ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ АЗОТА

Аскарова Дилзода Олимжоновна
Наманганский государственный технический университет, базовый докторант
E-mail: dilzodaasqarova1@gmail.com
Абдикамалова Азиза Бахтияровна
Главный научный сотрудник Института общей и неорганической химии РАН

Аннотация. В данной статье рассматривается влияние химической обработки образцов бурого угля на пористую структуру образцов и изучаются закономерности распределения объёмов пор образцов в процессе обработки на основе адсорбции азота. Основное внимание уделяется разработке методов полного управления процессом активации для получения высококачественных адсорбентов с объёмами пор, соответствующими области и месту применения.

Ключевые слова: Бурый уголь, активация, адсорбция, КОН, БПК, БК, зольность, азот.

Annotatsiya. Ushbu maqolada qo‘ng‘ir ko‘mir namunalariga kimyoviy ishlov berishning namunalar g‘ovak strtukturasiga ta’siri ko‘rib chiqiladi va jarayon davomida namunalar g‘ovak hajmlarining o‘lchamlar bo‘yicha taqsimlanish tamoyillari azot adsorbsiyasiga asosan o‘rganilgan. Bunda asosiy e’tibor foydalanish sohasi va ishlatilish o‘rniga mos g‘ovak hajmga ega bo‘lgan sifatli adsorbentlar olish uchun faollantirish jarayonini to‘liq boshqarish metodikalarini ishlab chiqishga qaratilgan.

Kalit so‘zlar: Qo‘ng‘ir ko‘mir, faollash, adsorbsiya, KOH, BPK, BR, kul miqdori,azot.

Abstract. This article examines the effect of chemical treatment of brown coal samples on the pore structure of the samples and the principles of the size distribution of the pore volumes of the samples during the process are studied based on nitrogen adsorption. The main focus is on developing methods for fully controlling the activation process to obtain high-quality adsorbents with pore volumes suitable for the field of use and place of use.

Keywords: Brown coal, activation, adsorption, KOH, BOD, BR, ash content, nitrogen.

Введение

Постоянное технологическое развитие, человеческая деятельность, а также увеличивающаяся индустриализация современного мира приводят к

ISSN 3030-3907

постоянному увеличению уровня загрязнения воздуха и воды. Основные угрозы для почв и поверхностных вод представляют загрязненные бытовые и промышленные сточные воды, использование большого количества химикатов и применение возрастающего количества пестицидов в сельском хозяйстве [1, 2]. Ухудшение качества воды связано также с недостаточностью процессов самоочищения [3]. Это сложный процесс, влияющий на ход которого оказывают воздействие множество факторов, таких как температура, доступ к свету и количество и тип вносимых загрязнителей. Другая проблема — растущая численность населения, развитие городов и прогресс промышленности, значительно влияющие на загрязнение воздуха [4]. Огромные объемы газов, выбрасываемых в атмосферу, исходят из выхлопов автомобилей и потребления ископаемых топлив, количество которых растет из года в год [5].

Экспериментальная часть

Для определения характеристик пористой структуры, таких как удельная поверхность ($S_{уд}$), суммарный объем пор (ΣV) и диаметр пор ($d_{пор}$), использовали метод низкотемпературной адсорбции азота при 77 K на установке Quantachrome Nova 1000e. Образцы предварительно обрабатывали в вакууме при 100 °C в течение 12 часов. Парциальное давление достигало 0,995 P/P0. Кривые адсорбции и десорбции азота измеряли в диапазоне парциальных давлений от 0,005 до 0,995 P/P_0 и обрабатывали методом БЭТ. Объем микропор определяли методом t-Plot, мезопор – методом BJH. Средний диаметр пор оценивали по формуле $D_{ср}=4V/S$. Распределение микропор по размерам, со средним размером 1,15-1,17 нм, оценивали методом Horvath-Kawazoe (HK).

Результаты и их обсуждение

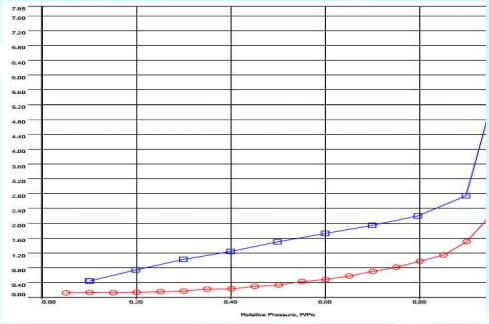
Текстурные характеристики углеродных материалов играют ключевую роль в их адсорбционных свойствах и определяют эффективность применения в различных технологических процессах. Одним из наиболее информативных методов исследования структуры пористых сорбентов является низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, позволяющая количественно оценить удельную поверхность, объем и распределение пор по размерам.

Анализ изотерм адсорбции азота позволяет определить преобладающий тип пористости в исследуемых образцах и выявить механизмы адсорбции. В зависимости от формы изотерм и их гистерезисных петель можно сделать выводы о наличии микропор, мезопор или макропор, а также об их взаимосвязи и степени развития. Особый интерес представляет распределение пор по размерам, поскольку от него зависит доступность

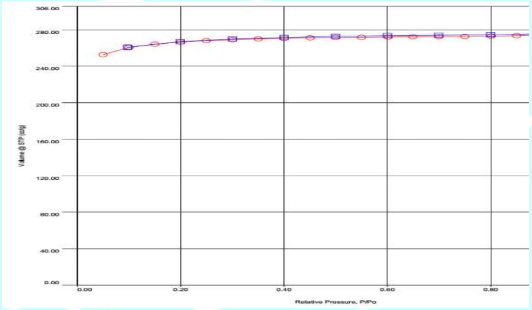
ISSN 3030-3907

активных центров и эффективность сорбентов в процессах очистки воды и газоочистки.

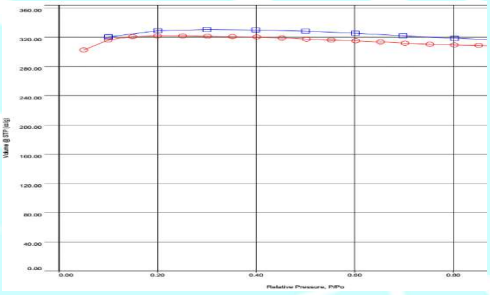
Изотермы адсорбции-десорбции азота на изучаемых образцах приведены на рис. 1.



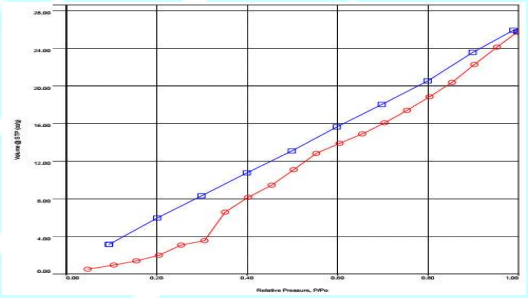
БРК



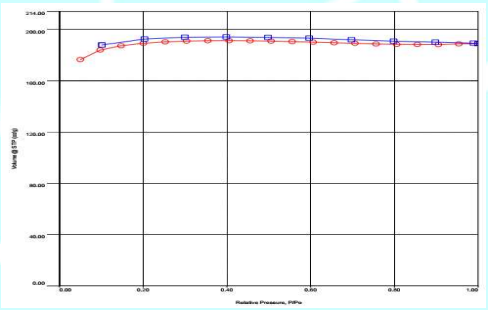
БРК/КОН=1/3



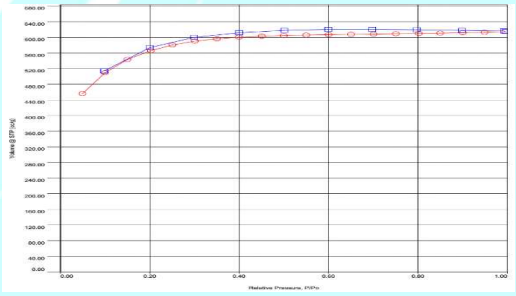
БРК/КОН=1/5



БР



БР/КОН=1/3



БР/КОН=1/5

Рис. 1 Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах.

Изотермы адсорбции образца БР демонстрируют характерный для мезопористых материалов IV тип по классификации IUPAC с выраженной петлей гистерезиса. Значительный объем адсорбированного азота в области высоких относительных давлений ($P/P_0 > 0.4$) указывает на наличие развитой системы мезопор. Петля гистерезиса свидетельствует о наличии пор с разветвленной структурой и капиллярной конденсации в них. Десорбция происходит с заметной задержкой, что подтверждает неоднородность пористой структуры и сложные механизмы выхода адсорбированного газа.

Изотерма образца БПК также соответствует IV типу, но с менее выраженной петлей гистерезиса, что указывает на меньшую степень развития пористой структуры. Объем адсорбированного азота ниже, чем у БР, что свидетельствует о меньшей удельной поверхности. Основной рост адсорбции

ISSN 3030-3907

наблюдается при $P/P_0 > 0.5$, что характерно для мезопористых материалов, но при этом задержка десорбции менее выражена, что может указывать на меньшую степень разветвленности пор.

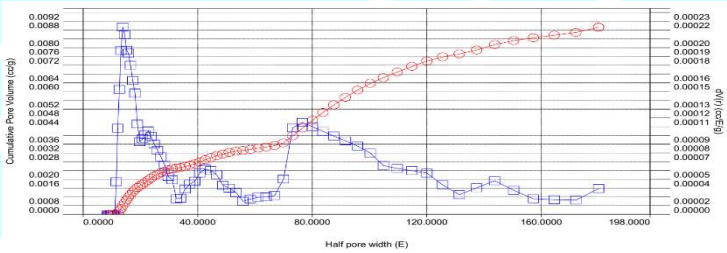
Сравнение изотерм указывает, что БР имеет более развитую мезопористую структуру по сравнению с БПК, что обусловлено его минеральным составом и структурными особенностями углеродной матрицы. БПК, в свою очередь, обладает меньшей сорбционной способностью.

Анализ изотерм адсорбции-десорбции азота для образцов BR/KOH и BPK/KOH при различных соотношениях с активирующим агентом показывает значительное развитие пористой структуры в результате химической активации. Изотермы BR/KOH = 1/3 и BPK/KOH = 1/3 демонстрируют преимущественно мезопористую структуру. В области низких относительных давлений наблюдается умеренный рост объема адсорбированного газа, свидетельствующий о наличии микропор, однако основной вклад в пористость вносит мезопорная фракция, что подтверждается увеличением адсорбции при средних значениях P/P_0. Петля гистерезиса выражена слабо, что указывает на умеренное развитие капиллярной конденсации.

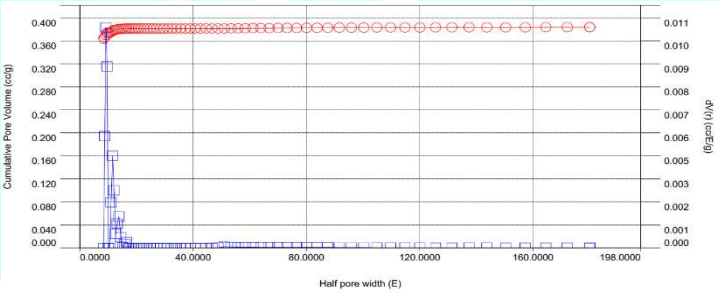
При увеличении соотношения KOH до 1/5 наблюдается значительное повышение удельной поверхности и общего объема пор, что обусловлено более активным изменением углеродной матрицы. Изотермы BR/KOH = 1/5 и BPK/KOH = 1/5 демонстрируют резкий рост адсорбции на начальном участке, что свидетельствует о существенном развитии микропористости, а расширенная петля гистерезиса в области средних и высоких давлений указывает на активное формирование мезопор. Однако увеличение относительного давления при насыщении может свидетельствовать о частичном разрушении структуры при высоких расходах активирующего агента.

Сравнение углей на основе БР и БПК показывает, что угли BR/KOH характеризуются большей сорбционной емкостью и удельной поверхностью по сравнению с аналогичными образцами BPK/KOH при тех же соотношениях с KOH. Это может быть обусловлено различиями в исходной структуре углей и их реакционной способности при активации. В целом, химическая активация приводит к формированию развитой пористой структуры, однако эффективность процесса зависит от исходного углеродного материала и условий активации.

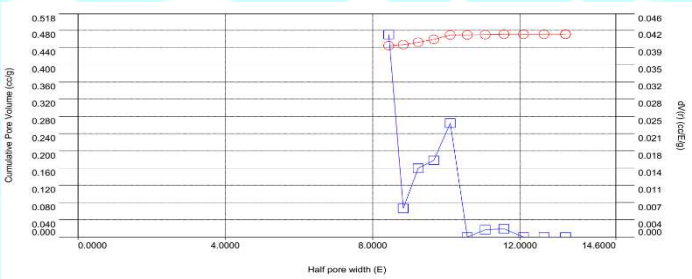
ISSN 3030-3907



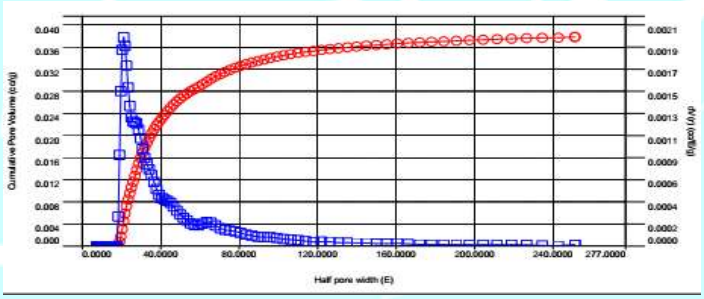
BPK



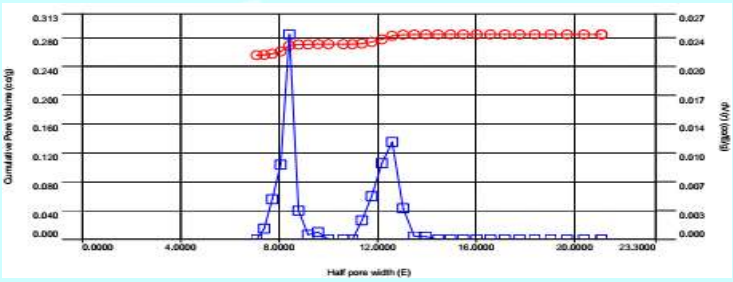
BPK/KOH=1/3



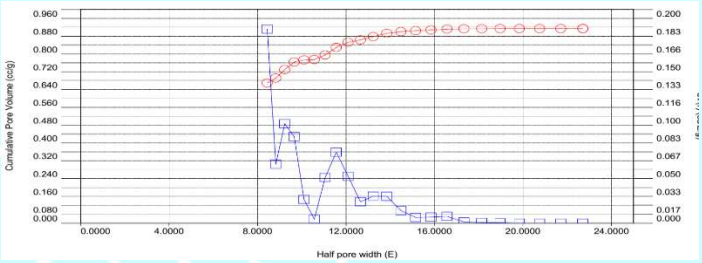
BPK/KOH=1/5



BR



BR/KOH=1/3



BR/KOH=1/5

Рис. 2. Распределение объема пор по размерам.

ISSN 3030-3907

Анализ распределения пор по размерам для исходного БПК показывает, что основная часть объема пор сосредоточена в диапазоне более 20 Å, что свидетельствует о преимущественно мезопористой структуре угля. Максимальный вклад в пористость приходится на диапазон 30-80 Å, где наблюдается выраженный пик накопленного объема пор. При этом объем пор менее 20 Å относительно невелик, что подтверждает низкое содержание микропор в структуре БПК.

Распределение пор демонстрирует выраженную неравномерность, с несколькими локальными максимумами, что свидетельствует о наличии пор разного размера. В диапазоне 80-160 Å наблюдается плавное снижение объема пор, что указывает на менее развитую макропористость. В целом, структура БПК характеризуется преобладанием мезопор и умеренным количеством макропор, что согласуется с данными по адсорбции азота и подтверждает ограниченное развитие микропористости в исходном материале.

Большая часть порового объема БР сосредоточена в диапазоне более 20 Å как в случае БПК. На графике наблюдается отчетливый пик в области 30-50 Å, что свидетельствует о доминировании мезопор данного размера. При этом объем пор в микропоровом диапазоне (<20 Å) незначителен. В диапазоне 80-160 Å объем пор постепенно уменьшается, однако сохраняется вклад макропористых структур, что отличает БР от БПК. В сравнении с БПК, БР имеет более выраженное накопление пор в области до 50 Å, что может свидетельствовать о различиях в исходной структуре углей.

Максимальное накопленное поровое пространство составляет примерно 0,40 $см^3/г$ для ВРК/КОН = 1/3, а доминирующие размеры пор находятся в диапазоне до 10 Å. Наибольший вклад в общий объем пор вносит узкий интервал размеров около 8 Å, что свидетельствует о формировании преимущественно микропористой структуры. В диапазоне мезопор (от 20 Å и выше) объем пор незначителен. Рост кривой накопленного порового объема стабилизируется после 50 Å. Таким образом, уголь ВРК/КОН = 1/3 демонстрирует ярко выраженную микропористость с незначительным развитием мезопор.

В отличие от исходного образца БПК, данный материал демонстрирует значительно более высокий общий объем пор, однако уменьшение доли мезопор может указывать на избыточное растворение углеродной матрицы при взаимодействии с КОН. Плато на графике суммарного объема пор свидетельствует о том, что дальнейшее увеличение размеров пор не приводит к существенному увеличению их вклада в общую пористость, что типично для структур с выраженной микропористостью.

ISSN 3030-3907

У BPK/KOH = 1/5 основной объем пор сосредоточен в диапазоне 8-12 Å, причем наибольшая доля пор приходится на 8 Å. Суммарный объем пор составляет около 0,46 $см^3/г$, что превышает аналогичный показатель для образца с соотношением 1/3. В отличие от BPK/KOH = 1/3, наблюдается небольшое увеличение пор в диапазоне 10-12 Å, что может свидетельствовать о частичном расширении пор под действием более высокого содержания активирующего агента. Однако доля пор размером более 15 Å остается незначительной, что подтверждает, что структура материала преимущественно микропористая.

По сравнению с исходным BR, активированный образец демонстрирует значительное увеличение объема пор, особенно в области микропор, что свидетельствует о высокой эффективности химической активации в процессе формирования пористой структуры. Это подтверждается сдвигом пиков в сторону меньших размеров и увеличением их интенсивности, что характерно для углеродных адсорбентов с высокой сорбционной способностью. Анализ распределения объема пор по размерам для BR/KOH = 1/3 показывает значительное изменение пористой структуры по сравнению с исходным BR и активированным углем BPK/KOH = 1/3. В образце BR/KOH = 1/3 основной объем пор сосредоточен в диапазоне 8-12 Å, причем наибольшая доля пор приходится на 8 Å, что аналогично BPK/KOH = 1/3. Однако суммарный объем пор значительно выше и достигает 0,313 $см^3/г$, что заметно превышает показатель исходного BR, характеризующегося меньшим объемом пор в аналогичном диапазоне размеров.

По сравнению с BPK/KOH = 1/3, у BR/KOH = 1/3 наблюдается более выраженная микропористость, что обусловлено более интенсивным изменением углеродной матрицы под действием KOH.

Анализ распределения объема пор по размерам для BR/KOH = 1/5 показывает дальнейшее развитие пористой структуры по сравнению с BR/KOH = 1/3 и исходным BR. Основная доля пор сосредоточена в диапазоне 8-12 Å, причем максимальный пик приходится на 8 Å, аналогично BR/KOH = 1/3, однако их суммарный объем значительно выше и достигает 0,96 $см^3/г$.

Таблица 1.

Текстурные характеристики образцов

Образец	S, m^2/g	*S_1, m^2/g	V_1, sm^3/g	V_2, sm^3/g	**R, Å	Half pore width (DFT)
БПК	1.92	0.57	0.009	0.0035	218.221	23.46
БР	22.0	6.51	0.038	0.007	67.103	21.10

ISSN 3030-3907

BR/KOH=1/1	310.85	81.2	0.155	0.011	18.5	13.85
BR/KOH=1/3	1027.90	889.95	0.287	0.014	64.156	8.41
BR/KOH=1/5	1371.44	1076.10	0.874	0.017	63.225	8.44
BR/KOH=1/7	1206.72	909.61	0.709	0.015	12.1	8.39
BPK/KOH=1/1	214.5	126.40	0.131	0.016	14.6	20.61
BPK/KOH=1/3	1024.52	819.43	0.384	0.057	80.638	9.23
BPK/KOH=1/5	1001.22	924.24	0.471	0.182	63.859	8.44
BPK/KOH=1/7	708.16	412.51	0.364	0.02	12.6	10.8

*t-Plot Micropore Area; ** Desorption average pore diameter (4V/A by BET)

Анализ текстурных характеристик образцов углей показывает значительное развитие пористой структуры в результате химической активации, сопровождающееся увеличением удельной поверхности и объема пор. Исходные образцы БПК и БР характеризуются низкими значениями удельной поверхности (1.92 и 22.0 $м^2/г$ соответственно) и сравнительно большими значениями среднего радиуса пор (218.2 и 67.1 Å). Полуширина пор, рассчитанная по DFT-модели, составляет 23.46 Å для БПК и 21.10 Å для БР, что указывает на преобладание макропористой структуры.

После активации КОН при различных соотношениях наблюдается значительный рост удельной поверхности. Для BR/KOH=1/1 удельная поверхность достигает 310.85 $м^2/г$, что сопровождается уменьшением радиуса пор до 18.5 Å и снижением полуширины пор до 13.85 Å, что указывает на развитие мезопористой структуры. При увеличении соотношения КОН до 1/3 наблюдается резкое увеличение удельной поверхности до 1027.90 $м^2/г$ и значительное уменьшение полуширины пор до 8.41 Å, что свидетельствует о преобладании микропор. Образцы BR/KOH=1/5 и BR/KOH=1/7 сохраняют высокие значения удельной поверхности (1371.44 и 1206.72 $м^2/г$ соответственно) и характеризуются преимущественно микропористой структурой с полушириной пор около 8.4 Å.

Аналогичная тенденция наблюдается для активированных образцов БПК. При соотношении BPK/KOH=1/1 удельная поверхность увеличивается до 214.5 $м^2/г$, а средний радиус пор уменьшается до 14.6 Å. При дальнейшем увеличении соотношения до 1/3 и 1/5 удельная поверхность достигает 1024.52 и 1001.22 $м^2/г$ соответственно, а полуширина пор уменьшается до 9.23 и 8.44 Å, что свидетельствует о развитии микропористости. Однако при соотношении 1/7 удельная поверхность снижается до 708.16 $м^2/г$, а полуширина пор увеличивается до 10.8 Å, что может быть связано с

ISSN 3030-3907

частичным разрушением структуры при избыточном количестве активирующего агента.

Сравнение активированных образцов на основе БР и БПК показывает, что угли БР имеют более высокую сорбционную способность и лучше развитую микропористую структуру, что подтверждается меньшими значениями полуширины пор и большими объемами микропор. Образцы на основе БПК демонстрируют менее выраженное развитие микропор, что может быть обусловлено различиями в исходной структуре углей и механизме активации.

Таким образом, проведенное исследование показало, что изменение условий химической активации позволяет целенаправленно регулировать пористую структуру угольных образцов. Увеличение соотношения KOH приводит к развитию микропористости, что подтверждается ростом удельной поверхности и уменьшением полуширины пор до 8.4 Å при оптимальных условиях. В то же время чрезмерное повышение концентрации активирующего агента приводит к частичному разрушению структуры, снижению удельной поверхности и увеличению размеров пор. Сравнение образцов на основе БР и БПК показало, что бурый уголь БР более подвержен микропористому развитию, тогда как угли БПК сохраняют значительную долю мезопор. Эти результаты позволяют прогнозировать сорбционные свойства полученных материалов и целенаправленно модифицировать их структуру в зависимости от области применения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahmed, M.; Mavukkandy, M.O.; Giwa, A.; Giwa, A.; Elektorowicz, M.; Katsou, E.; Khelifi, O.; Naddeo, V.; Hasan, S.W. Recent developments in hazardous pollutants removal from wastewater and water reuse within a circular economy. NPJ Clean Water. 2022, 5, 12.

2. Wójtowicz, B.; Kordyzon, M.; Bąk-badowska, J.; Gregorczyk, M.; Gworek, B.; Żeber-Dzikowska, I. Chemicals in wastewater and sewage sludge—An underestimated health and environmental threat. J. Elem. 2022, 27, 847–859.

3. González, S.O.; Almeida, C.A.; Calderón, M.; Mallea, M.A.; González, P. Assessment of the water self-purification capacity on a river affected by organic pollution: Application of chemometrics in spatial and temporal variations. Environ. Sci. Pollut Res. 2014, 21, 10583–10593.

4. Tanasa, I.; Cazacu, M.; Sluser, B. Air Quality Integrated Assessment: Environmental Impacts, Risks and Human Health Hazards. Appl. Sci. 2023, 13, 1222. [

ISSN 3030-3907

5. Glencross, D.A.; Ho, T.R.; Camiña, N.; Hawrylowicz, C.M.; Pfeffer, P.E. Air pollution and its effects on the immune system. Free Radical Biol. Med. 2020, 151, 56–68.
6. Jurewicz K., Pietrzak R., Nowicki P., Wachowska H. Capacitance behaviour of БPown coal based active carbon modified through chemical reaction with urea // Electrochimica Acta. – 2008. – Т. 53. – С. 5469-5475.
7. Мухин В.М. Активные угли России / В.М.Мухин, А.В.Тарасов, В.Н.Клушин. – М.:Металлургия, 2000. - 352 с.
8. Asqarova Dilzoda Alimjonovna., Abdikamalova Aziza Bakhtiyorovna., Yuldashov Jurabek Bakhromovich., Khoshimov Shakhrom Mansurovich. Analysis of Methods for Activating Carbon-Containing Materials to Obtain Carbon Adsorbents// International Journal of Advanced Research inScience, Engineering and Technology Vol. 9, Issue 1, January 2022. P. 18852 – 18857. (05.00.00№.29).
9. Аскарова Д. О., Холиков К. А., Мехмонхонов М. М., Бахронов Х. Н., Абдикамалова А. Б. Исследование термической обработки ПЭТ и полиэтилена для получения углеродных материалов // Universum: технические науки. – 2025. – № 1(130). – С. 74–77. (02.00.00 № 8)

ISSN 3030-3907