Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 (2014 7) 42-53
~ ~ ~

УДК 661.183:665.7.032.5

Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы

Н.В. Чесноков[а,б]*, Н.М. Микова[б], И.П. Иванов[б], Б.Н. Кузнецов[а,б]
[а]*Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*
[б]*Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия, 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 24*

Received 10.11.2013, received in revised form 09.12.2013, accepted 04.02.2014

Изучены закономерности термической активации химически модифицированных антрацитов, бурых углей, древесины и лигнина при вариации природы химического агента, температуры и продолжительности процесса. Исследовано формирование пористой структуры углеродных продуктов. Для всех видов исходного сырья осуществлен подбор оптимальных условий получения нанопористых углеродных сорбентов с высокой удельной поверхностью – до 2000–2900 м²/г.

Ключевые слова: углеродный сорбент, получение, антрацит, бурый уголь, древесина, лигнин, химическая активация, пористая структура.

Введение

Пористые углеродные материалы (ПУМ) благодаря своей высокой сорбционной активности широко используются в различных технологических процессах разделения в жидких и газообразных средах. Расширяется применение пористых углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов, гемосорбентов, адсорбентов для хроматографии и систем хранения газов, углерод-углеродных композитных материалов и т.д. [1, 2]. Отличительные особенности ПУМ – высокая специфическая адсорбционная и каталитическая активность при достаточной стабильности в неокислительных средах, возможность варьирования удельной поверхности в диапазоне 0,1-10³ м²/г и размера пор от ангстрем до сотен микрон, а также широкий ассортимент форм конечного продукта, включающий порошки, гранулы, блочные изделия, пленочные, волокнистые и тканые материалы [1-3].

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru

В настоящее время суммарное мировое производство пористых углеродных материалов составляет около 1 млн т в год [1, 2]. Увеличению объемов производства и расширению ассортимента ПУМ способствует тот факт, что для их получения могут использоваться любые виды углеродсодержащего сырья: древесина [4, 5], каменные и бурые угли [6, 7], различные виды сельскохозяйственных отходов [8], торф [2], полимерные материалы [9], жидкие и газообразные углеводороды [10], а также углеродсодержащие промышленные и бытовые отходы [11].

Для получения ПУМ, применяемых в качестве адсорбентов и носителей катализаторов, обычно используются методы физической или химической активации [1, 2]. Получение ПУМ с использованием физической активации включает следующие стадии: подготовка сырья (сепарация, дробление, сушка и др.); пиролиз (термообработка без доступа окислителя при температуре 550–1000 °C; активация (термообработка в присутствии окислителя, CO_2 или водяного пара при 700–1000 °C).

Получение ПУМ методом термохимической активации основано на введении в исходный материал химических добавок с последующей карбонизацией в инертной среде или в присутствии газообразного окислителя. Трансформация исходного сырья в ПУМ осуществляется под действием кислотно-основных или окислительно-восстановительных катализаторов ($ZnCl_2$, Al_2O_3, H_3PO_4, карбонаты или оксиды щелочных металлов и др.) [1, 2, 12]. Катализаторы активируют трансформацию алифатических фрагментов, практически не затрагивая арильные C–C-связи, удаляют кислород, водород и другие гетероатомы при одновременной карбонизации и активации при температурах, как правило, ниже 700 °C. В итоге получаются ПУМ с развитой пористой структурой.

Для эффективного использования ПУМ необходимы знания об их структурных и текстурных характеристиках, таких как величина удельной поверхности, объем и размер пор, распределение пор по размерам.

В статье представлены данные по исследованию пористых углеродных материалов, полученных химической модификацией различных видов природного углеродсодержащего сырья: антрацитов, бурых углей, растительной биомассы.

1. Пористые углеродные материалы из антрацитов

Основной проблемой, ограничивающей использование антрацитов в производстве углеродных сорбентов, является их низкая реакционная способность, вследствие этого традиционные методы активации водяным паром или CO_2 оказываются недостаточно эффективными. Разработанные промышленные методы активации антрацитов малопроизводительны и не способны обеспечить получение достаточно широкого ассортимента углеродных сорбентов на их основе [7, 13]. Для получения углеродных сорбентов с хорошими адсорбционными характеристиками традиционными методами физической активации требуется длительное время и высокие температуры. При этом происходит потеря более 50 % от исходного веса антрацита за счет его выгорания.

Имеются сведения о том, что низкотемпературная химическая модификация антрацита (например, $HClO_4$ или HNO_3) увеличивает его реакционную способность при последующей физической активации [14-16].

В данной работе для разработки новых способов получения ПУМ из доступного и относительно недорогого сырья – антрацитов – исследованы процессы их химической модификации и последующей термической активации. Установлено влияние условий химической модификации минеральными кислотами и щелочами (HNO_3, H_2SO_4, LiOH, NaOH, KOH) антрацитов некоторых месторождений России и Украины на текстурные характеристики и сорбционные свойства пористых углеродных материалов (ПУМ), полученных термической обработкой модифицированных образцов [16, 17].

Для исследования углеродных материалов были использованы методы рентгеновской дифракции, электронно-микроскопический, ДТА, РФЭС, ИКС с Фурье-преобразованием. Структурные характеристики образцов рассчитывали из изотерм адсорбции азота при 77 К и адсорбции CO_2 при 273 К.

Установлено, что предварительная химическая модификация антрацитов смесью азотной и серной кислот существенно изменяет их состав и структуру. Варьированием условий синтеза получены активированные антрациты с поверхностью до 1000 $м^2/г$, низкой зольностью и контролируемым распределением пор по размерам. Найдены условия обработки антрацитов смесью серной и азотной кислот, обеспечивающие их полное растворение и последующее образование новой углеродной фазы при высаждении из раствора. Кратковременная (несколько минут) термообработка полученного углеродного материала при 900 °С приводит к образованию ПУМ с развитой пористой структурой.

ПУМ, полученные химической активацией антрацитов минеральными кислотами, имеют развитую микропористую структуру. Объем пор – от 0,133 до 0,253 $см^3/г$. Ширина микропор варьируется от 0,7 до 2,5 нм, а их средний размер 0,94 нм (рис. 1).

Термообработанный и модифицированный антрацит имеет высокую сорбционную емкость по йоду – 71 %. Отметим, что для большинства промышленных сорбентов эта величина составляет около 60 %. Выход ПУМ из модифицированного минеральными кислотами антрацита достигает 84 % от веса исходного антрацита, тогда как в традиционном процессе парогазовой активации теряется до 30–50 % массы исходного материала. Следует также подчеркнуть,

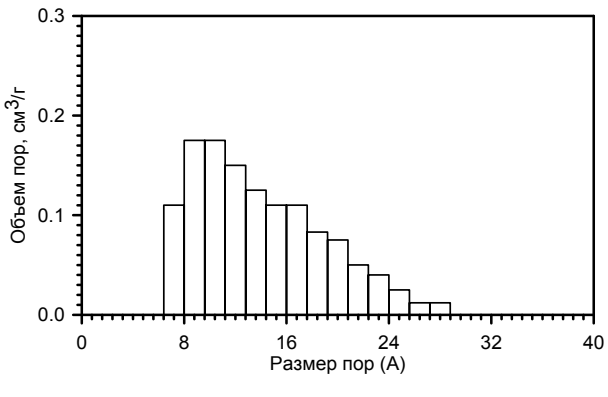


Рис. 1. Распределение микропор по размерам в пористом углеродном материале, полученном термообработкой модифицированного смесью серной и азотной кислот антрацита (из данных по адсорбции N_2 при 77 К)

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов ПУМ, полученных активацией антрацитов в присутствии щелочей (температура активации 800 °С)

Образец	Удельная поверхность, м^2/г	Суммарный объем пор, см^3/г	Объем микропор, см^3/г	Средний размер пор, нм
Антрацит/LiOH	235	0,15	0,10	1,0
Антрацит/NaOH	1174	0,76	0,25	2,6
Антрацит/KOH	3240	1,77	0,20	2,2

что использование нового метода развития пористой структуры антрацита не требует длительной и энергозатратной стадии парогазовой активации.

Для разработки новых методов синтеза нанопористых углеродных материалов исследованы процессы активации антрацитов ряда месторождений России и Украины в присутствии гидроксидов лития, натрия и калия. В результате выполненных исследований выявлены экспериментальные зависимости, связывающие текстурные характеристики получаемых углеродных материалов с природой антрацита и активирующего агента, а также с условиями процесса активации.

Установлено, что активирующая способность гидроксидов возрастает в ряду LiOH < NaOH < KOH. Осуществлен подбор режимных параметров химической активации антрацитов гидроксидами Li, Na, K (температура, соотношение реагентов, реакционная среда), позволяющих получать нанопористые углеродные материалы с высокой удельной поверхностью.

Наиболее значительное развитие удельной поверхности углеродного материала обнаружено при активации антрацита в присутствии гидроксида калия (величина удельной поверхности составила около 3000 м^2/г, объем пор – 1,77 см^3/г, средний размер пор – 2,2 нм). При активации антрацита в присутствии гидроксида натрия удельная поверхность полученных углеродных материалов достигает 1500 м^2/г, а для системы гидроксид лития/антрацит – 240 м^2/г, при среднем размере пор 2,6 и 1,0 нм соответственно (табл. 1).

Таким образом, в результате проведенных исследований осуществлен подбор режимных параметров химической активации антрацитов минеральными кислотами и щелочами (температура, соотношение реагентов, реакционная среда), позволяющих получать пористые углеродные материалы с высокой удельной поверхностью. На основании этих данных разработаны новые способы получения ПУМ из антрацитов с удельной поверхностью от 240 до 3000 м^2/г и средним размером пор от 1,0 до 2,6 нм.

2. Пористые углеродные материалы из бурых углей

Низкометаморфизованные бурые угли (БУ) – относительно дешевый и доступный сырьевой источник для получения пористых углеродных материалов. Для этого широко используют методы щелочной активации бурых углей, позволяющие получать ПУМ с хорошо развитой микропористой структурой [18-20]. Такие ПУМ могут проявлять высокую селективность к сорбции низкомолекулярных газов [21], что делает возможным их использование в газоразделительных процессах.

В работе на примере бурых углей Березовского (ББУ) и Ирбейского (ИрБУ) месторождений изучено формирование пористой структуры углеродных материалов, получаемых методом щелочной активации.

Процесс получения пористого углеродного материала включал смешивание измельченного до фракции 1-2 мм БУ с гидроксидом калия или натрия, используемых в твердом виде, в весовом соотношении 1:1-1:7. Активацию смеси проводили в проточном реакторе в атмосфере Ar. Температурный режим включал нагревание со скоростью 5 °С/мин от комнатной температуры до 600-800 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 1 ч. Активированные продукты после отмывания от неорганических примесей сушили до постоянного веса при 105 °С.

Характеристики пористой структуры ПУМ (удельную поверхность $S_{БЕТ}$, общий объем пор $V_{пор}$ и средний диаметр пор) устанавливали методом БЭТ по адсорбции азота при 77 К. Сорбционные свойства полученных ПУМ по отношению к водороду определяли при 77 К и давлении H_2 6,5 МПа после предварительной тренировки образцов под вакуумом при температуре 300 °С в течение 2 ч. Десорбцию водорода осуществляли со скоростью подъема температуры 5 °С /мин до 400 °С.

Результаты физико-химического исследования продуктов активации бурых углей KOH и NaOH при 600 °С показали, что удельная поверхность и суммарный объем пор зависят от природы используемой щелочи и её содержания в исходной смеси. Удельная поверхность и объем пор активированных образцов ББУ достигают максимума при соотношении бурый уголь/КОН 1:5 ($S_{БЕТ}$ = 1565 м^2/г, V = 0,78 см^3/г). При взаимодействии ББУ с NaOH выявленные зависимости сохраняются, однако показатели $S_{БЕТ}$ и $V_{пор}$ оказались ниже (1240 м^2/г и 0,56 м^3/г соответственно).

Аналогичные зависимости обнаружены и при активации ИрБУ. Однако при активации ИрБУ получены ПУМ с несколько более низкой удельной поверхностью и суммарным объемом пор: 1273 м^2/г и 0,611 см^3/г; 808 м^2/г и 0,32 см^3/г соответственно для КОН и NaOH.

Установлено, что с увеличением температуры активации с 600 до 800 °С и количества вводимого активирующего агента общий объем пор и удельная поверхность ПУМ возрастают. На рис. 2 представлены диаграммы, отражающие зависимость $S_{БЕТ}$ от влияния этих параметров для ПУМ, полученных активацией углей КОН и NaOH, взятых в интервале соотношений 1:1 – 1:7.

Для всех систем БУ/щелочь характерно увеличение $S_{БЕТ}$ с ростом соотношения от 1:1 до 1:5, при этом для образцов ББУ/КОН и ИрБУ/КОН эта величина достигает наибольшего значения – 2680 и 2250 м^2/г соответственно. В аналогичных условиях для углей, модифицированных NaOH, удельная поверхность составляет 1259 м^2/г. Последующее увеличение количества вводимой в уголь щелочи до соотношения 1:7 вызывает снижение величины удельной поверхности ПУМ.

Развитая удельная поверхность и пористость углеродных материалов, полученных из БУ, определяют их высокую сорбционную активность, в частности к водороду (табл. 2). Установлено, что увеличение значений $S_{БЕТ}$, $V_{пор}$ и среднего размера пор ПУМ из БУ приводит к росту сорбционной емкости по водороду. Как видно из данных в табл. 2, с увеличением удельной поверхности и общего объема пор повышается сорбционная емкость по водороду. Максимальное значение (2,99 % мас.) получено для ББУ при соотношении уголь/КОН = 1:5.

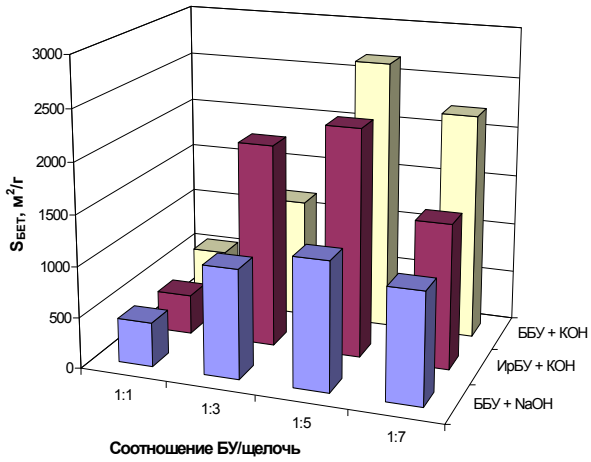


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности ПУМ, полученных в атмосфере аргона при 800 °С, от отношения БУ/щелочь

Таблица 2. Характеристики ПУМ, полученных щелочной активацией бурых углей в атмосфере аргона при 800 °С

Образец	Соотношение уголь/щелочь	Удельная поверхность, м²/г	Объем пор, см³/г	Диаметр пор, нм	Сорбция H_2, % масс.
ББУ/КОН	1:3	2134	0,92	1,98	2,58
ББУ/КОН	1:5	2680	2,12	3,00	2,99
ББУ/NaOH	1:5	1259	0,72	2,55	1,35
ИрБУ/КОН	1:3	2003	0,86	2,76	2,32
ИрБУ/КОН	1:5	2250	1,45	2,92	2,64

Установлено, что термообработка бурых углей при 800 °С в присутствии КОН обеспечивает лучшее развитие поверхности ПУМ по сравнению с NaOH.

Таким образом, термохимическая активация бурых углей в присутствии гидроксидов щелочных металлов позволяет получать нанопористые углеродные сорбционно-активные материалы с высокой удельной поверхностью (до 2700 м²/г) и значительным объемом пор (1,5–2,1 см³/г). При этом наиболее значительной сорбционной емкостью по водороду (до 3 % мас.) обладают ПУМ, полученные при активации бурого угля с КОН.

3. Нанопористые углеродные материалы, полученные щелочной активацией древесных отходов

Производство пористых углеродных материалов (ПУМ) можно рассматривать как один из перспективных способов утилизации отходов лесозаготовки и переработки древесины. Важным классом ПУМ являются микропористые сорбенты, для которых характерен высокий объем микропор с размерами <1,0 нм. Наличие таких пор обеспечивает углеродному материалу способность к эффективной сорбции низкомолекулярных газов, а также придает ему

молекулярно-ситовые свойства, что делает возможным его использование в газоразделительных процессах [21].

Однако традиционные способы получения ПУМ с использованием парогазовой активации малоэффективны для получения микропористых углеродных материалов. Для их приготовления может быть использована щелочная активация, способствующая развитию микропористой структуры [22].

В работе изучено влияние условий щелочной активации на формирование пористой структуры и сорбционных свойств углеродных материалов, получаемых из древесных опилок и гидролизного лигнина.

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие опилки (фракция 0,25-1,0 мм) древесины березы (ДБ), древесины осины (ДО) и гидролизный лигнин Красноярского БХЗ.

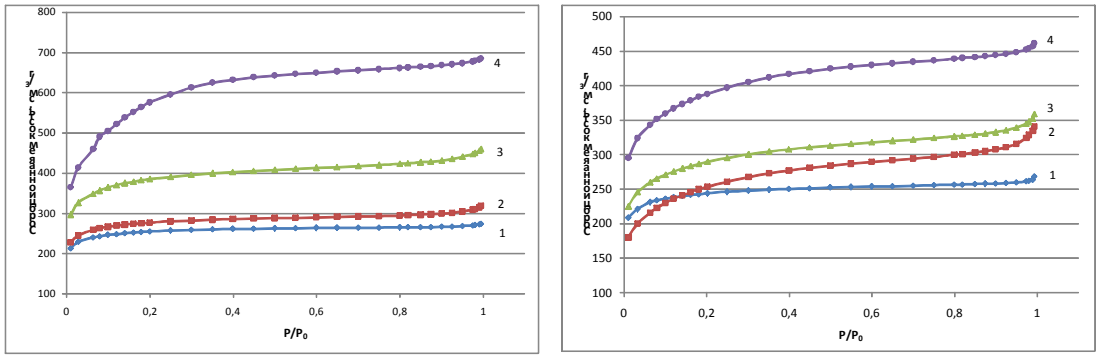
Образцы ПУМ получали по следующей методике: механическую смесь опилок и гидроксида калия, взятых в массовом отношении 1:1 – 1:4, нагревали в горизонтальном проточном реакторе в токе аргона со скоростью нагрева 5 °С/мин до температуры 800 °С и выдерживали при конечной температуре в течение 1 ч. Затем термообработанные образцы охлаждали до комнатной температуры, полученные – отмывали 0,5 М HCl и дистиллированной водой до нейтральной среды и высушивали в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С до постоянного веса. Выход ПУМ составлял 5-8 вес. % в расчете на исходную древесину.

В результате проведенных исследований было установлено, что величина удельной поверхности ($S_{уд.}$) и сорбционные свойства получаемых ПУМ определяются природой используемой древесины и отношением древесина/щелочь. Характер изменения $S_{уд.}$ при вариации состава смеси древесина/КОН иллюстрируется данными, представленными в табл. 3. В ходе термообработки структура лигноцеллюлозных образцов претерпевает значительные изменения, которые тем заметнее, чем выше количество КОН в смеси.

Из данных в табл. 3 следует, что удельная поверхность ПУМ, полученных из древесины березы, при росте доли щелочи в смеси от 1 до 4 увеличивается более заметно – с 880 до 2050 м^2/г, тогда как из древесины осины – с 820 до 1348 м^2/г. Развитие пористости в активиро-

Таблица 3. Характеристики пористых углеродных материалов, полученных термообработкой смеси древесины березы и осины с КОН при 800 °С и их сорбционная ёмкость по H_2

Образец	Отношение древесина/ КОН	Удельная поверхность, $S_{уд.}$, м^2/г	Суммарный объём пор, $V_{пор}$/	Объём микропор, $V_{микро}$, см^3/г	Средняя ширина пор D, нм	Сорбц. ёмкость, H_2, см^3/г (вес. %)
ДБ	1:1	880	0,42	0,31	2,19	214 (1,91)
ДБ	1:2	963	0,48	0,33	2,14	248 (2,21)
ДБ	1:3	1338	0,69	0,40	2,08	264 (2,35)
ДБ	1:4	2050	1,05	0,24	2,16	242 (2,16)
ДО	1:1	822	0,47	0,27	1,97	192 (1,71)
ДО	1:2	1005	0,53	0,31	2,15	228 (2,04)
ДО	1:3	1100	0,51	0,34	2,16	247 (2,21)
ДО	1:4	1348	0,70	0,37	2,09	232 (2,07)



А Б

Рис. 3. Изотермы адсорбции азота (77 К) на образцах ПУМ, полученных термообработкой смесей ДБ/КОН (А) и ДО/КОН (Б) с различным соотношением древесины : КОН (1 – 1:1; 2 – 1:2; 3 – 1:3; 4 – 1:4)

ванном углеродном материале под воздействием щелочи, очевидно, происходит в результате интенсификации реакций дегидратации и конденсации, протекающих на стадии карбонизации. В отсутствие щелочи $S_{уд}$ карбонизованных образцов из древесины осины не превышает 116 м^2/г, а из древесины березы – 378 м^2/г.

Наблюдаемые различия текстуры ПУМ, полученных из древесины березы и осины, возможно, связаны с различным химическим составом древесины березы и осины.

Как следует из полученных данных, изменение содержания щелочи в смеси влияет на удельную поверхность, объём и ширину пор в образцах ПУМ. Самые высокие значения объема пор для ПУМ из осины (0,70 см^3/г) и березы (1,05 см^3/г) достигнуты при использовании массового отношения древесина/КОН = 1:4, при этом средний размером пор не превышает 2,1–2,2 нм.

Изотермы адсорбции азота на образцах ПУМ, полученных термообработкой смесей КОН с древесиной березы и осины (рис. 3), по форме и виду соответствуют изотермам I типа, что свидетельствует о развитой микропористой текстуре образующихся углеродных материалов [23].

Высокая удельная поверхность и значительная доля микропор в полученных углеродных материалах позволяет рассматривать их в качестве эффективных адсорбентов низкомолекулярных газов, в частности водорода [3]. Как показали проведенные исследования (табл. 3), сорбционная активность по водороду в основном коррелирует с микропористостью образцов. Максимальную сорбционную емкость по водороду (264 см^3/г) имели углеродные материалы, полученные из древесины березы, доля микропор в которых составляет > 50 % от общего объема пор. Увеличение ширины пор в углеродных образцах с ростом содержания КОН в смеси приводит к снижению количества сорбированного водорода, вероятно, за счет изменения характера его адсорбции в более крупных порах [23].

В результате проведенных исследований установлено, что при карбонизации механических смесей древесных опилок (береза, осина) и гидроксида калия образуются нанопористые углеродные материалы с высокой удельной поверхностью (≥2000 м^2/г) и средним размером пор 2,0–2,2 нм.

Взаимодействие компонентов смесей различных видов углеродсодержащего сырья [24] при их совместной карбонизации проявляется в неаддитивном изменении выхода продуктов и структурных характеристик получаемых углеродных материалов. При карбонизации гидролизного лигнина с нефтешламами последние могут выступать в качестве связующего и порообразующего материала [25].

Методами ИКС, ДТА, РСА, БЭТ и функционального анализа установлены особенности термохимических превращений модифицированного ацетатом меди гидролизного лигнина (Л) и его смесей с нефтешламами (НШ), а также структура и свойства получаемых активных углей (АУ) [26].

Обнаружено, что взаимодействие ацетата меди с кислородсодержащими функциональными группами лигнина приводит к образованию карбоксилатов и фенолятов меди и к изменению надмолекулярной организации и реакционной способности лигнина при термохимических превращениях. Указанные изменения проявляются в уменьшении величин межслоевого расстояния d_{002}, увеличении размера кристаллитов, числа слоев в кристаллите и существенном снижении степени их упорядоченности.

Добавка 2 % ацетата меди к лигнину приводит к появлению нового максимума скорости разложения на кривой ДТГ при 193 °С, который, возможно, соответствует разложению карбоксилатов меди. При этом снижается температура начала основного термического разложения (ОТР) и уменьшается скорость разложения в максимумах при 230 и 370 °С.

Добавка ацетата меди к лигнину и смеси Л – НШ существенным образом сказывается на результатах активации этих образцов при варьировании времени и скорости нагрева.

Активация водяным паром лигнина с добавкой 2 % ацетата меди при скорости нагрева 40 °С/мин до конечной температуры 800 °С сопровождается снижением выхода ПУМ, существенным уменьшением его удельной поверхности и адсорбционной активности по метиленовому синему (МС) и йоду по сравнению с ПУМ из лигнина (табл. 4).

При скорости нагрева 90 °С/мин возрастает выход ПУМ из лигнина, содержащего 2 % Cu, и его смеси с нефтешламом по сравнению с выходом ПУМ из немодифицированных об-

Таблица 4. Характеристика активных углей из лигнина и смеси Л – НШ (1:1), полученных активацией паром при 800 °С

Образец	Параметры					
	Время активации, ч	$V_{нагрева}$, °С/мин	Выход, %	S_{BET}, м²/г	Адсорбция	
					МС, мг/г	Йод, мг/г
Л	2	40	31,2	370	233	918
Л + 2 % Cu	-»-	-»-	24,1	120	71	458
Л – НШ	-»-	-»-	27,6	250	137	529
Л – НШ +2 % Cu	-»-	-»-	13,9	341	134	798
Л	0,5	90	15,1	631	232	1056
Л – НШ	-»-	-»-	14,1	739	137	727
Л – НШ +2 % Cu	-»-	-»-	18,6	620,5	126	951

разцов Л и Л+НШ. При этом формируется углеродный материал с большим количеством микропор.

Дальнейшее повышение содержания меди в лигнине нежелательно, поскольку при этом интенсифицируются реакции выгорания органической массы с образованием макропор, что существенно снижает выход ПУМ, его удельную поверхность и сорбционную активность.

В результате выполненных исследований осуществлен подбор условий модифицирования и термоактивации гидролизного лигнина и его смесей с нефтешламом, обеспечивающих получение из этих промышленных отходов ПУМ с выходом 18-19 % мас. и удельной поверхностью 620 $м^2$/г.

Список литературы

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. Elsevier, 2006. 537 p.

2. Фенелонов, В.Б. Пористый углерод. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1995. 518 с.

3. Carbon Materials for Advanced Technologies. Ed. T.D. Burchell. Elsevier, 1999. 540 p.

4. Shafizaden, F. Introduction to pyrolysis of biomass // J. Anal. Appl. Pyrol. 1982. V. 3. P. 283-305.

5. Sanchez, A.R., Elguezabal A.A., Saenz L.T., CO_2 activation of char from wood waste // Carbon. 2001. V. 39. P. 1367-1377.

6. Шабанов В.Ф., Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л. и др. Фундаментальные основы комплексной переработки углей КАТЭКа для получения энергии, синтез-газа и новых материалов с заданными свойствами. Новосибирск, 2005. 219 с.

7. Олонцев, В.Ф. Современные технологии высококачественных углеродных сорбентов. Технологии на основе ископаемого угля // Хим. пром. 1997. № 11. С. 31-35.

8. Gonzales J.C., Gonzales M.T., Molina-Sabo M. et al.Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials // Carbon. 1995. V. 38. P. 1175-1177.

9. Helleur R., Popovic N., Ikira M. et al. Characterization and potential application pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2001. V. 58-59. P. 813-824.

10. Суровикин В.Ф., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В. и др. Закономерности формирования пористой структуры композитов на основе пиролитического и технического углерода // Химия твердого топлива. 1995. № 3. С. 62-68.

11. Sorum L., Gronli M.G., Hustad J.E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes // Fuel. 2001. V. 80. P. 1217-1227.

12. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active carbon. Marcel Dekker Inc, New York. 1988. P. 121-129.

13. Дроздник И.Д., Улановский М.Л., Гордиенко А.И. Сырьевая база и основные способы получения углеродных сорбентов // Кокс и химия. 1995. № 10. С. 13-19.

14. Хабарова Т.И., Тамаркина Ю.В.,. Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А. Влияние предварительной химической модификации на свойства сорбентов из ископаемых углей // Химия твердого топлива. 2000. № 1. С. 45-54.

15. Lyubchik S.B., Benoit R., Beguin F. Influence of chemical modification of anthracite on the porosity of the resulting activated carbons // Carbon. 2002. V. 40. P. 1287-1294.

16. Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Чесноков Н.В. и др. Получение пористых углеродных материалов высокоскоростным нагревом и предварительной химической модификацией антрацитов // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 4. С. 521-529.

17. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of High Porous Carbons Prepared by the Alkaline Activation of Anthracites //Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2009. V.2, N 1. p. 3-10.

18. Marsh H., Heintz E.A., Rodrigues-Reinoso F. Introduction to carbon technologies. – Alicante: Universidad, 1997. 696 p.

19. Carbon nanotechnology. Ed. L. Dai. Elsevier, 2006. 733 p.

20. Шендрик Т.Г., Тамаркина Ю.В., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Формирование пористой структуры бурого угля при термолизе с гидроксидом калия // Химия твердого топлива. 2009. №. 5. С. 51-55.

21. Mota J.B. Adsorbed natural gas technology. in Recent advances in adsorp-tion processes for environmental protection and security. Ed. by J.P. Mota, S.B. Lyubchik. Springer: 2006. 192 p.

22. Carrot P.J.M., Ribeiro Carrot M.M.L., Mourao P.A.M. Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2006. V. 73. P. 120–127.

23. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность. М: Мир, 1984. 306 с.

24. Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Хабарова Т.В. Термолиз смесей бурого угля и нефтяных отходов // Углехимический журнал. 2005. № 1-2. С. 45 – 49.

25. Шендрик Т.Г., Пащенко Л.В., Симонова В.В., Дроздов В.А., Кучеренко В.А., Хабарова Т.В. Адсорбенты из лигнина и смывочных нефтяных отходов // Химия твердого топлива. 2007. №2. С. 62-67.

26. Simonova V.V., Shendrik T.G., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Influence of Copper Acetate on the Thermochemical Transformations of Hydrolytic Lignin and its Mixtures with Oil Slimes // Journal of Siberian Federal University, Chemistry. 2008. N3. P. 215-224.

Synthesis of Carbon Sorbents by Chemical Modification of Fossil Coals and Plant Biomass

Nicolay V. Chesnokov[a,b], Nadezhda M. Mikova[b], Ivan P. Ivanov[b] and Boris N. Kuznetsov[a,b]

[a]*Siberian Federal University*
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia
[b]*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,*
50-24 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

Main features of thermal activation of chemically modified abthracites, lignites, wood and lignin were studied at variation of the chemical agent nature, process temperature and time. The formation of porous structure of carbon products was studied. Optimum conditions of porous carbon synthesis which ensure obtaining of products with the high specific surface area (to 2000–2900 m²/g) were selected for all types of studied raw materials.

Keywords: carbon sorbent, synthesis, anthracite, lignite, wood, lignin, chemical activation, porous structure.