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280

Wartości całkowitej powierzchni właściwej (S_t) badanych węgla aktywnych zawiera tabela 1. Zmieniają się one w przedziale od 826 m^2/g , w przypadku wyjściowego węgla aktywnego WG-15, do 1271 m^2/g , dla zmodyfikowanego węgla WG-15- HCl . Choć tendencja tych zmian jest analogiczna jak zmiany powierzchni właściwej (S_{BET}), to jednak całkowita powierzchnia właściwa (S_t) przyjmuje wartości znacznie mniejsze od powierzchni właściwej (S_{BET}) odpowiednich węgla aktywnych. Jedynym nasuwającym się wyjaśnieniem tak znacznej różnicy w wartościach S_{BET} i S_t jest znaczna mikroporowatość badanych węgla aktywnych. W wypadku silnie mikroporowatych węgla aktywnych metoda BET, co stwierdzono wielokrotnie, daje zawyżone wartości powierzchni właściwej. Tak więc należy przyjąć, że wartości całkowitej powierzchni właściwej (S_t) wyznaczone metodą α_s są bliższe rzeczywistym wartościom powierzchni tych węgla.

Objętość mikroporów (V_{mi}) i powierzchnię właściwą mezoporów (V_{me}) badanych węgla aktywnych wyznaczono za pomocą metody α_s [7,8] na podstawie danych adsorpcji azotu w przedziale wartości α_s od 1,0 do 2,0. Danymi standardowymi były dane adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na nieporowatej,

niegrafityzowanej, sadzy Cabot BP280 (Cabot Co., Special Black Division, Billerica, MA, USA), zaczerpnięte z pracy Kruka, Jarońca i Gadkaree [9]. Wartości objętości mikroporów (V_{mi}) i powierzchni właściwej mezoporów (V_{me}) niemodyfikowanego węgla aktywnego WG-15 i zmodyfikowanych węgla WG-15- H_2O , WG-15- HCl i WG-15- HNO_3 , wyznaczone za pomocą metody α_s , są zawarte w tabeli 1. Analiza tych wartości prowadzi do następujących wniosków. Po pierwsze, proces wodnej i kwasowej modyfikacji węgla aktywnego WG-15 ma istotny wpływ na rozwinięcie struktury mikroporowatej tego węgla. Wpływ ten jest szczególnie znaczący w wypadku modyfikacji węgla roztworem kwasu solnego, kiedy objętość mikroporów wzrasta od 0,48 cm^3/g (węgiel WG-15) do 0,76 cm^3/g (węgiel WG-15- HCl). Można stwierdzić, że proces modyfikacji wodnej i kwasowej, powodując usuwanie substancji mineralnych, prowadzi również do otwarcia znacznej części mikroporów i udostępnienia ich przestrzeni do adsorpcji cząsteczek azotu. Po drugie, proces modyfikacji wodą i roztworami kwasów ma znacznie mniejszy wpływ na rozwinięcie struktury mezoporowatej modyfikowanych węgla aktywnych, przy czym następuje jedynie niewielki wzrost rozwinięcia struktury mezoporowatej. Tak więc powierzchnia właściwa mezoporów węgla modyfikowanego zwiększa się o kilkanaście m^2/g , w porównaniu z węglem niemodyfikowanym. Ogólnie należy stwierdzić, że zarówno węgiel wyjściowy WG-15, jak i uzyskane z niego węgle modyfikowane są węglami mikro- i mezoporowatymi, lecz z przeważającym udziałem mikroporowatości w całej strukturze. Proces modyfikacji wodnej i kwasowej jest bardzo pożądanym z punktu widzenia poprawienia parametrów charakteryzujących tę strukturę.

Istotną z punktu widzenia tej pracy jest również charakterystyka porowatości węgla aktywnych, polegająca na wyznaczeniu funkcji rozkładu objętości ich porów. W tym celu zastosowano znaną już od ponad 50 lat, bardzo popularną metodę Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [10]. Za pomocą tej metody można wyznaczać funkcje rozkładu objętości porów węgla aktywnych posługując się adsorpcyjną gałęzią izotermy adsorpcji oraz równaniem Kelvina, dotyczącym cylindrycznych porów, o następującej postaci:

$$w = \frac{4\gamma V_m}{RT \ln(p_0/p)} + t(p/p_0) \quad (3)$$

w której:

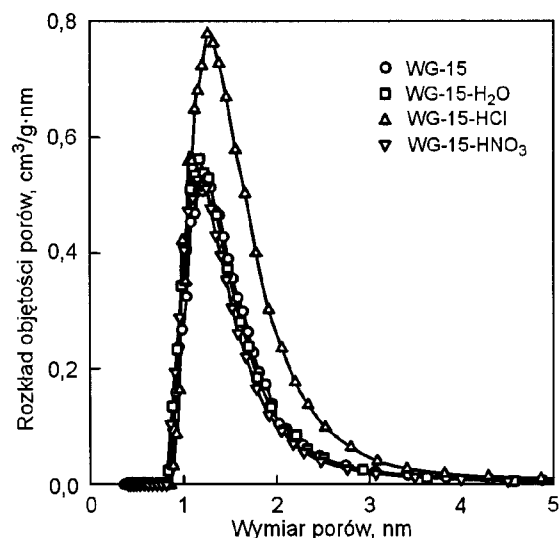
- w – średnica cylindrycznych porów, nm
- p – równowagowe ciśnienie adsorbentu, mmHg
- p_0 – ciśnienie pary nasyconej adsorbentu, mmHg
- γ – napięcie powierzchniowe, N/m (w temperaturze azotu $T=77\text{ K} - \gamma=8,88 \cdot 10^{-3}\text{ N/m}$)
- V_m – objętość mola ciekłego adsorbentu, cm^3/mol (w temperaturze azotu $T=77\text{ K} - V_m=34,68\text{ cm}^3/mol$)
- T – temperatura bezwzględna, K
- R – uniwersalna stała gazowa, J/K·mol
- $t(p/p_0)$ – statystyczna grubość filmu adsorpcyjnego na powierzchni węgla, nm

Ogólnie równanie Kelvina nie jest akceptowane do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów węgla aktywnych w przedziale mikroporowatości, lecz – jak pokazano w pracy [11] – przy właściwym doborze statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego na powierzchni węgla, tzw. krzywej t, metoda BJH daje dobre rezultaty nawet w wypadku mikroporowatych

Tabela 3. Wyniki pomiarów termogravimetrycznych węgli aktywnych serii WG-15

Węgiel aktywny	Ubytek masy mg	Temperatura K	Grupa funkcyjna
WG-15	0,4623	273+423	Woda
	0,2746	423+708	Karboksyłowa, laktonowa
	0,4579	853+963	Fenolowa
	–	>963	Karbonyłowa, eterowa, chinonowa, pironowa
	Ubytek całkowity: 9,3714 mg		
WG-15-H ₂ O	0,9901	273+463	Woda
	0,3179	863+953	Fenolowa
	–	>953	Karbonyłowa, eterowa, chinonowa, pironowa
	Ubytek całkowity: 8,1640 mg		
WG-15-HCl	0,8043	273+403	Woda
	0,5113	403+513	Karboksyłowa
	0,1847	513+1033	Fenolowa
	–	>1033	Karbonyłowa, eterowa, chinonowa, pironowa
	Ubytek całkowity: 7,2668 mg		
WG-15-HNO ₃	2,1385	273+443	Woda
	3,0494	443+693	Karboksyłowa, laktonowa
	5,2565	693+1073	Fenolowa, eterowa, bezwodnikowa
	–	>1073	Karbonyłowa, chinonowa, pironowa
	Ubytek całkowity: 15,3897 mg		

węgli aktywnych. Statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego azotu $t(p/p_0)$, niezbędną do zastosowania w algorytmie BJH w celu obliczenia funkcji rozkładu objętości porów, wyznaczono mnożąc izotermę adsorpcji azotu w $\text{cm}^3\text{STP/g}$ w temperaturze 77 K na niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280 [9] przez współczynnik 0,0486. Wartość współczynnika uzyskano w wyniku korelacji, tj. najlepszego dopasowania krzywej t na powierzchni węgla z krzywą t na powierzchni nieporowatej krzemionki LiChrospher Si-1000 [11]. Na rysunku 4 przedstawiono funkcje rozkładu objętości porów wyjściowego, niemodyfikowanego, węgla aktywnego WG-15 oraz modyfikowanych węgli aktywnych WG-15-H₂O, WG-15-HCl i WG-15-HNO₃, uzyskane metodą BJH z wykorzystaniem krzywej t dla sadzy Cabot BP280 ze współczynnikiem równym 0,0486.



Rys. 4. Funkcje rozkładu objętości porów niemodyfikowanego (WG-15) i modyfikowanych węgli aktywnych (WG-15-H₂O, WG-15-HCl i WG-15-HNO₃), wyznaczone za pomocą metody BJH

Wymiar porów badanych węgli aktywnych, przy którym przypada maksimum funkcji rozkładu wyznaczonej metodą BJH (w_{BJH}) przedstawiono w tabeli 1. Przedstawione na rysunku 4 funkcje rozkładu objętości porów badanych węgli aktywnych zawierają pojedynczy, asymetryczny, pik rozciągnięty w kierunku wzrastających wartości średnicy porów. Najwyższym pikiem charakteryzuje się węgiel aktywny WG-15-HCl. Proces modyfikacji chemicznej, wodnej lub kwasowej, ma stosunkowo niewielki wpływ na przebieg funkcji rozkładu objętości porów.

Wyjątkiem jest jedynie modyfikacja węgla roztworem kwasu solnego. Ten proces istotnie zmienił przebieg funkcji rozkładu objętości porów węgla wyjściowego WG-15. Nastąpiło istotne zwiększenie wysokości pików oraz jego rozciągnięcie w kierunku dużych wartości liniowego rozmiaru porów. Taki przebieg funkcji rozkładu potwierdza istotny wzrost porowatości węgla aktywnego po procesie modyfikacji kwasem solnym. Wymiar porów (w_{BJH}), przy którym występuje maksimum funkcji rozkładu (tab. 1) zmienia się nieznacznie i trudno zauważyć jakąś określoną tendencję tych zmian.

Podsumowanie

Analiza wyników przeprowadzonych badań wykazała, że proces kwasowej modyfikacji węgla aktywnego miał bardzo istotny wpływ na jego właściwości fizykochemiczne. W uzasadnionych wypadkach proces ten może być bardzo pożądanym i skutecznym. Proces modyfikacji przeprowadzony z użyciem odpowiedniego kwasu nieorganicznego, w odpowiednich warunkach, zapewnia uzyskanie bardziej hydrofilowych właściwości powierzchni węgla aktywnego oraz bardziej rozwiniętej struktury porowatej, w stosunku do węgla wyjściowego.

LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
2. H. MARSH, E.A. HEINTZ, F. RODRIGUES-REINOSO [Eds.]: Introduction to Carbon Technologies. University of Alicante, Alicante 1997.
3. A. DĄBROWSKI [Ed.]: Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection. Elsevier, Amsterdam 1999.
4. T.J. BANDOSZ [Ed.]: Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Elsevier, New York 2006.
5. J.M. MONTGOMERY: Water Treatment, Principles & Design. John Wiley & Sons, New York 1985.
6. H.P. BOEHM: Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. Carbon, 2002, Vol. 40, pp. 145–149.
7. S.J. GREGG, K.S.W. SING: Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London 1991.
8. J. CHOMA, M. JARONIEC, E.A. USTINOV: Adsorpcyjna charakterystyka węgla aktywnych o bardzo dobrze rozwiniętej porowatości. Ochrona Środowiska, 2004, nr 4, ss. 3–7.
9. M. KRUK, M. JARONIEC, K.P. GADKAREE: Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons. Journal Colloid Interface Sci., 1997, Vol. 192, pp. 250–256.
10. E.P. BARRETT, L.G. JOYNER, P.P. HALENDA: The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. Journal Am. Chem. Soc., 1951, Vol. 73, pp. 373–380.
11. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Improved pore-size analysis of carbonaceous adsorbents. Adsorption Sci. & Technol., 2002, Vol. 20, pp. 307–315.

Repelewicz, M., Choma, J. Physicochemical Characterization of Chemically Modified Active Carbons. Ochrona Środowiska 2006, Vol. 28, No. 3, pp. 3–8.

Abstract: Commercial active carbon marked WG-15 by GryfSkand at Hajnówka, Poland, was made subject to chemical modification involving treatment in hot distilled water, and 1 M hydrochloric acid or nitric(V) acid (at a ratio of 1:1). As expected, the water and acid modification reduced the ash content in the active carbons samples studied of. For all the active carbons, determined were the low-temperature (77 K) nitrogen adsorption isotherms and concentration of oxygen surface functional groups using both Boehm and thermogravimetric methods. The nitrogen adsorption isotherms were used to characterize the structural and surface properties of the active carbons. For this purpose, use was made of the BET and α_s -plot methods in

combination with the pore volume distribution function evaluated by the BJH method. The parameters of the porous structure (total surface area, micropore volume, total pore volume, mesopore surface area and pore volume distribution functions) are indicative of a significant diversity of the modified active carbons. The total concentration of acidic oxygen surface functional groups was found to go up from 0.66 mmol/g for unmodified carbon to 11.26 mmol/g for carbon modified with nitric acid(V); the total concentration of basic oxygen functional groups going down from 2.34 mmol/g to 0.06 mmol/g for the said carbons, respectively. The study showed that the modification of active carbons with water and acid can have a positive influence on their adsorption properties.

Keywords: Active carbon, chemical modification, oxygen surface functional group, structural and surface properties.