

УДК 552.574:66.094.76:661.183

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕПЛООВОГО УДАРА В ТЕРМОЩЕЛОЧНОЙ КОНВЕРСИИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ В НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

© 2021 г. В. А. Саберова^{1,*}, Ю. В. Тамаркина^{1,**}, В. А. Кучеренко^{1,***}

¹ Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко НАН Украины (ИнФОРУ НАНУ),
02160 Киев, Украина

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

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

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

Поступила в редакцию 13.06.2020 г.

После доработки 13.07.2020 г.

Принята к публикации 07.10.2020 г.

Сравнением характеристик пористой структуры активированных углей (АУ) проведена оценка эффективности теплового удара (ТУ), введенного вместо программируемого нагревания (4 град/мин) при щелочной активации (КОН, 800°C) ископаемых углей всего метаморфического ряда ($C^{daf} = 70.4–95.6\%$). При ТУ образуются АУ с увеличенными удельной поверхностью (≤ 2.5 раза) и объемом пор (≤ 2.2 раза), но с меньшими выходами (в 1.07–1.30 раза). Эффект ТУ, выраженный приращением удельной поверхности ΔS , максимален при конверсии бурого угля ($\Delta S = 870 \text{ м}^2/\text{г}$), снижается до минимального для углей с $C^{daf} = 90 \pm 1\%$ ($\Delta S = 109 \text{ м}^2/\text{г}$) и возрастает при активации антрацитов ($\Delta S = 496 \text{ м}^2/\text{г}$). Показано, что для бурых и каменных углей эффективность ТУ возрастает с ростом O^{daf} , который отвечает за формирование субнанопор. При активации антрацитов включается дополнительный механизм порообразования, не связанный с кислородными группами.

Ключевые слова: *ископаемый уголь, щелочная активация, режим нагревания, активированный уголь, пористость*

DOI: 10.31857/S0023117721020079

ВВЕДЕНИЕ

Нагревание ископаемых углей любой стадии метаморфизма (СМ) с гидроксидами щелочных металлов ведет к образованию активированных углей (АУ) с развитой нанопористой структурой и большой удельной поверхностью ($S \geq 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) [1]. Этот метод – щелочная активация, один из основных методов получения нанопористых углеродных материалов (НПМ). Он технологически проще, чем матричный (темплатный) синтез НПМ (осаждение углерода на неорганической подложке с последующим растворением последней в HF [2]) или синтез НПМ высокотемпературной ($\geq 600^\circ\text{C}$) обработкой карбидов металлов хлором [3]. Кроме того, щелочная активация одинаково применима для получения АУ из разнообразных видов исходного углеродсодержащего сырья: биомассы [4], ископаемых углей [5, 6], полимеров [7], коксов [8] и других углеграфитовых материалов. Наиболее изученный вариант щелочной активации включает стадию нагревания с постоянной скоростью (4–10 град/мин) до температуры активации, варьируемой в интервале 700–

900°C [4–6, 9]. Этот процесс можно назвать термoprogramмируемой активацией (ТП-активацией). Менее распространенный вариант – термощелочная конверсия за счет СВЧ-энергии [10].

Новым вариантом конверсии углей в НПМ является процесс щелочной активации с тепловым ударом (сокращенно АТУ-процесс), впервые созданный при участии авторов настоящей работы [11–13]. В АТУ-процессе нагревание импрегнированного щелочью угля осуществляется в режиме теплового удара – быстрого введения образца в зону реактора, предварительно нагретую до температуры активации (800°C). Основное преимущество АТУ-процесса заключается в использовании значительно меньших количеств щелочного активатора (КОН) без ухудшения характеристик пористой структуры образующихся АУ. Эффективность введения теплового удара впервые установлена при щелочной активации бурого угля: при весовом соотношении КОН/уголь 1.0 г/г образуется АУ с $S_{BET} = 1700 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как при термoprogramмируемом (4 град/мин) нагревании – АУ с $S_{BET} = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ [13].

В дальнейшем определены характеристики буроугольных АУ, которые образуются в АТУ-процессе при варьировании природы щелочи, температуры теплового удара и времени изотермической выдержки (≤ 1 ч) при конечной температуре (800°C) [11, 14]. Установлено, что совместное действие теплового удара и КОН развивают пористость в интервале $400\text{--}850^\circ\text{C}$: повышение температуры увеличивает удельную поверхность до $2414\text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор до $1.04\text{ см}^3/\text{г}$, но снижает выход АУ с 67 до 15%. Активирующая способность гидроксидов щелочных металлов при 800°C увеличивается линейно ($R^2 \geq 0.984$) в ряду катионов $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ с ростом их электронной поляризуемости. Изотермическая выдержка после теплового удара дополнительно развивает поверхность АУ: с $45\text{ м}^2/\text{г}$ до $380\text{ м}^2/\text{г}$ (LiOH), с 190 до $740\text{ м}^2/\text{г}$ (NaOH) и с 550 до $1850\text{ м}^2/\text{г}$ (KOH) [14]. Также измерены характеристики пористой структуры образцов АУ, полученных в одинаковых условиях АТУ-процесса (800°C , выдержка 1 ч) при варьировании степени метаморфизма ископаемого угля (диапазон содержания углерода $C^{daf} = 70.4\text{--}95.6\%$).

Цель данной работы – оценка эффективности теплового удара при щелочной активации ископаемых углей разной степени метаморфизма сравнением характеристик пористой структуры АУ, образующихся в АТУ-процессе и ТП-активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование выполнено на образцах углей разной СМ с характеристиками, приведенными в работе [12]. Критерием СМ выбрано содержание углерода C^{daf} , значения которого охватывают диапазон $C^{daf} = 70.4\text{--}95.6\%$.

Обработку угля гидроксидом калия выполняли импрегнированием [13]; весовое соотношение КОН/уголь во всех экспериментах одинаково – $R_{\text{KOH}} = 1.0\text{ г/г}$. АТУ-процесс проводили в вертикальном трубчатом реакторе из нержавеющей стали, продуваемом чистым (99.996%) аргоном с объемной скоростью $\sim 2\text{ дм}^3/\text{ч}$. Реактор нагревали до 800°C , затем импрегнированный уголь ($\sim 10\text{ г}$) быстро вводили в нагретую зону, выдерживали в течение 1 ч и быстро охлаждали в токе аргона. ТП-активацию выполняли в тех же условиях, но нагревание до 800°C осуществляли со скоростью 4 град/мин. Конечный продукт – смесь АУ с соединениями калия обрабатывали дистиллированной водой для удаления основного количества активатора, затем АУ обрабатывали раствором HCl (0.1M) для перевода калиевых соединений в хлориды и окончательно отмывали от KCl водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы (по AgNO_3). Далее АУ сушили на воздухе при темпе-

ратуре $120 \pm 10^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Образцы, синтезированные с тепловым ударом, обозначены АУ_{ТУ}, а их выход – $Y_{\text{ТУ}} (\%)$. Образцы, полученные при ТП-активации, обозначены АУ_{ТП}, а их выход – $Y_{\text{ТП}} (\%)$.

Характеристики пористой структуры АУ определены на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции – десорбции азота (прибор *Micromeritics ASAP 2020*). Перед измерениями образцы АУ дегазировали в вакууме ($\sim 1.5\text{ кПа}$) в течение 20 ч при 200°C . Общий объем пор V_t ($\text{см}^3/\text{г}$) определяли по количеству N_2 , адсорбированного при относительном давлении $P/P_0 \sim 1.0$. Объемы микропор (V_{mi}) и субнанопор (V_{1nm}) определяли из интегральных зависимостей объема пор от средней ширины пор (W , нм), полученных методом *2D-NLDFT* [15]. Суммарный объем мезо- и макропор ($V_{me} + V_{ma}$) оценивали по разности $V_t - V_{mi}$. Величину удельной поверхности АУ (S , $\text{м}^2/\text{г}$) и поверхности субнано- (S_{1nm}) и микропор (S_{mi}) определяли из интегральных зависимостей S от W . Также рассчитывали доли субнанопор (V_{1nm}/V_t), микропор (V_{mi}/V_t) и сумму долей макро- и мезопор ($V_{me} + V_{ma}/V_t$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выход АУ при ТП-активации увеличивается с ростом СМ исходного угля (рис. 1) и описывается линейной корреляционной зависимостью $Y_{\text{ТП}} = 2.05C^{daf} - 116.3$ ($R^2 = 0.973$). Выход АУ в АТУ-процессе меньше для всех исследованных образцов угля, но также линейно возрастает при переходе от бурого угля к антрацитам в согласии с уравнением $Y_{\text{ТУ}} = 2.03C^{daf} - 121.8$ ($R^2 = 0.962$) [12]. Разность выходов $\Delta Y = Y_{\text{ТП}} - Y_{\text{ТУ}}$ варьируется в относительно узком интервале $\Delta Y = 5.1\text{--}12.9\%$ (в среднем – 7.6%). Относительное уменьшение выхода АУ при замене термопрограммируемого нагревания на тепловой удар для разных углей находится в диапазоне 6.8–23.1% и проявляет тенденцию снижаться в ряду от бурого угля (23.1%) до антрацита (6.8%).

Потеря массы угля (Δm , мг/г) при образовании АУ складывается из летучих продуктов и по физическому смыслу эквивалентна степени обгара при активации диоксидом углерода или водяным паром. Летучие продукты образуются в результате двух основных процессов: 1) термической деструкции структурных фрагментов угольного каркаса и 2) термоинициируемых реакций угольного вещества с КОН, например, гетеролиза C–C связей [16] или щелочного dealкилирования $\text{R-alk} + \text{KOH} \rightarrow \text{R-OK} + \text{alk-H}$ [17]. Параметр $k_s = \Delta m/S$ (мг/м^2) позволяет оценить среднюю потерю массы, необходимую для формирования 1 м^2 удельной поверхности при переходе “уголь \rightarrow АУ”.

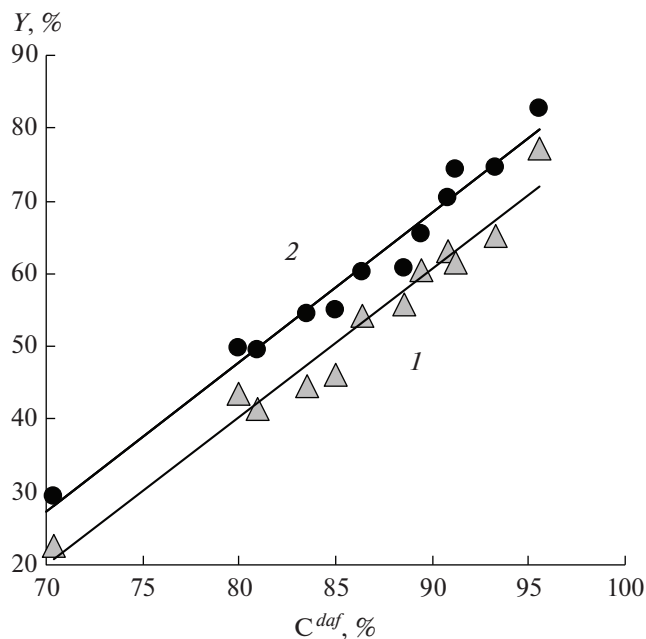


Рис. 1. Выходы АУ в АТУ-процессе (1) и ТП-активации (2).

Оказалось, что при ТП-активации каменных углей ($C^{daf} = 80.0\text{--}91.2\%$) формирование поверхности требует примерно одной и той же потери массы ($k_S = 0.29\text{--}0.34 \text{ мг/м}^2$), а для бурого угля и антрацитов А и А₅ этот параметр выше и составляет 0.62, 0.37 и 0.53 мг/м^2 соответственно. В АТУ-процессе повышенное значение коэффициента $k_S = 0.38 \text{ мг/м}^2$ наблюдается только при активации бурого угля, а для остальных углей варьируется в узких пределах $k_S = 0.28\text{--}0.32 \text{ мг/м}^2$. Таким образом, если судить только по величине k_S , то эффективность обоих температурных режимов одинакова для большинства углей и только для бурого угля и антрацита тепловой удар эффективнее и позволяет сформировать поверхность АУ с меньшей потерей массы, т.е. с увеличенным выходом.

В отличие от выходов АУ, величина удельной поверхности S изменяется более сложным образом (рис. 2). Образцы АУ_{ТУ} характеризуются более высокими значениями S по сравнению с образцами АУ_{ТП}, что наиболее заметно для низкометаморфизованных углей. При ТП-активации наблюдается экстремальная зависимость S от C^{daf} : поверхность увеличивается от бурого к углю марки Д с ростом значений C^{daf} от 70 до 80%.

Для АУ из каменных углей и антрацитов (диапазон $C^{daf} = 80\text{--}96\%$) величина S уменьшается в 4.8 раза: от 1547 $\text{м}^2/\text{г}$ (уголь Д) до 322 $\text{м}^2/\text{г}$ (антрацит А₅). Для серии АУ_{ТУ} зависимость S от C^{daf} другая: максимальную величину $S = 2012 \text{ м}^2/\text{г}$ имеет

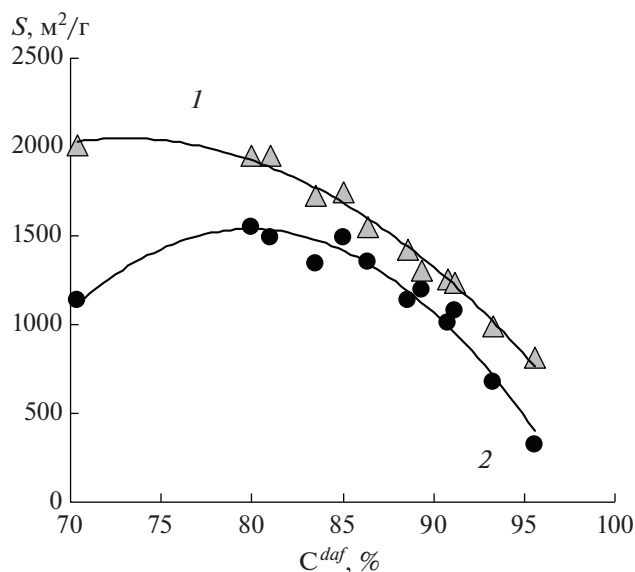


Рис. 2. Удельная поверхность АУ, образованных в АТУ-процессе (1) и ТП-активации (2).

АУ из бурого угля и очень близкие значения $S = 1950\text{--}1955 \text{ м}^2/\text{г}$ имеют АУ из углей Д и Г₁ ($C^{daf} = 80\text{--}81\%$). В ряду других образцов АУ_{ТУ} значения S уменьшаются в 2.4 раза — от 1950 $\text{м}^2/\text{г}$ (уголь Д) до 818 $\text{м}^2/\text{г}$ (антрацит А₅), т.е. более плавно в сравнении с серией АУ_{ТП}.

Характеристики пористой системы АУ из разных углей сведены в таблицу. Общий объем V_i адсорбирующих пор образцов АУ_{ТУ} снижается в ряду метаморфизма исходного угля практически линейно (рис. 3, линия 1), что ранее установлено в работе [12]. Аналогичная зависимость для серии АУ_{ТП} экстремальна и описывается полиномом второй степени с $R^2 = 0.955$ (рис. 3, линия 2). Сравнение зависимостей V_i от C^{daf} для АУ_{ТУ} и АУ_{ТП} показывает следующее. Наибольшее влияние на формирование общей пористости АУ тепловой удар оказывает при активации бурого угля (увеличение V_i в 2.23 раза), существенно меньшее влияние (увеличение V_i в 1.23–1.38 раза) наблюдается для углей с $C^{daf} = 80\text{--}85\%$, а для высокометаморфизованных углей и антрацитов эффект выражен слабо. Зависимости объемов микропор и субнанопор от C^{daf} для образцов АУ_{ТП} экстремальны с максимумами для активированных углей Д и Г₁ (табл. 1) и описываются полиномами второй степени с $R^2 = 0.932$ (V_{mi}) и $R^2 = 0.884$ (V_{1nm}). Полученные с тепловым ударом образцы АУ_{ТУ} характеризуются увеличенными объемами микро- и субнанопор. Зависимости V_{mi} и V_{1nm} от C^{daf} также экстремальны и также описываются полиномами, но с более высокими коэффициен-

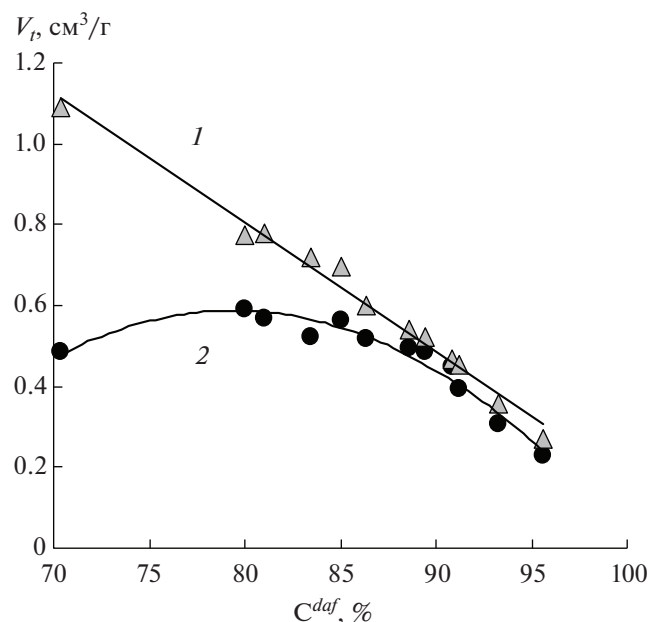


Рис. 3. Общий объем пор АУ, образованных в АТУ-процессе (1) и ТП-активации (2).

тами корреляции – $R^2 = 0.993$ (V_{mi}) и $R^2 = 0.990$ (V_{1nm}).

Наличие полиномиальных зависимостей позволяет предположить существование еще как минимум одного фактора, который влияет на характеристики пористой структуры АУ и также зависит от C^{daf} . Он может быть обусловлен стерической подвижностью фрагментов угольного кар-

каса, которая в существенной мере отвечает за интеркалирование молекул КОН на стадии импрегнирования.

Количественно оценить эффективность теплового удара в сравнении с ТП-активацией можно параметром $\Delta X = X_{\text{ТУ}} - X_{\text{ТП}}$, где $X - S, V_t, V_{mi}$ или V_{1nm} ; $X_{\text{ТУ}}$ и $X_{\text{ТП}}$ – характеристики образцов АУ_{ТУ} и АУ_{ТП} соответственно. Дополнительную информацию также несет относительное приращение $\Delta X/X_{\text{ТП}}$ (%), которое показывает относительное изменение характеристик АУ из конкретного образца угля как отклик на введение теплового удара вместо термопрограммируемого нагревания.

Приращение общего объема пор ΔV_t монотонно уменьшается с увеличением содержания углерода (рис. 4), т.е. с ростом СМ угля эффективность теплового удара в плане развития пористости АУ снижается, по крайней мере, в принятых условиях активации.

Приращение ΔS удельной поверхности АУ из бурого угля максимально ($\Delta S = 870 \text{ м}^2/\text{г}$) и в диапазоне каменных углей проявляет тенденцию уменьшаться с ростом C^{daf} (рис. 4); линейная аппроксимация для диапазона $C^{daf} = 70.0\text{--}91.2\%$ дает уравнение $\Delta S = 3094 - 32.57C^{daf}$ ($R^2 = 0.891$).

Антрацитовые АУ выпадают из этой зависимости и показывают сильно завышенные значения $\Delta S = 309 \text{ м}^2/\text{г}$ (АУ из антрацита А) и $\Delta S = 496 \text{ м}^2/\text{г}$ (АУ из антрацита А₅). Вероятнее всего, это является следствием того, что в АТУ-процессе антрациты образуют АУ с доминированием субнано-

Таблица 1. Объемы пор образцов АУ, полученных в условиях ТП-активации и АТУ-процессе (800°C, $R_{\text{КОН}} = 1.0 \text{ г/г}$)

Исходный уголь			Объем пор АУ, см ³ /г							
марка	$C^{daf}, \%$	$O^{daf}, \%$	V_t		V_{1nm}		V_{mi}		V_{me+ma}	
			ТП	АТУ	ТП	АТУ	ТП	АТУ	ТП	АТУ
БУ	70.4	17.8	0.487	1.088	0.321	0.541	0.367	0.694	0.120	0.394
Д	80.0	11.8	0.593	0.772	0.421	0.538	0.511	0.610	0.083	0.162
Г ₁	81.0	8.6	0.566	0.779	0.420	0.520	0.481	0.625	0.085	0.154
Г ₂	83.5	8.7	0.520	0.717	0.381	0.502	0.430	0.583	0.090	0.134
Ж	85.0	7.2	0.564	0.696	0.395	0.461	0.489	0.537	0.075	0.159
К ₁	86.4	6.6	0.519	0.600	0.389	0.451	0.457	0.524	0.062	0.076
К ₂	88.6	3.6	0.495	0.542	0.380	0.431	0.427	0.485	0.068	0.057
ОС ₁	89.4	3.0	0.484	0.524	0.357	0.385	0.416	0.449	0.068	0.075
ОС ₃	90.8	2.8	0.448	0.467	0.340	0.352	0.393	0.409	0.055	0.058
Т	91.2	1.5	0.393	0.454	0.312	0.360	0.355	0.407	0.038	0.047
А	93.3	1.3	0.307	0.355	0.176	0.281	0.251	0.325	0.056	0.030
А ₅	95.6	1.1	0.229	0.269	0.036	0.227	0.170	0.249	0.059	0.020

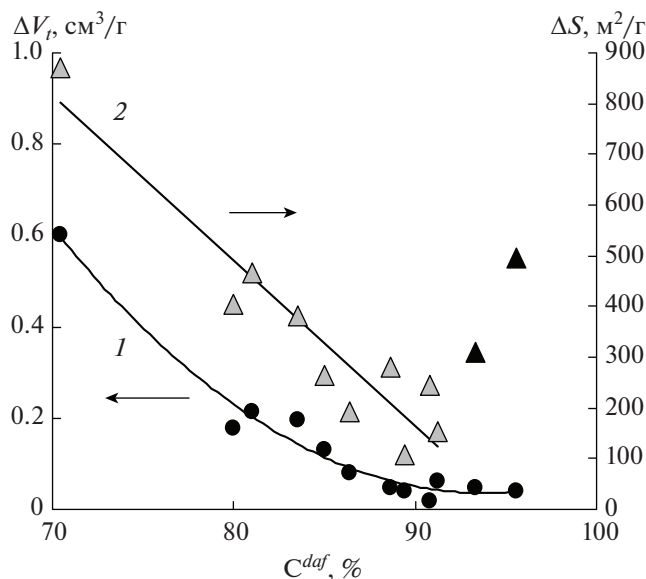


Рис. 4. Зависимости приращения объема пор ΔV_t (1) и удельной поверхности ΔS (2) АУ от содержания углерода исходного угля (черные треугольники – антрацитовые АУ).

пор, тогда как при ТП-активации этого не происходит. Например, у АУ_{ТУ} из антрацита А₅ доли объема и поверхности субнанопор составляют $(V_{1nm}/V_t) = 0.842$ и $(S_{1nm}/S) = 0.955$ [12], тогда как у АУ_{ТП} из А₅ эти доли равны $(V_{1nm}/V_t) = 0.157$ и $(S_{1nm}/S) = 0.239$.

Промотирование образования субнанопор (пор шириной ≤ 1 нм) представляет собой важный совместный эффект теплового удара и действия КОН. Такие поры могут находиться как между графеновыми слоями в кристаллитах АУ, так и непосредственно в графеновом слое как дефекты упаковки [18]. Они являются частью микропор и отвечают за уникальные свойства АУ, например аномальное возрастание электроемкости в суперконденсаторах с органическим электролитом $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ [19], могут выступать ловушками органических экотоксикантов, когда скорость диффузии молекулы адсорбата из субнанопоры очень мала.

Для наших образцов АУ зависимость приращения объема субнанопор ΔV_{1nm} от C^{daf} исходного угля представлена на рис. 5 и качественно повторяет зависимость ΔS от C^{daf} (рис. 4). В плане формирования субнанопористой системы АУ тепловой удар проявил максимальную эффективность при активации бурого угля: $\Delta V_{1nm} = 0.220$ см³/г, относительное приращение $(\Delta V_{1nm}/V_{1nm(ТП)}) = 68.6\%$. Близкая эффективность ($\Delta V_{1nm} = 0.191$ см³/г) установлена для АУ из антрацита А₅, но относительное приращение оказалось аномально высо-

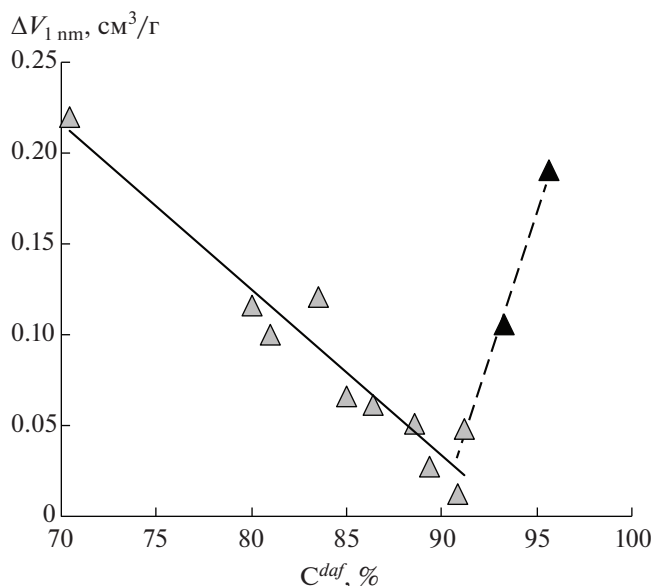


Рис. 5. Зависимость приращения объема субнанопор ΔV_{1nm} от содержания углерода исходного угля (черные треугольники – антрацитовые АУ).

ким ($\Delta V_{1nm}/V_{1nm(ТП)} = 529\%$ за счет низкого значения объема субнанопор ($V_{1nm} = 0.036$ см³/г) образца АУ_{ТП} из А₅. В интервале $C^{daf} = 70.4\text{--}91.2\%$ значения ΔV_{1nm} практически линейно снижаются в согласии с корреляционным уравнением $\Delta V_{1nm} = 0.8573 - 0.0092C^{daf}$ ($R^2 = 0.928$). У образцов АУ из углей с $C^{daf} \geq 91.2\%$ значения ΔV_{1nm} растут (пунктирная линия на рис. 5).

Наименее восприимчивым к тепловому удару при щелочной активации оказался уголь ОС₃ ($C^{daf} = 90.8\%$): приращение объемов пор АУ незначительно и составляет $\Delta V_t = 0.019$ см³/г (относительное приращение 4.2%), $\Delta V_{mi} = 0.0163$ см³/г (4.1%), $\Delta V_{1nm} = 0.0124$ см³/г (3.6%). Вероятной причиной этого может быть супрамолекулярная пространственная организация угля этой стадии метаморфизма, которая отвечает наиболее совершенной глобулярной структуре углей с $C^{daf} = 89\text{--}91\%$ [20].

Учитывая, что наиболее активными группами угля по отношению к щелочи являются кислородные функциональные группы, представлялось целесообразным установить зависимости параметров ΔS , ΔV_t , ΔV_{mi} и ΔV_{1nm} от содержания кислорода O^{daf} . С ростом значений O^{daf} приращение общего объема пор ΔV_t монотонно увеличивается (рис. 6, линия 1) и отвечает уравнению $\Delta V_t = 0.002(O^{daf})^2 - 0.0044O^{daf} + 0.044$ ($R^2 = 0.944$). Значения ΔV_t для АУ из антрацитов близки к минимальным и укладываются в общую зависимость. Параметр ΔS для АУ из бурого и каменных

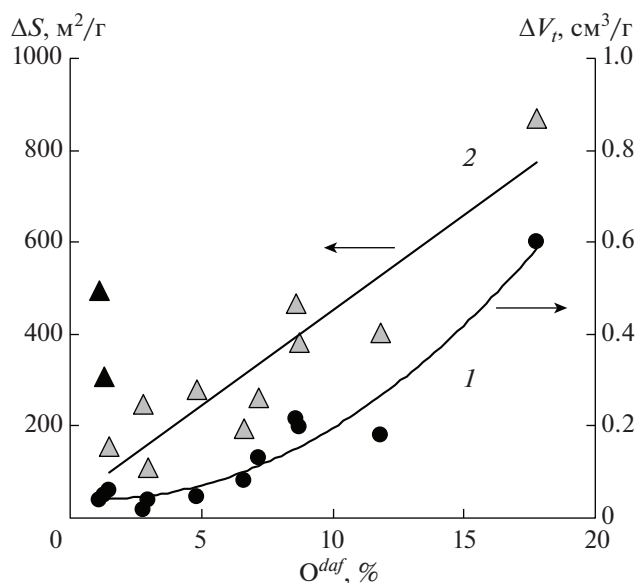


Рис. 6. Параметры ΔV_t (1) и ΔS (2) как функции содержания кислорода исходного угля (черные треугольники – антрацитовые АУ).

углей (кроме антрацитовых АУ) проявляет тенденцию увеличиваться с ростом O^{daf} : аппроксимация дает линейное уравнение $\Delta S = 41.39O^{daf} + 35.56$ ($R^2 = 0.849$). Антрацитовые АУ не укладываются в эту закономерность (как и в зависимость ΔS от C^{daf} на рис. 4), что связано с аномально высокими значениями ΔV_{1nm} (рис. 7), вызванными доминирующим образованием субнанопор при тепловом ударе. Для АУ из других углей зависимость ΔV_{1nm} от O^{daf} передается уравнением $\Delta V_{1nm} = 0.0118O^{daf} - 0.0036$ ($R^2 = 0.911$).

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что при щелочной активации бурых и каменных углей кислород угля отвечает за дополнительное образование субнанопор при тепловом ударе и влияет на свойства пористой структуры в целом. Именно по этой причине максимальная эффективность теплового удара установлена при активации бурого угля. При активации антрацитов (особенно образца А₅) наблюдается другая картина. Для АУ из А₅ приращение удельной поверхности значительное ($\Delta S = 496$ м²/г). Оно меньше, чем у буроугольных АУ ($\Delta S = 870$ м²/г), но больше, чем у АУ из низкотемпературного угля Г₁ ($\Delta S = 467$ м²/г). То есть введение теплового удара увеличивает поверхность АУ их А₅ в 2.54 раза, тогда как для всех остальных АУ – не более чем в 1.76 раза. Этот “антрацитовый эффект” обусловлен дополнительным развитием субнанопористой структуры. Можно предположить, что при щелочной активации антрацитов тепловой удар включает допол-

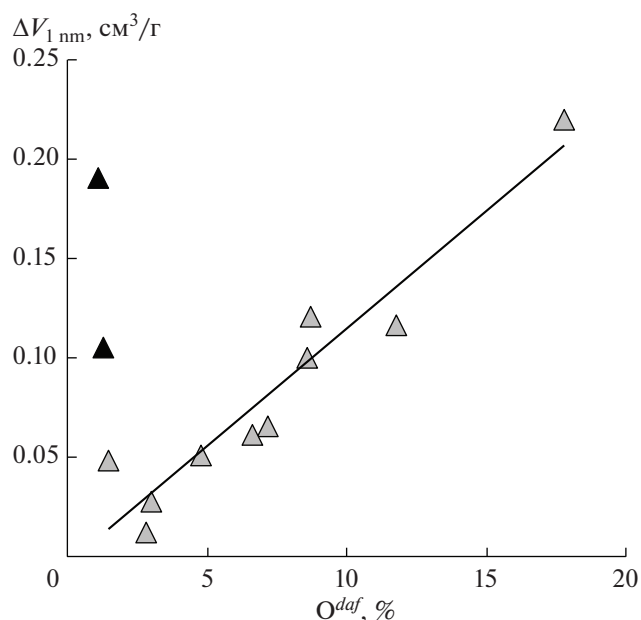


Рис. 7. Приращение объема субнанопор АУ как функция содержания кислорода исходного угля (черные треугольники – антрацитовые АУ).

нительный механизм формирования субнанопор, который не связан с кислородными группами угля. Он пока не идентифицирован и требует дополнительных исследований химических превращений антрацитов в АТУ-процессе.

ВЫВОДЫ

1. Введение теплового удара вместо программируемого нагревания (4 град/мин) при термолитизе угля с КОН (800°С) приводит к получению АУ с увеличенными удельной поверхностью (≤ 2.5 раза) и общим объемом пор (≤ 2.2 раза), но с меньшими выходами (в 1.07–1.30 раза).

2. Выраженная приращением удельной поверхности ΔS и общего объема пор ΔV_t эффективность теплового удара зависит от содержания углерода исходного угля (в интервале $C^{daf} = 70.4$ –95.6%), максимальна у буроугольных АУ ($\Delta S = 870$ м²/г, $\Delta V_t = 0.60$ см³/г) и в ряду АУ из каменных углей снижается до минимальной у углей с $C^{daf} = 90 \pm 1\%$ ($\Delta S = 109$ м²/г, $\Delta V_t = 0.019$ см³/г).

3. Активация антрацитов более чувствительна к тепловому удару и образует АУ с более развитой пористостью ($\Delta S \leq 496$ м²/г, $\Delta V_t \leq 0.048$ см³/г) за счет доминирующего образования субнанопор – пор с шириной ≤ 1 нм. Введение теплового удара увеличивает объем субнанопор антрацитовых АУ в 1.6–6.3 раза, буроугольных АУ – в 1.7 раза, остальных АУ – в 1.04–1.32 раза.

4. Кислород бурых и каменных углей отвечает за дополнительное образование субнанопор и с ростом O^{daf} эффективность теплового удара возрастает. При АТУ-активации антрацитов включается дополнительный механизм формирования субнанопористости, не связанный с кислородными группами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Raskel S. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 45. P. 23710. <https://doi.org/10.1039/C2JM34066F>
2. Hseu Z.-Y., Hsi H.-C., Syu J.-S., Wang L.-C. // Aerosol and Air Quality Research. 2013. V. 13. P. 1779. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.11.0301>
3. Gao P.-C., Tsai W.-Y., Daffos B., Taberna P.-L., Pérez C.R., Gogotsi Y., Simon P., Favier F. // Nano Energy. 2015. V. 12. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.017>
4. Yakaboylu G.A., Yumak T., Jiang C., Zondlo J.W., Wang J., Sabolsky E.M. // Energy Fuels 2019. V. 33. № 9. P. 9309. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01260>
5. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. // Sib-FU Journal. Chemistry. 2009. V. 2. № 1. P. 3. <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/1303>
6. Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H. // Applied Surface Science. 2016. V. 371. P. 331. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.082>
7. Heimböckel R., Kraas S., Hoffmann F., Fröba M. // Applied Surface Science. 2018. V. 427. Part A. P. 1055. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.095>
8. Jang E., Choi S.W., Lee K.B. // Fuel. 2019. V. 248. P. 85. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.051>
9. Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Xie W., Yu J.-L. // Fuel Process. Technology. 2015. V. 138. P. 734. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.017>
10. Chen T., Liu H., Bie R. // J. Anal. and Appl. Pyrolysis. 2020. V. 145. Article 104739 <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104739>
11. Саберова В.А., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. Изменение структуры бурого угля при щелочной активации с тепловым ударом // ХТТ. 2019. № 3. С. 9. <https://doi.org/10.1134/S0023117719030101>
12. Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Саберова В.А. ХТТ. 2020. № 2. С. 22. [Solid Fuel Chemistry. 2020. V. 54. № 2, P. 79. <https://doi.org/10.3103/S0361521920020068>] <https://doi.org/10.31857/S0023117720020061>
13. Kucherenko V.A., Shendrik T.G., Tamarkina Yu.V., Mysyk R.D. // Carbon. 2010. Vol. 48. № 15. P. 4556. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.07.027>
14. Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Раенко Г.Ф., Попов А.Ф. // Вопросы химии и химической технологии. 2017. № 4. С. 49–56.
15. Jagiello J., Olivier J.P. // Carbon. 2013. V. 55. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>
16. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. // ХТТ. 2014. № 4. С. 40. <https://doi.org/10.7868/S0023117714040112>
17. Tamarkina Yu.V., Tamko V.A., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86. № 12. P. 1825. <https://doi.org/10.1134/S1070427213120045>
18. Robertson A.W., Lee G.-D., He K., Gong C., Chen Q., Yoon E., Kirkland A.I., Warner J.H. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 12. P. 11599. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05700>
19. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. // Science. 2006. V. 313. № 5794. P. 1760. <https://doi.org/10.1126/science.1132195>
20. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная структура и свойства угля. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.