

НАНОПОРИСТАЯ СТРУКТУРА АДсорбЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИЕЙ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

Ю.В. Тамаркина*, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
Национальной академии наук Украины
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 83114, Украина*

Методом низкотемпературной адсорбции азота изучена пористая структура адсорбентов, полученных щелочной активацией ископаемых углей Донбасса разной степени метаморфизма. Установлено, что с ростом содержания углерода (C^{daf}) угля от 80.0 до 95.2 % выход адсорбентов растет от 53.9 до 83.5 %, величина удельной поверхности и объемы пор снижаются: $S_{ВЕТ}$ от 1560 до 306 m^2/g ; V_{Σ} от 0.71 до 0.15 cm^3/g ; V_{mi} от 0.51 до 0.11 cm^3/g ; объем субнанопор от 0.46 до 0.06 cm^3/g . На основании рассчитанных методом DFT распределений микропор по размерам показано, что максимально узким распределением пор обладают адсорбенты из углей средней степени метаморфизма ($C^{daf} = 86-90\%$). Наибольшая доля субнанопор (66–81 % $V_{\Sigma} = 0.46 cm^3/g$ при $S_{ВЕТ} = 1045 m^2/g$) характерна для адсорбентов из угля марки Т ($C^{daf} = 91.2\%$).

ВВЕДЕНИЕ

Термолиз углеродсодержащих твердых веществ – щелочная активация применима к исходным веществам разной природы [1]. Она очень развивает микропористую структуру активированных углей, что позволяет получать материалы с большой поверхностью. При теоретическом пределе $S_{ВЕТ} = 2630 m^2/g$ (удельная поверхность графитового монослоя-графена) [1, 2–4] сообщают о значительно больших величинах $S_{ВЕТ}$, например, 3000–3500 [2, 3] или 4500 m^2/g [4]. Даже для графена оксида графита, активированного гидроксидом калия, приводят величину $S_{ВЕТ} = 3100 m^2/g$ [5]. Наиболее вероятно, такие значения получаются как следствие объемного заполнения наиболее мелких пор, например субнанопор – пор диаметром менее 1 нм [6].

Развитая удельная поверхность углеродного материала, как правило, обеспечивает высокую адсорбционную активность по отношению к адсорбатам разной природы [7]. Такие материалы перспективны как адсорбенты в устройствах хранения водорода [8], метана [9] или природного газа [10], как материалы для двухслойных конденсаторов [11].

Щелочная активация использована для

получения адсорбентов с высокоразвитой поверхностью из биомассы [12], пеков [13], коксов [14], ископаемых углей [2, 3], пластмасс [15], нанотрубок [16], оксидов графита [5] и других материалов.

Значительный сырьевой ресурс представляют собой ископаемые угли разной степени метаморфизма (СМ) – от бурых углей до антрацитов. Активация бурых углей изучена в работах [17–19]. При весовом соотношении щелочь/уголь $R_{МОН} = 1 g/g$ получается адсорбент с $S_{ВЕТ} = 1000-1500 m^2/g$. При использовании теплового удара удается конвертировать бурый уголь в материал с $S_{ВЕТ} = 1700 m^2/g$ [20]. При активации каменных углей разной СМ получают адсорбенты с $S_{ВЕТ}$ более 1700 m^2/g , но при соотношениях $R_{МОН} \geq 2 g/g$. Антрациты тоже конвертируются в материалы с высокоразвитой поверхностью ($S_{ВЕТ} = 2000-3500 m^2/g$), но применяемые соотношения щелочь/уголь еще выше ($R_{МОН} = 3-7 g/g$) [21, 22]. Таким образом, щелочная активация углей разной СМ приводит к получению адсорбентов с существенно отличающимися характеристиками.

Цель работы – изучение пористой структуры адсорбентов, полученных щелочной активацией ископаемых углей Донбасса разной степени метаморфизма.

* контактный автор у tamarkina@rambler.ru

Щелочная активация этих углей изучена мало, и пока не установлено влияние их СМ на характеристики пористой структуры адсорбентов. Ранее при исследовании щелочной активации бурого угля [19, 20] показано, что при небольших соотношениях КОН/уголь ($R_{\text{КОН}} = 0.6\text{--}1.0$ г/г) образуются материалы с развитой пористой структурой. В данной работе мы приняли соотношение $R_{\text{КОН}} = 1$ г/г для активации углей всего ряда метаморфизма. Использование небольших количеств щелочного активатора также значимо и с технологической точки зрения, поскольку существенно снижает объемы щелочных растворов при выделении адсорбентов после активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы (дисперсность ≤ 0.25 мм) ископаемых углей Донецкого бассейна следующих марок: Д (длиннопламенный), Г (газовый), К (коксовый), ОС (отощено спекающийся), Т (тощий), А (антрацит). Угли охватывали диапазон содержания углерода $C^{\text{daf}} = 80.0\text{--}95.2$ %. Подробная характеристика углей приведена в работе [23]. Щелочную обработку выполняли смешиванием: высушенный уголь (10 г) в течение 5 мин вручную перетирали с 10 г КОН. Активацию проводили в продуваемом сухим аргоном (2 дм³/ч) реакторе из нержавеющей стали (диаметр 40 мм, высота рабочей зоны 150 мм) с сеткой в нижней части. Образец смеси уголь–КОН помещали в реактор, нагревали со скоростью 4 град/мин до 800 °С, выдерживали 1 ч и охлаждали в токе аргона до комнатной температуры. Далее адсорбент выделяли отмывкой от щелочи и сушкой, как описано в работе [19]. Выходы обозначены как Y (%).

Характеристики пористой структуры активированных углей (АУ) определяли на основании низкотемпературных (77 К) изотерм адсорбции-десорбции азота, зарегистрированных с помощью прибора Quantachrome Autosorb 6В после дегазации адсорбентов при 180 °С 20 ч. Удельную поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$ (м²/г) определяли по участку изотермы адсорбции, соответствующему относительному давлению азота $p/p_0 \leq 0.3$ [24]. Суммарный объем пор V_{Σ} (см³/г) определяли по количеству азота, адсорбированного при $p/p_0 \sim 1$. Распределение мезопор по размерам (зависимости $dV_{\text{ме}}/dD$ от диаметра пор D) и объем мезопор $V_{\text{ме}}$ (см³/г) оценены методом ВЛН [25] по изотерме

десорбции азота. Распределение микропор по размерам (зависимость $dV_{\text{ми}}/dD$ от диаметра пор D) рассчитано двумя методами теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT). Первый – NLDFT (Non Local DFT) [26] исходит из модели щелевидных пор с идеально плоскими графеновыми стенками, второй – QSDFT (Quenched Solid DFT) [27] учитывает структурную неоднородность поверхности щелевидных пор, то есть наличие структурных дефектов, возникающих при быстром охлаждении (закалке) твердого материала. Объем микропор (см³/г) определен методами Дубинина-Радушкевича ($V_{\text{ми}}(\text{DR})$) [28], QSDFT ($V_{\text{ми}}(\text{QS})$) и NLDFT ($V_{\text{ми}}(\text{NL})$). Объем субнанопоп $V_{\text{инм}}$ определен из интегральных кривых изменения объема пор, полученных методами NLDFT и GSDFT. Особое внимание субнанопопам уделено по той причине, что именно они отвечают за высокую адсорбционную емкость по водороду [29] и электрохимическую емкость в суперконденсаторах [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены результаты щелочной активации ископаемых углей, выполненной в идентичных условиях. С ростом СМ выход адсорбентов монотонно увеличивается с 53.9 % (уголь марки Д) до 83.5 % (антрацит) и описывается линейной зависимостью $Y = 1.93C^{\text{daf}} - 104$ ($r^2 = 0.96$). Удельная поверхность АУ в этом же ряду уменьшается неравномерно. Для адсорбентов из каменных углей (марки от Д до Т) величина $S_{\text{ВЕТ}}$ линейно снижается с 1560 м²/г до 1050 м²/г и для области $C^{\text{daf}} = 80.0\text{--}91.2$ % описывается корреляционным уравнением $S_{\text{ВЕТ}} = 5020 - 43.2C^{\text{daf}}$ ($r^2 = 0.95$). Антрацит заметно выпадает из этой зависимости. Если экстраполировать уравнение на область $C^{\text{daf}} > 91.2$ %, то удельная поверхность адсорбентов из антрацита должна составлять 907 м²/г, тогда как фактическая поверхность в 3 раза ниже ($S_{\text{ВЕТ}} = 306$ м²/г).

Видно, что при небольшом соотношении КОН/уголь ($R_{\text{КОН}} = 1.0$ г/г) исследуемый антрацит проявляет невысокую реакционную способность: за 1 ч активации степень обгара мала (16.5 %) и пористая структура адсорбента развивается плохо. Среди ископаемых углей антрациты наиболее инертные материалы и хорошо активируются при повышенных температурах и больших соотношениях КОН/уголь ($R_{\text{КОН}} \geq 3$ г/г) [2, 3, 21, 22]. Например, для кон-

версии антрацита Донбасса ($C^{daf} = 92.06\%$) в АУ с $S_{BET} = 1500 \text{ м}^2/\text{г}$ требуется активация при $R_{KOH} = 5 \text{ г/г}$; использование того же количества NaOH позволяет достичь $S_{BET} = 2500 \text{ м}^2/\text{г}$ [22]. Низкая реакционная способность антрацитов связана с особенностями их структурной органи-

зации и обусловлена наличием стадии нагревания (до 400°C) при повышенном давлении в горно-геологических условиях [31]. При формировании каменных углей такая стадия отсутствовала.

Таблица. Выход и характеристика пористости активированных углей из ископаемых углей разной степени метаморфизма

Параметр	Марка угля					
	Д	Г	К	ОС	Т	А
$C^{daf}, \%$	80.0	83.5	86.4	89.4	91.2	95.2
$O^{daf}, \%$	11.8	8.7	6.6	3.0	1.5	0.7
$Y, \%$	53.9	57.0	62.1	67.0	72.0	83.5
$S_{BET}, \text{м}^2/\text{г}$	1560	1370	1350	1170	1045	306
$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	0.71	0.65	0.60	0.53	0.46	0.15
$V_{me}, \text{см}^3/\text{г}$	0.08	0.12	0.06	0.05	0.04	0.01
$V_{mi}(DR), \text{см}^3/\text{г}$	0.59	0.51	0.52	0.46	0.39	0.11
$V_{mi}(NL), \text{см}^3/\text{г}$	0.57	0.50	0.48	0.41	0.39	0.11
$V_{mi}(QS), \text{см}^3/\text{г}$	0.59	0.52	0.51	0.44	0.40	0.14
$V_{1nm}(NL), \text{см}^3/\text{г}$	0.46	0.42	0.32	0.28	0.30	0.06
$V_{1nm}(QS), \text{см}^3/\text{г}$	0.52	0.46	0.43	0.39	0.37	0.08

Суммарный объем пор адсорбентов падает с увеличением СМ исходного угля, причем в ряду каменных углей от Д до Т снижается в 1.5 раза, а при переходе от угля Т к антрациту – в 3 раза. Судя по характеру изменений S_{BET} и V_{Σ} (таблица), активируемость каменных углей при небольшом соотношении $R_{KOH} = 1 \text{ г/г}$ снижается в ряду метаморфизма.

Мезопористая структура у всех адсорбентов развита плохо: объем мезопор варьируется в интервале $V_{me} = 0.01\text{--}0.12 \text{ см}^3/\text{г}$; доля мезопор в общем объеме пор составляет 6–19%. Максимальный объем мезопор $V_{me} = 0.12 \text{ см}^3/\text{г}$ наблюдается у адсорбента из угля Г и при переходе к АУ из антрацита снижается в 12 раз.

Распределение мезопор по размерам для интервала $D = 7\text{--}50 \text{ нм}$ единообразно; дифференциальный объем пор для всех образцов примерно постоянен и изменяется в интервале $(3\text{--}5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{нм}$. Основные отличия в распределении мезопор зафиксированы в области диаметров пор 3–7 нм (рис. 1). Наблюдается три типа распределений мезопор по размерам, которые представлены на рис. 1 кривыми 1–3. Тип 1 характерен для адсорбентов из углей марок Д, Г, К и ОС и имеет два максимума: при $\sim 3.8 \text{ нм}$ и слабо выраженный при $\sim 6.2 \text{ нм}$. Тип 2 обнаружен для адсорбента из тощего угля и представляет собой суперпозицию максимума

при $\sim 3.8 \text{ нм}$ и максимума при $\sim 4.5 \text{ нм}$, проявляющегося как плечо. Тип 3 характерен для антрацита и представляет собой монотонное снижение дифференциального объема пор.

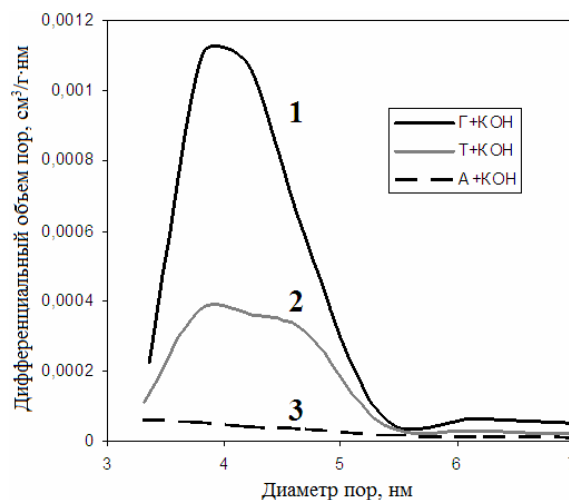


Рис. 1. Распределение мезопор по размерам (метод ВЖ)

Видно, что распределение мезопор по размерам для адсорбентов из всех углей (кроме антрацита) узкое и наиболее сильно отличается величиной максимума при 3.8 нм (рис. 2). При переходе от угля Д ($C^{daf} = 80.0\%$) к углю Г ($C^{daf} = 83.5\%$) дифференциальный объем мезопор dV_{me}/dD увеличивается, а затем линейно

снижается в соответствии с корреляционным уравнением $dV_{me}/dD = 0.0086 - 9 \cdot 10^{-5} C^{daf}$ ($r^2 = 0.98$).

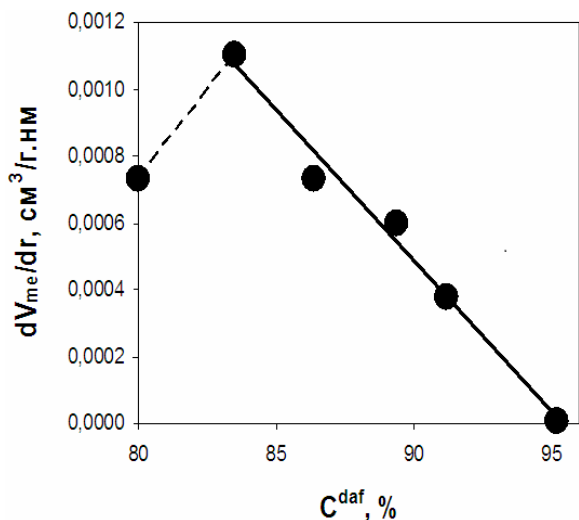


Рис. 2. Дифференциальный объем мезопор в максимуме при 3.8 нм как функция содержания углерода исходного угля

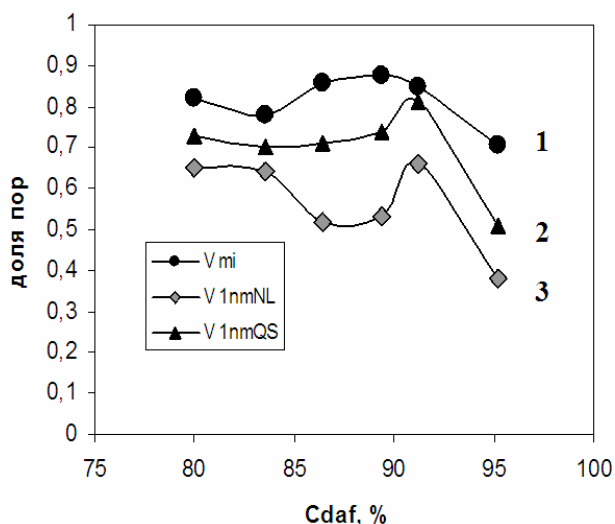


Рис. 3. Доля микропор (метод Дубинина-Радушкевича) (1) и доли субнанопор, рассчитанные методами QSDFT (2) и NLDFT (3)

Объемы микропор монотонно уменьшаются в ряду метаморфизма (таблица). Эта зависимость сохраняется для значений V_{mi} , полученных тремя методами: методом Дубинина-Радушкевича, NLDFT и QSDFT. Снижение объемов субнанопор, которые являются частью микропор, отклоняется от монотонности. Для адсорбента из угля марки Т обнаруживается локальный максимум величины V_{1nm} , рассчитанной методом NLDFT. Он сильнее проявляется на зависимостях доли субнанопор в общем объеме пор (V_{1nm}/V_{Σ}), представленных на рис. 3.

Для адсорбента из угля Т доля субнанопор максимальна и составляет 66 % (метод NLDFT) или 81 % (метод QSDFT). Именно субнанопоры являются доминирующими в пористой структуре адсорбента из тощего угля. Следует подчеркнуть, что в условиях щелочной активации при $R_{KOH} = 1$ г/г доля субнанопор достаточно велика у всех активатов, и даже в антрацитовом адсорбенте она составляет 38 % (NLDFT) или 51 % (QSDFT).

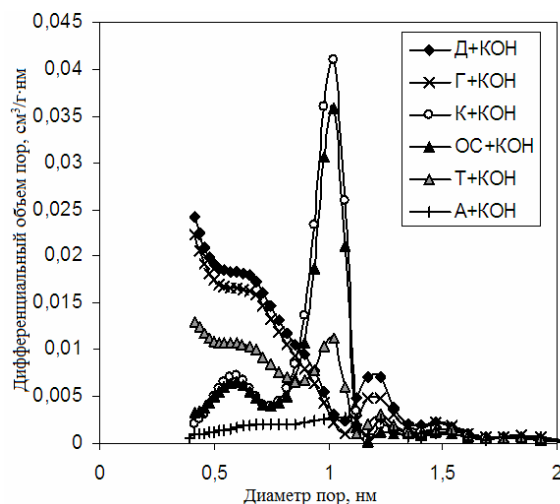


Рис. 4. Распределение микропор по размерам (метод NLDFT)

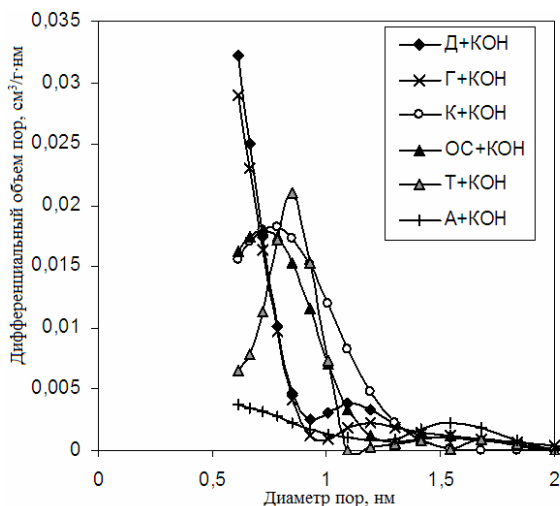


Рис. 5. Распределение микропор по размерам (метод QSDFT)

На рис. 4 и 5 приведены распределения микропор по размерам, полученные методами NLDFT и QSDFT. Адсорбент из антрацита показывает широкое и достаточно однородное распределение микропор по размерам, характеризующееся низкими величинами $dV_{mi}/dD \leq 0.004 \text{ cm}^3/\text{г}\cdot\text{нм}$. Для адсорбентов из низкометаморфизованных углей (марки Д и Г)

характерно снижение дифференциального объема dV_{mi}/dD с ростом диаметра $D \rightarrow 1$ нм и слабо выраженные максимумы при $D = 1.1-1.3$ нм. Активаты среднеметаморфизованных углей (марки К и ОС) обладают узким распределением микропор. На рассчитанных методом NLDFT кривых (рис. 4) наблюдаются максимумы при 0.6, 1.0 и 1.2 нм. При расчете распределения микропор методом QSDFT (рис. 5) максимумы расположены в области меньших диаметров пор ($D = 0.7-0.8$ нм). Таким образом, характер зависимостей dV_{mi}/dD , полученных методами NLDFT и QSDFT несколько отличается, но в целом они дают качественно похожие картины.

ВЫВОДЫ

Исследована нанопористая структура адсорбентов, полученных из ископаемых углей разной степени метаморфизма ($C^{daf} = 80.0-95.2\%$) в процессе щелочной активации ($800\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч) при малом соотношении KOH/уголь (1.0 г/г).

С ростом содержания углерода исходного угля от 80.0% до 95.2% выход адсорбентов растет от 53.9% до 83.5%, величина удельной поверхности и объемы пор снижаются: $S_{всег}$ от 1560 до 306 $\text{м}^2/\text{г}$; V_{Σ} от 0.71 до 0.15 $\text{см}^3/\text{г}$; V_{mi} от 0.51 до 0.11 $\text{см}^3/\text{г}$; объем субнанопор от 0.46 до 0.06 $\text{см}^3/\text{г}$.

Адсорбенты с максимальной долей субнанопор (66–81%) и развитой поверхностью ($S_{всег} = 1045\text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 0.46\text{ см}^3/\text{г}$) образует уголь марки Т ($C^{daf} = 91.2\%$).

Наиболее узкое распределение микропор по размерам (максимумы при диаметрах пор 0.7–1.0 нм) показывают адсорбенты из углей средней СМ ($C^{daf} = 86-90\%$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. – Amsterdam: Elsevier; 2006 – 542 p.
2. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y. et al. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank // Fuel. – 2002. – V. 81. – P. 1717–1722.
3. Lillo-Ródenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2007. – V. 80, N 1. – P. 166–174.
4. Evans M.J.B., Halliop E., MacDonald J.A.F. The production of chemically activated

- carbon // Carbon. – 1999. – V. 37, N 2. – P. 269–274.
5. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D. et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene // Science. – 2011. – V. 332, N 24. – P. 1537–1541.
6. Largeot C., Portet C., Chmiola J. et al. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – P. 2730–2731.
7. Bansal R.C., Goyal M. Activated Carbon Adsorption. – Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2005. – 478 p.
8. Jordá-Beneyto M., Suárez-García F., Lozano-Castelló D. et al. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures // Carbon. – 2007. – V. 45, N 2. – P. 293–303.
9. Menon V.C., Komarneni S. Porous adsorbents for vehicular natural gas storage // J. Porous Materials. – 1998. – V. 5. – P. 43–58.
10. Dai X.D., Liu X.M., Qian L. et al. Pilot preparation of activated carbon for natural gas storage // Energy Fuels. – 2008. – V. 22, N 5. – P. 3420–3423.
11. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications. – New York: Kluwer Academic, Plenum, 1999. – 698 p.
12. Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A. Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH // Microporous Mesoporous Materials. – 2007. – V. 101, N 3. – P. 419–431.
13. Krol M., Gryglewicz G., Machnikowski J. KOH activation of pitch-derived carbonaceous materials. Effect of carbonization degree // Fuel Processing Technol. – 2011. – V. 92, N 1. – P. 158–165.
14. Lu C., Xu S., Liu C. The role of K_2CO_3 during the chemical activation of petroleum coke with KOH // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2010. – V. 87, N 2. – P. 282–287.
15. Kartel M.T., Sych N.V., Tsyba M.M., Strelko V.V. Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethylene-terephthalate // Carbon. – 2006. – V. 44. – P. 1019–1022.
16. Raymundo-Pinero E., Azais P., Cazorla-Amorós D. et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon

- nanotubes with different structural organization // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – P. 786–795.
17. *Guy P.J., Perry G.J.* Victorian brown coal as a source of industrial carbons: a review // *Fuel*. – 1992. – V. 71, N 10. – P. 1083–1086.
 18. *Amarasekera G., Scarlett M.J., Mainwaring D.E.* Development of microporosity in carbons derived from alkali digested coal // *Carbon*. – 1998. – V. 36, N 7–8. – P. 1071–1078.
 19. *Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г., Хабарова Т.В., Тамаркина Ю.В.* Влияние температуры химической активации на формирование пористой структуры адсорбентов из бурого угля // *Журн. Сиб. фед. университета. Химия*. – 2009. – Т. 2(3). – С. 223–231.
 20. *Kucherenko V.A., Shendrik T.G., Tamarkina Yu.V., Mysyk R.D.* Nanoporosity development in the thermal-shock KOH activation of brown coal // *Carbon*. – 2010. – V. 48, N 15. – P. 4556–4558.
 21. *Nowicki P., Pietrzak R., Wachowska H.* Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons // *Fuel*. – 2008. – V. 87, N 10–11. – P. 2037–2040.
 22. *Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N.* Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites // *J. Sib. Fed. University*. – 2009. – V. 1, N 2. – P. 3–10.
 23. *Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г., Галушко Л.Я., Кучеренко В.А.* Термолиз ископаемых углей, модифицированных смесью $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$ // *Химия твердого топлива*. – 2002. – № 4. – P. 57–65.
 24. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – V. 60, N 2. – P. 309–319.
 25. *Barret E.P., Joyner L.C., Halenda P.P.* The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73, N 1. – P. 373–380.
 26. *Ravikovitch P.I., Vishnyakov A., Russo R., Neimark A.V.* Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N_2 , Ar, and CO_2 adsorption isotherms // *Langmuir*. – 2000. – V. 16, N 5. – P. 2311–2320.
 27. *Ravikovitch P.I., Neimark A.V.* Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials // *Langmuir*. – 2006. – V. 22. – P. 11171–11179.
 28. *Dubin M.M.* Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures // *Carbon*. – 1989. – V. 27, N 3. – P. 457–467.
 29. *Xia K., Gao Q., Wu C. et al.* Activation, characterization and hydrogen storage properties of the nanoporous carbon CMK-3 // *Carbon*. – 2007. – V. 45, N 10. – P. 1989–1996.
 30. *Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y. et al.* Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer // *Science*. – 2006. – V. 313, N 5794. – P. 1760–1763.
 31. *Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е.* Надмолекулярная структура и свойства углей. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.

Поступила 25.05.2012, принята 25.06.2012

Нанопорувата структура адсорбентів, отриманих лужною активацією викопного вугілля різного ступеня метаморфізму

Ю.В. Тамаркіна, В.О. Кучеренко, Т.Г. Шендрік

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка
Національної академії наук України
вул. Р. Люксембург, 70, Донецьк, 83114, Україна, y_tamarkina@rambler.ru*

Методом низькотемпературної адсорбції азоту досліджено порувату структуру адсорбентів, отриманих лужною активацією викопного вугілля Донбасу різного ступеня метаморфізму. Встановлено, що з ростом вмісту вуглецю (C^{daf}) вугілля від 80.0 до 95.2 % вихід адсорбентів росте від 53.9 до 83.5 %, величина питомої поверхні та об'єми пор знижуються: S_{BET} від 1560 до 306 м²/г; V_{Σ} від 0.71 до 0.15 см³/г; V_{mi} від 0.51 до 0.11 см³/г; об'єм субнанопор від 0.46 до 0.06 см³/г. На основі розрахованих методом DFT розподілів мікропор за розмірами показано, що максимально вузький розподіл пор мають адсорбенти з вугілля середнього ступеня метаморфізму ($C^{daf} = 86-90$ %). Найбільша доля субнанопор (66–81 % $V_{\Sigma} = 0.46$ см³/г при $S_{BET} = 1045$ м²/г) характерна для адсорбентів з вугілля марки Т ($C^{daf} = 91.2$ %).

Nanoporous structure of adsorbents obtained by alkali activation of different rank coals

Yu.V. Tamarkina, V.A. Kucherenko, T.G. Shendrik

*Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry
of National Academy of Sciences of Ukraine
70 R. Luxemburg Str., Donetsk, 83114, Ukraine, y_tamarkina@rambler.ru*

Porous structure of adsorbents obtained by alkali activation of Donbass different rank coals, was studied by low temperature adsorption of nitrogen. It was found the increase in carbon content (C^{daf}) from 80.0 to 95.2 % causes the increase of adsorbents yield (from 53.9 to 83.5 %), the decrease of S_{BET} (from 1560 to 306 м²/g); V_{Σ} (from 0.71 to 0.15 см³/g); V_{mi} (from 0.51 to 0.11 см³/g); volume of subnanopore (from 0.46 to 0.06 см³/g). By DFT methods, the most narrow micropore size distribution was shown to possess adsorbents from middle rank coals ($C^{daf} = 86-90$ %). The maximum subnanopore portion (66–81 % $V_{\Sigma} = 0.46$ см³/g at $S_{BET} = 1045$ м²/g) is inherent to adsorbents from high rank coal ($C^{daf} = 91.2$ %).