

**УДК 661. 183. 2****В.А. ТАМКО**, канд. хим. наук, с.н.с., старший научный сотрудник,**Т.Г. ШЕНДРИК**, докт. хим. наук, профессор, заведующий отделом

Институт физико-органической химии и углехимии (ИнФОУ) им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Н.Н. ЦЫБА, младший научный сотрудник

Институт сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ НАНУ), г. Киев

И.В. ЗОЛОТАРЕВ, канд. техн. наук, технический директор

Частное акционерное общество «Макеевкокс» (ЧАО «Макеевкокс»), г. Макеевка

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ МОДИФИКАЦИИ И СОСТАВА СЫРЬЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ БУРОУГОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

Исследовано влияние кислотной модификации бурого угля на процесс карбонизации его смеси со смолой коксохимических заводов. Установлено увеличение выхода, повышение прочности и снижение зольности карбонизатов. Выяснено, что при паровой активации карбонизатов из смеси модифицированного бурого угля и СКХЗ формируются пористые материалы с удельной поверхностью 500–700 м²/г, обладающие высокой сорбционной активностью по отношению к ряду загрязнителей, а также способностью к поглощению водорода.

Ключевые слова: бурый уголь, модифицирование кислотой, смола коксохимических заводов, карбонизация, активация, сорбенты, пористость.

Одним из перспективных сырьевых источников для получения пористых углеродных материалов – активных углей (АУ) – являются бурые угли (БУ) как в нативном состоянии (без подготовки) [1, 2], так и в виде активированных карбонизатов [2]. Чтобы удовлетворять требованиям потребителей, АУ должны обладать высокой удельной поверхностью, развитой системой микро- и мезопор, высокой адсорбционной способностью, достаточной механической прочностью и быть малозольными [2, 3]. Однако известно, что пористые углеродные материалы – сорбенты, получаемые переработкой исходных БУ, – не удовлетворяют всем предъявляемым к ним требованиям [3].

Перспективным методом изменения свойств конечных продуктов является химическое модифицирование – обработка сырья реагентами или введение реагентов-модификаторов в целевой продукт. Примерами успешно реализованных химических модификаций являются: окисление воздухом битуминозного угля перед его переработкой в адсорбенты [4–6], сернокислотная модификация отходов полиэтилентерефталата перед их конверсией в углеродные адсорбенты [7], кислотная или щелочная обработка БУ перед коксованием либо перед паровой активацией в адсорбенты повышенной прочности [8], азотно-кислотная модификация антрацитов с последующей их конверсией в высокопористые материалы [9] и ряд других способов.

Определенное влияние на выход и свойства не только карбонизатов, но и АУ на основе БУ и его смесей с углеродсодержащими отходами (УСО) при их термоллизе оказывает обработка углей неорганическими соединениями различных классов [9, 11, 12]. В работе [12] показано, что модификация БУ с помощью NH_3NO_3 приводит к увеличению выхода карбонизата при термоллизе его смесей с нефтеотходами. Авторами работ [13, 14] установлено, что пропиткой угля водным раствором гидроксида калия (KOH) с последующей сушкой, а затем термоллизом в инертной среде и отмывкой от щелочи можно получать нанопористые АУ, обладающие высокой удельной поверхностью (более 1000 м²/г) и сильно развитой нанопористостью (диаметр нанопор – до 10 нм).

В работах [8, 11] показана принципиальная возможность получать в результате обработки БУ раствором H_2SO_4 малозольные, прочные карбонизаты, на основе которых удается синтезировать АУ с удельной поверхностью более 500 м²/г и повышенной устойчивостью к истиранию, обладающие при этом высокой сорбционной способностью. Существенно влиять на выход и качество карбонизата из БУ можно также путем использования совместного термолиза БУ с жидкими УСО нефтехимического и коксохимического производств, хранилища которых постоянно пополняются [12, 15].

Цель данной работы – определить влияние серной кислоты и жидкого отхода – смолы коксохимического производства (КХЗ) – на свойства твердых продуктов со-карбонизации бурого угля и данного отхода, а также выяснить их влияние на развитие пористой структуры и изменение сорбционной способности активированных углей, полученных паровой активацией карбонизатов.

В работе использовали землистый бурый уголь Константиновского разреза Александрийского месторождения (фракция 0,5–3,0 мм) со следующими характеристиками, %: W^a – 12,0; A^d – 10,3; V^{daf} – 57,6; S^d – 2,9; C^{daf} – 70,4; H^{daf} – 6,0; $(S+N+O)^{daf}$ – 23,6.

В качестве жидких УСО использовали смолу КХЗ (СКХЗ), поскольку известно, что совместный термолиз такой смолы с модифицированным кислотой бурым углем (МБУ) приводит к существенному повышению (по сравнению с нефтеотходами) механической прочности карбонизата и увеличению его выхода [8]. Высокотемпературная СКХЗ имела следующие характеристики, %: фракции, выкипающие до 200 °С, – отсутствуют; 200–250 °С – 12,0; 250–300 °С – 14,0; более 300 °С – 76,0; элементный состав: С – 92,0; Н – 5,7; О+Н+С – 2,3; плотность – 1,15 г/см³. Для обработки (модифицирования) БУ использовали 3 %-й раствор серной кислоты в соотношении уголь : раствор = 1 : 2.

МБУ получали нагреванием смеси БУ с раствором кислоты до 101–102 °С и кипячением ее в течение 30 мин. Смесь угля со СКХЗ получали путем их перемешивания при 80–90 °С (в течение 30–60 мин) до получения однородной рассыпающейся массы, которую затем выдерживали при комнатной температуре 24 часа. Термолиз исследуемых смесей с получением карбонизата и побочных (жидких и газообразных) продуктов проводили на лабораторной установке со стационарным слоем в атмосфере собственных газов (без доступа воздуха). Подробное описание методик получения смесей и проведения термолиза, а также установки для проведения термолиза приведено в работах [10, 12].

Активацию образцов карбонизата водяным паром проводили в реакторе со стационарным слоем при 850–950 °С до обгара карбонизата 50–65 %. Процесс осуществляли в лабораторной установке, представляющей собой проточный герметически закрывающийся реактор емкостью 0,5 л, снабженный патронами разного объема с фланцами, которые можно менять в зависимости от количества (от 10 до 200 г) активируемого карбонизата. Реактор оснащен устройством для подвода паров воды, воздуха и отвода газов активации, а также карманом для размещения термпары.

Химический состав БУ и его изменения в процессе кислотной модификации угля изучали методом

ИК-спектроскопии. Для исследований использовали таблетки, приготовленные из смеси исследуемой пробы с бромидом калия. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Specord 751 R. Изменения структурной организации БУ в процессе кислотной модификации и термолиза фиксировали с помощью дифрактометра ДРОН УМ-1 с CuK_α -излучением (длина волны $\lambda = 0,154$ нм). Условия съемки: напряжение 40 кВ; ток – 20 мА; предел измерения – $1 \cdot 10^{-3}$; постоянная времени – 2.

Механическую прочность образцов на раздавливание определяли с помощью прибора МП-9С в соответствии с ТУ ИК 87-84.00.00 ТО. Абразивные свойства образцов (истираемость) изучали по методу, разработанному Я.Е. Гинзбургом [15]. Он основан на измерении потери массы (в мг) алюминиевой пластинкой в результате ее истирания порошком пробы диаметром менее 0,5 мм (т.е. потеря массы пластинки принимается за показатель абразивной прочности исследуемой пробы).

Характеристики пористой структуры карбонизатов и АУ определяли по изотермам адсорбции-десорбции азота (при температуре 77 К). Их регистрировали с помощью прибора Quantachrome Autosorb 6B.

Для расчета параметров пористой структуры исследуемых образцов были использованы многоточечный метод BET [16], предложенный Brunauer, Emmett, Teller, методы BJH (Barret, Joyner и Halenda) [17] и DR (Дубинина-Радужкевича) [18], основанный на оценке микропор, а также метод теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory) [19].

В табл. 1 приведены результаты влияния кислотной модификации БУ и его совместного термолиза с жидкими отходами коксохимического производства (СКХЗ) на выход и свойства образующихся карбонизатов.

Видно, что при термолизе МБУ выход карбонизата немного выше, чем из исходного БУ. В случае термолиза МБУ в смеси со смолой КХЗ (в соотношении 65 : 35) выход карбонизата на 10 % больше, чем из БУ, и на 5 % выше, чем из аналогичной смеси исходного БУ и СКХЗ. Кислотная обработка угля и со-термолиз его со смолой КХЗ существенно снижают зольность твердого продукта. В результате зольность карбонизата из смеси МБУ – СКХЗ в 4,4 раза меньше, чем из БУ, и в 2,6 раза меньше, чем из смеси БУ – СКХЗ. В то же время прочность карбонизата из смеси МБУ – СКХЗ примерно в шесть раз выше, чем карбонизата из БУ, и в 2,5 раза выше, чем карбонизата из смеси исходного БУ со СКХЗ.

Влияние кислотной модификации БУ на термолиз, свойства карбонизатов, протекание реакций со-карбонизации между углем и СКХЗ, а также на формирование прочной пористой системы обусловлено, по-видимому, несколькими факторами. При повышенной



Таблица 1 – Выход и свойства твердых продуктов термоллиза (800 °С, 30 мин)

Исследуемый образец	Состав смеси, %		Параметры						
	уголь	СКХЗ	Y, %	A ^d , %	σ_p , кг/см ²	$\sigma_{и}$, мг	S _{ВЕТ} , м ² /г	A _{мг} , мг/г	A _и , мг/г
Исходный БУ	100	–	–	10,3	–	–	7	–	–
МБУ	100	–	–	4,2	–	–	10	–	–
Карбонизаты:									
• из БУ	100	–	51	22	25	23	61	53	460
• МБУ	100	–	54	8,2	27	31	76	7	–
• БУ – СКХЗ	65	35	55	13,1	55	59	20	34	20
• МБУ – СКХЗ	80	20	56	6,2	–	120	10	58	60
• МБУ – СКХЗ	65	35	60	5,2	146	140	1	79	–
• МБУ – СКХЗ	50	50	63	4,1	–	145	1	–	–

Примечание: Y – выход карбонизата в пересчете на безводную пробу; σ_p – прочность на раздавливание; $\sigma_{и}$ – прочность на истирание; A_{мг} – сорбционная емкость по метиленовому голубому; A_и – по йоду

температуре (~ 100 °С) влияние кислоты заключается в ее реагировании с минеральными компонентами угля, при котором, как правило, образуются сульфаты различных металлов. Водорастворимые сульфаты удаляются из угля, создавая при этом предпосылки для образования новых пор. Между органической массой угля и кислотой могут протекать реакции окисления и сульфирования, приводящие к образованию в угле дополнительного количества кислород- и серосодержащих фрагментов, активных в процессе термоллиза.

Действительно, в инфракрасных спектрах модифицированного БУ присутствуют значительно более интенсивные, чем в спектрах исходного угля, пики поглощения в области волновых чисел 1700–1600 см⁻¹ (- COOH и COO⁻ группы), 1200–1100 см⁻¹ (эфирные и фенольные), 1060–1040 см⁻¹ (- S = O-) и слабые широкие пики в области 2600–2550 см⁻¹, обусловленные колебаниями - S-H-функциональных групп [18] (рис. 1). Эти вновь образованные функциональные группы способствуют реакциям перекрестной поликонденсации, приводящим к созданию более прочного углеродного каркаса, что подтверждают и результаты рентгеноструктурного анализа. В процессе модифицирования и термоллиза смесей меняется надмолекулярная организация изучаемых объектов.

В табл. 2 приведены основные рентгеноструктурные параметры угля и карбонизатов, полученных из исследуемых проб при нагревании их до 800 °С и изотермической выдержке в течение 30 мин.

Видно, что уже в процессе модифицирования угля кислотой происходят изменения в его надмолекулярной структуре, а именно: уменьшается межслоевое расстояние (d_{002}) в пакетах структурной единицы органической массы угля (ОМУ), несколько увеличивается диаметр (L_a) полисопряженных систем при неизменной толщине пакетов. Более значительные изменения в структурной организации образцов происходят в процессе нагревания исследуемых проб углей до 800 °С, на что указыва-

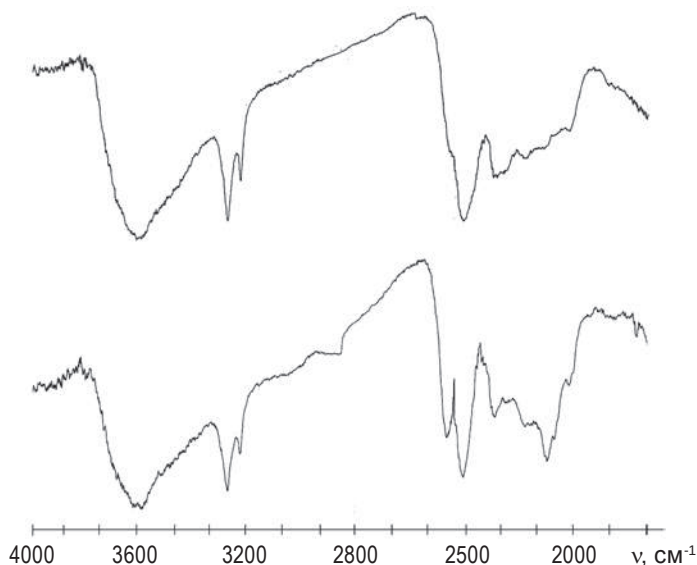


Рисунок 1 – ИК-спектры исходного и модифицированного бурого угля:

1 – ИК-спектр бурого угля; 2 – ИК-спектр БУ, обработанного серной кислотой

ют существенное уменьшение межслоевого расстояния d_{002} – от 0,477 (0,466) до 0,396 (0,379), увеличение толщины и диаметра пакета, а также количества слоев (n) в пакете, характерном для твердых остатков (карбонизатов) термоллиза.

Таблица 2 – Рентгеноструктурные параметры исследуемых образцов

Исследуемый образец	Рентгеноструктурные параметры			
	d_{002} , нм	L_a , нм	L_c , нм	n
Исходный БУ	0,477	3,6	1,6	4,3
Модифицированный МБУ	0,466	3,9	1,5	4,2
Карбонизаты:				
• из БУ	0,390	4,0	1,9	5,0
• МБУ	0,379	4,4	2,0	5,8
• смеси БУ – СКХЗ	0,366	4,4	2,1	6,8
• смеси МБУ – СКХЗ	0,361	6,4	2,4	7,6

Данные табл. 2 свидетельствуют также, что при термоллизе смесей БУ – СКХЗ и МБУ – СКХЗ образуются карбонизаты с более упорядоченной надмолекулярной организацией, что обусловлено присутствием жидкого компонента в исходной смеси.

Таким образом, в результате кислотной обработки БУ происходят изменения как в минеральной, так и в органической части угля, а также в его надмолекулярной организации. Смешение МБУ со СКХЗ способствует формированию при их со-термоллизе такой структуры карбонизата, которая обуславливает более высокие прочностные характеристики, чем у карбонизатов из БУ и смеси БУ – СКХЗ. Не исключено, что именно кислотная модификация способствует проникновению в структуру угля (через освобожденные макро- и мезопоры) химических соединений, входящих в состав СКХЗ. Термоллиз смеси МБУ – СКХЗ при нагревании до 800 °С приводит к протеканию более широкого спектра реакций деструкции и синтеза. Между образующимися вследствие деструкции свободными радикалами и угольным каркасом активно протекают реакции со-полимеризации, в результате чего образуются более плотные и объемные пакеты полиареновых слоев, которые, по-видимому, определяют не только увеличение выхода карбонизата, но и повышение его прочности.

Кислотная модификация БУ и смешение его со СКХЗ позволяют также существенно влиять на изменение пористой системы угля и карбонизата. Характеристики пористой структуры угля и МБУ, свидетельствующие об изменениях, которые происходят в процессе его химической модификации и совместного термоллиза со СКХЗ, приведены в табл. 3. Из нее видно, что исходный и модифицированный БУ обладают довольно небольшой удельной поверхностью – примерно 7 и 10 м²/г

соответственно. Она определяется в основном площадью микро- и мезопор, которая в результате кислотной обработки БУ увеличивается в 1,6–1,8 раза, в то время как площадь макропор остается практически неизменной (такой же малой, как до обработки). Средний радиус пор у МБУ несколько меньше, чем у БУ.

Карбонизаты из БУ и МБУ обладают более развитой поверхностью, чем исходные угли, в отличие от карбонизатов из смеси уголь – СКХЗ, у которых поверхность и объем пор очень малы, а значит, уровень прочности высокий (табл. 1). Величина удельной поверхности изученных карбонизатов связана с величиной их прочности на истирание экспоненциальной зависимостью $S_{\text{БЕТ}} = 170e^{-0,033\sigma}$ при $r^2 = 0,901$.

Сочетание описанных процедур позволяет целенаправленно управлять процессом активации сырья и получать активные угли, обладающие нужными потребительскими свойствами, даже из землистых БУ.

С целью развития пористости полученных карбонизатов проводили активацию исследуемых образцов водяным паром. Предполагалось, что из прочных карбонизатов удастся получить высокопористые, но прочные адсорбенты.

На рис. 2 приведена зависимость удельной поверхности АУ от степени обгара карбонизата. Она показывает, что для получения АУ с максимальной удельной поверхностью, т.е. развитой системой микро- и мезопор, необходимо доводить обгар карбонизата до глубины не более 60 %.

Характеристики активированных углей, полученных паровой активацией карбонизатов в диапазоне температур 800–950 °С, приведены в табл. 4 и 5.

Текстульные параметры пористой структуры образцов АУ определяли из адсорбционной ветви изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К.

Таблица 3 – Текстульные характеристики исходного и модифицированного БУ, а также карбонизатов, полученных на их основе

Исследуемые параметры	Единица измерения	Исследуемые образцы				
		БУ	МБУ	карбонизат из БУ	карбонизат из МБУ	карбонизат из смеси МБУ – СКХЗ (1:1)
$\Sigma S_{\text{БЕТ}}$	м ² /г	7,4	9,9	60,5	75,7	~ 1,0
$\Sigma S_{\text{БЖН}}$	м ² /г	12,3	19,1	30,7	36,7	3,3
S_{mi}	м ² /г	2,2	4,0	10,7	14,8	1,1
	%	17,9	21,0	34,9	40,3	35,0
S_{me}	м ² /г	8,7	13,7	19,5	21,9	2,1
	%	71,0	71,7	63,5	59,5	64,4
S_{ma}	м ² /г	1,4	1,4	0,5	~ 0,1	~ 0
	%	11,1	7,3	1,6	0,2	0,6
R_{cp}	Å	193,7	158,0	25,5	20,5	72,9

Примечание: S_{mi} , S_{me} , S_{ma} – величины удельной поверхности микропор, мезопор и макропор соответственно; R_{cp} – средний радиус пор; $\Sigma S_{\text{БЕТ}}$, $\Sigma S_{\text{БЖН}}$ – суммарная удельная поверхность пор, рассчитанная методами BET и BJH соответственно.

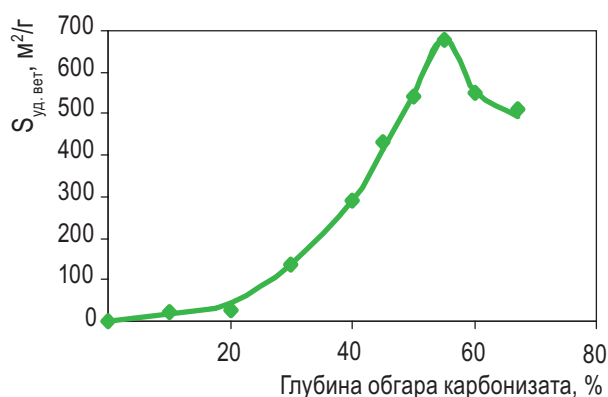


Рисунок 2 – Зависимость удельной поверхности АУ от глубины обгара карбонизата (на примере смеси МБУ – СКХЗ)

Данные табл. 4 показывают, что из землистых БУ можно получать АУ, обладающие удельной поверхностью 500–700 м²/г, путем использования кислотной модификации БУ с последующей их совместной карбонизацией со СКХЗ и активацией карбонизатов парами воды. При конверсии МБУ совместно с жидкими отходами КХЗ получаются не менее прочные сорбенты, чем из каменных углей, которые можно эффективно использовать в процессах очистки различных систем от вредных примесей. Выход таких АУ может составлять 20–27 % от исходных проб в пересчете на безводное состояние.

Структура всех исследуемых образцов АУ представлена в основном микро- и мезопористостью (доля макропор не превышает 0,3 % от общего объема пор) (табл. 4).

В случае АУ из исходного БУ преобладает мезопористость (размер пор диаметром 20–500 Å). Удельная поверхность мезопор такого образца, определенная по методу ВЈН, составляет 531 м²/г, а их объем – 0,32 см³/г (около 60 % от общего объема всех пор в образце).

Удельная поверхность и объем мезопор в образце АУ из МБУ меньше, чем в АУ из БУ, а соотношение микро- и мезопор составляет примерно 1 : 1, т.е. активные угли из МБУ обладают более развитой микропористостью, чем сорбент из исходного угля. Удельная поверхность микропор в этих образцах достигает соответственно 455 и 362 м²/г.

Наибольшей микропористостью обладают АУ из смеси МБУ – СКХЗ. Удельная поверхность микропор таких АУ составляет 628 м²/г, или 63 % от удельной поверхности всех пор образца. Объем микропор данного образца составляет 0,23 см³/г, или 41 % от общего объема всех пор.

Можно утверждать, что и кислотная модификация, и жидкий компонент смеси способствуют развитию микропористости, причем соотношение S_{mi}/S_{me} возрастает в ряду адсорбентов в такой последовательности: 0,68 у АУ, полученных из БУ, 1,10 – из МБУ, 1,47 – из БУ + СКХЗ, 1,72 – из МБУ + СКХЗ.

В табл. 5 представлены характеристики изученных АУ, играющих роль сорбентов различных по природе экотоксикантов. Выход, зольность и прочность АУ из разных карбонизатов зависят как от использования модификации, так и от состава смесей. Величины удельной

Таблица 4 – Текстуальные параметры АУ, полученных из исследуемых проб

Исследуемые параметры	Единица измерения	Исследуемые образцы сорбентов			
		из БУ	из МБУ	из БУ – СКХЗ	из МБУ – СКХЗ
S_{BET}	м²/г	511	552	509	683
S_{BJH}	м²/г	896	864	771	995
S_{mi}	м²/г	362	455	458	628
	%	40,4	52,6	59,4	63,1
S_{me}	м²/г	531	408	312	365
	%	59,3	47,3	40,5	36,7
S_{ma}	м²/г	~3	~1	~1	~2
	%	0,3	0,1	0,1	0,2
ΣV	см³/г	0,51	0,43	0,50	0,58
ΣV_{BJH}	см³/г	0,55	0,40	0,46	0,56
V_{mi}	см³/г	0,16	0,18	0,15	0,23
	%	30,1	45,8	32,3	41,4
V_{me}	см³/г	0,32	0,20	0,28	0,24
	%	58,3	51,0	61,5	42,7
V_{ma}	см³/г	0,06	0,01	0,03	0,09
	%	11,6	3,2	6,2	15,9
R_{cp}	Å	20,0	15,6	19,7	16,8

Примечание. ΣV – общий объем пор АУ; ΣV_{BJH} – суммарный объем пор, рассчитанный по методу ВЈН; V_{mi} , V_{me} , V_{ma} – объемы микропор, мезопор и макропор соответственно.

Таблица 5 – Выход и свойства адсорбентов, полученных при паровой активации карбонизатов из исследуемых проб

Исследуемые параметры	Единица	Исследуемые образцы сорбентов			
		из БУ	из МБУ	из смеси БУ – СКХЗ	из смеси МБУ – СКХЗ
Φ	%	57	51	50	55
Y	%	23	27	27	23
A^d	%	51	16	26	11
σ_p	кг/см ²	-	27	53	84
$\sigma_{\text{и}}$	мг	17	25	55	76
$S_{\text{ВЕТ}}$	м ² /г	510	552	510	683
$A_{\text{мг}}$	мг/г	115	172	140	350
$A_{\text{и}}$	мг/г	670	613	597	780
$A_{\text{ф}}$	%	91	98	91	100

Примечание: Φ – степень обгара карбонизата; Y – выход адсорбента в пересчете на безводное состояние пробы; σ_p – прочность на раздавливание; $\sigma_{\text{и}}$ – прочность на истирание; $A_{\text{мг}}$, $A_{\text{и}}$, $A_{\text{ф}}$ – сорбционная емкость по метиленовому голубому, йоду и фенолу соответственно.

поверхности всех АУ превышают 500 м²/г. Этот параметр максимален у образца, полученного активацией карбонизата из смеси МБУ – СКХЗ. Активные угли, произведенные из этой смеси, обладают и самой высокой сорбционной способностью по отношению к метиленовому голубому (300–350 мг/г) и йоду (700–800 мг/г).

По данным атомно-абсорбционного анализа дополнительно установлено, что АУ из смеси МБУ – СКХЗ поглощают ионы цинка (Zn^{+2}) из раствора концентрации 0,01 М (или 0,01 моль/л) на уровне 36 мг/г, что составляет 57 % от исходного количества.

Благодаря развитой микропористости поглощение водорода при температуре 77 К и давлении 0,35 МПа для АУ, полученного из смеси МБУ – СКХЗ, составило 200 см³/г сорбента (по данным В.Г. Колобродова, г. Харьков). Этот результат интересен в плане разработки новых материалов для хранения водорода.

ВЫВОДЫ

1. Кислотная модификация БУ и его термолиз совместно со смолой КХЗ приводят к увеличению выхода карбонизата (в 1,2 раза), снижению его зольности (в 4,4 раза) и значительному (в шесть раз) увеличению прочности по сравнению с карбонизатом из исходного угля.

2. Установлено, что в процессе паровой активации карбонизатов из смеси МБУ и СКХЗ образуются прочные малозольные активные угли с удельной поверхностью 500–700 м²/г и объемом пор 0,5–0,6 см³/г, проявляющие высокую адсорбционную емкость по водороду (сорбция до 200 см³/г при 0,35 МПа и 77 К).

3. Выяснено, что пористая структура полученных активированных углей характеризуется бимодальным (микро- и мезо-) распределением пор с преобладанием микропористости. Удельная поверхность микропор

составляет от 40 до 63 % от общей поверхности, а объем микропор – от 30 до 46 % от общего объема пор.

4. Показано, что среди испытанных адсорбатов различной природы максимально высокой прочностью и наибольшей адсорбционной активностью обладают АУ на основе модифицированного бурого угля и смолы КХЗ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Тарковская И. А.** Сто профессий угля / И. А. Тарковская. – К. : Наукова думка, 1990. – 200 с.
2. **Bansal P. Ch.** Active Carbon / P. Ch. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli. – Marcell Dekker N.Y. : Elsevier. Co, 1988. – 482 p.
3. **Кинле Х.** Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л. : Химия, 1984. – 216 с.
4. **Walker P. L.** Coal derived carbons / P. L. Walker // Carbon. – 1986. – Vol. 24, № 4. – P. 379–386.
5. Development of macroporosity in activated carbons by effect of coal preoxidation and burn-off / José J. Pis, José B. Parra, Gema de la Puente, Fernando Rubiera, Jesús A. Pajares // Fuel. – 1998. – Vol. 77, № 6. – P. 625–630.
6. Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons / J. B. Parra, J. J. Pis, J. C. De Sousa, Jesús A. Pajares, R. C. Bansal // Carbon. – 1996. – Vol. 34, № 6. – P. 783–787.
7. Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethyleneterephthalate / M. T. Kartel, N. V. Sych, M. M. Tsyba, V. V. Strelko // Carbon. – 2006. – Vol. 44, № 5. – P. 1019–1022.
8. **Пат. 43947 Україна, МПК8 С 10 В 53/00, С 10 L 9/00.** Спосіб отримання зернистого сорбенту з бурого вугілля / В. О. Тамко, Т. Г. Шендрік, А. Ф. Попов, М. М. Циба (UA) ; заявник Ін-т фіз.-орг. хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України (UA). – № 200903262 ; заявл. 06.04.2009 ; опубл. 10.09.09, Бюл. № 17. – 12 с.



6. Intercalation as an approach to the activated carbon preparation from Ukrainian anthracites / S. B. Lyubchik, L. Ya. Galushko, A. M. Rego, Yu. V. Tamarkina, O. L. Galushko, I. M. Fonseca // J. Phys. Chem. Solids. – 2004. – Vol. 65, № 2–3. – P. 127–132.
7. **Тамко В. А.** Влияние кислотной модификации на выход и состав жидких продуктов термохимической конверсии бурого угля и его смесей с углеродсодержащими отходами / В. А. Тамко, Т. Г. Шендрик, Т. М. Пехтерева // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 1. – С. 120–126.
8. Использование отходов нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств / А. М. Яценко, З. В. Прокопик, Ю. Н. Губенко, А. А. Воробьев // Экологія і ресурсозбереження. – 2000. – № 3. – С. 47–51.
9. Влияние кислотной модификации бурого угля на его совместный термолиз с жидкими углеродсодержащими отходами / В. А. Тамко, Т. Г. Шендрик, И. И. Швеиц // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 4. – С. 101–106.
10. Совместная переработка бурого угля и нефтеотходов в адсорбенты. Окислительное промотирование / В. В. Симонова, Т. Г. Шендрик, В. А. Кучеренко и др. // Екологічна безпека: Проблеми та шляхи вирішення. – Харків: Райдер, 2007. – Т. 2. – С. 66–70.
11. Свойства твердых продуктов термолиза бурого угля, импрегнированного щелочью / Ю. В. Тамаркина, Л. А. Бован, В. А. Кучеренко // Химия твердого топлива. – 2008. – № 4. – С. 14–20.
12. Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термолизом бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов / Ю. В. Тамаркина, Л. А. Маслова, Т. В. Хабарова, В. А. Кучеренко // Журнал прикладной химии. – 2008. – Вып. 7. – С. 1088–1091.
13. **Гинзбург Я. Е.** Исследование твердого материала кокса / Я. Е. Гинзбург // Metallurgia. – 1952. – № 5. – С. 123–134.
14. **Brunauer S.** Adsorption of gases in multi molecular layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – Vol. 60, № 2. – P. 309–319.
15. **Berret E. P.** The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Berret, L. C. Joyner, P. P. Halenda // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73, № 1. – P. 373–380.
16. **Дубинин М. М.** К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей / М. М. Дубинин, Л. В. Радужкевич // Доклады АН СССР. – 1947. – Т. 55. – № 4. – С. 331–334.
17. **Evans R.** Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores / R. Evans, U.M.B. Marconi, P. I. Tarazona // Chem. Soc. Faraday Trans. 11. – 1986. – Vol. 82. – P. 1763–1787.
18. **Орлов Д. С.** ИК-спектры почв и почвенных компонентов / Д. С. Орлов, Н. Н. Осипова. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 52 с.

Поступила в редакцию 10.10.2014

Показано вплив кислотного модифікування [М] бурого вугілля [БВ] на процес карбонізації його сумішей зі смолою коксохімічних заводів [СКХЗ]. Встановлено підвищення виходу, міцності і зниження зольності карбонізаторів. При активації водяною парою карбонізаторів з суміші МБВ і СКХЗ формуються пористі матеріали з $S_{\text{БЕТ}}$ до 700 м²/г. Вони характеризуються високою адсорбційною здатністю по відношенню до низки забруднювачів, а також до поглинання водню (при 0,35 МПа сорбція – до 200 см³/г).

Influence of acid modification [M] of brown coal (BC) on carbonization process of its mix with coke chemical tar (CCT) was investigated. It is established increase in output and mechanical strength of carbonizates as well as decrease of ash content in it. In case of water steam activation of MBC+CCT carbonizates porous materials are formed with specific surface S_{BET} to 700 m²/g and have high sorption ability toward some pollutants as well as hydrogen adsorption (at 0,35 MPa sorption to 200 sm³/g).