

Marta Repelewicz, Katarzyna Jedynak, Jerzy Choma

Struktura porowata i chemia powierzchni węgla aktywnych modyfikowanych kwasami nieorganicznymi

Jednym z najważniejszych zastosowań porowatych materiałów węglowych – w tym przede wszystkim węgla aktywnych – jest ich wykorzystanie w procesach oczyszczania wody [1]. Skuteczność węgla aktywnego w tych procesach zależy przede wszystkim od jego właściwości strukturalnych i chemicznej budowy powierzchni, przy czym właściwości strukturalne i powierzchniowe można zmieniać poprzez odpowiednią modyfikację węgla aktywnego. Modyfikacja chemiczna węgla aktywnych może przebiegać m.in. w wyniku działania kwasami nieorganicznymi. Największy wpływ na strukturę porowatą węgla aktywnego wykazuje kwas azotowy(V) [2–7] z powodu silnie utleniających właściwości. W literaturze można też spotkać informacje o wpływie kwasu solnego (HCl) [3,8–11] oraz kwasu fluorowodorowego (HF) [3,8,10] na strukturę porowatą modyfikowanych za ich pomocą węgla aktywnych. Działanie na węgle aktywne różnymi substancjami utleniającymi, w tym np. HNO₃, powoduje ponadto zmianę chemicznego charakteru ich powierzchni. Na powierzchni utlenianego węgla aktywnego powstają różne chemiczne grupy powierzchniowe zawierające tlen, takie jak karbonylowe, laktonowe, fenolowe, ketonowe, chinonowe i eterowe, w związku z czym powierzchnia węgla zmienia charakter z hydrofobowej na hydrofilową. Kwas azotowy(V) może też powodować wytworzenie na powierzchni węgla grup nitrowych (NO₂) [12] w wyniku reakcji nitrowania pierścieni grafenowych węgla aktywnego.

Powierzchniowe grupy tlenowe można oznaczać metodami mokrymi lub suchymi. Do metod mokrych należą metoda Boehma i miareczkowanie potencjometryczne [4,12,13], natomiast do metod suchych należą m.in. spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), spektroskopia fotoelektronów (XPS), termogravimetria (TGA) i programowana termodesorpcja (TPD) [4,12–14]. Metoda Boehma oraz miareczkowanie potencjometryczne dostarczają jakościowych i ilościowych danych o grupach funkcyjnych zachowujących się jak kwasy i zasady w roztworach wodnych [4,12,13]. To wyklucza możliwość oznaczania dużej liczby ugrupowań o takiej budowie, jaką mają niektóre związki organiczne, np. ketony, aldehydy, estry, etery itp. Aby oznaczyć te grupy funkcyjne stosuje się m.in. metodę TPD [12], która polega na programowanym ogrzewaniu próbki węgla aktywnego w atmosferze beztlenowej,

z równoczesną analizą jakościową wydzielających się produktów rozkładu. Zazwyczaj w trakcie rozkładu tlenowych grup powierzchniowych wydzielają się takie produkty, jak para wodna, dwutlenek węgla i tlenek węgla.

Celem pracy było zbadanie wpływu kwasów nieorganicznych na strukturę porowatą oraz charakter chemiczny powierzchni handlowego węgla aktywnego WG-12. Modyfikacja polegała na traktowaniu wyjściowego węgla WG-12 na gorąco wybranymi kwasami mineralnymi (HCl, HNO₃, HCl+HF, HCl+HNO₃, HCl+HF+HNO₃). Standardowe parametry struktury porowatej modyfikowanych węgla aktywnych obliczono na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu oraz za pomocą pomiarów gęstości rzeczywistej i pozornej. Charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnego analizowano metodą Boehma oraz metodą TGA.

Metodyka i wyniki badań

W badaniach wykorzystano handlowy węgiel aktywny o symbolu WG-12 (śr. ziaren 1,5 mm), wyprodukowany przez firmę Gryfskand (Hajnówka, Polska), otrzymany ze specjalnego – niskopopiołowego – węgla koksowego oraz lepiszcza [15]. Ponadto badaniom poddano następujące węgle modyfikowane: WG-12 modyfikowany HCl o symbolu WG-12(HCl), WG-12 modyfikowany HNO₃ o symbolu WG-12(HNO₃), WG-12 modyfikowany HCl+HNO₃ o symbolu WG-12(HCl+HNO₃), WG-12 modyfikowany HCl+HF o symbolu WG-12(HCl+HF) i WG-12 modyfikowany HCl+HF+HNO₃ o symbolu WG-12(HCl+HF+HNO₃). Wszystkie modyfikacje polegały na działaniu na węgiel aktywny WG-12 na gorąco następującymi substancjami: HCl (1 mol/dm³), HNO₃ (1:1), HCl (1 mol/dm³) + HNO₃ (1:1), HCl (1 mol/dm³) + HF (1 mol/dm³), HCl (1 mol/dm³) + HF (1 mol/dm³) + HNO₃ (1:1).

Typowa modyfikacja polegała na tym, że próbkę węgla aktywnego (ok. 3 g) zalano 100 cm³ kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm³, a następnie doprowadzono do wrzenia. Ogrzewanie prowadzono przez 1 h pod chłodnicą zwrotną. Następnie przesącz wylano, a próbkę węgla ponownie zalano 100 cm³ HCl. Operację tę powtórzono 4-krotnie. Otrzymaną próbkę węgla przemyto wodą destylowaną aż do uzyskania obojętnego pH i do zaniku jonów Cl⁻ w przesączu. Identycznie przeprowadzono modyfikację węgla aktywnego kwasem azotowym (HNO₃ 1:1). Otrzymaną próbkę węgla przemyto wodą destylowaną do uzyskania przesączu o obojętnym pH.

Tabela 1. Zawartość tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego oznaczona metodą Boehma i metodą TGA
 Table 1. Concentration of oxygen functional groups on the surface of the active carbon, determined by Boehm's and TGA methods

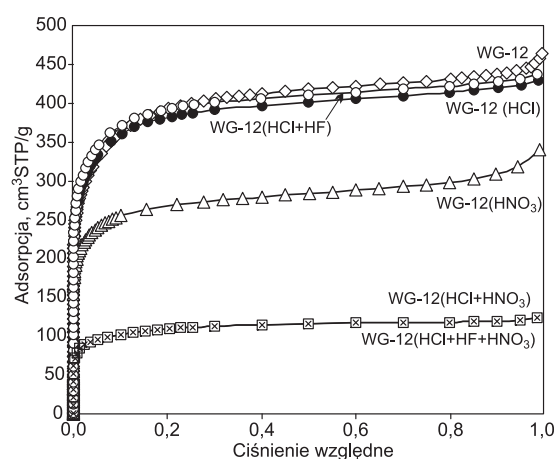
| Węgiel aktywny | Metoda Boehma | | Metoda TGA | | |
|-------------------------------------|--|--|--|---|--|
| | grupy | zawartość grup mmol/g | ubytek masy mg | zakres temp. K | grupy |
| WG-12 | karbonylowe zasadowe | 0,57 2,75 | 0,4706 | 293+483 | woda |
| | | | 3,9715 | 483+963 | karboksylowe, fenolowe, laktonowe |
| | | | 0,5736 | 963+1013 | chinonowe, eterowe |
| | | | 1,0039 | 1013–1093 | karbonylowe |
| | 3,0737 | 1093+1233 | karbonylowe, chinonowe, pironowe | | |
| kwasowe (suma) zasadowe (suma) | 0,57 2,57 | Sumaryczny ubytek masy 10,2256 mg (57,82%) | | | |
| WG-12 (HCl) | karboksylowe | 0,16 | 0,1915 | 293+383 | woda |
| | | | 0,3004 | 383+573 | karboksylowe |
| | laktonowe | 0,12 | 0,5817 | 573+873 | karboksylowe, laktonowe, bezwodnikowe |
| | fenolowe karbonylowe zasadowe | 0,53 0,72 0,41 | 0,9236 | 873+1103 | bezwodnikowe, fenolowe, eterowe, karbonylowe, hydrochinonowe |
| | kwasowe (suma) zasadowe (suma) | 1,53 0,41 | 0,8863 | 1103+1273 | karbonylowe, chinonowe, fenolowe, eterowe |
| | | | Sumaryczny ubytek masy 2,8835 mg (13,40%) | | |
| WG-12 (HNO ₃) | karboksylowe laktonowe | 3,14 0,68 | 1,7548 | 293+433 | woda |
| | | | 5,004 | 433+723 | karboksylowe, laktonowe |
| | fenolowe | 1,22 | 6,0939 | 723+1053 | fenolowe, eterowe, bezwodnikowe |
| | karbonylowe zasadowe | 6,88 0,04 | 5,5333 | 1053+1273 | karbonylowe, chinonowe, pironowe |
| | kwasowe (suma) zasadowe (suma) | 11,92 0,04 | Sumaryczny ubytek masy 18,3824 mg (55,52%) | | |
| WG-12 (HCl+HF) | karboksylowe | 0,19 | 0,1557 | 293+373 | woda |
| | | | 0,5327 | 373+633 | karboksylowe, bezwodnikowe |
| | fenolowe laktonowe karbonylowe zasadowe | 0,45 0,30 0,57 0,21 | 1,2971 | 633+1113 | fenolowe, laktonowe, karbonylowe, eterowe, chinonowe |
| | kwasowe (suma) zasadowe (suma) | 1,51 0,21 | 0,7068 | 1113+1273 | karbonylowe, chinonowe, pironowe |
| | | | | Sumaryczny ubytek masy 2,6923 mg (11,29%) | |
| WG-12 (HCl+HNO ₃) | karboksylowe | 2,29 | 0,6257 | 293+383 | woda |
| | | | 0,9842 | 383+553 | karboksylowe |
| | | | 3,8141 | 553+633 | karboksylowe, bezwodnikowe |
| | laktonowe fenolowe | 0,83 1,35 | 2,0276 | 633+933 | laktonowe, fenolowe |
| | karbonylowe zasadowe | 1,82 0,12 | 1,2221 | 933+1273 | laktonowe, fenolowe, karbonylowe, chinonowe, eterowe |
| kwasowe (suma) zasadowe (suma) | 6,29 0,12 | Sumaryczny ubytek masy 8,6737 mg (40,93%) | | | |
| WG-12 (HCl+HF+HNO ₃) | karboksylowe | 3,07 | 0,5503 | 293+383 | woda |
| | | | 1,9904 | 383+553 | karboksylowe |
| | laktonowe | 0,47 | 1,3868 | 553+653 | karboksylowe, bezwodnikowe |
| | | | 3,6230 | 653+933 | laktonowe, fenolowe |
| | fenolowe karbonylowe zasadowe | 1,69 2,55 0,09 | 1,7893 | 933+1273 | fenolowe, karbonylowe, chinonowe, eterowe, pironowe |
| kwasowe (suma) zasadowe (suma) | 7,78 0,09 | Sumaryczny ubytek masy 9,3398 mg (42,73%) | | | |

Węgiel modyfikowany o symbolu WG-12(HCl+HNO₃) otrzymano przez działanie na węgiel aktywny WG-12(HCl) kwasem azotowym o stężeniu 1:1, węgiel modyfikowany o symbolu WG-12(HCl+HF) otrzymano przez działanie na modyfikowany węgiel WG-12(HCl) kwasem fluorowodorowym o stężeniu 1 mol/dm³, natomiast węgiel modyfikowany o symbolu WG-12(HCl+HF+HNO₃) otrzymano przez działanie na węgiel o symbolu WG-12(HCl+HF) kwasem azotowym(V) o stężeniu 1:1.

Zawartość tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego, oznaczoną metodą Boehma, przedstawiono w tabeli 1. Metoda ta polega na przeprowadzeniu reakcji wymiany jonów H⁺ na jony Na⁺ z zasad o różnej mocy, czyli różnym pK. Poszczególne grupy kwasowe ulegają neutralizacji w następującej kolejności: karboksylowe – pod wpływem NaHCO₃, karboksylowe + laktonowe – pod wpływem Na₂CO₃, karboksylowe + laktonowe + fenolowe – pod wpływem NaOH, karboksylowe + laktonowe + fenolowe + karbonylowe – pod wpływem C₂H₅ONa. Sumaryczną zawartość grup o charakterze zasadowym oznaczono na podstawie miareczkowania roztworem NaOH nadmiaru nieprzereagowanego HCl, którym uprzednio zalano próbki badanych węgli. Oznaczenie powierzchniowych grup funkcyjnych przeprowadzono także metodą termogravimetryczną. Próbki węgla poddano programowanemu ogrzewaniu w atmosferze beztlenowej (azotowej) w przedziale temperatur 293÷1273 K, przy jednoczesnym rejestrowaniu ubytku masy próbki. Badania przeprowadzono przy użyciu termowagi TGA/SDTA851 firmy Mettler Toledo, stosując stałe natężenie przepływu azotu (1 dm³/h) i wzrost temperatury (5 K/min). W trakcie procesu rejestrowano ubytek masy węgla aktywnego wraz ze wzrostem temperatury (krzywa TG). W wyniku pomiarów wyznaczono również krzywe DTG (pierwsza pochodna ubytku masy po temperaturze). Na węglach aktywnych znajdują się grupy powierzchniowe zawierające tlen, które podczas ogrzewania w atmosferze beztlenowej ulegają rozkładowi do CO i CO₂ w różnych temperaturach [3,4,6,12,14,16–18]. Wyniki otrzymane metodą TGA dla badanych węgli aktywnych zebrano również w tabeli 1.

Dodatkowo wyznaczono rzeczywistą gęstość badanych węgli aktywnych – helową (d_{He}) oraz gęstość pozorną (d_{Hg}), określoną za pomocą rtęci jako cieczy zwilżającej. Zawartość substancji mineralnych (popiołu) w badanych węglach aktywnych oznaczono zgodnie z normą PN-80/G-04512. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

W celu określenia zdolności sorpcyjnych badanych węgli aktywnych wyznaczono również niskotemperaturowe (77 K) izotermy adsorpcji azotu za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP2010 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA), które przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na wyjściowym węglu aktywnym WG-12 i węglach modyfikowanych

Fig. 1. Experimental low-temperature (77 K) nitrogen adsorption isotherms for active carbon WG-12 and modified carbons

Dyskusja wyników badań

Zaproponowane sposoby modyfikacji węgla aktywnego WG-12 za pomocą kwasów nieorganicznych miały wpłynąć na jego właściwości powierzchniowe i strukturalne. Zastosowanie gorącego kwasu solnego, jako czynnika modyfikującego, spowodowało znaczne zmniejszenie zawartości masy popiołu z 13,23% do 1,32%, natomiast zastosowanie gorącego kwasu azotowego(V) zmniejszyło zawartość popiołu z 13,23% do 2,67%. Ten znaczny spadek zawartości substancji mineralnych (popiołu) świadczył o tym, że węgiel WG-12 zawiera dużą ilość związków nieorganicznych rozpuszczalnych w mocnych kwasach. Stosowanie HCl spowodowało odpopielenie węgla handlowego w większym stopniu niż stosowanie HNO₃. Dwuetapowa modyfikacja węgla aktywnego kwasami nieorganicznymi ograniczyła zawartość popiołu do wartości poniżej 1% (tab. 2), natomiast w wyniku zastosowania trójetapowej modyfikacji za pomocą HCl, HF i HNO₃ otrzymano węgiel prawie całkowicie odpopielony, ponieważ zawartość popiołu wynosiła zaledwie 0,09%.

Z danych dotyczących zawartości powierzchniowych grup tlenowych otrzymanych metodą Boehma (tab. 1), wynika że wyjściowy węgiel aktywny WG-12 nie zawierał prawie wcale grup kwasowych. Działanie na ten węgiel kwasami nieorganicznymi (HCl, HNO₃, HCl+HF, HCl+HNO₃ oraz HCl+HF+HNO₃) spowodowało, że wzrosła kwasowość powierzchni wszystkich próbek. Największy wzrost zawartości grup o charakterze kwasowym, takich jak karboksylowe, laktonowe, fenolowe oraz karbonylowe, stwierdzono

Tabela 2. Gęstość rzeczywista (d_{He}) i pozorna (d_{Hg}) oraz zawartość popiołu w badanych węglach aktywnych
Table 2. Effective density (d_{He}), apparent density (d_{Hg}) and ash contents in the active carbons

| Węgiel aktywny | Gęstość rzeczywista (d _{He}) cm ³ /g | Gęstość pozorna (d _{Hg}) cm ³ /g | Zawartość popiołu % wag. |
|---------------------------------|--|--|-----------------------------|
| WG-12 | 2,25 | 0,75 | 13,23 |
| WG-12(HCl) | 1,72 | 0,68 | 1,32 |
| WG-12(HNO ₃) | 1,81 | 1,28 | 2,67 |
| WG-12(HCl+HF) | 1,92 | 0,67 | 0,35 |
| WG-12(HCl+HNO ₃) | 1,89 | 1,02 | 0,88 |
| WG-12(HCl+HF+HNO ₃) | 1,89 | 1,12 | 0,09 |

Tabela 3. Parametry struktury porowatej węgla aktywnych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych (77 K) izoterm adsorpcji azotu
 Table 3. Pore structure parameters of the active carbons examined, calculated using low-temperature (77 K) nitrogen adsorption isotherms

| Węgiel aktywny | Powierzchnia właściwa (S_{BET}) m ² /g | Objętość mezoporów (V_{meBJH}) cm ³ /g | Powierzchnia właściwa mezoporów (S_{meBJH}) m ² /g | Całkowita objętość porów | |
|---------------------------------|---|---|---|---------------------------------|-----------------------------------|
| | | | | (V_t) cm ³ /g | (V_t)** cm ³ /g |
| WG-12 | 1425 | – | 65* | 0,71 | 0,89 |
| WG-12(HCl) | 1251 | 0,33 | 686 | 0,66 | 0,89 |
| WG-12(HNO ₃) | 990 | – | 70* | 0,53 | – |
| WG-12(HCl+HF) | 1294 | 0,31 | 645 | 0,68 | 0,97 |
| WG-12(HCl+HNO ₃) | 526 | 0,13 | 276 | 0,28 | 0,45 |
| WG-12(HCl+HF+HNO ₃) | 361 | 0,08 | 169 | 0,19 | 0,36 |

*Wartości wyznaczone metodą α_s

**Wartości wyznaczone na podstawie pomiarów densymetrycznych

w przypadku węgla modyfikowanego HNO₃, co było zgodne z danymi literaturowymi [9,13,14,19–21]. Sumaryczne stężenie tych grup wynosiło 11,92 mmol/g, z czego około 50% stanowiły grupy karbonylowe, około 25% grupy karboksylowe, a reszta grupy laktonowe i fenolowe. Także znaczny wzrost kwasowości powierzchni stwierdzono w przypadku węgla aktywnych WG-12(HCl+HNO₃) i WG-12(HCl+HF+HNO₃). W przypadku węgla WG-12(HCl+HNO₃) sumaryczna zawartość grup kwasowych wynosiła 6,29 mmol/g, a węgla WG-12(HCl+HF+HNO₃) – 7,78 mmol/g (tab. 1). Podczas modyfikacji węgla aktywnego kwasami nieutleniającymi – węglem WG-12(HCl) i WG-12(HCl+HF) – stwierdzono natomiast niewielki wzrost kwasowości powierzchni do około 1,53 mmol/g. Oczywiście działanie na węgiel aktywny WG-12 kwasami nieorganicznymi spowodowało zmniejszenie zasadowości powierzchni poszczególnych próbek, od 2,75 mmol/g w przypadku węgla WG-12 do poniżej 0,1 mmol/g w przypadku węgla WG-12(HNO₃), WG-12(HCl+HNO₃) i WG-12(HCl+HF+HNO₃). W przypadku węgla WG-12 charakter zasadowy powierzchni najprawdopodobniej nie był związany z obecnością grup funkcyjnych o charakterze zasadowym, ale wynikał z obecności zanieczyszczeń nieorganicznych, np. tlenków czy węglanów metali. O dużej ilości zanieczyszczeń nieorganicznych świadczyła duża zawartość popiołu w węglu aktywnym WG-12 (tab. 2).

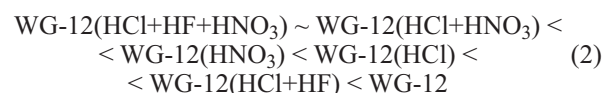
Metodą TGA potwierdzono w sposób jakościowy obecność grup funkcyjnych oznaczonych metodą Boehma (tab. 1). Wykazano również, że węgle aktywne charakteryzujące się największą zawartością tlenowych grup funkcyjnych miały największy ubytek masy w trakcie ogrzewania w atmosferze beztlenowej. Największy ubytek masy podczas pomiaru metodą TGA wystąpił w przypadku węgla WG-12(HNO₃) – 55,52%, w którym metodą Boehma stwierdzono największą zawartość grup funkcyjnych o charakterze kwasowym (11,92 mmol/g). Należy podkreślić, że otrzymany ubytek masy był przede wszystkim związany z rozkładem powierzchniowych grup funkcyjnych, ponieważ badany węgiel zawierał niewiele zanieczyszczeń nieorganicznych (ok. 2,5% popiołu). W przypadku węgla WG-12(HCl+HNO₃) i WG-12(HCl+HF+HNO₃) sumaryczny ubytek masy wynosił ok. 40% (tab. 1). Był on mniejszy niż w przypadku węgla WG-12(HNO₃), ale znacznie większy niż węgla WG-12(HCl) i WG-12(HCl+HF). Można wnioskować, że ubytek masy węgla WG-12(HCl+HNO₃) i WG-12(HCl+HF+HNO₃) był związany przede wszystkim z rozkładem powierzchniowych grup tlenowych, a nie z rozkładem zanieczyszczeń nieorganicznych, ponieważ oba węgle zawierały nieznaczne ilości popiołu (tab. 2).

Na podstawie pomiaru gęstości pozornej węgla aktywnych, wyznaczonej za pomocą rtęci jako cieczy piknometrycznej ($d_{\text{poz}}=d_{\text{Hg}}$), oraz gęstości rzeczywistej helowej ($d_{\text{rz}}=d_{\text{He}}$) obliczono całkowitą objętość porów (do których ma dostęp hel) na podstawie wzoru:

$$V_o^{\text{He}} = V_t = \frac{1}{d_{\text{poz}}} - \frac{1}{d_{\text{rz}}} \quad (1)$$

Całkowitą objętość porów (V_t) węgla aktywnych (tab. 3) obliczono dodatkowo na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu z jednego punktu izoterm przy $p/p_0=0,99$ [22]. Całkowita objętość porów wyznaczona metodą densymetryczną różni się niekiedy dość znacznie od wyznaczonej przy pomocy niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu. Wartości obliczone metodą densymetryczną były większe od wartości wyznaczonych podczas niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Różnice te wynikały przede wszystkim z warunków prowadzenia pomiarów, jak i metod stosowanych do obliczeń. W metodzie densymetrycznej całkowitą objętość porów wyznacza się jako różnicę pomiędzy objętością porów, do których mają dostęp cząsteczki helu ($r=0,25$ nm), a objętością porów, do których mają dostęp cząsteczki rtęci ($r=7500$ nm) [23]. Bezpośrednie działanie kwasu azotowego na węgiel oraz działanie na węgle wcześniej modyfikowane kwasami nieutleniającymi powoduje znaczne zmniejszenie całkowitej objętości porów (węglem WG-12(HNO₃), WG-12(HCl+HNO₃), WG-12(HCl+HF+HNO₃)).

Na podstawie otrzymanych izoterm adsorpcji azotu można badane węgle uszeregować w następującej kolejności ich zdolności adsorpcyjnych w stosunku do azotu:



Największy spadek zdolności adsorpcyjnych stwierdzono w przypadku węgla modyfikowanego kwasem azotowym(V) po wcześniejszej modyfikacji kwasami nieutleniającymi. Objawiało się to znacznym zmniejszeniem powierzchni właściwej (S_{BET}) (tab. 3), co było wynikiem częściowego utlenienia węgla przez silny utleniacz, jakim jest kwas azotowy(V).

Na podstawie niskotemperaturowych (77 K) izoterm adsorpcji azotu wyznaczono parametry charakteryzujące strukturę porowatą badanych węgla aktywnych, których wartości zestawiono w tabeli 3.

Traktowanie węgla aktywnego kwasami HCl, HNO₃, HCl+HF, HCl+HNO₃ oraz HCl+HF+HNO₃ wpłynęło w większym lub w mniejszym stopniu na jego strukturę

porowatą. Działanie HCl zmniejszyło wartość powierzchni właściwej (S_{BET}) z $1425 \text{ m}^2/\text{g}$ do $1251 \text{ m}^2/\text{g}$ i spowodowało niewielki spadek całkowitej objętości porów (V_t) z $0,71 \text{ cm}^3/\text{g}$ do $0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$. Działanie HNO_3 dość znacznie zmniejszyło powierzchnię właściwą w stosunku do węgla wyjściowego WG-12 z $1415 \text{ m}^2/\text{g}$ do $990 \text{ m}^2/\text{g}$, a całkowitą objętość porów z $0,71 \text{ cm}^3/\text{g}$ do $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$. W przypadku modyfikacji węgla aktywnego zarówno za pomocą HCl, jak i HF zaobserwowano niewielką zmianę powierzchni właściwej, a całkowita objętość porów zmieniła się nieznacznie. Działanie HCl wraz z HNO_3 w bardzo dużym stopniu zmniejszyło wartość powierzchni właściwej z $1425 \text{ m}^2/\text{g}$ do $526 \text{ m}^2/\text{g}$, a całkowita objętość porów znacznie zmalała do $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$. Modyfikacja HCl+HF+ HNO_3 wpłynęła w największym stopniu na zmniejszenie wartości powierzchni właściwej węgla z $1425 \text{ m}^2/\text{g}$ do $361 \text{ m}^2/\text{g}$, a całkowita objętość porów węgla po modyfikacji była najmniejsza i wyniosła $0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Wnioski

◆ Modyfikacja węgla aktywnego kwasami nieorganicznymi w znaczny sposób wpłynęła na właściwości chemiczne jego powierzchni. Zastosowane kwasy modyfikujące spowodowały znaczny wzrost zawartości grup funkcyjnych o charakterze kwasowym – największy w przypadku działania na węgiel aktywny gorącym kwasem azotowym(V). Równocześnie wzrost stężenia grup o charakterze kwasowym zachodził w przypadku węgla modyfikowanych najpierw HCl lub HCl+HF, a następnie dopiero HNO_3 . Najmniejszy wpływ na zmianę właściwości kwasowych węgla aktywnego miało działanie HCl oraz HCl+HF.

◆ Działanie na węgiel aktywny WG-12 kwasami wpłynęło również na zmianę struktury porowatej poprzez zmniejszenie powierzchni właściwej (S_{BET}) i całkowitej objętości porów (V_t). Kwasy nieutleniające (HCl i HCl+HF) powodowały zmianę struktury porowatej, ale nie były one tak duże jak pod wpływem działania HNO_3 , a zwłaszcza działania HNO_3 na węgiel aktywny wcześniej modyfikowane HCl i HCl+HF. Zgodnie z danymi literaturowymi, kwas azotowy(V) powoduje niszczenie porów w wyniku utleniania węgla. To niszczące działanie HNO_3 było dodatkowo wzmocnione, jeżeli węgle były wcześniej modyfikowane kwasami nieutleniającymi.

◆ Na podstawie wyznaczonych izoterm adsorpcji azotu można badane węgle uszeregować w kolejności ich zdolności adsorpcyjnych (2), przy czym największy spadek zdolności adsorpcyjnych stwierdzono w przypadku węgla modyfikowanego kwasem azotowym(V) po wcześniejszej modyfikacji kwasami nieutleniającymi. Objawiało się to znacznym zmniejszeniem powierzchni właściwej (S_{BET}), co było wynikiem częściowego utlenienia węgla przez kwas azotowy(V).

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na badania w latach 2009–2012 jako projekt badawczy nr NN204154836.

LITERATURA

- J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Zastosowanie uporządkowanych nanomateriałów krzemionkowych i węglowych w inżynierii środowiska. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 3, ss. 3–12.
- H. TAMON, M. OKAZAKI: Influence of acidic surface oxides activated carbon on gas adsorption characteristics. *Carbon* 1996, Vol. 34, No. 6, pp. 741–746.
- C. MORENO-CASTILLA, F. CARRASCO-MARIN, F.J. MALDONADO-HODAR, J. RIVIERA-UTRILLA: Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. *Carbon* 1998, Vol. 36, No. 1–2, pp. 145–151.
- S. BINIAK, G.S. SZYMAŃSKI, J. SIEDLEWSKI, A. ŚWIĄTKOWSKI: The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* 1997, Vol. 35, No. 12, pp. 1799–1810.
- A. ABDEL-NASSER, EL-HENDAWY: Influence of HNO_3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon. *Carbon* 2003, Vol. 41, No. 4, pp. 713–722.
- M.F.R. PEREIRA, S.F. SOARES, J.J.M. ORFAO, J.L. FIGUEIREDO: Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon* 2003, Vol. 41, No. 4, pp. 811–821.
- S. HAYDAR, C. MORENO-CASTILLA, M.A. FERRO-GARCIA, F. CARASCO-MARIN, J. RIVIERA-UTRILLA, A. PERRARD, J.P. JOLY: Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO_2 and CO from activated carbons. *Carbon* 2000, Vol. 38, No. 9, pp. 1297–1308.
- C. NAMASIVAYAM, K. KADIRVELU: Uptake of mercury(II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. *Carbon* 1999, Vol. 37, No. 1, pp. 79–84.
- C. C. LENG, N.G. PINTO: Effects of surface properties of activated carbons on adsorption behavior of selected aromatics. *Carbon* 1997, Vol. 35, No. 9, pp. 1375–1385.
- D. M. NEVSKAIA, A. SANTIANES, V. MUÑOZ, A. GUERRERO-RUIZ: Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. *Carbon* 1999, Vol. 37, No. 7, pp. 1065–1074.
- A. BAGREEV, T.J. BANDOSZ, D.C. LOCKE: Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sludge-derived fertilizer. *Carbon* 2001, Vol. 39, No. 13, pp. 1971–1979.
- I.I. SALAMME, T.J. BANDOSZ: Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. *J. Colloid Inter. Sci.* 2001, Vol. 240, No. 1, pp. 252–258.
- B.K. PRADHAN, N.K. SANDLE: Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon* 1999, Vol. 37, No. 8, pp. 1323–1332.
- J.L. FIGUEIREDO, M.F.R. PEREIRA, M.M.A. FREITAS, J.J.M. ORFAO: Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999, Vol. 37, No. 9, pp. 1379–1389.
- Informator firmy GRYFSKAND, Hajnówka 2000 (praca niepublikowana).
- G.S. SZYMAŃSKI, Z. KARPIŃSKI, S. BINIAK, A. ŚWIĄTKOWSKI: The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. *Carbon* 2002, Vol. 40, No. 14, pp. 2627–2639.
- K. KAMEGAWA, K. NISHIKUBO, M. KODAMA, Y. ADACHI: Oxidative degradation of carbon blacks with nitric acid II. Formation of water-soluble polynuclear aromatic compounds. *Carbon* 2002, Vol. 40, No. 9, pp. 1447–1455.
- A.E. AKSOYLU, M. MADALENA, A. FREITAS, M.F.R. PEREIRA, J.L. FIGUEIREDO: The effects of different activated carbon supports and modifications on the properties of Pt/AC catalysts. *Carbon* 2001, Vol. 39, No. 2, pp. 175–185.
- M.V. LOPEZ-RAMON, F. STOECKLI, C. MORENO-CASTILLA, F. CARASCO-MARIN: On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* 1999, Vol. 37, No. 8, pp. 1215–1221.
- A. CONTESCU, M. VASS, C. CONTESCU, K. PUTYERA, J.A. SHAWA: Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous pK distribution. *Carbon* 1998, Vol. 36, No. 3, pp. 247–258.
- A. BISMARCK, C. WUERTZ, J. SPRINGER: Basic surface oxides on carbon fibers. *Carbon* 1999, Vol. 37, No. 7, pp. 1019–1027.
- J. CHOMA, M. REPELEWICZ: Termodynamiczna charakterystyka chemiczna modyfikowanych węgla aktywnych. *Karbo* 2006, nr 3, ss. 152–158.
- J. KLINIK: Tekstura porowata ciał stałych. AGH, Kraków 2000.

Repelewicz, M., Jedynak, K., Choma, J. Porous Structure and Surface Chemistry of Active Carbons Modified with Inorganic Acids. *Ochrona Srodowiska* 2009, Vol. 31, No. 3, pp. 45–50.

Abstract: The effect of inorganic acids on the porous structure and chemical properties of the surface of the commercial active carbon WG-12 (Gryfskand, Hajnowka) was examined. Modification was carried out at the boiling point by the use of the following acids: HCl, HNO₃, HCl+HF, HCl+HNO₃, and HCl+HF+HNO₃. The standard parameters of the porous structure were calculated using low-temperature nitrogen adsorption isotherms and the measured values of apparent and effective density. The chemical properties of the surface were estimated by Boehm's method and thermogravimetry. It has been demonstrated that the modification of the active carbon WG-12 with acids exerted a strong influence on the chemical character of its surface. The modifying substances applied accounted for an increase in the concentration of the acid functional groups.

The increase was particularly distinct when use was made of nitric acid at the boiling point. The same pattern was observed during modification of the carbon with HCl and HCl+HF followed by modification with HNO₃. The use of HCl or the mixture of HCl and HF had the poorest effect on the acid properties of WG-12. The modification with inorganic acids also impacted on the pore structure of the carbon, which manifested in the reduction of the specific surface area (S_{BET}) and total pore volume (V_t). Making use of the nitrogen adsorption isotherms, the carbons examined were ordered according to their adsorptive properties. The largest deterioration of the adsorptive properties was observed when the carbons were modified with HNO₃ after previous modification with non-oxidant acids. This is attributable to the considerable reduction in porosity resulting from the partial oxidation of the carbon.

Keywords: Active carbon, modification, porous structure, inorganic acids, oxidation.