

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКИСНЕНОГО СИНТЕТИЧНОГО ВУГІЛЛЯ СКС

**В.К. Яцимирський, А.О. Горлова, В.Є. Діюк, Т.М. Безугла, О.М. Задерко**

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
вул. Володимирська 62, 01033, Київ-33*

*Проведено окиснення поверхні активованого вугілля СКС розчинами пероксиду водню та азотної кислоти різної концентрації. Досліджено природу, вміст та властивості поверхневих функціональних кисеньвмісних груп за допомогою низькотемпературної адсорбції азоту, елементного аналізу, термогравіметрії та термодесорбції з ІЧ- та мас-реєстрацією. Показано, що окиснення пероксидом водню відбувається в м'яких умовах і забезпечує насичення поверхневого шару переважно гідроксильними групами, а застосування азотної кислоти призводить до істотного збільшення кількості лактонних та карбоксильних груп.*

*This study concerns the chemical oxidation of synthetic activated carbon with  $H_2O_2$  and  $HNO_3$ . The properties of surface functional oxygen-containing groups have been studied by low-temperature nitrogen adsorption, elemental analysis, thermogravimetry, and thermodesorption with IR and mass registration. The oxidation with hydrogen peroxide has been shown to occur under mild conditions and to result in formation of surface hydroxyl groups mostly whereas use of nitric acid provides an essential increase in the number of lactonic and carboxylic groups.*

### **Вступ**

Активоване вугілля (АВ) характеризується великою питомою поверхнею, розвиненою поруватою структурою, механічною, гідролітичною та термічною стійкістю, що забезпечує його досить широке використання. Цілеспрямована зміна властивостей поверхні АВ, зокрема хімічного складу, відкриває можливість одержання широкого спектру матеріалів з високою специфічністю та селективністю дії в адсорбційних та каталітичних процесах.

Найпоширенішим методом обробки АВ для надання йому певних властивостей є окиснення поверхні [1, 2]. Використання відповідних окисників та варіювання умов проведення реакції забезпечує можливість змінювати функціональний склад поверхневого шару АВ і, таким чином, одержувати системи з конкретним типом кисеньвмісних функціональних груп [3]. Дослідження природи, вмісту та властивостей поверхневих функціональних кисеньвмісних груп дозволяє з'ясувати вплив обробки АВ різними окисниками на ці характеристики.

### **Експериментальна частина**

Як вихідні було використано зразки синтетичного активованого вугілля СКС (ТУ У 88.290.015-94). Розмір частинок складав 0,5-1 мм, сумарний об'єм пор  $W_0$  дорівнює  $0,57 \text{ см}^3/\text{г}$ , величина питомої поверхні -  $S_{\text{пит}}=1350 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Окиснення азотною кислотою проводили шляхом кип'ятіння АВ протягом 1-4 год. у 15-30% розчині  $HNO_3$  з оберненим холодильником. Після цього зразок промивали

деіонізованою водою на фільтрі Шотта до рН промивної рідини 5-6 і висушували при 120-130°C на повітрі в сушильній шафі.

Окиснення пероксидом водню проводили шляхом обережного додавання до наважки вугілля 15-30% розчину  $H_2O_2$  (у співвідношенні 0,5 л розчину  $H_2O_2$  на 10 г АВ) і витримування з оберненим холодильником реакційної суміші протягом 1 год. Окиснене АВ відфільтровували, промивали водою та висушували.

Дослідження поверхневих функціональних кисеньвмісних груп АВ проводили методами термогравіметричного аналізу (ТГА), термопрограмованої десорбції з ІЧ- (ТПД ІЧ) або мас-спектрометричною реєстрацією продуктів розкладу (ТПД МС), елементного аналізу на скануючому електронному мікроскопі з рентгенівським мікродатчиком (EDAX).

## Результати та їхнє обговорення

Згідно з даними елементного аналізу (табл. 1), обробка вихідного СКС пероксидом водню та азотною кислотою призводить до значного (в 3-4 рази) збільшення кількості кисню в поверхневому шарі, що пов'язано з інтенсивним формуванням кисеньвмісних груп в результаті окиснення. Вміст сірки при окисненні зменшується внаслідок розчинення поверхні вугілля, що особливо характерно для зразків, оброблених  $HNO_3$ . Інших гетероатомів (азот, хлор) в зразках не знайдено.

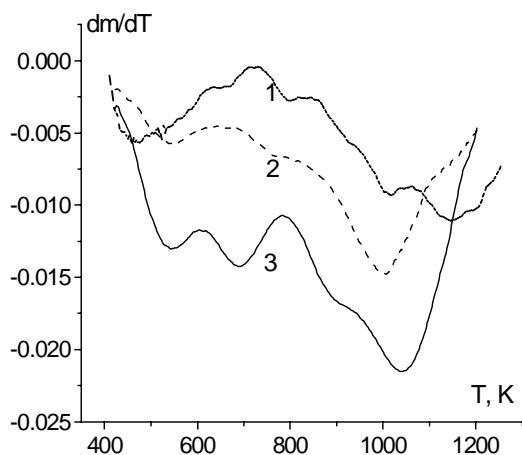
**Таблиця 1.** Елементний склад поверхні та структурні параметри активованого вугілля

Зразок	C, ат%	O, ат%	S, ат%	$S_{\text{пит.}}$ , м <sup>2</sup> /г	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г
СКС	95,0	4,2	0,8	1350	0,574
СКС – $HNO_3$ (15 %)	83,3	16,4	0,3	1280	0,560
СКС – $HNO_3$ (30 %)	-	-	-	1210	0,508
СКС – $H_2O_2$ (15 %)	-	-	-	1290	0,568
СКС – $H_2O_2$ (30 %)	86,2	13,1	0,7	1170	0,482

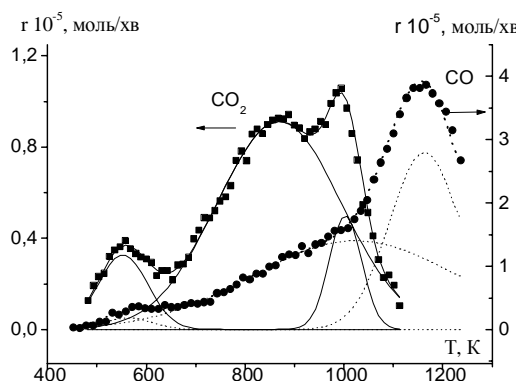
Структурні характеристики АВ також значною мірою залежать від способу обробки вихідного вугілля окисниками (табл. 1). Питома поверхня та об'єм пор зменшуються в ряду: СКС > СКС– $H_2O_2$  > СКС– $HNO_3$ . Це пов'язано з частковим руйнуванням стінок мікропор як за рахунок процесів окиснення (розчинення вугілля), так і внаслідок механічного руйнування (розігрівання, виділення газів).

Температурні залежності зміни маси, одержані методом ТГА, для зразків вихідного АВ та зразків, окиснених 30% пероксидом водню і 15% азотною кислотою, характеризуються наявністю кількох екстремумів (рис. 1). Серед речовин, що десорбуються зі зразків АВ при нагріванні, переважають оксиди вуглецю і вода [4], які є або продуктами розкладу певних функціональних груп, або виділяються при десорбції фізично сорбованих форм. Окремими дослідженнями з адсорбції CO, CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>O було встановлено, що їхні фізично сорбовані форми виділяються при температурах, менших за 390-420 К. Тому для визначення властивостей функціональних груп аналізували ділянки кривих при T > 420 К.

На вихідному зразку (рис. 1) є лише невелика кількість поверхневих сполук, здатних розкладатися в температурному інтервалі 420-1270 К. Порівняння одержаних експериментальних даних з літературними [2, 3] дає підставу для висновку, що на поверхні вихідного АВ містяться карбоксильні, гідроксильні (фенольні), ангідридні, лактонні та карбонільні (хінонні) групи.



**Рис. 1.** Температурні залежності зміни маси вихідного (1) та окиснених  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2) або  $\text{HNO}_3$  (3) зразків АВ.



**Рис. 2.** Температурні залежності швидкості виділення  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  з поверхні немодифікованого АВ.

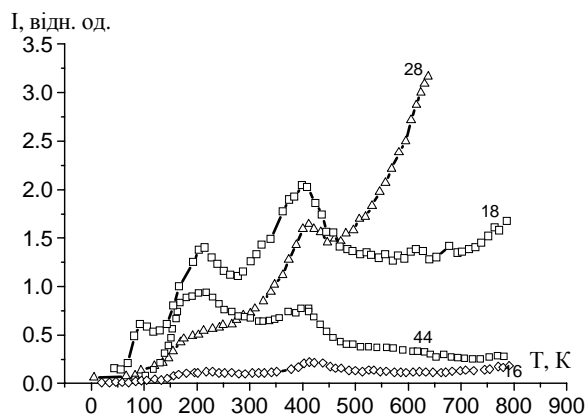
При окисненні АВ пероксидом водню (крива 2) відбувається порівняно незначне (на 17 %) збільшення кількості карбоксильних груп, вміст гідроксильних груп зростає в 2,2 рази, а карбонільних - зменшується майже вдвічі. Крім того, на поверхні АВ, обробленого пероксидом водню, істотно (більше, ніж в 4 рази) збільшується концентрація лактонних та ангідридних групи, що мають загальний максимум виділення при 750 К.

Для зразка АВ, обробленого азотною кислотою (крива 3), характерне істотне збільшення концентрації карбоксильних (в 2,5 рази) і гідроксильних груп (більш ніж вдвічі), тоді як карбонільні групи не виявлені, що найімовірніше пов'язане як з кислотністю даного окисника, так і з руйнуванням поверхні АВ внаслідок окиснення. На вугіллі, окисненому азотною кислотою, з'являється також велика кількість ангідридних і лактонних груп, що мають максимуми розкладу при 700 та 880 К. Перекривання температурних інтервалів розкладу цих груп та перебіг інших процесів, зокрема з виділенням води, не дозволяє точно визначити окремо кількість груп кожного типу. Більш точним методом дослідження природи і кількості поверхневих функціональних груп є метод ТПД з ІЧ-спектроскопічною реєстрацією оксидів вуглецю.

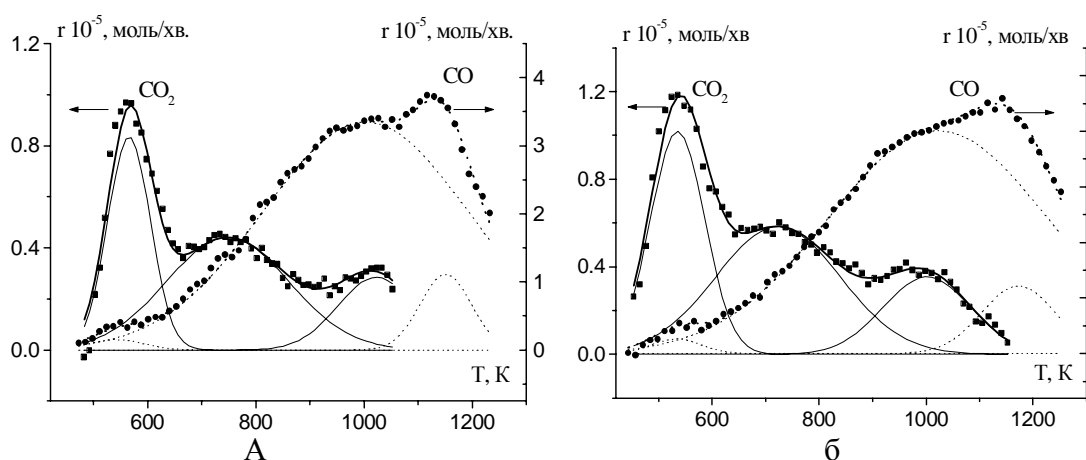
Виділення  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$ , як і у випадку кривих ТГ, має декілька максимумів, що вказує на присутність різних функціональних груп на поверхні АВ (рис. 2). Для визначення кількості окремих типів поверхневих груп та температур максимального виділення продуктів їх деструкції температурні залежності виділення  $\text{CO}_x$  розкладали за функціями Гауса і визначали внески відповідних піків.

Дані ТПД МС також підтверджують наявність різних кисеньвмісних груп на поверхні АВ, що розкладаються в певних температурних інтервалах (рис. 3). Температурні залежності інтенсивності десорбції води (17 та 18 а.о.м.) та оксидів вуглецю (28 та 44 а.о.м.) з поверхні вихідного СКС характеризуються кількома максимумами. Температурні інтервали, в яких спостерігаються максимуми виділення  $\text{CO}_x$ , відрізняються від тих, що дають методи ТГА і ТПД ІЧ. Цей факт обумовлений кількома основними причинами. По-перше, експеримент з ТПД МС проводився в вакуумі з невеликою ( $\approx 1$  мг) наважкою АВ, тому видалення газоподібних продуктів розкладу (води, оксидів вуглецю тощо), навіть із врахуванням мікропоруватої структури АВ, відбувається швидко і повністю. По-друге, у вакуумі збільшуються імовірність виникнення та час життя реакційноздатних частинок, якими є атомарний та молекулярний кисень, гідроксильний радикал тощо. За таких умов зростає імовірність вторинних процесів на поверхні АВ, продуктами яких є  $\text{CO}_x$ , вода та інші сполуки. Наприклад, максимуми виділення

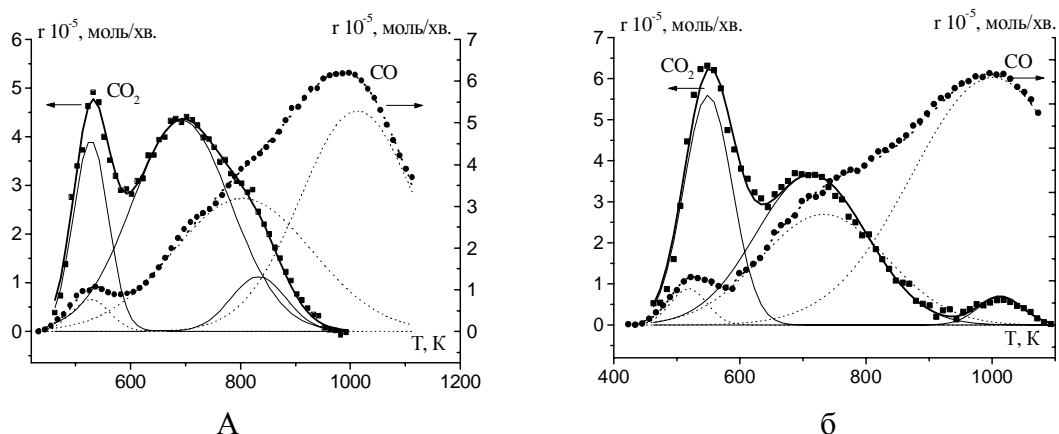
атомарного кисню (16 а.о.м.), гідроксильних радикалів (17 а.о.м.), води, CO та CO<sub>2</sub> перекриваються і розташовані в інтервалі 685-705 К.



**Рис. 3.** Температурні залежності інтенсивності виділення іонів у мас-спектрах продуктів розкладу неокисненого АВ.



**Рис. 4.** Температурна залежність швидкості виділення CO і CO<sub>2</sub> з поверхні зразків, окиснених 15 (а) і 30% (б) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Рис. 5.** Температурна залежність швидкості виділення CO і CO<sub>2</sub> з поверхні зразків, окиснених 15 (а) і 30% (б) HNO<sub>3</sub>.

Як видно з наведених вище ТПД ІЧ даних, вихідний зразок АВ містить незначну кількість функціональних поверхневих груп. При окисненні АВ 15 та 30% розчинами пероксиду водню загальна кількість кисеньвмісних груп збільшується в 1,5-2,5 рази переважно за рахунок гідроксильних груп, концентрація яких порівняно з вихідним зразком зростає в 2,5-3 рази. Вміст ізолюваних карбоксильних груп зменшується, а ангідридних і лактонних груп зростає внаслідок збільшення загальної кількості груп та

їхньої взаємодії (рис. 4). При окисненні азотною кислотою загальна кількість груп (рис. 5) зростає в 1,9-3,2 рази, за рахунок гідроксильних (в 2-2,5 рази), карбоксильних (в 3-5 разів), ангідридних та лактонних груп (в 5-7 разів). Визначені за допомогою ТПД ІЧ концентрації поверхневих кисеньвмісних груп узагальнені в таблиці 2.

**Таблиця 2.** Концентрація (моль/г) та температура розкладу (К) функціональних кисеньвмісних поверхневих груп для вугілля СКС

Зразок	Газ	Функціональні поверхневі групи			
		Карбоксильні	ангідридні, лактонні	фенольні	карбонільні
СКС	CO <sub>2</sub>	3,1·10 <sup>-4</sup> 555±10	3,4·10 <sup>-4</sup> 870	5,2·10 <sup>-5</sup> 1000±10	-
	CO	-	-	7,8·10 <sup>-4</sup> 1020±10	5,2·10 <sup>-4</sup> 1165±10
СКС - HNO <sub>3</sub> (15%)	CO <sub>2</sub>	3,7·10 <sup>-4</sup> 565±10	8,5·10 <sup>-4</sup> 800±10	8,0·10 <sup>-5</sup> 1010±10	-
	CO	7,7·10 <sup>-5</sup> 535±10	8,3·10 <sup>-4</sup> 800±10	1,5·10 <sup>-3</sup> 1000±10	-
СКС - HNO <sub>3</sub> (30%)	CO <sub>2</sub>	1,7·10 <sup>-3</sup> 545±20	1,1·10 <sup>-3</sup> 725±10	2,6·10 <sup>-4</sup> 990±10	-
	CO	9,7·10 <sup>-5</sup> 525±10	1,3·10 <sup>-3</sup> 730±10	1,9·10 <sup>-3</sup> 1010±20	-
СКС - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (15%)	CO <sub>2</sub>	1,1·10 <sup>-4</sup> 565±20	4,6·10 <sup>-4</sup> 750±10	4,2·10 <sup>-5</sup> 1020±15	-
	CO	2,4·10 <sup>-5</sup> 545	-	1,9·10 <sup>-3</sup> 1000±10	-
СКС - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	CO <sub>2</sub>	1,6·10 <sup>-4</sup> 535±20	5,3·10 <sup>-4</sup> 725±10	1,0·10 <sup>-4</sup> 1000±15	-
	CO	4,1·10 <sup>-5</sup> 535±20	-	2,4·10 <sup>-3</sup> 1020±10	-

Таким чином, проведені дослідження показали, що окиснення за допомогою пероксиду водню та азотної кислоти є ефективним методом збільшення концентрацій різних за будовою кисневмісних поверхневих груп на поверхні АВ. В залежності від окисника та його концентрації можна одержати модифіковане активоване вугілля з певними характеристиками поруватої структури та специфічним хімічним складом поверхневого шару, функціональні кисневмісні групи якого здатні до подальших хімічних перетворень.

## Література

1. Laszlo K. Effect of oxidation on the surface properties of polyethyleneterephthalate based activated carbon // *Magy. Kem. Folyoirat.* - 2001. - V. 107, N 7-8. - P.345-352.
2. Gomez-Serrano V., Acedo-Ramos M., Lopez-Peinado A.J., Valenzuela-Calahorra C. Oxidation of activated carbon by hydrogen-peroxide - study of surface functional-groups by FT-IR // *Fuel.* - 1994. - V. 73, N 3. - P.387-395.
3. Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques // *Carbon.* - 1999. - V. 37, N 8. - P.1215-1221.
4. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. *Active Carbon.* - New York, Basel: Marcel Dekker, 1988. - 449 p.