



**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА  
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ  
КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ**

**ИМАНГЕЛДІҚЫЗЫ АРУЖАН**

**«ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУР И СВОЙСТВ АДСОРБЕНТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ  
ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ»**

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

**5В072100– «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ»**

**АЛМАТЫ 2020**

СӘТБАЕВ  
УНИВЕРСИТЕТІ



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И  
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И  
БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ

«Допущена к защите»

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ Елигбаева Г.Ж.

### ДИПЛОМНАЯ РАБОТА


на тему: «Изучение составов и структур адсорбентов, используемых для  
концентрирования метано-воздушной смеси»

по специальности 5В072100 – «Химическая технология органических веществ»

Выполнила выпускница

Имангелдіқызы А.

Научный руководитель

 д.х.н., профессор Селенова Б.С.

АЛМАТЫ 2020



## РЕФЕРАТ

Жұмыс: 30 бет, 14 сурет, және 67 әдеби деректерден тұрады.

*Түйін сөздері:* Адсорбент, адсорбция, метан-ауалық қоспа, изотерма, шахталық газ, изостер, микрокеуектілік, микрокеуек, мезокеуек.

*Жұмыстың мақсаты:* метан мен ауа қоспасынан метанды бөлу үшін қолданылатын адсорбенттердің қасиеттері мен құрылымын зерттеу.

*Аталған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:*

- әдеби деректерге сүйене отырып, метан-ауа қоспасын бөлу үшін қолданылатын коммерциялық адсорбенттердің құрылымы мен негізгі физика-химиялық сипаттамаларын талдау;

- өндірістік маркалы БАУ активтелген көмірді модифицирлеу арқылы сорбциялық қасиеттерін жақсартуды зерттеу;

- өндірістік маркалы және ғылыми зертханаларда синтезделген активті көмірлердің метанға қатысты олардың адсорбциялық изотермияларын, қабілеттерін, селективтілігін салыстыру;

- сарапталған адсорбенттердің ішінен қазіргі заманғы жоғары тиімді метанды ауа қоспасынан бөліп алу үшін қолданылатын адсорбциялық технология қажет адсорбент ұсыну.

*Дипломдық жұмыстың объектісі* – лабораториялық жағдайда зерттелген және модифицирленген БАУ маркалы активті көмір, өндірісте кең қолданылып жүрген көміртекті материалдар.

## РЕФЕРАТ

Работа содержит: 30 стр., 14 рис., и 67 использованных источников.

*Ключевые слова:* Адсорбент, адсорбция, метановоздушная смесь, изотерма, шахтный газ, изостера, микропористость, микропоры, мезопоры.

*Цель работы:* Изучение свойств и структур адсорбентов, используемых для выделения метана из метановоздушной смеси.

*Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:*

- исходя из литературных данных, проанализировать структуры и основные физико-химические характеристики коммерческих адсорбентов, применяемых для разделения метановоздушной смеси;

- модифицировать в лабораторных условиях активированный уголь промышленной марки БАУ и изучить его основные физико-химические характеристики;

- анализировать изотермы адсорбции метана на активированных углях различных марок и сравнить их адсорбционные способности, селективности по отношению к метану;

- предложить для выделения метана из метановоздушной смеси по адсорбционной технологии современный высокоэффективный адсорбент.

Объектом дипломной работы являются товарные адсорбенты, такие как – активированный уголь, углеродные материалы, цеолиты, силикагель и модифицированный в лабораторных условиях активированный уголь марки БАУ.

## ABSTRACT

The work contains: 30 pages, 14 figures, and 67 used material sources.

*Key words:* Adsorbent, adsorption, methane/air mixture, isotherm, mine gas, isosteres, microporous, micropores, mesopores.

*Purpose of work:* Study of properties and structures of adsorbents used to extract methane from the methane-air mixture.

*The following tasks were set to achieve this goal:*

- Based on the literature data, analyze the structures and basic physical and chemical characteristics of commercial adsorbents used to separate methane from the methane-air mixture.

- to compare their adsorption abilities, selectivity in relation to methane.

- offer a modern, highly effective adsorbent to separate methane from the methane mixture using adsorption technology.

The object of the thesis is commercial adsorbents such as activated carbon, carbon materials, zeolites, silica gel and activated carbon of BAU grade modified in laboratory conditions.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
1. Литературный обзор	8
1.1 Адсорбенты для концентрации метана из шахтного газа	9
1.2 Углеродные адсорбенты	10
1.2.1 Получение активированного угля	11
1.2.2 Свойства и структура углеродного адсорбента	12
2. Экспериментальная часть	15
2.1 Исходные материалы	16
2.2 Методика эксперимента	16
2.3 Физико-химические методы исследования	16
3. Результаты и обсуждение	17
3.1 Физико-химические характеристики модифицированного активированного угля БАУ	17
3.2 Изотерма адсорбции метана на различных адсорбентах	20
Заключение	25
Список использованной литературы	26

## ВВЕДЕНИЕ

В наши дни все научные-исследовательские центры, а также энергетические центры сталкиваются с задачами, которые имеют особую актуальность - снижение использования нефти и постепенно перейти на альтернативные виды топлива (биотоплива), которые могут быть получены экологическим путём. Из этих альтернативных видов топлива особое место занимает природный газ и составляющий его основу метан, который с точки зрения экологии относительно безопасный и всюду используют в роли топлива. А также метан используются для котельных топлив, для автомобильных двигателей, турбинных двигателей. Метан, иными словами, болотный газ или шахтный газ, а также рудничный газ, соответственно своему названию добывается, образовывается в разных местах. Они могут образовываться в болотах, в каменных углях, то есть в шахте, или же находится в добыче рудника, и обнаружено при добыче нефти. Иными словами, использовать метан как альтернативный вид топлива выгодно, эффективно, а главное экологично по нескольким причинам: во-первых, запасы метана (природного газа) очень большие и они распространены по всей Земле и содержится в разных источниках что облегчает его добывание; во-вторых, можно отметить его повышенную экологическую безопасность, потому что содержание вредных веществ значительно меньше или иногда отсутствуют. В-третьих, теплота сгорания метана достаточно для того, чтобы использовать его как топливо.

Метан в основном содержится в смеси с различными газами и с воздухом, которая образуется в добычи каменного угля, в шахте, образуя метановоздушную смесь, иными словами, шахтный газ, или шахтный метан. Добыча каменного угля постоянно сопровождается с выделением шахтного газа (метанавоздушная смесь), которая в свою очередь очень взрывоопасная, и приводит к разрушению шихты и его выброс в атмосферу имеет негативное экологическое влияние, и эта проблема остаётся актуальной, не смотря на очень многие плюсы метана. В Казахстане для Карагандинской угольной шахты утилизация шахтной метановоздушной смеси также является актуальной проблемой. Важной задачей является концентрирования метана из метановоздушной смеси при этом не угрожая экологию. Для этой цели в угольных шахтах используются различные способы утилизации метана из газовой смеси. Одним из эффективных способов является адсорбция метана из метановоздушной смеси. Для применения адсорбционной технологии, в угольной промышленности, важной задачей является выбор высокоэффективного, относительно не дорогого адсорбента.

## 1 Литературный обзор

Адсорбция — это поглощение вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, молекулы которого концентрируются у поверхности раздела фаз, называется адсорбатом, а вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, - адсорбентом [1]. Таким образом, явление адсорбции может наблюдаться в двухфазных системах газ-твердое тело, газ-жидкость, жидкость-твердое тело, или жидкость-жидкость. Если рассмотреть систему газ-твердое тело, то столкновение молекулы газа с поверхностью адсорбента не есть упругое взаимодействие, поскольку часть энергии молекулы в газовой фазе передается адсорбенту, и некоторое время эта молекула задерживается на поверхности адсорбента. Если взаимодействие с поверхностью адсорбента определяется только межмолекулярными взаимодействиями, и время жизни молекулы мала, и в адсорбированном состоянии составляет от  $10^{-12}$  до  $10^{-6}$  с, то такая адсорбция является физической адсорбцией, которая будет рассматриваться в этой работе. Иными словами, атомы адсорбента, находящиеся на его поверхности, создают силовое поле, которое в свою очередь, притягивает молекулы из другой фазы. Адсорбция- самопроизвольный процесс, происходящий с выделением тепла. Адсорбция имеет важное место в разных природных процессах: адсорбция обеспечивает перенос энергии и вещества между разными объектами, присутствует в биологических и геологических процессах. Процесс адсорбции занимает очень важную роль в промышленных технологических процессах. Адсорбция включает в себе: основу очистки промышленных газов и жидкостей, продуктов пищевой промышленности, также имеет свое место в процессах изготовления лекарственных препаратов, также при хроматографическом разделении и анализа разных смесей [1].

На сегодняшний день количество ежегодно выбрасываемого метана подземными угольными шахтами через свои системы вентиляции составляет 16 млрд м<sup>3</sup>, что является большой экологической проблемой, поскольку парниковый эффект метана в 23 раза больше, чем парниковый эффект диоксида углерода [2]. Поэтому, метан подвергается к утилизации. Для того что бы выделить метан из метановоздушной смеси используется несколько методов, но особо перспективным является адсорбция метана на разных промышленных адсорбентах.

На закрытых шахтах содержание метана доходит до 50-70%, и газ на работающих угольных шахтах имеет 25-40% метана и соответственно любой шахтный газ имеет определенное количество кислорода и примеси такие как: азот и диоксид углерода [3]. Из этого можно сделать выводы что газ на неоткрытых месторождениях легче очистить от примеси и легче концентрировать метан. В промышленности для разделения газовых смесей широко используется низкотемпературная адсорбционная технология PSA - Pressure Swing Adsorption (адсорбция с колебаниями давления) [4], где применяются адсорбент, который должен иметь высокую селективность поглощения метана из газовой смеси.



## 1.1 Адсорбенты, для концентрации метана из шахтного газа

Прежде чем изучать адсорбента для утилизации метана следует различать типы адсорбентов:

- Непористые: непористые адсорбенты это- тонкоизмельчённые материалы, размер частиц которых составляет сотни нанометров, к таким адсорбентам относятся: графитированная сажа, сульфат магния, хлорид кальция, сульфат меди, каолин и др [5].

- Пористые: это адсорбенты, которые имеют систему пор (каналов), которые в свою очередь представляют собой полости как правило, в твёрдом теле. Эти полости имеют свои размеры, следовательно по размерам пористых адсорбентов можно делить далее на: 1) ультрамикропористые (<0,5нм); 2) микропористые (0,5-1,0нм); 3) субмикропористые (1,0-5нм); 4) мезопористые (5-40нм); 5) макропористые (>200нм) [6]. Представителями такого типа адсорбентов являются: активированные угли, цеолиты, и т. д.

Для концентрирования метана из шахтного газа используются как правило микропористые адсорбенты, и наиболее перспективными являются:

- 1) Углеродные адсорбенты (активированный уголь)
- 2) Силикагели
- 3) Цеолиты

Эти три представителя микропористых адсорбентов, давно применяются на практике не только для утилизации метана, но и в других отраслях и хорошо исследованы, а также подвергаются модификации чтобы улучшить их адсорбционные свойства.

Адсорбция метана происходит за счет дисперсионных сил, возникающих микропорах, и за счет высоких характеристических энергии. В настоящее время существенными представителями таких адсорбентов являются микропористые углеродные адсорбенты и синтетические цеолиты, которые производятся в промышленных масштабах и обширно прилагаются в промышленности разнообразных областей, а также перспективные микропористые материалы, синтезируемые сейчас в незначительных количествах: углеродные нанотрубки, фуллерены, а также MOF(металлоорганические) и COF(ковалентные органические) структуры.

В случае концентрирования метана в промышленном уровне понадобится адсорбенты, которые обеспечивают максимальное поглощение метана и только метана, а не других компонентов, поэтому используют адсорбенты с высоко развитой поверхностью, которая сформирует микропористую структуру. Так же он (адсорбент) должен отвечать некоторым требованиям касающихся экономическим и технологическими обоснованиями.

В основном для адсорбционного способа концентрирования метана отдают предпочтение активным углям, ибо по комплексу структурно-энергетических характеристик совместно с экономическими основаниями (активные угли довольно дешевы) они наиболее предпочтительны для решения такого рода задач. Для абстрактного анализа поглощения метана на микропористых адсорбентах в обширных интервалах давлений и температур наиболее

преимущественно применение теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) М. М. Дубинина. Согласно с уравнением Дубинина-Радушкевича [7] адсорбция зависит от давления (летучести) и определяется объемным ( $W_0$ ) и энергетическим ( $E_0$ ) факторами:

$$a = W_0 * \rho_a * \exp\left(-\left(\frac{R*T*\ln\left(\frac{f_s}{f}\right)}{\beta*E_0}\right)^2\right), \quad (1.1)$$

где  $W_0$  – объем микропор;

$\rho_a$ - предельная плотность адсорбата при температуре T;

$E_0$ -характеристическая энергия адсорбции стандартного пара-бензола;

$\beta$ - коэффициент подобия для метана относительно бензола;

R- универсальная газовая постоянная.

T- температура.

$f_s$ - летучесть насыщенного пара при данной температуре;

f- летучесть пара при данных температуре и давлении.

Из уравнения (1.1) следует, что адсорбция зависит от удельного объема микропор  $W_0$  и от характеристической энергии адсорбции  $E_0$ . Чем больше объем микропор  $W_0$  и характеристическая энергия адсорбции  $E_0$ , тем больше величина адсорбции. Характеристическая энергия адсорбции  $E_0$  зависит от природы адсорбента, от разнохарактерности (гетерогенности) поверхности и от узости микропор. В цеолитах молекулы метана взаимодействуют прежде всего с катионами в кристаллической решетке, и предоставленный образ взаимодействия различается. Следует различать серийно-выпускаемые (промышленные) и пробные адсорбенты, синтезируемые в лабораторных условиях, то есть производится в незначительных количествах.

## 1.2 Углеродные адсорбенты

Углеродные адсорбенты имеют несколько особенностей, определяемых характером их поверхности и пористой структуры. Поверхность углерода электронейтральна, и поэтому адсорбция на активированных углях характеризуется дисперсионными силами взаимодействия. И активированные угли имеют отличие от других адсорбентов гидрофобностью и горючестью [8]. Активный уголь – единственный гидрофобный тип промышленных адсорбентов, и это качество предназначило его обширное применение в разных адсорбционных технологических процессах, в том числе для концентрирования шахтного газа, который содержит некоторые количества двуокиси углерода и азота и воздуха (кислорода). Такие адсорбенты имеют отличие очень просторным распределением по всем структурно-энергетическими

характеристикам. Такие виды адсорбентов отличаются способами получения и вида сырья.

Микропористые углеродные адсорбенты по структурным особенностям условно делятся на 3 группы:

1) Активные угли, которых еще можно разбить на определённые подгруппы:

- активные угли которые произошли из органического сырья, биологического происхождения, торфа, нефтяного кокса [9], бурого и каменного угля [9,10] антрацита, древесного материала в том числе дерева, древесного угля, пальмовой коры [11], зерен [12] и косточек [13], скорлупы кокосовых и других орехов [9,14-18]

- активные угли, произведенные из полимерных материалов [19-21];
- активные угли из карбидов металлов и неметаллов [22-,24].
- активные угли, полученными еще другими путями [25].

2) Углеродные волокна [26,27].

3) Углеродные наноматериалы (графен, нанотрубки) [28,29].

Создание развитой микропористости повергает к уменьшению насыпной плотности, при этом для сорбирования природного газа или метана нужны большие значения обоих параметров. Наиболее предпочтительными углям являются те у которых замечается сочетание эти два параметра. Для того что бы получить такой адсорбент требуется подходящий технологический процесс, который включает в себя компетентный выбор сырья для адсорбента- например карбиды или скорлупа, антрациты и полимеры являются соответствующим сырьем для производства адсорбента. Сейчас ведутся анализы требованиям к системам адсорбции природного газа и с адсорбентами порошкового и гранулированного вида наблюдается различные потери в адсорбционной емкости, и делается вывод что необходимо применение для адсорбции метана углеродных моноблоков, которые способствуют к снижению потерь [24].

### 1.2.1 Получения активированного угля

Чтобы получить активированный из исходного материала, его подвергают термообработке без доступа воздуха и получают древесный уголь. Дальше, чтобы создать микропористую структуру сырой уголь обрабатывают водяным паром или диоксидом углерода при 850-900<sup>0</sup>С, и к дополнению происходит выгорание неких количеств угля по реакции:



В этой реакции по большому счёту удаляется аморфный углерод и частично отдельные кристаллиты. Вышеперечисленные процессы приводят к формированию макро- мезо- и микропор.

Существует второй способ активации сырого угля это – химическое активирование солями при условиях высокой температуры (200-650<sup>0</sup>С). Во

время активации выделяются  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ . А также применяются кислоты-окислители ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.). Второй метод считается более эффективным так как с этим методом можно получить поры с одинаковыми размерами [30].

### 1.2.2 Свойства и структура углеродного адсорбента

Существует множество марок углеродных адсорбентов, которые различаются по размерам пор, содержанию микропор в единице объема или массы гранул. Активные угли преимущественно содержат шестичленные углеродные кольца. Было установлено, что на поверхностях активированных углей содержатся кислородсодержащие группы (рис.1) [30].

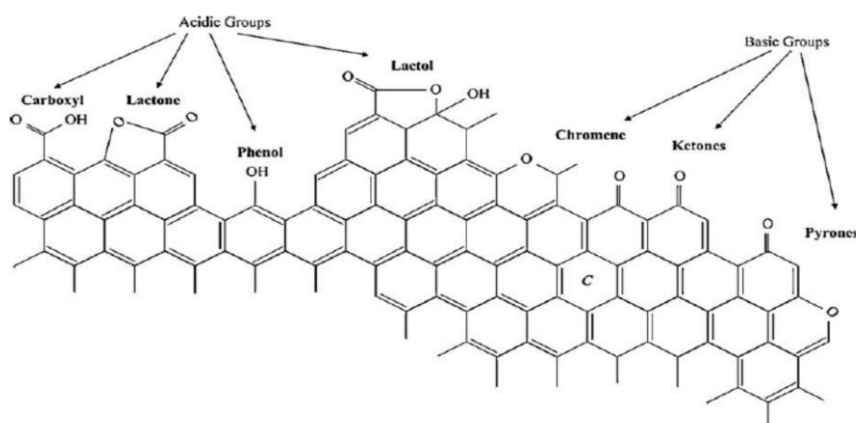


Рисунок 1 – Соединения, которые содержатся на поверхности активированного угля

В работе [32] были исследованы поверхность и свойства активированного угля компании NORIT. Установлено, что газофазное окисление активированных углей приводит к увеличению концентрации карбоксильных и гидроксильных поверхностных групп.

В результате многочисленных исследований различных авторов, установлены, что на поверхности активных углей также имеются фенольные, карбонильные группы, ангидридные, эфирные, лактольные соединения (рис.2).

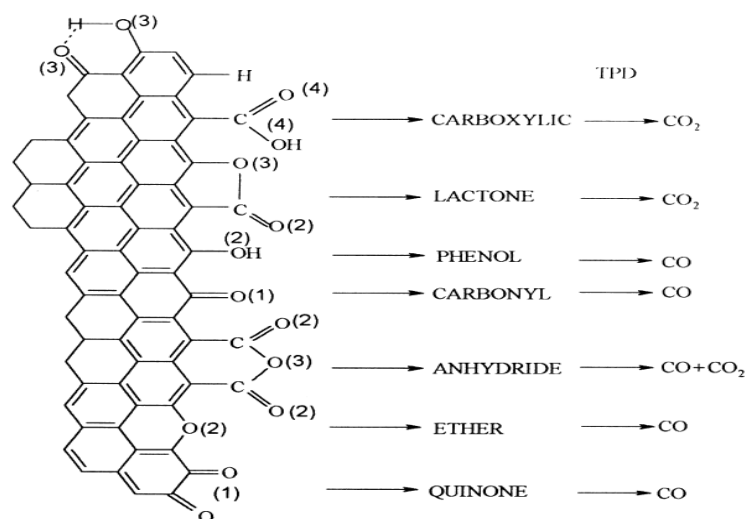


Рисунок 2 – Группы, которые содержатся на поверхности активированного угля компании NORIT

Структура активированных углей, волокнистые и содержат много пор, которые в свою очередь играют важную роль в адсорбции метана. К примеру, в работе [33] был исследован активированный уголь марки АУТ-МИ, полученный путём измельчения активированной углеродной, такни. В результате исследования были определены, что в целом сорбент сохранил свою волокнистую структуру (рис.3). Сорбент АУТ-МИ представляет собой смесь микропор длиной от 10 до 80 мкм и диаметром 8 мкм, который имеет бобовидный поперечный срез. А также на рисунке 3 видны макропоры, представляющие собой углубления округлой формы диаметром от 0,1 до 1,0 мкм. По рисунку 1.3 можно проанализировать что, данный сорбент обладает выраженной слоистой структурой в виде чешуек различной формы, наложенных друг на друга.

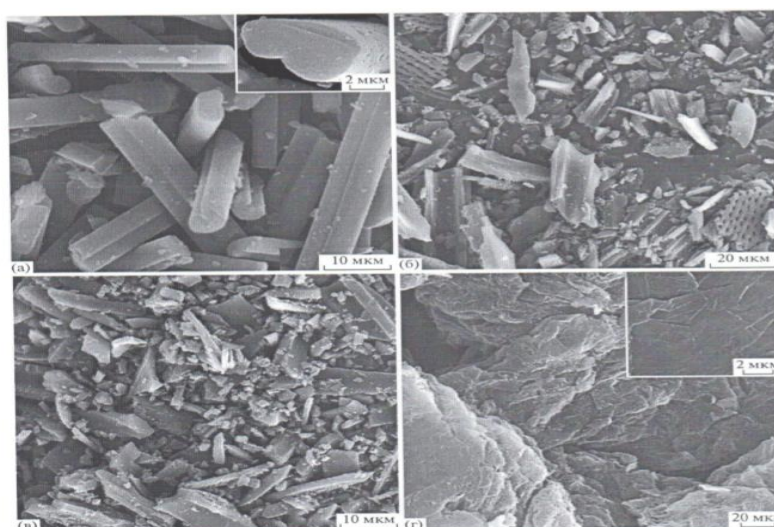


Рисунок 3 – Микрофотографии активированного угля марки АУТ-МИ

Из-за своей высокой уровни микропористости, всего один грамм активированного угля имеет площадь поверхности свыше  $3000 \text{ м}^2$  (32000 кв.м), это значение определено методом газовой адсорбции. Уровень активации достаточно для полезного применения, может быть получен исключительно из высокой площади поверхности. А также, часто химическая обработка повышает адсорбционные свойства [31].

В работах [34-51] изучены адсорбция метана или шахтного газа на углеродных адсорбентах, в основном на микропористых активных углях.

В работе [34] собраны данные по синтезированию и формованию активных углей (в том числе, промышленных) более чем за десятилетие; и результаты достигли до уровня  $104 \text{ г/л}$  ( $155 \text{ м}^3(\text{нТД})/\text{м}^3$ ) метана на формованных монолитных активных углях с плотностью упаковки  $1,06 \text{ г/см}^3$ . ( $\text{м}^3(\text{нТД})/\text{м}^3$  – количество газа в единицах объема, приведенных к нормальной температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлению  $101325 \text{ Па}$ , в единице объема емкости системы хранения).

Активированный уголь может быть получен из кокосовой скорлупы. Активированные угли, полученные из этого вида сырья исследованы в работах [35-39]. Так, в работе [38] изучены изотермы избыточной адсорбции метана на угле АХ21 из кокосовой скорлупы, активированном КОН в широком интервале температур (от  $233$  до  $333\text{К}$ ) и давлений (от  $0$  до  $10\text{Мпа}$ ). У АХ21 адсорбция метана составляла примерно  $10\text{ммоль/г}$  или  $0,16 \text{ г/г}$ . В работах [40,41] изучали влияние различных условий приготовления угля из скорлупы масличной пальмы на структурно-энергетические показатели и на адсорбционные характеристики адсорбента.

Авторы [42] показали, что рисовая шелуха также подходит в качестве сырья для получения углеродных адсорбентов. Результаты по адсорбции метана на этом адсорбенте достигли  $9,3\text{ммоль/г}$  при  $2,5\text{Мпа}$  и  $303015\text{К}$ , что превосходит некоторые результаты других адсорбентов. В работе [43] проведены исследования адсорбции метана и основных его примесей (алканы, азот, углекислый газ) на адсорбенте из каменного угля в условиях повышенной температуры ( $273\text{-}325\text{К}$ ) и давления ( $0\text{-}9 \text{ Мпа}$ ).

Во многих работах, адсорбцию метана изучали на активных углях полимерного происхождения марки: ПАУ-10 [44,45] из поливинилиденхлорида; ФАС [46,47] – из полимеров на основе фурфурола; из целлюлозы [48]; из фенолоальдегидного полимера [49].

Достаточно перспективным для адсорбции метана являются активные угли, которые были получены из карбидов [50]. Процесс образования микропористости в процессе активации карбидов представляет собой уделение атомов металлов и неметаллов из кристаллической решетки- так, образуется аккуратная пористая структура. Активные угли из карбидов отличаются монопористостью, то есть поры распределены узко, а также имеют высокую насыпную плотность.

Еще одним типом углеродных адсорбентов, пригодных для адсорбции метана, являются углеродные нанотрубки. У них имеются хорошие адсорбционные свойства по метану, но они дороги и сложны в изготовлении.

Углеродные нанотрубки часто анализируются с помощью численного моделирования ввиду их дороговизны и сложности изготовления. Например, в работе в [51] была получена теоретическая величина объемного показателя адсорбции для углеродных нанотрубок –  $161\text{м}^3(\text{нтд})/\text{м}^3$ . Так, углеродных нанотрубок можно применить для адсорбции метана, но затраты на них будут большими, поэтому их можно заменить, то есть к значениям нанотрубок соответствует карбидовые и антрацитовые активные угли, которые легки в изготовлении и дешевле. На рис.4 показаны структура нанотрубчатого адсорбента.

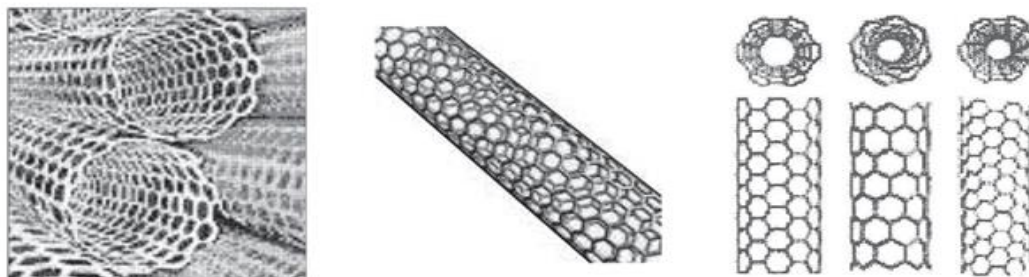


Рисунок 4 – Модели нанотрубок

Таким образом, исходя из литературных данных для извлечения метана из метановоздушной смеси адсорбционным методом, наиболее предпочтительным, и по экономическим и по технологическим характеристикам адсорбентом является активированный уголь.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Исходные материалы

Активный древесный уголь марки БАУ-А (ООО «Химтрейд», Россия), изготовленный из древесного угля марки А, обработкой его водяным паром при температуре выше  $800^{\circ}\text{C}$  и предварительного или последующего дробления. Суммарный объем пор по воде -  $1,6 \text{ см}^3/\text{г}$ , насыпная плотность –  $240 \text{ г}/\text{дм}^3$ , массовая доля золы и влаги не более 6 и 10% соответственно, удельная поглощающая поверхность  $700\text{-}800 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для модификации активированного угля применялись концентрированные растворы азотной  $\text{HNO}_3$  (концентрированная ГОСТ 701-89), соляной  $\text{HCl}$  (концентрированная, ГОСТ 3118-77) и ортофосфорной кислот  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (концентрированная ГОСТ 6552-80; перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (концентрированная, ГОСТ Р 50632-93) и гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  (ГОСТ 55064-2012). Перечисленные реагенты использовали без дополнительной очистки.

### 2.2 Методика эксперимента

Активированный уголь был модифицирован с помощью концентрированных растворов соляной, азотной, ортофосфорной и серной кислот, перекиси водорода 30% концентрации и гидроксида натрия 60% согласно методике [59]. Соотношения активированный уголь: модифицирующий агент составляет 1:5. Для модификации 10 г активированный уголь помещали в 50 мл раствор модифицирующего агента при температуре  $93^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов. После чего отделили и промывали деионизированной водой до нейтральной реакции ( $\text{pH}=7$ ) и высушивали при температуре  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов. После модификации провели активирование при температуре  $300^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов. Далее в зависимости применяемого модифицирующего агента образцы активированного угля были обозначены как:  $\text{AU}_{\text{HNO}_3}$ ;  $\text{AU}_{\text{HCl}}$ ;  $\text{AU}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ;  $\text{AU}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ ;  $\text{AU}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ;  $\text{AU}_{\text{NaOH}}$ .

### 2.3 Физико-химические методы исследования

Структура активированного угля изучена методом рентгеновской дифракции на спектрометре X'PertPRO (PANanalytical, Нидерланды) с использованием монохроматизированного медного излучения с шагом сканирования  $0,02^{\circ}$ . Угол измерения составлял  $10\text{-}80^{\circ}$ , напряжение рентгеновской трубки 45 кВ, сила тока, 45 мА, время измерения на одной точке 0,5 с. Расчетными методами выполнены индексация дифракции и установлены индексы Миллера (h k l) каждого пика.

Структуру и морфологию активированного угля исследовали методом низковакуумной растровой электронной микроскопии (РЭМ) JSM-6510LA в комплекте с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром («JEOL»),



Япония). Измерения проводили в режиме высокого вакуума с использованием детектора SE при ускоряющем напряжении 4-30 кВ, разрешение до 5 нм.

ИК-Фурье-анализ проводился на спектрометре FT-801 (Россия), при разрешении  $1 \text{ см}^{-1}$  и длине волны  $450\text{--}4700 \text{ см}^{-1}$  по стандартной методике с использованием универсального держателя твердых образцов различной толщины и пленок при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ .

### 3 Результаты и обсуждение

#### 3.1 Физико-химические характеристики модифицированного активированного угля БАУ

Активированный уголь (АУ) является своего рода адсорбирующим материалом с хорошо развитой структурой пор и огромной удельной поверхностью, благодаря чему он обладает более высокими адсорбционными характеристиками. Поскольку адсорбционные характеристики в основном определяются его поверхностными физическими структурами и химическими свойствами, необходимо в определенной степени изменить физическую структуру и химические свойства поверхности для удаления загрязнителей и улучшения адсорбирующих характеристик. Установлено, что кислотная модификация активированного угля обеспечивает взаимодействие кислоты с углеродистой матрицей, приводящий к разрушению структуры угля, формирования развитой системы пор, а также образованию ионогенных функциональных групп, в частности карбоксильных, сульфо-, гидроксо-групп [53].

Микроструктура исходного активированного угля была исследована методом рентгеновской дифракции. Полученный спектры приведены на рисунках 5 и 6. Полученная рентгенограмма показывает, широкие дифракционные пики, равная  $2\theta=23^\circ$  и  $43^\circ$ , соответствующая (002) и (100) и хорошо согласуются с литературами [54-56]. Полученные данные указывает на неупорядоченную аморфную структуру данного материала. Еле заметный острый пик в районе  $2\theta=25^\circ$  свидетельствует о наличии упорядоченных графитизированных структур в активированном угле марки БАУ-А.

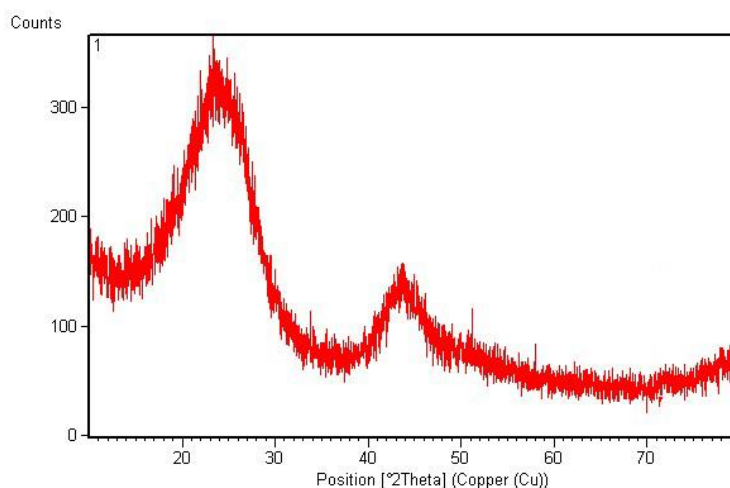


Рисунок 5 –XRD –рентгенограмма исходного активированного угля БАУ-А

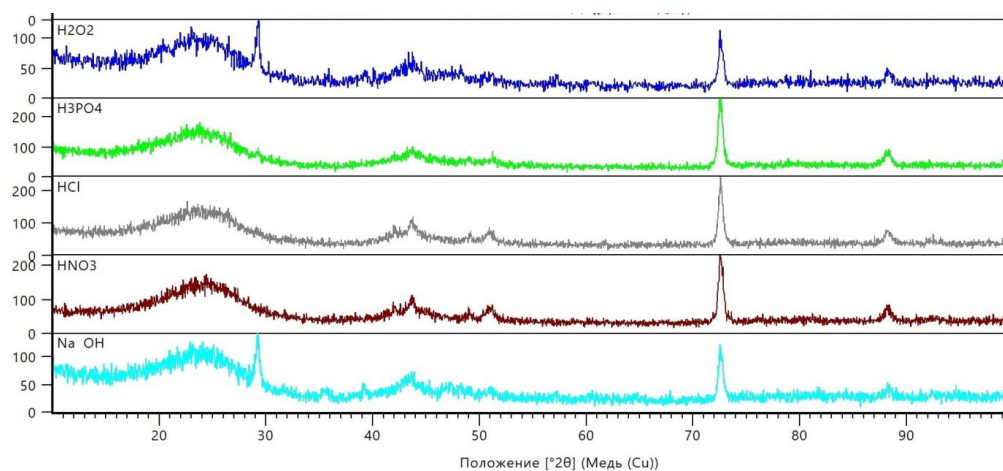


Рисунок 6 – XRD – рентгенограмма модифицированного активированного угля БАУ-А

На рентгенограммах модифицированного активированного угля различными кислотами наблюдается расширение широкополосной области в диапазоне  $2\theta=20^{\circ}$ - $30^{\circ}$  по сравнению с исходным образцом (рисунок 6). Это связано развитием аморфной структурой углерода, которая соответствует плоскостям (111) и (002) соответственно. При модификации активированного угля фосфорной и азотной кислотами, наблюдается проявление узкого пика при  $2\theta=29^{\circ}$ , согласно исследованию [57], приводящего к образованию фосфатных и полифосфатных связей, которые расширяют и сшивают углеродную матрицу. Также отмечается, что обработка активированного угля фосфорной кислотой при высоких температурах, способствуют развитию кристаллической структуры и удельной площади. Модификация азотной кислотой приводит к появлению кислородсодержащих функциональных групп и разрушая микропористую структуру открывает доступ к кристаллической структуре [57]. В случае использования соляной кислоты широкий пик в области  $2\theta=25^{\circ}$  и  $2\theta=43^{\circ}$ - $45^{\circ}$  показывает аморфную структуру активированного угля.

Схожая рентгенограмма наблюдается при модификации активированного угля пероксидом водорода и гидроксидом натрия (рисунок 6). В обоих случаях наблюдается меньшая кристалличность, в пользу полукристаллической или аморфной структуре. Хорошо видно увеличение интенсивности пика при  $2\theta=29^{\circ}$ , способствующая к расширению углеродной матрицы.

По данным результатов растрового электронного микроскопа, исходный активированный уголь имеет ячеисто-пористую структуру разных форм и размеров (рисунок 7). По своему дисперсному и морфологическому составу является не однородными и содержит различные частицы неправильной формы. Ячеисто-пористая структура напоминает неорганизованную паутину.

Модификация активированного угля различными агентами (кислоты, щелочь и перекись водорода) привел к значительному изменению морфологии угольного материала (рисунок 8). Наблюдается уменьшение количества различных обломков. Ячеисто-пористая структура стала относительно организованным и четким.

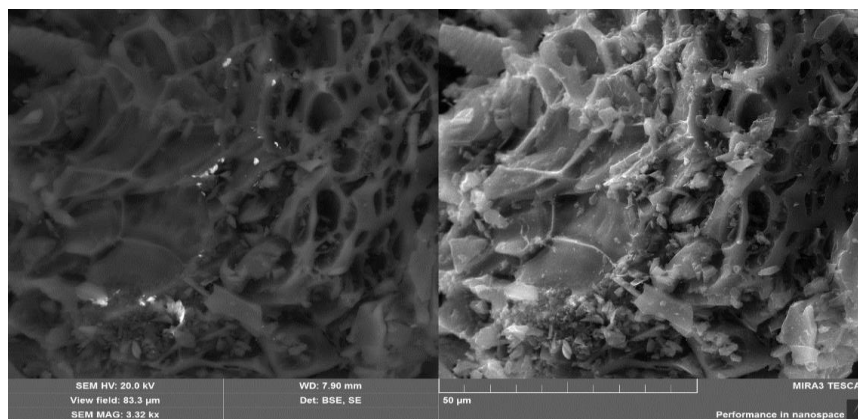


Рисунок 7 – Электронные микрофотографии очищенного активированного угля марки БАУ-А

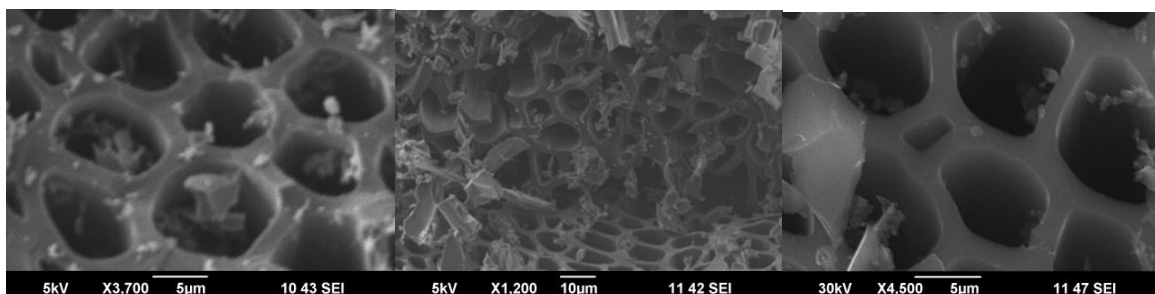


Рисунок 8 – Электронные микрофотографии модифицированного активированного угля марки БАУ-А

Поры характеризуются правильной формой и относительно одинаковыми размерами. Присутствуют обломки полых труб, указывающих на взаимодействия с модифицирующими агентами. Белые составляющие на поверхности пор, возможно, являются остатками реакции взаимодействия активированного угля с модифицирующим агентом.

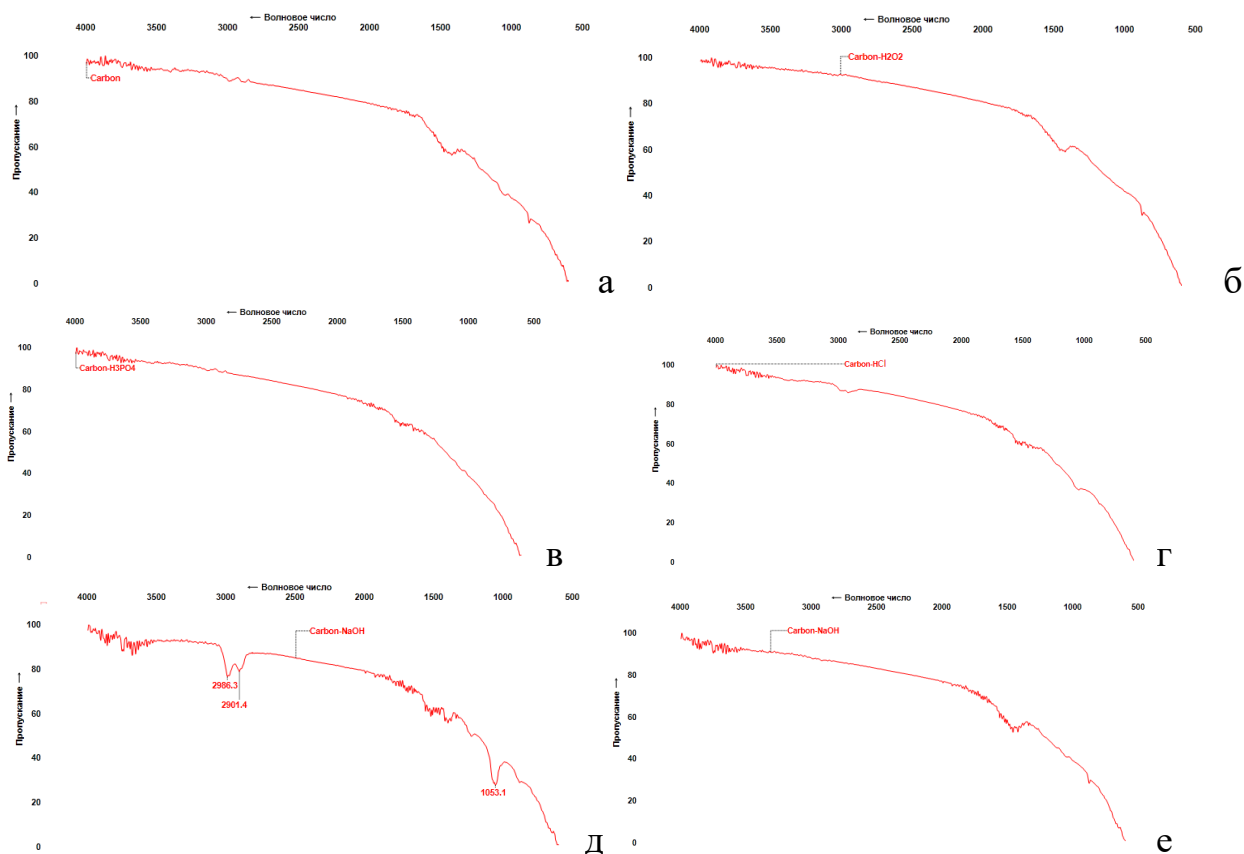


Рисунок 9 – ИК-спектры исходного (а) и модифицированного активированного угля (б-е)

В целом все ИК-спектры исходного (а) и модифицированного активированного угля (б-е) относительно идентичны (рисунок 9). Во всех образцах присутствуют очень слабые пики при  $1500\text{ см}^{-1}$  и при  $1400\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к карбоксил-карбонатным структурам [58] и к кислородсодержащим группам  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{O}$  карбоксильных групп соответственно [59] или характеризуются плоскостной вибрацией  $\text{O}-\text{H}$  карбоновой группы [60]. Группа  $\text{C}-\text{H}$  обнаружена в области  $2901\text{-}2986\text{ см}^{-1}$  во всех образцах активированного угля. Имеются широкие полосы поглощения при волновых числах  $1000\text{ -}1300\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$  или  $\text{P}=\text{O}$ ).

### 3.2 Изотерма адсорбции метана на различных адсорбентах

На рисунке 10 показаны изотермы адсорбции метана на адсорбенте Norit R1 Extra при различных температурах [8]. Главные свойства этого адсорбента согласно работе [8] объем пор (определенный по адсорбции азота)  $0,47\text{ см}^3/\text{г}$ , насыпная плотность  $430\text{ кг}/\text{м}^3$ . Поверхность по БЭТ (Брунауер-Эммет-Теллер) ни здесь, ни в дальнейшем не будет указываться, поскольку не является однозначным показателем эффективности адсорбента и не является элементом теории объемного заполнения микропор. Адсорбция метана на данном угле по данным статьи [8] равна  $6,51\text{ ммоль}/\text{г}$  (или  $0,104\text{ г}/\text{г}$ ) при давлении  $3,93\text{ Мпа}$  и

298 К. Из характеристик адсорбента и величины адсорбции выходят, что количество сорбируемого газа составляет  $88 \text{ м}^3$  (нТД/  $\text{м}^3$ ) при 3,93 МПа и 298К. Поскольку данная величина невелика уголь Norit R1 Extra считается малоэффективны для адсорбции метана. Хотя в некой работе [61] указано, что при химической активации угля с помощью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KOH}$  были замечены улучшения адсорбционных характеристик с 44 до  $53 \text{ м}^3$ (нТД)/  $\text{м}^3$  при 3,5 МПа и 303К, хотя тут и есть увеличение эффективности, но для практического использования данные количественные показатели недостаточны.

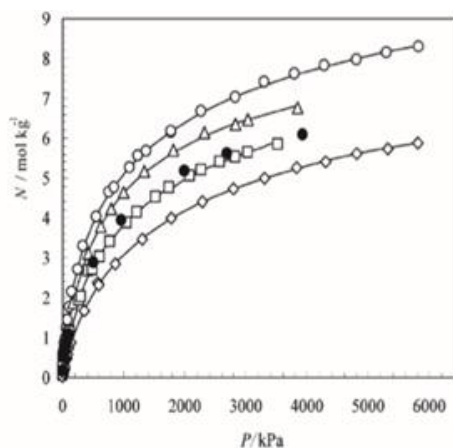


Рисунок 10 – Изотермы адсорбции метана на активном угле Norit R1Extra при различных температурах °-273К; °Δ -283К; □ -298К; ◇-323К; ● - литература

Из промышленных углей-адсорбентов, марки или производители которых известны, наилучшими адсорбционными свойствами по метану обладают угли Calgon -  $106 \text{ м}^3$  (нТД)/  $\text{м}^3$  при 3,45 МПа и 298К; уголь NC86 фирмы Pica France – в «сухом состоянии» [16] около  $114 \text{ м}^3$  (нТД)/ $\text{м}^3$  при 3,5МПа и 275К и уголь AC-L фирмы Pacific Activated-Carbon Sdn. Bhd – около  $114 \text{ м}^3$  (нТД)/  $\text{м}^3$  при 3,5 МПа и 300К.

На рисунке 4.2 представлены кривые количества метана, сорбируемый адсорбентами AC-L и AC-D [36]. Адсорбент AC-L оказался существенно лучше промышленного AC-D. Достигнутый показатель поглощения составил приблизительно  $0,076 \text{ г/см}^3$  или  $114 \text{ м}^3$ (нТД)/ $\text{м}^3$  при 3,5 МПа и 300К. Характеристики угля AC-L: средняя ширина пор в целом составляет 2,01нм, а объем микропор  $0,51 \text{ см}^3/\text{г}$ , и насыпная плотность составляет  $0,59 \text{ г/см}^3$  – такие показатели значительного объема микропор и насыпной плотности снабдили высокие объёмные показатели поглощения.

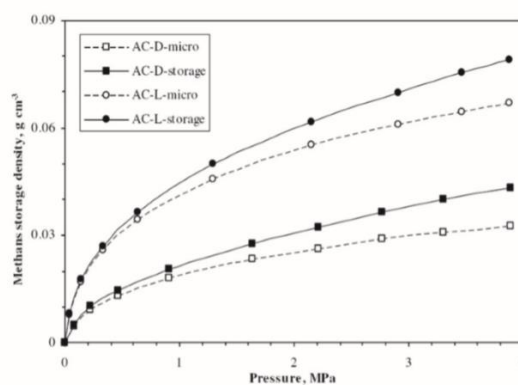
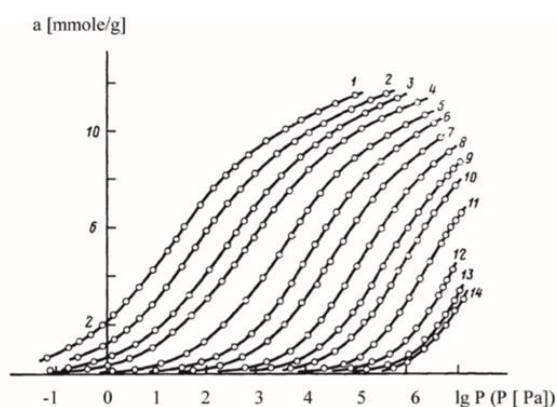


Рисунок 10 – Количество аккумулируемого метана на адсорбентах марки AC-L и AC-D при 27<sup>0</sup>С [36].

Во многих случаях исследования не указаны объёмные показатели адсорбции метана - в таком случае необходимо массовые показатели, эквивалентные по своей сути адсорбции природного газа (метана). Если смотреть по массовым показателям (то есть по величине самой адсорбции) стоит отметить уголь Maxsorb [35]. Адсорбция метана при 3,5 Мпа и при 298К на данном адсорбенте показывает примерно 11ммоль/г или 17,6% (масс.).

В работе [62] была исследована адсорбция метана и ряда других технических газов на активных углях PAU-10 и АСС, в широких интервалах давлений (от 0,1Па до 20Мпа) и температур (от 120 до 160К). На рисунке 3.3 показаны изотермы адсорбции метана на активном угле PAU-10, который был сделан из поливинилиденхлорида. Значение (адсорбция) которые были получены из изотермы невелики, но всё же их достаточно чтобы адсорбировать метан. Другими словами, можно сказать, что изотермы характеризуются s-образной формой (в координатах lgP-a) и адсорбция метана при 3,5Мпа и 300К приблизительно составляет 6,5 ммоль/г или 10%(масс.) (рис.11).

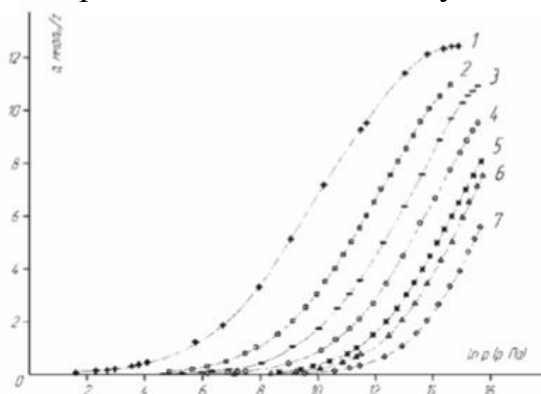


1-120К; 2-130 К; 3-140 К; 4-150 К; 5-170 К; 6-190 К; 7-210 К; 8-240 К; 9-273 К; 10-300 К; 11-370 К; 12-450 К; 13-550 К; 14-600К

Рисунок 11 – Изотермы адсорбции метана на активном угле PAU -10 при различных температурах



Из карбидовых углеродных материалов, также следует отметить микропористый адсорбент АУК (63,64). Его получают путём удаления атомов кремния в потоке хлора при температуре 1173К из карбида кремния, хлор образует с кремнием газ  $\text{SiCl}_4$ . Полученный адсорбент, то есть его углеродная матрица имеет практически монопористую структуру. На рисунке 12 представлены изотермы адсорбции метана на вышеуказанном адсорбенте.



1-177К; 2-216К; 3-243К; 4-273К; 5-313К; 6-333К; 7-393К

Рисунок 12 – Изотермы адсорбции метана на адсорбенте АУК при различных температурах

Еще одним адсорбентом для концентрирования метана, являются силикагели. В работе [65] также исследовалась адсорбция смеси метана с другими газами на мезопористом силикагеле МСМ-41, изотермы представлены на рисунке 13. Адсорбция метана на данном адсорбенте при 25 бар и 298К составила 2,5ммоль/г. На рисунке 13 изображены изотермы адсорбции метана на силикагеле МСМ-41.

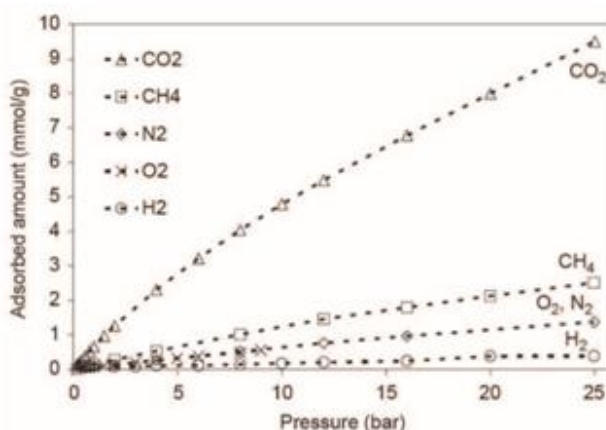


Рисунок 13 – Изотермы адсорбции  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  на МСМ-41 при 298К

При нагревании до более высокой температуры в интервале 200-400 $^{\circ}\text{C}$  адсорбционная активность теряется в результате образования связей  $\text{Si-O-Si}$ , происходящего с отщеплением воды. Группы на поверхности силикагеля  $\text{SiOH}$  являются активными центрами, хорошо взаимодействуют с полярными



веществами [66]. Но, молекула метана неполярная и ещё одна из причин малой эффективности силикагелей для концентрирования метана.

Одним из представителей адсорбентов для сорбции метана является цеолит. Они алюмосиликаты, содержащие в своем составе окислы щелочных и щелочноземельных металлов, отличающегося строго регулярной расположением пор. Общая химическая формула цеолитов  $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , где, Me-катион щелочного металла, а n- его валентность [66].

По сравнению с активными углями объем микропор у цеолитов на 3-4 раза меньше, где-то до  $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$ . И изотерма у цеолитов отличается от активных углей крутыми кривыми из-за большой теплоты адсорбции из-за наличия у них щелочных металлов, играющих роль активных центров. Адсорбирующая способность цеолита как правило, ниже чем у активированных углей.

На рисунке 14 представлены изотермы адсорбции метана на марках цеолитов HY и ZSM-5 фирмы Zeolyst и на активном угле фирмы Darco [68]. При 3,5Мпа и «комнатной температуре» адсорбция метана на цеолитах достигает и превышает  $70 \text{ см}^3(\text{нТД})/\text{г}$  адсорбента, что примерно 4,7% (масс.) или 2,9 ммоль/г. Данная величина намного уступает активным углям.

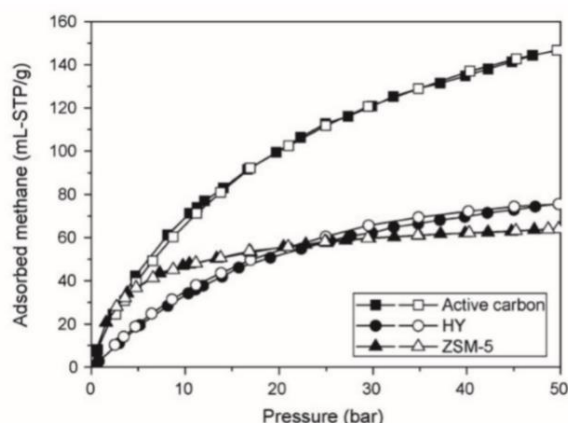


Рисунок 14 – Изотермы адсорбции метана на цеолитах HY и ZSM-5, а также на активном угле (active carbon) при «комнатной» температуре. Темные символы - линия десорбции, светлые- адсорбции.

Таким образом, можно предположить, что по структурно-энергетическим показателям, а также по технико-экономическим показателям наиболее оптимальными адсорбентами для концентрирования метана из газовой смеси является адсорбенты в основе углеродных материалов - активированные угли. В дальнейшем, исследуя их в процессе извлечения метана из метановоздушной смеси можно отобрать наиболее по адсорбционной емкости и селективности оптимальный адсорбент.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Проведена работа по модификации активированного угля марки БАУ-А с целью применения их для выделения метана из метановоздушной смеси. Изучены их физико-химические свойства.

2 Установлено, что исходный активированный уголь имеет неупорядоченную аморфную и упорядоченную графитизированную структуру. Кислотная модификация способствует развитию аморфной структуры углерода. Использование фосфорной и азотной кислот приводит к образованию фосфатных и полифосфатных связей, которые расширяют и сшивают углеродную матрицу. Также отмечается, что обработка активированного угля фосфорной кислотой при высоких температурах, способствуют развитию кристаллической структуры и удельной площади угольной матрицы. Модификация активированного угля пероксидом водорода и гидроксидом натрия приводит к уменьшению кристалличности, в пользу полукристаллической или аморфной структуре.

3 Установлено, что исходный активированный уголь имеет ячеисто-пористую структуру разных форм и размеров и по своему дисперсному и морфологическому составу является неоднородным. После модификации различными агентами наблюдается изменение морфологии угольного материала: 0 уменьшение количеств различных обломков; установление правильной формы и размеров пор.

4 Проанализированы изотермы адсорбции метана на различных марках промышленных и синтезированных в научных лабораториях активированных углей и сравнены с такими адсорбентами, как силикагель и цеолиты. Выявлены, что наилучшими адсорбционными свойствами по метану обладают известные промышленные марки активированных углей различных фирм, таких как: Calgon -106 м<sup>3</sup> (нТД)/ м<sup>3</sup>, NC86114 - м<sup>3</sup> (нТД)/м<sup>3</sup> и AC-L -114 м<sup>3</sup> (нТД)/ м<sup>3</sup>.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В.Д. Ягодовский. Адсорбция: учебное пособие 2-е издание / Лаборатория знаний. 2020. С. 4-5
- 2 Кузниченков Ю.Н. Мировой рынок газа / ГАЗинформ. 2011. №1. 2011. С. 3-6
- 3 Руководство по наилучшей практике эффективной дегазации источников метановыделения и утилизации метана на угольных шахтах / ООН, публикация по ЕЭК энергетике, №31, 2011. С. 36
- 4 Кириков Д. А. Способ и устройство для выделения метана из метановоздушных смесей // Электронная версия на сайте <http://edrid.ru/rid/217.015.73fe.html>
- 5 Березкин В. И. Введение в физическую адсорбцию и технологию углеродных адсорбентов. 2013. С. 17
- 6 В.Д. Ягодовский. Адсорбция: учебное пособие 2-е издание / Лаборатория знаний. 2020.С. 87
- 7 Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. / М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. 127с.
- 8 Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. / М.: Химия, 1976,511с.
- 9 Zhang H., Chen J., Guo S. Preparation of natural gas adsorbents from high-sulfur petroleum coke / Fuel. 2008. Vol. 87.I.3.P. 304-311
- 10 Yan-Yan F., Wen Y., Wei C. K2S-activated carbons developed from coal and their methane adsorption behaviors// Chinese Physics B. 2014 Vol.23. I.10.8 p. DOI: 10.1088/1674-1056/23/10/108201.
- 11 A. Arami-Niya [et.al.]. Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: modeling and optimization using response surface methodology / Chemical Engineering Research and Design. 2012. Vol. 90. P. 776-784.
- 12 Zhang T., Walawender W.P., Fan L.T. Grain-based activated carbons for natural gas storage / Bioresource Technology. 2010. Vol.101. I.6.P. 1983-19910000
- 13 W. Djeridi [et.al.]. High pressure methane adsorption on microporous carbon monoliths prepared by / Materials Letters. 2013. Vol.99. P.184-187
- 14 Najibi H., Chapoy A., Tohidi B. Natural gas storage and delivered capacity for activated carbons in dry and wet conditions / Fuel.2008. Vol.87.10.8p. DOI: 10.1088/1674-1056/23/10/108201/
- 15 J.Luo [et.al.].Influence of structural parameters on methane adsorption over activated carbon: Evaluation by using D-A model/ //Fuel. 2014. Vol.123. P. 241-247.
- 16 Celzard A., Mareche J.F. Optimal wetting of active carbons for methane hydrate formation// Fuel.2006. Vol.85. P.957-966.
- 17 Thermal analysis of adsorptive natural gas storages during dynamic charge phase at room temperature/F.N. Ridha [et.al.]. // Experimental Thermal and Fluid Science. 2007. Vol.32. I.1.P. 14-22.
- 18 A study of pore size distribution for activated carbon monoliths and their relationship with the storage of methane and hydrogen/ A.A.G. Blancoa [et.al.]. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2010. Vol. 357.P.74-83.
- 19 Школин А.В., Фомкин А. А. Анализ изостер адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах// Известия РАН: Серия химическая. 2007.№3. С. 382-385

- 20 Определение адсорбционного объема и поверхности углеродных сорбентов с развитой мезопористостью/ А.А. Прибылов [и др.]. // Известия РАН: Сери химическая. 2000. №4. С. 688-696
- 21 Термодинамические характеристики избыточной и абсолютной адсорбции CH<sub>4</sub> и SF<sub>6</sub> на углеродных адсорбентах/ А.А. Прибылов [и др.] Известия РАН: Сери химическая. 2000. №12. С.2026-2032
- 22 Школин А.В., Фомкин А. А., Сеницын В. А. Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК// Коллоидный журнал №6. С. 849-854
- 23 Школин А.В., Фомкин А. А., Сеницын В. А. Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК// Известия РАН: Серия химическая.2008 №9. С. 1765-1771.
- 24 Prajwal B.P., Ayappa K.G. Evaluating methane storage targets: from powder samples to onboard storage systems// Adsorption. 2014. Vol.20. P. 769-776
- 25 Methane storage in zeolite-like carbon materials/ M.K. Antoniou// Microporous and Mesoporous Materials. 2014. Vol. 188. P.16-22
- 26 Im J.S., Jung M.J., Lee Y.-S. Effects of fluorination modification on pore size controlled electrospun activated carbon fibers for high capacity methane storage// Journal of Colloid and Interface Science. 2009. Vol.339. P. 31-35
- 27 Fundamentals of methane adsorption in microporous carbons/ J. Alcaniz-Monge// Microporous and Mesoporous Materials. 2009. Vol.124. P.110-116
- 28 Effect of nitrogen-containing groups on methane adsorption behaviors of carbon spheres/ Y.Feng// journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2014.Vol.107. P.204-210
- 29 Gadipelli S., Guo Z.X. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption. Storage and separation// Progress in materials Science. 2015.Vol.69. P.1-60
- 30 В.Д. Ягодский. «Адсорбция» учебное пособие 2-е издание/электронная версия
- 31 Harris, P. J. F., Liu, Z., & Suenaga, K. (2008). Imaging the atomic structure of activated carbon. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(36), 362201.
- 32 Modification of the surface chemistry of activated carbons/ J.L. Figueiredo/ Carbon 37 (1999)/ P.1381-1388
- 33 Адсорбционные и структурные Характеристики углеродных сорбентов/ М. Г. Иванец (и др.)/ 2011г./ С.2-5
- 34 Gas storage scale-up at room temperature on high density carbon materials/ J.P. Marco-Lozar [et al.]. // Carbon. 2014. Vol.76. P. 123-132
- 35 Himeno S., Komatsu T., Fujita S. High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons// Journal of Chemical and Engineering Data. 2005. Vol. 50. P. 369-376/
- 36 Thermal analysis of adsorptive natural gas storages during dynamic charge phase at room temperature/ F.N. Ridha (et. al.). // Experimental Thermal and Fluid Science. 2007. Vol.32. I. 2. P. 14-22.
- 37 AzvedoD.C.S. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activationwith zinc chloride // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. Vol. 100. P. 361-364
- 38 Thermal transient behavior of an ANG storage during dynamic discharge phase at room temperature. / F.N. Ridha (et. al.). // Applied Thermal Engineering. 2007. Vol. 27. I. 1. P. 55-65

- 39 Zhou L. Measurement and theoretical analysis of the adsorption of supercritical methane on superactivated carbon // *Science in China: Series B*. 2000. Vol. 43. I. 2. P. 143-153
- 40 Walton K.S., Adsorption of light alkanes on coconut nanoporous activated carbon // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2006. Vol. 23. I. 4. P. 555-561
- 41 Experimental and Modeling Study of the Adsorption of Supercritical Methane on a High Surface Activated Carbon / L. Zhou (et.al.)/. // *Lamgmuir*. 2000. Vol. 16. P. 5955-5959
- 42 Sweatman M.B. Characterization of Porous Materials by Gas Adsorption at Ambient Temperatures and High Pressure // *Journal of Physical Chemistry B*. 2001. Vol. 105. P. 1403-1411
- 43 Study on the Adsorption Isotherms in the Vicinity of the Critical Temperature / L. Zhou (et.al.)// *Adsorption*. 2002. Vol. 8. P. 125-132
- 44 Methane Adsorption Storage Using Microporous Carbons Obtained from Coconut Shells / M. Bastos-Neto. // *Adsorption*. 2005. Vol. 11. P. 911-915
- 45 A study of pore size distribution for activated carbon monoliths and their relationship with storage of methane and hydrogen / A.A.G. Blancoa // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. Vol. 357. P. 74-53.
- 46 Arami-Niya A. Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption // *Chemical Engineering Research and Design*. Vol.89 P.657-664
- 47 Adinata D. Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore size modification with benzene for methane selective separation // *Fuel Processing Technology*. 2007. Vol.88. P.143-153
- 48 Balathanigaimani M.S. Preparation of powdered activated carbon from rice husk and its methane adsorption properties // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2006. Vol. 23. P. 663-668
- 49 Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon / I.A.A.C. Esteves. // *Separation and Purification Technology*. 2008. Vol.62. P.281-296
- 50 Школин А.В., Фомкин А. А. Анализ изостер адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах // *Известия РАН: Серия химическая*. 2007. №3. С. 382-385.
- 51 Fomkin A.A. Adsorption of Gases. Vapors and Liquids by Microporous Adsorbents // *Adsorption*/ 2005/ Vol. 11. P. 425-436
- 52 Jiayun Li, Lei Ma, Xiaonian Li, \* Chunshan Lu, and Huazhang Liu Effect of Nitric Acid Pretreatment on the Properties of Activated Carbon and Supported Palladium Catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2005, 44, 5478-5482. Doi 10.1021/ie0488896.
- 53 Е.А. Строганова, Т.Ю. Шерстобитова Физико-химические характеристики смеси активированных углей АГ-95 И АГ-3 // *Самарский научный вестник*. 2014. № 4(9). – С. 122-124.
- 54 Chenglong Zhao, Qidi Wang, Yaxiang Lu, Baohua Li, Liquan Chen, Yong-Sheng Hu High-temperature treatment induced carbon anode with ultrahigh Na storage capacity at low-voltage plateau. - *Science Bulletin* 63 (2018) 1125–1129.
- 55 Babu V S, SeehraMS. Modeling of disorder and X-ray diffraction in coal-based graphitic carbons. *Carbon*, 1996, 34(10): 1259–1265.

- 56 Babu V S, Farinash L, Seehra M S. Carbon in diesel particulate matter: Structure, microwave absorption and oxidation. *Journal of Materials Research*, 1995, 10(5): 1075–1078.
- 57 L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, D. Harris, Quantitative x-ray diffraction analysis and its application to various coals, *Carbon* 39 (2001) 1821e1833.
- 58 L. Yang, X.-W. Chou, C. Li, X.-L. Long, and W.-K. Yuan, “Reduction of [Fe(III)EDTA]– catalyzed by activated carbon modified with KOH solution,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 784–790, 2013.
- 59 Y. Ji, T. Li, L. Zhu, X. Wang, and Q. Lin, “Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation,” *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 2, pp. 506–512, 2007.
- 60 Y. Gao, Q. Yue, B. Gao et al., “Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from *Enteromorpha prolifera* activated by H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and KOH,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 232, pp. 582–590, 2013.
- 61 Определение адсорбционного объема и поверхности углеродных сорбентов с развитой мезопористостью / А.А. Прибылов (и др.). // *Известия РАН: Серия химическая*. 2000. №4. С. 688-696
- 62 Термодинамические характеристики избыточной и абсолютной адсорбции CH<sub>4</sub> и SF<sub>6</sub> на углеродных адсорбентах / А.А. Прибылов (и др.). // *Известия РАН: Серия химическая*. 2000. №12. С. 2026-2032
- 63 Modeling of High-Pressure Adsorption Using the Bender Equation of State / A.M. Puziy (et.al.). // *Langmuir*. 2003. Vol.19. P. 314-320
- 64 Simple method to produce nanoporous carbon for various applications by pyrolysis of specially synthesized phenolic resin / U. Prasetyo (et.al.). // *Indonesia Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 13. P. 95-100.
- 65 Enhanced hydrogen and methane gas storage of silicon oxycarbide derived carbon / C. Vakifahmetoly (et.al.). // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. Vol.144. P. 105-112
- 66 Design of new materials for methane storage / T. Duren (et.al.). // *Langmuir*. 2004. Vol. 20. P. 2683-2689
- 67 Comparative Study of Methane Adsorption on Activated Carbon and Metal Organic Frameworks / A. Siangjai (et.al.). // *Chemical Engineering Transactions*. 2014. Vol.39. P. 523-528.