

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-5-68-75

УДК 547.992.2:662.73

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОСТИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ БУРОГО УГЛЯ

INFLUENCE OF ALKALINE ACTIVATION TEMPERATURE ON POROSITY CHARACTERISTICS OF SORBENTS BASED ON BROWN COAL

Козлов Алексей Петрович^{1,2},

кандидат хим. наук, доцент, e-mail: KozlovAP@kuzstu.ru

Kozlov Alexey P.^{1,2}, candidate of chemical science, assistant professor,

Зыков Игорь Юрьевич²,

кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: zyak.kot@mail.ru

Zykov Igor Yu.², candidate of math and physics science, researcher,

Дудникова Юлия Николаевна²,

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

Dudnikova Yuliya N.², candidate of chemistry science, researcher,

Цветков Вячеслав Эдуардович²

аспирант, e-mail: tsvetkofve@gmail.com

Tsvetkov Vyacheslav E.² postgraduate,

Фёдорова Наталья Ивановна²

кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Fedorova Nataliya I.², candidate of chemistry science, leading researcher

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},

член-корреспондент РАН, e-mail: ZinferI@mail.ru

Ismagilov Zinfer R.^{1,2}, Corresponding member of the Russian Academy of Sciences

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

¹T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН (Институт углехимии и химического материаловедения), 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18

²Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS (Institute of coal chemistry and materials science), 18 av. Soviet, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация: В работе исследовано влияние температуры щелочной активации бурого угля Тисульского месторождения на формирование пористой структуры получаемых сорбентов. Сорбенты получены при температурах активации 700°C, 750°C и 800°C. Углезелочные смеси получали методом пропитки. Соотношения KOH/уголь (R_{KOH}) составляли 0,5 г/г; 1 г/г и 2 г/г. Характеристики пористости углеродных сорбентов исследованы на анализаторе ASAP-2020.

Показано, что конечная температура процесса карбонизации углезелочных смесей различного состава, приготовленных на основе бурого угля, оказывает влияние на текстурные характеристики сорбентов, полученных на их основе. Установлено, что с ростом температуры процесса с 700 до 800 °C во всех образцах сорбентов увеличивается общий объем пор в среднем в 1,3 раза. Выявлено, что при температуре 750°C наибольшее количество мезопор образуется при карбонизации углезелочной смеси с соотношением $R_{\text{KOH}} = 1$ г/г

Ключевые слова: углеродные сорбенты, бурый уголь, щелочная активация, температура активации, пористая структура.

Abstract: The influence of the temperature of brown coal of Tisul field alkaline activation on the porous structure formation of produced sorbents was investigated. Sorbents were obtained at activation temperatures of

700°C, 750°C and 800°C. The homogenization of the coal alkaline mixture was carried out by impregnation. The KOH/coal mass ratios (R_{KOH}) were 0.5 g/g; 1 g/g and 2 g/g. Porosity characteristics of carbon sorbents were investigated with the ASAP-2020 analyzer.

It is shown that the alkaline activation temperature has a lesser effect on the characteristics of the sorbents compared to the amount of potassium hydroxide used. The effect of temperature has a greater impact on the pores formation during alkaline activation at the KOH/coal mass ratio 1 g/g. Sorbents with a maximum mesopores volume were obtained at the temperature 750°C.

The high-temperature alkaline activation (800°C) has a positive influence on the formation of a common porous space of sorbents based on the brown coal of Tisul field for all R_{KOH} .

Key words: carbon sorbents, brown coal, alkaline activation, activation temperature, porous structure

Благодаря уникальности своих физико-химических свойств углеродные сорбенты имеют большую область применения в решении различных экологических задач. Углеродные сорбенты получают из различных углеродсодержащих природных, синтетических и искусственных материалов [1]. В качестве исходного сырья для получения углеродных сорбентов можно использовать низкометаморфизованные бурые угли [2] – относительно дешевое и доступное сырье.

Высокий выход летучих и наличие большого количества кислородсодержащих групп делает бурый уголь эффективным при проведении процесса щелочной активации [3]. Эти особенности бурых углей позволяют использовать небольшие количества щёлочи при активации. Таким образом, методом щелочной активации можно получать углеродные сорбенты с высокими значениями характеристик пористой структуры.

Для каждого активирующего реагента существует оптимальный температурный интервал, при котором процесс активации происходит наиболее эффективно, например, для фосфорной кислоты – 400-500°C, для хлорида цинка – 500-600°C, для гидроксидов щелочных металлов – 700-900°C [4].

Наиболее эффективным реагентом в реакции щелочной активации углей является гидроксид калия [5]. Взаимодействие бурого угля с гидроксидом калия начинается уже при комнатной температуре [6]. В интервале 200-400°C протекают различные реакции угля со щелочью: гетеролиз C-O и поляризованных C-C – связей каркасообразующих цепей [7], образование гуматов [8]. В интервале 400-600°C дополнительно реализуются

Целью данной работы являлось изучение влияния конечной температуры щелочной активации бурого угля Тисульского месторождения на характеристики пористости получаемых при этом углеродных сорбентов.

Характеристики угля

В работе использовали бурый уголь разреза Кайчакский Тисульского месторождения, расположенного в Кемеровской области. Из исходного угля последовательным измельчением и квартованием была приготовлена проба угля с крупностью частиц 0.2-0.5 мм и высушена на воздухе. Для аналитических исследований из неё приготовили пробу с размером частиц менее 0.2 мм. Исследования характеристик проведены в соответствии со стандартами ИСО 602–74, 562–74 (технический анализ) и ИСО 625–75 (элементный состав).

Характеристика использованного угля представлена в таблице 1.

По результатам технического анализа видно, что исходный уголь характеризуется достаточно высокой зольностью (10.4%) и влажностью (11.5%), большим содержанием гетероатомов (25.2% на d_{af}). Анализ на содержание серы в органической массе угля проводили согласно ГОСТ 8606-93. Сера в органической массе угля обнаружена только в следовых количествах.

Термический анализ исходного угля проводили на термоанализаторе Netzsch STA 409 в следующих условиях: масса образца 40 мг; тигель платиново-иридиевый; инертная среда – азот; нагрев до 1000°C со скоростью 10°C/мин. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ, %) и скорость

Таблица 1. Характеристика бурого угля Тисульского месторождения

Table 1. The characteristic of the brown coal of Tisul field

Технический анализ, %			Элементный состав, % на d_{af}			Атомное отношение	
W^a	A^d	V^{daf}	C	H	(O+N+S)	H/C	O/C
11.5	10.4	46.7	70.4	4.4	25.2	0.75	0.27

реакции щелочного дегидрирования [9] и деалкилирования [10]. При 600-800°C начинают протекать процессы восстановления калия до металла и его интеркалирование в межслоевое пространство кристаллитов, катализ вторичных реакций $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$, $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ [11].

потери массы (ДТГ, %/мин). Результаты исследований представлены на рисунке 1.

На температурной зависимости скорости изменения массы (ДТГ) присутствуют два основных пика. Первый – при $T = 105.2^\circ\text{C}$ соответствует удалению гигроскопической влаги. Второй пик

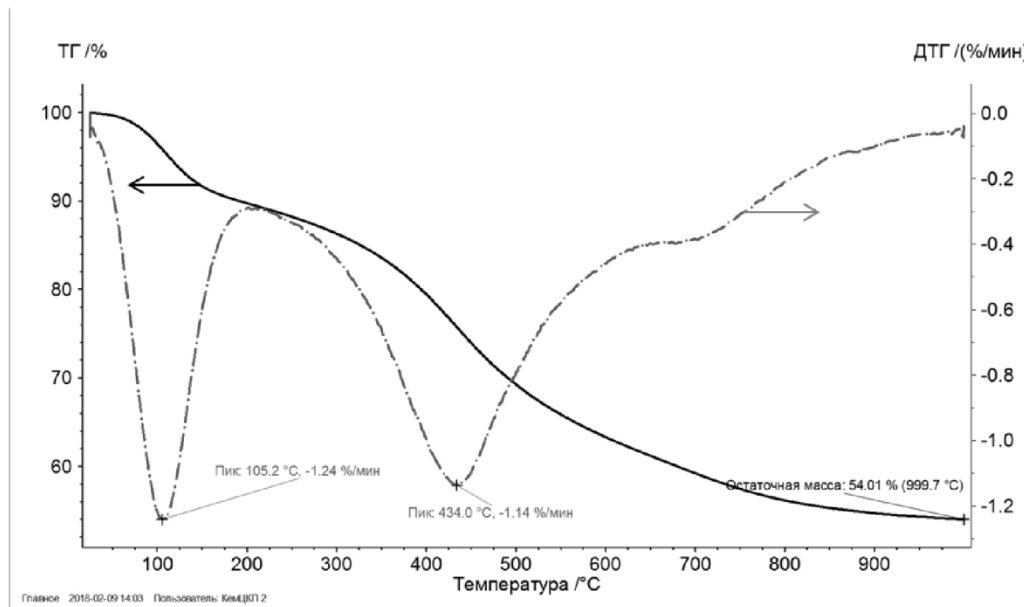


Рис. 1. Термический анализ бурого угля Тисульского месторождения
 Fig. 1. The thermal analysis of the brown coal of Tisul field

при $T = 434^{\circ}\text{C}$ связан с разложением органической массы угля. Данное значение температуры, при которой наблюдается максимум потери массы, для бурого угля меньше, чем для углей марки «Д» ($T = 444^{\circ}\text{C}$) [12,13].

В интервале температур, наиболее приемлемом для щелочной активации ($700\text{--}800^{\circ}\text{C}$), убыль органической массы угля идёт практически линейно и без экстремумов. При температурах выше 800°C потеря массы практически отсутствует, а остаточная масса стремится к значению 54% от начальной.

Получение сорбентов

Получение сорбентов проводили методом щелочной активации (термолиза угля в присутствии гидроксида калия) по методике, описанной в [14]. Использовали уголь с размером частиц $0.2\text{--}0.5\text{ мм}$, который пропитывался в течение 24 часов раствором гидроксида калия. Далее смесь сушили в сушильном шкафу при $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ до полного высыхания. Количество щелочи брали таким образом, чтобы массовое соотношение КОН/уголь ($R_{\text{КОН}}$) было равным – 0.5 г/г ; 1 г/г ; 2 г/г . Нагрев углещелочной смеси проводили в закрытых тиглях в муфельной печи. Максимальная температура нагрева (T_A) варьировалась и составляла 700°C , 750°C и 800°C . Процесс нагрева состоял из двух этапов: увеличение температуры со скоростью $7\text{--}9^{\circ}\text{C/мин}$ до T_A и изотермическое выдерживание в течение 1 часа. Далее тигли вынимали и помещали в эксикатор для охлаждения. Спекшиеся твёрдые продукты реакции измельчали до крупности частиц $<1\text{ мм}$, затем последовательно отмывали от щелочи дистиллированной водой, 0.1 н раствором соляной кислоты и далее дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Промытые сорбенты высушивали в сушильном шкафу при

$105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Полученные сорбенты представляют собой неоднородный порошок, состоящий из частиц различных размеров, поэтому для проведения исследований текстурных характеристик подготовили сорбенты крупностью $0.2\text{--}0.5\text{ мм}$.

Пористая структура

Исследование пористой структуры сорбентов (удельная поверхность – S_{BET} , $\text{м}^2/\text{г}$, общий объем пор – V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$, объем мезопор – $V_{\text{ме}}$, $\text{см}^3/\text{г}$ и микропор – $V_{\text{ми}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) проводили на анализаторе ASAP-2020. Характеристики пористой структуры сорбентов определяли по изотермам низкотемпературной (77 К) адсорбции азота в области равновесных относительных давлений паров азота от 10^{-3} до 0.995 р/р_0 . Перед проведением измерений для полного удаления сорбированных примесей образцы сорбентов вакуумировали при температуре 200°C в течение 12 часов и остаточном давлении $5 \cdot 10^{-3}\text{ мм. рт. ст.}$

Для определения удельной поверхности сорбентов использовали модель Brunauer-Emmett-Teller (БЭТ). Для расчета объема микропор применяли t -plot метод с использованием уравнения Harkins-Jura. Объем мезопор рассчитывали методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Данные методы позволяют рассчитать характеристики пористой структуры углеродных сорбентов, полученных на основе ископаемых углей [15].

Обсуждение результатов

В таблице 2 приведены характеристики пористой структуры сорбентов (S_{BET} – удельная поверхность, V_{Σ} – общий объем пор, $V_{\text{ми}}$ – объем микропор, $V_{\text{ме}}$ – объем мезопор).

Анализ полученных данных показывает, что

Таблица 2. Характеристики сорбентов, полученных из бурого угля Тисульского месторождения при различных температурах активации (T_A) и массовых соотношениях КОН/уголь (R_{KOH})
Table 2. Characteristics of the sorbents obtained from the brown coal of Tisul field at different activation temperatures (T_A) and KOH/coal mass ratios (R_{KOH})

№	Образец сорбента	$T_A, ^\circ\text{C}$	$R_{\text{KOH}}, \text{г/г}$	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_\Sigma, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{м}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{г}$
1	$C_{700}^{0.5}$	700	0.5	540	0.29	0.18	0.1
2	C_{700}^1		1	650	0.38	0.21	0.17
3	C_{700}^2		2	1090	0.49	0.36	0.07
4	$C_{750}^{0.5}$	750	0.5	730	0.36	0.24	0.11
5	C_{750}^1		1	820	0.46	0.23	0.2
6	C_{750}^2		2	1220	0.55	0.4	0.08
7	$C_{800}^{0.5}$	800	0.5	760	0.39	0.25	0.12
8	C_{800}^1		1	910	0.49	0.3	0.2
9	C_{800}^2		2	1230	0.56	0.4	0.1

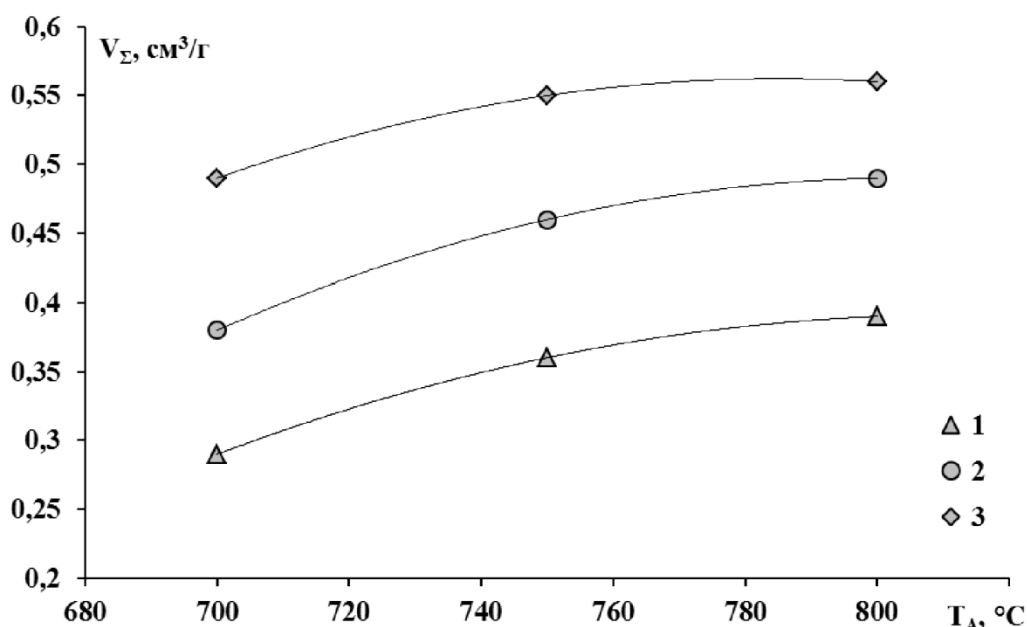


Рис. 2. Значения общего объема пор (V_Σ) сорбентов, полученных из угля Тисульского месторождения методом щелочной активации при различных температурах и массовых соотношениях КОН/уголь (R_{KOH})

(1 – $R_{\text{KOH}}=0.5$ г/г; 2 – $R_{\text{KOH}}=1$ г/г; 3 – $R_{\text{KOH}}=2$ г/г)

Fig. 2. Values of the total pore volume (V_Σ) of sorbents, obtained from the brown coal of Tisul field by alkaline activation at various temperatures and KOH / coal mass ratios (R_{KOH})

(1 – $R_{\text{KOH}}=0.5$ g/g; 2 – $R_{\text{KOH}}=1$ g/g; 3 – $R_{\text{KOH}}=2$ g/g)

увеличение количества вводимого гидроксида калия при щелочной активации бурого угля Тисульского месторождения, вне зависимости от температуры активации T_A , приводит к увеличению всех текстурных характеристик полученных сорбентов.

Сорбенты, полученные при соотношении КОН/уголь 2 г/г при исследуемых температурах, являются микропористыми (доля микропор в об-

щем объеме пор превышает 70%) с небольшим содержанием мезопор. В то время как при $R_{\text{KOH}}=1$ г/г наблюдается повышенное содержание мезопор, с максимальным количеством при $T_A=750^\circ\text{C}$. Высокая температура активации, а также большое количество щелочи способствуют развитию микропор в угле. Более мягкие условия, создаваемые снижением температуры и уменьшением количества вводимой щелочи способствуют

развитию не только микропор, но и мезопор. Следует отметить, что малые соотношения R_{KOH} не

позволяют активировать уголь, а при $R_{\text{KOH}}=0.5\text{ г/г}$ значения характеристик пористости полученных

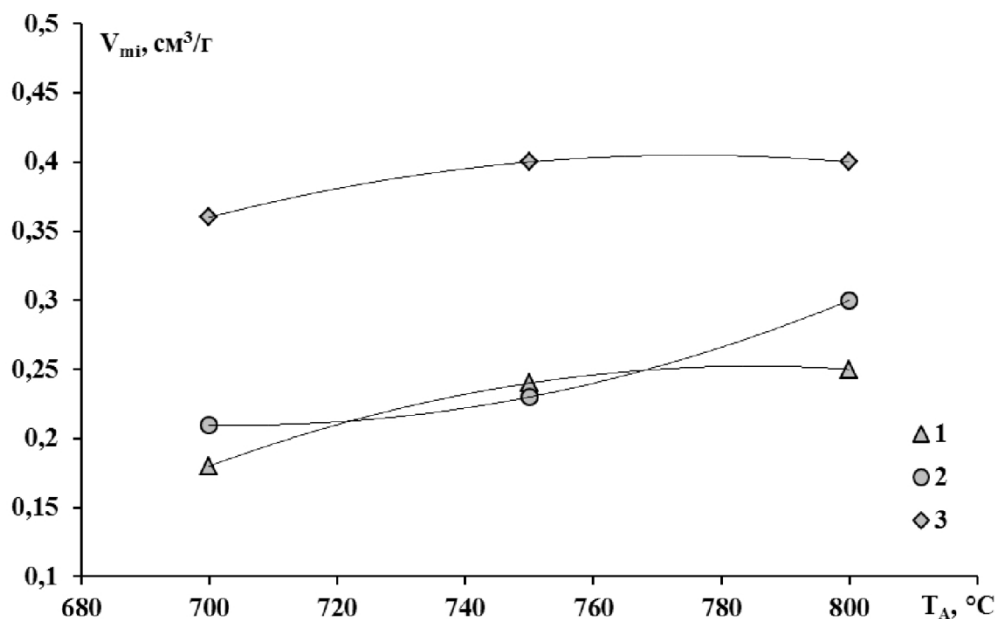
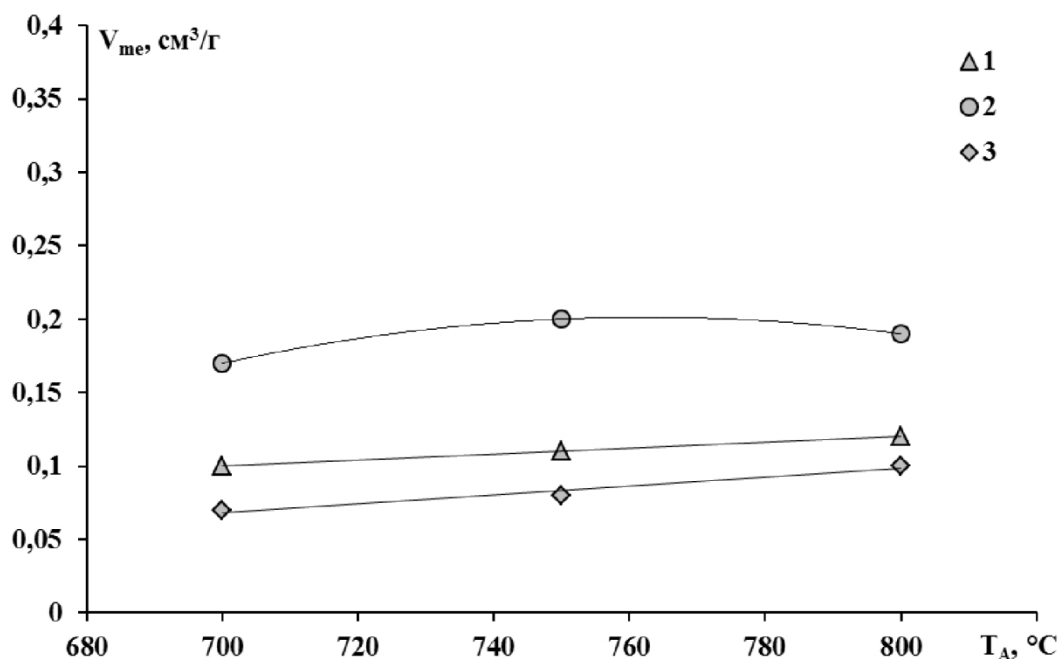


Рис. 3. Значения объёма микропор (V_{mi}) сорбентов, полученных из угля Тисульского месторождения методом щелочной активации при различных температурах и массовых соотношениях KOH/уголь (R_{KOH})

(1 – $R_{\text{KOH}}=0.5$ г/г; 2 – $R_{\text{KOH}}=1$ г/г; 3 – $R_{\text{KOH}}=2$ г/г)

Fig. 3. Values of the micropore volume (V_{mi}) of sorbents, obtained from the brown coal of Tisul field by alkaline activation at various temperatures and KOH / coal mass ratios (R_{KOH})

(1 – $R_{\text{KOH}}=0.5$ g/g; 2 – $R_{\text{KOH}}=1$ g/g; 3 – $R_{\text{KOH}}=2$ g/g)



1. Рис. 4. Значения объёма мезопор (V_{me}) сорбентов, полученных из угля Тисульского месторождения методом щелочной активации при различных температурах и массовых соотношениях KOH/уголь (R_{KOH})

2. (1 – $R_{\text{KOH}}=0.5$ г/г; 2 – $R_{\text{KOH}}=1$ г/г; 3 – $R_{\text{KOH}}=2$ г/г)

3. Fig. 4. Values of the mesopores volume (V_{me}) of sorbents, obtained from the brown coal of Tisul field by alkaline activation at various temperatures and KOH / coal mass ratios (R_{KOH})

сорбентов не высоки.

Особенности влияния температуры процесса щелочной активации на сорбенты, полученные из углещелочных смесей различного состава, проиллюстрированы на рисунках 2-4

Значения общего объёма пор, представленные на рисунке 2, не линейно увеличиваются с ростом температуры, плавно приближаясь к максимальному значению. Анализируя поведение кривых можно предположить, о существовании максимальной температуры, при которой общий объём пор достигнет своего предельного значения. Существование такой точки также показывают данные термического анализа исходного угля (на рисунке 1 скорость потери массы при температурах больше 850°C стремится к нулю).

Влияние R_{KOH} на общий объём пор в основном сводится к изменению положения температурных зависимостей, а увеличение количества гидроксида калия в углещелочной смеси практически не влияет на их внешний вид.

Для зависимостей общего объёма пор от температуры щелочной активации (Рис.2) наблюдается следующая тенденция: сорбент $C_{800}^{0.5}$ ($V_{\Sigma}=0.39 \text{ см}^3/\text{г}$) и сорбент C_{700}^1 ($V_{\Sigma}=0.38 \text{ см}^3/\text{г}$) имеют практически одинаковые значения общего объёма пор, также и сорбент C_{800}^1 ($V_{\Sigma}=0.49 \text{ см}^3/\text{г}$) и сорбент C_{700}^2 ($V_{\Sigma}=0.49 \text{ см}^3/\text{г}$). Такая особенность говорит о сопоставимом влиянии вышеуказанных факторов (увеличение T_{max} от 700°C до 800°C и увеличение R_{KOH} с 0.5г/г до 1г/г и с 1г/г до 2г/г) на общий объём пор в углеродных сорбентах на основе бурого угля Тисульского месторождения.

Значения объёма микропор углеродных сорбентов при различных температурах активации приведены на рисунке 3.

Для сорбентов, полученных при $R_{\text{KOH}} = 1$, значения объёмов микропор отличаются в малой степени от значений для сорбентов, полученных при $R_{\text{KOH}} = 0.5$, при всех исследованных температурах активации. Зависимость при $R_{\text{KOH}} = 1$ обладает нетипичным характером роста: при увеличении температуры с 700°C до 750°C увеличение не значительно, а с 750°C до 800°C, наблюдается резкое увеличение объёма микропор.

Также не типичным образом ведёт себя и зависимость объёма мезопор (Рис.4) для тех же сорбентов, полученных при $R_{\text{KOH}} = 1$, отличаясь от других кривых наличием максимума при температуре активации равной 750°C.

Однако, при указанных выше особенностях изменения объёмов микропор и мезопор, для сорбентов, полученных при $R_{\text{KOH}} = 1$, зависимость общего объёма пор ничем не отличается от аналогичных зависимостей для сорбентов, полученных при других R_{KOH} .

На объёмы микропор и мезопор в исследуемых условиях доминирующее влияние оказывает количество гидроксида калия при щелочной активации, в то время как температура оказывает слабое влияние.

Щелочная активация при соотношении $R_{\text{KOH}} = 1$ способствует получению углеродных сорбентов с высокими значениями объёма мезопор из бурого угля Тисульского месторождения. Максимально значение объёма мезопор наблюдается при температуре активации 750°C. При температуре 800°C можно получить преимущественно микропористые сорбенты.

Выводы:

Методом щелочной активации при температурах 700°C, 750°C и 800°C получены сорбенты на основе бурого угля Тисульского месторождения пропитанного раствором гидроксида калия при различном соотношении КОН/уголь (R_{KOH}) – 0.5 г/г; 1 г/г и 2 г/г. Исследовано влияние температуры щелочной активации на формирование пористой структуры полученных сорбентов. Показано, что температура щелочной активации оказывает меньшее влияние на характеристики сорбентов по сравнению с количеством используемого гидроксида калия.

Влияние температуры в интервале 700-800°C в большей степени сказывается на формирование пор в процессе щелочной активацией при соотношении КОН/уголь 1 г/г. Для данного соотношения при температуре 750°C получены сорбенты с максимальным объёмом мезопор.

Высокотемпературная щелочная активация (при 800°C) приводит к увеличению общего порового пространства в сорбентах на основе бурого угля Тисульского месторождения при всех изученных R_{KOH} .

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект АААА-А17-117041910147-2).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухин В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, Тарасов А.В., Клушин В.Н. Под общей редакцией проф. д-ра техн. наук А.В.Тарасова. - М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
2. Durie R.A. Production of active carbon from brown coal in high yield / R.A. Durie, H.N.S. Shafer // Fuel, 1979 - V. 58. - № 6. - P. 472 - 476.
3. Fedorova N.I. Effect of the mechanoactivation treatment of coals mixed with an alkali on the properties of adsorbents obtained on their basis / N.I. Fedorova, T.S. Manina, Z.R. Ismagilov // Solid Fuel Chemistry, 2014 -

V. 48 - № 4 - P. 245-250

4. Marsh H. Activated carbon / Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. // Amsterdam: Elsevier, 2006. - 542 p.
5. Marsh H. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide / Marsh H., Yan S. Denis // Carbon, 1984 - V. 22 - N. 26 - P. 603-611.
6. Camier R.G. Colloidal structure of Victorian brown coals. 1. Alkaline digestion of brown coal / R.G. Camier, S.R. Siemon // Fuel, 1978. - V. 57. - № 2. - P. 85 – 88.
7. Кучеренко В.А. Образование и термоллиз соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов / В.А. Кучеренко, Т.И. Зубова // Журн. общей химии, 1995. - Т. 65. - Вып. 8. - С. 1256 –1264.
8. Тамаркина Ю.В. Образование гуминовых кислот при термоллизе бурого угля с гидроксидом калия / Ю.В. Тамаркина, Л.А. Бован, В.А. Кучеренко // Вопросы химии и химической технологии, 2008. - № 2. - С.112- 116.
9. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank / Yoshizawa N. [et al] // Fuel, 2002. V. 81, № 13. P. 1717 - 1722.
10. Бован Л.А. Состав летучих продуктов щелочной активации Александровского бурого угля / Л.А. Бован [и др.] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія, - 2009. - 12(144) - С.115 - 122.
11. McKee D.W. Mechanisms of the alkali metal catalyzed gasification of carbon. Fuel. 1983. - V. 62. - № 2. - P. 170 – 175.
12. Изучение углей Кузбасса различных стадий метаморфизма методом термогравиметрического анализа / Е.Р. Хабибулина [и др.] // Химия твердого топлива, 2018. - № 1. - С. 7-11.
13. Оценка качества низкометаморфизованных углей Кузнецкого бассейна Федорова Н.И. [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2018. - № 1 (123). - С. 158-164.
14. Manina T.S. Carbon sorbents based on oxidized kuznetsk basin coal / T.S. Manina, N.I. Fedorova, Z.R. Ismagilov // Coke and Chemistry, 2016 - V. 59 - № 7 - P. 260-263.
15. Методические аспекты определения параметров пористой структуры углеродных сорбентов на основе ископаемых углей / А.П. Козлов [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2017 - № 6 (124) - С. 197-204.

REFERENCES

1. Mukhin V.M. Aktivnye ugli Rossii / V.M. Mukhin, Tarasov A.V., Klushin V.N. Pod obshchey redaktsiei prof. d-ra tekhn. nauk A.V.Tarasova. - M.: Metallurgiya, 2000. – 352 p.
2. Durie R.A. Production of active carbon from brown coal in high yield / R.A. Durie, H.N.S. Shafer // Fuel, 1979 - V. 58. - № 6. - P. 472 - 476.
3. Fedorova N.I. Effect of the mechanoactivation treatment of coals mixed with an alkali on the properties of adsorbents obtained on their basis / N.I. Fedorova, T.S. Manina, Z.R. Ismagilov // Solid Fuel Chemistry, 2014 - V. 48 - № 4 - P. 245-250
4. Marsh H. Activated carbon / Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. // Amsterdam: Elsevier, 2006. - 542 p.
5. Marsh H. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide / Marsh H., Yan S. Denis // Carbon, 1984 - V. 22 - N. 26 - P. 603-611.
6. Camier R.G. Colloidal structure of Victorian brown coals. 1. Alkaline digestion of brown coal / R.G. Camier, S.R. Siemon // Fuel, 1978. - V. 57. - № 2. - P. 85 – 88.
7. Kucherenko V.A. Obrazovanie i termoliz soedineniy vklucheniya uglya s gidroksidami shchelochnykh metallov / V.A. Kucherenko, T.I. Zubova // Zhurn. obshchey khimii, 1995. - T. 65. - Vyp. 8. - P. 1256 –1264.
8. Tamarkina YU.V. Obrazovanie guminovykh kislot pri termolize burogo uglya s gidroksidom kaliya / YU.V. Tamarkina, L.A. Bovan, V.A. Kucherenko // Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii, 2008. - № 2. - P.112- 116.
9. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank / Yoshizawa N. [et al] // Fuel, 2002. V. 81, № 13. P. 1717 - 1722.
10. Bovan L.A. Sostav letuchikh produktov shchelochnoy aktivatsii Aleksandriyskogo burogo uglya / L.A. Bovan [et al] // Naukovi pratsi Donets'kogo natsional'nogo tekhnichnogo universitetu. Seriya: KHimiya i khimichna tekhnologiya, - 2009. - 12(144) - P.115 - 122.
11. McKee D.W. Mechanisms of the alkali metal catalyzed gasification of carbon. Fuel. 1983. - V. 62. - № 2. - P. 170 – 175.
12. Izuchenie ugley Kuzbassa razlichnykh stadiy metamorfizma metodom termogravimetricheskogo analiza / E.R. KHabibulina [et al] // KHimiya tverdogo topliva, 2018. - № 1. - P. 7-11.
13. Otsenka kachestva nizkometamorfizovannykh ugley Kuznetskogo basseyna Fedorova N.I. [et al] // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2018. - № 1 (123). - P. 158-164.
14. Manina T.S. Carbon sorbents based on oxidized kuznetsk basin coal / T.S. Manina, N.I. Fedorova, Z.R.

Ismagilov // Coke and Chemistry, 2016 - V. 59 - № 7 - P. 260-263.

15. Metodicheskie aspekty opredeleniya parametrov poristoy struktury uglerodnykh sorbentov na osnove iskopaemykh ugley / A.P. Kozlov [et al] // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2017 - № 6 (124) - P. 197-204.

Поступило в редакцию 03.11.2018

Received 03 November 2018