

УДК 552.574:66.094.76:661.183

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ ПРИ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ С ТЕПЛОВЫМ УДАРОМ

© 2020 г. В. А. Кучеренко<sup>1,\*</sup>, Ю. В. Тамаркина<sup>1,\*\*</sup>, В. А. Саберова<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко НАН Украины, 02160 Киев, Украина

\*e-mail: V.O.Kucherenko@nas.gov.ua

\*\*e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

\*\*\*e-mail: Saberova@nas.gov.ua

Поступила в редакцию 26.09.2019 г.

После доработки 07.10.2019 г.

Принята к публикации 25.11.2019 г.

Исследована пористая структура активированных углей (АУ), образованных ископаемыми углями разной степени метаморфизма (СМ) при щелочной активации с тепловым ударом (КОН, 800°C). Установлено, что с ростом  $C^{daf}$  от 70.4 до 95.6% исследованных образцов удельная поверхность АУ снижается с 2012 до 818 м<sup>2</sup>/г, объем пор – с 1.088 до 0.269 см<sup>3</sup>/г, доля микропор линейно возрастает от 0.64 до 0.92. Показано, что увеличение СМ обуславливает переход от микромезопористого материала к нанопористому АУ.

Ключевые слова: ископаемый уголь, щелочная активация, активированный уголь, пористая структура

DOI: 10.31857/S0023117720020061

### ВВЕДЕНИЕ

Щелочная активация – термолиз (700–900°C) ископаемых углей с гидроксидом калия в инертной атмосфере (N<sub>2</sub>, Ar) представляет собой один из методов получения активированных углей (АУ) [1]. Характеристики пористой структуры АУ существенно зависят от массового соотношения щелочь/уголь ( $R_{\text{КОН}}$ ) и при  $R_{\text{КОН}} \geq 4$  г/г ископаемый уголь любой стадии метаморфизма (от бурого угля до антрацита) превращается в высокопористый материал с большой удельной поверхностью ( $S = 2000–3000$  м<sup>2</sup>/г) [2–6]. В таких условиях щелочная активируемость углей разных марок как их способность трансформироваться в АУ является максимальной и почти одинаковой. Основным недостатком метода – необходимость использования значительных количеств щелочи (8–15 кг/кг конечного АУ), что мало приемлемо по технологическим и экономическим причинам. Кроме того, в этих условиях трудно выявить влияние структуры угля на свойства образующихся АУ, поскольку различия в исходных материалах нивелируются при больших соотношениях КОН/уголь.

В силу этого представляется важным исследование образования нанопористых АУ при использовании относительно небольших соотношений КОН/уголь ( $R_{\text{КОН}} \leq 1$  г/г), в перспективе – каталитических количеств КОН или близких к каталитическим ( $R_{\text{КОН}} \leq 0.1$  г/г). Ранее обнаруже-

но [7], что щелочная активация с тепловым ударом (сокращенно АТУ-процесс), включающая быстрое введение обработанного щелочью бурого угля ( $R_{\text{КОН}} = 1$  г/г) в предварительно нагретую зону реактора (800°C), ведет к образованию АУ с увеличенной (в 1.3–2.0 раз) удельной поверхностью. Полученные в АТУ-процессе буроугольные АУ характеризуются общим объемом адсорбирующих пор  $\leq 1.042$  см<sup>3</sup>/г и объемом микропор  $\leq 0.789$  см<sup>3</sup>/г, в котором основная доля ( $\leq 66\%$ ) представлена порами с шириной  $W \leq 1.0$  нм, названных субнанопорами [8]. Тепловой удар также испытан применительно к активации ископаемых углей разной степени метаморфизма (СМ) в смеси с твердой щелочью [9]. Смешение как вариант щелочной обработки в АТУ-процессе оказался менее эффективным в сравнении с щелочным импрегнированием: при активации бурого угля в смеси с КОН образуются АУ с  $S \leq 1300$  м<sup>2</sup>/г [10]; при активации импрегнированного угля – АУ с  $S \leq 2000$  м<sup>2</sup>/г [11]. Постулировано, что активация каменных углей и антрацитов также будет более эффективна при переработке импрегнированных углей.

Цель данной работы – исследование влияния степени метаморфизма угля на характеристики пористой структуры АУ, образующихся в АТУ-процессе.

Таблица 1. Характеристики угольных образцов

Марка угля	Технический анализ, %			Элементный анализ, % на <i>daf</i>				
	<i>W<sup>a</sup></i>	<i>A<sup>d</sup></i>	<i>V<sup>daf</sup></i>	С	Н	С	Н	О
БУ	12.4	11.7	57.6	70.4	6.0	3.8	2.0	17.8
Д	11.1	1.8	43.8	80.0	5.3	1.0	1.9	11.8
Г <sub>1</sub>	2.7	6.0	41.6	81.0	5.6	3.1	1.7	8.6
Г <sub>2</sub>	2.9	0.7	35.6	83.5	5.2	0.9	1.7	8.7
Ж	2.0	2.2	30.6	85.0	5.2	1.0	1.6	7.2
К <sub>1</sub>	2.4	0.9	26.9	86.4	4.6	0.9	1.5	6.6
К <sub>2</sub>	0.6	4.8	20.7	88.6	4.8	1.6	1.4	3.6
ОС <sub>1</sub>	1.5	2.9	19.2	89.4	4.9	1.3	1.4	3.0
ОС <sub>2</sub>	1.6	1.1	17.2	90.0	4.4	0.9	1.6	3.1
ОС <sub>3</sub>	0.6	0.9	15.6	90.8	4.1	0.9	1.4	2.8
Т	1.2	4.8	5.1	91.2	3.3	2.8	1.2	1.5
А	4.2	6.6	3.6	93.3	2.5	1.8	1.1	1.3
А <sub>5</sub>	3.9	3.5	3.1	95.6	1.6	1.2	0.5	1.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены на образцах ископаемых углей разной степени метаморфизма (СМ) с характеристиками, приведенными в табл. 1. Бурый уголь (БУ) отобран из Александрийского месторождения; каменные угли и антрациты – из различных шахт Донбасса (пласт *l<sub>4</sub>*). Критерием СМ выбрано содержание углерода *C<sup>daf</sup>*, значения которого охватывают диапазон *C<sup>daf</sup>* = 70.4–95.6%.

Обработку угля гидроксидом калия выполняли импрегнированием, включающим: 1) смешивание высушенного угля (10 г) и 30%-ного водного раствора КОН (33.3 г) для обеспечения массового соотношения КОН/уголь – *R<sub>КОН</sub>* = 1.0 г/г; 2) выдержку 24 ч при комнатной температуре; 3) удаление водной фазы при 90–100°C и сушка при 120 ± 10°C.

АТУ-процесс проводили в продуваемом сухим аргоном (~2 дм<sup>3</sup>/ч) реакторе из нержавеющей стали (диаметр 40 мм, высота рабочей зоны 150 мм) с сеткой в нижней части. Реактор нагревали до заданной температуры теплового удара (800°C), затем импрегнированный уголь быстро вводили в нагретую зону, выдерживали в течение 1 ч и быстро охлаждали в токе аргона. Образовавшийся активированный уголь (АУ) последовательно отмывали от щелочи водой, 0.1 М раствором HCl и снова водой до отрицательной реакции на ионы Cl<sup>-</sup> (по AgNO<sub>3</sub>). Синтезированные из разных углей образцы обозначены АУ (индекс угля), например, АУ(Г<sub>2</sub>) – образец, полученный из газового угля с индексом Г<sub>2</sub> (табл. 1).

Характеристики пористой структуры АУ определены на основании изотерм низкотемператур-

ной (77 К) адсорбции–десорбции азота (прибор *Micromeritics ASAP 2020*). Перед измерениями образцы АУ дегазировали 20 ч при 200°C. Общий объем пор *V<sub>t</sub>* (см<sup>3</sup>/г) определяли по количеству N<sub>2</sub>, адсорбированного при относительном давлении *P/P<sub>0</sub>* ~ 1.0. Объемы микропор (*V<sub>mi</sub>*) и субнанопор (*V<sub>nm</sub>*) определяли из интегральных зависимостей объема пор от средней ширины пор (*W*, нм), полученных методом *2D-NLDFT* [12].

Суммарный объем мезо- и макропор (*V<sub>me</sub>* + *V<sub>ma</sub>*) оценивали по разности *V<sub>t</sub>* – *V<sub>mi</sub>*. Величину удельной поверхности АУ (*S*, м<sup>2</sup>/г) и поверхности субнано- (*S<sub>1nm</sub>*) и микропор (*S<sub>mi</sub>*) определяли из интегральных зависимостей *S* от *W*. Также рассчитывали доли субнанопор (*V<sub>1nm</sub>/V<sub>t</sub>*), микропор (*V<sub>mi</sub>/V<sub>t</sub>*) и сумму долей макро- и мезопор (*V<sub>me</sub>* + *V<sub>ma</sub>/V<sub>t</sub>*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С увеличением СМ исходного угля (ростом значений *C<sup>daf</sup>*) выход АУ возрастает (рис. 1, линия 1) от 22.7% (БУ) до 77.2% (антрацит А<sub>5</sub>) и описывается линейной корреляционной зависимостью *Y* = 2.026*C<sup>daf</sup>* – 121.83 (*R*<sup>2</sup> = 0.962). Аналогичная зависимость получена ранее [9] для тех же углей, но при использовании другого способа щелочной обработки – смешения угля с твердой КОН при комнатной температуре. В этом случае выходы АУ из тех же углей немного выше, изменяются от 24.6 до 81.8%, но также линейно возрастают с ростом СМ: *Y* = 2.17*C<sup>daf</sup>* – 126.8 (*R*<sup>2</sup> = 0.975) [9].

В том же ряду образцов АУ удельная поверхность монотонно уменьшается (рис. 1, линия 2).

Для АУ из углей БУ, Д и Г<sub>1</sub> величина  $S$  изменяется мало (в пределах  $\sim 60$  м<sup>2</sup>/г), а при переходе к антрацитовым АУ снижается существенно (в 2.4 раза). Исследованный в работе бурый уголь генетически отличается от остальных каменных углей и антрацитов, поскольку сформирован из другого палеорастительного вещества. Если АУ(БУ) исключить из рассмотрения, то зависимость удельной поверхности АУ от  $C^{daf}$  будет линейной:  $S = 7948 - 74.07C^{daf}$  ( $R^2 = 0.982$ ). Экстраполяция этой зависимости на АУ из графита (материала с содержанием  $C^{daf} \approx 100\%$ ) показывает расчетную величину  $S = 541$  м<sup>2</sup>/г, что намного выше экспериментально найденной удельной поверхности графитовых АУ ( $S = 3.77-6.17$  м<sup>2</sup>/г), полученных в работе [13] при щелочной активации высокоочищенного графита (99.99%) в условиях ( $800^\circ\text{C}$ ,  $R_{\text{кон}} = 1-3$  г/г), идентичных нашим. Это говорит о том, что содержание углерода угля – не единственный фактор, влияющий на величину удельной поверхности.

Типичные изотермы адсорбции-десорбции азота образцами АУ приведены на рис. 2. При низких значениях относительных давлений  $p/p_0$  наблюдается резкое увеличение количества адсорбированного азота  $V_{\text{N}_2}$ , что уже само по себе указывает на доминирование микропористости. По классификации IUPAC [14], все изотермы относятся к типу II с гистерезисом типа Н4, проявление которого зависит от исходного угля и ослабляется в ряду метаморфизма рис. 2 (линии 2–4). Его причина – наличие в АУ узких щелевидных пор и

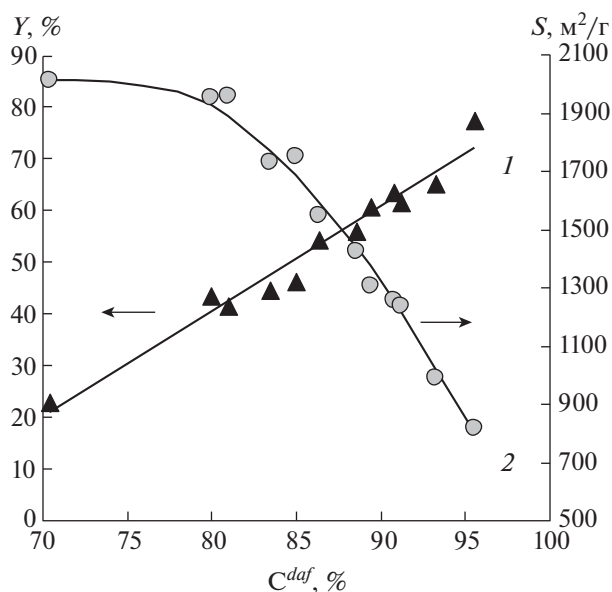


Рис. 1. Зависимости выходов (1) и удельной поверхности АУ (2) от содержания углерода исходного угля.

капиллярная конденсация в мезопорах. Для антрацитовых АУ наблюдается гистерезис низкого давления – превышение десорбционной ветви над адсорбционной в области малых значений  $p/p_0$  (рис. 2, линия 4). Это обусловлено присутствием диффузионных ловушек – субнаноразмерных полостей в пространственном каркасе АУ, из которых скорость десорбции  $\text{N}_2$  суще-

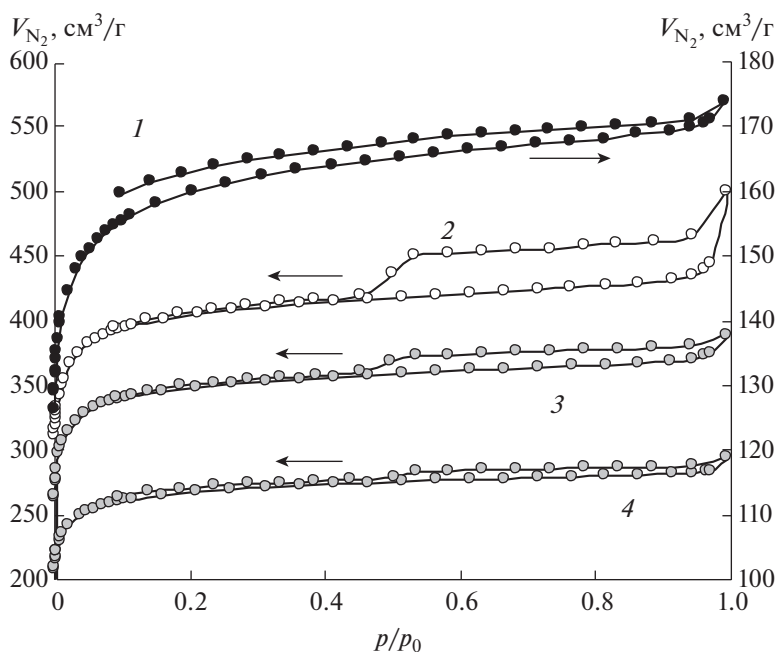
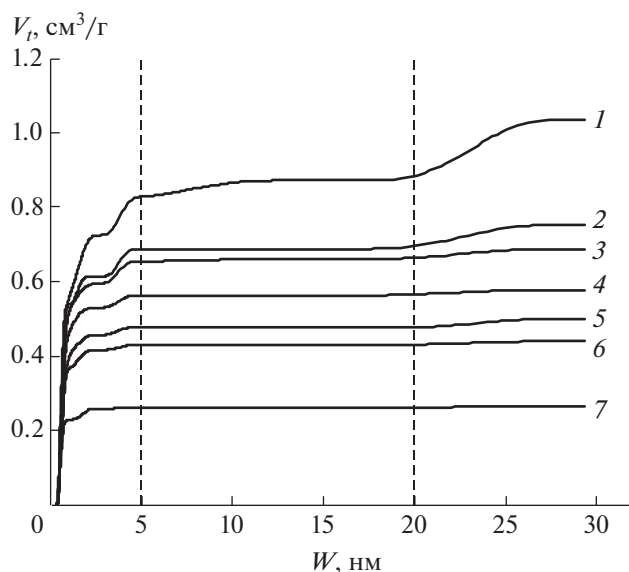


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцами АУ из антрацита А<sub>5</sub> (1) и углей Д (2), К<sub>1</sub> (3) и Т (4).



**Рис. 3.** Зависимости общего объема пор  $V_t$  от их ширины  $W$  для образцов АУ из углей БУ (1), Д (2),  $\Gamma_2$  (3),  $K_1$  (4),  $OC_1$  (5), Т (6) и  $A_5$  (7).

ственно ниже скорости адсорбции, что вызывает появление гистерезиса.

Рассчитанные методом *2D-NLDFT* зависимости общего объема пор  $V_t$  от их ширины  $W$  показывают следующее (рис. 3). Во всех образцах АУ основная доля  $V_t$  приходится на поры с  $W \leq 5$  нм. Поры с шириной 5–20 нм развиваются мало и только при получении АУ из низкометаморфизованных углей. Формирование пор с  $W \geq 20$  нм наиболее заметно у буроугольного АУ (рис. 3, линия 1), но с ростом СМ исходного угля их вклад в общую пористость АУ снижается практически до

нуля. Для АУ из всех изученных углей характерным является сильное развитие микропористой структуры ( $W \leq 2$  нм), что видно по начальным участкам линий 1–7 (рис. 3). Рассчитанные из зависимостей  $V_t$  от  $W$  объемы разных видов пор и соответствующие им величины удельной поверхности сведены в табл. 2. Полученные данные показывают, что СМ предшественника влияет на параметры его пористой структуры АУ. С ростом  $S^{daf}$  общий объем адсорбирующих пор  $V_t$  уменьшается примерно в 4 раза (рис. 4, линия 1). В том же ряду образцов объем микропор также снижается (рис. 4, линия 2), но лишь в 2.8 раза и зависимость  $V_{mi}$  от  $S^{daf}$  отличается от зависимости  $V_t$  от  $S^{daf}$ . Объем субнанопор практически одинаков у АУ(БУ) и АУ(Д) (табл. 2) и при переходе к антрацитовому АУ уменьшается в 2.38 раза (рис. 4, линия 2).

Наибольшим суммарным объемом мезо- и макропор  $V_{me+ma}$  обладает буроугольный АУ (табл. 2). С ростом  $S^{daf}$  в ряду образцов от АУ(БУ) до антрацитового АУ( $A_5$ ) параметр  $V_{me+ma}$  снижается сильно – с 0.394 до 0.020  $cm^3/g$ , то есть в 19.7 раза. Зависимости объемов разных пор от  $S^{daf}$  лучше всего аппроксимируются полиномами второй степени (рис. 4, сплошные линии) с коэффициентами корреляции 0.992 ( $V_t$ ), 0.993 ( $V_{mi}$ ), 0.990 ( $V_{1nm}$ ) и 0.966 ( $V_{me+ma}$ ). Очевидно, что формирование пористости АУ зависит не только от  $S^{daf}$ , но и других свойств исходного угля, таких как состав кислородных функциональных групп и конформационная подвижность угольного пространственного каркаса, которые также изменяются с ростом СМ. В этой связи можно предполагать сильное влияние способности угольного каркаса стерически перестраиваться при интер-

**Таблица 2.** Объем и удельная поверхность разных видов пор образцов АУ, полученных в условиях щелочной активации с тепловым ударом (800°C,  $R_{кон} = 1.0$  г/г)

Марка угля	$Y, \%$	$V_t, cm^3/g$	$V_{1nm}, cm^3/g$	$V_{mi}, cm^3/g$	$V_{me+ma}, cm^3/g$	$S, m^2/g$	$S_{1nm}, m^2/g$	$S_{mi}, m^2/g$	$S_{me+ma}, m^2/g$
БУ	22.7	1.088	0.541	0.694	0.394	2012	1688	1807	205
Д	43.4	0.772	0.538	0.610	0.162	1950	1807	1903	47
$\Gamma_1$	41.5	0.779	0.520	0.625	0.154	1955	1705	1873	82
$\Gamma_2$	44.5	0.717	0.502	0.583	0.134	1728	1557	1683	45
Ж	46.0	0.696	0.461	0.537	0.159	1749	1563	1685	64
$K_1$	54.2	0.600	0.451	0.524	0.076	1548	1412	1525	23
$K_2$	55.7	0.542	0.431	0.485	0.057	1422	1221	1361	42
$OC_1$	60.6	0.524	0.385	0.449	0.075	1304	1187	1286	18
$OC_3$	63.2	0.467	0.352	0.409	0.058	1255	1102	1209	33
Т	61.5	0.454	0.360	0.407	0.047	1237	1156	1222	15
А	65.1	0.355	0.281	0.325	0.030	990	899	954	36
$A_5$	77.2	0.269	0.227	0.249	0.020	818	781	808	10

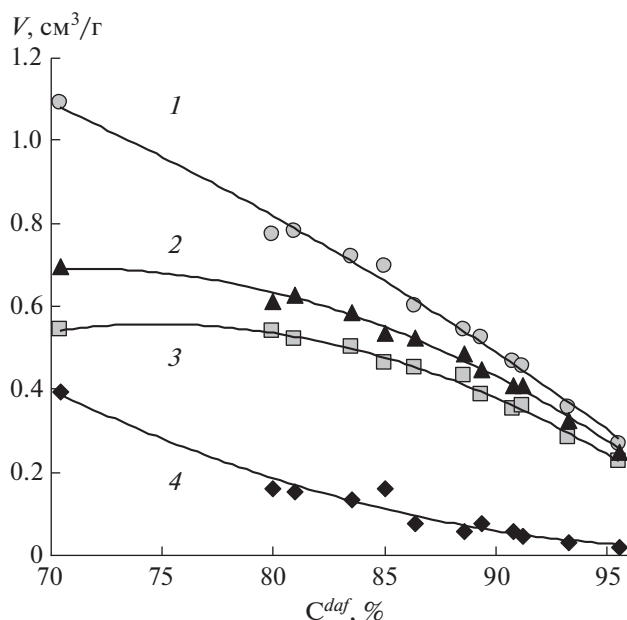


Рис. 4. Зависимости общего объема пор  $V_t$  (1), объемов микропор  $V_{mi}$  (2), субнанопор  $V_{1nm}$  (3) и суммарного объема мезо- и макропор  $V_{me+ma}$  (4) от содержания углерода исходного угля.

калировании в него щелочи, что увеличивает доступность внутрикаркасных структурных фрагментов молекулам КОН и, как следствие, увеличивает реакционную способность угля в АТУ-процессе.

В ряду образцов от АУ(БУ) до АУ(А<sub>5</sub>) доля микропор увеличивается почти линейно с 0.64 до 0.92 (рис. 5). Аналогично возрастает и доля субнанопор, которые представляют собой доминирующую часть общей микропористости:  $(V_{1nm}/V_{mi}) = 78\text{--}91\%$ . Доля мезо- и макропор снижается от 0.36 у АУ(БУ) до 0.08 у антрацитовых АУ. Эти данные аппроксимируются линейными зависимостями с  $R^2 = 0.887\text{--}0.898$  (сплошные линии на рис. 5). Аппроксимация полиномами второй степени повышает коэффициенты корреляции, но не сильно – до  $R^2 = 0.900\text{--}0.912$ , так что можно допустить линейность зависимостей долей пор от содержания углерода. В целом, с увеличением СМ исходного угля явно прослеживается тенденция качественного изменения свойств пористой структуры АУ, обуславливающий переход от микромезопористого материала к микропористому. Интегральные зависимости объема  $V_t$  от ширины пор  $W$  (рис. 3) показывают, что в АТУ-процессе наиболее динамично образуются поры с  $W \leq 5$  нм. В этой области распределение пор по размерам характеризуется тремя максимумами величин  $dV/dW$  (рис. 6), которые отвечают субнанопорам ( $dV_1$ ), порам с  $W = 1.0\text{--}2.5$  нм ( $dV_2$ ) и порам с  $W = 2.5\text{--}5.0$  нм ( $dV_3$ ). В интервале мезопор  $W = 15\text{--}$

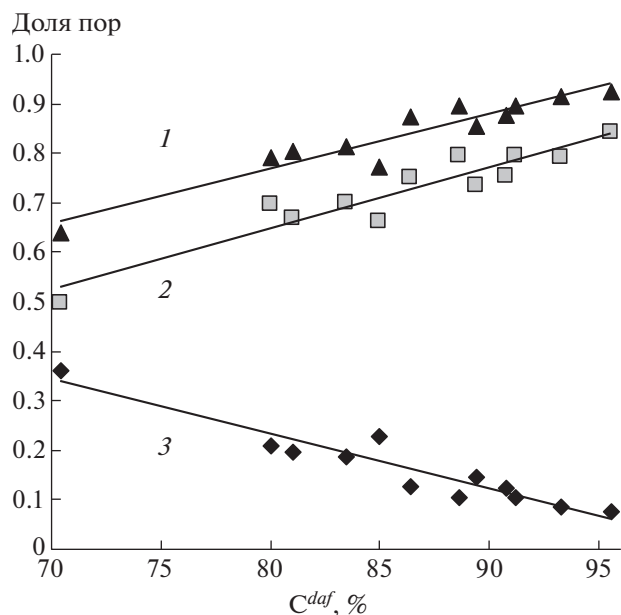


Рис. 5. Доли микропор  $V_{mi}$  (1), субнанопор  $V_{1nm}$  (2) и суммарного объема мезо- и макропор  $V_{me+ma}$  (3) в общем объеме пор АУ из углей разной СМ.

–30 нм проявляется четвертый максимум –  $dV_4$ , который на рис. 6 не показан.

В этих же интервалах проявляются максимумы распределения удельной поверхности микропор по их размерам. Зависимости  $V_t$  от  $W$ , передающиеся линиями 1 и 2 (рис. 6), отвечают образцам АУ(БУ) и АУ(Д), которые обладают максимальной удельной поверхностью (табл. 2). Другие АУ имеют качественно аналогичные распределения пор по размерам. Главное отличие состоит в численных значениях максимумов величин  $dV_1$ ,  $dV_2$ ,  $dV_3$  и  $dV_4$  (табл. 3). АУ из углей высокой СМ ( $C^{daf} \geq 90\%$ ) также отличаются распределением пор по размерам в интервале  $W = 1.0\text{--}2.5$  нм (рис. 6, линии 3 и 4), которое выглядит как суперпозиция двух максимумов – основного  $dV_2$  и дополнительного, который проявляется как плечо. Для каждого АУ значения максимумов уменьшаются в ряду  $dV_1 > dV_2 > dV_3 > dV_4$  и зависят от СМ исходного угля. По сравнению с  $dV_1$  это уменьшение составляет 8–21 раз для  $dV_2$ , 15–490 раз для  $dV_3$  и 50–860 раз для  $dV_4$ . Для каждого максимума наблюдается тенденция снижения его величины с ростом СМ угля (табл. 3) и только при переходе от АУ(БУ) к АУ(Д) зафиксировано увеличение  $dV_1$  в 1.24 раза (с 1.413 до 1.745  $\text{см}^3/\text{г нм}$ ).

По сравнению с монотонным снижением величины  $S$  образцов АУ с ростом  $C^{daf}$  исходного угля (рис. 1, линия 2), удельная поверхность разных видов пор меняется более сложным образом (рис. 7). Поверхность микропор  $S_{mi}$  и субнанопор

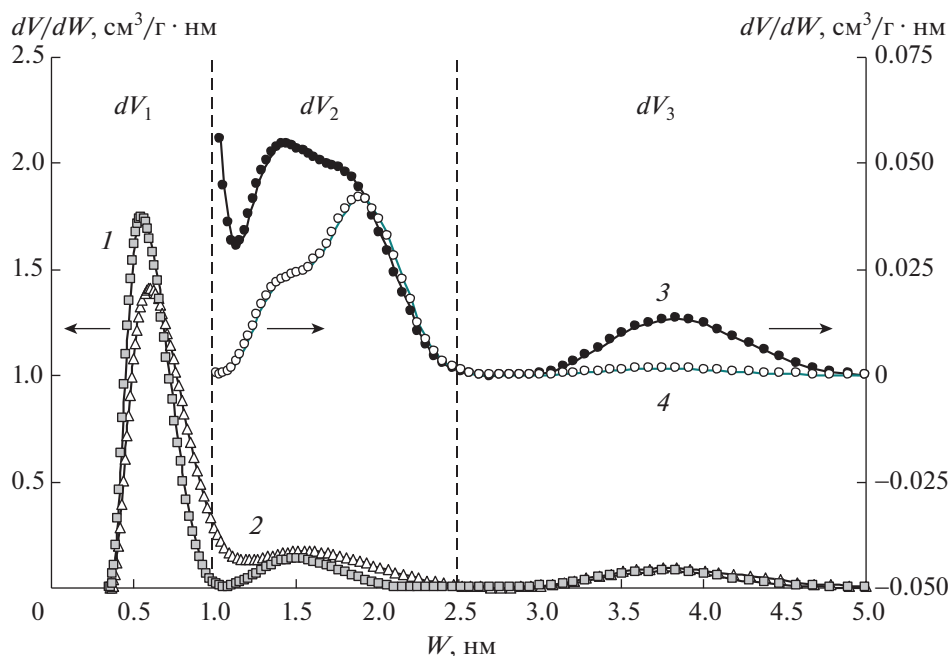


Рис. 6. Распределение пор по размерам у образцов АУ(Д) (1), АУ(БУ) (2), АУ(Т) (3) и АУ(А<sub>5</sub>) (4); для АУ(Т) и АУ(А<sub>5</sub>) область микропор с  $W \leq 1$  нм не показана.

$S_{1nm}$  буроугольного АУ ниже по сравнению с этими характеристиками АУ(Д), хотя общая удельная поверхность АУ(БУ) выше (рис. 1, линия 2) и является максимальной ( $S = 2012 \text{ м}^2/\text{г}$ ) в полученной серии АУ. В этой связи необходимо отметить следующее. Исследуемый в данной работе бурый уголь отличается от остальных углей генетически, поскольку сформирован из иного палеорастительного материала.

Это может приводить к характеристикам АУ(БУ), выпадающим из общих закономерностей от СМ угля, хотя прогнозировать такие отклонения трудно. Если образец АУ(БУ) исключить из рассмотрения, то для АУ из каменных углей и антрацитов проявляется общая закономерность – линейное снижение величин  $S_{mi}$  и  $S_{1nm}$  в соответствии с корреляционными уравнениями  $S_{mi} = 7645 - 71.09C^{daf}$  ( $R^2 = 0.984$ ) и  $S_{1nm} = 7017 - 65.09C^{daf}$  ( $R^2 = 0.983$ ).

Таблица 3. Максимумы распределения пор по размерам образцов АУ

Индекс угля	Параметр $dV_x$ , $\text{см}^3/\text{г} \cdot \text{нм}$			
	$dV_1$	$dV_2$	$dV_3$	$dV_4$
БУ	1.413	0.173	0.0925	0.0294
Д	1.745	0.133	0.0752	0.0112
Г <sub>1</sub>	1.701	0.129	0.0706	0.0100
Г <sub>2</sub>	1.297	0.084	0.0565	0.0045
Ж	1.286	0.067	0.0529	0.0044
К <sub>1</sub>	1.194	0.065	0.0318	0.0024
К <sub>2</sub>	1.036	0.056	0.0289	0.0037
ОС <sub>1</sub>	0.979	0.046	0.0224	0.0049
ОС <sub>3</sub>	0.991	0.050	0.0143	0.0033
Т	1.025	0.054	0.0135	0.0017
А	0.857	0.046	0.0077	0.0010
А <sub>5</sub>	0.799	0.042	0.0016	0.0009

Поверхность мезо- и макропор заметно развивается только у АУ(БУ) ( $S_{me+ma} = 205 \text{ м}^2/\text{г}$ ); у остальных АУ она существенно меньше ( $\leq 82 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и проявляют тенденцию к снижению с ростом СМ исходного угля (рис. 7, линия 3).

Таким образом, удельная поверхность АУ, полученных в АТУ-процессе, представлена поверхностью микропор, доля которой ( $S_{mi}/S$ ) варьируется в пределах 0.898–0.988. Доля поверхности субнанопор составляет  $(S_{1nm}/S) = 0.839–0.955$ , то есть полученные в работе АУ являются микропористыми материалами с доминированием субнанопористости.

Для АУ из каменных углей и антрацитов зависимость удельной поверхности  $S$  от общего объема пор  $V_i$  линейна (рис. 8, линия 1) и подчиняется уравнению  $S = 2270.8V_i + 220.4$  ( $R^2 = 0.995$ ). Буроугольный АУ сильно выпадает из этой зависимости: для АУ(БУ) экспериментальное значение  $S = 2012 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 2) существенно ниже расчетно-

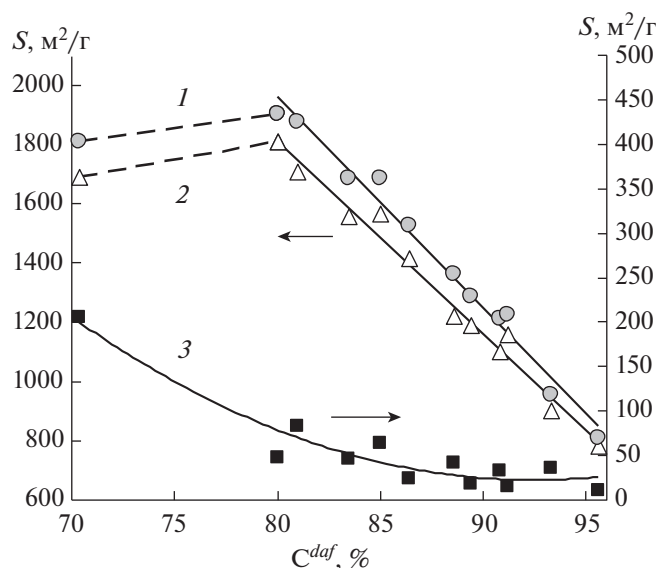


Рис. 7. Удельная поверхность микропор (1), субнанопор (2) и суммы мезо- и макропор АУ как функция содержания углерода исходного угля.

го ( $2691 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Это является следствием большой доли объема мезо- и макропор ( $V_{me+ma}/V_t = 0.362$ , вклад которых в величину  $S$  существенно меньше и составляет  $(S_{me+ma}/S) = 0.102$ .

Зависимости удельной поверхности микропор  $S_{mi}$  и субнанопор  $S_{1nm}$  от их объемов  $V_{mi}$  и  $V_{1nm}$  аппроксимируются линейными корреляционными уравнениями для всех АУ:  $S_{mi} = 2684.2V_{mi} + 123.79$  ( $R^2 = 0.944$ ) и  $S_{1nm} = 3186.9V_{1nm} + 0.724$  ( $R^2 = 0.957$ ) (рис. 8, линия 2).

Отношения величин  $V_{1nm}$  (выраженных в  $\text{нм}^3/\text{г}$ ) к  $S_{1nm}$  ( $\text{нм}^2/\text{г}$ ) для разных АУ достаточно близки и находятся в интервале  $(V_{1nm}/S_{1nm}) = 0.29\text{--}0.35 \text{ нм}$  (среднее –  $0.31 \text{ нм}$ ). Для сферических пор это соответствует диаметрам  $1.74\text{--}2.10 \text{ нм}$ , что не подходит для диапазона субнанопор с размерами  $W \leq 1 \text{ нм}$ . Это противоречие устраняется, если принять эллипсоидную форму пор, которая наиболее близка к щелевидным порам. Если для трех осей эллипсоида ( $a, b, c$ ) принять  $a = 0.5 \text{ нм}$  (что соответствует ширине  $W = 1 \text{ нм}$ ) и условие  $b = c$ , то среднее значение  $(V_{1nm}/S_{1nm}) = 0.31 \text{ нм}$  будет соответствовать порам с длиной  $6.4 \text{ нм}$  и глубиной  $3.2 \text{ нм}$ . В АТУ-процессе образование таких пор происходит при совместном действии КОН и теплового удара, вызывающего импульсное образование летучих продуктов, которые изнутри разрывают угольный каркас на отдельные структурные фрагменты. Процесс аналогичен вспучиванию соединений интеркалирования графита, инициируемому тепловым ударом и приводящему к образованию термографенита – материала с более развитой пористостью [15]. При щелоч-

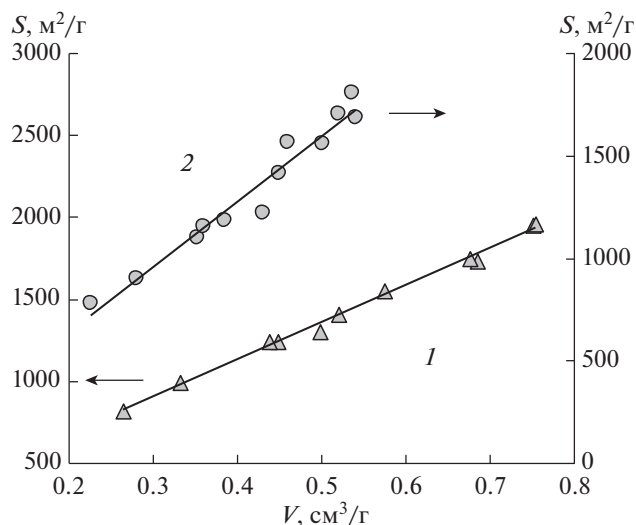


Рис. 8. Зависимости “ $S-V_t$ ” (1) и “ $S_{1nm}-V_{1nm}$ ” (2) для АУ из каменных углей и антрацитов (диапазон  $C^{daf} = 80.0\text{--}95.6\%$ ).

ной активации это является дополнительным фактором формирования пористости АУ.

В целом, совокупность параметров пористой структуры АУ и их сопоставление в ряду метаморфизма достаточно полно характеризуют активированность ископаемых углей разной СМ как их способность образовывать нанопористые углеродные материалы в процессе щелочной активации с тепловым ударом.

## ВЫВОДЫ

1. В условиях щелочной активации с тепловым ударом (КОН,  $1 \text{ г/г}$  угля,  $800^\circ\text{C}$ ) ископаемые угли ( $C^{daf} = 70.4\text{--}95.6\%$ ) образуют микропористые материалы – активированные угли (АУ), выход которых линейно возрастает от  $22.7$  до  $77.2\%$  в соответствии с корреляционной зависимостью  $Y = 2.026C^{daf} - 121.83$  ( $R^2 = 0.962$ ).

2. Удельная поверхность ( $S$ ) образцов АУ зависит от СМ исходного угля (критерием которого выбран  $C^{daf}$ ) и монотонно снижается от  $2012 \text{ м}^2/\text{г}$  (АУ из бурого угля) до  $818 \text{ м}^2/\text{г}$  у антрацитового АУ при уменьшении общего объема пор ( $V_t$ ) с  $1.088$  до  $0.269 \text{ см}^3/\text{г}$ .

3. Судя по полученным методом  $2D\text{-NLDFT}$  зависимостям объема  $V_t$  от ширины пор  $W$ , в АУ преимущественно образуются микропоры ( $W \leq 2 \text{ нм}$ ), доля которых линейно возрастает в ряду метаморфизма от  $0.64$  до  $0.92$ . Доминирующей частью микропористости являются субнанопоры ( $W \leq 1 \text{ нм}$ ), вклад которых увеличивается от  $78$  до  $91\%$ .

4. В ряду АУ из каменных углей и антрацитов ( $C^{daf} = 80.0\text{--}95.6\%$ ) удельная поверхность микропор  $S_{mi}$  и субнанопор  $S_{1nm}$  линейно снижаются согласно корреляционным уравнениям  $S_{mi} = 7645 - 71.09C^{daf}$  ( $R^2 = 0.984$ ) и  $S_{1nm} = 7017 - 65.09C^{daf}$  ( $R^2 = 0.983$ ). Доля поверхности микропор ( $S_{mi}/S$ ) варьируется в пределах 0.898–0.988. Доля мезо- и макропор существенна только у бурогоугольного АУ (0.102); у остальных АУ она существенно меньше и не превышает 4.2%.

5. С ростом СМ исходного угля качественно изменяется пористость АУ, обуславливающая переход от микро-мезопористого материала к микропористому с доминированием субнанопористости. Параметры пористой структуры АУ и их сопоставление в ряду метаморфизма характеризуют активированность ископаемых углей как их способность образовывать пористые углеродные материалы в процессе щелочной активации с тепловым ударом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novel Carbon Adsorbents* / Ed. J.M.D. Tascon. Amsterdam: Elsevier. 2012. 686 p.
2. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M. // *Fuel*. 2002. V. 81. № 13. P. 1717. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00101-1)
3. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. // *Sib-FU J. Chem.* 2009. V. 2. № 1. P. 3. DOI: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/1303>
4. Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P., Xi S.-C., Wei X.-Y., Kamamoto J., Takarada T. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2014. V. 105. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.010>
5. Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Xie W., Yu J.-L. // *Fuel Proc. Technol.* 2015. V. 138. P. 734. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.017>
6. Vyamba-Ochir N., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H. // *Appl. Surface Sci.* 2016. V. 371. P. 331. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.082>
7. Kucherenko V.A., Shendrik T.G., Tamarkina Y.V., Mysyk R.D. // *Carbon*. 2010. V. 48. № 15. P. 4556. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.07.027>
8. Саберова В.А., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. // *ХТТ*. 2019. № 3. С. 9 [Solid Fuel Chemistry. 2019. V. 53, № 3, P. 135. DOI: 10.3103/S0361521919030091] <https://doi.org/10.1134/S0023117719030101>
9. Тамаркина Ю.В., Цыба Н.Н., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. // *Вопросы химии и химической технологии*. 2013. № 3. С. 132.
10. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. // *ХТТ*. 2012. № 5. С. 13 [Solid Fuel Chemistry. 2012. V. 46. № 5. P. 289. DOI: 10.3103/S0361521912050114] <https://doi.org/10.3103/S0361521912050114>
11. Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Раенко Г.Ф., Попов А.Ф. // *Вопросы химии и химической технологии*. 2017. № 4. С. 49.
12. Jagiello J., Olivier J.P. // *Carbon*. 2013. V. 55. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>
13. Tai Z., Zhang Q., Liu Y., Liu H., Dou S. // *Carbon*. 2017. V. 123. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.041>
14. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. // *Pure & Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603.
15. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // *Advances in Physics*. 2002. V. 51. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/00018730110113644>