

В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, Г.Ф. Раенко

ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ НА СТРУКТУРУ И РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ БУРОГО УГЛЯ ПРИ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко Национальной академии наук Украины
Харьковское шоссе, 50, Киев, 02160, Украина, E-mail: office.ipoc@nas.gov.ua

Исследованы изменения структуры и характера термолитиза бурого угля, обусловленного интеркалированием КОН при соотношении щелочь/уголь $R_{\text{KOH}} \leq 15$ ммоль/г. На зависимостях глубины изменений от R_{KOH} идентифицированы две области I и II. В области I ($R_{\text{KOH}} \leq 6$ ммоль/г) все протоны ОН-групп замещены ионами K^+ , скорость выделения летучих продуктов при 300 °С (ω_{300}) линейно снижается, выход твердых продуктов при 800 °С меняется по кривой с максимумом, а $S_{\text{ВЕТ}}$ – по кривой с минимумом вследствие щелочного прототирования реакцией конденсации. В области II ($R_{\text{KOH}} > 6$ ммоль/г) возрастают объем угольных кристаллитов (с 1.37 до 2.05 нм³) и скорость ω_{300} за счет повышения вклада гетеролитиза С-О и С-С связей. Способность КОН развивать $S_{\text{ВЕТ}}$, оцениваемая коэффициентом $K_{\text{ЭФ}} = \Delta S_{\text{ВЕТ}} / \Delta R_{\text{KOH}}$, максимальна ($K_{\text{ЭФ}} = 200\text{--}300$ м²/ммоль) в интервале $R_{\text{KOH}} = 2.5\text{--}4/0$ ммоль/г, в котором катализ поробразующих реакций может быть наиболее эффективным.

Ключевые слова: бурый уголь, гидроксид калия, пространственная структура, активация, удельная поверхность

ВВЕДЕНИЕ

Щелочная активация – термолитиз твердого углеродсодержащего вещества, предварительно обработанного гидроксидом калия, является часто применяемым методом для получения углеродных нанопористых материалов с высокими значениями удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}} > 1000$ м²/г) [1]. В качестве исходного субстрата изучены разные по природе предшественники: биомасса [2], ископаемые угли [3–5], кокс [6], пек [7], полимеры [8], графен [9] и другие материалы.

Для достижения максимально возможных величин $S_{\text{ВЕТ}}$ используют большие массовые соотношения КОН/субстрат, обычно в интервале $R_{\text{KOH}} = 2\text{--}5$ г/г. Например, для конверсии антрацита ($C^{\text{daf}} = 93.2\%$, 800 °С) в материал с $S_{\text{ВЕТ}} = 3500$ м²/г и общим объемом пор 2.0 см³/г необходимо соотношение $R_{\text{KOH}} = 4$ г/г [3]. При том же соотношении удельная поверхность графена развивается до 3100 м²/г за счет «просверливания наноотверстий» в графеновых слоях [9]. Достижимые предельные значения удельной поверхности активированных образцов находятся в интервале 1000–3500 м²/г, сильно варьируются в зависимости от природы

сырьевого предшественника и количества щелочного активатора. Тут прослеживается тенденция – при относительно низких соотношениях R_{KOH} в одинаковых условиях щелочной активации субстрат с меньшим содержанием кислорода образует материал с меньшей удельной поверхностью [10]. Например, при $R_{\text{KOH}} = 1$ г/г поверхность антрацита (содержание кислорода [O] ≤ 3 %) развивается до $S_{\text{ВЕТ}} = 814$ м²/г [11], а поверхность бурого угля ([O] = 18 %) до $S_{\text{ВЕТ}} \leq 1400$ м²/г [12] или даже до 1700 м²/г при использовании щелочной активации с тепловым ударом [13]. Это обусловлено более высокой реакционной способностью бурого угля по отношению к гидроксидам щелочных металлов вследствие большого количества кислородсодержащих функциональных групп, прежде всего, фенольных и карбоксильных [14].

Принимая во внимание прикладную ориентацию щелочной активации на получение технических продуктов – адсорбентов, следует признать, что существующие варианты процесса предполагают использование значительных количеств КОН, что влечет за собой большие объемы сточных вод при выделении

активированного материала. Собственно, это и есть главный недостаток щелочной активации, сдерживающий ее промышленную реализацию. Перевод процесса с реагентных количеств МОН ($R_{\text{МОН}}=1-5$ г/г) на каталитические или близкие к таковым ($R_{\text{МОН}}\leq 0.2$ г/г) позволит кардинально усилить технологическую и экологическую привлекательность процесса. Следует отметить, что диапазон малых соотношений КОН/субстрат в плане развития пористой структуры практически не изучен, хотя это важно для понимания механизмов щелочной активации, поиска условий каталитического влияния на поробразующие реакции и, как следствие, для разработки подходов управления характеристиками пористой структуры адсорбентов.

Цели данной работы:

1) определение глубины изменений надмолекулярной структуры и парамагнитных свойств бурого угля, вызванных интеркалированием в него гидроксида калия при щелочном импрегнировании;

2) исследование влияния вызванной щелочью структурной перестройки буроугольного каркаса на выход и удельную поверхность твердых продуктов термолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены на образце бурого угля (БУ) Александрийского месторождения. Для исключения возможных побочных реакций с угольными минеральными компонентами, которые могут исказить взаимодействия в системах БУ–КОН, наработаны образцы угля с низкой зольностью ($A^d=0.5-0.7$ %; фракция 0.5–1.0 мм). Деминерализация включала обработку раствором HCl (5 %, нагревание 1.5 ч на водяной бане при соотношении 5 см³ на 1 г БУ), фильтрацию, отмывку, обработку раствором HF (20 %, 5 см³ на 1 г БУ, 60 °С, 3 ч), фильтрацию, отмывку водой до нейтральной реакции и сушку. Содержание основных элементов органического вещества деминерализованного материала близко к таковому для исходного угля и составляет (%): С 70.6; Н 5.9; S 3.6; N 1.9; O 18.0. Содержание ОН-кислотных групп (5.9 ммоль/г), определенное ионообменными методами с использованием Ba(OH)₂ и Ca(CH₃COO)₂,

составляет 4.1 ммоль/г (фенольные) и 1.8 ммоль/г (карбоксильные группы).

Щелочную обработку выполняли импрегнированием, включающим следующие стадии: 1) смешивание высушенного (105–110 °С, 2 ч) угля с водным раствором щелочи с концентрацией, обеспечивающей заданное соотношение КОН/уголь – $R_{\text{КОН}}$ (ммоль/г); 2) выдержку 24 ч при комнатной температуре; 3) удаление водной фазы при 90–100 °С и остаточной воды при 110±10 °С; 4) выдержка (3–5 суток) в контакте с атмосферой для доведения влажности образцов до воздушно-сухого состояния. Буроугольный образец сравнения без щелочи получен в той же последовательности операций, но с обработкой водой на первой стадии.

Изменения надмолекулярной (пространственной) структуры угольного каркаса оценивали методом РСА [15, 16] с помощью прибора Bruker D8. Условия записи дифрактограмм: излучение CuK_α (30 кV, 50 мА), шаг сканирования 0.019° при времени накопления 20 с/шаг. Из дифрактограмм определяли характеристики угольных кристаллитов – пакетов нескольких полиареновых (графеновых) слоев с примерно графитовой упаковкой. Это межслоевое расстояние d_{002} (погрешность ±0.004 нм), высота L_c (±0.006 нм), средний диаметр полиаренового (графенового) слоя L_a (±0.02 нм), объем $V_{\text{кр}}$ (±0.05 нм³) и среднее число слоев в кристаллите $N_{\text{кр}}=(L_c/d_{002})+1$. Подробности расчетов описаны в работе [17].

Спектры ЭПР регистрировали радиоспектрометром Radiopan SE/X 2544 в X-диапазоне (3 см) при комнатной температуре. Параметры спектров определяли сравнением с дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ). Эталон концентрации спинов – ионы Mn^{2+} в решетке MgO; расчет концентрации неспаренных электронов [e^-] выполняли по методу [18].

Дериватограммы образцов (0.30±0.03 г) получали в атмосфере аргона прибором OD-103 МОМ при скорости нагревания 4 град/мин. Из кривых дифференциальной термогравиметрии находили скорости выделения смеси летучих и газообразных продуктов (ω , мг/г·с) для конкретной температуры термолиза.

Термолиз проводили в продуваемом сухим аргоном (2 дм³/ч) реакторе из нержавеющей стали (диаметр 40 мм, высота рабочей зоны 150 мм) с сеткой в нижней части. Образец помещали в реактор, нагревали со скоростью 4 град/мин до 800 °С, выдерживали в течение 1 ч и быстро охлаждали в токе аргона до $t \leq 50$ °С. Образец твердого продукта термолиза (ТПТ) отмывали от щелочи водой, затем 0.1 М раствором HCl и снова водой до отрицательной реакции на ионы Cl⁻ (по AgNO₃). Полученный образец сушили при 115±5 °С до постоянной массы. Выход ТПТ (Y, %) определяли на сухую массу угля (ошибка ±1 %).

Величину площади удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$, м²/г) определяли методом низкотемпературной адсорбции аргона при пропускании газовой смеси (Ar+He) через адсорбер с углеродным материалом при

температуре жидкого азота (-196 °С) [19]. Образец (0.01–0.02 г) помещали в стеклянный адсорбер, продували смесью газов (Ar+He) и проводили термодесорбцию в течение 3 ч (200 °С). Затем адсорбер помещали в сосуд Дьюара с жидким азотом. После установления равновесия, регистрируемого самописцем, адсорбер нагревали до комнатной температуры. Количество десорбируемого аргона регистрировали хроматографически. Погрешность определения $S_{\text{ВЕТ}}$ составляла ±10 отн. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При щелочном импрегнировании бурого угля происходит реорганизация его структуры и радикальной подсистемы, глубина которой определяется количеством гидроксида калия, интеркалированного в угольный пространственный каркас (табл. 1).

Таблица. Структурные параметры кристаллитов бурого угля, импрегнированного КОН

$R_{\text{КОН}}$, ммоль/г	d_{002} , нм	L_c , нм	L_a , нм	$V_{\text{кр}}$, нм ³	$N_{\text{кр}}$
0	0.412	0.802	1.46	1.34	3.0
1.8	0.420	0.809	1.43	1.30	3.0
2.0	0.420	0.839	1.40	1.29	3.0
3.5	0.426	0.834	1.38	1.25	3.0
4.0	0.433	0.883	1.39	1.34	3.0
5.4	0.439	0.863	1.41	1.37	3.0
6.0	0.451	0.974	1.42	1.54	3.2
8.0	0.462	1.229	1.34	1.73	3.7
10.0	0.479	1.498	1.26	1.97	4.1
15.0	0.490	1.520	1.31	2.05	4.1

С увеличением $R_{\text{КОН}}$ линейно растет межслоевое расстояние в кристаллитах (рис. 1, линия 1), что передается уравнением $d_{002}=0.0058n+0.4107$ ($r^2=0.959$). При введении щелочей средний диаметр полиаренового слоя кристаллитов L_a изменяется не сильно, но проявляет тенденцию к снижению при $R_{\text{КОН}} \rightarrow 10$ ммоль/г (табл. 1). Снижение значений L_a (на величину 0.12–0.20 нм) имеет тот же метрический порядок, что и длины C–H, C–C и C–O связей. Оно вызвано, вероятнее всего, выходом периферийных групп из плоскости полиаренового слоя при их взаимодействии с MOH, что регистрируется методом РСА как уменьшение его диаметра L_a . Высота L_c и объем $V_{\text{кр}}$ кристаллитов увеличиваются, но характер их зависимостей от содержания

КОН оказался сложным (рис. 1). При $R_{\text{КОН}}=5.0 \pm 0.5$ ммоль/г наблюдаются перегибы, примерно совпадающие с содержанием в угле ОН-кислотных групп 5.9 ммоль/г (суммы фенольных и карбоксильных групп).

Обнаруженные изменения позволяют выделить две области:

– область I ($R_{\text{КОН}} \leq 6$ ммоль/г), в которой КОН расходуется в ионообменных реакциях с ОН-кислотными функциональными группами ($R\text{-OH} + \text{KOH} \rightarrow R\text{-OK} + \text{H}_2\text{O}$) и в которой пространственная структура меняется мало;

– область II ($R_{\text{КОН}} > 6$ ммоль/г), в которой КОН внедряется в уголь в молекулярной форме и существенно реорганизует органический пространственный каркас угля,

вследствие чего при импрегнировании формируется дополнительный слой кристаллитов (рис. 2, линия 1).

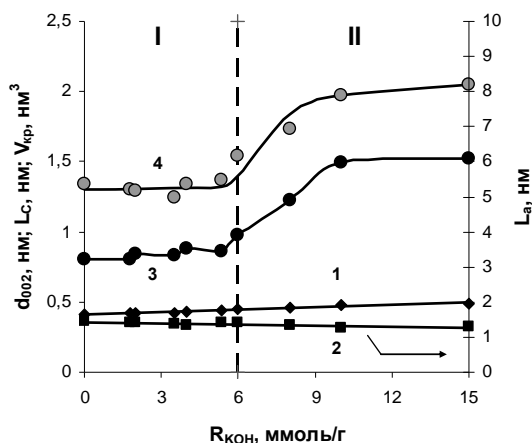


Рис. 1. Структурные параметры бурого угля, импрегнированного гидроксидом калия: 1 – d_{002} , 2 – L_a , 3 – L_c , 4 – $V_{кр}$

При импрегнировании изменяются парамагнитные характеристики органического вещества угля. В БУ присутствуют органические радикалы, относимые к арильному и ароксильному типам [14]. В спектре ЭПР они проявляются синглетом с шириной $\Delta H = 0.63$ мТл, g -фактором 2.0034 и концентрацией неспаренных электронов $[e^-] = (2.7 \pm 0.3) \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$. При введении щелочи в уголь значения ΔH и g -фактора практически не меняются, а величина $[e^-]$ чувствительна к присутствию щелочи (рис. 2, линия 2).

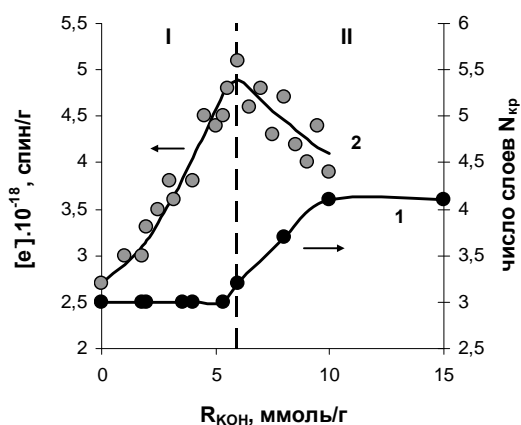


Рис. 2. Число слоев в кристаллите (1) и концентрация неспаренных электронов (2) бурого угля, импрегнированного гидроксидом калия

Зависимость концентрации неспаренных электронов от соотношения R_{KOH} также выявляет две вышеуказанные области I и II: при $R_{\text{KOH}} \rightarrow 10$ ммоль/г величина $[e^-]$ изменяется по кривой с максимумом при $R_{\text{KOH}} = 5.9 \pm 0.1$ ммоль/г. Увеличение концентрации $[e^-]$ можно объяснить образованием семихинонных анион-радикалов, что характерно для обработанных щелочью гуминовых кислот и углей низкой степени метаморфизма [20]. Судя по увеличению концентрации $[e^-]$ в области I, содержание анион-радикальных структур в БУ мало: на щелочную обработку откликаются $\sim 2 \cdot 10^{18}$ атомов кислорода при их содержании в хиноидных группах $\sim 1.2 \cdot 10^{21}$ атомов (2 ммоль/г), то есть примерно 0.17%. Причины снижения концентрации $[e^-]$ после максимума не ясны, но можно предположить рекомбинацию угольных радикалов, при условии, что их пространственная подвижность увеличивается при больших соотношениях КОН/уголь.

По данным ИК-спектроскопии изменения органического угольного каркаса при обработке гидроксидом калия невелики. Карбоксильные группы переходят в карбоксилатные, о чем свидетельствует появление полос поглощения при 1560 и 1410 см^{-1} и исчезновение полосы (1710 см^{-1}) карбонильного поглощения СООН-группы. Также происходит гетеролиз сложноэфирных групп (исчезает полоса поглощения при 1230 см^{-1} колебаний С-О связи сложных эфиров [21, 22]), а простые эфиры не разрушаются. При щелочной обработке и последующем удалении КОН не зафиксированы изменения в спектральных областях $3200\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ и $\text{C}_{\text{alk}}\text{-H}$ связи), $1670\text{--}1580 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$ аренов и $\text{C}=\text{O}$ хинонов) и $900\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ (внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ связей). Таким образом, КОН не затрагивает ареновые и алкановые фрагменты угля, а реагирует только с ОН-кислотными и сложноэфирными группами, что согласуется с общепринятыми представлениями о реакционной способности индивидуальных органических соединений по отношению к щелочам [23].

Структурная реорганизация угля на стадии импрегнирования приводит к изменению характера термолитиза при

термопрограммируемом (4 град/мин) нагревании до температур щелочной активации (800 ± 100 °С). Термолиз бурого угля сопровождается образованием летучих продуктов, скорость выделения которых существенно варьируется с повышением температуры (рис. 3, линия 1).

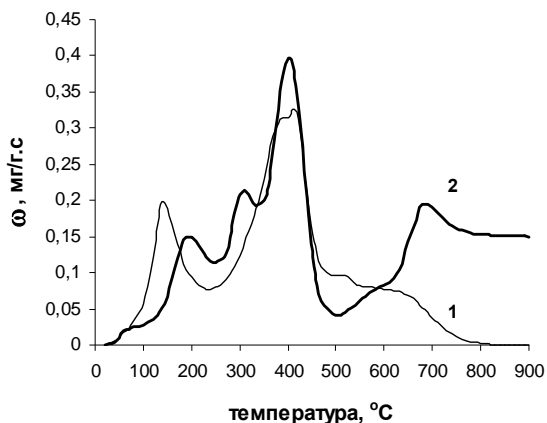


Рис. 3. Скорость выделения летучих продуктов при термопрограммируемом нагревании (4 град/мин) бурого угля (1) и системы «БУ-КОН» ($R_{\text{KOH}}=10$ ммоль/г) (2)

Наблюдаются максимумы скоростей дегидратации (120 °С) и выделения органических продуктов термодеструкции (400 ± 10 °С) в области основного термического разрушения угля (300–500 °С). В присутствии КОН (10 ммоль/г) картина существенно меняется (рис. 3, линия 2). Максимум скорости дегидратации смещается от 120 к 200 °С, что обусловлено повышенной прочностью связи молекул H_2O в системе «БУ-КОН». Появляются новые максимумы при 300 и ~700 °С, отсутствующие на дериватограмме исходного угля и вызванные присутствием гидроксида калия. Также регистрируется заметная скорость выделения летучих продуктов в интервале 800–900 °С (0.15 мг/г·с), тогда как газообразование при термолизе необработанного щелочью БУ отсутствует. Максимум скорости основного термического разрушения (400 °С) сохраняет свое положение на температурной шкале.

На рис. 4 приведены скорости выделения летучих продуктов (ω), зарегистрированных дериватографом при 300 и 700 °С (температуры максимумов, обусловленных присутствием КОН) и при 800 °С

(температура щелочной активации). На графике зависимости величины ω_{300} от R_{KOH} для температуры 300 °С наблюдается излом при $R_{\text{KOH}}=6.0$ ммоль/г (рис. 4, линия 1), то есть области I и II отчетливо проявляются не только в реорганизации пространственной структуры и радикальной подсистемы БУ (рис. 1, 2), но и при выделении летучих продуктов термодеструкции органического вещества угля.

За снижение скорости при $R_{\text{KOH}} \rightarrow 6$ ммоль/г (область I) могут отвечать как минимум два процесса.

1. Снижение летучести ОН-содержащих органических продуктов за счет перевода их в калиевые соли. В согласии с этим скорость выделения летучих продуктов линейно снижается с ростом соотношения КОН/уголь по мере замещения ионами K^+ протонов ОН-кислотных групп угля (корреляционное уравнение $\omega_{300} = -0.0141 \cdot R_{\text{KOH}} + 0.12$ при $r^2 = 0.949$).

2. Промотирование щелочью конденсационных реакций, ведущих к образованию нелетучих органических соединений. Такие реакции известны, например, синтез коронена сплавлением производного диметилпентацена с КОН (320 °С) [24] или виолантрона в смеси бензантрона с КОН (220–250 °С) [23, 24].

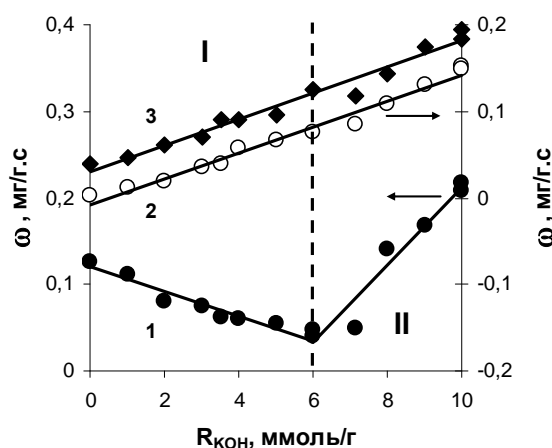


Рис. 4. Скорости выделения летучих продуктов импрегнированного щелочью бурого угля при 300 (1), 800 (2) и 700 °С (3)

Увеличение скорости ω_{300} в области II, вероятно, связано с повышением вклада реакций щелочного гетеролиза С-О и поляризованных С-С связей угольного

каркаса, ведущих к образованию низкомолекулярных продуктов [25] (корреляционное уравнение $\omega_{300}=0.045 \cdot R_{\text{KOH}}-0.2372$ при $r^2=0.937$).

Подчеркнем, что излом на зависимости $\omega_{300} - R_{\text{KOH}}$ проявляется только в области интенсивного образования продуктов термодеструкции органического каркаса бурого угля (≤ 500 °С). При более высоких температурах (700–800 °С) наблюдается линейный рост скорости выделения продуктов (рис. 4) с ростом содержания щелочи в системе «БУ-КОН», что описывается уравнениями $\omega_{700}=0.0151 \cdot R_{\text{KOH}}+0.0301$ ($r^2=0.968$) и $\omega_{800}=0.015 \cdot R_{\text{KOH}}+0.0076$ ($r^2=0.979$). В этой температурной области выделение газов обусловлено реакциями углерода с КОН, ведущими к формированию пористой структуры [13] и образованию CO_2 , CO , H_2 и других соединений [26].

Промотирование гидроксидом калия конденсационных реакций должно было проявиться в процессе щелочной активации при 800 °С. И действительно, на кривой зависимости выхода ТПТ от R_{KOH} (рис. 5) обнаружено повышение выхода твердого продукта, обусловленного исключительно конденсационными процессами, формирующими жесткий углеродный пространственный каркас. Максимум выхода приходится на $R_{\text{KOH}}=1.8$ ммоль/г, что отвечает содержанию карбоксильных групп в исходном угле. В этой области соотношений R_{KOH} в импрегнированных углях отсутствует свободная щелочь, а присутствуют только ионы K^+ в фенолятных и карбоксилатных группах. Нагревание образцов до 800 °С вызывает термодеструкцию этих групп с образованием вторичных С-С связей. При благоприятной стерической ситуации возможно укрупнение полиареновых фрагментов ($\text{Ar-OK} + \text{H-Ar}_1 \rightarrow \text{Ar-Ar}_1 + \text{KOH}$) и реакции конденсации алкановых фрагментов ($=\text{CH-OM} + \text{H}_2\text{C}=\rightarrow =\text{CH-CH}=\text{ + MOH}$) [20, 27]. Вновь образованные молекулы КОН могут взаимодействовать с фенолятами и карбоксилатами $\text{R(R}_1)=\text{CH-COOK} + \text{H}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{R-R}_1 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4$ [28], а также участвовать в реакциях гетеролиза С-О и поляризованных С-С связей. Можно предположить, что увеличение вклада гетеролиза, вызывающего дополнительное

образование летучих продуктов, смещает максимум выхода ТПТ в сторону меньших значений R_{KOH} : с 6 до 2 ммоль/г (рис. 5, линия 1).

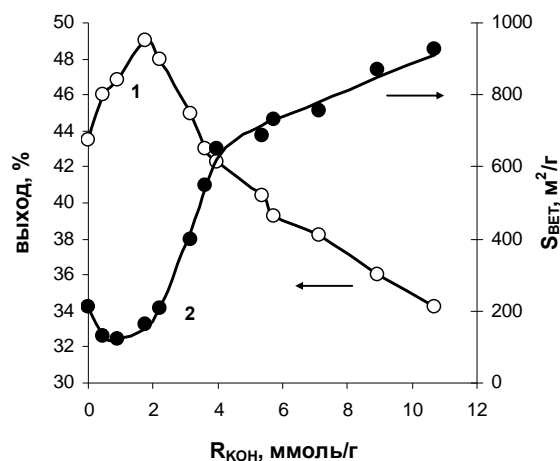


Рис. 5. Выход (1) и удельная поверхность (2) твердых продуктов термолитза бурого угля, импрегнированного гидроксидом калия

Величина поверхности меняется антибатно выходу (рис. 5, линия 2), хотя и не строго: проявляется лишь тенденция антибатной зависимости величины S_{BET} от выхода Y ($r^2=0.875$) (рис. 6).

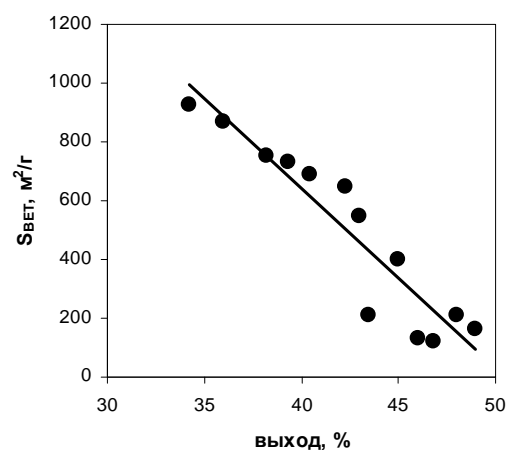


Рис. 6. Зависимость удельной поверхности твердых продуктов термолитза (800 °С) от их выхода

Оценку способности гидроксида калия развивать удельную поверхность можно осуществить коэффициентом эффективности $K_{\text{ЭФ}}=\Delta S_{\text{BET}}/\Delta R_{\text{KOH}}$ ($\text{m}^2/\text{ммоль}$), определяющим приращение удельной поверхности при некотором увеличении количества щелочи. Зависимость величины $K_{\text{ЭФ}}$ от R_{KOH} (рис. 7)

показывает область, в которой КОН промотирует развитие поверхности: наиболее высокая эффективность щелочи ($K_{\text{ЭФ}}=200\text{--}300 \text{ м}^2/\text{ммоль}$) проявляется при соотношениях $R_{\text{КОН}}=2.5\text{--}4.0 \text{ ммоль/г}$ или $0.14\text{--}0.22 \text{ г КОН/г}$ угля.

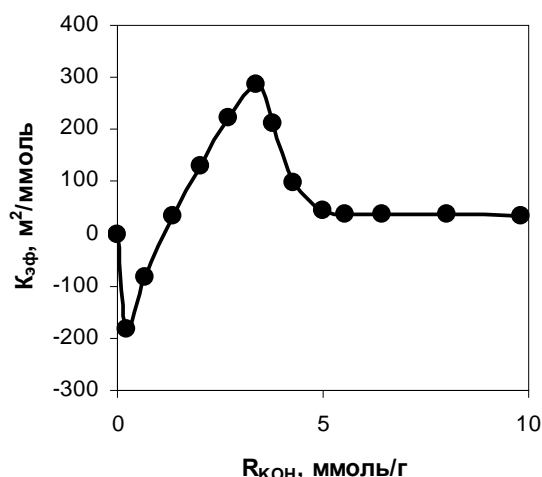


Рис. 7. Зависимость коэффициента эффективности $K_{\text{ЭФ}}$ от соотношения КОН/уголь

Следует отметить, что получение углеродных материалов с высокоразвитой поверхностью ($S_{\text{ВЕТ}} > 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) при соотношениях КОН/уголь менее 0.5 г/г в литературе не описано. Более того, в работах по исследованию щелочной активации этот диапазон соотношений используют редко, поскольку конечный твердый продукт характеризуется невысокой удельной поверхностью; в нашем случае $S_{\text{ВЕТ}} = 200\text{--}700 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 5, линия 2). Можно предположить, что именно в этом интервале соотношений ($R_{\text{КОН}} = 2.5\text{--}4.0 \text{ ммоль/г}$) катализ порообразующих реакций с участием КОН может быть наиболее эффективным способом развития пористой структуры при малых расходах гидроксида калия. Экспериментальная реализация этого подхода усилит технологическую привлекательность щелочной активации вследствие значительного сокращения расхода реагентов и объемов щелочных сточных вод при выделении конечного продукта.

ВЫВОДЫ

1. Щелочное импрегнирование бурого угля при соотношениях КОН/уголь $R_{\text{КОН}} \leq 10 \text{ ммоль/кг}$ вызывает реорганизацию его пространственной структуры, рост концентрации неспаренных электронов $[e^-]$ и изменения характера термолита при температурах $\leq 800 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. На зависимостях глубины изменений от $R_{\text{КОН}}$ идентифицированы две области I и II.

В области I ($R_{\text{КОН}} \leq 6 \text{ ммоль/кг}$) все протоны ОН-кислотных групп замещены ионами K^+ , свободная щелочь отсутствует, концентрация $[e^-]$ растет, скорость выделения летучих продуктов при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (ω_{300}) линейно снижается вследствие промотирования конденсационных реакций.

В области II ($R_{\text{КОН}} > 6 \text{ ммоль/г}$) резко возрастает объем угольных кристаллитов (с 1.37 нм^3 до 2.05 нм^3) за счет формирования дополнительного слоя, снижается $[e^-]$, линейно возрастает скорость ω_{300} за счет повышения вклада гетеролиза С-О и С-С связей.

3. Вызванные присутствием щелочи конденсационные процессы проявляются в условиях щелочной активации ($800 \text{ }^\circ\text{C}$). В области I выход твердого продукта растет (с 43 до 49 %), а затем снижается до 39 %. Удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$ снижается (с 210 до $120 \text{ м}^2/\text{г}$), а потом возрастает до $730 \text{ м}^2/\text{г}$.

4. Для оценки способности КОН развивать поверхность введен коэффициент $K_{\text{ЭФ}} = \Delta S_{\text{ВЕТ}} / \Delta R_{\text{КОН}}$ ($\text{м}^2/\text{ммоль}$), определяющий приращение $S_{\text{ВЕТ}}$ при увеличении количества щелочи. Наибольшее влияние щелочи ($K_{\text{ЭФ}} = 200\text{--}300 \text{ м}^2/\text{ммоль}$) зафиксировано в интервале $R_{\text{КОН}} = 2.5\text{--}4.0 \text{ ммоль/г}$, в котором катализ порообразующих реакций может быть наиболее эффективным.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины в рамках программы «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва».

Вплив гідроксиду калію на структуру і розвиток поверхні бурого вугілля при лужній активації

В.О. Кучеренко, Ю.В. Тамаркіна, Г.Ф. Раєнко

Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, office.ipoc@nas.gov.ua

Досліджено зміни структури та характеру термолізу бурого вугілля, які обумовлені інтеркалюванням КОН при співвідношенні луг/вугілля $R_{\text{KOH}} \leq 15$ ммоль/г. На залежностях глибини змін від R_{KOH} ідентифіковано дві області I і II. В області I ($R_{\text{KOH}} \leq 6$ ммоль/г) всі протони ОН-груп заміщені іонами K^+ , швидкість виділення летких продуктів при 300 °С (ω_{300}) лінійно знижується, вихід твердих продуктів при 800 °С змінюється по кривій з максимумом, а S_{BET} – по кривій з мінімумом внаслідок лужного промотування реакцій конденсації. В області II ($R_{\text{KOH}} > 6$ ммоль/г) зростають об'єм вугільних кристалітів (з 1.37 до 2.05 нм³) і швидкість ω_{300} за рахунок підвищення вкладу гетеролізу С-О та С-С зв'язків. Здатність КОН розвивати S_{BET} , що оцінюється коефіцієнтом $K_{\text{EF}} = \Delta S_{\text{BET}} / \Delta R_{\text{KOH}}$, максимальна ($K_{\text{EF}} = 200\text{--}300$ м²/ммоль) в інтервалі $R_{\text{KOH}} = 2.5\text{--}4.0$ ммоль/г, в якому катализ пороутворюючих реакцій може бути найбільш ефективним.

Ключові слова: буре вугілля, гідроксид калію, просторова структура, активація, питома поверхня

Potassium hydroxide influence on the structure and surface area development of brown coal under alkali activation

V.O. Kucherenko, Yu.V. Tamarkina, G.F. Rayenko

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
50 Kharkivske shosse, Kyiv, 02160, Ukraine, office.ipoc@nas.gov.ua

This work was aimed on 1) evaluating alterations of spatial structure and paramagnetic properties of brown coal (BC) caused by KOH intercalated under alkali impregnation and 2) studying KOH influence on BC thermolysis and formation of porous carbons under alkali activation in argon (800 °C, 1 h).

The spatial structure of BC impregnated (BCI) was characterized by X-ray diffraction as parameters of coal crystallites: the interlayer distance d_{002} , height L_c , the average diameter of polyarene (graphene) layer L_w , the volume V_{cr} and the average number of layers N_{cr} . The unpaired electron concentration $[e^-]$ was measured by ESR. Thermolysis of BC and BCI was described by differential thermogravimetry (4 deg/min) which gave the rates of volatile products formation (ω_t) for the thermolysis temperature $t = 300, 700, 800$ °C.

The relationships of BCI properties (d_{002} , L_c , L_w , V_{cr} , N_{cr} , $[e^-]$, ω_{300} , ω_{700} , ω_{800}) as well as yield (Y) and specific surface area (S_{BET}) of activated carbons versus the alkali/coal ratio $R_{\text{KOH}} \leq 15$ mmol/g were obtained. They identified two regions: I ($R_{\text{KOH}} \leq 6$ mmol/g) and II ($R_{\text{KOH}} > 6$ mmol/g).

In region I, the R_{KOH} increase enhances the degree of substitution of acid groups protons by K^+ -ions (with full replacement at $R_{\text{KOH}} = 6$ mmol/g), slightly changes the spatial structure, increases the concentration of $[e^-]$ (from $2.7 \cdot 10^{18}$ to $5.0 \cdot 10^{18}$ spin/g), linearly decreases the rate ω_{300} (from 0.12 to 0.03 mg/g·s) due to alkali promotion of condensation reactions. They are revealed under alkaline activation (800 °C): the solids yield changes on a curve with a maximum at $R_{\text{KOH}} = 2$ mmol/g (43 % → 49 % → 39 %), the S_{BET} changes on a curve with a minimum (210 → 120 → 730 м²/g).

In region II, the R_{KOH} increase enhances the coal crystallite volume (from 1.37 до 2.05 нм³) due to KOH intercalation and formation of additional crystallite layers (4 vs 3), linearly raises the ω_{300} rate (0.03 to 0.20 mg/g·s) by increasing the contribution of C-O and C-C bonds heterolysis. The active carbons yield decreases (from 39 % to 33 %), the S_{BET} surface grows linearly (from 730 to about 970 м²/g).

The KOH capability to develop the surface was proposed to evaluate by the coefficient $K_{\text{EF}} = \Delta S_{\text{BET}} / \Delta R_{\text{KOH}}$ defining the S_{BET} increment with increasing alkali quantities. The K_{EF} values were determined to be significant (200–300 м²/ммоль) within $R_{\text{KOH}} = 2.5\text{--}4.0$ mmol/g. Catalysis of KOH-initiated pore-forming reactions in this R_{KOH} interval is presupposed to be a useful approach of porous structure development at low KOH/coal ratios that is technologically attractive due to decreasing volumes of reagents and alkaline waste water during activated carbon separation.

Keywords: brown coal, potassium hydroxide, spatial structure, activation, specific surface area

ЛИТЕРАТУРА

1. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated carbon. Amsterdam: Elsevier. – 2006 – 542 p.
2. Gonzalez A., Goikoleva E., Barrena J.A., Mysyk R. Review on supercapacitors: technologies and materials // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2016. – V. 58. – P. 1189–1206.
3. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y. et al. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank // Fuel. – 2002. – V. 81, N 13. – P. 1717–1722.
4. Lillo-Ródenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amorós D. et al. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbons precursor/alkaline hydroxide // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2007. – V. 80, N 1. – P. 166–174.
5. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2009. – V. 2, N 1. – P. 3–10.
6. He X., Geng Y., Qiu J. et al. Influence of KOH/coke mass ratio on properties of activated carbons made by microwave-assisted activation for electric double-layer capacitors // Energy & Fuels. – 2010. – V. 24, N 6. – P. 3603–3609.
7. Vilaplana-Ortego E., Lillo-Ródenas M.A., Alcañiz-Monge J. et al. Isotropic petroleum pitch as a carbon precursor for the preparation of activated carbons by KOH activation // Carbon. – 2000. – V. 47, N 8. – P. 2141–2142.
8. Zhang H., Bhat V.V., Feng P.X. et al. Effect of potassium-doping on the microstructure development in polyfurfuryl alcohol-derived activated carbon // Carbon. – 2012. – V. 50, N 14. – P. 5278–5285.
9. Zhu Y., Murali S., Stoller M. D. et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene // Science. – 2011. – V. 332, N 6037. – P. 1537–1541.
10. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Развитие удельной поверхности природного угля при термоллизе в присутствии гидроксида калия // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, № 9. – С. 1452–1455.
11. Bleda-Martínez M.J., Maciá-Agulló J.A., Lozano-Castelló D. et al. Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials // Carbon. – 2005. – V. 43, N 13. – P. 2677–2684.
12. Amarasekera G., Scarlett M. J., Mainwaring D.E. Development of microporosity in carbons derived from alkali digested coal // Carbon. – 1998. – V. 36, N 7–8. – P. 1071–1078.
13. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. et al. Preparation of nanoporous adsorbents from brown coal using alkali activation and thermal shock // Him. Fiz. Tehnol. Poverhni. – 2012. – V. 3, N 2. – P. 133–141.
14. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. Термохимическая деструкция бурых углей. – Киев: Наук. думка, 1993. – 224 с.
15. Li M., Zeng F., Chang H., Xu B., Wang W. Aggregate structure evolution of low-rank coals during pyrolysis by in situ X-ray diffraction // Coal Geology. – 2013. – V. 116–117. – P. 262–269.
16. Dun W., Guijian L., Ruoyu S., Xiang F. Investigation of structural characteristics of thermally metamorphosed coal by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction // Energy & Fuels. – 2013. – V. 27, N 10. – P. 5823–5830.
17. Вишневский В.Ю., Кучеренко В.А. Надмолекулярная структура активированных углей, полученных щелочной активацией ископаемых углей разной степени метаморфизма / Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – Т. 5–6 (98). – С. 4–8.
18. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. – Москва: Мир, 1975. – 550 с.
19. Саранчук В.И., Русчев Д., Семенов В.К. Окисление и самовозгорание твердого топлива. – Киев: Наукова думка. – 1994. – 264 с.
20. Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. – София: Изд-во Болгарской Академии наук, 1990. – 232 с.
21. Bellamy L.J. The infrared spectra of complex molecules. – London: Chapman and Hall Ltd, third edition, 1975. – 433 p.
22. Орлов Д.С., Осипова Н.Н. Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. – Москва: Изд-во Московского ун-та, 1988. – 89 с.
23. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. В 2-х частях. Ч. 2. – Москва: Химия, 1974. – 744 с.
24. Клар Э. Полициклические углеводороды. Т. 2. – Москва: Химия. 1971. – 456 с.
25. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А. Образование гуминовых кислот при термоллизе бурого угля с гидроксидом калия // Вопросы химии и хим. технологии. – 2008. – № 2. – С.112–116.
26. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Щелочная активация углей и углеродных материалов // Химия тверд. топлива. – 2014. – № 4. – С. 40–48.
27. Yamashita Y., Ouchi K. Influence of alkali on the carbonization process – II. Carbonization of various coals and asphalt with NaOH // Carbon. – 1982. – V. 20, N 1. – P. 47–53.
28. Lu C., Xu S., Wang M. et al. Effect of pre-oxidation on the development of porosity in activated carbons from petroleum coke // Carbon. – 2007. – V. 45, N 1. – P. 206–209.

REFERENCES

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. *Activated carbon*. (Amsterdam: Elsevier, 2006).
2. Gonzalez A., Goikoleva E., Barrena J.A., Mysyk R. Review on supercapacitors: technologies and materials. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016. **58**: 1189.
3. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashia M., Toda Y., Shiraishi M. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. *Fuel*. 2002. **81**(13): P. 1717.
4. Lillo-Ródenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbons precursor/alkaline hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2007. **80**(1): 166.
5. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2009. **2**(1): 3.
6. He X., Geng Y., Qiu J. et al. Influence of KOH/coke mass ratio on properties of activated carbons made by microwave-assisted activation for electric double-layer capacitors. *Energy Fuels*. 2010. **24**(6): 3603.
7. Vilaplana-Ortego E., Lillo-Ródenas M.A., Alcañiz-Monge J., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Isotropic petroleum pitch as a carbon precursor for the preparation of activated carbons by KOH activation. *Carbon*. 2000. **47**(8): 2141.
8. Zhang H., Bhat V.V., Feng P.X., Contescua C.I., Gallego N.C. Effect of potassium-doping on the microstructure development in polyfurfuryl alcohol-derived activated carbon. *Carbon*. 2012. **50**(14): 5278.
9. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Ganesh K.J., Cai W., Ferreira P.J., Pirkle A. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*. 2011. **332**(6037): 1537.
10. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Surface area development of coal under thermolysis in the presence of potassium hydroxide. *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. **77**(9): 1452. [in Russian].
11. Bleda-Martínez M.J., Maciá-Agulló J.A., Lozano-Castelló D., Morallón E., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials. *Carbon*. 2005. **43**(13): 2677.
12. Amarasekera G., Scarlett M. J., Mainwaring D.E. Development of microporosity in carbons derived from alkali digested coal. *Carbon*. 1998. **36**(7–8): 1071.
13. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Preparation of nanoporous adsorbents from brown coal using alkali activation and thermal shock. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2012. **3**(2): 133.
14. Saranchuk V.I., Butuzova L.F., Minkova V.N. *Thermochemical destruction of brown coals*. (Kyiv: Naykova Dumka, 1993). [in Russian].
15. Li M., Zeng F., Chang H., Xu B., Wang W. Aggregate structure evolution of low-rank coals during pyrolysis by in situ X-ray diffraction. *Coal Geology*. 2013. **116-117**: 262.
16. Dun W., Guijian L., Ruoyu S., Xiang F. Investigation of structural characteristics of thermally metamorphosed coal by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction. *Energy Fuels*. 2013. **27**(10): 5823.
17. Vishnevskiy V.Yu., Kucherenko V.A. Supermolecular structure of activated carbons obtained by alkali activation of different rank coals. *Voprosy himii i himicheskoi tekhnologii*. 2014. **5-6**(98): 4. [in Russian].
18. Wertz J.E., Bolton J.R. *Electron Spin Resonance. Elementary theory and practical applications*. (N.-Y.: McGraw-Hill Book Company, 1972).
19. Saranchuk V.I., Ruschev D., Semenenko V.K. *Oxidation and ignition of solid fuel*. (Kyiv: Naykova Dumka, 1994). [in Russian].
20. Lazarov L., Angelova G. *Structure and reactions of coals*. (Sofia: Publ. of Bulgaria Academy of Sciences, 1990). [in Russian].
21. Bellamy L.J. *The infrared spectra of complex molecules*. (London: Chapman and Hall Ltd, third edition, 1975).
22. Orlov D.S., Osipova N.N. *Infrared spectra of soils and soil components*. (Moscow: Publ. of Moscow University, 1988). [in Russian].
23. Nesmeyanov A.N., Nesmeyanov N.A. *Bases of inorganic chemistry*. (Moscow: Chemistry, 1974). [in Russian].
24. Clar E. *Polycyclic Hydrocarbons*. (New York: Academic Press, 1964).
25. Tamarkina Yu.V., Bovan L.A., Kucherenko V.A. Humic acids formation under thermolysis of brown coal with potassium hydroxide. *Voprosy himii i himicheskoi tekhnologii*. 2008. **2**: 112. [in Russian].
26. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Alkali activation of coals and carbon materials. *Solid Fuel Chemistry*. 2014. **48**(4): 251.
27. Yamashita Y., Ouchi K. Influence of alkali on the carbonization process – II. Carbonization of various coals and asphalt with NaOH. *Carbon*. 1982. **20**(1): 47.
28. Lu C., Xu S., Wang M., Liu Ch. Effect of pre-oxidation on the development of porosity in activated carbons from petroleum coke. *Carbon*. 2007. **45**(1): 206.

Поступила 25.04.2016, принята 18.04.2017