

WPŁYW WSTĘPNEGO UTLENIENIA KARBONIZATÓW WĘGLA KAMIENNEGO T. 31 TLENEM POWIETRZA I KWASEM AZOTOWYM NA ROZWIĘCIĘ STRUKTURY POROWATEJ PRODUKTÓW ICH AKTYWACJI PARĄ WODNĄ

EFFECT OF PRELIMINARY OXIDATION OF HARD COAL CHARs WITH AIR OXYGEN AND NITRIC ACID ON THE POROUS STRUCTURE DEVELOPMENT OF THEIR STEAM ACTIVATED PRODUCTS

Franciszek Czechowski – Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław
Henryk Błądek – Walbrzyskie Zakłady Koksownicze „Victoria” S.A., Wrocław

Węgiel kamienny rozdrobniony do ziarna $< 0,2$ mm (kopalnia Wesoła, Górnośląskie Zagłębie Węglowe) oraz otrzymane karbonizaty wyjściowe w temperaturach 500, 700 i 900°C wstępnie utleniono tlenem powietrza oraz 65% kwasem azotowym. Scharakteryzowano ilościowo-jakościowe zmiany wydzielanych tlenków węgla podczas utleniania węgla i karbonizatów kwasem azotowym. Węgiel i karbonizaty oraz stałe produkty ich wstępnego utlenienia granulowano z lepiszczem smoły drzewnej. Węgiel i karbonizaty wyjściowe oraz utlenione, jak też ich odpowiedniki granulowane, karbonizowano wtórnie w temperaturze 900°C oraz aktywowano parą wodną do określonego ubytku masy. Rozwinięcie struktury porowatej karbonizatów wtórnych oraz aktywatów określono w oparciu o ich zdolność sorpcyjną ditlenku węgla i par benzenu. Stwierdzono, że na rozwinięcie struktury porowatej aktywatów wpływ ma rodzaj czynnika utleniającego użytego do wstępnego utlenienia węgla i karbonizatów oraz końcowa temperatura karbonizacji. Wstępne utlenienie węgla i karbonizatów tlenem powietrza prowadzi do stopniowego obniżania się parametrów struktury porowatej aktywatów wraz ze wzrostem końcowej temperatury karbonizacji węgla. Przeciwny kierunek zmian rozwinięcia struktury porowatej aktywatów stwierdzono dla odpowiednich materiałów wstępnie utlenionych kwasem azotowym. Wartości parametrów struktury porowatej aktywatów otrzymanych z utlenionych kwasem azotowym karbonizatów 700 i 900°C przewyższają odpowiednie wartości dla aktywatu otrzymanego z nieutlenionego karbonizatu 900°C. Większą mikroporowatość wykazują aktywaty otrzymane z karbonizatów utlenionych kwasem azotowym. Tendencje zmian parametrów struktury porowatej odpowiadających sobie aktywatów pylistych i granulowanych są zbieżne.

Słowa kluczowe: węgiel kamienny, karbonizat, utlenianie O_2 powietrza i HNO_3 , aktywacja parą wodną, aktywaty, struktura porowata

Bituminous coal powdered to grain size < 0.2 mm (the Wesoła mine, the Upper Silesian Coal Basin) and obtained carbonizates at the temperatures of 500, 700 and 900°C, were preliminarily oxidized with air oxygen and 65% nitric acid. The quantitative and qualitative changes of the released carbon oxides during the oxidation of coal and carbonizates with nitric acid were characterized. Coal and carbonizates as well as solid products of their preliminary oxidation were granulated with a wood tar binder. The raw and oxidized coal and carbonizates and their granulated counterparts were secondary carbonized at the temperature of 900°C and further activated with steam to a specified value of weight loss. The development of the porous structure of the secondary carbonizates and the activates was assessed on the basis of their sorption capacity towards carbon dioxide and benzene vapors. It was found that the development of the activates porous structure is influenced by the type of oxidizing agent used for the preliminary oxidation of the coal and carbonizates as well as the final carbonization temperature. Preliminary oxidation of coal and carbonizates with air oxygen leads to a gradual decrease of the activates porous structure parameters with the increase of the final coal carbonization temperature. The opposite trend of the activates porous structure development was found for the corresponding materials preliminarily oxidized with nitric acid. The values of the porous structure parameters of the activates obtained from oxidized with nitric acid carbonizates 700 and 900°C exceed the corresponding values for the activate obtained from preliminarily non-oxidized carbonizate 900°C. Greater microporosity demonstrate activates obtained from chars oxidized with nitric acid. The trends in the porous structure parameters changes of the corresponding powdery and granular activates are convergent.

Keywords: bituminous coal, carbonizate, oxidation with air O_2 and HNO_3 , activation with water vapor, activates, porous structure

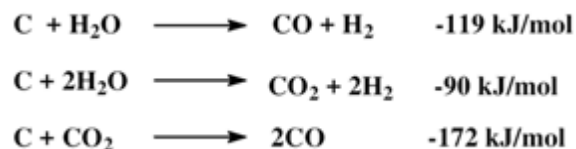
Wprowadzenie

Porowate materiały węglowe (węgiel aktywny, węglowe sita cząsteczkowe, aktywne włókniny węglowe, membrany węglowe) o rozwiniętej porowatości wewnętrznej i dużej powierzchni właściwej (w postaci pylistej, granulowanej lub ziarnistej) są otrzymywane z kopalnych paliw stałych (torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny) i materiałów lignino-celulozowych (pestki owoców, skorupy orzechów, drewno) [1-6]. Ich preparatyka prowadzona jest przy zastosowaniu dobrze rozpoznanych i udoskonalonych metod z szerokiej bazy surowcowej. Charakteryzują się one dużą odpornością chemiczną i termiczną w atmosferze beztlenowej oraz wyjątkowo dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi i katalitycznymi, dającymi się w szerokim zakresie modyfikować. Węgłe aktywne są stosowane jako adsorbenty do oczyszczania gazów odlotowych i ścieków [7-8] jak również jako nośniki katalizatorów lub samodzielne katalizatory, czynniki redukujące [9-13] czy też materiały elektrodowe dla nowoczesnych źródeł energii, np. do akumulacji ładunku elektrycznego w kondensatorach podwójnej warstwy elektrycznej [14]. Ponadto są użyteczne w medycynie i przemyśle farmaceutycznym [15, 16], jak również są perspektywnymi materiałami do magazynowania paliw gazowych (metan, wodór) [17-23]. Wszechstronna użyteczność węgla aktywnych jako sorbentów wiąże się z niskim kosztem ich produkcji i stosunkowo łatwą utylizacją zużytego sorbentu, jak również z możliwością modyfikacji ich struktury w szerokim zakresie poprzez dobór odpowiednich surowców i wstępnej obróbki chemicznej i termicznej oraz dobór lepszycy, sposobu i warunków preparatyki.

Otrzymywanie materiałów węglowych o rozwiniętej porowatości i powierzchni właściwej najczęściej prowadzi się przez aktywację chemiczną i fizyczną (gazową) [15]. Wytwarzanie węgla aktywnych na drodze aktywacji chemicznej jest jednoetapowym procesem karbonizacji/aktywacji polegającym na reakcji surowca wyjściowego z czynnikiem aktywującym, którym najczęściej stosowanymi są KOH, ZnCl₂ lub H₃PO₄ [7, 8, 24]. Natomiast preparatyka sorbentów węglowych na drodze aktywacji fizycznej przebiega dwuetapowo, kolejno poprzez karbonizację i aktywację [25, 26]. W pierwszym etapie prowadzi się karbonizację przez termiczną obróbkę bez dostępu powietrza naturalnych surowców organicznych o budowie polimerów. We wczesnym etapie karbonizacji (do 350°C) następuje rozpad mniej trwałych wiązań w sieci polimerowej z utworzeniem mniejszych makromolekuł. Następuje przy tym uwolnienie części lotnych w postaci wody, tlenu i ditlenku węgla, metanolu oraz metanu, oraz przegrupowanie atomów węgla w bardziej stabilną strukturę zawierającą pierścienie alicykliczne i aromatyczne. Generowane są również wiązania poprzeczne między makromolekułami, prowadzące do usieciowania struktury węglowej z zachowaniem mikroporowatości karbonizatu. W temperaturze karbonizacji powyżej 500°C zachodzi dalsza eliminacja atomów tlenu i wodoru prowadząca do zwiększania zawartości pierwiastka węgla w karbonizacie i aromatyzacji jego struktury. Powyżej 700°C tworzą się pakiety warstw poliskondensowanych sześciocłonowych pierścieni węglowych. Istniejące pomiędzy nimi silne wiązania poprzeczne uniemożliwiają uporządkowanie struktury węglowej prowadząc do tworzenia się struktury nieuporządkowanej, amorficznej [27, 28]. Na etapie karbonizacji, prowadzonej w temperaturach 500 – 800°C w atmosferze beztlenowej utrwała się pierwotna

struktura porowata stałego produktu karbonizacji.

Dalsze rozwinięcie ukształtowanej struktury i tekstury porowatej podczas karbonizacji następuje w trakcie aktywacji karbonizatu przez częściowe zgazowanie czynnikami utleniającymi w temperaturach 700 – 1000°C. Najczęściej jest ona prowadzona w endotermicznej reakcji węgla (karbonizatu) oraz pary wodnej lub ditlenku węgla [29, 30]:



Na rozwinięcie struktury porowatej podczas aktywacji fizycznej wpływ mają czynniki limitujące szybkość reakcji zgazowania tj. temperatura procesu, reaktywność karbonizatu (stopień nieuporządkowania jego struktury węglowej) oraz aktywność czynnika zgazowującego. Aktywacja parą wodną (bardziej reaktywnym czynnikiem zgazowującym) prowadzi do rozwijania struktury porowatej o większym udziale porów szerszych, z dużym udziałem mezoporów. Natomiast częściowe zgazowanie ditlenkiem węgla (mniej reaktywnym czynnikiem zgazowującym) do większego rozwinięcia struktury mikro- i ultramikroporów [29-31]. Dobór odpowiedniego surowca, warunków karbonizacji i aktywacji pozwala w różnym stopniu rozwijać pierwotną strukturę karbonizatu w kierunku otrzymania węgla aktywnych o bardzo zróżnicowanych właściwościach i różnym przeznaczeniu. Czynniki warunkujące reaktywność materiału węglowego mają wpływ na rozwinięcie i kształtowanie się struktury porowatej otrzymanego sorbentu węglowego z zakresie objętości porów, powierzchni właściwej, rozkładu wymiarów i kształtu porów. Również wstępna utleniająca modyfikacja materiału węglowego w niższej temperaturze wpływa na końcową strukturę porowatą produktu jego aktywacji [32, 33].

Sorbenty węglowe wytwarzane są w formie pylistej oraz ziarnowej – łamanej lub granulowanej (formowanej) z pylistego surowca z lepszyczem. Sorbenty granulowane otrzymuje się przez homogenizację pylistego karbonizatu, bądź węgla aktywnego z lepszyczem i formowanie kompozytu, a następnie karbonizację lepszycza. Ważny jest dobór lepszycza aby nie powodował on blokowania układu porów końcowego sorbentu węglowego. Jako lepszycza stosowane są smoły i paki pochodzące z termochemicznej przeróbki węgla brunatnego i kamiennego oraz ropy naftowej [34, 35]. Także są stosowane produkty uboczne przemysłu drzewnego i spożywczego, takie jak smoły z drzew liściastych, ługi posulfitowe, melasa cukrowa, syrop kukurydziany czy skrobia [36]. Smoły drzew liściastych stanowią produkt odpadowy w produkcji węgla drzewnych i są atrakcyjnym lepszyczem do otrzymywania formowanych sorbentów węglowych. Stwierdzono bowiem, że materiał ten wykazuje reaktywność względem wypełniacza węglowego [35]. Na oddziaływanie lepszycza z powierzchnią materiału węglowego istotny wpływ mają powierzchniowe grupy tlenowe takie jak: karboksylowe, karbonylowe typu chinonowego, hydroksylowe o charakterze fenolowym, bezwodnikowe powstałe z połączenia dwóch grup karboksylowych położonych dostatecznie blisko siebie czy laktonowe normalne lub laktolowe powstałe z połączenia grupy karbonylowej z grupą karboksylową, jak też hydroksylową położoną dostatecznie

blisko [32]. W przypadku sorbentów węglowych powierzchniowe grupy tlenowe determinują właściwości adsorpcyjne, elektrochemiczne, katalityczne, kwasowo-zasadowe, utleniająco-redukujące, hydrofilowo-hydrofobowe i inne [15]. W zależności od stosowanego czynnika utleniającego (np. tlen powietrza, kwas azotowy, nadtlenek wodoru), warunków utleniania (stężenia, temperatury, czasu) i natury utlenianego materiału węglowego na jego powierzchni tworzą się różne ilości ugrupowań tlenowych o charakterze kwasowym lub zasadowym [32, 33]. Zmiana charakteru chemicznego powierzchni w wyniku utlenienia materiału węglowego ma wpływ na jego zwilżalność i reaktywność oraz rozwój porowatości podczas preparatyki sorbentów węglowych [37, 38].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki wpływu wstępnego utlenienia karbonizatów otrzymanych z węgla kamiennego przy użyciu tlenu powietrza oraz kwasu azotowego na kształtowanie się struktury kapilarnej otrzymanych z nich produktów aktywacji parą wodną. Oceniono także przydatność smoły drzewnej z drzew liściastych jako lepiszcza do formowania sorbentów węglowych.

Material i metody badań

Węgiel do badań oraz jego charakterystyka fizykochemiczna

Do badań użyto węgla kamienny typ 31 (płomienny) z kopalni Wesoła, makroskopowo błyszczący, drobnopasemkowy (klaryn). Charakterystykę węgla obejmującą analizę techniczną (zawartość wilgoci, popiołu i części lotnych) oraz elementarną (zawartość pierwiastka węgla i wodoru), zamieszczono poniżej:

Analiza techniczna:

- wilgoć, wg PN-83/C-04523	W ^a , %	5,6
- popiół, wg PN-77/C-97065	A ^a , %	5,1
	A ^d , %	5,4
- części lotne, wg PN-G-04516	V ^a , %	34,2
	V ^{daf} , %	38,2

Analiza elementarna (analizator CHNS VarioEL):

- węgiel,	C ^a , %	72,5
	C ^{daf} , %	81,3
- wodór,	H ^a , %	5,3
	H ^{daf} , %	5,9

Zakres badań

Badania przeprowadzono na materiale pylistym węgla po zmieleniu do ziarna poniżej 0,2 mm. Zakres badań obejmował:

- * otrzymanie karbonizatów wyjściowych w temperaturach 100°C (węgiel wyjściowy po wysuszeniu), 500, 700 i 900°C,
- * wstępną modyfikację utleniającą karbonizatów - (a) tlenem powietrza w temperaturze 300°C oraz (b) 65% kwasem azotowym w temperaturze 100°C,
- * formowanie karbonizatów wyjściowych oraz wstępnie utlenionych lepiszczem smoły drzewnej,
- * wtórną karbonizację w temperaturze 900°C materiałów węglowych wstępnie utlenionych oraz formowanych,
- * częściowe zgazowanie wtórnych karbonizatów parą wodną w temperaturze 900°C,
- * otrzymanie izoterm sorpcji ditlenku węgla oraz sorpcji

i desorpcji par benzenu dla wtórnych karbonizatów oraz produktów ich częściowego zgazowania parą wodną (aktywatów).

Wtórne karbonizaty otrzymano z karbonizatów wyjściowych niemodyfikowanych jak i modyfikowane przez wstępne utlenienie, nieformowanych (bez lepiszcza), bądź formowanych lepiszczem smoły drzewnej. Skrócone zapisy poszczególnych etapów obróbki termicznej i chemicznej węgla jak: temperatury karbonizacji, wstępnego utleniania karbonizatu, formowania materiałów pylistych lepiszczem smoły drzewnej, wtórnej karbonizacji w 900°C oraz częściowego zgazowania (aktywacji) parą wodną, a także zapisy wariantów obróbki, złożonych z powyższych etapów obróbki, prowadzących do otrzymania karbonizatów wtórnych i aktywatów zestawiono w tabeli 1.

Karbonizacja oraz zgazowanie parą wodną

Karbonizację węgla przeprowadzono w samorejestrującej aparaturze termogravimetrycznej [39]. Karbonizowaną próbkę wprowadzano w naczynku do pionowego pieca rurowego, którą podwieszano do ramienia samokompensującej się wagi analitycznej, następnie, przy przepływie 30 L/godz. argonu, ogrzewano z narostem temperatury 5 deg/min do końcowej temperatury karbonizacji. Karbonizat utrzymywano w tej temperaturze do ustabilizowania się jego masy, po czym chłodzono w przepływie gazu osłaniającego do temperatury pokojowej. W powyższej aparaturze prowadzono także częściowe zgazowanie parą wodną karbonizatów wtórnych, lecz podczas przebiegu procesu przepływ argonu zastępowano przepływem pary wodnej. Proces zgazowania przerywano po osiągnięciu założonej końcowej masy próbki. Niezależnie od wariantu otrzymania aktywatu (tabela 1), dla spełnienia porównawczego wymiaru rozwinięcia struktury porowatej aktywatów, zgazowanie parą wodną prowadzono do osiągnięcia takiej samej procentowej ilości materiału węglowego w aktywatach (uwzględniając zawartość popiołu) w odniesieniu do masy węgla wyjściowego przyjętej jako 100%. Końcowa masa substancji węglowej aktywatów nieformowanych (bez lepiszcza) stanowiła około 34%^{daf} masy węgla wyjściowego, a aktywatów formowanych (z lepiszczem) około 47%^{daf} masy węgla wyjściowego.

Utlennianie tlenem powietrza oraz 65% kwasem azotowym

Utlennianie karbonizatów O₂pow przeprowadzono w naczynkach umieszczonych w piecu wentylatorowym. Proces prowadzono w temperaturze 300°C przez okres pół godziny. W przestrzeni grzejnej pieca, częściowo otwartej do atmosfery, utrzymywano stabilną temperaturę poprzez wprowadzenie w ruch wirowy jej atmosfery. Efekt utlenienia karbonizatów określano na podstawie zmiany ich masy po zakończeniu procesu utleniania.

Utlennianie HNO₃ prowadzono w zaopatrzonej we wkraplacz kolbie stożkowej (250 mL) z tubusem bocznym, połączonym węzłem gumowym, poprzez płuczkę wodną, z gazomierzem. Płuczka wodna służyła do wymywania wywiązujących się tlenków azotu. Karbonizat w ilości 20 g umieszczano w kolbie stożkowej, następnie z wkraplacza wprowadzano 50 mL 65% HNO₃ i ogrzewano na łaźni w 100°C przez okres 5 godzin. Przebieg procesu monitorowano ilością wydzielanych składników gazu oraz analizą ich składu. Próbkę gazu do analizy pobierano 2 mL strzykawką z węża za płuczką wodną i analizowano chromatograficznie (kolumna o długości 4 m

Tab. 1. Skrócone zapisy etapów preparatyki materiałów węglowych oraz złożonych z nich wariantów otrzymywania produktów pośrednich i końcowych
 Tab. 1. Abbreviated records of the stages of preparation of carbon materials and their combined variants for the preparation of intermediate and final products

Opis obróbki	Skrócony zapis etapu obróbki
1. Karbonizacja w temperaturze: 100°C 500°C 700°C 900°C	Kxxx (dotyczy każdego z poniższych karbonizatów) K100 K500 K700 K900
2. Modyfikacja utleniająca: - tlenem powietrza - 65% kwasem azotowym	O ₂ pow HNO ₃
3. Formowanie lepiszczem smoły drzewnej	L
4. Wtórna karbonizacja w temperaturze 900°C	K900*
5. Aktywacja parą wodną w temperaturze 900°C	AH ₂ O
6. Karbonizaty wyjściowe i warianty otrzymania karbonizatów wtórnych	Kxxx Kxxx – O ₂ pow – K900* Kxxx – HNO ₃ – K900* Kxxx – L – K900* Kxxx – O ₂ pow – L – K900* Kxxx – HNO ₃ – L – K900*
7. Warianty otrzymania aktywatów ¹	K900 – AH ₂ O Kxxx – O ₂ pow – K900* – AH ₂ O Kxxx – HNO ₃ – K900* – AH ₂ O Kxxx – L – K900* – AH ₂ O Kxxx – O ₂ pow – L – K900* – AH ₂ O Kxxx – HNO ₃ – L – K900* – AH ₂ O

¹Wyjaśnienie – np. zapis wariantu K500 – O₂pow – L – K900* – AH₂O przedstawia aktywat, który otrzymano z wyjściowego karbonizatu 500°C kolejno przez wstępne utlenienie tlenem powietrza w 300°C w czasie 0,5 godziny, następnie formowanie lepiszczem smoły drzewnej w ilości 30% masy próbki utlenionej i wygrzaniu w 180°C przez okres 2 godzin oraz kolejno wtórna karbonizację w 900°C i częściowe zgazowanie parą wodną w tej temperaturze.

i średnicy 4 mm pakowana węglem aktywnym, temperatura rozdziału 80°C, detektor TCD). Po upływie 5 godzin proces przerywano, a utlenioną próbkę, po dekantacji, przenoszono na sączek i przemywano wodą destylowaną do zaniku odczynu kwaśnego, po czym wraz z sączkiem suszono. Określano masę węglową próbki po utlenieniu uwzględniając częściową jej demineralizację kwasem azotowym.

Formowanie lepiszczem smoły drzewnej

Jako lepiszcze do formowania próbek pylistych użyto smołę drzewną z drzew liściastych, przeparowanej wg normy BN-71/6076-06 dla węgla aktywnych. Wybór tego lepiszcza był podyktowany niską zawartością pierwiastka węgla i w konsekwencji (w odróżnieniu do paku węglowego) niską wartością liczby koksowania, wyższą czystością tj. niższą zawartością heteroatomów azotu i siarki oraz niską zawartością składników mineralnych (potwierdzoną przez zawartość popiołu). Formowaniu poddano karbonizaty wyjściowe Kxxx oraz wstępnie utlenione O₂pow i HNO₃. Proporcje węglowego materiału pylistego oraz smoły drzewnej dobierano, tak aby uzyskać konsystencje umożliwiającą wytłaczanie cylindrycznych granulek o średnicy 3 mm i długości 3 mm zachowujących trwałe kształty. Najkorzystniejsza proporcja tych składników odpowiadała składowi 100 – 30. Do odważki smoły drzewnej (około 6 g) dodawano taką ilość pylistego karbonizatu wyjściowego, bądź wstępnie utlenionego, aby ilość lepiszcza stanowiła 30% masy

wprowadzanego pylistego materiału węglowego. Po homogenizacji mieszaniny uzyskany kompozyt wprasowywano w otwory matrycy formierskiej (średnica otworów 3 mm, długość 3 mm), po czym uzyskane granule wygrzewano w temperaturze 180°C przez okres 2 godzin.

Sorpcja ditlenku węgla i par benzenu

Strukturę kapilarną karbonizatów wtórnych oraz otrzymanych z nich aktywatów charakteryzowano na podstawie izoterm sorpcji ditlenku węgla i par benzenu w temperaturze 25°C, posługując się grawimetryczną aparaturą próżniową wyposażoną w wagi kwarcowe McBaina-Bakera [40]. Według IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) [41-44] pory klasyfikuje się pod względem wymiaru odległości ścianek poru (średnicy) na:

- mikropory, to pory o średnicach < 2 nm, w procesie sorpcji zapełniają się objętościowo, w tym
 - * ultramikropory, < 0,5 nm oraz
 - * supermikropory o średnicach od 1 do 2 nm
- mezopory, to pory o średnicach od 2 do 50 nm, w których zachodzi kondensacja kapilarna par adsorbowanych substancji, a przy niższych ciśnieniach adsorpcja w warstwach mono- i polimolekularnych,
- makropory, to pory o średnicach > 50 nm, które w procesach adsorpcji pełnią rolę 'arterii transportowych'.

Z przebiegu izoterm sorpcji par benzenu badanych materiałów wyznaczono:

- powierzchnię właściwą porów, określoną z danych gałęzi adsorpcyjnej w zakresie ciśnień względnych $p/p_0 = 0,05 - 0,35$, stosując formalizm rachunkowy teorii BET ($S_{\text{BET-C6H6}}$) [45],
- całkowitą objętość porów (V_{100}), określoną z ilości zaadsorbowanego adsorbentu przy $p/p_0 = 0,99$,
- objętość i powierzchnię mezoporów (V_{mez} , S_{mez}), określone z zależności Kelvina, na podstawie danych przebiegu desorpcyjnej gałęzi izotermi par benzenu, które obliczono stosując numeryczną technikę obliczeniową [46],
- średni promień mezoporów r_{mez} jako $2V_{\text{mez}}/S_{\text{mez}}$

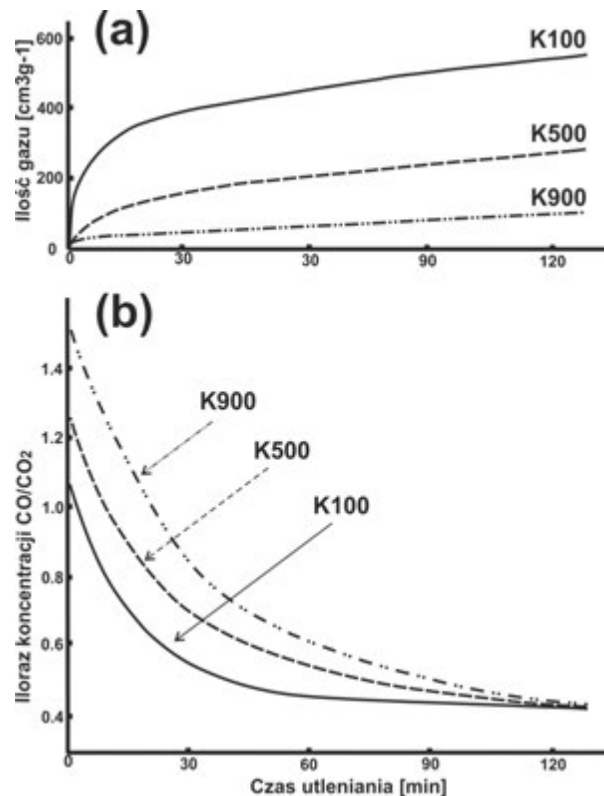
Występowanie i wielkość efektu sitowo-molekularnego struktury mikroporów badanych materiałów, związanego z obecnością ultramikroporów, określono stosując teorię objętościowego zapełniania mikroporów Dubinina-Radushkievicha [47-50]. Objętość ultramikroporów w zakresie 0,28 – 0,56 nm określono z różnicy objętości mikroporów dostępnych dla cząsteczek ditlenku węgla ($V_{\text{DR-CO}_2}$, pory o średnicach większych od 0,28 nm) oraz objętości mikroporów dostępnych dla cząsteczek benzenu ($V_{\text{DR-C}_6\text{H}_6}$, pory o średnicach większych od 0,56 nm).

Wyniki badań i ich omówienie

Gazowe produkty utleniania 65% kwasem azotowym

Utleniającą obróbkę materiału węglowego, w odróżnieniu od spalania, które ma znaczenie energetyczne, prowadzi się w temperaturze poniżej 400°C. Ma ona łagodny przebieg przy niewielkim efekcie cieplnym, w którym zachodzi wiązanie tlenu z węglem na zewnętrznych warstwach powierzchni węgla, także w obrębie struktury porowatej. Część przereagowanego tlenu pozostaje związana z materiałem węglowym w formie tlenków powierzchniowych, a część jest uwalniana w postaci tlenku oraz ditlenku węgla. Przebieg zmian ilości uwalnianego tlenku oraz ditlenku węgla wraz z postępem utleniania badanych karbonizatów 65% HNO_3 ilustruje rysunek 1.

Występują wyraźne różnice ilości wywiązujących się składników gazowych podczas utleniania badanych karbonizatów 65% HNO_3 zależne zarówno od temperatury karbonizacji badanego węgla oraz czasu przebiegu reakcji. Utlenianie 65% HNO_3 najintensywniej przebiega w początkowym stadium, co uwidacznia ilość wywiązujących tlenków (rys. 1 a). Jego przebieg jest tym intensywniejszy im niżej temperatury (bardziej reaktywny) jest karbonizat. Ponadto w składzie tlenku i ditlenku węgla stopniowo większy udział ditlenku węgla występuje w gazach wywiązujących się z utleniania karbonizatów stopniowo niżej temperatury (rys. 1b). Przedstawione na rys. 1b zmiany względnych ilości składników gazu wskazują, że w powyższej reakcji im bardziej reaktywny jest materiał węglowy tym przebiega ona z tworzeniem się w większym stopniu ditlenku węgla oraz w mniejszym stopniu tlenku węgla. Postęp reakcji prowadzi do stopniowego obniżania się szybkości jej przebiegu w jednostce czasu, a po 30 minutach dochodzi do jej stabilizacji, przy czym jest ona tym mniejsza, im wyżej temperatury jest karbonizat Kxxx. Także duże różnice relatywnych ilości wywiązującego się tlenku i ditlenku węgla w początkowym stadium reakcji stopniowo zmniejszają się wraz z jej przebiegiem i po około 120 minutach osiągają podobne wartości. Jest to wynikiem stopniowego zwiększania



Rys. 1. Zmiany ilości oraz składu cząsteczkowego gazu wywiązującego się podczas utleniania karbonizatów wyjściowych Kxxx 65% HNO_3 w temperaturze 100°C

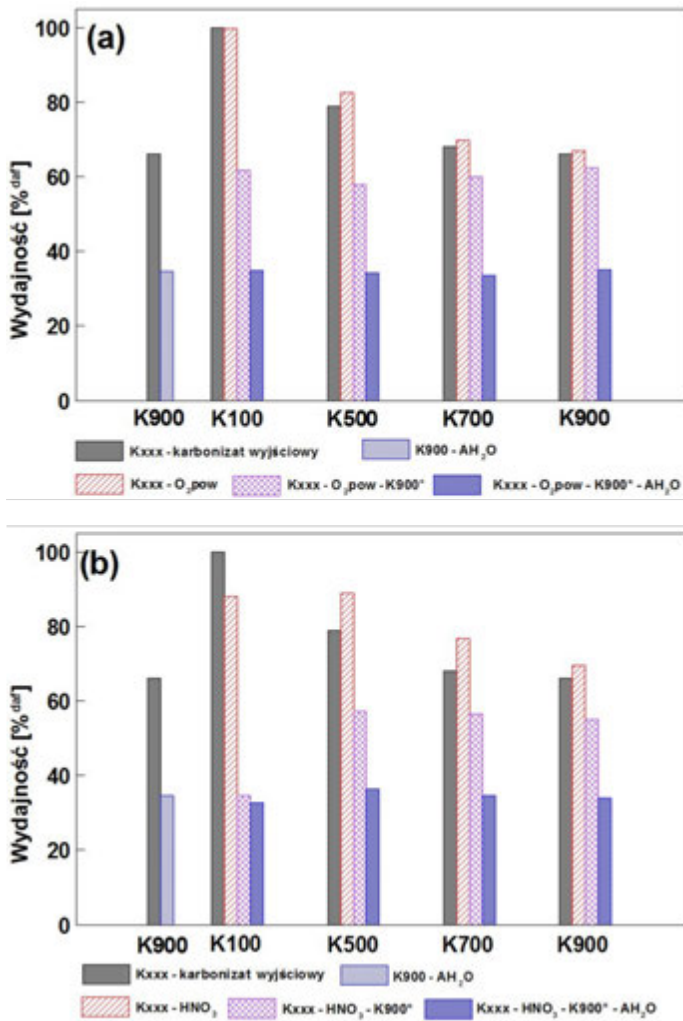
Fig. 1. Changes in the quantity and molecular composition of the gas evolved upon oxidation of the preliminary carbonizates Kxxx with 65% HNO_3 at the temperature of 100°C

się udziału CO_2 w wywiązujących gazach wraz z upływem czasu reakcji, które następuje tym szybciej im wyżej temperatury jest Kxxx. Równowagowe względne ilości wydzielanego tlenku i ditlenku węgla w reakcji z badanymi karbonizatami, niezależnie od temperatury karbonizacji, kształtują się, w warunkach reakcji, na poziomie CO/CO_2 równym 0,48. Może to wskazywać, że czas 120 minut jest wyczerpujący dla utworzenia się największej gęstości tlenków na powierzchni badanych karbonizatów. Należy podkreślić, że jest on stopniowo krótszy dla karbonizatów o stopniowo niższej temperaturze karbonizacji i np. dla K100 jest osiągnięty już po 60 minutach.

Wydajność karbonizatów wyjściowych oraz produktów ich wstępnego utleniania, modyfikacji lepiszczem, wtórnej karbonizacji i aktywacji

Zmiany masy materii węglowej badanego węgla kamiennego następujące na pośrednich etapach obróbki prowadzących do otrzymania węgla aktywnych, wyrażone jako % wydajności, zilustrowano dla próbek pylistych na rys. 2 oraz dla granulowanych na rys. 3 (dane w tabeli 2). W końcowym etapie otrzymywania sorbentów węglowych ubytek masy określonego karbonizatu wtórnego (zależnie od sposobu jego otrzymania - warianty zamieszczone w tabeli 1) w wyniku częściowego zgazowania parą wodną dobierano tak, aby pozostała procentowa masa węglowa produktu aktywacji, w odniesieniu do 100% masy węglowej węgla wyjściowego, była przybliżona.

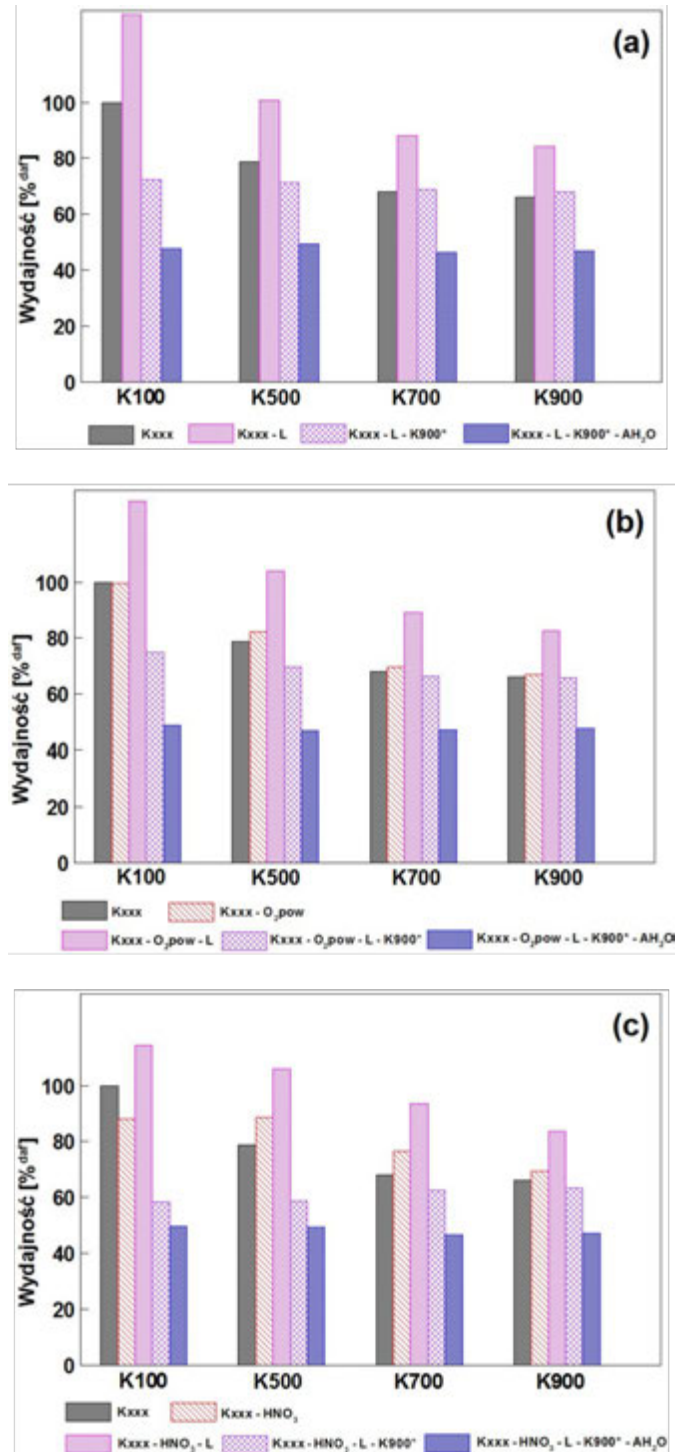
Karbonizacja węgla wyjściowego (K100) wiąże się z utratą jego masy na skutek termicznego rozkładu materiału węglowego z wydzielaniem się produktów gazowych i ciekłych (rys. 2). Ubytek masy karbonizatów Kxxx stopniowo wzrastał ze wzrostem temperatury karbonizacji Kxxx co odzwierciedla ob-



Rys. 2. Wydajność pylistych materiałów węglowych na poszczególnych etapach ich otrzymywania

Fig. 2. Yield of the powdered coal materials at respective stages of their preparation

niżająca się ich wydajność. Wstępne utlenienie karbonizatów wyjściowych przy użyciu O_2 pow manifestuje się niewielkimi przyrostami masy karbonizatów K500, K700 i K900, a wartość przyrostu ich masy stopniowo zwiększa się w miarę obniżania temperatury karbonizacji (rys. 2a). Natomiast w przypadku K100 nastąpił bardzo niewielki spadek masy po utlenieniu. Ten sam kierunek zmian masy karbonizatów wyjściowych występuje po utlenieniu HNO_3 , przy czym jest on bardziej pogłębiony, prowadzący do wyraźnie większych wartości zmian masy Kxxx (rys. 2b). Wtórna karbonizacja w temperaturze $900^\circ C$ materiałów wstępnie utlenionych, która wiąże się z usunięciem tlenków powierzchniowych, a w przypadku utlenionych karbonizatów niższej temperatury (K100, K500 i K700) także z dalszym rozkładem ich materii węglowej, prowadzi do podobnych wydajności wtórnych karbonizatów (60 – 64% masy materii węglowej węgla wyjściowego). Są to wartości nieco niższe od wydajności nieutlenionego karbonizatu K900 (66%), a wynikają one z utraty części materiału węglowego w formie tlenków węgla pochodzących z termicznego rozkładu tlenków powierzchniowych. Wtórna karbonizacja próbek utlenionych HNO_3 powoduje znacząco większe ubytki ich mas do poziomu wydajności około 56% względem masy materii węglowej węgla wyjściowego. Wyjątkiem jest utleniony karbonizat K100, którego wydajność po wygrzaniu w $900^\circ C$ jest znacząco niższa



Rys. 3. Wydajność formowanych materiałów węglowych na poszczególnych etapach ich otrzymywania

Fig. 3. Yield of the granulated coal materials at respective stages of their preparation

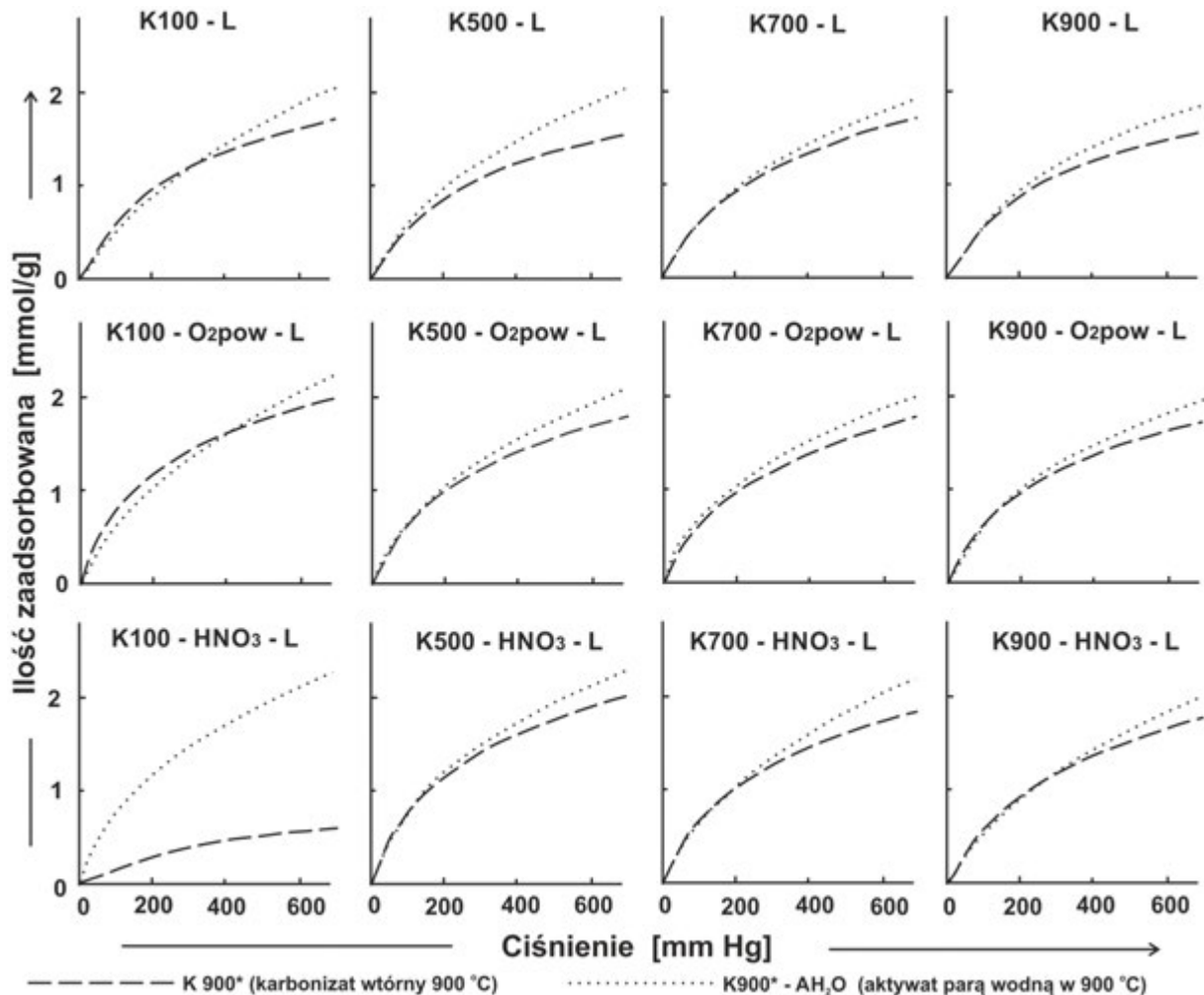
i wynosi poniżej 35% (rys. 2b). Powyższy wtórny karbonizat zgazowano parą wodną w niewielkim stopniu, do wydajności aktywatu 32,8%. Wartość ta była wyznacznikiem poziomu wydajności, do którego w przybliżeniu częściowo zgazowano parą wodną pozostałe pyliste karbonizaty wtórne (wartość średnia wydajności 34%).

Wydajność wtórnych karbonizatów otrzymanych z formowanych lepiszczem węgla drzewnego karbonizatów wstępnych Kxxx jest tylko nieznacznie wyższa (o około 1 – 2%) w porównaniu do odpowiednika nieformowanego K900 co wskazuje, że pozostała ilość materii węglowej pochodząca z karbonizacji samego lepiszcza w temperaturze 900°C jest niewielka (rys. 3a). Bowiern wydajność nieformowanego K900 jest w tym porównaniu miernikiem odniesienia dla wtórnych karbonizatów formowanych otrzymanych z nieutlenionych karbonizatów wyjściowych Kxxx. Podobnie jest z wydajnością formowanych karbonizatów wtórnych pochodzących z wyjściowych karbonizatów wstępnie utlenionych O_2 pow lub HNO_3 (rys. 3b i 3c, tabela 2). Dla wydajności tych próbek wartościami odniesienia są wydajności karbonizatów wtórnych otrzymanych z utlenionych nieformowanych K900 (rys. 2a i 2b). Wyższe wydajności karbonizatów formowanych otrzymanych z karbonizatów wstępnie utlenionych obu czynnikami utleniającymi w porównaniu do formowanych odpowiedników karbonizatów nieutlenionych świadczą o lepszym wiązaniu się lepiszcza z utlenioną powierzchnią materiału węglowego.

Struktura kapilarna karbonizatów wtórnych

Strukturę kapilarną określono dla karbonizatów wtórnych otrzymanych w 900°C według wariantów przedstawionych w tabeli 1 w oparciu o zdolność sorpcyjną ditlenku węgla oraz par benzenu. Rozwinięcie tej struktury w karbonizatach wtórnych jest istotne, gdyż stanowi ona wyjściową strukturę porowatą, która jest rozwijana w dalszym procesie częściowego zgazowania parą wodną (aktywacji). Zdolność sorpcyjną względem stosowanych adsorbatów zobrazowano dla granulowanych, formowanych lepiszczem, próbek karbonizatów wtórnych i aktywatów. Rysunek 4 ilustruje przebieg izoterm adsorpcji ditlenku węgla, a rysunek 5 sorpcji par benzenu, gdzie linie przerywane odnoszą się do karbonizatów wtórnych, a kropkowane do aktywatów. Kształt izoterm sorpcji wszystkich karbonizatów wtórnych i aktywatów jest zbliżony do typu 1, co wskazuje na wyraźny mikroporowaty charakter badanych materiałów. Pojemność adsorpcyjna badanych materiałów węglowych wykazuje tendencje zmian ze wzrostem temperatury karbonizacji Kxxx, a jej kierunek jest zależny od wariantu preparatyki materiału węglowego.

Wartości najważniejszych parametrów struktury porowatej karbonizatów wtórnych zamieszczono w tabeli 2 (V_{DR-CO_2} , $V_{DR-C_6H_6}$, $S_{BET-C_6H_6}$). Karbonizaty wtórne Kxxx, niezależnie od wariantu ich otrzymania i temperatury karbonizacji, wykazują podobną objętość porów dostępną dla cząsteczek ditlenku węgla ($0,17 - 0,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) gdzie jest ona nieco wyższa dla produktów z pośrednim etapem ich wstępnego utlenienia HNO_3 w porównaniu do odpowiedników otrzymanych z Kxxx



Rys. 4. Izoterm adsorpcji ditlenku węgla badanych karbonizatów wtórnych i ich produktów aktywacji parą wodną
Fig. 4. Carbon dioxide adsorption isotherms of the investigated secondary carbonizates and their steam activated products

Tab. 2. Zawartość popiołu i materii węglowej węgla wyjściowego oraz parametry struktury porowatej karbonizatów wyjściowych i wtórnych
 Tab. 2. Content of ash and coaly matter of raw coal as well as pore structure parameters of the primary and secondary carbonizates

Karbonizat wyjściowy	Popiół A ^d %	Pozostała materia węgla % _{daf}	Objętość porów V _{DR-CO2} cm ³ g ⁻¹	Objętość porów V _{DR-C6H6} cm ³ g ⁻¹	Powierzchnia porów S _{BET-C6H6} m ² g ⁻¹
Próbki Kxxx					
K100	5,40	100	0,061	0,017	31,6
K500	6,76	78,8	0,100	0,010	23,3
K700	7,74	68,0	0,111	0,014	29,5
K900	8,01	66,0	0,115	0,006	11,3
Próbki Kxxx – O ₂ pow – K900*					
K100	8,47	61,73	0,186	0,015	33,9
K500	8,96	57,90	0,172	0,006	11,3
K700	8,66	59,96	0,174	0,012	24,6
K900	8,42	62,47	0,173	0,114	239,5
Próbki Kxxx – HNO ₃ – K900*					
K100	7,74	34,67	0,191	0,009	20,2
K500	4,27	57,25	0,194	0,026	48,8
K700	3,63	56,46	0,188	0,600	126,2
K900	3,64	54,96	0,190	0,185	397,4
Próbki Kxxx – L – K900*					
K100	6,45	62,59	0,167	0,003	8,5
K500	7,38	71,47	0,159	0,003	8,2
K700	7,65	68,75	0,165	0,031	60,9
K900	7,70	68,10	0,147	0,033	63,8
Próbki Kxxx – O ₂ pow – L – K900*					
K100	7,09	74,84	0,175	0,004	7,8
K500	7,75	69,67	0,175	0,004	6,3
K700	7,93	66,36	0,172	0,017	34,1
K900	8,02	65,87	0,159	0,030	61,3
Próbki Kxxx – HNO ₃ – L – K900*					
K100	4,83	58,44	0,166	0,004	9,6
K500	4,24	57,84	0,189	0,003	5,9
K700	3,17	67,70	0,176	0,031	57,9
K900	3,21	62,51	0,159	0,119	249,5

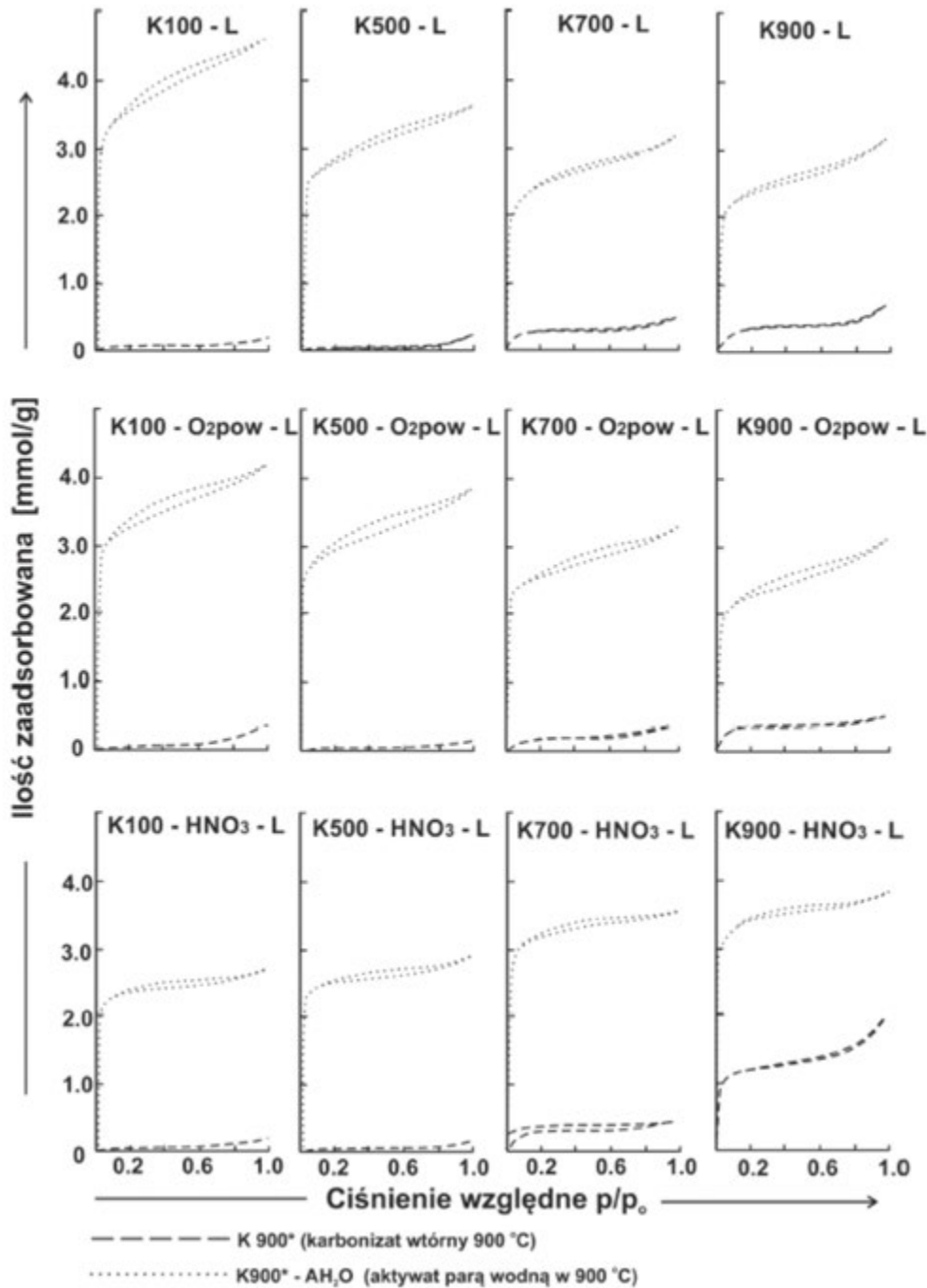
wstępnie utlenionych O₂pow. Struktura porowata powyższych karbonizatów wykazuje silny efekt sitowo-molekularny, co jest manifestowane jej bardzo niewielką dostępnością dla cząsteczek benzenu. Średnica mikroporów struktury porowatej tych materiałów jest więc mniejsza od 0,56 nm.

Wyraźne odstępstwo dostępności struktury mikroporów występuje w odpowiednich karbonizatach wtórnych (pylistym i granulowanym) otrzymanych z karbonizatu wyjściowego K900 wstępnie utlenionego HNO₃. Ich dostępność jest znacząca również dla cząsteczek benzenu gdzie V_{DR-C6H6} wynosi ponad 0,115 cm³g⁻¹ a powierzchnia właściwa S_{BET-C6H6} wykazuje wartości w przedziale 240 – 397 m²g⁻¹ (tabela 2).

Struktura kapilarna produktów aktywacji parą wodną

Izotermy sorpcji ditlenku węgla i par benzenu produktów aktywacji parą wodną są przedstawione odpowiednio na rysunkach 4 i 5 (linie kropkowane). Wartości objętości

i powierzchni struktury porowatej aktywatów pylistych (pozostała materia węglowa węgla wyjściowego około 34%) oraz granulowanych, formowanych lepiszczem (pozostała materia węglowa węgla wyjściowego około 47%, mniejszy ubytek masy podczas aktywacji) zamieszczono w tabeli 3, a kształtowanie się wybranych parametrów zobrazowano także na rysunkach 6 i 7. Zamieszczone w tabeli 3 wartości wskazują, że wstępna modyfikacja karbonizatów Kxxx przy użyciu O₂pow powoduje obniżanie parametrów struktury porowatej aktywatów ze wzrostem temperatury karbonizacji Kxxx (V_{DR-CO2} od 0,294 do 0,132 cm³g⁻¹, V_{DR-C6H6} od 0,355 do 0,280 cm³g⁻¹, V_{mez} od 0,160 do 0,120 cm³g⁻¹, S_{BET-C6H6} od 764 do 631 m²g⁻¹). Podobny kierunek przyjmuje wartość objętości całkowitej V₁₀₀ (rys. 6). Powyższe wartości są także niższe od odpowiednich parametrów struktury porowatej aktywatu otrzymanego z niemodyfikowanego K900 (V_{DR-C6H6} = 0,396 cm³g⁻¹, V_{mez} = 0,196 cm³g⁻¹, S_{BET-C6H6} = 859 m²g⁻¹),



Rys. 5. Izotermi adsorpcji i desorpcji par benzenu badanych karbonizatów wtórnych i ich produktów aktywacji parą wodną
 Fig. 5. Benzene vapors adsorption and desorption isotherms of the investigated secondary carbonizates and their steam activated products

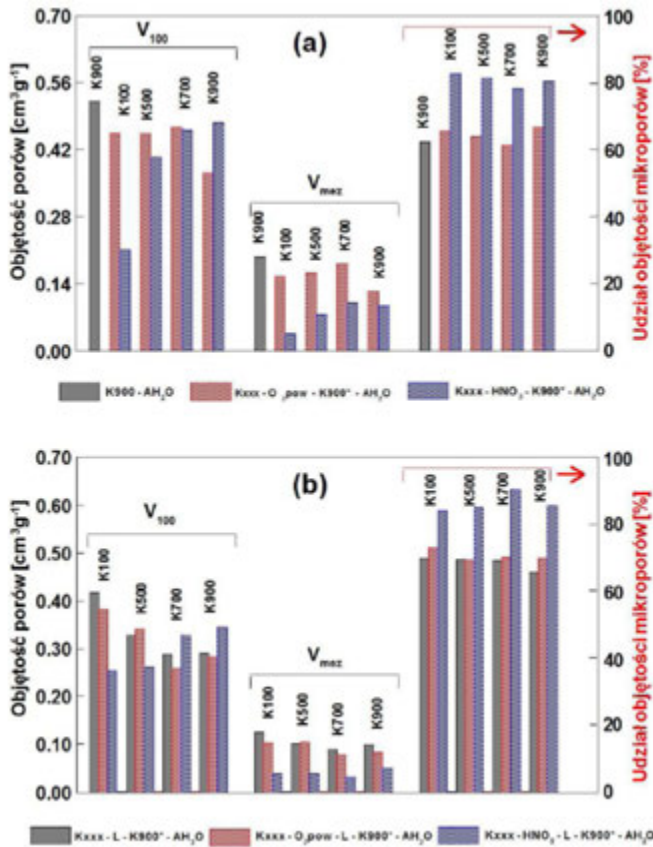
który stanowi próbkę odniesienia dla oceny efektu wstępnego utlenienia Kxxx. Odwrotny kierunek zmian wartości omawianych parametrów w funkcji temperatury karbonizacji Kxxx obserwuje się dla aktywatów otrzymanych na bazie Kxxx wstępnie utlenionych HNO_3 . Mianowicie, wszystkie parametry ($V_{\text{DR-CO}_2}$, $V_{\text{DR-C}_6\text{H}_6}$, V_{mez} , $S_{\text{BET-C}_6\text{H}_6}$, S_{mez}) zachowują tendencję wzrostu, a wartości $V_{\text{DR-CO}_2}$ w całym zakresie przewyższają wartość dla aktywatu odniesienia (tabela 3). Ponadto parametry $V_{\text{DR-C}_6\text{H}_6}$, V_{mez} oraz $S_{\text{BET-C}_6\text{H}_6}$ aktywatów otrzymanych na bazie K700 i K900 wstępnie utlenionych HNO_3 przewyższają odpowiednie wartości dla aktywatu odniesienia. Przedstawione wyniki (tabela 3, rysunki 6 i 7) wskazują na wyraźnie większy mikroporowaty charakter aktywatów uzyskanych z karbonizatów Kxxx wstępnie

modyfikowanych HNO_3 (około 80%) w porównaniu do aktywatów uzyskanych z Kxxx wstępnie modyfikowanych O_2pow (około 63%). Również wartości średniego promienia mezoporów są mniejsze dla aktywatów uzyskanych z karbonizatów Kxxx wstępnie modyfikowanych HNO_3 od tych modyfikowanych O_2pow (rys. 7).

Należy wskazać, że kierunki oraz tendencje zmian parametrów struktury porowatej aktywatów granulowanych, uzyskanych na drodze odpowiednich wariantów z użyciem lepszycza smoły drzewnej, są bardzo przybliżone do tych występujących dla aktywatów pylistych. Generalnie, aktywaty granulowane wykazują nieco większe wartości objętości porów dostępnych dla cząsteczek ditlenku węgla oraz większe mikroporowatości, natomiast charakteryzują się mniejszymi wartościami poz-

Tab. 3. Zawartość popiołu i substancji organicznej węgla wyjściowego oraz parametry struktury porowatej produktów aktywacji parą wodną
 Tab. 3. Content of ash and coal matter of raw coal as well as pore structure parameters of steam activated carbons

Karbonizat wyjściowy	Popiół A ^d %	Pozostała materia węgla % _{daf}	Objętość porów cm ³ g ⁻¹				$\frac{V_{mik} \cdot 100}{(V_{mik} + V_{mez})}$ %	Powierzchnia porów m ² g ⁻¹		Średni promień mezoporów r _{mez} , nm
			V _{DR-CO2}	V _{DR-C6H6}	V _{mik}	V _{mez}		S _{BET-C6H6}	S _{mez}	
Próbka K900 – AH ₂ O										
K900	14,17	34,60	0,198	0,396	0,326	0,196	62,4	859	131,	3,0
Próbki Kxxx – O ₂ pow – K900* – AH ₂ O										
K100	14,10	34,79	0,294	0,355	0,299	0,156	65,6	764	100	3,1
K500	14,29	34,15	0,211	0,292	0,290	0,163	64,0	738	47	3,5
K700	14,59	33,44	0,197	0,330	0,286	0,181	61,2	724	91	4,0
K900	14,05	35,15	0,132	0,280	0,248	0,123	66,7	631	77	3,2
Próbki Kxxx – HNO ₃ – K900* – AH ₂ O										
K100	8,15	32,79	0,229	0,125	0,174	0,036	82,8	399	20	3,7
K500	6,25	36,36	0,268	0,366	0,329	0,076	81,3	777	52	2,9
K700	5,79	34,66	0,271	0,396	0,361	0,100	78,2	874	59	3,4
K900	5,76	33,91	0,254	0,420	0,384	0,093	80,5	902	64	2,9
Próbki Kxxx – L – K900* – AH ₂ O										
K100	10,67	47,65	0,256	0,339	0,292	0,125	70,1	732	86	2,9
K500	10,38	49,30	0,238	0,264	0,228	0,100	69,5	574	66	3,1
K700	10,97	46,28	0,223	0,228	0,199	0,089	69,1	502	54	3,3
K900	10,79	46,93	0,196	0,220	0,191	0,099	65,7	477	56	3,6
Próbki Kxxx – O ₂ pow – L – K900* – AH ₂ O										
K100	10,43	48,94	0,268	0,301	0,280	0,103	73,1	670	69	3,0
K500	10,83	46,92	0,250	0,268	0,236	0,105	69,3	577	66	3,2
K700	10,62	47,15	0,229	0,202	0,181	0,077	70,2	438	44	3,4
K900	10,74	47,73	0,215	0,210	0,198	0,084	70,2	473	46	3,7
Próbki Kxxx – O ₂ pow – L – K900* – AH ₂ O										
K100	5,51	49,71	0,239	0,217	0,206	0,039	84,1	468	23	3,5
K500	4,98	49,50	0,248	0,232	0,223	0,039	85,2	498	22	3,6
K700	4,35	46,60	0,268	0,305	0,296	0,031	90,5	657	18	3,4
K900	4,21	47,20	0,266	0,316	0,296	0,050	85,6	679	33	3,0



Rys. 6. Objętość całkowita (V_{100}) i objętość mezoporów (V_{mez}) oraz mikroporowość aktywatów: (a) pylistych (b) formowanych lepiszczem

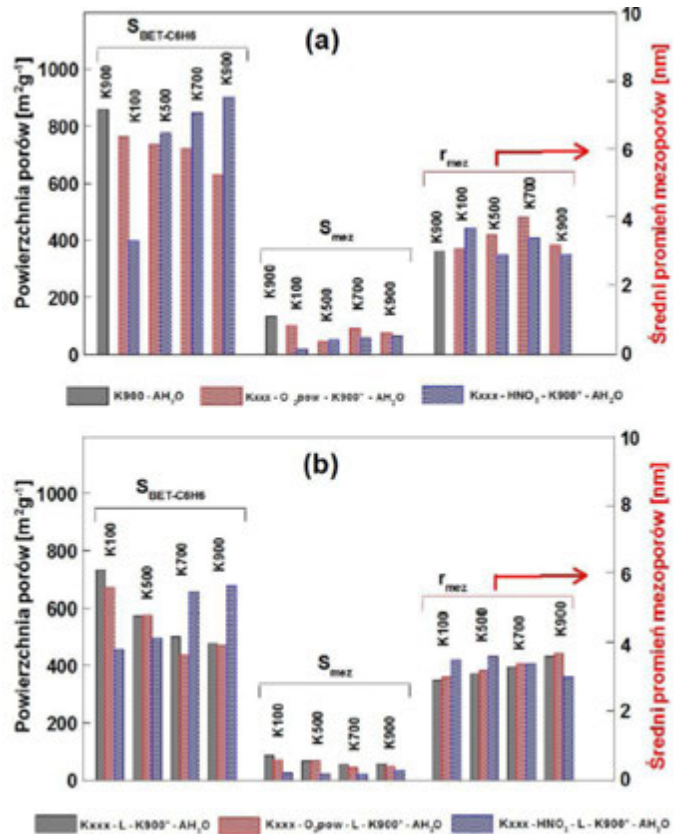
Fig. 6. The total pore volume (V_{100}), mesopore volume (V_{mez}) and microporosity of activated carbons: (a) powdered (b) granulated with binder

stałych parametrów struktury porowatej w odniesieniu do ich odpowiedników pylistych, nieformowanych. Należy jednak mieć na uwadze występującą różną procentową zawartość pozostałej materii węglowej w odniesieniu do węgla wyjściowego w aktywatach pylistych i granulowanych, co nie pozwoliło na pełną ocenę wpływu lepiszcza w odpowiednich wariantach preparatyki aktywatów na rozwinięcie struktury porowatej.

Wnioski

Wtórna karbonizacja karbonizatów wyjściowych Kxxx węgla kamiennego (typ 31), wstępnie modyfikowanych czynnikami utleniającymi (O_2 pow, HNO_3) oraz granulowanych przez formowanie lepiszczem smoły drzewnej rozwija układ kapilarny tych materiałów, szczególnie w zakresie mikroporów dostępnych dla ditlenku węgla. Ich częściowe zgazowanie (aktywacja) parą wodną powoduje silny wzrost porowatości produktów aktywacji, których struktura, oprócz dostępności dla cząsteczek ditlenku węgla, staje się dostępna również dla większych cząsteczek benzenu.

Mimo różnic w odniesieniu do zawartości pozostałej materii węglowej w aktywatach pylistych i granulowanych można stwierdzić, że na kształtowanie się objętości i powierzchni porów aktywatów decydujący wpływ ma wstępna modyfikacja utleniająca Kxxx z użyciem O_2 pow, bądź HNO_3 , oraz że zależy tylko w niewielkim stopniu, czy wariant ich otrzymania obejmował etap formowania lepiszczem czy nie.



Rys. 7. Powierzchnia właściwa BET ($S_{BET-C6H6}$) i powierzchnia mezoporów (S_{mez}) oraz średni promień mezoporów aktywatów: (a) pylistych (b) formowanych lepiszczem

Fig. 7. The BET surface area ($S_{BET-C6H6}$), mesopore surface (S_{mez}) and average mesopore radius of activated carbons: (a) powdered (b) granulated with binder

Wstępne utlenienie Kxxx przy użyciu O_2 pow prowadzi do obniżania się parametrów struktury porowatej aktywatów wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji Kxxx. Mikroporowość ich struktury porowatej jest podobna i utrzymuje się na poziomie 65% niezależnie od temperatury karbonizacji Kxxx. Wstępne utlenienie Kxxx przy użyciu O_2 pow wpływa niekorzystnie na rozwinięcie struktury porowatej produktów aktywacji parą wodną.

Odwrotny trend występuje w przypadku użycia HNO_3 jako czynnika wstępnego utlenienia Kxxx. Otrzymane aktywaty według tego wariantu wykazują stopniowy wzrost parametrów struktury porowatej ze wzrostem końcowej temperatury karbonizacji Kxxx. Charakteryzuje się ona wyższą mikroporowością, na poziomie 80%. W przypadku aktywatów, których preparatyka obejmowała ogniwo karbonizatów K700 i K900 utlenionych HNO_3 , wartości parametrów ich struktury porowatej przewyższają wartości dla aktywatu odniesienia uzyskanego z pylistego K900. Wstępne utlenienie karbonizatów wyżej temperaturowych HNO_3 jest korzystne dla uzyskania z nich aktywatów o większym rozwinięciu struktury porowatej.

Wyjaśnienie odmiennego wpływu wstępnego utlenienia karbonizatów węgla kamiennego przy użyciu O_2 pow i HNO_3 na rozwijanie struktury porowatej w procesie zgazowania parą wodną wymaga dalszych badań.

Literatura

- [1] Buczek B., Czepirski L.: – *Adsorbenty węglowe – surowce, otrzymywanie, zastosowanie. Gospodarka Surowcami Mineralnymi 2001*, 17, 29–61.
- [2] Nowicki P.: – *The effect of mineral matter on the physicochemical and sorption properties of brown coal-based activated carbons*. *Adsorption* 2016, 22(4-6), 561–569.
- [3] Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.: – *Preparation of activated carbons from Spanish anthracite*. In: *Activation by KOH*. *Carbon* 2001, 39, 741–749.
- [4] Wang T., Tan S., Liang Ch.: – *Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl₂ activation*. *Carbon* 2009, 47(7), 1880–1883.
- [5] Khadiran T., Hussein M.Z., Zainal Z., Rusli R.: – *Activated carbon derived from peat soil as a framework for the preparation of shape-stabilized phase change material*. *Energy* 2015, 82, 468–478.
- [6] Gratuito M.K.B., Panyathanmaporn T., Chumnanklang R. A., Sirinuntawittaya N., Dutta A.: – *Production of activated carbon from coconut shell: optimization using response surface methodology*. *Bioresource Technology* 2008, 99, 4887–4895.
- [7] Bansal R.C., Goyal M.: – *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group, Boca Raton 2005.
- [8] Bandosz T.J.: – *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Elsevier, Ltd, Oxford 2006.
- [9] Serp P., Figueiredo J.L.: – *Carbon Materials for Catalysis*. Wiley, New Jersey 2009.
- [10] Figueiredo J.L., Pereira M.F.R.: – *The role of surface chemistry in catalysis with carbons*. *Catalysis Today* 2010, 150, 2–7.
- [11] Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T.: – *Carbons as supports for industrial precious metals catalysts*. *Applied Catalysis A: General* 1998, 173, 259–271.
- [12] Rodriguez-Reinoso F.: – *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. *Carbon* 1998, 36, 159–175.
- [13] Czechowski F., Klimkiewicz R.: – *Dwutlenek toru i dwutlenek ceru osadzone na nośnikach węglowych oraz dotowane rodem jako katalizatory transformacji butan-1-olu*. *Górnictwo Odkrywkowe* 2020, 4, 10–20.
- [14] Pietrzak R., Jurewicz K., Nowicki P., Babel K., Wachowska H.: – *Nitrogen-enriched bituminous coal based active carbons as materials for supercapacitors*. *Fuel* 2010, 89, 3457–3467.
- [15] Jankowska H., Świątkowski A., Choma J.: – *Węgiel aktywny*. WNT, Warszawa 1985.
- [16] Cooney D.O.: – *Activated Charcoal: Antidotal and other Medical Uses*. Dekker, NY., New York 1980.
- [17] Burchell T.D.: – *Carbon Materials for Advanced Technologies*. Elsevier Ltd. 1999.
- [18] Buczek B., Czepirski L.: – *Kształtowanie właściwości węgla aktywnego pod kątem przydatności do magazynowania paliw*. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2000, 3-4, 299–306.
- [19] Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Quinn D.F.: – *Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size*. *Carbon* 2002, 40, 989 – 1002.
- [20] Almansa C., Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F.: – *Adsorption of methane into ZnCl₂-activated carbon derived discs*. *Microporous and Mesoporous Materials* 2004, 76, 185–191.
- [21] Bastos-Neto M., Canabrava D.V., Torres A.E., Rodríguez-Castellon E., Jimenez-Lopez B., Azevedo D.C.S., Cavalcante Jr. C.L.: – *Effects of textural and surface characteristics of microporous activated carbons on the methane adsorption capacity at high pressures*. *Applied Surface Science* 2007, 253, 5721–5725.
- [22] Lozano-Castello D., Alcaniz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.: – *Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials*. *Fuel* 2002, 81, 1777–1803.
- [23] Texier-Mandoki N., Dentzer J., Piquero T., Saadallah S., David P., Vix-Guterl C.: – *Hydrogen storage in activated carbon materials: Role of the nanoporous texture*. *Carbon* 2004, 42, 2735–2737.
- [24] Molina-Sabio M., Almansa C., Rodríguez-Reinoso F.: – *Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption*. *Carbon* 2003, 41, 2113.
- [25] Marsh H., Heintz E.A., Rodríguez-Reinoso F.: – *Activated Carbon: Structure characterization, preparation and applications*. In: *Introduction to Carbon Technologies*. University of Alicante, Spain 1997, 35–102.
- [26] Marsch H., Rodríguez-Reinoso F.: – *Activated Carbon*. Elsevier Ltd.. 2006.
- [27] Marsh H., Menedez R.: – *Mechanism of formation of isotropic and anisotropic carbons*. In: *Introduction to Carbon Science*. Butterworths, London 1989, 37–73.
- [28] Byrne J.F., Marsh H.: – *Introductory overview*. In: *Porosity in carbons* (ed. Patrick J.W.). Arnold Edward, London 1995, 1–48.
- [29] Rodrigues-Reinoso F., Molina-Sabio M., Gonzalez M.T.: – *The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons*. *Carbon* 1995, 33, 15–23.
- [30] Lu Q., Do D.D.: – *A kinetic study of coal reject-derived char activation with CO₂, H₂O and air*. *Carbon* 1992, 30, 21–29.
- [31] Tomków K., Siemienińska T., Czechowski F., Jankowska A.: – *Formation of porous structures in activated brown-coal chars using O₂, CO₂ and H₂O as activating agents*. *Fuel* 1977, 56, 121–124.
- [32] Otake Y., Jenkins N. G.: – *Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment*. *Carbon* 1993, 31, 109–121.
- [33] Moreno-Castilla C., Lopez-Ramon M.V., Carrasco-Marin F.: – *Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation*. *Carbon* 2000, 38, 1995–2001.
- [34] Kienle von H., Bäder E.: – *Aktivkohle und ihre industrielle anwedung*. FEV Stuttgart, 1980.
- [35] Li C, Suzuki K.: – *Resources, properties and utilization of tar*. *Resour Conserv Recycl*. 2010, 54(11), 905–915.

- [36] Pendyal, B., Johns M.M., Marshall W.E., Ahmedna M., Rao R.M.: – *The effect of binders and agricultural by-products on physical and chemical properties of granular activated carbons*. Bioresource Technology 1999, 68, 247–254.
- [37] Tomków K., Jankowska A., Czechowski F., Siemienińska T.: – *Activation of brown coal chars with oxygen*. Fuel 1977, 56, 101–106.
- [38] Tomków K., Siemienińska T., Jankowska A., Czechowski F.: – *Multi-stage activation of brown coal chars with oxygen*. Fuel 1977, 56, 266–270.
- [39] Tomków K.: – *Zestaw automatycznej, rejestrującej aparatury termogravimetrycznej do badań procesów karbochemicznych*. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej, seria K. 1975, 25, 183–192.
- [40] McBain J.W. and Baker A.M.: – *A new sorption balance*. Journal of the American Chemical Society 1926, 48, 690–695.
- [41] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti P.A., Rouquerol J., Siemienińska T.: – *Reporting Physiosorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure and Applied Chemistry 1985, 57, 603.
- [42] Dubinin M.M., Stoeckli H.F.: – *Homogenous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents*. Journal of Colloid and Interface Science 1980, 75, 34–42.
- [43] Dubinin M.M.: – *Adsorption properties and microporous structure of carbonaceous adsorbents*. Carbon 1987, 25, 593–598.
- [44] Stoeckli H.F.: – *Microporous carbons and their characterization: The present state of the art*. Carbon 1990, 28, 1–6.
- [45] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.: – *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society 1938, 60, 309 – 319.
- [46] Kankare J., Jüntti O.: – *The determination of pore structure from physical adsorption isotherms. Part II. Digital computer program*. Suomen Kemistilehti 1967, B-4G, 51–53.
- [47] Dubinin M.M.: – *Porous structure and adsorption properties of active carbon*. In: *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. P.L. Walker Jr, London and New York, 1966, 51.
- [48] Dubinin M.M.: – *The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surface*. Chemical Reviews 1960, 60, 235–241.
- [49] Marsh H. and Siemienińska T.: – *Adsorption of Carbon Dioxide on Carbonized Anthracite. Interpretation by Dubinin Theory*. Fuel 1967, 46, 441–457.
- [50] McEnaney B.: – *Estimation of the dimensions of micropores in active carbons using the Dubinin-Radushkevich equation*. Carbon 1987, 25, 69–76.

