

ТЕРМОЛИЗ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ© В.А. Кучеренко¹, *Ю.В. Тамаркина², И.Б. Фролова³, В.А. Саберова⁴*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, 02160, г. Киев, ул. Харьковское шоссе, 50, Украина*¹ Кучеренко Владимир Александрович, доктор хим. наук, с.н.с., зав. отделом химии угля (ОХУ), e-mail: V.O.Kucherenko@nas.gov.ua² Тамаркина Юлия Владимировна, канд. хим. наук, с.н.с., старший научн. сотр. ОХУ, e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua³ Фролова Ирина Борисовна, канд. хим. наук, научн. сотр. ОХУ, e-mail: I.B.Frolova@nas.gov.ua⁴ Саберова Виктория Александровна, ведущий инж. ОХУ, e-mail: Saberova@nas.gov.ua

Методами термогравиметрии и ЭПР-спектроскопии исследован термолит ($t \leq 500$ °С) каменных углей ($C^{daf} = 80-92$ %) разной степени метаморфизма (СМ), импрегнированных гидроксидом калия при соотношениях КОН : уголь $R_{KOH} \leq 10$ ммоль/г. Количественная оценка вклада щелочного промотирования термодеструкции выполнена с помощью разности скоростей потери веса $\Delta\omega_m$, полученных вычитанием ДТГ-кривых угля из ДТГ-кривых соединений «уголь – КОН».

Установлено, что при $t \leq 300$ °С вклад КОН в термодеструкцию максимален у углей низкой СМ за счет повышенного содержания алифатических групп и уменьшается до нуля у углей с $C^{daf} = 91$ %. При 400-500 °С щелочь промотирует термодеструкцию полиареновых фрагментов и S- и O-содержащих гетероциклов, что приводит к существенному (в 10-30 раз) увеличению реакционной способности углей высокой СМ.



Получены температурные зависимости концентрации неспаренных электронов $[e^-]$ твердых продуктов термоллиза соединений «уголь – КОН». Установлено, что КОН в угле ответственна за появление локального максимума $[e^-]$ при 250 °С, проявление которого увеличивается с ростом соотношения R_{KOH} . Сделан вывод, что совокупность термоиницируемых реакций КОН и угля повышает выход летучих продуктов, изменяет концентрацию угольных радикалов созданием стерических препятствий их рекомбинации, расщепляет С–О и С–С связи каркасообразующих органических цепей.

Ключевые слова: уголь, щелочное импрегнирование, термоллиз.

DOI: 10.31081/1681-309X-2018-0-4-15-24

Нагревание каменных углей, обработанных гидроксидом калия, представляет собой достаточно распространенный метод получения активированных углей (АУ) с высокоразвитой пористой структурой [1]. Он применим к твердым горючим ископаемым любой стадии метаморфизма (СМ) и позволяет получать АУ с высокими величинами удельной поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$, например, 2060 м²/г (из угля с $C^{\text{daf}} = 79,2\%$) [2], 2505 м²/г из угля с $C^{\text{daf}} = 82,0\%$ [3], 3036 м²/г ($C^{\text{daf}} = 67,8\%$) [4], 2540 м²/г ($C^{\text{daf}} = 83,5\%$) [5], 2479 м²/г ($C^{\text{daf}} = 91,9\%$) [6]. АУ с такими характеристиками образуются при весовых соотношениях КОН/уголь, обычно составляющих $R_{\text{KOH}} = 2-4$ г/г. Это – достаточно большие количества щелочи, которые усложняют процесс выделения АУ, приводят к образованию больших объемов щелочных стоков, что неприемлемо с позиций «зеленой химии». Простое уменьшение соотношения R_{KOH} при сохранении процедуры получения АУ приводит к снижению удельной поверхности до величин $S_{\text{ВЕТ}} < 100$ м²/г и образованию материалов с неразвитой пористой структурой [7, 8]. Решение проблемы видится в разработке метода активации, ориентированного на использование каталитических количеств щелочи, для чего необходимо изучение термоиницируемых реакций ископаемых углей с КОН.

Детальные исследования в этой области уже выявили ряд интересных фактов. Например, в условиях термоллиза (800 °С) бурого угля с КОН обнаружена область доминирования конденсационных процессов при $R_{\text{KOH}} \leq 4$ ммоль/г, ведущее к повышению выхода АУ с синхронным снижением величины $S_{\text{ВЕТ}}$ [9]. Изучение термоллиза (≤ 500 °С) древесины с КОН методом термогравиметрии выявило область ($R_{\text{KOH}} \leq 0,1$ ммоль/г) щелочного катализа образования летучих продуктов и область ($R_{\text{KOH}} \leq 0,18-0,25$ ммоль/г), в которой суммируются эффекты катализа и структурной реорганизации органического каркаса при импрегнировании [10]. Ископаемые угли также перестраивают свою пространственную структуру при импрегнировании щелочью, что установлено на буром угле [11], каменных углях разной СМ [12] и антрацитах [13]. Характер структурной реорганизации зависит от природы и количества гидроксида щелочного металла, индивидуален для каждого вида угля и существенно влияет на его поведение при нагревании [14].

Настоящая работа посвящена изучению термоллиза каменных углей, импрегнированных гидроксидом калия – наиболее эффективным химическим активантом при получении АУ. Мы ограничились применением небольших соотношений КОН : уголь, поскольку работа нацелена на разработку такого активационного процесса, при котором возможно получение АУ с развитой нанопористой структурой при небольших расходах щелочи.

Экспериментальная часть

Работа выполнена на образцах генетически однородных (пласт І₄) каменных углей разных марок с возрастающей степенью метаморфизма (СМ);

размер частиц составляет 0,16-0,25 мм. Условные индексы образцов и содержание углерода C^{daf} приведены в табл. 1. Подробный элементный и функциональный составы опубликованы ранее [12].

Щелочную обработку каменных углей выполняли импрегнированием: высушенный уголь (10 г) смешивали с водным раствором КОН, выдерживали 24 ч при комнатной температуре и сушили до постоянного веса (110 ± 5 °С). Количество и концентрацию щелочного раствора выбирали таким образом, чтобы обеспечить заданное весовое соотношение КОН : уголь R_{KOH} , варьируемое в интервале $R_{\text{KOH}} = 1-10$ ммоль/г. Импрегнированные образцы условно названы, как соединения «уголь – КОН (R_{KOH})», например « K_2 -КОН(10)» означает образец коксового угля K_2 , импрегнированного гидроксидом калия при $R_{\text{KOH}} = 10$ ммоль/г. В холостом опыте уголь обработан водой в тех же условиях.

Термогравиметрию углей и соединений «уголь – КОН» осуществляли в среде аргона с помощью дериватографа OD-103 MOM при скорости подъема температуры 4 град/мин. Образец ($0,30 \pm 0,03$ г) помещали слоем ~1 мм на тарельчатый тигель из шести вертикально расположенных тарелок, что обеспечивало быстрый отвод газообразных продуктов. Регистрируемые прибором кривые потери веса $\Delta m-t$ (ТГ-кривые) и скорости потери массы ω_m-t (ДТГ-кривые) рассчитывали на 1 г исходного угля и выражали как температурные зависимости. В данной работе параметры Δm (%) и ω_m (мг/г·с) эквивалентны соответственно выходу и скорости

образования летучих продуктов термолитиза. При этом постулировано, что изменение веса КОН в исследуемом интервале температур (≤ 500 °С) не происходит и все изменения веса обусловлены термолитизом угля. Вычитанием ДТГ-кривой исходного угля из ДТГ-кривой для соединения «уголь – КОН» вычисляли температурные зависимости разности скоростей $\Delta\omega_m = \omega_m$ (соединение «уголь – КОН») - ω_m (уголь). Этот параметр позволяет выделять эффекты, обусловленные только присутствием щелочи.

Спектры ЭПР регистрировали радиоспектрометром Radiopan SE/X 2544 в X (3 см) диапазоне при комнатной температуре. Параметры спектров определяли сравнением с дифенилпикрилгидразилом. Эталон концентрации спинов – ионы Mn^{2+} в решетке MgO; расчет концентрации неспаренных электронов $[e^-]$ выполняли по методу [15].

Результаты и обсуждение

Соединения «уголь – КОН» проявляют более высокую активность при повышенных температурах по сравнению с исходными углями. Помимо условий нагревания, определяющими факторами термолитиза являются природа щелочи и степень метаморфизма (СМ). Термодеструкция соединений «уголь – КОН» протекает интенсивнее и выход летучих продуктов из них всегда больше в сравнении с исходными углями (табл. 1).

Таблица 1

Выход летучих продуктов угля и соединений «уголь – КОН» при нагревании до 400 °С ($R_{\text{KOH}} = 2$ ммоль/г)

Показатели	Индекс образца									
	Д	Γ_1	Γ_2	Ж	K_1	K_2	OC ₁	OC ₂	OC ₃	Т
C^{daf} , %	80,0	81,0	83,5	85,0	86,4	88,6	89,4	90,0	90,8	91,2
Δm (уголь), %	9,3	9,9	6,6	6,2	6,0	5,0	3,5	2,5	2,7	1,5
Δm («уголь – КОН»), %	23,8	17,5	15,7	13,5	12,6	9,1	8,6	8,0	5,6	4,7

С ростом СМ значения Δm уменьшаются практически линейно, что передается корреляционными уравнениями : для углей $\Delta m = -0,6786 \cdot C^{\text{daf}} + 64,076$ ($r^2 = 0,948$) и для соединений «уголь – КОН» $\Delta m = -1,4201 \cdot C^{\text{daf}} + 134,87$ ($r^2 = 0,953$). Это согласуется с общепринятыми представлениями о снижении реакционной способности и повышении термостабильности

в ряду метаморфизма каменных углей. Присутствие КОН в угольном каркасе ускоряет термодеструктивные процессы, что проявляется на ДТГ-кривых и может быть оценено разностью скоростей $\Delta\omega_m$.

Каждому образцу соответствует своя, непохожая на другие, функция $\Delta\omega_m-t$ (рис. 1) и в этом проявляется структурная индивидуаль-

ность конкретного угля, несмотря на их генетическую однородность. Сравнение зависимостей на рис. 1 позволяют заключить следующее.

Отчетливо выделяется температурный интервал термодегидратации (≤ 200 °С). Для исходных углей наблюдается только один пик, для соединений «уголь – КОН» – от одного до трех, что является прямым доказательством присутствия в них нескольких типов гидратированных структурных центров, отличающихся по силе связи H_2O . Можно предположить, что в соединениях «уголь – КОН» молекулы воды ассоциированы с:

- 1) органическим угольным веществом;
- 2) молекулами MOH ;
- 3) внутрикарбасными комплексами катиона с π -системой угольного полиарена [$K^+ \dots \pi \dots C_n(OH)$], формирование которых при щелочной обработке предложено в работе [13].

Следует отметить, что несколько пиков дегидратации в большей степени характерны для высокометаморфизованных углей, в которых практически отсутствуют кислородные функциональные группы (КФГ), выделяющие воду при термической ангидризации или поликонденсации.

В интервале температур 200-350 °С обычно происходит термодеструкция O-содержащих и алифатических фрагментов угля [16]. Интеркалированная щелочь расщепляет дополнительное количество C-O и поляризованных C-S связей, что ведет к увеличению выхода низкомолекулярных соединений [14]. Скорость потери веса за счет реакций с КОН возрастает с увеличением содержания КФГ (снижением C^{daf}). Для каменных углей с небольшим содержанием КФГ или алифатических фрагментов ($C^{daf} = 88-92$ %) щелочь мало влияет на параметр $\Delta\omega_m$. При термоллизе соединений «антрацит – КОН» потеря веса в интервале 200-350 °С вообще не наблюдается ($\Delta m = 0$). Таким образом, в данном температурном интервале характер термоллиза соединений «уголь – КОН» диктует взаимодействие КОН

с функциональными группами и алифатическими фрагментами угольного каркаса.

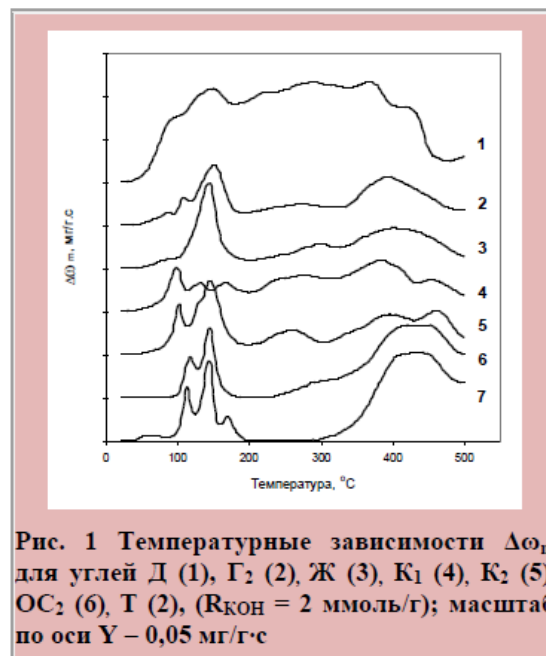


Рис. 1 Температурные зависимости $\Delta\omega_m$ для углей Д (1), Г₂ (2), Ж (3), К₁ (4), К₂ (5), ОС₂ (6), Т (7), ($R_{KOH} = 2$ ммоль/г); масштаб по оси Y – 0,05 мг/г·с

В области 350-500 °С наблюдается интенсификация термоллиза за счет реакций КОН с ароматическими и гетероциклическими структурными фрагментами. Максимальные значения $\Delta\omega_m$ зарегистрированы для высокометаморфизованных углей, в которых такие структуры доминируют. Кроме того, с ростом СМ максимум величины $\Delta\omega_m$ смещается в область высоких температур: от 350 °С для угля Д ($C^{daf} = 80$ %) до 450 °С для угля Т ($C^{daf} = 91.2$ %). В некоторых случаях наблюдается несколько максимумов на кривых $\Delta\omega_m-t$ при 350-500 °С, что вызвано, вероятно, отличиями реакционной способности разных типов полиареновых фрагментов.

Причины столь индивидуальной термолабильности соединений «уголь – КОН» при варьировании угля пока не ясны. Одинаковые для всех образцов условия импрегнирования не гарантируют однородность распределения

КОН в органическом угольном каркасе и идентичность структуры комплексов. Также значимыми являются структурные особенности пространственных каркасов разных марок каменных углей.

В табл. 2 приведены значения разности скоростей $\Delta\omega_m$ для исследованных образцов углей. Анализ зависимостей $\Delta\omega_m - C^{daf}$ показывает следующее. При относительно низких температурах (≤ 300 °С) большие значения $\Delta\omega_m$ наблюдаются лишь у углей низкой СМ, в которых велико содержание КФГ и алифатических фрагментов, легко реагирующих с МОН. С ростом значений C^{daf} величина $\Delta\omega_m$ убывает (особенно резко, в 3-6 раз, для углей в интервале $C^{daf} = 80-84$ %) и стремится к нулю

при $C^{daf} = 91$ %. При повышенных температурах (400-500 °С) в реакции с МОН вовлекаются менее реакционноспособные полиареновые структурные фрагменты углей. Как следствие, на зависимостях разности скоростей $\Delta\omega_m - C^{daf}$ возникают восходящие ветви в области углей высокой СМ. Для термолита при 400 °С это передается линией 3 на рис. 2. При 450 °С эффект усиливается, что проявляется в увеличении значений $\Delta\omega_m$ (табл. 2). При 500 °С характер зависимостей $\Delta\omega_m - C^{daf}$ сохраняется, но наблюдается снижение величин $\Delta\omega_m$ во всем диапазоне содержания углерода, обусловленное уменьшением общего количества реакционных центров, «доживших» до температуры 500 °С.

Таблица 2

Разность скоростей при термолитизации соединений «уголь – КОН (2)»

Уголь	C^{daf} , %	Значения $\Delta\omega_m$ (мг/г·с) при температуре термолита, °С						
		200	250	300	350	400	450	500
Д	80,0	0,095	0,107	0,115	0,111	0,090	0,040	0,030
Г ₁	81,0	0,032	0,037	0,043	0,027	0,060	0,025	0,025
Г ₂	83,5	0,015	0,023	0,023	0,031	0,055	0,034	0,018
Ж	85,0	0,010	0,017	0,028	0,032	0,047	0,038	0,014
К ₁	86,4	0,023	0,038	0,040	0,047	0,055	0,036	0,018
К ₂	88,6	0,011	0,027	0,015	0,029	0,047	0,047	0,020
ОС ₁	89,4	0,005	0,015	0,015	0,021	0,053	0,073	0,038
ОС ₂	90,0	0,003	0,005	0,014	0,027	0,077	0,084	0,050
ОС ₃	90,8	0	0	0,006	0,024	0,089	0,093	0,061
Т	91,2	0	0	0,002	0,023	0,093	0,100	0,067

Известно [16], что щелочи влияют на характеристики парамагнитных центров (ПМЦ) угля, которые относят к радикалам, в которых неспаренный электрон находится вблизи О-атома (ароксильные радикалы) либо делокализован в пределах π -системы угольного полиарена (арильные радикалы). ПМЦ исследуемых углей слабо реагируют на импрегнирование гидроксидом калия: ширина линии ЭПР и g-фактор не меняются, концентрация неспаренных электронов $[e^-]$ в соединениях «уголь – КОН (2)» практически не меняется, а в соединениях «уголь – КОН (10)» увеличивается

на 6-27 % и варьируется в диапазоне $(1,9-4,7) \cdot 10^{19}$ ·спин/г [12]. При термопрограммируемом (4 град/мин) нагревании величина $[e^-]$ изменяется сложным образом, что показано на рис. 3 и 4 для углей Д, ОС₂ и их соединений с КОН при соотношениях 2 ммоль/г и 10 ммоль/г. Повышение температуры до 500 °С вызывает увеличение содержания ПМЦ в исходных углях в 3,4 раза (уголь Д) и 2,3 раза (ОС₂). Причем, значения $[e^-]$ растут экспоненциально примерно до 400 °С и далее (в интервале 400-500 °С) увеличиваются мало, то есть

на зависимости $[e^-]$ -t наблюдается своеобразный «перелом».

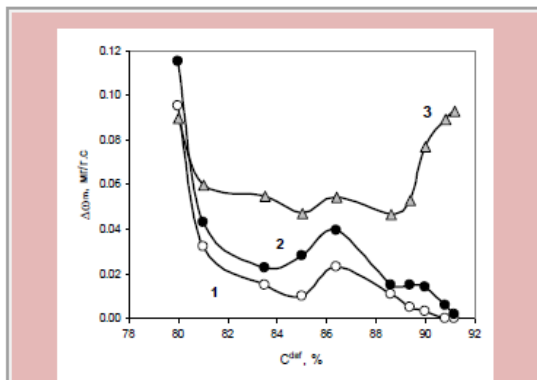


Рис. 2 Зависимость разности скоростей $\Delta_{0.0m}$ от степени метаморфизма угля в соединениях «уголь – КОН (2)» при 200 °С (1), 300 °С (2) и 400 °С (3)

При термоллизе образцов с небольшим соотношением $R_{\text{KOH}} = 2$ ммоль/г картина меняется. На температурной зависимости $[e^-]$ -t для соединения «Д-КОН (2)» появляется локальный максимум в интервале 230-260 °С (рис. 3, линия 2), аналогичный максимуму для соединений бурого угля с КОН [14]. Для соединения «ОС₂ – КОН (2)» подобный эффект отсутствует (рис. 3, линия 2). В случае соединений «уголь – КОН (10)» ($R_{\text{KOH}} = 10$ ммоль/г) локальный максимум величины $[e^-]$ заметен отчетливо. Следует отметить, что при использовании гидроксида калия этот максимум всегда наблюдается при 250 °С: для бурого угля ($C^{\text{daf}} = 70,4\%$) [14], угля Д ($C^{\text{daf}} = 80,0\%$) и угля ОС₂ ($C^{\text{daf}} = 90,0\%$), то есть его проявление не зависит от СМ. Очевидно, что он связан с термоиницируемым гомолитическим расщеплением С-О и С-С связей органического угольного каркаса, но определяется взаимодействием именно с КОН.

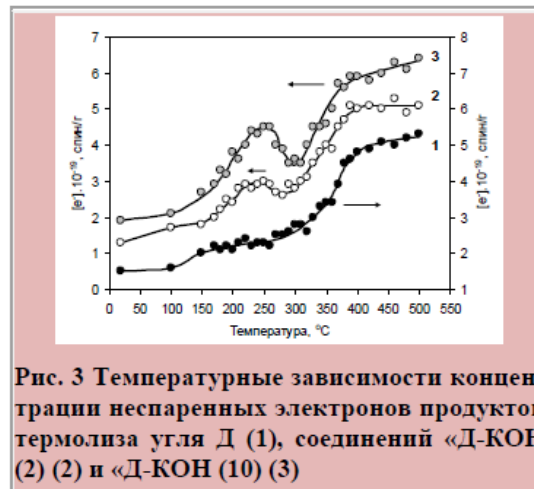


Рис. 3 Температурные зависимости концентрации неспаренных электронов продуктов термоллиза угля Д (1), соединений «Д-КОН (2)» (2) и «Д-КОН (10)» (3)

В табл. 3 приведены значения $[e^-]$ для продуктов термоллиза соединений «уголь – КОН», полученных при температурах 170 °С (термодегидратация), 250 °С (локальный максимум $[e^-]$), 300 °С (локальный минимум $[e^-]$), 400 °С (перелом на зависимостях $[e^-]$ -t) и 500 °С.

Термодегидратация вызывает повышение (в 1,03-1,52) содержания ПМЦ, причем для углей в диапазонах $C^{\text{daf}} = 80-81\%$ и $C^{\text{daf}} = 88-90\%$ это повышение заметно (1,21-1,52 раза), а для остальных образцов близко к ошибке измерения величины $[e^-]$.

Повышение температуры до 250 °С увеличивает концентрацию ПМЦ для всех образцов (табл. 3). Максимальные значения наблюдаются у соединений с углями в диапазоне $C^{\text{daf}} = 88-90\%$ (рис. 5, линия 3). Продукты термоллиза соединений «уголь – КОН (10)», полученные при 300 °С локальный минимум $[e^-]$ на рис. 3 и 4), показывают пониженное содержание ПМЦ (табл. 3). Причем, для большинства образцов значения $[e^-]$ ниже значений $[e^-]$ для исходных соединений. То есть, совместное действие повышения температуры до 300 °С и реакций с КОН приводит к гибели угольных свободнорадикальных структурных фрагментов. Исключением из этого являются соединения углей Д, Г₁ и ОС₂ (табл. 3). Продукты

термолиза при 400-500 °С характеризуются повышенным содержанием ПМЦ (табл. 3), но отличия от низкотемпературных образцов не велики. Во всем диапазоне температур (170-500 °С) наибольшей величиной $[e^-]$ характеризуются продукты термолиза соединений «уголь – КОН (10)» для углей с $C^{daf} = 88-90\%$ (рис. 5).

При анализе изменений содержания ПМЦ следует учитывать тот факт, что регистрируемая величина $[e^-]$ – это стационарная концентрация радикалов, определяемая соотношением скоростей их образования и гибели.

Можно предположить, что с ростом температуры скорость генерации радикалов за счет термоиницируемого гомолиза С–О и С–С связей увеличивается быстрее в сравнении со скоростью их рекомбинации и это – основная причина роста числа неспаренных электронов в угольных каркасах.

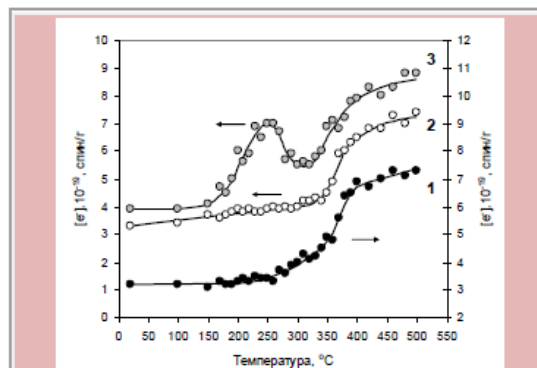


Рис. 4 Температурные зависимости концентрации неспаренных электронов продуктов термолиза угля OC_2 (1), соединений « OC_2 -KOH (2) (2) и « OC_2 -KOH (10) (3)

Гидроксид КОН является гетеролитическим реагентом и при расщеплении им С–О и поляризованных С–С связей радикалы не образуются.

Таблица 3

Содержание неспаренных электронов продуктов термолиза соединений «уголь – КОН (10)»

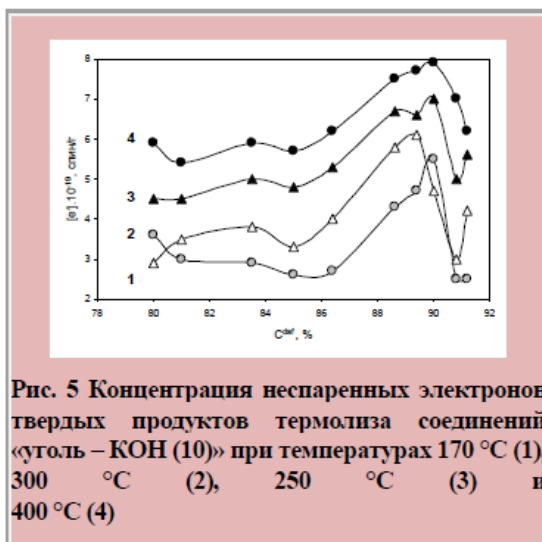
Уголь	Величина ($[e^-] \cdot 10^{19}$, спин/г) при температуре, °С					
	20	170	250	300	400	500
Д	1,9	2,9 (1,52)*	4,5 (2,37)	3,6 (1,89)	5,9 (3,11)	6,4 (3,37)
Г ₁	2,6	3,5 (1,34)	4,5 (1,73)	3,0 (1,15)	5,4 (2,08)	7,0 (2,69)
Г ₂	3,3	3,8 (1,15)	5,3 (1,61)	2,9 (0,88)	6,4 (1,94)	6,7 (2,03)
Ж	2,7	2,9 (1,07)	4,8 (1,78)	2,6 (0,96)	5,7 (2,11)	6,7 (2,48)
К ₁	3,7	4,0 (1,08)	5,3 (1,43)	2,7 (0,73)	6,2 (1,68)	6,6 (1,78)
К ₂	4,4	5,8 (1,32)	7,8 (1,77)	4,3 (0,98)	9,3 (2,11)	8,5 (1,93)
OC ₁	4,7	6,1 (1,30)	7,1 (1,51)	4,7 (1,00)	8,9 (1,89)	8,9 (1,89)
OC ₂	3,9	4,7 (1,21)	7,0 (1,79)	5,5 (1,41)	7,9 (2,03)	8,8 (2,26)
OC ₃	2,9	3,0 (1,03)	5,0 (1,72)	2,5 (0,86)	7,0 (2,41)	8,2 (2,83)
Т	4,0	4,2 (1,05)	5,6 (1,40)	2,5 (0,63)	6,2 (1,55)	8,4 (2,10)

*Примечание: в скобках приведены изменения величины $[e^-]$ продуктов термолиза по отношению к $[e^-]$ соединений «уголь – КОН (10)» при 20 °С

С другой стороны, известно [17], что при щелочном импрегнировании углей могут образовываться ПМЦ, например, семихинонные анион-радикалы, но только при наличии сопряженных фенольных и хиноидных групп. Такого рода реак-

ции протекают при комнатных температурах, характерны для гуминовых кислот и бурьих углей, практически не наблюдаются у каменных углей и антрацитов. Кроме того, щелочи могут стабилизировать радикальный центр, когда уже возникший

неспаренный электрон переносится с полиаренового фрагмента на карбонильную группу с образованием металл-кетила $R(Ar)C=O \rightarrow R(Ar)C^{\cdot}-O^{\cdot} \rightarrow R(Ar)C^{\cdot}-O^{\cdot}K^{+}$ [18].



Наиболее вероятно, что находящиеся в угольном каркасе молекулы КОН исполняют роль стерических препятствий рекомбинации радикалов, что вызывает появление локального максимума на зависимости $[e] \cdot t$. Обусловленный щелочью прирост числа парамагнитных структур в углях невелик, но сам факт прироста доказывает непосредственный контакт (на молекулярном уровне) гидроксида КОН с ПМЦ, что не может не влиять на реакционную способность угля в целом.

Выводы

1. Температурные зависимости разности скоростей $\Delta\omega_m$ выделения летучих продуктов, полученных вычитанием ДТГ-кривых соединений «уголь – КОН» из ДТГ-кривых исходного угля, позволяют количественно оценить вклад щелочного промотирования термодеструктивных реакций органического угольного вещества.

2. В интервале $t \leq 300$ °C вклад КОН в термодеструкцию максимален у углей низкой СМ, в которых велико содержание кислородных и алкильных

групп. С ростом СМ (в интервале $C^{daf} = 80-84$ %) величина $\Delta\omega_m$ резко (≤ 6 раз) убывает и стремится к нулю при $C^{daf} = 91$ %. При повышенных температурах (400-500 °C) щелочь промотирует термодеструкцию полиареновых фрагментов и S- и O-содержащих гетероциклов, что приводит к существенному (в 10-30 раз) увеличению разности скоростей $\Delta\omega_m$.

3. Щелочная термодеструкция угля сопровождается образованием ПМЦ – арильных и ароксильных радикалов. Из трех основных факторов (t , R_{KOH} , СМ угля) наибольшее влияние на концентрацию неспаренных электронов $[e]$ оказывает температура. Щелочь в угле ответственна за появление на зависимостях $[e] \cdot t$ локального максимума при 250 °C, проявление которого увеличивается с ростом соотношения R_{KOH} . Наименее значимый фактор – СМ: значения $[e]$ продуктов термоллиза соединений «уголь – КОН», полученных при одинаковых t и R_{KOH} , варьируются в относительно узких пределах и только в случае углей с $C^{daf} = 88-90$ % показывают повышенное содержание ПМЦ.

4. Совокупность термоиницируемых реакций гидроксида калия с органическим веществом угля повышает выход летучих продуктов, изменяет концентрацию угольных радикалов созданием стерических препятствий их рекомбинации, рашепляет С-О и С-С связи каркасообразующих органических цепей. Значительная реакционная способность углей низкой СМ обусловлена большим содержанием алифатических структур. Характер щелочной термодеструкции углей высокой СМ определяется взаимодействием КОН с угольными гетероциклами и полиаренами.

Библиографический список

1. Marsh H. Activated carbon / H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 542 p.
2. Byamba-Ochir N. Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation / N. Byamba-Ochir, W.G. Shim, M.S. Balathanigaimani, H. Moon // Applied Surface Scienc. – 2016. – V. 371. – P. 331-337, DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.082.

3. Pietrzak R. Nitrogen-enriched bituminous coal-based active carbons as materials for supercapacitors / R. Pietrzak, K. Jurewicz, P. Nowicki, K. Babel, H. Wachowska // *Fuel*. – 2010. – Vol. 89. – Is. 11. – P. 3457-3467, DOI:10.1016/j.fuel.2010.06.023.
4. Xing B.-L. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors / B.-L. Xing, H. Guo, L.-J. Chen [et al] // *Fuel Process. Technology*. – 2015. – Vol. 138. – P. 734-742, DOI:10.1016/j.fuproc.2015.07.017.
5. Zhao X.-Y. KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors / X.-Y. Zhao, S.-S. Huang, J.-P. Cao [et al] // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2014. – Vol. 105. – P. 116-121, DOI:10.1016/j.jaap.2013.10.010.
6. Zhang C. Effect of pore structure on the electrochemical performance of coal-based activated carbons in non-aqueous electrolyte / C. Zhang, R. Zhang, B. Xing [et al] // *New carbon materials*. – 2010. – V. 25. – Is. 2. – P. 129-133, DOI: 10.1016/S1872-5805(09)60020-2.
7. Кучеренко В.А. Формирование нанопористости бурого угля при щелочной активации с тепловым ударом / В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, Г.Ф. Раенко, А.Ф. Попов // *ВХиХТ*. – 2017. – № 4 (111). – С. 49-56.
8. Kucherenko V.A. Nanoporosity development in the thermal-shock KOH activation of brown coal / V.A. Kucherenko, T.G. Shendrik, Y.V. Tamarkina, R.D. Myzyk // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – Is. 15. – P. 4556-4558, DOI: 10.1016/j.carbon.2010.07.027.
9. Кучеренко В.А. Влияние гидроксида калия на структуру и развитие поверхности бурого угля при щелочной активации / В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, Г.Ф. Раенко // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2017. – Т. 8. – № 2. – С. 133-142.
10. Di Blasi C. Influences of potassium hydroxide on rate and thermicity of wood pyrolysis reactions / Di Blasi C., Branca C., Galgano A. // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – №. 6. – P. 6154-6162, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00536.
11. Кучеренко В.А. Образование и термолит соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов / В.А. Кучеренко, Г.И. Зубова // *Журн. общей химии*. – 1995. – Т. 65. – Вып. 8. – С. 1256-1264.
12. Кучеренко В.А. Реорганизация структуры каменных углей при импрегнировании гидроксидами калия / В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, И.Б. Фролова [и др.] // *Углехимический журнал*. – 2017. – № 1-2. – С. 10-17.
13. Кучеренко В.А. Реорганизация структуры антрацитов при импрегнировании гидроксидами щелочных металлов / В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, И.Б. Фролова // *ВХиХТ*. – 2017. – № 2 (111). – С. 79-85.
14. Kucherenko V.A. Thermolysis of brown coal in the presence of alkali metal hydroxides / V.A. Kucherenko, Yu.V. Tamarkina, G.F. Raenko, M.I. Chernyshova // *Solid Fuel Chemistry*. – 2017. – V. 51. – № 3. – P. 147-154, DOI: 10.3103/S0361521917030065.
15. Верти Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР / Дж. Верти, Дж. Болтон. – М.: Мир, 1975. – 550 с.
16. Лазаров Л. Структура и реакции углей / Л. Лазаров, Г. Ангелова. – София: Издательство Болгарской Академии наук, 1990. – 232 с.
17. Тамаркина Ю.В. Щелочная активация углей и углеродных материалов / Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // *Химия твердого топлива*. – 2014. – № 4. – С. 40-48.
18. Тодрес З.В. Ион-радикалы в органическом синтезе / З.В. Тодрес. – М.: Химия, 1986. – 240 с.

Рукопись поступила в редакцию 12.06.2018

THERMOLYSIS OF COALS IN THE PRESENCE OF POTASSIUM HYDROXIDE

© V.A. Kucherenko, Doctor of Chemical Sciences, Yu.V. Tamarkina, PhD in chemical sciences, I.B. Frolova, PhD in chemical sciences, V.A. Saberova (InPOCC)

The thermolysis ($t \leq 500$ °C) of different rank coals ($C^{daf} = 80-92$ %) impregnated with potassium hydroxide at KOH/coal ratios $R_{KOH} \leq 10$ mmol/g has been studied by thermogravimetry and EPR spectroscopy. A quantitative estimate of contributing alkaline promotion of thermodestruction



tion has been carried out using the difference in the weight loss rates $\Delta\omega_m$ obtained by subtracting the DTG curves of coal from the DTG curves of coal-KOH compounds.

The KOH contribution to thermodestruction at $t \leq 300$ °C was established to be maximum for low rank coals due to the high content of aliphatic groups and decreases to zero in coals with C^{daf} 91 %. At 400-500 °C, the alkali promotes the thermodestruction of polyarene fragments and S- and O-containing heterocycles, which leads to a significant (by a factor of 10-30) increase in the reactivity of high rank coals.

The temperature dependences of unpaired electrons concentration $[e]$ for thermolysis solids of "coal-KOH" compounds have been obtained. KOH in coal was established to be responsible for the local maximum $[e]$ at 250 °C; its manifestation increases with increasing R_{KOH} ratio. It was concluded that the thermoinitiated reactions of KOH and coal increased the yield of volatile products, changed coal radical concentration by creating steric hindrances to their recombination, and cleaved the C-O and C-C bonds of framework-forming organic chains.

Keywords: coal, alkaline impregnation, thermolysis.

ТЕРМОЛІЗ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ В ПРИСУТНОСТІ ГІДРОКСИДУ КАЛІЮ

© В.О. Кучеренко, д.х.н., Ю.В. Тамаркіна, к.х.н., І.Б. Фролова, к.х.н., В.О. Сабєрова (Ін-ФОВ)

Методами термогравіметрії та ЕПР-спектроскопії досліджено термоліз ($t \leq 500$ °C) кам'яного вугілля ($C^{daf} = 80-92$ %) різного ступеню метаморфізму (СМ), імпрегнованого гідроксидом калію при співвідношеннях КОН : вугілля $R_{KOH} \leq 10$ ммоль/г. Кількісна оцінка внеску лужного промотування термодеструкції виконано за допомогою різності швидкостей втрати ваги $\Delta\omega_m$, отриманих відніманням ДТГ-кривих вугілля з ДТГ-кривих сполук «вугілля-КОН».

Встановлено, що при $t \leq 300$ °C внесок КОН у термодеструкцію є максимальним для вугілля низького СМ за рахунок підвищеного вмісту аліфатичних груп і зменшується до нуля у вугілля з $C^{daf} = 91$ %. При 400-500 °C луг промотує термодеструкцію поліаренових фрагментів та S- і O-вмісних гетероциклів, що приводить до суттєвого (в 10-30 разів) збільшення реакційної здатності вугілля високого СМ.

Отримано температурні залежності концентрації неспарених електронів $[e]$ твердих продуктів термолізу сполук «вугілля-КОН». Встановлено, що КОН у вугіллі є відповідальною за появу локального максимуму $[e]$ при 250 °C, прояв якого збільшується з ростом співвідношення R_{KOH} . Зроблено висновок, що сукупність термоініційованих реакцій КОН і вугілля підвищує вихід летких продуктів, змінює концентрацію вугільних радикалів утворенням стеричних перешкод їх рекомбінації, розщеплює C-O і C-C зв'язки каркасоутворюючих органічних ланцюгів.

Ключові слова: вугілля, лужне імпрегнування, термоліз.