

DOI: 10.26730/1999-4125-2017-6-197-203

УДК 539.217.1

**МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ  
СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ**

**METHODICAL ASPECTS OF DETERMINING THE POROUS STRUCTURE  
PARAMETERS OF CARBON SORBENTS BASED ON FOSSIL COALS**

**Козлов Алексей Петрович<sup>1,2</sup>,**

кандидат хим. наук, доцент кафедры. KozlovAP@iccms.sbras.ru

**Kozlov Alexey P.<sup>1,2</sup> C.Sc. in Chemistry, assistant professor**

**Дудникова Юлия Николаевна<sup>2</sup>,**

кандидат хим. наук, научный сотрудник, dudnikova.yuliya80@mail.ru

**Dudnikova Yuliyu N.<sup>2</sup>, C.Sc. in Chemistry, research fellow**

**Зыков Игорь Юрьевич<sup>2</sup>,**

кандидат физ.-мат. наук, научн. сотрудник, zyak.kot@mail.ru

**Zykov Igor Yu.<sup>2</sup>, C.Sc. in Physics and Math, research fellow**

**Созинов Сергей Анатольевич<sup>2</sup>,**

кандидат физ.-мат. наук, рук. центра КП, sozinov71@mail.ru

**Sozinov Sergey A.<sup>2</sup>, candidate of math and physics science, head of science center,**

**Исмагилов Зинфер Ришатович<sup>1,2</sup>,**

член-корреспондент РАН, зав. каф., Zinfer1@mail.ru

**Ismagilov Zinfer R.<sup>1,2</sup>, Corresponding member of RAS, head of the department**

<sup>1</sup>Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28.

<sup>1</sup>T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18

<sup>2</sup>Federal Research Center of Coal and Coal chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 18 av. Soviet, Kemerovo, 650000, Russian Federation

**Аннотация:** В работе представлены методические аспекты проведения измерения параметров пористой структуры углеродных сорбентов, полученных на основе ископаемых углей, на анализаторе ASAP 2020 «Micromeritics». Определены текстурные характеристики пористой структуры углеродных сорбентов, такие как, величины удельной поверхности, общего объема пор, объема микро- и мезопор исследуемых образцов. Характеристики пористой структуры углеродных сорбентов рассчитаны по изотермам низкотемпературной (77К) адсорбции-десорбции азота. Текстурные характеристики углеродных сорбентов были рассчитаны различными методами, реализованными программным обеспечением анализатора ASAP 2020 «Micromeritics» (BET, Langmuir, DFT, t-Plot, Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov, MP-method, Horvath-Kawazoe, BJH, Dollimore-Heal).

**Abstract:** The paper presents methodological aspects of the porous structure parameters measuring on the analyzer ASAP 2020 "Micromeritics" for carbon sorbents obtained from fossil coals. The textural characteristics of the carbon sorbents porous structure are determined, such as specific surface area; total pore volume; micro- and mesopore volume of the samples. The textural characteristics of the carbon sorbents porous structure are calculated from the nitrogen adsorption-desorption isotherms at low temperature (77K). The textural characteristics of carbon sorbents were calculated by various methods implemented by ASAP 2020 "Micromeritics" analyzer software (BET, Langmuir, DFT, t-Plot, Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov, MP-method, Norvath-Kawazoe, BJH, Dollimore-Heal).

**Ключевые слова:** Пористость, углеродные сорбенты, анализ пористой структуры, адсорбция

**Key words:** Porosity, carbon sorbents, porous structure analysis, adsorption

## Введение

Одним из наиболее важных показателей качества углеродных сорбентов является их пористая структура. Принятыми параметрами пористой структуры являются - суммарный объем (сумма объемов пор всех разновидностей, см<sup>3</sup>/г сорбента); предельный объем сорбционного пространства, представляющий собой сумму объемов сорбирующих пор ( $V_{\text{микро}} + V_{\text{мезо}}$ , см<sup>3</sup>/г); размер пор (ширина, диаметр, нм) [1, 2]. Развитая пористая структура углей определяет высокую адсорбционную способность и, следовательно, эффективность их использования. Поэтому изучение свойств пористого пространства углеродных сорбентов является актуальной научной и практической задачей, т.к. результаты таких исследований позволяют определить механизмы сорбции и области применения углеродных сорбентов.

Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей являются сложными объектами, так как относятся к сорбентам смешанного типа, а их пористая структура имеет полимодальный характер. В этой связи актуален вопрос о проведении исследований поверхности и пористой структуры таких сорбентов современными методами, с использованием новейшего аналитического и научно-исследовательского оборудования.

Однако существующие ГОСТы на определение удельной поверхности различных материалов, например, ГОСТ 25699.2-90 «Углерод технический для производства резины. Методы определения удельной внешней поверхности» устанавливают метод определения удельной внешней поверхности технического углерода для производства резины; ГОСТ 23401-90 «Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности» - метод определения удельной поверхности металлических порошков, катализаторов и носителей от 0,05 до 1000 м<sup>2</sup>/г по тепловой десорбции азота (аргона), демонстрируют устаревшее аппаратурное оформление методов. Кроме того, на данный момент не существует ГОСТа на определение удельной поверхности и параметров пористой структуры углеродных сорбентов на основе ископаемых углей на современном оборудовании, например, анализаторе площа-ди поверхности и пористости ASAP 2020 «Micromeritics». Таким образом, можно констатировать, что имеется острая необходимость в разработке новых и адаптации существующих методик проведения измерений параметров пористой структуры углеродных сорбентов.

## Сущность методики исследования

Исследование параметров пористой структуры проводили на анализаторе ASAP 2020 «Micromeritics». Анализатор газовый адсорбционный ASAP 2020 предназначен для измерения удельной поверхности (сорбционной емкости) с использованием физически и химически сорбирующихся газов для дисперсных и пористых материалов, и

дальнейшего определения их характеристик: интегральной удельной площиади поверхности, объема и размера пор, распределения объема и поверхности пор по их эффективным размерам при физической сорбции по стандартным методам измерений.

Анализатор ASAP 2020 представляет собой автоматический прибор, принцип действия которого основан на адсорбции и десорбции газов на внешней и внутренней поверхности исследуемых образцов дисперсных и пористых материалов.

Перед проведением измерений исследуемый образец помещают в ампулу, устанавливают на порт предварительной подготовки и дегазируют в вакууме при повышенной температуре с целью удаления с поверхности исследуемого материала поглощенных им газов и паров (термотренировка образца). Затем ампулу с образцом устанавливают на измерительный порт, охлаждают до температуры кипения жидкого азота (77К) и заполняют сорбирующемся газом – сорбатом, в качестве которого используют азот (криптон, диоксид углерода и т.д.).

Из полученных в результате измерений изотерм физической адсорбции и десорбции по специально разработанным методам измерений определяют текстурные характеристики дисперсных и пористых материалов, в том числе, интегральную удельную поверхность по методам БЭТ (Брунауэра-Эмметта-Тейлора), Ленгмюра, объем пор, размер пор, распределение пор по размерам и др. Ошибка измерений составляет 5-7%.

Для проведения измерений необходимы следующие реагенты:

1. Азот газообразный высокой чистоты 99,999% и жидкий ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73);
2. Гелий ТУ 0271-001-45905715-02.

Для подбора параметров дегазации необходимо установить температуру дегазации, путем варьирования температуры от 105 - 450°C с дискретностью 1°C (рекомендуемая температура для оксидных материалов - 150°C, для микропористых материалов и цеолитов – 350 - 400°C). Интервал выбирается по результатам проведения термогравиметрических исследований и (или) по физико-химическим свойствам конкретного образца. При этом необходимо задать скорость нагрева (1 - 10°C/мин).

Для регистрации изотермы адсорбции-десорбции азота необходимо:

- указать интервал относительных давлений;
- провести быструю дегазацию и проверку на течь;
- задать значения давления и времени дегазации;
- указать необходимость измерения свободного объема;
- указать необходимость измерения  $P_0$  во время проведения анализа (съемки изотермы);
- установить режим пошагового дозирования азота при низком давлении;

-задать время достижения равновесия; свойство образца – 3-7г (в зависимости от насыпной

Таблица 1. Параметры пористой структуры углеродных сорбентов  
 Table 1. Parameters of porous structure of the carbon sorbents

№ образца	образец	$S_{BET}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{мезо}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{пор}$ , Å
1	Углеродный сорбент №1	330	0,18	0,07	0,06	21,6
2	Углеродный сорбент №2	1100	0,75	0,32	0,43	26,9
3	Углеродный сорбент №3	1600	0,77	0,40	0,17	19,5

-указать необходимость заполнения ампулы азотом после измерения;

- задать параметры составления отчета.

При определении параметров пористой структуры: удельной поверхности, общего объема пор, объема микро- и мезопор, их распределения по размерам необходимо учитывать, что:

- измерения изотерм адсорбции проводятся только для дисперсных (порошкообразных) образцов;

- минимальное необходимое количество образца с неизвестными характеристиками 1г (в случае если удельная поверхность образца более 150 м<sup>2</sup>/г, то минимальное количество 0,5г; если удельная поверхность превышает 300 м<sup>2</sup>/г, то минимальное количество 0,1г), а максимальное количе-

плотности материала);

- образцы перед измерением в обязательном порядке подвергаются дегазации в вакууме при нагреве, поэтому образец предварительно должен быть высушен в сушильном шкафу, т.к. при дегазации не должно выделяться токсичных или загрязняющих прибор веществ. Кроме того, образец не должен реагировать со стеклянной измерительной пробиркой, и должен быть стабилен в течение длительного времени при заданных условиях: не должно происходить разрушения, агломерации частиц, фазовых переходов, возгонки при низких давлениях;

- минимальная удельная поверхность используемого для измерения материала - 15м<sup>2</sup>/г (может варьироваться в зависимости от природы поверх-

Таблица 2. Текстурные характеристики углеродных сорбентов

Table 2. Textural characteristics of the carbon sorbents

Текстурные характеристики	Методы анализа	УС №1	УС №2	УС №3
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Single point	300	1100	1600
	BET	300	1100	1600
	Langmuir	300	1300	1800
	DFT	300	1400	1400
Удельная поверхность микропор, м <sup>2</sup> /г	t-Plot	200	800	1000
	Dubinin-Radushkevich	300	1200	1700
	MP-Method	400	1300	2000
	Dubinin-Astakhov	300	1000	1500
Удельная поверхность мезопор, м <sup>2</sup> /г	BJH	70	300	200
	Dollimore-Heal	60	300	200
Общий объем пор $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г		0,18		0,75
Объем микропор $V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г	t-Plot	0,06	0,32	0,40
	DFT	0,14	0,35	0,64
	Dubinin-Astakhov	0,13	0,43	0,61
	MP-Method	0,17	0,55	0,73
	Horvath-Kawazoe	0,18	0,59	0,78
Объем мезопор $V_{мезо}$ , см <sup>3</sup> /г	BJH	0,06	0,43	0,17
	Dollimore-Heal	0,06	0,41	0,16
Размер пор, Å	BET	21,6	26,9	19,5
	BJH	35,4	54,5	36,7
	Dollimore-Heal	36,9	53,6	38,7
	MP-Method	4,5	4,2	3,7

ности и состава образца);

- определение величины удельной поверхности по методу БЭТ для материалов с микропористой структурой не является физически обоснованным вследствие допущений теории;

- при измерении адсорбции азота из газовой фазы определение распределения пор по размерам возможно для пор диаметром (ширина) 0,39 – 50нм (при использовании метода BJH до 300нм, в зависимости от образца).

### Результаты и обсуждение

В представленной работе были проведены исследования пористой структуры углеродных сорбентов, полученных на основе ископаемых углей, с использованием анализатора ASAP 2020 «Micromeritics». В результате были подобраны условия дегазации и проведения измерений, а именно: исследования проводили методом низкотемпературной адсорбции азота после вакуумирования образцов при 200°C в течение 12 часов и остаточном давлении менее  $0,5 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст. Величину удельной поверхности исследуемых образцов получали из анализа изотерм адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при -196°C (77K). Измерения изотерм адсорбции-десорбции азота проводили в области равновесных относительных давлений паров от  $10^{-3}$  до 0,995 P/P<sub>0</sub>.

Основные параметры пористой структуры углеродных сорбентов: удельная поверхность ( $S_{BET}$ , м<sup>2</sup>/г), общий объем пор ( $V_{\Sigma}$ , см<sup>3</sup>/г), объем микро-

( $V_{\text{микро}}$ , см<sup>3</sup>/г) - и мезопор ( $V_{\text{мезо}}$ , см<sup>3</sup>/г) и средний диаметр пор ( $D_{\text{pores}}$ , Å) образцов приведены в табл. 1.

Кроме того, программное обеспечение анализатора ASAP 2020 позволяет рассчитывать текстурные характеристики углеродных сорбентов различными методами, результаты которых приведены в табл. 2.

Удельную поверхность пор рассчитывали по методам Брунуэра-Эммета-Тейлора (BET), Ленгмюра (Langmuir) и теории функционала плотности (DFT). Удельную поверхность микропор оценивали сравнительным методом t-Plot и MP методом, а также с помощью методов Дубинина-Радушкевича и Дубинина-Астахова.

Объем микропор определяли с помощью сравнительного метода t-Plot и MP метода, DFT, а также с помощью метода Дубинина-Астахова и Horvath-Kawazoe. Объем мезопор определяли с помощью метода Барретта-Джойнера-Халенды (BJH) и Horvath-Kawazoe. Средний диаметр пор оценивали по формуле  $D_{\text{ср}} = 4V_{\text{адс}}/S$ , по методу BET, BJH, Dollimore-Heal и MP - методу. Объем мезопор рассчитывали из распределения мезопор по размерам (метод BJH и Dollimore-Heal).

На рис. 1 - 3 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота углеродными сорбентами №1, №2, №3 соответственно.

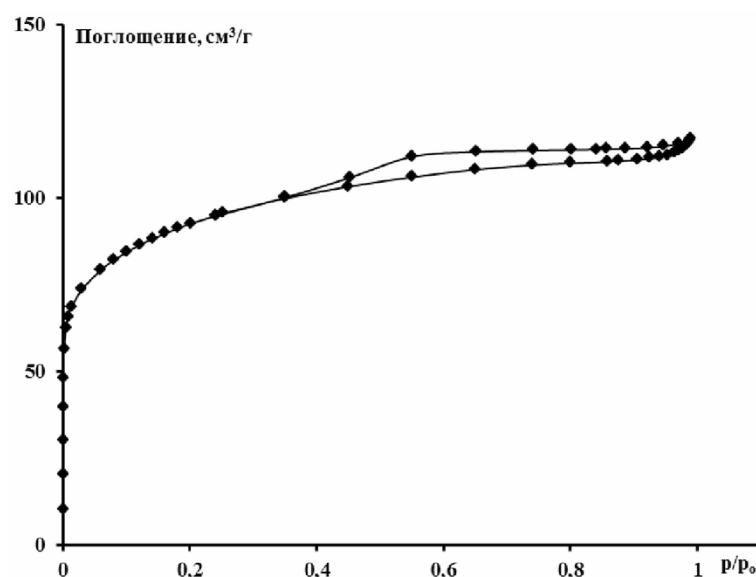


Рис. 1. Изотерма адсорбции – десорбции азота при 77K углеродным сорбентом №1

Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K of carbon sorbent No. 1

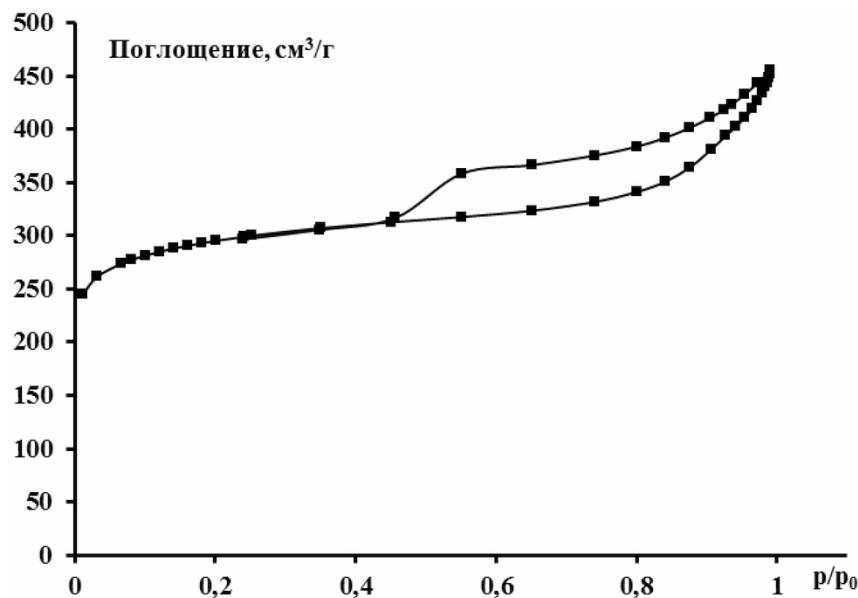


Рис. 2. Изотерма адсорбции – десорбции азота при 77К углеродным сорбентом №2

Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K of carbon sorbent No. 2

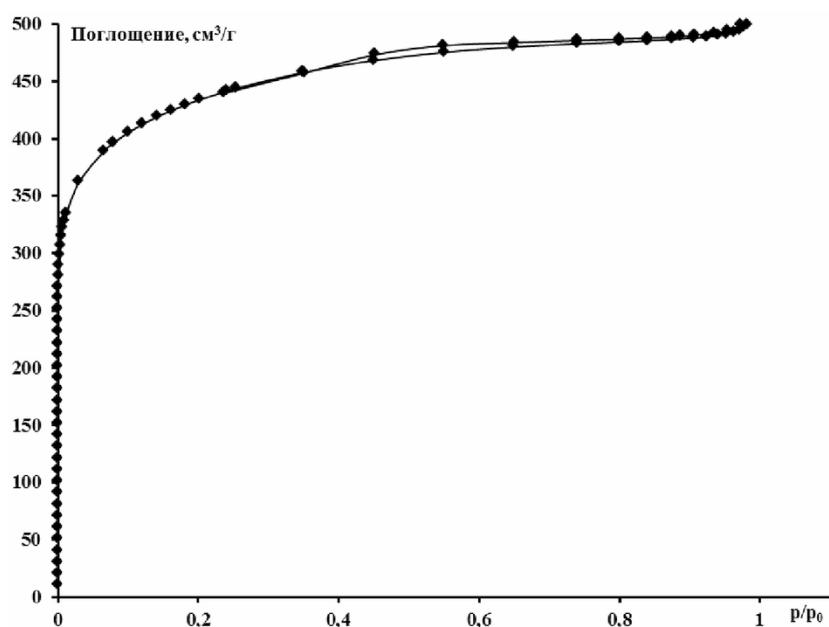


Рис. 3. Изотерма адсорбции–десорбции азота при 77К углеродным сорбентом №3

Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K of carbon sorbent No. 3

На рис. 4 представлено дифференциальное распределение пор по размерам в образцах исследуемых углеродных сорбентов.

Изотермы адсорбции характеризуют пористую структуру материала и позволяют определить ряд ее свойств.

Наибольшей адсорбционной емкостью по азоту в области низких относительных давлений обладает углеродный сорбент №3, что свидетельствует о более высоких значениях величины удельной поверхности по сравнению с другими

образцами.

Внешний вид изотермы адсорбции азота углеродным сорбентом №2 (рис.2) можно отнести к изотермам IV типа по классификации IUPAC [3, 4], присущих мезопористым телам.

Однако, углеродные сорбенты №1 и №3, характеризуются микропористой структурой, что подтверждается внешним видом изотермы I типа (рис. 1, 3) и полученными экспериментальными данными исследований (табл. 1).

Следует отметить, что на всех изотермах

### Заключение

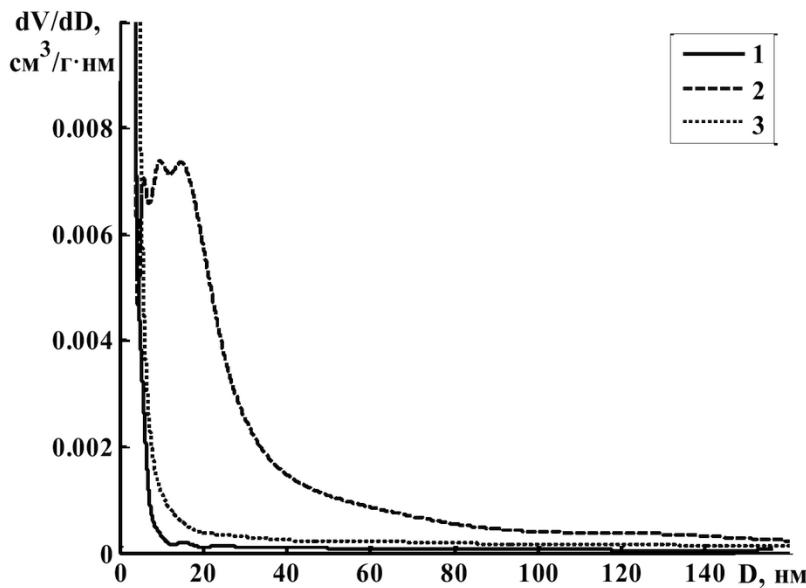


Рис. 4. Дифференциальное распределение пор в образцах углеродных сорбентов:  
1 - углеродный сорбент №1; 2 - углеродный сорбент №2; 3 - углеродный сорбент №3.

Fig. 4. Differential distribution of pores in samples of carbon sorbents:  
1 - carbon sorbent No. 1; 2 - carbon sorbent No. 2; 3 - carbon sorbent No. 3.

наблюдается гистерезис, по типу которого можно судить о формах пор и типу пористой структуры сорбента [5].

На рис. 2 присутствует выраженный, относительно других изотерм, гистерезис. Для углеродного сорбента №2 гистерезис относится к типу Н3 (рис. 2), что говорит о наличии в структуре пор щелевидной формы. Для остальных образцов углеродных сорбентов (рис. 1, 3) наблюдается гистерезис типа Н4, что свидетельствует о порах, состоящих из плоскопараллельных частиц.

Согласно представленным распределениям пор (рис. 4), для углеродных сорбентов №1 и №3 значительно преобладают поры с размерами меньше 20 нм. Однако для углеродного сорбента №2 преобладают поры диаметром более 20 нм, данная особенность выражается в широкой петле гистерезиса (рис.2) для этого образца.

Таким образом, описанная в работе методика измерения параметров пористой структуры углеродных сорбентов, полученных на основе ископаемых углей, с использованием автоматического анализатора площади поверхности и пористости ASAP 2020 «Micromeritics», позволяет определять основные параметры пористой структуры. Показано, что подобранные условия проведения исследований позволяют регистрировать изотермы адсорбции и получать текстурные характеристики углеродных сорбентов (удельная поверхность, общий объем пор, объем микро- и мезопор). Кроме того, варьируя различными методами расчёта текстурных характеристик углеродных сорбентов, реализованными программным обеспечением анализатора ASAP 2020 «Micromeritics» (Табл. 2), можно получить более детальную информацию об объектах исследования и определить сферу их дальнейшего применения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колышкин, Д. А. Активные угли / Д. А. Колышкин, К. К. Михайлова. - Л.: «Химия», 1972. – 56 с.
2. Углеродные сорбенты из ископаемых углей: состояние проблемы и перспективы развития / М.А. Передерий // Химия твердого топлива, 2005. - №1. - С. 76-89.
3. IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid system, Pure Appl. Chem., 57, 603 (1985).
4. S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
5. Фенелонов, В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 414 с.

## REFERENCES

1. Kolyshkin, D. A. Aktivnye ugli / D. A. Kolyshkin, K. K. Mikhaylova. - L.: «Khimiya», 1972. – 56 s.
2. Uglerodnye sorbenty iz iskopaemykh ugley: sostoyanie problemy i perspektivy razvitiya / M.A. Perederiy // Khimiya tverdogo topliva, 2005. - №1. - S. 76-89.
3. IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid system, Pure Appl. Chem., 57, 603 (1985).
4. S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
5. Fenelonov, V. B. Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu formirovaniya supramolekulyarnoy struktury adsorbentov i katalizatorov. - Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2002. – 414 s.

Поступило в редакцию 18.11.2017

Received 18.11.2017