

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-5-20-27

УДК 543.053

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ КУЗБАССА

STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF CARBON SORBENTS FROM KUZBASS COALS

Зыков Игорь Юрьевич²,

канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: zyak.kot@mail.ru
Igor Yu. Zykov², C. Sc. in Physics and Mathematics, researcher,

Звеков Александр Андреевич²,

доктор физ.-мат. наук, заместитель директора по научной работе,
e-mail: zvekova.a@gmail.com

Aleksandr A. Zvekov,

Dr. Sc. in Physics and Mathematics, Deputy Director for scientific work

Дудникова Юлия Николаевна²,

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

Yuliya N. Dudnikova², C. Sc. in Chemistry, researcher

Федорова Наталья Ивановна²

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

Natalia I. Fedorova², C. Sc. in Chemistry, leading researcher,

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},

член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой, e-mail: Zinfer1@mail.ru

Zinfer R. Ismagilov^{1,2},

Corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Head of Department

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

¹ T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation

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

² Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, 18, av. Soviet, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация:

В работе приведены результаты исследования физико-химических свойств (зольность, водорастворимая зола, общее и водорастворимое железо) углеродных сорбентов из каменных углей Кузбасса. Сорбенты были получены методом щелочной активации гидроксидом калия при соотношении КОН/уголь 1 г/г и температуре 800°C. Показано, что щелочная активация не значительно изменяет зольность полученных сорбентов. Количество углерода в полученных в работе сорбентах практически не различается и сохраняется постоянным при различном количестве углерода в исходных углях. Методом СЭМ показан различный характер поверхности углеродных сорбентов на основе каменных углей. Для сорбентов из углей низких стадий метаморфизма характерно губчатое строение, для сорбентов из углей высоких стадий – слоистое. Проведено исследование полученных углеродных сорбентов на содержание водорастворимого железа и общего железа, а также на количество водорастворимой золы.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, характеристики сорбентов, каменный уголь, щелочная активация, СЭМ.

Abstract:

The work presents the results of the physical and chemical properties study (ash, water-soluble ash, total and water-soluble iron) for carbon sorbents from Kuzbass coals. The sorbents were prepared by alkaline activation with potassium hydroxide at the KOH / coal mass ratio 1 g / g and at the temperature 800°C. It is shown that alkaline activation does not significantly change the ash content of the prepared sorbents. The amount of carbon in the sorbents prepared in the work almost does not differ and keeps constant at various amounts of carbon in the raw coals. By the SEM method the different nature of the surface of carbon sorbents is shown based on different coals. For the sorbents from low grade coals a spongy texture is typical, for sorbents from high grade coals schistose texture is typical. The content of water-soluble iron and total iron, the amount of water-soluble ash is investigated in the obtained carbon sorbents.

Key words: carbon sorbents, characteristics of sorbents, coal, alkaline activation, SEM

Понимание области применения углеродных сорбентов неотрывно связано как со знаниями их сорбционных свойств по отношению к различным химическим веществам, так и их физико-химических свойств. Из каменных углей четырёх марок различной степени метаморфизма были получены углеродные сорбенты. Исходные угли были отнесены к маркам «Д», «Г», «СС», «Т», а в качестве метода получения сорбентов использовали метод щелочной активации гидроксидом калия. Метод щелочной активации позволяет получать развитую удельную поверхность сорбентов из различных марок углей [1-5], а гидроксид калия является наиболее эффективной щёлочью в данном методе активации [6]. В работе [7] были исследованы сорбционные характеристики полученных сорбентов по отношению к органическим загрязняющим веществам. Однако для дальнейшего внедрения

сорбентов необходимо более детальное исследование не только сорбционных, но и их физико-химических свойств.

Целью работы является исследование физико-химических характеристик углеродных сорбентов, полученных методом щелочной активации из углей различной степени метаморфизма.

Получение сорбентов

Углеродные сорбенты были получены методом щелочной активации, в качестве основы метода был выбран способ получения сорбентов из работ [1,8]. При получении сорбентов использовали низкосольный каменный уголь с размером частиц 0.2-0.5 мм, а в качестве щелочного реагента – порошок гидроксида калия. Смешение угля и щёлочи проводили при массовом соотношении щёлочь/уголь $R_{\text{кон}} = 1$ г/г. Подробное описание

Таблица 1. Технический анализ исходных углей и сорбентов, полученных щелочной активацией.
Table 1. The technical analysis of raw coals and sorbents prepared by alkaline activation.

Марка	Исходный каменный уголь			Углеродный сорбент		
	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %
«Д»	4.5	3.4	43.3	1.2	1.8	5.4
«Г»	2.2	3.1	43.3	1.7	9.0	6.8
«СС»	1.9	6.0	19.5	1.6	4.7	6.2
«Т»	0.5	8.4	14.1	2.3	7.4	6.8

Таблица 2. Элементный состав исходных углей и сорбентов, полученных щелочной активацией.
Table 2. The elemental composition of raw coals and sorbents prepared by alkaline activation.

Марка	Исходный каменный уголь					Углеродный сорбент				
	Элементный состав. % на daf			Атомное отношение		Элементный состав. % на daf			Атомное отношение	
	С	Н	(O + N + S)	Н/С	О/С	С	Н	(O + N + S)	Н/С	О/С
«Д»	80.2	5.6	14.2	0.84	0.13	93.5	0.40	6.1	0.05	0.05
«Г»	81.8	5.6	12.6	0.82	0.12	93.7	0.76	5.5	0.10	0.04
«СС»	87.5	4.5	8.0	0.62	0.07	93.6	0.45	5.9	0.06	0.05
«Т»	90.3	4.1	5.6	0.54	0.05	93.3	0.62	6.1	0.08	0.05

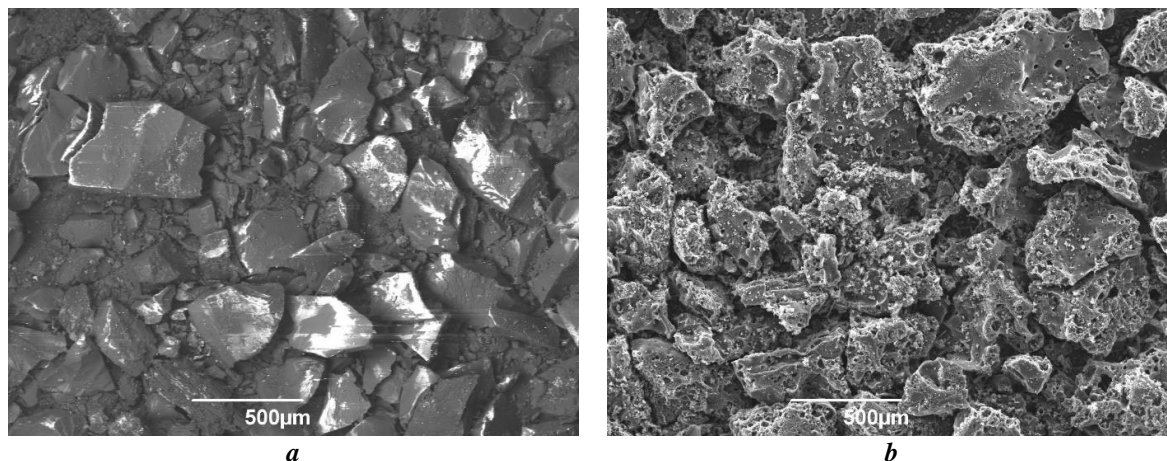


Рис. 1. Микрофотографии исходного угля марки «Д» (a) и углеродного сорбента, полученного активацией гидроксидом калия ($R_{\text{KOH}} = 1 \text{ г/г}$) (b)

Fig.1. Microphotographs of raw subbituminous coal (a) and carbon sorbent prepared by activation with potassium hydroxide ($R_{\text{KOH}} = 1 \text{ g / g}$) (b)

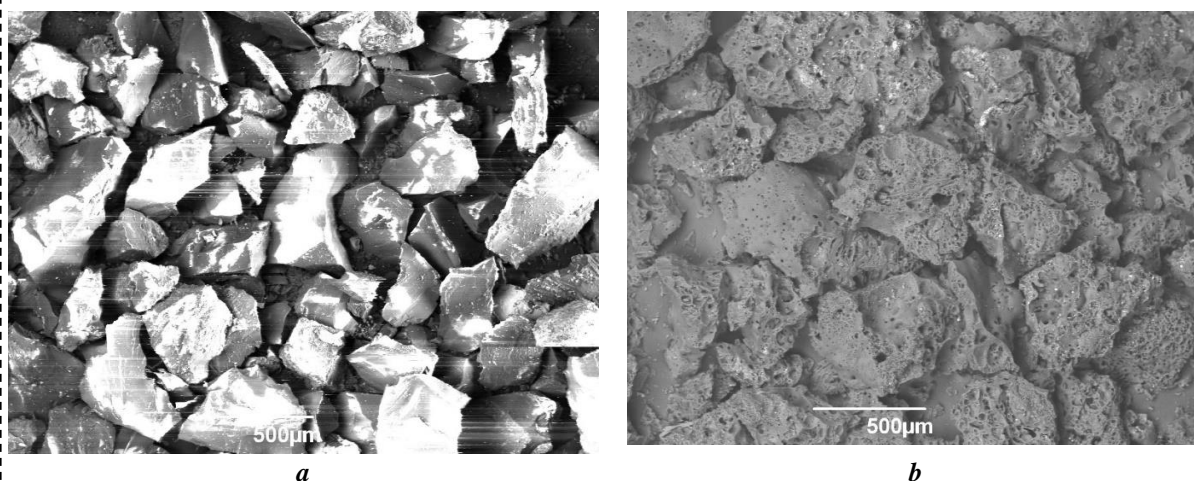


Рис. 2. Микрофотографии исходного угля марки «Г» (a) и углеродного сорбента, полученного активацией гидроксидом калия ($R_{\text{KOH}} = 1 \text{ г/г}$) (b)

Fig.2. Microphotographs of raw high volatile bituminous coal (a) and carbon sorbent prepared by activation with potassium hydroxide ($R_{\text{KOH}} = 1 \text{ g / g}$) (b)

процесса получения углеродных сорбентов из каменных углей Кузбасса приведено в работе [7].

Характеристики угля и сорбентов

Для проведения аналитических исследований из исходного угля каждой марки, а также полученных на их основе сорбентов, приготовили пробы 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). Значения характеристик исходных углей и полученных сорбентов представлены в таблицах 1,2.

Данные технического анализа указывают на не высокие значения зольности исходных каменных углей (3.1-8.4%). После щелочной активации и промывки соляной кислотой от не прореагировавшего гидроксида калия зольность полученных

сорбентов уменьшается. Однако, для угля марки «Г» полученный сорбент обладает значением зольности 9%, такое увеличение можно связать с происхождением данного угля и наличием в нём труднорастворимых золообразующих элементов.

Выход летучих полученных сорбентов практически не отличается и составляет 6-7%, такие значения говорят о не завершённом этапе структурирования кокса при температурах 800-820°C [9], что в свою очередь и необходимо для высокопористых углеродных материалов.

Элементный состав полученных углеродных сорбентов значительно отличается от состава исходных углей, но практически не отличается для различных углеродных сорбентов. Количество углерода в сорбентах приближается к 94.0%, а

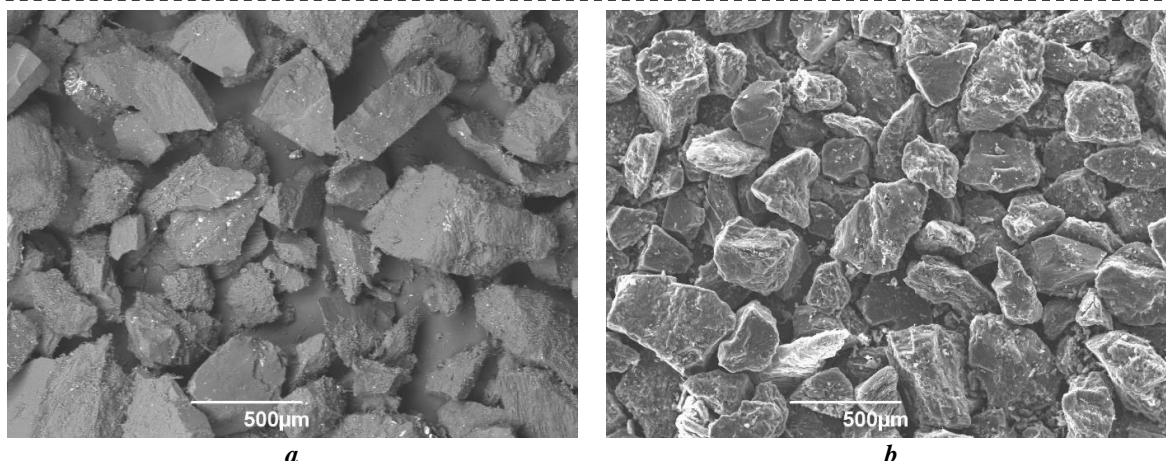


Рис. 3. Микрофотографии исходного угля марки «СС» (а) и углеродного сорбента, полученного активацией гидроксидом калия ($R_{\text{кон}} = 1 \text{ г/г}$) (b)

Fig.3. Microphotographs of raw low volatile bituminous coal (a) and carbon sorbent prepared by activation with potassium hydroxide ($R_{\text{кон}} = 1 \text{ g / g}$) (b)

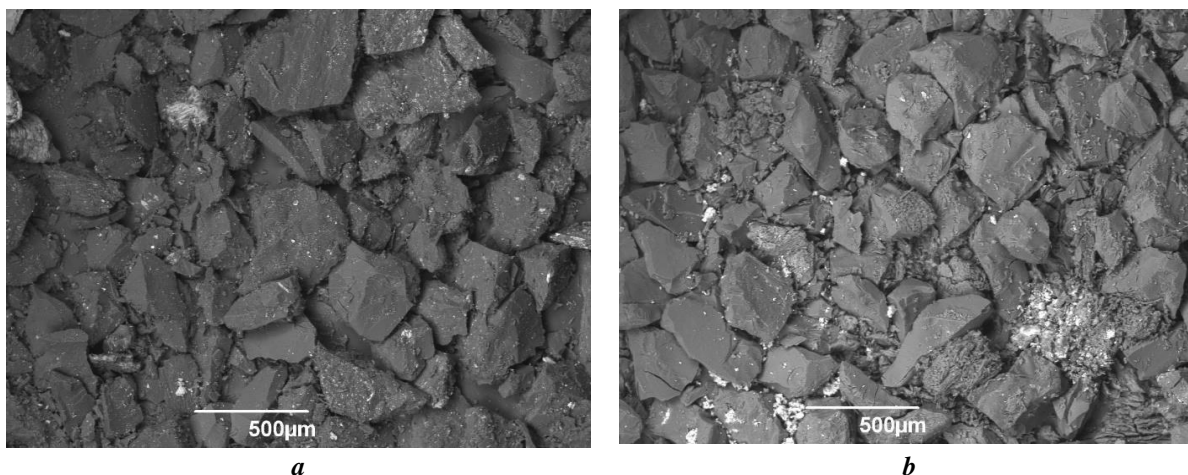


Рис. 4. Микрофотографии исходного угля марки «Т» (а) и углеродного сорбента, полученного активацией гидроксидом калия ($R_{\text{кон}} = 1 \text{ г/г}$) (b)

Fig.4. Microphotographs of raw lean coal (a) and carbon sorbent prepared by activation with potassium hydroxide ($R_{\text{кон}} = 1 \text{ g / g}$) (b)

гетероатомов к 6.2% в независимости от происхождения исходного угля. Несмотря на практически одинаковый элементный состав, полученные сорбенты обладают различной удельной поверхностью определённой по методике работы [10], к примеру, удельная поверхность сорбента из угля «Д» ($1770 \text{ м}^2/\text{г}$) [7] в 1.85 раза больше поверхности сорбента из угля «Т» ($960 \text{ м}^2/\text{г}$) [7].

Морфология поверхности

1. Исследование морфологии поверхности образцов углей и сорбентов на их основе проведено на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390 LV расположенном в ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН, микрофотографии получали в отраженных и вторичных электронах.

На рисунках 1-4 представлены электронные фотографии исходных углей марок «Д», «Г», «СС»,

«Т» и сорбентов, полученных методом щелочной активации. На рисунке 5 представлены микрофотографии поверхности сорбентов при увеличении.

Изображение поверхности угля марки «Д» и сорбента на его основе, полученные с помощью метода сканирующей электронной микроскопии, представлены на рисунке 1а и 1b соответственно. В результате активации гидроксидом калия, поверхность угля приобретает губкообразный вид (рис. 1b). В ряде случаев развитая пористая система наблюдается только на отдельных гранях частицы, тогда как другие характеризуются малой поверхностной концентрацией пор. Данную особенность можно объяснить слоистой структурой частиц исходного угля. При большем увеличении становится возможным рассмотреть макропоры на поверхности (рис. 5а). Выход пор на поверхность имеет круглую или овальную форму с размерами до 1

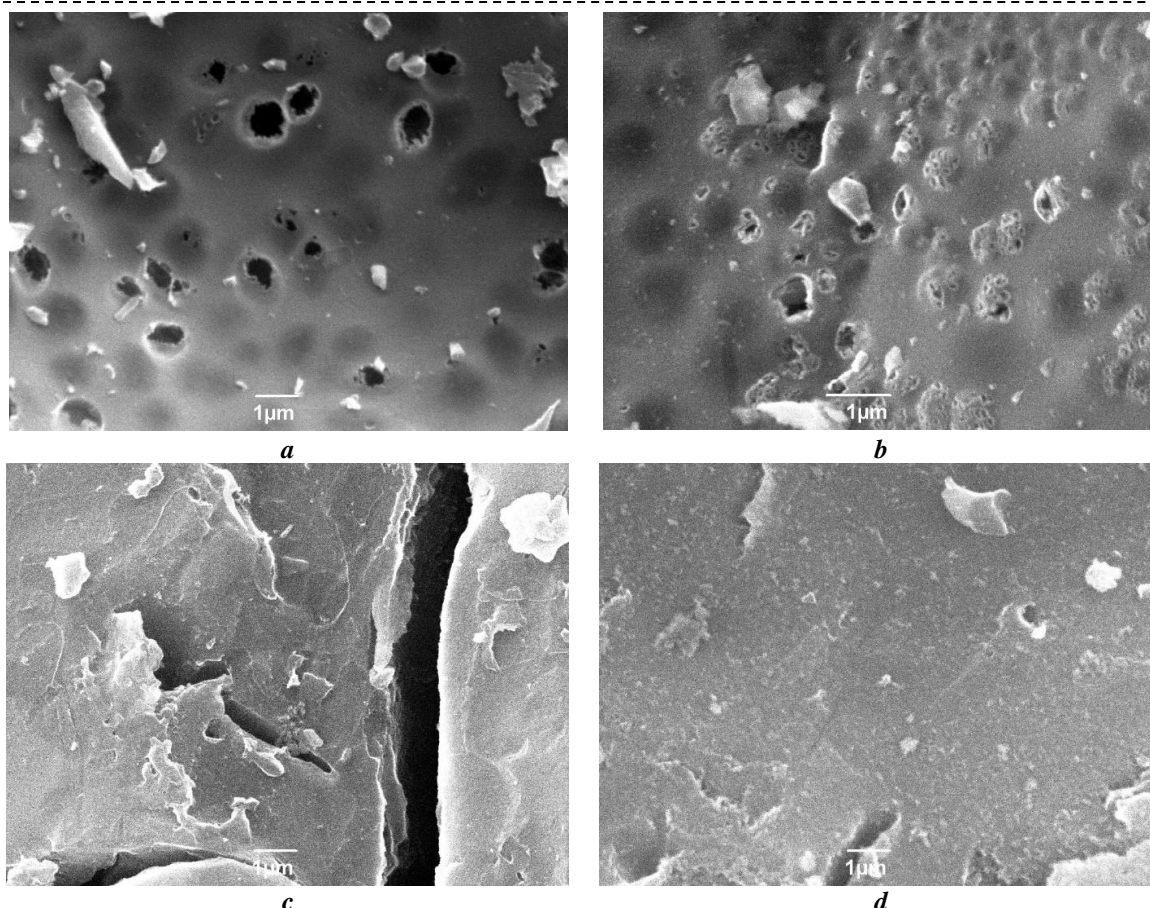


Рис. 5. Микрофотографии поверхности углеродных сорбентов, полученных методом щелочной активации ($R_{\text{кон}} = 1 \text{ г/г}$) из углей марок «Д» (a), «Г» (b), «СС» (c), «Т» (d).
Fig.5. Microphotographs of carbon sorbents prepared by activation with potassium hydroxide ($R_{\text{кон}} = 1 \text{ g/g}$) from subbituminous (a), high volatile bituminous (b), low volatile bituminous (c) and lean (d) coals.

Таблица 3. Физико-химические свойства углеродных сорбентов.
Table 3. Physicochemical properties of the carbon sorbents.

Марка	$S_{\text{ВЕТ}} [7], \text{ м}^2/\text{г}$	Общая зола $A^d, \%$	Водорастворимая зола $A_{\text{р.з.}}, \%$	Содержание железа $\text{Fe}^{+3}, \%$	Водорастворимое железо
«Д»	1770	1.8	0.5	0.01	Присутствует
«Г»	1730	9.0	1.1	0.24	Присутствует
«СС»	1320	4.7	1.4	0.11	Присутствует
«Т»	960	7.4	2.6	0.01	Присутствует

мкм. При высокотемпературных активационных процессах происходит частичное расплавление органического вещества угля с выходом летучих и последующей графитизацией, что обуславливает круглый и овальный вид пор. На поверхности также заметны темные пятна, связанные с порами около поверхности без непосредственного выхода.

Изображения угля марки «Г» использованного для получения сорбента и самого сорбента представлены на рисунке 2. Поверхность сорбента в процессе щелочной активации приобретает губчатое строение (рис. 2b). Образование пор на различных гранях идёт не равномерно в силу слоистого строения исходного угля. В процессе

газовыделения при нагреве и деструкции органической массы угля под действием гидроксида калия происходит образование пор различного диаметра (рис. 2b). При приближении можно детально рассмотреть поверхность сорбента полученного из угля марки «Г» (рис. 5b). На поверхности видны поры диаметром менее 0.5 мкм, эти поры в основном расположены группами по несколько штук, создавая систему пор с разными диаметрами. По-видимому, процесс газовой выделения при получении сорбента проходил равномерно и вследствие чего некоторые перемычки в структуре угля сохранились. На поверхности сорбента из угля марки «Г» (рис. 2г) видны тёмные пятна закрытых пор.

На рисунке 3 представлены изображения угля марки «СС» и сорбента полученного на его основе. Частицы исходного угля «СС», представленные на рис. 3а, отличаются от частиц других углей относительно острыми и ровными гранями. Боковые грани некоторых частиц угля «СС» (рис. 3а) образованы стопкой графитоподобных слоёв, что говорит о слоистой структуре угля. Щелочная активация угля «СС» с образованием сорбента приводит к нарушению гладкой структуры частиц исходного угля. На рисунке 3б наблюдаются частицы сорбента, грани которых представлены открытыми графитоподобными плоскостями, гладкие плоскости исходного угля (рис. 3а) практически отсутствуют. Увеличение изображения поверхности углеродного сорбента из угля «СС» даёт более детальное представление о её дефектах (рис. 5с). Основными дефектами поверхности являются трещины. Круглых пор, характерных для сорбентов из углей «Д» и «Г», в сорбенте на основе угля «СС» не наблюдается.

Микрофотографии каменного угля марки «Т» и сорбента полученного из него активацией гидроксидом калия представлены на рис. 4. В частицах угля «Т» присутствуют неровные сколы, а на боковых гранях можно увидеть слоистое строение угля (рис. 4а). На рисунке 4б представлена электронная микрофотография сорбента полученного из угля марки «Т». Значительного изменения внешнего вида частиц по сравнению с исходным углём не происходит (в отличие от сорбентов, описанных выше). При активации угля «Т» наблюдается локальный процесс дефектообразования на боковых гранях частиц (рис. 4б), однако не высокий выход летучих исходного угля и высокая степень графитизации не позволяют в достаточной степени получить развитую дефектную структуру. Увеличенное изображение поверхности, приведённое на рисунке 5д, показывает наросты минеральной составляющей, а также наличие трещин и незначительных дефектов слоистой структуры.

Физико-химические характеристики

Известно, что важными характеристиками активных углей, использующихся в качестве адсорбентов для очистки жидких сред, являются их физико-химические свойства. К ним в основном относятся содержание общей золы (как правило, 2-15%), водорастворимой золы (обычно 0.2-3.0%), общего железа в пересчете на Fe^{3+} (как правило, 0.30-0.64%), водорастворимых соединений железа (обычно отсутствие) [11].

Определение общего содержания золы в углеродных сорбентах проводили в соответствии с ГОСТ 12596-67 «Угли активные. Метод определения массовой доли золы». Сущность метода заключается в озолении навески образца в муфельной печи, прокаливании зольного остатка до постоянного веса при температуре $800 \pm 25^\circ C$ и взвешивании остатка.

Определение в углеродных сорбентах растворимой в воде золы проводили по методике, описанной в ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия». Сущность метода заключается в определении веса сухого остатка после выпаривания раствора, полученного при кипячении в дистиллированной воде испытуемого сорбента.

Определение содержания общего железа в углеродных сорбентах проводили в соответствии с ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия» сульфосалициловым методом.

Определение в углеродных сорбентах водорастворимого железа проводили по методике, описанной в ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия». Сущность метода заключается в качественном определении железа, путем добавления гексацианоферрата(III) калия в подкисленный раствор, полученный после кипячения образца сорбента.

Основные показатели физико-химических свойств исследованных углеродных материалов приведены в таблице 3. Приведенные данные показывают, что исследованные сорбционные материалы обладают достаточно низкой зольностью не превышающей величины 15%.

Содержание водорастворимой золы ($A_{p.z.}$) для всех полученных сорбентов менее 3.0%. Для сорбента из угля марки «Д» значение минимально и составляет величину менее 0.6%; для сорбентов из углей «Г» и «СС» – порядка 1%. Во всех образцах исследованных сорбентов числовые значения водорастворимой золы составляет величину менее 1/3 от значений общей золы.

Содержание общего железа в исследованных сорбентах достаточно низкое и не превышает величины 0.64%. Минимальное количество данного компонента (0.01%) определено в углеродном материале из углей марок «Д» и «Т», в сорбенте из угля марки «Г» содержание железа максимально и составляет величину 0.24%. При этом следует отметить, что на общем фоне достаточно низкого содержания общего железа во всех образцах исследованных сорбентов выявлено наличие водорастворимых форм железа, как двух-, так и трёхвалентного. Таким образом, измеренные значения физико-химических характеристик позволяют рекомендовать полученные сорбенты для очистки водных сред от вредных химических соединений.

Выводы:

Методом щелочной активации гидроксидом калия при соотношении КОН/уголь 1 г/г и температуре $800^\circ C$ получены сорбенты из углей марок «Д», «Г», «СС», «Т».

Исследованы технические характеристики и элементный состав полученных углеродных сорбентов. Показано, что изложенный в работе способ

щелочной активации не оказывает значительного влияния на зольность полученных сорбентов, а, следовательно, для получения низкозольных сорбентов необходимо использовать низкозольные марки углей без труднорастворимых золообразующих элементов. Элементный состав полученных сорбентов практически не различается и сохраняется постоянным при изменении элементного состава исходных углей.

Исследована морфология поверхности исходного угля и сорбентов методом СЭМ. Показан различный характер поверхности углеродных сорбентов на основе каменных углей. Для сорбентов из углей низких стадий метаморфизма характерно

губчатое строение, для сорбентов из углей высоких стадий – слоистое.

Определены физико-химические характеристики сорбентов. Обнаружено водорастворимое железо, однако общего железа содержится менее 0.24%, а водорастворимой золы менее 2.6%. Значения физико-химических характеристик полученных сорбентов позволяют рекомендовать их для очистки воды.

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

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адсорбционные характеристики углеродных сорбентов из природноокисленного барзасского угля / И.Ю. Зыков [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2017 - Т. 25 - № 6 - С. 621-625.
2. Переработка бурых углей в эффективные сорбенты для решения задач охраны окружающей среды и повышения качества жизни / А.П. Козлов [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2018. - № 3 (127). - С. 93-101.
3. Исследование формирования структуры углеродных сорбентов, полученных из ископаемых углей, методом спектроскопии комбинационного рассеяния / А.П. Никитин [и др.] // Кокс и химия. 2018. - № 12. - С. 4-10
4. Синтез углеродных сорбентов из природноокисленного барзасского угля, импрегнированного гидроксидом калия / А.П. Козлов [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2017 - № 4 (122) - С. 170-176.
5. Влияние температуры щелочной активации на характеристики пористости сорбентов на основе бурого угля / А.П. Козлов [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2018.- № 5 (129). - С. 68-76.
6. 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.
7. Исследование сорбции органических соединений углеродными сорбентами из углей Кузбасса / А.А. Звеков [и др.] // Кокс и химия. 2019.- № 6.- С. 22-27.
8. 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.
9. Федорова, Н.И. Оценка качества слабоспекающихся углей Кузбасса / Н.И. Федорова, Б.Г. Трясунов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2014.- № 4 (104).- С. 93-97.
10. 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.
11. Мухин, В.М. Производство и применение углеродных адсорбентов / В.М. Мухин, В.Н. Клушин. – М.: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.

REFERENCES

1. Adsorbtsionnye kharakteristiki uglerodnykh sorbentov iz prirodnookislennogo barzasskogo uglya / I.Yu. Zыkov [i dr.] // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. 2017 - T. 25 - № 6 - S. 621-625.
2. Pererabotka burykh ugley v effektivnye sorbenty dlya resheniya zadach okhrany okruzhayushchey sredy i povysheniya kachestva zhizni / A.P. Kozlov [i dr.] // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2018. - № 3 (127). - S. 93-101.

3. Issledovanie formirovaniya struktury uglerodnykh sorbentov, poluchennykh iz iskopaemykh ugley, metodom spektroskopii kombinatsionnogo rasseyaniya / A.P. Nikitin [i dr.] // Koks i khimiya. 2018. - № 12. - S. 4-10.
4. Sintez uglerodnykh sorbentov iz prirodnookislennogo barzasskogo uglya, impregnirovannogo gidroksidom kaliya / A.P. Kozlov [i dr.] // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2017 - № 4 (122) - S. 170-176.
5. Vliyanie temperatury shchelochnoy aktivatsii na kharakteristiki poristosti sorbentov na osnove burogo uglya / A.P. Kozlov [i dr.] // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2018.- № 5 (129). - S. 68-76.
6. 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.
7. Issledovanie sorbtsii organicheskikh soedineniy uglerodnymi sorbentami iz ugley Kuzbassa / A.A. Zvekov [i dr.] // Koks i khimiya. 2019.- № 6.- S. 22-27.
8. 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.
9. Fedorova, N.I. Otsenka kachestva slabospekayushchikhsya ugley Kuzbassa / N.I. Fedorova, B.G. Tryasunov // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2014.- № 4 (104).- S. 93-97.
10. Metodicheskie aspekty opredeleniya parametrov poristoy struktury uglerodnykh sorbentov na osnove iskopaemykh ugley / A.P. Kozlov [i dr.] // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2017 - № 6 (124) - S. 197-204.
11. Mukhin, V.M. Proizvodstvo i primenenie uglerodnykh adsorbentov / V.M. Mukhin, V.N. Klushin. – М.: Rossiyskiy khimiko-tekhnologicheskii universitet im. D.I. Mendeleeva, 2012. – 308 s.

Поступило в редакцию 25.09.2019
Received 25 September 2019