

СВОЙСТВА АДСОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИЕЙ
ДЛИННОПЛАМЕННОГО УГЛЯ СО ВТОРИЧНЫМИ ПРОДУКТАМИ КОКСОВАНИЯ© В.А. Кучеренко¹, Ю.В. Тамаркина², Р.Д. Мысык³*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, 02160, г. Киев, ул. Харьковское шоссе, 50, Украина*¹*Кучеренко Владимир Александрович, докт. хим. наук, ст. науч. сотр., ведущий научный сотрудник отдела химии угля, e-mail: v.o.kucherenko@nas.gov.ua*²*Тамаркина Юлия Владимировна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., старший научный сотрудник отдела химии угля, e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua*³*Мысык Роман Дмитриевич, канд. хим. наук, старший научный сотрудник отдела химии угля, e-mail: rmysyk@gmail.com*

Изучены активированные угли (АУ), полученные щелочной активацией (KOH, 800 °С) карбонизатов (500 °С) смесей длиннопламенного угля (Д) с фусами (Ф), кислой смолкой (КС), полимерами (П) бензольного отделения, кубовым остатком (КО) и каменноугольной смолой (С). Критерием эффективности формирования смесей выбрано сопротивление вдавливанию (СВ), которое максимально при содержании угля ~85%. При термолизе (500°С) смеси образуют карбонизаты, выход которых линейно снижается с ростом СВ. Введение побочного продукта промотирует развитие микропористой системы (пор диаметром ≤ 2нм), причем эффект усиливается с усилением взаимодействия угля и компонентов добавки в исходных смесях, то есть с ростом СВ. Полученные из карбонизатов АУ являются нанопористыми материалами со структурой, сбалансированной по размерам пор, что важно для транспорта молекул и ионов адсорбатов к поверхности углеродного материала в пределах его пористой системы.

Ключевые слова: уголь, вторичные продукты коксохимического производства, щелочная активация, адсорбенты, развитие микропористой системы.

Введение
Ископаемые угли являются часто используемым сырьевым ресурсом для получения активированных углей (АУ) – адсорбентов различного функционального назначения [1]. Это АУ для очистки воды от экотоксикантов, например хлорфенолов или ионов тяжелых металлов [2], хранения природного газа или водорода [4] в устройствах водородной энергетики, а также АУ – электродные материалы для суперконденсаторов – ионисторов [5].

Одной из актуальных задач является снижение стоимости АУ, что достигается использованием наиболее дешевых видов сырья, в частности низкометаморфизованных углей [6] или углеродсодержащих отходов, например, отработанных автомобильных шин [7], смыточных нефтяных отходов [8], отходов переработки биомассы [9]. Многие виды отходов (особенно жидкие) сами по себе не удается конвертировать в АУ по причине их термоллабильности и высокой летучести продуктов их термодеструкции, вследствие чего основное количество (иногда более 90 %) органического вещества отхода улетучивается задолго до достижения температур активации (≥ 700 °С) и не участвует в образовании АУ. Выход из этой ситуации видится в совместной термохимической переработке угля и отхода в условиях, обеспечивающих химическую сшивку компонентов отхода с макромолекулярным каркасом угля за счет термоинициируемой конденсации и полимеризации. Основная цель такого процесса – получить обуглерожженный твердый продукт – карбонизат для последующей активации [10].

Данная работа посвящена исследованию пористой структуры АУ, полученных из смесей угля с полупродуктами и вторичными продуктами коксохимического производства (КХП).

Принята принципиальная схема совместной переработки, использованная ранее для смесей бурого угля с нефтяными отходами [11]. Она включает три основных стадии: 1) совмещение угля и добавки, 2) термоллиз смесей с получением карбонизата, 3) конверсию карбонизата в АУ (активация). В настоящей работе выбрана щелочная активация, поскольку именно она позволяет получать АУ с высокой удельной поверхностью и развитой пористой структурой [12].

Экспериментальная часть

Для выполнения работы выбран уголь марки Д (фракция 0,5-2,0 мм) со следующей характеристикой: $W^a - 11,1$ %; $A^d - 1,8$ %; $V^{daf} - 43,8$ %; элементный состав органической массы (% daf): С – 80,0; Н – 5,3; S – 1,0; N – 1,9; O – 11,8. Используются следующие полупродукты КХП: фусы (Ф) механизированного осветлителя (табл. 1), кислая смола (КС) сульфатного отделения, полимеры (П) бензольного отделения, кубовый остаток (КО) цеха ректификации сырого бензола с характеристикой: $W^a - 2,7$ %; $A^d - 5,2$ %; $S^{daf} - 4,5$ %. Каменноугольная смола (С) сама по себе является сырьевым источником АУ и в данной работе использована для сравнения с другими продуктами.

Таблица 1

Характеристика полупродуктов КХП

Наименование	W^a	A^d	Содержание элементов, % daf	
			С	Н
Фусы (Ф)	10,0	6,4	88,6	5,5
Кислая смола (КС)	23,7	0,2	75,9	4,9
Полимеры (П)	1,6	0,1	86,6	5,3
Смола (С)	2,2	0,1	91,4	5,5

Смеси готовили перемешиванием при нагревании (90-95 °С) сухого угля (~200 г) и добавки до образования визуально однородной массы (0,5-2,0 ч). Количество добавки выбирали таким образом, чтобы обеспечить заданное содержание его сухой массы (с учетом содержания воды, табл. 1) в смеси с сухой массой длиннопламенного угля. Смеси обозначены как Д(Х), где Х – условное обозначение полупродукта, например, Д(КО) обозначает смесь угля марки Д с кубовым остатком.

Для получения карбонизата уголь или смесь Д(Х) (~10 г) в кварцевом цилиндре помещали в вертикальный стальной трубчатый реактор ($\phi - 40$ мм, высота рабочей зоны – 150 мм), в течение 10 мин продували аргоном (~2 дм³/ч), нагревали со скоростью 4 град/мин до 500 °С, выдерживали 1 ч и охлаждали. Щелочную активацию выполняли следующим образом. Карбонизат (10 г) смешивали с сухим КОН (10 г) в течение 15 мин, затем помещали в реактор, продували аргоном,

нагревали до 800 °С, выдерживали 1 ч и охлаждали. Затем образец АУ отмывали от щелочи и сушили при 120 ± 10 °С. Выход карбонизата обозначен как Y_K (%), выход АУ – Y_{AU} (% от сухой массы исходной смеси); погрешность определения $Y_K \pm 0,7$ %; $Y_{AU} \pm 3$ %.

Критерием совмещения угля и добавки выбрано сопротивление вдавлению (СВ) [13], которое характеризует свойство материала сопротивляться разрушению под воздействием внешней силы. Постулировано, что СВ растет пропорционально усилению взаимодействия добавки и частиц угля в смеси. Для количественной оценки СВ смесей разработана методика, основанная на принципе метода Бринелля [14]. Смесь помещали в стеклянный цилиндр ($\phi - 80$, высота – 50 мм), выровняли поверхность образца по бортику цилиндра, размещали на ней индентор – стальной шарик, выдерживали 30 с, убирали шарик и измеряли диаметр отпечатка. Величину СВ (кПа) рассчитывали как отношение наложенной силы к площади поверхности отпечатка

$CB = 98 \times P / S$, где P – вес индентора, г; S – площадь поверхности отпечатка, cm^2 ; 98 – коэффициент пересчета, $1 \text{ г}/cm^2 = 98 \text{ Па}$. Последовательно использовали четыре индентора с увеличивающимся диаметром и весом: 2,8 см (94 г), 2,95 см (112 г), 3,1 см (129 г), 3,6 см (198 г). С их помощью осуществляли четыре серии измерений и рассчитывали среднее значение СВ для каждой смеси; ошибка – ± 50 кПа.

Характеристики пористой структуры АУ определены на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции – десорбции азота, зарегистрированных прибором Micromeritics ASAP 2020, позволяющим анализировать нанопоры при относительных давлениях $p/p_0 = 10^{-7} - 10^{-8}$. Перед измерениями образцы АУ дегазировали 20 ч при 180 °С.

Для расчета параметров пористой структуры использованы следующие методы.

1. Предложенный Brunauer, Emmett, Teller метод BET [15] в области относительных давлений, ограниченных диапазоном $(p/p_0) = 0,05 - 0,035$. Удельную площадь поверхности S_{BET} (m^2/g) определяли по участку изотермы адсорбции при $p/p_0 \leq 0,3$. Общий объем адсорбирующих пор V_{Σ} (cm^3/g) определяли по количеству азота, адсорбированного при $p/p_0 \sim 1$.

2. Метод ВЖН, предложенный Barret, Joyner и Halenda [16] для определения объема мезопор V_{me} (cm^3/g) и распределения мезопор по размерам (зависимости dV_{me}/dD от диаметра пор D) по изотерме десорбции азота.

3. Метод теории функционала плотности (Density Functional Theory - DFT). Распределение микропор по размерам (зависимость dV_{mi}/dD от диаметра пор D) определено методом NLDFT (Non Local DFT) [17], который исходит из модели щелевидных пор с идеально плоскими графеновыми стенками.

4. Объем микропор V_{mi} (cm^3/g) определен методами Дубинина-Радушкевича [18]. Объем субнанопор V_{1nm} (пор диаметром $D \leq 1 \text{ нм}$) оценен из интегральных кривых изменения объема пор, полученных методом NLDFT. Также рассчитывали доли макропор (V_{ma}/V_{Σ}), мезопор (V_{me}/V_{Σ}), микропор (V_{mi}/V_{Σ}) и субнанопор (V_{1nm}/V_{Σ}).

Результаты и обсуждение

С ростом содержания добавки в смеси сопротивление вдавливанию растет (рис. 1), достигает максимума и далее снижается до величины, близкой к СВ порошка исходного угля. В плане повышения величины СВ наиболее влиятельным (рост в 3,8 раза) оказался кубовый остаток при его содержании в смеси 15 %. Немного меньшую эффективность (повышение СВ в 3,0-3,3 раза) проявили полимеры бензольного отделения при содержании 10-15 %. Очевидно, что полимерные компоненты добавок существенно усиливают адгезию между частицами в смеси. Смола и фусы увеличивают параметр СВ в ~2 раза. Наименее эффективная добавка – кислая смолка (повышение СВ в 1,5 раза), что обуслов-

лено, вероятно, большим содержанием кислотных компонентов.

Для корректности сравнения относительной эффективности разных типов добавок принято одинаковое для всех смесей содержание вносимого материала – 15 %. Оно является «компромиссным», поскольку совпадает или приближено к максимумам величин СВ (рис. 1).

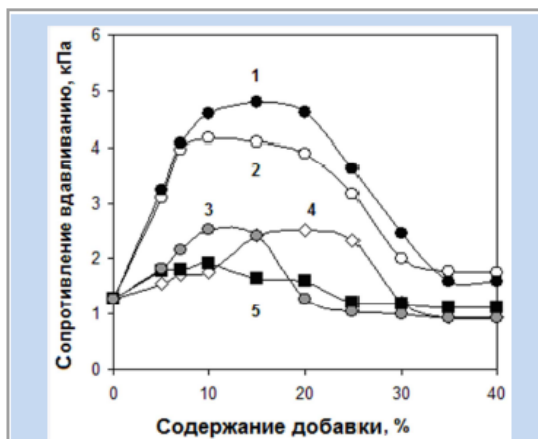


Рис. 1 Зависимости сопротивления вдавливанию от содержания добавки в смеси с длиннопламенным углем: 1 – Д(КО), 2 – Д(П), 3 – Д(С), 4 – Д(Ф), 5 – Д(КС)

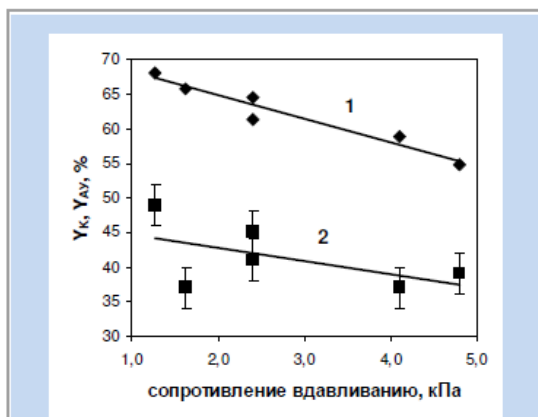


Рис. 2 Выход карбонизатов (1) и активированных углей (2) из угля Д и его смесей с полупродуктами КХП

Карбонизация исходного угля и смесей на его

основе выполнена при 500 °С, что является верхней границей области основного термического разложения угля. Именно в этом температурном интервале (≤ 500 °С) можно ожидать наиболее интенсивное взаимодействие органического угольного вещества и компонентов добавки. Для исследованных смесей установлено, что выход карбонизата зависит от типа добавки и варьируется в интервале $Y_K = 54,8-68,0$ %. При этом наблюдается линейное ($R^2 = 0,93$) снижение выхода с ростом значений СВ (рис. 2, линия 1).

При активации карбонизатов выход АУ варьируется в пределах 56-72 %, что соответствует выходам в расчете на сухую исходную смесь $Y_{AU} = 37-49$ %. С увеличением величины СВ выход Y_{AU} проявляет тенденцию снижаться (рис. 2, линия 2).

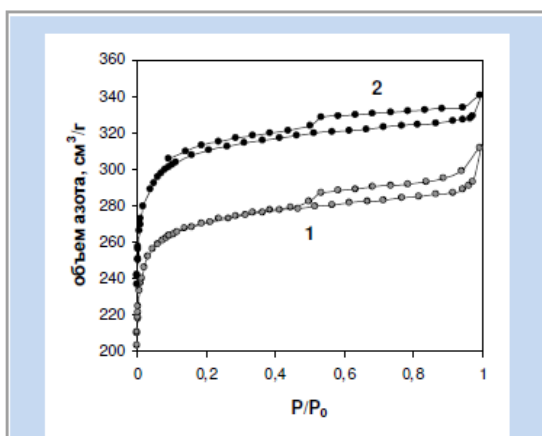


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота активированными углями из карбонизатов смесей угля Д с кислой смолкой (1) и полимерами (2) бензолного отделения

Типичные изотермы адсорбции-десорбции азота АУ из карбонизатов представлены на рис. 3. При низких относительных давлениях p/p_0 наблюдается резкое увеличение количества адсорбированного азота, то есть начальный участок относится к изотерме типа I по классификации IUPAC [19]. Характер изотерм указывает на существенно развитую микропористость исследуемого материала и показывает гистерезис типа H4 [19], обусловленный присутствием узких щелевидных пор (рис. 3, линия 1). Для некоторых образцов проявляется гистерезис низкого давления как несовпадение адсорбционной и десорбционной ветвей в области относительных давлений $p/p_0 \leq 0,4$. Этот эффект характерен для АУ из карбонизатов смесей Д(С), Д(КО) и Д(П) (рис. 3, линия 2), слабо проявляется у материалов из исходного угля Д и смеси Д(Ф) и

отсутствует у АУ, полученного с добавками кислой смолки (рис. 3, линия 1). Этот вид гистерезиса обусловлен наличием в твердом материале диффузионных и/или химических ловушек, из которых молекулы азота либо не десорбируются, либо десорбируются очень медленно [19]. Диффузионные ловушки образуются вследствие доступности молекулярных полостей, возникшей из-за адсорбционной перестройки пространственного каркаса твердого тела [20]. При десорбции происходит реструктуризация углеродного каркаса, что существенно замедляет диффузию молекул адсорбата из полостей адсорбента в окружающую среду. Химические ловушки возникают при образовании химических связей молекул адсорбата с поверхностными реакционными центрами, что рассматривают как возможную причину гистерезиса в системах вода-шунгит или пиридин-монтмориллонит [21]. Однако такую причину гистерезиса трудно представить для низкотемпературной (77 К) адсорбции азота из-за низкой реакционной способности адсорбата. В любом случае, образование ловушек приводит к тому, что потенциальный барьер десорбции увеличивается по сравнению с потенциальным барьером адсорбции, что вызывает появление гистерезисных петель. Таким образом, наиболее вероятной причиной гистерезиса низкого давления в АУ из карбонизатов исследуемых смесей является захватывание молекул азота нанопорами (возможно, порами с $D \leq 0,4$ нм) и молекулярными полостями, образованными вследствие структурной перестройки решетки углеродного адсорбента.

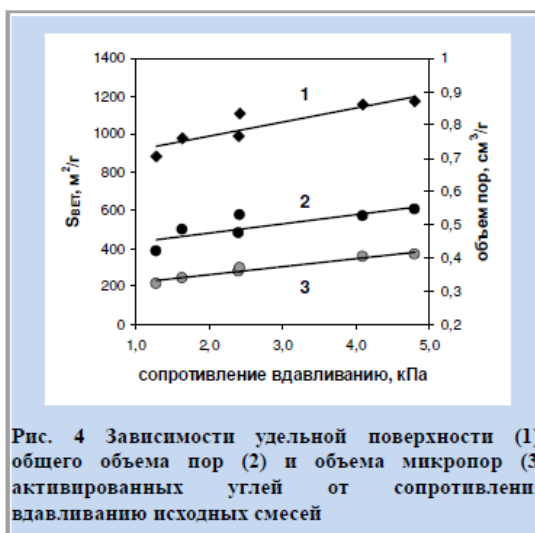


Рис. 4. Зависимости удельной поверхности (1), общего объема пор (2) и объема микропор (3) активированных углей от сопротивления вдавливанию исходных смесей

В табл. 2 представлены характеристики пористой системы полученных АУ. Материалы из смесей обладают более развитой пористой структурой. Удельная поверхность в 1,1-1,3 раза выше, чем у АУ из карбонизата исходного угля, причем значения $S_{\text{вст}}$ растут с увеличением СВ смеси (рис. 4, линия 1). Также

возрастает и общий объем адсорбирующих пор (рис. 4, линия 2), что описывается уравнением $V_{\Sigma} = 0,027 \cdot \text{СВ} + 0,42$. Объемы макропор и мезопор у всех АУ варьируются при варьировании типа добавки, но какой-либо зависимости от СВ не выявлено.

Таблица 2

Свойства активированных углей из карбонизатов угля Д и его смесей с полупродуктами КХП

Исходное вещество	Выход, $Y_{\text{АУ}}, \%$	Характеристики пористой структуры					
		$S_{\text{вст}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ма}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{лнм}}, \text{см}^3/\text{г}$
Уголь Д	49	885	0,420	0,038	0,059	0,323	0,248
Д(Ф)	41	991	0,473	0,044	0,070	0,359	0,284
Д(КС)	37	976	0,484	0,052	0,093	0,339	0,257
Д(П)	37	1155	0,528	0,056	0,068	0,404	0,301
Д(КО)	39	1173	0,546	0,064	0,072	0,410	0,294
Д(С)	45	1112	0,527	0,046	0,111	0,370	0,290

В отличие от пор большого диаметра, объем микропор с ростом СВ линейно возрастает (рис. 4, линия 3) в соответствии с уравнением $V_{\text{ми}} = 0,024 \cdot \text{СВ} + 0,30$ ($R^2 = 0,96$). Судя по близости коэффициентов (0,027 и 0,024) в корреляционных уравнениях, связывающих параметры V_{Σ} и $V_{\text{ми}}$ с величиной СВ, можно заключить, что рост общего объема пор обусловлен эквивалентным увеличением объема микропор. Отсюда следует, что введение добавки промотирует развитие наиболее мелких пор ($D \leq 2$ нм), причем эффект усиливается с усилением взаимодействия угля и компонентов добавки в исходных смесях, то есть с ростом сопротивления вдавлению.

Доли разных по размерам пор изменяются не сильно

при использовании разных добавок (табл. 3). Доля макропор почти одинакова для всех АУ и составляет $V_{\text{ма}} = 0,10 \pm 0,01$. Доля мезопор варьируется в более широком диапазоне и максимальна ($V_{\text{ме}}/V_{\Sigma} = 0,21$) у АУ, полученного с добавкой каменноугольной смолы. Доля микропор высока и находится в достаточно узком интервале ($V_{\text{ми}}/V_{\Sigma} = 0,74 \pm 0,04$, причем основной вклад (72-79 %) в микропористость вносят субнанопопы ($D \leq 1$ нм). Такая ситуация вообще характерна для щелочной активации, поскольку интенсивно протекающие термонизируемые реакции гидроксида калия с углеродным материалом при 800 °С [22] в значительной мере нивелирует структурные различия пространственных каркасов карбонизатов, полученных из разных смесей.

Таблица 3

Доли пор в общем объеме адсорбирующих пор активированных углей из карбонизатов угля Д и его смесей с полупродуктами КХП

Исходное вещество	Доля пор, отн.ед.			
	$V_{\text{ма}}/V_{\Sigma}$	$V_{\text{ме}}/V_{\Sigma}$	$V_{\text{ми}}/V_{\Sigma}$	$V_{\text{лнм}}/V_{\Sigma}$
Уголь Д	0,09	0,14	0,77	0,59
Д(Ф)	0,09	0,15	0,76	0,60
Д(КС)	0,11	0,19	0,70	0,53
Д(П)	0,10	0,13	0,77	0,57
Д(КО)	0,11	0,14	0,75	0,54
Д(С)	0,09	0,21	0,70	0,55

Основываясь на данных табл. 2 и 3 можно заключить, что все полученные из карбонизатов АУ являются нанопористыми материалами со структурой, сбалансированной по размерам пор. Это важно для транспортировки молекул и ионов адсорбатов к поверхности углеродного материала в пределах его пористой системы.

Распределение мезопор ($D = 2-50$ нм) по размерам относительно равномерно; величина $dV_{\text{ме}}/dD$ варьируется в интервале $(0,5-2,0) \times 10^4$ в диапазоне диаметров пор $D = 6-50$ нм. Исключением является область $D = 2-6$ нм (рис. 5), которая при щелочной активации развивается наиболее интенсивно. В этом интервале диаметров наблюдается два варианта

распределения. Первый (рис. 5, линии 1, 2) проявляется одним пиком при $D = 4,1 \pm 0,1$ нм и характерен для АУ из исходного угля Д и смесей Д(Ф) и Д(КС). Второй вариант распределения проявляется двумя накладывающимися максимумами при 3,8 нм и 4,6 нм (рис. 5, линии 3, 4) и характерен для АУ из смесей с высоким содержанием полимерных компонентов: Д(П), Д(КО) и Д(С).

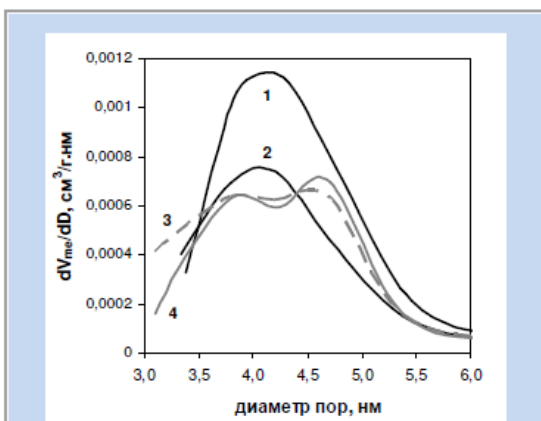


Рис. 5 Распределение мезопор по размерам: 1 – АУ из Д(Ф), 2 – АУ из угля Д, 3 – АУ из Д(С), 4 – АУ из Д(КО)

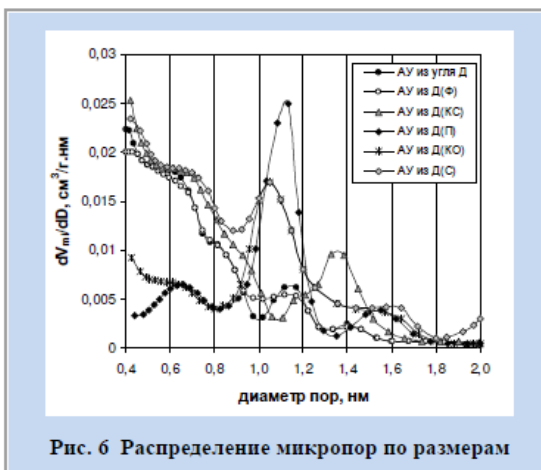


Рис. 6 Распределение микропор по размерам

Распределение микропор по размерам для разных АУ весьма разнообразно (рис. 6) вследствие высокой чувствительности формы кривых к типу отхода. Их сопоставление позволяет выявить некоторые общие тенденции. Субнанопористость (совокупность пор с D

≤ 1 нм) развита у всех образцов, но у АУ из карбонизатов Д(П) и Д(КО) она более однородна. В пористой системе АУ из Д(П), Д(КО) и Д(С) сильно развита область $D = 0,9-1,2$ нм, где проявляются максимумы величины dV_m/dD при $D = 1,10 \pm 0,05$ нм. Причина этого, вероятно, та же (полимерные компоненты), что и в случае появления двух максимумов на кривых распределения мезопор (рис. 5). Аналогичные максимумы проявляются и у других АУ, но выражены они намного слабее. Для всех АУ характерны слабо выраженные экстремумы при $D = 1,4-1,7$ нм, но в целом интервал пор $1,3 \leq D \leq 2,0$ нм достаточно однороден по размерам. У АУ из карбонизата смеси угля с кислой смолкой наблюдается максимум при $D = 1,35 \pm 0,05$ нм, хотя субнанопористость развита в той же степени, что и у других образцов.

Таким образом, принципиальное влияние разных полупродуктов КХП проявляется в снижении выходов АУ, повышении удельной поверхности, росте объема пор за счет роста объема микропор, изменении распределения мезопор и особенно микропор по размерам.

Выводы

1. С целью получения адсорбентов изучены активированные угли, полученные щелочной активацией (KOH, 800 °C) карбонизатов (500 °C) смесей длиннопламенного угля (Д) с фусами (Ф), кислой смолкой (КС), полимерами (П) бензольного отделения, кубовым остатком (КО) и каменноугольной смолой (С), использованной для сравнения.

2. Критерием эффективности формирования смесей выбрано сопротивление вдавливанию (СВ), определяемое аналогично методу Бринелля (ДСТУ ISO 6506-1:2007). С ростом содержания добавки в смеси параметр СВ изменяется по кривой с максимумом при ~15 %, что принято для всех использованных в работе полупродуктов КХП.

3. Карбонизация смесей угля (85 %) и отхода (15 %) приводит к образованию твердого продукта, выход которого линейно снижается с ростом величины СВ. Выход АУ в расчете на карбонизат варьируется в пределах 56-72 %, что соответствует выходам в расчете на сухую исходную смесь $Y_{AU} = 37-49\%$.

4. Введение добавки промотирует развитие пористой системы АУ и наиболее мелких пор ($D \leq 2$ нм), причем эффект усиливается с усилением взаимодействия угля и компонентов добавки в исходных смесях, то есть с ростом СВ. Доля микропор в общем объеме пор высока ($V_m/V_p = 0,74 \pm 0,04$; основной вклад (72-79 %) в микропористость вносят субнанопоры ($D \leq 1$ нм)).

5. Все полученные из карбонизатов АУ являются нанопористыми материалами со структурой,

сбалансированной по размерам пор, что важно для транспортировки молекул и ионов адсорбатов к поверхности углеродного материала в пределах его пористой системы.

Библиографический список

1. Marsh H. *Activated carbon* / H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 542 p.
2. Rivera-Utrilla J. / J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, V. Gómez-Serrano [et al.] // *Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview*. - *J. Hazardous Materials*. – 2011. – V. 187. – № 1-3. – P. 1-23.
3. Bansal R.C. *Activated carbon adsorption* / R.C. Bansal, M. Goyal. – Boca Raton: Taylor&Francis Group, 2005. – 472 p.
4. Liu X. *High-pressure hydrogen storage and optimizing fabrication of corn-cob-derived activated carbon* / X. Liu, C. Zhang, Z. Geng, M. Cai // *Micropor. Mesopor. Materials*. – 2014. – V. 194. – P. 60-65.
5. Gonzalez A. *Review on supercapacitors: technologies and materials* / A. Gonzalez, E. Goikoleva, J.A. Barrena, R. Mysyk // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V. 58. – P. 1189-1206.
6. Kucherenko V.A. *Nanoporosity development in the thermal-shock KOH activation of brown coal* / V.A. Kucherenko, T.G. Shendrik, Y.V. Tamarikina, R.D. Mysyk // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – Is. 15. – P. 4556-4558.
7. Suuberg E.M. *Porosity development in carbons derived from scrap automobile tires* / E.M. Suuberg, I. Aarna // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – Is. 9. – P. 1719-1726.
8. Шендрик Т.Г. *Термолиз смесей бурого угля и нефтяных отходов* / Т.Г. Шендрик, Т.В. Хабарова, Ю.В.Тамаркина, В.А. Кучеренко // *Углехимический журнал* – 2005. – № 1-2. – С. 45 - 49.
9. Liu W.-J. *Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass* / W.-J. Liu, F.-X. Zeng, H. Jiang, X.-S. Zhang // *Bioresource Technology*. – 2011. – V. 102. – Is. 17. – P. 8247-8252.
10. Шендрик Т.Г. *Совместная конверсия углей и углеродсодержащих отходов в «угольную нефть» и пористые материалы* / Т.Г. Шендрик, А.М. Осипов, В.А. Тамко, В.А. Кучеренко // *Экология и промышленность*. – 2007. – № 3. – С. 61-66.
11. Тамаркина Ю.В. *Углеродные сорбенты из смесей бурого угля с нефтяными отходами* / Ю.В. Тамаркина, Т.В. Хабарова, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // *Химия твердого топлива*. – 2005. – № 3. – С. 44-51.
12. Lillo-Ródenas M.A. *Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide* / M.A. Lillo-Ródenas, J.P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2007. – V. 80. – Is. 1. – P. 166-174.
13. *Металлы и сплавы. Справочник* [Под ред. Ю.П. Солнцева]. – Санкт-Петербург: НПО "Профессионал", НПО "Мир и семья", 2003. – 1066 с.
14. ДСТУ ISO 6506-1:2007 *Матеріали металеві. Визначення твердості за Брінеллем. Частина 1. Метод випробування*. – Київ: Держспоживстандарт України. – 2010. – 12 с.
15. Brunauer S. *Adsorption of gases in multimolecular layers* / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – V. 60. – № 2. – P. 309-319.
16. Barret E.P. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms* / E.P. Barret, C. Joyner, P.P. Halenda // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – № 1. – P. 373-380.
17. Ravikovitch P.I. *Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms* / P.I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A.V. Neimark // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – № 5. – P. 2311-2320.
18. Dubinin M.M. *Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures* / M.M. Dubinin // *Carbon*. – 1989. – V. 27. – Is. 3. – P. 457-467.
19. Sing K.S.W. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity* / K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul [et al.] // *Pure & Appl. Chem.* – 1985. – V. 57. – № 4. – P. 603-619.
20. Киселев В.Ф. *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков* / В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. – М.: Наука, 1978. – 256 с.
21. Кутаров В.В. *Адсорбционный гистерезис при низких относительных давлениях* / В.В. Кутаров, Э. Робенс, Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2011. – Т. 47. – № 3. – С. 156-160.
22. Тамаркина Ю.В. *Механизмы щелочной активации* / Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // *Химия твердого топлива*. – 2014. – № 4. – С. 40-48.

Рукопись поступила в редакцию 02.07.2016

PROPERTIES OF ADSORBENTS, OBTAINED BY ALKALINE ACTIVATION OF LONG-FLAMING COAL WITH THE COKEMAKING WASTE

© Kucherenko V.A., Doctor of Chemical Sciences, Tamarkin J.V., PhD in chemistry, Mysyk R.D., PhD in chemistry (Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine)

The activated coals (AC) have been studied obtained by alkaline activation (KOH, 800 °C) of carbonizates (500 °C) of blends of long-flame coal (D) with coal tar sludge (F), acidic tarring (KS), polymers (P) benzene separation, column bottoms (CB), and coal tar (CT). As the criterion for efficiency of formation of selected mixtures it has been selected the indentation resistance (IR), which is maximum at the coal content nearly 85 %. The thermolysis (500 °C) lets to form a mixture carbonizates, the output of which decreases linearly with increasing of the content of CB. The introduction of byproduct promotes the development of microporous system (pore diameter of ≤ 2 nm), and the effect is enhanced with increasing of the interaction of coal with the additive components in the starting mixtures, i.e. with increasing IR. The AC, obtained from carbonizates, are nanoporous materials with a structure balanced by pores size, That is important for the transport of molecules and ions of adsorbates to the surface of the carbon material within its pore system.

Keywords: coal, coke production, byproducts, alkaline activation, adsorbents, microporous system development.
