

Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 1

УДК 66.081.32,661.183.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОРБЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА

© К. К. Кишибаев¹, Н. Л. Воропаева², А. Т. Кабулов¹, С. А. Ефремов¹,
М. J. Fernandez Sanjurjo³, В. В. Гурьянов⁴, М. К. Наурызбаев¹

¹ Центр физико-химических методов исследования и анализа
Казахского национального университета им. аль-Фараби (ЦФХМА), Алма-Ата

² Всероссийский научно-исследовательский институт рапса, Липецк

³ Университет Сантьяго де Компостела, Луго, Испания

⁴ ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь Московской обл.

E-mail: kanagat_kishibaev@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 декабря 2014 г.

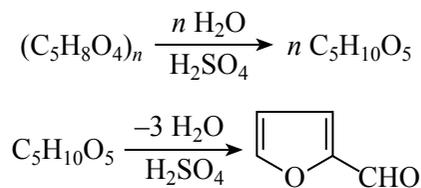
Исследована морфология, структура и элементный состав сорбентов, полученных из фурфурола с последующей карбонизацией и активацией. Определены их сорбционные и эксплуатационные характеристики. Исследовано сорбционное поглощение циклогексана из воздуха на полученных сорбентах.

Современное мировое производство активированных углей (АУ) составляет более 1.5 млн т в год. В промышленности углеродные сорбенты широко используются в технологических процессах для различных целей, в том числе при выделении, разделении и концентрировании веществ из газовых и жидких сред [1–14]. Углеродные сорбенты активно используются в военно-промышленном комплексе, медицине, ветеринарии, сельском хозяйстве и других сферах деятельности человека. Так, например, углеродные гемосорбенты применяют для очистки крови, энтеросорбенты – в целях очистки организма от вредных веществ и микроорганизмов, в ветеринарии – для детоксикации кормов и оздоровления животных. Активированные угли благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам играют огромную роль в шихте фильтров, используемых в защите органов дыхания от различных опасных загрязнений, таких как органические, неорганические пары, газы, отравляющие вещества и др.

Углеродные сорбенты в зависимости от технологических требований используют в различной форме: в виде порошков, гранул, блоков различной формы и величины, пленок, волокон, тканей [15]. Большая площадь поверхности, структура пор, состоящая из микро-, мезо- и макропор, как и функциональные группы на поверхности активированных углей, имеют прямое влияние на их практическое применение [2–13].

Физическая и химическая структура АУ может быть изменена с помощью разных методов, изменением условий активации и карбонизации (температура и время процесса), модификации и т.п. Функциональные группы на поверхности АУ в основном образуются в процессе активации и химической модификации. Поверхностные функциональные группы в АУ отвечают за их физико-химические свойства [2–5]. Изменение химической поверхности АУ считается перспективным путем выявления их новых сфер применения. В частности, целый ряд исследований сфокусированы на том, как модифицировать поверхность углеродных материалов функциональными группами [6–13].

В ЦФХМА получены сферические активированные угли типа ФАС на основе сополимеров фурфурола (от лат. *furfur* – отруби) – альдегид, производное фурана общей формулы



Фурфурол получают при кипячении с серной кислотой растительных сельскохозяйственных отходов (стебли подсолнечника, солома, отруби и др.), а также древесины. При этом происходит гидролиз геми-

целлюлоз, полисахаридов клеток растений, образующая пентоза под действием серной кислоты подвергается обезвоживанию, и образуется фурфурол из полученного фугата; фурфурол отгоняется вместе с парами воды [16].

Целью данной работы является получение фурфурольного активированного сорбента с различным процентным содержанием смешиваемых компонентов.

Новизна состоит в том, что использован, во-первых, новый тип сополимеров при синтезе активных углей типа ФАС; во-вторых, в качестве тестового адсорбтива использован широко применяемый растворитель циклогексан, а не четыреххлористый углерод, как принято в США и Европе, и не бензол и толуол, как принято в России; в-третьих, установлено, что при малых обгарах углей типа ФАС развивается преимущественно мезопористая структура, что может позволить их использовать в суперконденсаторах, в-четвертых, проведена адаптация разрабатываемой технологии к местным сырьевым ресурсам Республики Казахстан.

Экспериментальная часть

Исследование физико-химических характеристик полученных активированных углей, морфологии и структуры фурфурольного активированного сорбента проводили методом сканирующей электронной микроскопии; химический состав определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS. Адсорбционные характеристики полученных сорбентов изучали с использованием системы очистки газовой смеси от циклогексана.

Углеродные сорбенты сферической формы получали путем смешивания раствора полиэфирной смолы в фурфуроле в кислой среде и диспергирования смеси в слой вязкой жидкости при комнатной температуре. Полученный продукт подвергали карбонизации при $850 \pm 50^\circ\text{C}$ и активировали парогазовой смесью. Сорбенты имели сферическую форму 2–4 мм в диаметре, цвет – от серого матового до глянцевого черного [17].

Для дальнейшего исследования были получены сорбенты типа ФАС с различным содержанием компонентов (%): 1) ФАС-1 – 90 фурфурола, 8 серной кислоты, 2 полиэфирной смолы; 2) ФАС-2 – 90 фурфурола, 9 серной кислоты и 1 отвердителя; 3) ФАС-3 –

75 фурфурола, 8 серной кислоты, 17 полиэфирной смолы.

Удельную поверхность сорбентов изучали методом БЭТ. По изменению теплопроводности газового потока, проходящего через трубку с измеряемым образцом, определяли количество азота, адсорбированного поверхностью сорбента из газовой смеси при охлаждении его жидким азотом и десорбированного при последующем разогревании образца до комнатной температуры. Изменяя содержание адсорбируемого газа (азота) в смеси, получали несколько значений адсорбции, соответствующих разным концентрациям азота. Далее строили изотерму адсорбции и по площади пика вычисляли удельную поверхность образца [18].

Элементный анализ состава сорбентов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) ICP Mass Spectrometer Varian 820-MS (ИСП-МС).

К жидкофазным образцам принято относить не только те вещества, которые в изначальном состоянии являются жидкостями, но также и растворы, предназначенные для анализа твердых веществ. Для растворения подбирают подходящий растворитель, выбор которого облегчается, если имеются априорные данные о составе образца. Как известно, химически стойкие неорганические вещества могут быть растворены в соляной или плавиковой кислоте, а также в их смеси. Посуда для ввода жидких проб современных ИСП-МС выполнена из конструкционных материалов, устойчивых к воздействию агрессивных сред. Вещества органического происхождения могут быть подвергнуты термическому разложению (озолению) с последующим кислотным растворением [19, 20].

Исследование сорбентов также проводили на растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200i Dual system (FEI Company) в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби. Преимущество растровой электронной микроскопии (РЭМ) заключается в получении наглядных «объемных» изображений в очень широком спектре увеличений.

Металлические образцы обычно не требуют специальной подготовки и могут быть непосредственно помещены в камеру микроскопа. Для исследования внутренней структуры и использования микрорентгеноспектрального анализа готовятся шлифы.

Порошки и наночастицы наносятся на зеркальную поверхность (стекло, пластик, слюда и др.) в виде взвеси в воде или органическом растворителе. Порошки с более крупными частицами могут наноситься на проводящую углеродную клейкую ленту.

Непроводящие образцы обычно подвергаются напылению тонкого проводящего слоя для снятия заряда и экранирования падающего пучка от накопленного в объеме материала заряда. Для непроводящих покрытий чаще всего используют углерод, золото или сплав золота с палладием. Первый полезен для рентгеновского микроанализа. Напыление золота или сплава на его основе позволяет получать микрофотографии с большим увеличением и контрастом (чаще всего без собственной визуализации). Если невозможно напыление пленки на образец, то в РЭМ с переменным вакуумом возможно снятие заряда с образца ионами вводимых в камеру газов (обычно азота). Накопления заряда на образце также можно избежать в работе при низких ускоряющих напряжениях (порядка 1 кВ) [21, 22].

Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-1011. Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) применяется для характеристики структуры материала как в объеме образца, так и в его приповерхностной области.

Разновидность материалов, исследуемых с помощью просвечивающей электронной микроскопии, очень широка, и заранее предусмотреть все возможные требования к методу приготовления образца не представляется возможным. При выборе метода необходимо исходить из конкретных требований к исследованию образца. Оптимальный выбор метода приготовления образца значительно ускорит работу и даст возможность достичь хороших результатов в электронно-микроскопических исследованиях.

Методы препарирования порошковых материалов можно разбить на две группы: методы сухого и влажного препарирования. Для приготовления образцов из порошковых материалов используют предметные сетки, покрытые тонким слоем аморфного углерода.

При «влажном» методе препарирования из порошка готовят суспензию. Жидкость для приготовления суспензии должна удовлетворять определенным требованиям: вещество частиц не должно растворяться в жидкости и, кроме того, жидкая фаза не

должна способствовать объединению частиц, которое ухудшает распределение частиц на поверхности предметной сетки. В основном суспензию подвергают ультразвуковому диспергированию. При необходимости в жидкость добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Добавление ПАВ препятствует образованию искусственных агломератов. Приготовленную суспензию переносят на предметную сетку пипеткой. Использование ультразвукового диспергатора при переносе суспензии позволяет получать образцы с равномерным распределением частиц на предметной сетке. При исследовании таких образцов высокоразрешающими методами фон от поддерживающей пленки (аморфный углерод) сказывается на разрешении изображения, поэтому используют поддерживающую сетку с микроотверстиями. На таких образцах изучаются участки, где исследуемый материал лежит над микроотверстиями. Так, при изучении структуры углеродных сорбентов широко используют предметные сетки с микроотверстиями и получают электронно-микроскопические изображения высокого разрешения углеродных сорбентов, которые лежат над микроотверстиями.

При рассмотрении образцов под электронным микроскопом при больших увеличениях вид микроструктуры значительно изменяется. Поэтому для правильной расшифровки структуры необходимо начинать исследование с небольших увеличений, постепенно переходя к большим [23].

Испытание механической прочности на истирание в барабане проводили по ГОСТ 16188–70 [24]. Прибор состоит из барабана (нержавеющая сталь), оснащенного внутренним боковым отводом и крышкой. Барабан может быть установлен в трех различных положениях: верхнее – для погрузки, нижнее – для разгрузки и горизонтальное – для работы. Барабан вращается двигателем с редуктором, который управляется по таймеру.

Исследуемый образец углеродного сорбента приблизительно в количестве 100 г отсеивали на сите № 20 с диаметром ячеек 0.5 мм, высушивали в термостате при 100°C в течение 3 ч, затем охлаждали в эксикаторе. 100 г (с точностью 0.01 г) углеродного сорбента взвешивали и помещали в барабан, крышку закрывали. Барабан вращался в течение 30 мин со скоростью 60 ± 5 об·мин⁻¹. После испытания образец вновь отсеивали на сите № 20 с диаметром ячеек 0.5 мм,

а материал, оставшийся в решетке, взвешивали. Потери при истирании Y (%) определяли по формуле

$$Y = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \cdot 100,$$

где P_1 – начальная масса углеродного сорбента; P_2 – масса, оставшаяся в решетке.

Сорбцию циклогексана из газовой фазы осуществляли при комнатной температуре в динамических патронах высотой 3 см, диаметром 5 мм, масса сорбента составляла 2.20 г. В динамический патрон подавали газоздушную смесь со скоростью 1 л·мин⁻¹. Скорость подачи воздуха регулировали с помощью пузырькового расходомера. Аналит вводили в систему с помощью шприцевого насоса со скоростью подачи 90 мкл·ч⁻¹. Концентрация циклогексана в системе составляла 300 мг·м⁻³. На выходе из реактора газоздушная смесь поступала в приемник-виалу, оборудованный специальным входным и выходным отверстиями. Газоздушную смесь из приемника-виалы анализировали на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектированием Agilent 7890A/5975C при помощи автосамплера CombiPAL (CTC Analytics AG, Швейцария) объемом 1 мкл (рис. 1). Параметры хроматографирования и детектирования оптимизировали для достижения минимального времени анализа при наибольшей селективности и чувствительности метода. По результатам оптимизации было решено проводить хроматографирование в изотермическом режиме при температуре 115°C, детектирование – в режиме мо-

ниторинга выбранных ионов (SIM), регистрируя ионы с m/z 84 для селективного детектирования циклогексана. Температура интерфейса МСД составляла 280°C, источника ионов – 230, квадруполь – 150. Время одного анализа составило 2.5 мин.

Испытания проводили в следующей последовательности: 1) продувка системы воздухом, проверка чистоты подаваемого воздуха; 2) установление постоянной скорости воздуха в системе; 3) включение шприцевого насоса, активация процесса подачи циклогексана; 4) начало непрерывного определения отклика циклогексана в газе (один анализ в 3 мин), проходящего через виалу, уравнивание системы; 5) подключение реактора с адсорбентом в ток воздуха, замер скорости подачи воздуха на выходе из реактора, продолжение регистрации хроматограмм и отклика циклогексана, построение зависимости отклика циклогексана от времени; 6) анализ полученных данных.

Необходимую скорость подачи циклогексана v_k (мкл·ч⁻¹) рассчитывали по формуле

$$v_k = \frac{c_k R}{\rho},$$

где c_k – желаемая концентрация циклогексана в воздухе (мг·м⁻³), R – объемная скорость подачи воздуха (м³·ч⁻¹), ρ – плотность циклогексана (г·мл⁻¹).

Концентрацию циклогексана в воздухе определяли по заранее полученной градуировочной зависимо-

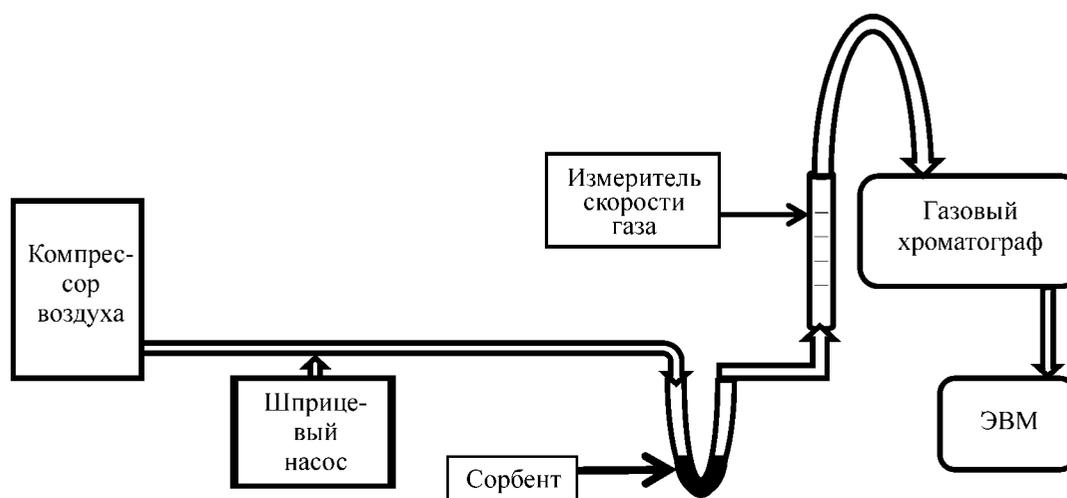


Рис. 1. Схема установки для изучения сорбции циклогексана из газоздушной смеси.

сти $S = f(m)$, где m – масса циклогексана, введенная в колонку; t рассчитывали по формуле

$$m = \frac{cV}{S},$$

где c – концентрация циклогексана в растворе ($\text{нг} \cdot \text{мкл}^{-1}$), V – объем вводимой пробы (мкл), S – индекс деления потока.

Для построения градуированной зависимости готовили растворы циклогексана концентрацией от 1 до $1000 \text{ нг} \cdot \text{мкл}^{-1}$ и вводили их в устройство для ввода газового хроматографа, оснащенное лайнером внутренним диаметром 4 мм, при параметрах, приведенных выше.

По полученной зависимости определяли массу циклогексана. Концентрацию в воздухе рассчитывали по формуле

$$c = \frac{mS}{V},$$

где m – масса циклогексана, определенная по градуированной зависимости (нг); V – объем вводимой пробы (мкл); S – индекс деления потока.

Были изучены образцы сорбентов ФАС-1–ФАС-3 (сорбенты на основе сополимеров фурфурола).

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены физико-химические характеристики полученных активированных углей.

Как следует из данных табл. 1, активированные угли на основе реактопластов типа ФАС существенно превосходят некоторые серийно выпускаемые углеродные адсорбенты по прочностным свойствам

и низкому содержанию золы (ТУ 6-16-28-1578–94 «ЭХМЗ») [25, 26].

Активированные угли на основе сополимеров фурфурола обладают высокой механической прочностью. Механическая прочность активированных углей имеет большое значение для реактивации и возвращения его в технологический процесс. Полученные активированные угли на основе сополимеров фурфурола по значениям механической прочности превосходят следующие активированные угли: сорбент на основе кожуры кокоса, сорбент на основе шунгита, березовый активированный уголь (БАУ).

Кроме того, были проведены измерения удельной поверхности активированных углей на основе сополимеров фурфурола методом БЭТ. В результате активации ФАС-2 имеет большую удельную поверхность, которая равна $653 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, ФАС-1 – удельную поверхность $587 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, наименьшую удельную поверхность $545 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ имеет ФАС-3. Изменение значений удельной поверхности связано с различным соотношением микро- и мезопор в активированных углях на основе сополимеров фурфурола. От величины удельной поверхности зависит сорбционная емкость активированных углей.

Проведенные электронно-микроскопические исследования образцов сорбентов показали, что их структура представлена хлопьевидными включениями в углеродной матрице с большим количеством пор на поверхности (рис. 2). Размер пор изменяется в пределах от 20 нм до 2 мкм.

На рис. 3, а, б представлены микроснимки образцов активированных углей на основе реактопластов. Образцы состоят из двух видов частиц: пленочных и зернистых. Из рис. 3 видно, что пленки соединяются и составляют большую часть видимых частиц.

Таблица 1

Физико-химические характеристики активированных углей на основе сополимеров фурфурола

Показатель	ФАС-1	ФАС-2	ФАС-3
Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	587	653	545
Содержание золы, %	0.5	0.3	0.7
Прочность на истирание по ГОСТ 16188–70, %	98	98	95
Объем микропор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.24	0.26	0.20
Объем мезопор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.50	0.50	0.50

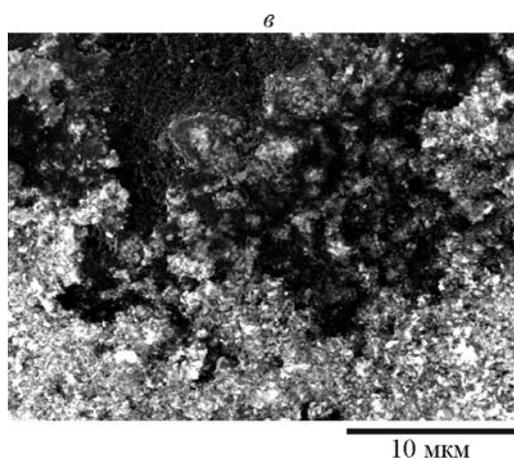
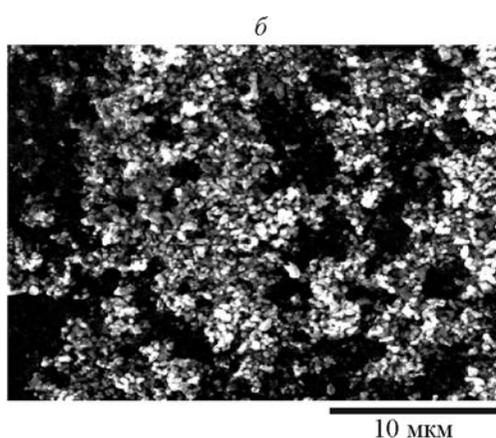
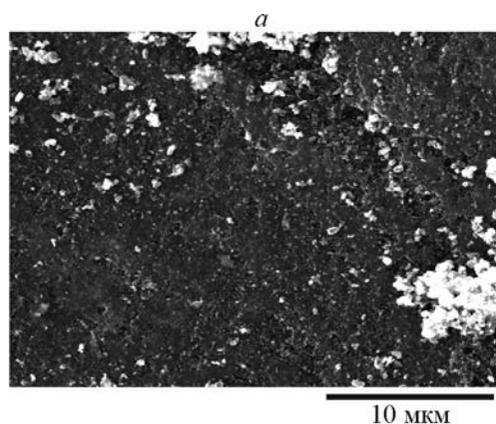


Рис. 2. Микроснимки сорбентов на основе сополимеров фурфузола ФАС-1 (а), ФАС-2 (б), ФАС-3 (в).

Пленочные частицы соответствуют углеродной матрице, а зернистые частицы имеют размеры в поперечнике порядка 20–30 нм. Вероятнее всего, это частицы ионов металлов (Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Cu, Zn), имеющиеся на поверхности углеродной матрицы. На рис. 3, в присутствуют удлиненные частицы и пленки. Плотные удлиненные образования и ча-

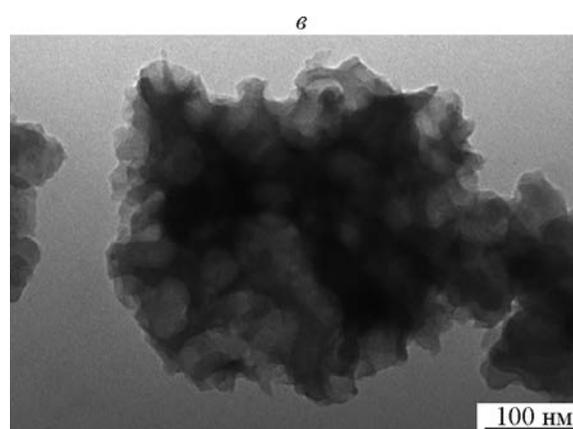
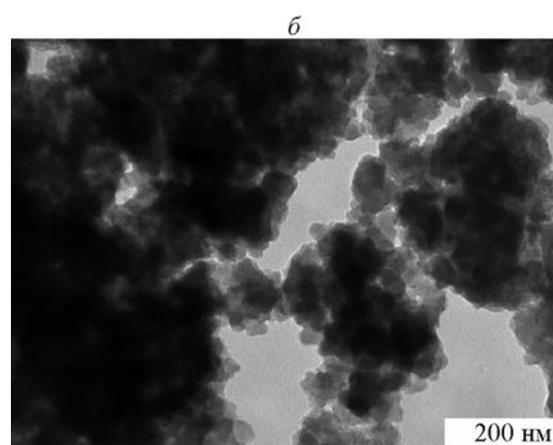
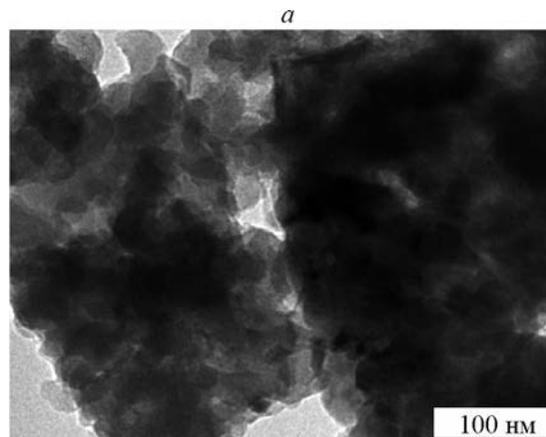


Рис. 3. ПЭМ-Микроснимки сорбентов на основе сополимеров фурфузола ФАС-1 (а), ФАС-2 (б), ФАС-3 (в).

стицы соответствуют трансформированной углеродной пленке.

Полученные микроснимки ПЭМ (рис. 3, а–в) можно также объяснить образованием полимерных структур и полимерных пленок, так как при получении активированного угля в реакционной смеси идет

процесс полимеризации, в результате чего и образуются такого рода структуры.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой определен элементный состав исследуемых образцов ФАС-1–ФАС-3, который представлен в табл. 2.

Из представленных данных видно, что в полученных активированных углях на основе реактопластов увеличивается содержание как углерода, так и ряда других металлов. Это может быть объяснено тем, что ионы металлов входят в структуру углеродной матрицы и удерживаются в ней различными типами связей (с образованием хелатных комплексов и других продуктов взаимодействия).

Циклогексан (C_6H_{12}) – бесцветный жидкий углеводород, в природе встречается в составе сырой нефти, но для промышленного применения производится реакцией между водородом и бензолом в присутствии катализатора. Циклогексан обладает сильным раздражающим воздействием на кожу и глаза. Предельно допустимая концентрация циклогексана в воздухе рабочей зоны производственных помещений $80 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$. При концентрациях, превышающих ПДК, он оказывает вредное воздействие на нервную систему. Поэтому разработка сорбентов для его улавливания является одной из важных производственных задач современности.

На рис. 4 представлена кинетика сорбции циклогексана из газовой фазы с использованием разработанного наиболее эффективного фурфурольного активированного сорбента.

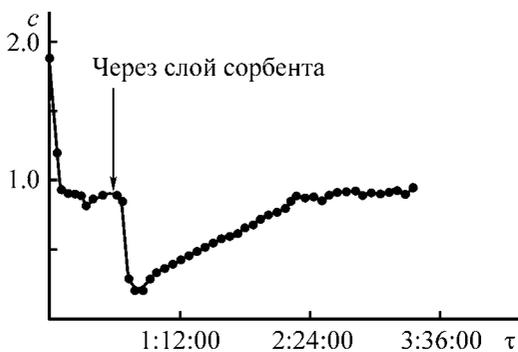


Рис. 4. Кинетическая кривая сорбции циклогексана из газовой фазы на разработанном фурфурольном активированном сорбенте ФАС-2.

c – концентрация циклогексана ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$), τ – время (мин).

Таблица 2

Элементный состав активированных углей на основе сополимеров фурфурола

Элемент	Содержание, $\text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$		
	ФАС-1	ФАС-2	ФАС-3
C	80.09*	84.49*	73.68*
S	0.505*	0.680*	1.140*
N	0.279*	0.252*	0.075*
Li	0.265	0.129	3.114
B	1.565	1.406	4.681
Na	29.616	49.333	285.984
Mg	19.611	18.483	737.755
Al	147.292	68.229	1963.490
P	916.959	998.542	270.633
K	61.425	61.738	797.909
Ca	85.346	68.040	119.401
Ti	2.846	0.877	14.583
V	0.151	0.106	4.504
Cr	5.283	9.685	15.271
Mn	1.538	1.362	48.133
Fe	97.888	70.044	3442.309
Co	13.917	0.374	264.476
Ni	1.935	2.772	8.030
Cu	626.498	111.920	2424.323
Zn	1224.633	903.930	111.704
Ga	0.062	0.025	0.769
Se	0.064	0.030	0.309
Ba	6.547	0.666	20.268

* Содержание C, S, N дано в процентах.

Из рис. 4 видно, что со временем происходит изменение концентрации циклогексана в газовой фазе. При этом полное сорбционное насыщение разработанного сорбента на основе реактопласта типа ФАС циклогексаном из воздуха наступает через 120 мин.

Таким образом, в результате проведенных исследований определена сорбционная емкость полученного активированного угля типа ФАС. Установлено,

что разработанный сорбент на основе реактопласта является наиболее эффективным в процессе сорбции циклогексана и обеспечивает высокую степень очистки газовой смеси от этого органического вещества. Можно предположить, что высокая степень очистки газовой смеси данным сорбентом достигается в результате протекания следующих сорбционных процессов: физической адсорбции циклогексана на углероде и хемосорбции циклогексана катионными центрами с образованием комплексов.

Выводы

1. Полученные сорбенты на основе реактопластов типа ФАС характеризуются следующими значениями удельной поверхности ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$): ФАС-1 – 587, ФАС-2 – 653, ФАС-3 – 545.
2. ФАС-1, ФАС-2 имеют высокую прочность – 98%, для ФАС-3 прочность составляет 95%.
3. Элементный анализ фурфурольных активированных сорбентов показал, что полученные сорбенты в основном состоят из углерода, также присутствуют следовые количества ряда ионов металлов: Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Cu, Zn.
4. Электронно-микроскопическое исследование полученных сорбентов позволило выявить, что их структура представлена хлопьевидными включениями с большим количеством пор на поверхности. Размер пор изменяется от 20 нм до 2 мкм.
5. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено образование аморфной структуры и графитоподобной слоистой структуры полученных образцов.
6. Кинетическая кривая сорбции циклогексана из газовой фазы показала, что полное сорбционное насыщение разработанного сорбента типа ФАС циклогексаном составляет 120 мин. Значение сорбционной емкости фурфурольного активированного сорбента по отношению к циклогексану составляет $22.47 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Полученные характеристики позволяют рекомендовать разработанный сорбент для эффективной очистки газовой смеси от органических загрязнителей, в частности циклогексана.
7. При малых обгарах углей типа ФАС развивается преимущественно мезопористая структура, что может позволить использовать их в суперконденсаторах.

Авторы благодарят сотрудников научно-исследовательского центра SACTUS (Луго, Испания) за возможность проведения просвечивающей электронной микроскопии и элементного анализа методом ИСП-МС, а также Национальную нанотехнологическую лабораторию открытого типа КазНУ им. аль-Фараби за проведение сканирующей электронной микроскопии. Работа выполнена в рамках подпроекта «Создание опытно-промышленного производства наноструктурированных углеродсодержащих материалов для химико-технологических процессов», который финансируется в рамках коммерциализации технологии при поддержке Всемирного банка и Правительства Республики Казахстан.

Список литературы

- [1] Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
- [2] Biniak S., Szymanski G., Siedlewski J., Swiatkowski A. // Carbon. 1997. V. 35. P. 1799–1810.
- [3] Szymanski G.S., Karpinski Z., Biniak S., Swiatkowski A. // Carbon. 2002. V. 40. P. 2627–2639.
- [4] Terzyk A.P. // Colloids a. Surfaces. 2001. V. 177. P. 23–45.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00594-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00594-X)
- [5] Terzyk A.P., Rychlicki G. // Colloids a. Surfaces. 2000. V. 163. P. 135–150.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00298-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00298-8)
- [6] Shim J.W., Park S.J., Ryu S.K. // Carbon. 2000. V. 39. P. 1635–1642.
- [7] Boudou J.P., Martinez-Alonzo A., Tucson J.M. // Carbon. 2000. V. 38. P. 1021–1029.
- [8] Chen J.P., Wu S., Chong K.H. // Carbon. 2003. V. 41. P. 1979–1986.
- [9] Carlos M.-C. // Carbon. 2004. V. 42. P. 83–94.
- [10] El-Sayed Y., Bandosz T.J. // J. Colloid a. Interface Sci. 2004. V. 273. P. 64–72.
- [11] Wenzhong S., Zhijie L., Yihong L. // Recent Patents on Chem. Eng. 2008. V. 1. P. 27–40.
- [12] Dubinin M.M. // Carbon. 1980. V. 18. P. 355–364.
- [13] Bansal R.C., Goyal M. Activated Carbon Adsorption. CRC Press Taylor & Francis Group, 2005. 520 p.
<http://dx.doi.org/10.1201/9781420028812>
- [14] Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева, 2012. 308 с.
- [15] Ефремов С.А., Вафин Р.А., Нечипуренко С.В., Наурызбаев М.К. и др. // Вестн. Казах. нац. ун-та им.

- аль-Фараби. Сер. хим. 2009. № 2 (54). С. 106–109.
- [16] *Джилкрист Т.* Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996. 464 с.
- [17] *Кишибаев К.К., Аккужиев А.С., Кабулов А.Т., Токпаев Р.Р. и др.* // Вестн. Карагандин. ун-та. Сер. хим. 2013. № 3 (71). С. 23–25.
- [18] *Древинг В.П., Муттик Г.Г.* Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: МГУ, 1990. С. 160–164.
- [19] *Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook / Ed. S.M.Nelms.* CRC Press: Boca Raton, 2005. 485 p.
- [20] *Пупышев А.А., Суриков В.Т.* Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УРО РАН, 2006. 276 с.
- [21] *Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., и др.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2 кн. Кн. 1: Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 303 с.
- [22] *Криштал М.М., Ясников И.С., Полунин В.И. и др.* Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. М.: Техносфера, 2009. 208 с.
- [23] *Синдо Д., Оикава Т.* Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. М.: Техносфера, 2006. 256 с.
- [24] ГОСТ РФ 16188–70 (дата введения 1971). Метод определения прочности.
- [25] ТУ 6-16-28-1578–94. Уголь активный ФАС-3.
- [26] Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог / Под общ. ред. В.М.Мухина. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. 280 с.
-