

УДК 661.183.122

## Получение пористых углеродных материалов высокоскоростным нагревом и предварительной химической модификацией антрацитов

Б. Н. КУЗНЕЦОВ, М. Л. ЩИПКО, Н. В. ЧЕСНОКОВ, Т. П. МИЛОШЕНКО, Л. В. САФОНОВА, Е. В. ВЕПРИКОВА, А. М. ЖИЖАЕВ, Н. И. ПАВЛЕНКО

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)*

*E-mail: bnk@icct.ru*

(Поступила 05.04.04; после доработки 02.06.05)

### Аннотация

Для развития пористой структуры антрацитов Донецкого и Кузнецкого бассейнов использованы два различных подхода: высокоскоростной нагрев измельченного сырья в псевдооживленном слое каталитически активного материала в потоке воздуха и термическая обработка в неподвижном слое в условиях теплового удара антрацита, предварительно подвергнутого химической обработке. Наиболее высокая удельная поверхность БЭТ ( $653 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и суммарный объем пор ( $0.319 \text{ см}^3/\text{г}$ ) достигнуты при высокоскоростном нагреве антрацита, модифицированного смесью азотной и серной кислот. Выход сорбента достигает 84 % от массы исходного антрацита. Полученный сорбент имеет преимущественно микропористую текстуру; его сорбционная емкость по йоду (71 %) находится на уровне промышленных активных углей, получение которых требует длительной энерго- и ресурсозатратной стадии парогазовой активации.

### ВВЕДЕНИЕ

Пористые углеродные материалы (ПУМ) используются в различных отраслях промышленности. По мере расширения областей применения ПУМ возрастают требования к их ассортименту, качеству, цене. Поэтому исследования, направленные на совершенствование традиционных и разработку новых методов получения высококачественных активных углей из дешевых видов природного органического сырья, интенсивно развиваются в последние годы [1–6].

Традиционным сырьем для производства качественных активных углей является древесина определенных пород и скорлупа кокосовых орехов. Однако их ресурсы ограничены, поэтому растет производство активных углей из других видов сырья. К числу доступных и дешевых сырьевых источников относятся антрациты, обладающие высоким содержанием углерода и наличием микро- и мезопористости [7, 8].

Наиболее распространенный метод получения активных углей включает две стадии: карбонизацию исходного материала и последующую активацию полученного полукокса газообразными реагентами [9, 10]. На стадии карбонизации отдельные фрагменты органической массы твердого сырья переходят в газообразное состояние с образованием пор в получаемом углеродном материале. Как правило, чем больше летучих веществ выделяется из исходного материала в процессе его карбонизации, тем выше пористость карбонизованного продукта. Условия проведения процесса карбонизации выступают в качестве другого важного фактора, влияющего на формирование пористой углеродной структуры. В частности, низкие скорости нагрева способствуют образованию микропористой структуры [10]. При высоких скоростях нагрева повышается давление летучих веществ внутри частиц нагреваемого материала, что приводит к росту в нем количества макро- и мезопор [11].

Содержание летучих веществ в антрацитах мало, поэтому первая стадия традиционной технологии получения активных углей (карбонизация при медленном нагреве) для них необязательна. В то же время можно предположить, что высокоскоростной нагрев позволит повысить пористость получаемого из антрацита углеродного сорбента.

С использованием высокоскоростного нагрева измельченного сырья в псевдоожиженном слое катализатора окисления реализован автотермический процесс получения ПУМ из бурого угля [12]. Суть технологии процесса заключается в том, что пылевидное топливо подается в нижнюю часть предварительно нагретого псевдоожиженного слоя более крупных частиц каталитически активного материала, например мартеновского шлака. Попав в псевдоожиженный слой шлака, частицы топлива движутся вместе с воздухом снизу вверх, нагреваясь со скоростью более  $10^3$  К/с, карбонизируются и выделяют летучие вещества. Последние сгорают на поверхности частиц каталитически активного материала. Выделившееся при этом тепло обеспе-

чивает автотермический режим процесса термообработки угля. Продолжительность процесса его термообработки составляет от одной до нескольких секунд.

Заключительная стадия традиционной технологии получения активных углей включает частичную газификацию (активацию) полукокса газообразными реагентами: водяным паром, диоксидом углерода, кислородом [10, 13, 14]. В этом случае поры образуются при удалении из углеродной матрицы наиболее реакционно-способных атомов углерода, взаимодействующих с газифицирующими агентами. Максимальное развитие пористости достигается при проведении процесса активации в условиях отсутствия диффузионных ограничений. Если реакции углерода с активирующими агентами протекают во внешнедиффузионной области, то выгорание углерода происходит по контурной поверхности частиц без существенного изменения их пористости и удельной поверхности. При осуществлении процесса во внутريدиффузионной области превалирует образование макро- и мезопор, примыкающих к поверхности углеродных частиц.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики используемых образцов антрацитов

Параметр	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Влажность $W^r$ , %	6.8	3.4	1.3	0.5	9.8
Зольность $A^d$ , %	39.7	18.6	29.2	2.9	12.0
Выход летучих веществ $V^{daf}$ , %	8.4	7.2	3.6	2.6	5.6
Элементный состав $daf$ , %:					
С	92.6	93.7	94.3	94.4	95.5
Н	1.9	1.1	1.6	1.7	1.9
N	0.9	0.8	0.9	1.3	1.1
S	0.7	0.8	1.9	1.3	0.3
O	3.9	3.6	1.3	1.3	1.2
Остаток на сите, %:					
-0.315 мм	12.7	1.2	1.4	0.4	0.9
-0.200 мм	84.3	14.5	2.6	1.1	1.4
-0.090 мм	90.1	30.9	7.8	4.2	5.2
-0.063 мм	94.6	38.2	26.2	16.2	19.6

*Примечание.* Номера образцов: 1 – антрацит Донбасса, шлак обогащения, партия 1; 2 – антрацит Кузбасса, партия 1; 3 – антрацит Донбасса, шлак обогащения, партия 2; 4 – антрацит Донбасса, обогащенный продукт; 5 – антрацит Кузбасса, партия 2.

Все образцы антрацитов имели общую пористость менее  $0.07$  см<sup>3</sup>/г и удельную поверхность менее  $1$  м<sup>2</sup>/г.

Высокое содержание углерода и относительно упорядоченная структура антрацитов обуславливают их низкую реакционную способность в процессах парогазовой активации. Задача повышения реакционной способности антрацитов решается путем их химической обработки. В частности, в литературе имеются сведения об увеличении реакционной способности антрацитов в процессах парогазовой активации после их обработки азотной и хлорной кислотами [15–17].

В данной работе исследована возможность получения порошковых активных углей из антрацитов с применением двух различных подходов: высокоскоростного нагрева измельченного антрацита в псевдооживленном слое катализатора окисления или мартеновского шлака и термической обработки химически модифицированного антрацита в неподвижном слое в условиях теплового удара.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовались образцы антрацитов Донецкого (Украина) и Кузнецкого (Россия) бассейнов. Их характеристики приведены в табл. 1. Выбор объектов исследования обусловлен широкими масштабами их промышленной добычи.

Перед использованием образцы размалывались в планетарной мельнице до пылевидного состояния. Фракционный состав, приведенный в табл. 1, соответствует уже размолотым образцам.

Карбонизация пылевидного антрацита осуществлялась на установке, подробно описанной в работах [12, 18]. Измельченный антрацит подается воздухом снизу вверх сквозь псевдооживленный слой более крупных частиц материала псевдооживленного слоя, который предварительно разогревается до заданной температуры. Термообработанные частицы топлива выносятся газами из аппарата и собираются в циклоне. В качестве материала псевдооживленного слоя использовали алюмомеднохромовый катализатор окисления ИК-12-70 и мартеновский вторичный шлак, проявляющий каталитическую активность в реакциях окисления [19, 20]. Размер частиц катализатора составлял около 1.5 мм, содер-

жание хромита меди 4.8 %. Размер частиц шлака 0.8–1.2 мм, массовая доля основных компонентов, %: SiO<sub>2</sub> 9.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.9, CaO 38.6, MgO 14.3, MnO 5.7, Fe 8.6.

Реакционную способность термообработанных антрацитов определяли методом дериватографии в среде воздуха. Образцы массой 35–40 г нагревали в платиновом тарельчатом тигле со скоростью 2.5 °С/мин до 800 °С.

Химическую обработку исходного антрацита осуществляли следующим образом. Размолотую пробу подвергали магнитной сепарации, в ходе которой происходило удаление ферромагнитной составляющей. Затем образец нагревали до 100 °С для перевода диамагнитной составляющей в ферромагнитную и повторяли магнитную сепарацию. Деминерализацию осуществляли кипячением антрацита в течение 12 ч в растворе HCl, далее его обрабатывали плавиковой кислотой при перемешивании в течение 1 сут при комнатной температуре, промывали водой, отделяли от жидкости путем фильтрации и сушили при температуре 105 °С до постоянной массы. После деминерализации содержание золы в образцах антрацита не превышало 0.5 %.

Химическую модификацию деминерализованного антрацита осуществляли обработкой пятикратным объемом смеси концентрированных азотной и серной кислот, взятых в соотношении 9 : 1. Температура и продолжительность обработки варьировались в процессе экспериментов. Обработанный антрацит переносили на фильтр Шотта и отфильтровывали под вакуумом с помощью водоструйного насоса, затем сушили при 105 °С, взвешивали и анализировали.

Термообработку химически модифицированного антрацита проводили в предварительно разогретом до 900 °С реакторе из нержавеющей стали вместимостью 90 мл. Навеску образца (0.2–0.3 г) засыпали в нагретый реактор, закрывали и выдерживали в течение 1–3 мин.

Регистрация ИК-спектров проводилась на ИК-Фурье спектрометре Vector 22 фирмы Bruker в матрице KBr, при постоянной концентрации изучаемого вещества. Компьютерная обработка спектральной информации проведена с использованием программы OPUS 3, версия 2.2.

ТАБЛИЦА 2

Режимы термоактивации пылевидного антрацита в псевдооживленном слое и свойства углеродных продуктов

Параметры	Номер опыта			
	1	2	3	4
Наполнитель слоя	Катализатор ИК-12-70		Мартеновский шлак	
Образец сырья*	1	2	3	3
Нагрузка по сырью, кг/(м <sup>3</sup> ·ч)**	2400	3470	2770	2570
Тепловая нагрузка, МВт/м <sup>3</sup>	1.05	1.02	0.98	1.04
Температура кипящего слоя, К	1115	1060	1085	1100
Выход твердого продукта, %	85.2	89.0	91.0	79.6
Свойства термообработанного антрацита:				
содержание золы (A <sup>d</sup> ), %	46.6	20.9	32.1	36.7
содержание углерода (C <sup>daf</sup> ), %	93.6	94.2	92.8	93.0
содержание водорода (H <sup>daf</sup> ), %	1.4	0.9	1.4	1.2
Общая пористость, см <sup>3</sup> /г	0.21	0.19	0.18	0.17
Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	26	14	27	21

\*Номера образцов см. табл. 1.

\*\*Нагрузки приведены в расчете на 1 м<sup>3</sup> наполнителя слоя в неподвижном состоянии.

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (ЛОМО, Россия). Использовали излучение CuK<sub>α</sub>, λ = 1.54056 нм, время накопления 10<sup>-3</sup> с, интервал 0.02 град.

Удельную поверхность БЭТ определяли по адсорбции азота при 77 К, микротекстурные характеристики рассчитывали из изотерм адсорбции диоксида углерода при 273 К. Для адсорбционных измерений использовалась объемная вакуумная статическая автоматизированная установка Sorptomatic-1900 (Fisons, Италия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

## Термоактивация антрацита в псевдооживленном слое

Экспериментальные данные по термоактивации антрацита в псевдооживленном слое каталитически активного материала представлены в табл. 2. В условиях высокоскоростного нагрева, реализуемых при термообработке в псевдооживленном слое, происходит увеличение пористости антрацитов примерно в два раза, а их удельная поверхность возрастает более чем на порядок. Тем не ме-

ТАБЛИЦА 3

Данные дериватографического изучения реакционной способности исходных и термообработанных антрацитов

Образец	Характерная температура, °С		
	воспламенения	максимальной скорости убыли массы	полного выгорания
Антрацит, образец 2*	437	566	617
Антрацит, образец 3*	436	562	621
Термообработанные антрациты**:			
опыт 2	402	550	600
опыт 3	404	549	605
опыт 4	405	551	603

\*Номера образцов см. табл. 1.

\*\*Номера опытов см. табл. 2.

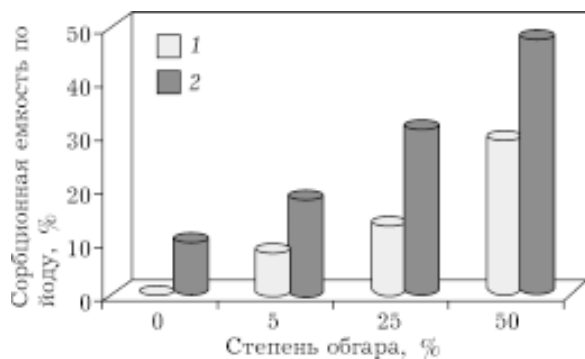


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости по йоду от степени обгара образцов исходного (1) и предварительно термообработанного (2) антрацита. Условия эксперимента: исходный антрацит – образец № 2 (см. табл. 1), предварительно термообработан в режиме, приведенном в табл. 2 (опыт 2), активирован водяным паром при 900 °С в стационарном слое.

нее по этим показателям термообработанные антрациты намного уступают промышленным углеродным сорбентам.

Однако используемая предварительная термообработка повышает реакционную способность антрацита в отношении газифицирующих агентов. Согласно приведенным в табл. 3 данным дериватографического исследования, температура воспламенения на воздухе термообработанных образцов снижается примерно на 30 °С по сравнению с исходным антрацитом. Для термообработанных антрацитов уменьшаются (на 15–20 °С) и температуры максимальной скорости убыли массы и полного выгорания. При активации образцов антрацита, подвергшихся высокоскоростному нагреву, заданная степень обгара достигается быстрее, чем в случае исходного антрацита.

Как следует из представленных на рис. 1 данных, активированные до одинаковой степени обгара образцы исходного и термообработанного антрацитов существенно различаются по своей сорбционной емкости в отношении йода. В зависимости от степени обгара сорбционная емкость термообработанного, а затем активированного антрацита более чем вдвое выше, чем образца, активированного без предварительной термообработки. Для получения сорбентов с одинаковой сорбционной емкостью по йоду (около 30 %) на обработку исходного антрацита требуется 16 ч, а термоактивированного – только 4.5 ч. Кроме того, при традиционной паровой активации

расход неактивированного антрацита составляет более 2 кг на 1 кг сорбента, в то время как для получения аналогичного по свойствам сорбента через стадию термоактивации требуется 1.5 кг антрацита.

Таким образом, предварительная термическая обработка в условиях высокоскоростного нагрева в псевдооживленном слое позволяет повысить экономичность производства сорбентов из антрацита.

#### Термообработка химически модифицированного антрацита

Обработка деминерализованного донбасского антрацита смесью азотной и серной кислот при комнатной температуре приводит к заметному возрастанию его массы. С увеличением отношения раствор/антрацит с 1 до 8 мл/г масса антрацита возрастает с 16 до 24 % (рис. 2). Уменьшение массы образца, наблюдаемое при дальнейшем росте отношения раствор/антрацит, очевидно, обусловлено протеканием реакций глубокого окисления антрацита с образованием оксидов углерода, других газообразных соединений и воды.

Увеличение массы антрацита при его химической обработке, по-видимому, связано с образованием соединений интеркалирования [21], а также кислород- и азотсодержащих

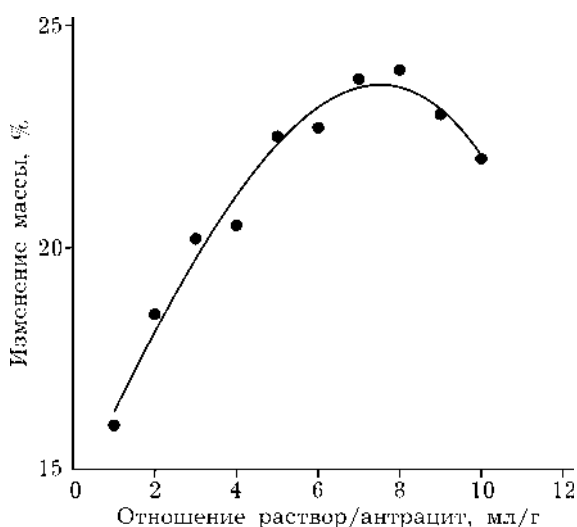


Рис. 2. Изменение массы антрацита (образец № 4, см. табл. 1) при его обработке смесью азотной и серной кислот, взятых в соотношении 9 : 1. Условия эксперимента: комнатная температура, продолжительность обработки 120 ч.

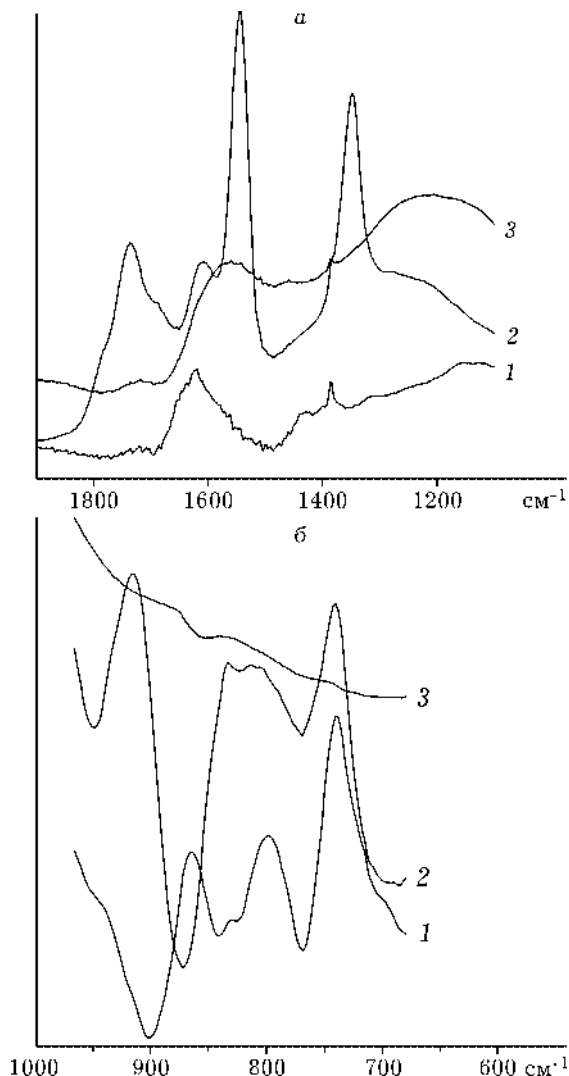


Рис. 3. Фурье ИК-спектры антрацита (образец № 4, см. табл. 1) и продуктов его химической и термической обработки: 1 – исходный антрацит, 2 – деминерализованный антрацит, обработанный смесью  $\text{HNO}_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (9 : 1) в течение 60 мин при комнатной температуре, 3 – образец № 2 после термообработки при  $900^\circ\text{C}$  в течение 3 мин.

функциональных групп [22]. Наличие последних в химически модифицированном антраците установлено методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре химически модифицированного антрацита (рис. 3, кривая 2) в отличие от исходного образца (кривая 1) наблюдается появление новых полос поглощения в области  $1700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения с максимумами  $3030$ ,  $1605$  и  $740\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии ароматических структур в химически модифицированном антраците [23]. Также регистрируются внеплоскостные деформационные колебания, характерные для

ароматических Н-атомов в аренах ( $900\text{ см}^{-1}$ ) и многоядерных нитроаренах ( $\sim 837\text{ см}^{-1}$ ). Полоса поглощения при  $1734\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям С=О-связи, указывает на присутствие в этом образце карбонильных групп. Интенсивные полосы поглощения при  $1546$  и  $1346\text{ см}^{-1}$  принадлежат асимметричному и симметричному колебаниям  $\text{NO}_2$ -группы соответственно, которая образует связь типа  $\text{Ar-NO}_2$  с углеродом бензольного кольца [23]. Аналогичные результаты получены авторами работы [15] при изучении модификации ископаемых углей азотной кислотой. Дополнительным доказательством отнесения указанных полос к  $\text{NO}_2$ -замещенным ароматическим фрагментам ОМУ может служить наличие подобного дублета полос поглощения с  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} = 200\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах нитроцеллюлозы [24].

ИК-спектр термообработанного при  $900^\circ\text{C}$  образца химически модифицированного антрацита (см. рис. 3, кривая 3) не содержит полос поглощения, относящихся к колебаниям групп С=О и  $\text{NO}_2$ , что может свидетельствовать об их удалении или трансформации в результате термообработки. Наблюдаемые в ИК-спектре широкие полосы поглощения трудно отнести к колебаниям тех или иных функциональных групп.

Дополнительные сведения о структуре химически и термически обработанных образцов антрацита получены методом рентгеноструктурного анализа (рис. 4). На дифрактограмме исходного антрацита помимо широкого пика в области углов  $20\text{--}30^\circ$  с максимумом при  $d = 3.84\text{ \AA}$  отчетливо проявляются линии пирита ( $d = 2.71, 2.42, 1.634\text{ \AA}$ , JCPDS, 24-76), которые исчезают после деминерализации образца. Обработка антрацита смесью  $\text{HNO}_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к резкому снижению интенсивности пика 002, что свидетельствует о разупорядочении углеродной структуры. После кратковременной термической обработки химически модифицированного антрацита происходит существенное увеличение интенсивности сдвинутого в малоугловую область пика, соответствующего асимметричному максимуму 002. Однако интенсивность пика исходного антрацита не достигается, и данный пик для модифицированного образца остается более широким.

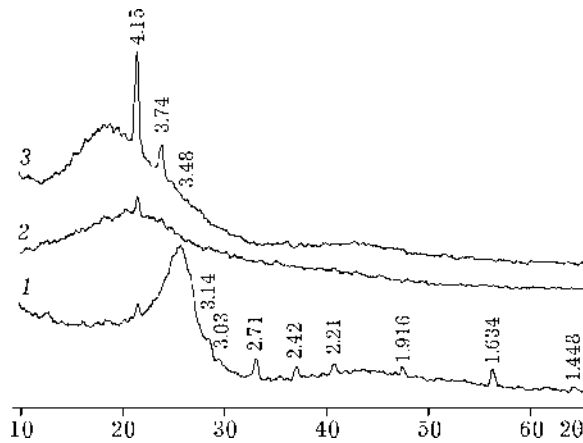


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы исходного антрацита (образец № 4, см. табл. 1) и продуктов его модификации: 1 – исходный антрацит; 2 – продукт, полученный после деминерализации и последующей модификации смесью  $\text{HNO}_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 – то же после термообработки при  $900^\circ\text{C}$  в течение 3 мин; цифры у кривых – межплоскостные расстояния, Å.

Таким образом, дифрактограмма антрацита, обработанного смесью азотной и серной кислот и затем прогретого при  $900^\circ\text{C}$ , существенно отличается от таковой для исходного антрацита. Происходит смещение пика 002 в сторону малых углов рассеяния и его форма становится бимодальной. Вероятно, это указывает на наличие в термообработанном антраците двух типов углеродных кристаллитов: более крупных (оставшихся от исходного материала) и более мелких (образовавшихся при удалении функциональных групп в ходе термообработки химически модифицированного антрацита). Регистрируется хорошо окристаллизованная фаза с  $d = 4.15, 3.74, 3.03$  Å, параметры которой близки к наблюдаемым для углеродного минерала chaoite, (JCPDS, 24–1069) [25].

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными рентгеноструктурного анализа продуктов модификации углей различной степени метаморфизма в системе  $\text{HNO}_3$ – $\text{As}_2\text{O}$ . В работе [26] показано, что проникновение реакционных частиц ( $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{AsO}^-$ ) в угольный каркас снижает степень пространственной ориентации структурных фрагментов. Молекулярная структура реорганизуется в результате протекания реакций нитрования, трансформации алифатических групп в кислородсодержащие группы и частичной

окислительной деструкции С–С-связей. По аналогии можно предположить, что основные структурные фрагменты модифицированного смесью  $\text{HNO}_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  антрацита представляют собой агрегированные в “кристаллы” нитроарены с N- и O-содержащими боковыми заместителями.

На электронно-микроскопических снимках образца, полученного обработкой смесью  $\text{HNO}_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим нагревом при  $900^\circ\text{C}$  в течение 3 мин, наблюдается пятнистый контраст на некоторых пластинах графита, вероятно, обусловленный эффектом терморасширения. Аналогичный эффект наблюдался при терморасширении интеркалированных соединений природного графита [27]. Электронная дифракция этих пластин соответствует поликристаллическому графиту.

По аналогии с терморасширенными графитами можно ожидать существенного развития микропористой структуры модифицированного антрацита при его термообработке в условиях высокоскоростного нагрева до  $900^\circ\text{C}$ . Удельная поверхность БЭТ этого образца определена по адсорбции азота при 77 К, а его микротекстурные характеристики – по адсорбции  $\text{CO}_2$  при 273 К. Согласно расчетам по изотермам адсорбции азота, поверхность БЭТ составляет  $653 \text{ м}^2/\text{г}$ , суммарный объем пор с диаметром до 100 нм –  $0.319 \text{ см}^3/\text{г}$ , объем микропор  $0.272 \text{ см}^3/\text{г}$ , объем мезопор  $0.047 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний размер пор 2 нм. Для анализа по данным адсорбции азота характера распределения микропор по размерам применен метод теории функционала плотности [28]. Выполненные расчеты свидетельствуют о неоднородности микропор, ширина которых в данном образце варьирует от 0.7 до 2.5 нм, их средний размер составляет 0.94 нм.

Известно, что из изотерм адсорбции  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре можно определить объем микропор с размером меньше 0.7 нм, которые не регистрируются по адсорбции азота при 77 К [29]. В табл. 4 приведены сравнительные микротекстурные характеристики образца модифицированного и термообработанного антрацита, рассчитанные из изотерм адсорбции  $\text{N}_2$  при 77 К и адсорбции  $\text{CO}_2$  при 273 К. Из полученных данных следует,

ТАБЛИЦА 4

Характеристики микропористой структуры модифицированного смесью  $\text{HNO}_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и термообработанного антрацита (образец № 4, см. табл. 1)

Адсорбтив	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	Поверхность микропор, $\text{м}^2/\text{г}$	Энергия адсорбции, $\text{кДж/моль}$	Ширина микропор, $\text{нм}$
$\text{N}_2$	0.272	500	18.4	1.09
$\text{CO}_2$	0.259	345	13.3	1.50

Примечание. Рассчитаны из данных по адсорбции азота (77.4 К) и диоксида углерода (273 К) методом ТОЗМ.

что этот образец имеет развитую микропористость. Микропор шириной менее 0.6–0.7 нм в нем практически нет. На это указывает, во-первых, тот факт, что объем и поверхность микропор, рассчитанных по адсорбции  $\text{CO}_2$ , меньше, чем вычисленные из изотерм адсорбции азота, а во-вторых, низкое значение энергии адсорбции  $\text{CO}_2$ .

Модифицированный и термообработанный антрацит имеет высокую сорбционную емкость по йоду – 71 %. Отметим, что для большинства промышленных сорбентов она составляет не менее 60 %. Выход углеродного сорбента из модифицированного антрацита достигает 84 % от массы исходного антрацита, тогда как в традиционном процессе парогазовой активации теряется до 30–50 % массы исходного материала. Следует также подчеркнуть, что использование нового метода развития пористой структуры антрацита не требует длительной стадии парогазовой активации.

Выбор оптимальной продолжительности кислотной обработки при комнатной темпера-

туре можно сделать на основе данных, представленных на рис. 5. Хотя тенденция к росту массы образца антрацита сохраняется при его обработке в выбранных условиях смесью  $\text{HNO}_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение нескольких суток, основные изменения происходят уже в течение первых 12 ч. Таким образом, предварительная кислотная модификация антрацита позволяет сократить до нескольких минут продолжительность термообработки и повысить выход пористого углеродного продукта.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований установлено, что предварительная термообработка измельченного антрацита в псевдоожиженном слое катализатора или мартеновского шлака увеличивает его пористость, удельную поверхность и реакционную способность в отношении к газифицирующим агентам.

Активация термообработанного антрацита водяным паром при температуре 900 °С позволяет достичь более высоких показателей адсорбционной емкости полученных сорбентов по йоду при сокращении продолжительности процесса и расхода антрацита по сравнению с необработанным сырьем. Взаимодействие деминерализованного антрацита со смесью азотной и серной кислот при комнатной температуре приводит к значительной модификации его химического состава и структуры.

Последующая кратковременная обработка модифицированного антрацита в условиях высокоскоростного нагрева до 900 °С способствует значительному развитию его микропористой структуры и увеличивает его адсорбционную емкость по йоду до значения, превышающего показатели промышленных углеродных сорбентов. Выход углеродного сорбента

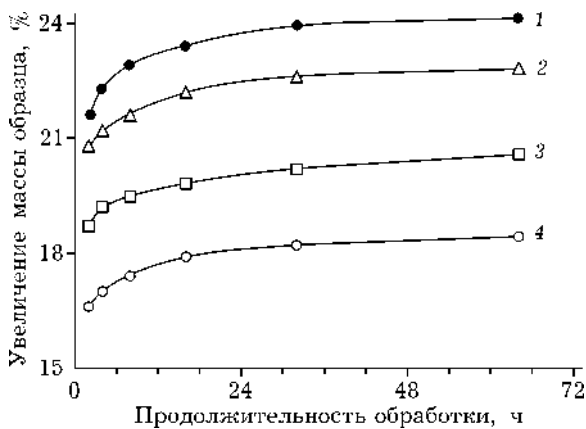


Рис. 5. Влияние продолжительности обработки антрацита (образец № 4, см. табл. 1) смесью  $\text{HNO}_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (9 : 1) на изменение его массы при различном отношении раствор/антрацит, мл/г: 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4).



из модифицированного антрацита вдвое выше, чем в традиционном процессе парогазовой активации, и продолжительность активации составляет всего несколько минут.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. Ф. Олонцев, *Хим. пром-сть*, 11 (1997) 31.
- 2 D. Lozano-Castello, M. A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon*, 39 (2001) 741.
- 3 Takashi Kyotani, *Ibid.*, 38 (2000) 269.
- 4 S. Pusz, V. K. Kwiecinska, S. Duber, *Int. J. Coal Geology*, 54 (2003) 115.
- 5 K. Gergova, S. Eser, H. H. Schobert, M. Klimkiewicz, *Fuel*, 74 (1995) 1042.
- 6 В. В. Стрелко, Н. В. Герасименко, Н. Т. Картель и др., *ХТТ*, 1 (2003) 77.
- 7 K. Bratek, W. Bratek, I. Gerus-Piasecka *et al.*, *Fuel*, 81 (2002) 97.
- 8 C. Daulan, S. B. Lyubchik, J.-N. Rouzaud, F. Bequin, *Ibid.*, 77 (1998) 495.
- 9 С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, Мир, Москва, 1984.
- 10 В. Б. Фенелонов, Пористый углерод, изд. Ин-та катализа СО РАН, Новосибирск, 1995.
- 11 С. И. Суринова, *Рос. хим. журн.*, 38 (1994) 82.
- 12 M. L. Shchipko, B. N. Kuznetsov, *Fuel*, 74 (1995) 751.
- 13 R. C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York – Basel, 1988.
- 14 Г. М. Плавик, Г. Н. Трошкин, М. М. Дубинин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2 (1994) 231.
- 15 Y. V. Tamarkina, T. G. Shendrik, A. Krzton, V. A. Kucherenko, *Fuel Proc. Technol.*, 77–78 (2002) 9.
- 16 S. B. Lyubchik, R. Benoit, F. Beguin, *Carbon*, 40 (2002) 1287.
- 17 V. Verheyen, R. Rathbone, M. Yagtoyen, F. Derbyshire, *Ibid.*, 33 (1995) 763.
- 18 М. Л. Щипко, *ХТТ*, 3 (1999) 82.
- 19 М. Л. Щипко, С. Р. Богомолов, З. Р. Исмагилов, М. А. Керженцев, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4 (1996) 473.
- 20 B. N. Kuznetsov, M. L. Shchipko, A. V. Rudkovsky *et al.*, Proc. 3rd European Coal Conf., European Coal Geology (Ed. Eran Nakoman), Izmir, 1999, p. 325.
- 21 A. Albinia, G. Furdin, D. Begin *et al.*, *Carbon*, 34 (1996) 1329.
- 22 В. А. Кучеренко, Т. В. Хабарова, К. Ю. Чотий и др., *ХТТ*, 4 (1997) 12.
- 23 Л. Белами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., Москва, 1963.
- 24 И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, Химия, Москва, 1976.
- 25 Y. Kawai, Myo Than Oo, M. Nakao *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 121–122 (1997) 156.
- 26 Т. В. Хабарова, Ю. В. Тамаркина, Т. Г. Шендрик, В. А. Кучеренко, *ХТТ*, 1 (2000) 45.
- 27 B. N. Kuznetsov, N. V. Chesnokov, N. M. Mikova *et al.*, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 80 (2003) 345.
- 28 P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A. V. Neimark, *Langmuir*, 16 (2000) 2311.
- 29 D. Cazorla-Amoros, J. Alcaniz-Monge, M. A. de la Casa-Lillo, A. Linares-Solano, *Ibid.*, 14 (1998) 4589.