

УДК 661.183.2

К вопросу анализа содержания калия в углеродном материале после щелочной активации

И.Н. Шубин¹, Т.П. Дьячкова¹, М.А. Баклыкова²¹ ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»² ПАО «Тамбовский завод «Электроприбор»

On the issue of analyzing potassium content in the carbon material after the alkaline activation

I.N. Shubin¹, T.P. Dyachkova¹, M.A. Baklykova²¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Tambov State Technical University² PJSC «Tambovskiy Zavod «Elektropribor»

Показана актуальность исследований в области разработки и применения активированных углеродных материалов. Установлено, что наибольшее внимание уделяется исследованию конечных характеристик углеродного материала и гораздо меньше отдельным свойствам и особенностям технологических параметров его производства. Проведены исследования активированного углеродного материала с помощью рентгенофлуоресцентного анализа по определению содержания в нем соединений калия в зависимости от продолжительности процесса активации. Установлено расхождение прогнозируемого (расчетного) и определенного опытным путем содержания калия в экспериментальных образцах. Рассмотрены возможные причины данного расхождения. Предложены аппаратно-технологические решения по нейтрализации соединений калия в газообразных продуктах высокотемпературной щелочной активации углеродных материалов.

EDN: RHWJJK, <https://elibrary/rhwjkk>

Ключевые слова: высокотемпературная щелочная активация, содержание калия, активированный углеродный материал, рентгенофлуоресцентный анализ

The paper demonstrates relevance of research in design, development and application of the activated carbon materials. It establishes that most attention is paid to studying the final characteristics of a carbon material, and much less is paid to its separate properties and features of the manufacture technological parameters. The activated carbon material was studied using the X-ray fluorescence analysis to determine the potassium compounds content in it depending on the activation process duration. A discrepancy between the expected and experimentally determined potassium content in the experimental samples was established. Possible causes of that discrepancy was considered. The paper proposes hardware technological solutions to neutralizing potassium compounds in the gaseous products of the carbon material high-temperature alkaline activation.

EDN: RHWJJK, <https://elibrary/rhwjkk>

Keywords: high-temperature alkaline activation, potassium content, activated carbon material, X-ray fluorescence analysis

Активированные углеродные материалы, характеризующиеся химической стабильностью, высокими значениями пористости и удельной поверхности, наличием достаточно крупных транспортных пор, обеспечивающих свободную диффузию молекул различных веществ, находят широкое применение в качестве сорбентов для газовых и жидких сред при решении разнообразных экологических задач, в фармацевтике, энергетике, химической и нефтегазовой отраслях [1–7].

Чтобы получить такие материалы, исходное углеродное сырье — карбонизат — активируют с помощью активаторов, в качестве которых могут быть использованы кислоты, щелочи, водяной пар или другие жидко- или газофазные реагенты [6–9].

Причем, как отмечают многие авторы, одним из наиболее перспективных и доступных вариантов является щелочная активация карбонизата, которая показала себя как эффективный метод получения материала с развитой поверхностью из различных видов углеродного сырья: природных углей, декстрина, фенолформальдегидной смолы, древесных отходов, углеродных наноматериалов, графена, их комбинаций и т. д. [10–13].

Высокотемпературная щелочная активация представляет собой процесс термической обработки исходного карбонизата, состоящего из предкарбонизированного углеродного сырья и щелочи в заданном соотношении, в инертной среде. В ранее выполненных исследованиях [13, 14] показано, что качество получаемого продукта зависит как от исходного сырья, используемого для получения карбонизата, так и от технологических режимов активации — продолжительности и температуры процесса, количества активируемого вещества и активатора, их соотношения и т. д.

Диапазон условий процесса достаточно широк. Щелочную термообработку осуществляли при температуре $T = 600...800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [15], а также при $T = 700...900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16]. Активацию углеродного сырья в непрерывном потоке инертного газа проводили при $T = 300...500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17], а химическую активацию — при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18, 19], $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [20–22] и $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23].

Влияние температуры ($650...900\text{ }^{\circ}\text{C}$) и продолжительности ($2...3\text{ ч}$) активации на характеристики продукта рассмотрено в работе [14], где выявлены эффективные режимные пара-

метры процесса активации для определенного типа исходного сырья. В публикациях [24, 25] продолжительность активации составляла 1,5 и 3 ч соответственно для различных типов сырья и соотношений компонентов.

Определена эффективность окислителей для активации углеродного материала [26–30]. Так, в статье [30] активируемый углеродный материал обрабатывали не только гидроксидом калия (KOH), но и водяным паром, который дополнительно действует как мягкий окислитель и способствует снижению температуры начала активации до $500...600\text{ }^{\circ}\text{C}$. В публикациях [29–31] проанализированы особенности протекания активации в таких системах и предложены конструктивные элементы оборудования для реализации данного процесса.

Авторы работ [32–35] сопоставляли эффективность различных щелочей (NaOH и KOH) в качестве активаторов и установили целесообразность использования гидроксида калия, который способствует получению углеродного материала с более высокой удельной поверхностью и пористостью.

К тому же мнению пришли авторы публикаций [36, 37], где проведено сравнение активаторов KOH, KHCO_3 и K_2CO_3 , а также исследовано влияние на процесс активации различных инертных газов (He, Ar и N_2), причем продукт с лучшими параметрами получен при использовании KOH и N_2 .

Таким образом, основными параметрами, влияющими на характеристики активируемого углеродного материала, являются исходное сырье и вид активатора, продолжительность и температура процесса активации, расход и вид инертного газа. Результаты исследований зачастую противоречивы и сложны для сравнения. Однако следует отметить актуальность данных работ, единство в подходах и разнообразие их реализации у различных авторов по отношению к исследованию процесса высокотемпературной щелочной активации, которая рассматривалась преимущественно в рамках лабораторных условий и слабо учитывала специфику и особенности реального производства.

Например, при масштабировании процесса необходимы сведения о количественном содержании калия (основного компонента активатора) в продукте и отходах процесса активации, которые практически отсутствуют в процитированных работах. При этом знание этого

параметра позволило бы определить рациональное соотношение исходного карбонизата и активатора, уточнить механизмы протекания высокотемпературной щелочной активации и стать точкой отсчета для экономического обоснования этого процесса, что потенциально является одним из основных факторов, влияющих на возможность реализации данной технологии в реальном производстве.

Также количество калия в активированном материале определяет содержание этапов постобработки полученного продукта, нейтрализации и утилизации газообразных продуктов химических реакций, что напрямую влияет на безопасность рассматриваемого процесса.

Такое направление исследований, являясь малоизученным, представляется весьма интересным и перспективным как с практической точки зрения (возможность промышленной реализации процесса), так и с точки зрения фундаментальных исследований. Актуальность поставленных вопросов и масштабность необходимых исследований предполагают проведение двух связанных, но независимых направлений исследований — определение содержания соединений калия в активированном углеродном материале и газообразных продуктах химических реакций процесса активации.

Цель работы — проанализировать состав газообразных продуктов процесса активации для определения содержания в них соединений калия и рассмотреть возможные технические решения по его нейтрализации.

Прямой анализ отработанных газообразных продуктов высокотемпературной активации, например, с помощью хроматографического анализа предпочтителен, но сопряжен с трудностями. К ним можно отнести сложный состав газообразных продуктов (CO , CO_2 , H_2 , пары калия и его соединений, водяной пар, аргон и т. д.), высокую температуру отработанной газовой смеси (в зависимости от варианта реализации процесса активации $T = 600 \dots 750^\circ\text{C}$) [9, 14] и возможность изменения состава и химических превращений ряда соединений при изменении температуры [14, 38].

Будем судить о содержании калия в газообразных продуктах процесса по таковому в экспериментальных образцах активированного продукта, делая допущение, что конечное количество калия не находится в прямой зависимо-

сти от массы активируемого углеродного материала.

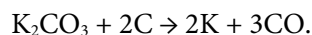
Объекты и методы исследования. Экспериментальные исследования, включали в себя два этапа.

На первом этапе проводили высокотемпературную щелочную активацию карбонизата с помощью активатора (KOH) в инертной среде (Ar).

Предварительные исследования позволили подобрать рациональные соотношения компонентов реакционной смеси — карбонизата и щелочи, а также режимные параметры процесса активации: температуру, продолжительность и расход инертного газа [14, 30].

Процесс активации заключался в нагреве реакционной смеси, состоящей из карбонизата и твердого KOH в массовом соотношении 1:3, до 400°C с выдержкой в течение одного часа при этой температуре и с дальнейшим нагревом до 750°C и выдержкой 0...180 мин. На протяжении всего процесса в реакторе поддерживалась инертная среда за счет подачи аргона.

Получены экспериментальные образцы, время выдержки которых при $T = 750^\circ\text{C}$ составляло 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 и 180 мин. При этой температуре начинается процесс восстановления KOH с образованием водорода и металлического калия, а также окисление углерода по следующим реакциям:



Временные интервалы предполагали возможность уточнения протекающих процессов и механизма щелочной активации. Верхняя граница — окончание процесса. На каждой временной отсечке выполняли по три эксперимента.

Для проведения первого этапа разработана экспериментальная установка (рис. 1).

На втором этапе проанализировано содержание калия в экспериментальных образцах методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT. Для построения градуировочного графика (зависимости интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения от массовой доли калия) использованы свежеприготовленные смеси сухого карбонизата и прокаленного при 200°C карбоната калия, содержащие 1, 5, 10, 40 и 55 % масс. элементарного калия, спрессован-

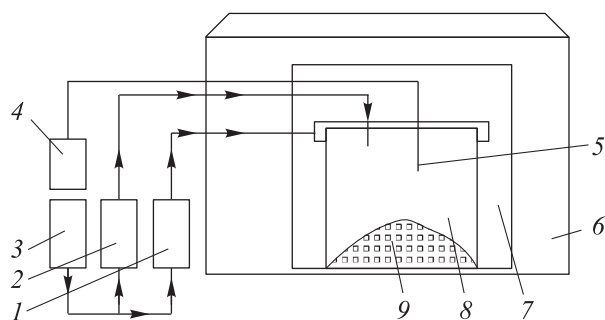


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования процесса высокотемпературной щелочной активации:
1 и 2 — расходомеры инертного газа для подачи в газовый шлюз и реактор активации; 3 — баллон с инертным газом; 4 — программатор; 5 — термопара; 6 — вытяжной шкаф; 7 — муфельная печь; 8 — реактор активации; 9 — активируемый материал

ные в таблетку. Коэффициент корреляции R при построении линейного графика составил 0,9687.

Результаты исследования и их обсуждение.

Прогнозируемая (расчетная) и экспериментальная (построенная по данным рентгенофлуоресцентного анализа экспериментальных образцов) зависимости содержания калия в образцах от продолжительности процесса щелочной активации приведены на рис. 2.

Так как пары калия обнаруживаются в газообразных продуктах взаимодействия исходного углеродного материала и твердого КОН при температуре $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, предполагалось, что при увеличении продолжительности процесса содержание калия в продукте реакции должно снижаться. Прогнозируемые данные получены расчетным путем исходя из материального баланса процесса при допущении, что за 5 мин вместе с газами (Ar , CO , H_2) удаляется соответствующее количество образующегося одновременно калия.

Экспериментальные данные получены на основании результатов рентгенофлуоресцентного анализа экспериментальных образцов.

Анализ полученных данных выявил следующее:

- несоответствие расчетных и реальных данных;
- небольшая тенденция к увеличению содержания калия в продукте с ростом времени щелочной активации.

Последнее можно объяснить возможностью взаимодействия калия с водородом и образованием гидрида KH , который не улетучивается из

реакционной массы и участвует в окислительно-восстановительных процессах. В результате одна часть калия интеркалируется в структуру углеродного материала, а другая — образует (в том числе после контакта с компонентами внешней среды) такие вещества, как KOH , KHSO_3 , K_2CO_3 и KHSO_4 .

При рассмотрении процесса высокотемпературной активации возникает необходимость принятия технологических и конструктивных мер по решению вопросов нейтрализации отработанных газообразных продуктов. В лабораторных условиях этой проблемой можно пренебречь из-за относительно небольшого объема образующихся газообразных продуктов, обезвреживание которых происходит активным разбавлением инертным газом, воздухом или сжиганием. При реализации процесса щелочной активации на опытно-промышленном или промышленном уровне эта задача требует соответствующего подхода, исследований, расчетов.

При этом к предлагаемым конструкциям или технологическим решениям предъявляются высокие требования по эффективности, себестоимости и т. д.

Решением могли бы стать конструкции, в основе которых лежат классические подходы и типовое оборудование. Однако их прямое использование является невозможным вследствие отсутствия учета особенностей рассматриваемого процесса активации [39, 40].

Например, широко известны расширительные камеры с различными перегородками или насадками (такими, как кольца Рашига), достаточно эффективные, но не отвечающие требованиям безопасности реализуемого процесса.

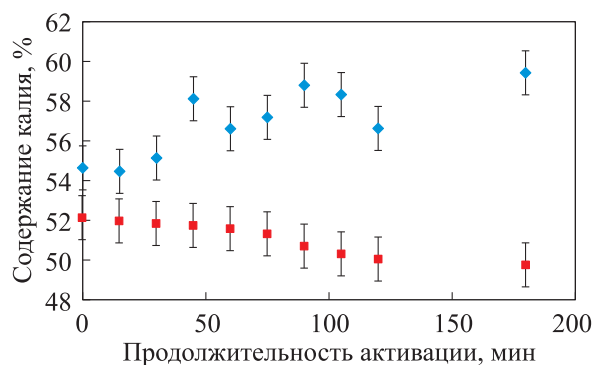


Рис. 2. Расчетная (■) и экспериментальная (◆) зависимости содержания калия в образцах от продолжительности щелочной активации

Газообразные продукты процесса активации содержат в достаточном количестве металлический калий и водород, которые способны накапливаться в различных полостях, что делает возникновение аварийной ситуации делом времени [41].

Применение поглотителей эффективно, но существенно дороже и, кроме того, приводит к необходимости десорбции/нейтрализации/утилизации использованных сорбирующих материалов [42–44].

В качестве решения этой задачи представляются перспективными методы, объединяющие технологические и конструктивные подходы (хотя, строго говоря, рассматривать отдельно их довольно сложно, так как они, по сути, являются смешанными изначально):

- оптимизация состава активируемой смеси, т. е. нахождение наиболее рационального соотношения активируемого углеродного материала и активатора (его количества и вида) [14, 30];
- более эффективное использование активаторов благодаря повышению их концентрации в зоне контакта с активируемым материалом, увеличение и активное обновление поверхности контакта фаз, рециркуляция насыщенной рабочей газовой смеси и т. д. [45];
- применение камер нейтрализации с колпачками (или иными устройствами, позволяющими осуществлять дозированный отвод газообразных продуктов реакции), используемых для реализации процесса барботажа через слой воды; причем нейтрализация предусматривает выполнение параллельно и последовательно протекающих технологических процессов: охлаждение, растворение в воде большей части компонентов газообразных продуктов (с возможностью их повторного использования) и др. [46];
- использование камер нейтрализации с организованной подачей в них инертного газа и

(или) водяного пара (распределяемых посредством перфорированных или спиральных патрубков, газовых коллекторов и т. п.) для активного смешивания, охлаждения и разбавления отработанных газообразных продуктов до безопасных концентраций [47].

Однако такое направление исследований достаточно обширно и требует дополнительной проверки и уточнений как диагностических и расчетных моментов, так и технологических и конструктивных. Вместе с тем, исходя из актуальности этого исследования, работа может быть интересна для определения направлений и проведения дальнейших исследований по данной теме.

Выводы

1. По результатам выполненных исследований показана актуальность работ по нахождению отдельных технологических параметров процесса высокотемпературной щелочной активации.
2. Проведены исследования активированного углеродного материала с помощью рентгенофлуоресцентного анализа по определению содержания в нем соединений калия в зависимости от продолжительности процесса активации как основного составляющего активатора при реализации процесса высокотемпературной активации.
3. Выявлено расхождение прогнозируемого (расчетного) и полученного опытным путем содержания калия в экспериментальных образцах. Рассмотрены возможные причины такого расхождения.
4. Предложены технологические и конструктивные решения, направленные на повышение эффективности нейтрализации газообразных продуктов щелочной активации.

Литература

- [1] Фенелонов В.Б. *Пористый углерод*. Новосибирск, Ин-т катализа СО РАН, 1995. 518 с.
- [2] Актуальные физико-химические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов. *Всерос. симпозиум с межд. участием, посвященный памяти чл.-корр. РАН В.А. Авраменко*. Москва, ИФХЭ РАН, 2022. 274 с.
- [3] Jiménez V., Sánchez P., Valverde J.L. et al. Influence of the activating agent and the inert gas (type and flow) used in an activation process for the porosity development of carbon nanofibers. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, vol. 336, no. 2, pp. 712–722, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.017>

- [4] Lozano-Castello D., Calo J.M., Cazorla-Amoros D. et al. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 13, pp. 2529–2536, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.021>
- [5] Jorda-Beneyto M., Suarez-Garcia F., Lozano-Castell D. et al. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressure. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 2, pp. 293–303, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.09.022>
- [6] Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. *Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок*. Москва, Спектр, 2013. 152 с.
- [7] Hirscher M., Becher M., Haluska M. et al. Hydrogen storage in carbon nanostructures. *J. Alloys Compd.*, 2002, no. 330–332, pp. 654–658, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01643-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01643-7)
- [8] Олонцев В.Ф., Фарберова Е.А., Минькова А.А. и др. Оптимизация пористой структуры активированных углей в процессе технологического производства. *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*, 2015, № 4, с. 9–23.
- [9] Popova A.A., Aliev R.E., Shubin I.N. Features of nanoporous carbon material synthesis. *Advanced Materials and Technologies*, 2020, vol. 3, no. 19, pp. 28–32,
- [10] Carvalho A.P., Cardoso B., Pires J., Carvalho M.B. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. *Carbon*, 2003, vol. 41, no. 14, pp. 2873–2876, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00323-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00323-3)
- [11] Olivares-Marin M., Fernandez-Gonzalez C., Macias-Garcia A. et al. Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, vol. 252, no. 17, pp. 5980–5983, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.018>
- [12] Lee S.M., Lee S.C., Jung J.H. et al. Pore characterization of multi-walled carbon nanotubes modified by KOH. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, vol. 416, no. 4–6, pp. 251–255, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.107>
- [13] Попова А.А. Аппаратурно-технологическое оформление производства активированного углеродного материала. *Вестник Тамбовского государственного технического университета*, 2021, т. 27, № 2, с. 318–327, doi: <https://doi.org/10.17277/vestnik.2021.02.pp.318-327>
- [14] Шубин И.Н., Попова А.А. Исследование технологических параметров активации, влияющих на характеристики нанопористого углеродного материала. *Материаловедение*, 2022, № 11, с. 3–8.
- [15] Niu J.J., Nong J. Effect of temperature on chemical activation of carbon nanotubes. *Solid State Sci.*, 2008, vol. 10, no. 9, pp. 1189–1193, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.016>
- [16] Volfkovich Y., Sosenkin V., Rychagov A. et al. Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance: possible application in supercapacitors. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2021, vol. 319, art. 111063, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111063>
- [17] Benaddi H., Bandosz T.J., Jagiello J. et al. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 2000, vol. 38, no. 5, pp. 669–674, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00134-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00134-7)
- [18] Popova A.A., Shubin I.N. Apparatus and technological design of the production process of activated highly porous carbon material. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, art. 012025, doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012025>
- [19] Ткачев А.Г., Мележик А.В., Соломахо Г.В. *Способ получения мезопористого углерода*. Патент РФ 2620404. Заявл. 26.01.2016, опублик. 25.05.2017.
- [20] Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П. и др. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы. *Журнал Сибирского федерального университета*, 2014, т. 7, № 1, с. 42–53. EDN: RZDEPP
- [21] Zhu Y., Murali S., Stoller M.D. et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 2011, vol. 332, no. 6037, pp. 1537–1541, doi: <https://doi.org/10.1126/science.1200770>
- [22] Gun'ko V., Kozynchenko O., Tennison S. et al. Comparative study of nanopores in activated carbons by HRTEM and adsorption methods. *Carbon*, 2012, vol. 50, no. 9, pp. 3146–3153, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.009>

- [23] Teng H., Wang S.C. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon*, 2000, vol. 38, no. 6, pp. 817–824, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00160-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00160-8)
- [24] Jorda-Beneyto M., Suarez-Garcia F., Lozano-Castell D. et al. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressure. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 2, pp. 293–303, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.09.022>
- [25] Liu Y., Shen Z., Yokogawa K. Investigation of preparation and structures of activated carbon nanotubes. *Mater. Res. Bull.*, 2006, vol. 41, no. 8, pp. 1503–1512, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.01.017>
- [26] Копас Т., Erdogan F.O. Temperature and alkaline hydroxide treatment effects on hydrogen sorption characteristics of multi-walled carbon nanotube–graphite mixture. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2009, vol. 15, no. 5, pp. 730–735, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.09.054>
- [27] Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E. et al. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 1, pp. 24–36, doi: <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2010.08.034>
- [28] Xiao Z., Yang Z., Nie H. et al. Porous carbon nanotubes etched by water steam for high-rate large-capacity lithium-sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, no. 23, pp. 8683–8689, doi: <https://doi.org/10.1039/C4TA00630E>
- [29] Dong W., Xia W., Xie K. et al. Synergistic effect of potassium hydroxide and steam co-treatment on the functionalization of carbon nanotubes applied as basic support in the Pd-catalyzed liquid-phase oxidation of ethanol. *Carbon*, 2017, vol. 121, pp. 452–462, doi: <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.06.019>
- [30] Попова А.А., Шубин И.Н. Исследование процесса высокотемпературной щелочной активации углеродного материала с дополнительным воздействием водяным паром. *Вестник ТГТУ*, 2022, т. 28, № 3, с. 476–486, doi: <https://doi.org/10.17277/vestnik.2022.03.pp.476-486>
- [31] Шубин И.Н., Попова А.А. Структурно-иерархическая схема процесса высокотемпературной активации углеродного материала. *Вестник ТГТУ*, 2024, т. 30, № 2, с. 308–316.
- [32] Raymundo-Pinero E., Azais P., Cacciaguerra T. et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 4, pp. 786–795, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.11.005>
- [33] Yoon S.H., Lim S., Song Y. et al. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 8-9, pp. 1723–1729, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.006>
- [34] Delpeux S., Szostak K., Frackowiak E. et al. An efficient two-step process for producing opened multi-walled carbon nanotubes of high purity. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, vol. 404, no. 4-6, pp. 374–378, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.01.108>
- [35] Yoon S.H., Lim S., Song Y. et al. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 8–9, pp. 1723–1729, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.006>
- [36] Jiménez V., Sánchez P., Valverde J.L. et al. Influence of the activating agent and the inert gas (type and flow) used in an activation process for the porosity development of carbon nanofibers. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, vol. 336, no. 2, pp. 712–722, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.017>
- [37] Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A. Highly microporous carbons prepared by activation of kraft lignin with KOH. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, vol. 160, pp. 607–614, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80078-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80078-4)
- [38] Глинка Н.Л. *Общая химия*. Москва, Интеграл-Пресс, 2003. 727 с.
- [39] Касаткин А.Г. *Основные процессы и аппараты химической технологии*. Москва, Альянс, 2005. 750 с.
- [40] Леонтьева А.И. *Оборудование химических производств*. Москва, Колосс, 2008. 479 с.
- [41] Дытнерский Ю.И. *Процессы и аппараты химической технологии*. Ч. 2. *Массообменные процессы и аппараты*. Москва, Химия, 2002. 368 с.
- [42] Кельцев Н.В. *Основы адсорбционной техники*. Москва, Химия, 1976. 512 с.
- [43] Арутюнов В.С., Голубева И.А., Елисеев О.Л. и др. *Технология переработки углеводородных газов*. Москва, Изд-во Юрайт, 2023. 723 с.
- [44] Плановский А.Н. *Процессы и аппараты химической технологии*. Москва, Химия, 1968. 848 с.

- [45] Ткачев А.Г., Попова А.А., Шубин И.Н. *Реактор для синтеза активированного углеродного материала*. Патент РФ 2780200. Заявл. 27.09.2021, опубл. 20.09.2022.
- [46] Ткачев А.Г., Шубин И.Н., Попова А.А. *Реактор-нейтрализатор для активации углеродного материала*. Патент РФ 2794893. Заявл. 19.10.2022, опубл. 25.04.2023.
- [47] Ткачев А.Г., Мележик А.В., Попова А.А. и др. *Реактор для активации углеродного материала*. Патент РФ 2768123. Заявл. 09.04.2021, опубл. 23.03.2022.

References

- [1] Fenelonov V.B. *Poristyy uglerod* [Porous carbon]. Novosibirsk, In-t kataliza SO RAN Publ., 1995. 518 p. (In Russ.).
- [2] Aktualnye fiziko-khimicheskie problemy adsorbtsii i sinteza nanoporistyykh materialov [Actual physical and chemical problems of adsorption and synthesis of nanoporous materials]. *Vserossiyskiy simpozium s mezhdunarodnym uchastiem, posvyashchennyy pamyati chl.-korr. RAN V.A. Avramenko* [Russ. Symposium with Int. Participation, Dedicated to the Memory of Corresponding Member of the RAS V.A. Avramenko]. Moscow, IFKhE RAN Publ., 2022. 274 p. (In Russ.).
- [3] Jiménez V., Sánchez P., Valverde J.L. et al. Influence of the activating agent and the inert gas (type and flow) used in an activation process for the porosity development of carbon nanofibers. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, vol. 336, no. 2, pp. 712–722, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.017>
- [4] Lozano-Castello D., Calo J.M., Cazorla-Amoros D. et al. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 13, pp. 2529–2536, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.021>
- [5] Jorda-Beneyto M., Suarez-Garcia F., Lozano-Castell D. et al. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressure. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 2, pp. 293–303, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.09.022>
- [6] Dyachkova T.P., Tkachev A.G. *Metody funktsionalizatsii i modifitsirovaniya uglerodnykh nanotrubok* [Methods of functionalization and modification of carbon nanotubes]. Moscow, Spektr Publ., 2013. 152 p. (In Russ.).
- [7] Hirscher M., Becher M., Haluska M. et al. Hydrogen storage in carbon nanostructures. *J. Alloys Compd.*, 2002, no. 330–332, pp. 654–658, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01643-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01643-7)
- [8] Olontsev V.F., Farberova E.A., Minkova A.A. et al. Optimization of porous structure of absorbent carbon in the course of technological production. *Vestnik PNIPU. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya* [PNRPU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology], 2015, no. 4, pp. 9–23. (In Russ.).
- [9] Popova A.A., Aliev R.E., Shubin I.N. Features of nanoporous carbon material synthesis. *Advanced Materials and Technologies*, 2020, vol. 3, no. 19, pp. 28–32,
- [10] Carvalho A.P., Cardoso B., Pires J., Carvalho M.B. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. *Carbon*, 2003, vol. 41, no. 14, pp. 2873–2876, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00323-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00323-3)
- [11] Olivares-Marin M., Fernandez-Gonzalez C., Macias-Garcia A. et al. Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, vol. 252, no. 17, pp. 5980–5983, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.018>
- [12] Lee S.M., Lee S.C., Jung J.H. et al. Pore characterization of multi-walled carbon nanotubes modified by KOH. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, vol. 416, no. 4–6, pp. 251–255, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.107>
- [13] Popova A.A. Process design of activated carbon material production. *Vestnik TGTU* [Transactions of the TSTU], 2021, vol. 27, no. 2, pp. 318–327, doi: <https://doi.org/10.17277/vestnik.2021.02.pp.318-327> (in Russ.).
- [14] Shubin I.N., Popova A.A. Study of technological parameters of activation, effecting on characteristics of nanoporous carbon material. *Materialovedenie* [Material Science], 2022, no. 11, pp. 3–8. (In Russ.).

- [15] Niu J.J., Nong J. Effect of temperature on chemical activation of carbon nanotubes. *Solid State Sci.*, 2008, vol. 10, no. 9, pp. 1189–1193, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.016>
- [16] Volkovich Y., Sosenkin V., Rychagov A. et al. Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance: possible application in supercapacitors. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2021, vol. 319, art. 111063, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111063>
- [17] Benaddi N., Bandosz T.J., Jagiello J. et al. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 2000, vol. 38, no. 5, pp. 669–674, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00134-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00134-7)
- [18] Popova A.A., Shubin I.N. Apparatus and technological design of the production process of activated highly porous carbon material. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, art. 012025, doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012025>
- [19] Tkachev A.G., Melezhik A.V., Solomakho G.V. *Sposob polucheniya mezoporstogo ugleroda* [Method of obtaining mesoporous carbon]. Patent RU 2620404. Appl. 26.01.2016, publ. 25.05.2017. (In Russ.).
- [20] Chesnokov N.V., Mikova N.M., Ivanov I.P. et al. Synthesis of carbon sorbents by chemical modification of fossil coals and plant biomass. *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta* [Journal of Siberian Federal University. Chemistry], 2014, vol. 7, no. 1, pp. 42–53. EDN: RZDEPP (in Russ.).
- [21] Zhu Y., Murali S., Stoller M.D. et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 2011, vol. 332, no. 6037, pp. 1537–1541, doi: <https://doi.org/10.1126/science.1200770>
- [22] Gun'ko V., Kozynchenko O., Tennison S. et al. Comparative study of nanopores in activated carbons by HRTEM and adsorption methods. *Carbon*, 2012, vol. 50, no. 9, pp. 3146–3153, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.009>
- [23] Teng H., Wang S.C. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon*, 2000, vol. 38, no. 6, pp. 817–824, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00160-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00160-8)
- [24] Jorda-Beneyto M., Suarez-Garcia F., Lozano-Castell D. et al. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressure. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 2, pp. 293–303, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.09.022>
- [25] Liu Y., Shen Z., Yokogawa K. Investigation of preparation and structures of activated carbon nanotubes. *Mater. Res. Bull.*, 2006, vol. 41, no. 8, pp. 1503–1512, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.01.017>
- [26] Kopac T., Erdogan F.O. Temperature and alkaline hydroxide treatment effects on hydrogen sorption characteristics of multi-walled carbon nanotube–graphite mixture. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2009, vol. 15, no. 5, pp. 730–735, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.09.054>
- [27] Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E. et al. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 1, pp. 24–36, doi: <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2010.08.034>
- [28] Xiao Z., Yang Z., Nie H. et al. Porous carbon nanotubes etched by water steam for high-rate large-capacity lithium-sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, no. 23, pp. 8683–8689, doi: <https://doi.org/10.1039/C4TA00630E>
- [29] Dong W., Xia W., Xie K. et al. Synergistic effect of potassium hydroxide and steam co-treatment on the functionalization of carbon nanotubes applied as basic support in the Pd-catalyzed liquid-phase oxidation of ethanol. *Carbon*, 2017, vol. 121, pp. 452–462, doi: <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.06.019>
- [30] Popova A.A., Shubin I.N. Investigation of the process of high-temperature alkaline activation of carbon material with additional action of water vapor. *Vestnik TGTU* [Transaction of the TSTU], 2022, vol. 28, no. 3, pp. 476–486, doi: <https://doi.org/10.17277/vestnik.2022.03.pp.476-486> (in Russ.).
- [31] Shubin I.N., Popova A.A. The structural-hierarchical scheme of the process of high-temperature activation of carbon material. *Vestnik TGTU* [Transaction of the TSTU], 2024, vol. 30, no. 2, pp. 308–316. (In Russ.).

- [32] Raymundo-Pinero E., Azais P., Cacciaguerra T. et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 4, pp. 786–795, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.11.005>
- [33] Yoon S.H., Lim S., Song Y. et al. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 8–9, pp. 1723–1729, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.006>
- [34] Delpeux S., Szostak K., Frackowiak E. et al. An efficient two-step process for producing opened multi-walled carbon nanotubes of high purity. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, vol. 404, no. 4–6, pp. 374–378, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.01.108>
- [35] Yoon S.H., Lim S., Song Y. et al. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 8–9, pp. 1723–1729, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.006>
- [36] Jiménez V., Sánchez P., Valverde J.L. et al. Influence of the activating agent and the inert gas (type and flow) used in an activation process for the porosity development of carbon nanofibers. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, vol. 336, no. 2, pp. 712–722, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.017>
- [37] Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A. Highly microporous carbons prepared by activation of kraft lignin with KOH. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, vol. 160, pp. 607–614, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80078-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80078-4)
- [38] Glinka N.L. *Obshchaya khimiya* [General chemistry]. Moscow, Integral-Press Publ., 2003. 727 p. (In Russ.).
- [39] Kasatkin A.G. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and apparatuses of chemical technology]. Moscow, Alyans Publ., 2005. 750 p. (In Russ.).
- [40] Leontyeva A.I. *Oborudovanie khimicheskikh proizvodstv* [Equipment of chemical productions]. Moscow, Koloss Publ., 2008. 479 p. (In Russ.).
- [41] Dytnerskiy Yu.I. *Protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii*. Ch. 2. *Massoobmennyye protsessy i apparaty* [Processes and apparatuses of chemical technology. P. 2. Mass-exchange processes and apparatuses]. Moscow, Khimiya Publ., 2002. 368 p. (In Russ.).
- [42] Keltsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technique]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 512 p. (In Russ.).
- [43] Arutyunov V.S., Golubeva I.A., Eliseev O.L. et al. *Tekhnologiya pererabotki uglevodородnykh gazov* [Technology of processing of hydrocarbon gases]. Moscow, Izd-vo Yurayt Publ., 2023. 723 p. (In Russ.).
- [44] Planovskiy A.N. *Protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Processes and apparatuses of chemical technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1968. 848 p. (In Russ.).
- [45] Tkachev A.G., Popova A.A., Shubin I.N. *Reaktor dlya sinteza aktivirovannogo uglerodnogo materiala* [Reactor for synthesising an activated carbon material]. Patent RU 2780200. Appl. 27.09.2021, publ. 20.09.2022. (In Russ.).
- [46] Tkachev A.G., Shubin I.N., Popova A.A. *Reaktor-neytralizator dlya aktivatsii uglerodnogo materiala* [Reactor-neutralizer for activation of carbon material]. Patent RU 2794893. Appl. 19.10.2022, publ. 25.04.2023. (In Russ.).
- [47] Tkachev A.G., Melezhik A.V., Popova A.A. et al. *Reaktor dlya aktivatsii uglerodnogo materiala* [Carbon material activation reactor]. Patent RU 2768123. Appl. 09.04.2021, publ. 23.03.2022. (In Russ.).

Статья поступила в редакцию 08.10.2024

Информация об авторах

ШУБИН Игорь Николаевич — кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов». ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» (392000, Тамбов, Российская Федерация, ул. Советская, д. 106, e-mail: i.shubin77@yandex.ru).

Information about the authors

SHUBIN Igor Nikolaevich — Candidate of Science (Eng.), Associate Professor, Department of Equipment and Technology for the Production of Nanoproducts. Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Tambov State Technical University (392000, Tambov, Russian Federation, Sovetskaya St., Bldg. 106, e-mail: i.shubin77@yandex.ru).

ДЬЯЧКОВА Татьяна Петровна — доктор химических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов». ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» (392000, Тамбов, Российская Федерация, ул. Советская, д. 106, e-mail: mashtatpetr@mail.ru).

DYACHKOVA Tatyana Petrovna — Doctor of Science (Chemistry), Professor, Department of Engineering and Technologies for the Production of Nanoproducts. Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Tambov State Technical University (392000, Tambov, Russian Federation, Sovetskaya St., Bldg. 106, e-mail: mashtatpetr@mail.ru).

БАКЛЫКОВА Мария Александровна — полировщик оптических деталей. ПАО «Тамбовский завод «Электроприбор» (392000, Тамбов, Российская Федерация, Моршанское шоссе, д. 36, e-mail: mariabakleкова@mail.ru).

BAKLYKOVA Maria Aleksandrovna — Optical Parts Polisher. PJSC «Tambovskiy Zavod «Elektropribor» (392000, Tambov, Russian Federation, Morshanskoe Shosse, Bldg. 36, e-mail: mariabakleкова@mail.ru).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Шубин И.Н., Дьячкова Т.П., Баклыкова М.А. К вопросу анализа содержания калия в углеродном материале после щелочной активации. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*, 2025, № 7, с. 45–55.

Please cite this article in English as:

Shubin I.N., Dyachkova T.P., Baklykova M.A. On the issue of analyzing potassium content in the carbon material after the alkaline activation. *BMSTU Journal of Mechanical Engineering*, 2025, no. 7, pp. 45–55.



**Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана
предлагает читателям учебное пособие
«Многомасштабное моделирование
упругопластических композиционных
материалов»**

**Авторы: Ю.И. Дмитриенко, Ю.В. Юрин,
С.В. Сборщиков**

Изложены основы многомасштабного моделирования упругопластических композиционных материалов с использованием метода асимптотического осреднения (метода гомогенизации). Приведен алгоритм метода асимптотического осреднения периодических упругопластических композиционных материалов при циклических нагружениях. Рассмотрена теория построения аналитических эффективных определяющих соотношений упругопластических композиционных материалов при циклических нагружениях с использованием метода асимптотического осреднения. Предложены теории анизотропных упругопластических сред при циклических нагружениях для случая квазиизотропии, трансверсальной изотропии и ортотропии.

Для студентов направления подготовки «Математика и компьютерные науки», изучающих дисциплины «Основы механики композитов», «Асимптотические методы в механике», «Многомасштабное моделирование конструкций из композиционных материалов», а также для студентов и аспирантов машиностроительных специальностей и специалистов, занимающихся моделированием композиционных материалов и расчетом конструкций из них.

По вопросам приобретения обращайтесь:

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
Тел.: +7 499 263-60-45, факс: +7 499 261-45-97;
press@bmstu.ru; <https://press.bmstu.ru>