

## ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ ПРИ АКТИВАЦИИ ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ

© Ю.В. Тамаркина<sup>1</sup>, В.А. Заберова<sup>2</sup>; Р.Д. Мысык<sup>3</sup>, В.А. Кучеренко<sup>4</sup>

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, 02160, г. Киев, ул. Харьковское Шоссе, 50, Украина

<sup>1</sup> Тамаркина Юлия Владимировна, канд. хим. наук, с.н.с., ст. научн. сотр. отдела химии угля (ОХУ), e-mail: [Tamarkina@nas.gov.ua](mailto:Tamarkina@nas.gov.ua)

<sup>2</sup> Заберова Виктория Александровна, ведущий инженер ОХУ, e-mail: [TSaberova@nas.gov.ua](mailto:TSaberova@nas.gov.ua)

<sup>3</sup> Мысык Роман Дмитриевич, канд. хим. наук, с.н.с., ст. научн. сотр. отдела химии угля, e-mail: [Rmysyk@gmail.com](mailto:Rmysyk@gmail.com)

<sup>4</sup> Кучеренко Владимир Александрович, докт. хим. наук, с.н.с., заведующий ОХУ, e-mail: [V.O.Kucherenko@nas.gov.ua](mailto:V.O.Kucherenko@nas.gov.ua)

Щелочную обработку углей выполняли импрегнированием при одинаковом соотношении KOH/уголь (1 г/г). Активированные угли (АУ) получены в атмосфере аргона термoproграммируемым нагреванием (4 град./мин) до 800 °С, изотермической выдержкой 1 ч, охлаждением, отмывкой от щелочи и сушкой. Определены выходы (29,0-82,8 %) и величины удельной поверхности АУ (323-1547 м<sup>2</sup>/г). Получены дифрактограммы (дифрактометр Bruker D8) исходных углей и АУ. Они разделены деконволюцией на гауссианы, соответствующие γ-полосе и рефлексам (002) и (100).

Определены параметры надмолекулярного строения агрегатов внутрикаркасных полиареновых фрагментов – кристаллитов: межслоевое расстояние  $d_{002}$ , высота  $L_c$ , диаметр  $L_a$ , объем  $V_{sp}$ , число полиареновых слоев  $N=(L_c/d_{002})+1$  и интенсивность  $I_{002}$  рефлекса (002). Сопоставлением этих характеристик для углей и АУ оценены изменения надмолекулярной структуры при щелочной активации.

Установлено, что при превращении угля в АУ расстояние  $d_{002}$  в кристаллитах растет (на 5-13 %), а высота кристаллитов  $L_c$  уменьшается (на 6-32 %) вследствие того, что KOH затрудняет надмолекулярное структурирование. Для АУ зависимость  $d_{002}$  от  $C^{daf}$  показывает плато при  $C^{daf}=8-90\%$  ( $d_{002}=0,430\pm 0,006$  нм) и резкое снижение в области  $C^{daf}=90,0-95,6\%$ . Зависимость  $L_c$  от  $C^{daf}$  характеризуется снижением  $L_c$  в интервале  $C^{daf}=70-83\%$  и последующим ростом при переходе к антрацитам. В условиях щелочной активации (совместного действия тепла и KOH) формируются кристаллиты АУ, которые более пространственно разупорядочены по сравнению с кристаллитами углей. Степень разупорядочения при трансформации угля в АУ предложено оценивать параметром  $\Delta d_{002}$  – отношением разности межслоевых расстояний АУ и угля к величине  $d_{002}$  угля. Он экстремально зависит от СМ: снижается при переходе от бурого угля к каменным (с ростом  $C^{daf}$  от 70 до 80 %), возрастает до максимума у углей с  $C^{daf}=90\pm 1\%$  и далее снижается к антрацитам.

Средний диаметр  $L_a$  кристаллитов АУ существенно (в 1,5-2,4 раза) превышает величины  $L_a$  исходных углей и с ростом СМ меняется по кривой с минимумом для углей с  $C^{daf}=80-82\%$ , то есть KOH не препятствует росту полиареновых слоев вследствие термоинициируемых реакций конденсации.

Сделан вывод, что при образовании АУ формируются надмолекулярные структурные фрагменты, включающие «протяженные» полиареновые (графеновые) слои. Они агрегированы по 2-4 слоя в пространственно разупорядоченные кристаллиты и связаны макромолекулярными цепями в трехмерный пористый каркас.

Ключевые слова: уголь, щелочная активация, активированный уголь, надмолекулярная структура, кристаллиты, полиареновые фрагменты, конденсация, графеновые слои, межслоевые расстояния.

DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-4-4-11

\*\*\*\*\*

Цель работы – исследование влияния степени метаморфизма (СМ) угля на изменения их надмолекулярной структуры в ходе превращения в активированные угли при активации гидроксидом калия. Критерием СМ выбрано содержание углерода, варьируемое в интервале  $C^{daf}=70,4-95,6\%$ .

\* Автор для корреспонденции

Нагревание ископаемых углей с гидроксидом калия (щелочная активация) ведет к образованию летучих органических соединений и твердого продукта – активированного угля (АУ) вследствие деструкции и термоиницируемых реакций с КОН [1].

Если применять большие массовые соотношения КОН/уголь ( $R_{\text{KOH}}$ ), то образуется АУ с развитой пористой структурой и высокой удельной поверхностью ( $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ). Например, из бурого угля получается АУ с  $S=3036 \text{ м}^2/\text{г}$  при  $R_{\text{KOH}}=4 \text{ г/г}$  [2], из угля средней степени метаморфизма ( $S^{\text{дат}}=84,5 \%$ ) образуется АУ с  $S=2600 \text{ м}^2/\text{г}$  при  $R_{\text{KOH}}=4 \text{ г/г}$  [3], из антрацитов – материалы с  $S=2550\text{-}2900 \text{ м}^2/\text{г}$  при  $R_{\text{KOH}}=5\text{-}7 \text{ г/г}$  [4].

В тех же условиях активации подобные характеристики АУ также достигаются при использовании других видов исходных веществ: кокса ( $S=2875\text{-}3950 \text{ м}^2/\text{г}$  [5]), биомассы ( $S=1500\text{-}3560 \text{ м}^2/\text{г}$  [6]), полимеров ( $4547 \text{ м}^2/\text{г}$  [7]), графена ( $S=3100 \text{ м}^2/\text{г}$  [8]). То есть, фиксируются практически предельные значения удельной поверхности и пористости АУ, что также можно считать предельной степенью активированности исходного вещества при взаимодействии с КОН. В этих условиях различия в используемых исходных материалах нивелируются и практически невозможно количественно оценить влияние их структуры на свойства образующихся АУ.

Кроме того, активация при столь больших значениях  $R_{\text{KOH}}$  технологически сложна и экологически неприемлема из-за потенциально высокой токсической нагрузки на окружающую среду. По этим причинам наши исследования ориентированы на разработку процесса термощелочной конверсии ископаемых углей в высокопористые материалы при относительно небольших соотношениях КОН/уголь ( $R_{\text{KOH}} = 1 \text{ г/г}$ ).

#### Экспериментальная часть

В работе использованы образцы ископаемых углей разной степени метаморфизма (СМ): бурый уголь (БУ), длиннопламенный (Д), газовые (Г), жирный (Ж), коксовые (К), отощенный спекающийся (ОС), тощий (Т) и антрациты (А). Критерием СМ выбрано содержание углерода  $S^{\text{дат}}$ , значения которого охватывают широкий интервал  $S^{\text{дат}}=70,4\text{-}95,6 \%$ . Индексы угольных образцов и их подробная характеристика приведена в работе [9].

Получение АУ осуществляли в условиях термопрограммируемой щелочной активации, включающей следующие стадии: 1) импрегнирование сухого угля водным раствором КОН ( $R_{\text{KOH}}=1,0 \text{ г/г}$ ) с последующей сушкой ( $120 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\geq 2 \text{ ч}$ ), 2) программируемое (4 град/мин) нагревание образца ( $\sim 40 \text{ г}$ ) в атмосфере аргона до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдержка 1 ч, 3) охлаждение, отмывка от КОН, сушка [10]. Аналогичным образом получали твердые продукты термолитиза (ТПТ) без щелочи. Экспериментально определенная погрешность определения выходов АУ ( $Y_{\text{АУ}}$ ) и ТПТ ( $Y_{\text{ТПТ}}$ ) составляла  $\sim 1 \%$ .

Удельную площадь поверхности ( $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ) АУ определяли на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции – десорбции азота, зарегистрированных прибором

Micromeritics ASAP 2020. Перед измерениями образцы дегазировали 20 ч при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Значения  $S$  для образцов ТПТ определены односточным методом БЭТ [11].

Надмолекулярную структуру исходных углей и АУ из них изучали методом РФА [3, 12]: дифрактометр Bruker D8, излучение CuK $\alpha$  (30 кВ, 50 мА), шаг сканирования  $0,019 \text{ град}$  при времени накопления 20 с/шаг. Исходную дифрактограмму преобразовывали вычитанием фона, описываемого экспоненциальной зависимостью  $I=A+B \cdot \exp(-C\theta)$ , где  $I$  – интенсивность (отн. ед.),  $\theta$  – угол (град);  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – константы, определяемые по начальному и конечному участкам дифракционной кривой. Отражение от углеродного пространственного каркаса отделяли от рефлексов минеральных компонентов интерполяцией. [12]. Дифрактограмму разделяли деконволюцией на гауссианы (рис. 1), описывающие  $\gamma$ -полосу ( $2\theta=16\text{-}18^\circ$ ), основной рефлекс (002), который относят к межслоевому расстоянию  $d_{002}$  в кристаллитах, а также рефлекс (100). Гауссианы выбраны аппроксимирующими функциями, исходя из следующего. Структура кристаллитов является следствием одновременного воздействия множества независимых факторов (как минимум факторов диагенеза, метаморфизма, щелочной обработки, термохимических твердофазных процессов) [13, 14] и для описания распределения их размеров наиболее применимо уравнение Гаусса.

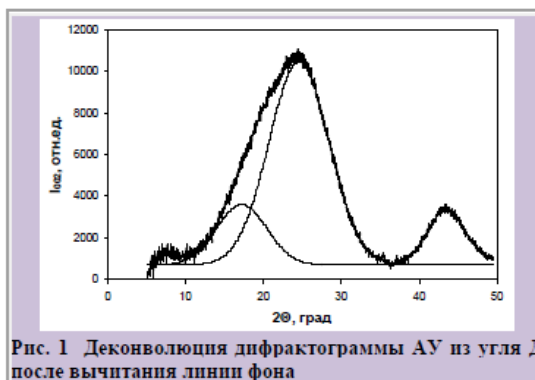


Рис. 1 Деконволюция дифрактограммы АУ из угля Д после вычитания линии фона

Из дифрактограмм определяли характеристики угольных кристаллитов – пакетов нескольких полиареновых (графеновых) слоев с примерно графитовой упаковкой. Вычисляли следующие параметры: межслоевое расстояние в кристаллитах  $d_{002}$ , высоту  $L_c$ , средний диаметр  $L_a$  и объем кристаллита  $V_{\text{кр}}$ , интенсивность  $I_{002}$  (отн. ед.) рефлекса (002), а также число полиареновых слоев  $N=(L_c/d_{002})+1$ . Величину  $d_{002}$  находили по формуле Брэгга  $d_{002}=\lambda/2\sin\theta_{002}$ , величину  $L_c$  определяли по формуле Шеррера  $L_c=0,9\lambda/\beta_{002}\cos\theta_{002}$  [12], величину  $L_a$  по формуле Уоррена  $L_a=1,84\lambda/\beta_{100}\cos\theta_{100}$  [15], где  $\theta_{002}$  и  $\theta_{100}$  – угловое положение рефлексов (002) и (100), соответственно;  $\beta_{002}$  и  $\beta_{100}$  – ширина (в радианах) на половине высоты рефлексов (002) и (100), соответственно. Экспе-

риментально определенными погрешностями составляют  $\pm 0,004$  нм ( $d_{002}$ ),  $\pm 0,006$  нм ( $L_c$ ),  $\pm 0,02$  нм ( $L_a$ ),  $\pm 0,05$  нм<sup>3</sup> ( $V_{\text{сп}}$ ),  $\pm 0,3$  ( $N_{\text{сп}}$ ). Структурные параметры исходного угля обозначены как X(Y), активированного угля – X(AU), где X =  $d_{002}$ ,  $L_c$ ,  $L_a$ ,  $V_{\text{сп}}$ ,  $N_{\text{сп}}$ ,  $I_{002}$ .

#### Результаты и обсуждение

Выход ТПТ, полученных нагреванием без КОН, увеличивается с ростом СМ угля (табл. 1, рис. 2) и описывается линейной корреляционной зависимостью  $Y_{\text{ТПТ}} = 2,04 \cdot C^{\text{daf}} - 101,3$  ( $R^2 = 0,987$ ). Выход АУ меньше для всех угольных образцов, но также линейно возрастает при переходе от бурого угля к антрацитам и описывается уравнением  $Y_{\text{АУ}} = 2,00 \cdot C^{\text{daf}} - 112,3$  ( $R^2 = 0,973$ ). Разность выходов  $\Delta Y = Y_{\text{ТПТ}} - Y_{\text{АУ}}$  варьируется в относительно узких пределах  $\Delta Y = 11,2-19,8$  % (средняя – 14,4 %) и обусловлена дополнительным образованием летучих органических продуктов вследствие термонизируемых реакций КОН со структурными фрагментами угольного каркаса [16].

В случае термолитиза бурого угля ( $C^{\text{daf}} = 70,4$  %), выход ТПТ в 1,5 раза превышает выход АУ и такое превышение для других углей с увеличением СМ проявляет тенденцию снижаться (до 1,15 у антрацита с  $C^{\text{daf}} = 95,6$  %).

Величина удельной поверхности ТПТ снижается в ряду метаморфизма исходных углей с 132 м<sup>2</sup>/г (БУ) до 4 м<sup>2</sup>/г у антрацитового ТПТ (табл. 1). Зависимость  $S_{\text{ТПТ}}$  от  $C^{\text{daf}}$  удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью  $1,6 \cdot 10^6 \exp(-0,13 \cdot C^{\text{daf}})$  при  $R^2 = 0,970$ . Следует подчеркнуть, что удельная поверхность заметно развивается только у буроугольных ТПТ. Это может быть следствием «самоактивации» (self-activation [17]) угля, когда

роль порообразующего агента выполняют газообразные продукты термолитиза, а именно H<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub>. Кроме того, при водной и солянокислотной обработке ТПТ на заключительной стадии вымываются микрокластеры минеральных компонентов, распределенные в пространственном каркасе угля, а на их месте формируются микропоры.

Удельная поверхность остальных образцов ТПТ значительно меньше (в 4–33 раза) и варьируется в диапазоне 4–32 м<sup>2</sup>/г, что характерно для мелкодисперсных порошков. Удельная поверхность АУ развита значительно лучше (табл. 1) и для всех образцов (кроме антрацитового АУ) превышает 1000 м<sup>2</sup>/г. С ростом СМ исходного угля величина S возрастает в ряду от бурого угля к каменным, а затем снижается к антрациту. Для АУ, полученных из углей в диапазоне  $C^{\text{daf}} = 80,0-86,4$  %, характерны наибольшие значения  $S = 1345-1547$  м<sup>2</sup>/г, которые можно считать одинаковыми в пределах ошибок измерений.

Надмолекулярное строение АУ (табл. 2) существенно отличается от исходных углей, что видно из сопоставления соответствующих структурных характеристик.

Межслоевое расстояние  $d_{002}$  в кристаллитах углей (рис. 3, линия 1) снижается с увеличением содержания углерода: от  $d_{002} = 0,453$  нм у бурого угля до  $d_{002} = 0,388$  нм у антрацита А<sub>5</sub>. То есть, с ростом СМ проявляется известная закономерность приближения кристаллитов угля к графитовой структуре ( $d_{002} = 0,335$  нм) [11]. Для всех образцов АУ величина  $d_{002}$  существенно выше (рис. 3, линия 2) и зависимость  $d_{002} - C^{\text{daf}}$  имеет несколько иной вид. В области  $C^{\text{daf}} = 80-90$  % проявляется плато и межслоевое расстояние варьируется в узких пределах ( $d_{002} = 0,430 \pm 0,006$  нм).

Таблица 1

Выходы ТПТ и АУ и их удельная поверхность из углей разной степени метаморфизма

| Марка угля      | $C^{\text{daf}}, \%$ | ТПТ                  |                                       | АУ                  |                                      |
|-----------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|
|                 |                      | $Y_{\text{ТПТ}}, \%$ | $S_{\text{ТПТ}}, \text{м}^2/\text{г}$ | $Y_{\text{АУ}}, \%$ | $S_{\text{АУ}}, \text{м}^2/\text{г}$ |
| БУ              | 70,4                 | 44,2                 | 132                                   | 29,5                | 1142                                 |
| Д               | 80,0                 | 62,4                 | 28                                    | 49,8                | 1547                                 |
| Г <sub>1</sub>  | 81,0                 | 63,3                 | 32                                    | 49,5                | 1488                                 |
| Г <sub>2</sub>  | 83,5                 | 69,1                 | 15                                    | 54,6                | 1345                                 |
| Ж               | 85,0                 | 69,7                 | 16                                    | 55,1                | 1486                                 |
| К <sub>1</sub>  | 86,4                 | 73,5                 | 12                                    | 60,2                | 1354                                 |
| К <sub>2</sub>  | 88,6                 | 79,9                 | 14                                    | 60,8                | 1142                                 |
| ОС <sub>1</sub> | 89,4                 | 80,9                 | 10                                    | 65,5                | 1195                                 |
| ОС <sub>2</sub> | 90,0                 | 80,4                 | н/д                                   | 67,9                | н/д                                  |
| ОС <sub>3</sub> | 90,8                 | 82,8                 | 9                                     | 70,3                | 1009                                 |
| Т               | 91,2                 | 85,6                 | 6                                     | 74,4                | 1083                                 |
| А <sub>1</sub>  | 94,6                 | 93,0                 | н/д                                   | 75,2                | н/д                                  |
| А <sub>4</sub>  | 95,2                 | 91,7                 | н/д                                   | 77,0                | н/д                                  |
| А <sub>5</sub>  | 95,6                 | 95,6                 | 4                                     | 82,8                | 323                                  |

Примечание: н/д – нет данных

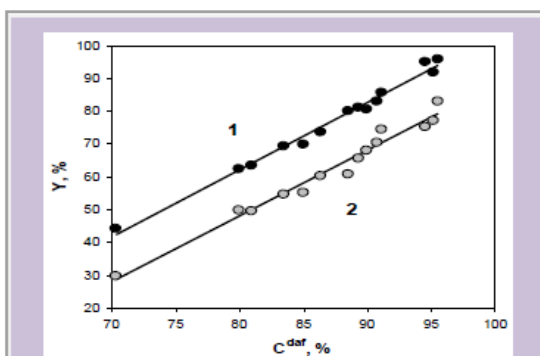


Рис. 2 Зависимости выходов ТПП (1) и АУ (2) от содержания углерода в исходном угле

В интервале  $C^{daf}=90,0-95,6\%$  наблюдается резкое снижение величины  $d_{002}$  образцов АУ, тогда как у исходных углей этот параметр почти не меняется. Видим, что в условиях щелочной активации (как совместного действия тепла и KOH) формируются кристаллиты АУ, которые более пространственно разупорядочены по сравнению с кристаллитами исходных углей. Следует подчеркнуть, что при нагревании угля без химических реагентов кристаллиты обычно упорядочиваются, а поскольку мы имеем об-

ратный эффект, то его можно отнести за счет реакций со щелочью.

Степень пространственного разупорядочения при трансформации угля в АУ можно оценить параметром  $\Delta d_{002} = [d_{002}(AU) - d_{002}(Y)] / d_{002}(AU)$ , представляющим собой отношение разности межслоевых расстояний АУ и угля к величине  $d_{002}$  исходного угля. Этот параметр зависит от СМ сложным образом (рис. 3, линия 3). При переходе от бурого угля к каменным наблюдается снижение величины  $\Delta d_{002}$ . Для исходных углей с  $C^{daf}=80-90\%$  указанный параметр возрастает, а затем (с увеличением  $C^{daf}$ ) снижается к антрацитам. Видно, что максимальный эффект разупорядочения кристаллитов щелочь оказывает на АУ из отощенно спекающихся углей. В углехимии известны экстремальные зависимости различных свойств угля от его СМ, которые обусловлены структурной реорганизацией угольного каркаса в ходе углефикации.

Установлено [11], что агрегированные в надмолекулярные образования кристаллиты проходят через следующие последовательные состояния:

- а) кристаллиты, пространственно не упорядоченные и фиксируемые ковалентными связями в сетчатый полимер (угли низкой СМ);
- б) глобулы с наиболее совершенной глобулярной структурой у углей с  $C^{daf}=89-91\%$ ;
- в) фибриллы с максимальной степенью фибриллярной организации у антрацитов ( $C^{daf}=96\%$ ).

Можно предполагать, что именно такие структурные

Таблица 2

Параметры надмолекулярной структуры активированных углей, полученных термопрограммируемой щелочной активацией (4 град/мин,  $R_{KOH}=1,0$  г/г, 800 °С)

| Марка угля      | Структурные параметры АУ |            |            |                            |      |                      |
|-----------------|--------------------------|------------|------------|----------------------------|------|----------------------|
|                 | $d_{002}$ , нм           | $L_c$ , нм | $L_a$ , нм | $V_{sp}$ , нм <sup>3</sup> | N    | $I_{002}$ , отн. ед. |
| БУ              | 0,453                    | 0,753      | 3,47       | 7,12                       | 2,66 | 13800                |
| Д               | 0,430                    | 0,701      | 2,54       | 3,55                       | 2,63 | 6600                 |
| Г <sub>1</sub>  | 0,435                    | 0,672      | 2,72       | 3,89                       | 2,54 | 9800                 |
| Г <sub>2</sub>  | 0,428                    | 0,709      | 2,92       | 4,75                       | 2,66 | 11500                |
| Ж               | 0,431                    | 0,758      | 2,81       | 4,70                       | 2,76 | 10100                |
| К <sub>1</sub>  | 0,436                    | 0,751      | 3,19       | 6,00                       | 2,72 | 11600                |
| К <sub>2</sub>  | 0,434                    | 0,777      | 3,18       | 6,17                       | 2,79 | 12400                |
| ОС <sub>1</sub> | 0,425                    | 0,783      | 3,28       | 6,61                       | 2,84 | 15400                |
| ОС <sub>2</sub> | 0,424                    | 0,801      | 3,43       | 7,40                       | 2,89 | 11700                |
| ОС <sub>3</sub> | 0,416                    | 0,850      | 3,18       | 6,75                       | 3,04 | 13000                |
| Т               | 0,415                    | 0,792      | 3,36       | 7,02                       | 2,91 | 10900                |
| А <sub>1</sub>  | 0,406                    | 0,980      | 4,01       | 12,37                      | 3,41 | 15400                |
| А <sub>4</sub>  | 0,392                    | 1,137      | 4,68       | 19,55                      | 3,90 | 18200                |
| А <sub>5</sub>  | 0,388                    | 1,129      | 4,60       | 18,75                      | 3,91 | 20200                |

изменения ответственны за обнаруженную экстремальную зависимость степени разупорядочения  $\Delta d_{002}$  от степени метаморфизма угля.

Высота  $L_c$  кристаллитов исходных углей монотонно увеличивается с ростом СМ (рис. 4, линия 1). Характер зависимости  $L_c$  от  $C^{daf}$  иной: наблюдается снижение  $L_c$



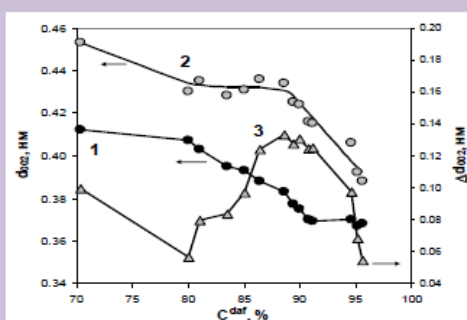


Рис. 3 Межслоевое расстояние в кристаллитах: 1 – исходный уголь, 2 – АУ, 3 – параметр  $\Delta d_{002}$

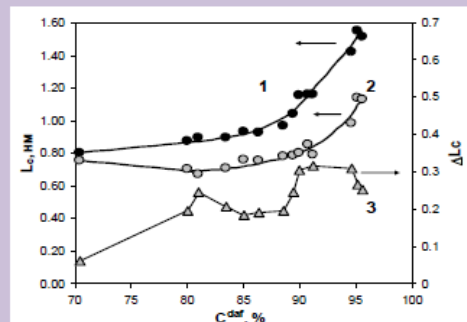


Рис. 4 Высота кристаллитов: 1 – исходный уголь, 2 – АУ, 3 – параметр  $\Delta L_c$

в интервале  $C^{daf} = 70-83\%$  с последующим ростом при переходе к антрацитам (рис. 4, линия 2). По изменению высоты  $L_c$  также можно количественно оценить степень структурного разупорядочения с помощью параметра  $\Delta L_c = [\Delta L_c(Y) - L_c(AU)] / L_c(Y)$ . С ростом СМ он изменяется сложным образом (рис. 4, линия 3): величина  $\Delta L_c$  возрастает при переходе от бурого к каменным углям, мало меняется для углей с  $C^{daf} = 80-88\%$ , возрастает до максимума при  $C^{daf} = 90-95\%$  и далее снижается к антрацитам. Величины  $L_c$  для всех АУ меньше (хотя межслоевое расстояние выше), что свидетельствует о снижении среднего числа полиареновых слоев в кристаллитах.

Средняя толщина полиаренового слоя  $L_a$  в кристаллитах исходных углей почти линейно увеличивается от 1,46 нм у бурого угля до 1,92 у антрацита с ростом значений  $C^{daf}$  (рис. 5, линия 1). Величина  $L_a$  для кристаллитов АУ существенно выше во всем диапазоне СМ (рис. 5, линия 2) и с ростом  $C^{daf}$  меняется по кривой с минимумом для ископаемых углей с  $C^{daf} = 80-82\%$ .

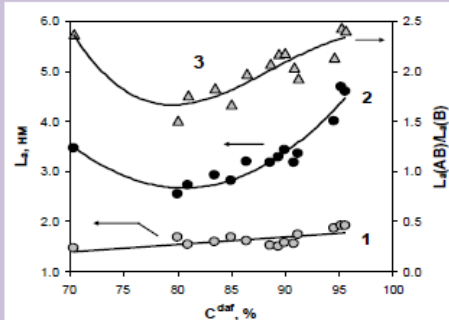


Рис. 5 Диаметр кристаллитов исходных и активированных углей: 1 – исходные угли, 2 – АУ, 3 – соотношение  $L_a(AU)/L_a(Y)$

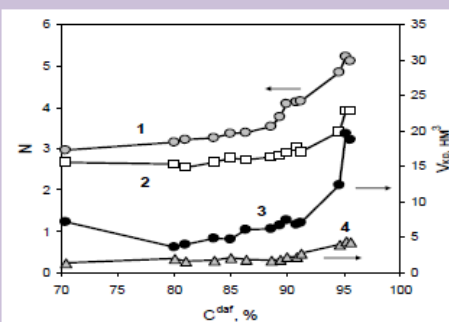


Рис. 6 Объем и число графеновых слоев кристаллитов исходных и активированных углей: 1 –  $N(Y)$ , 2 –  $N(AU)$ , 3 –  $V_{кр}(AU)$ , 4 –  $V_{кр}(Y)$

Увеличение значений  $L_a$  при трансформации углей в АУ определяется соотношением  $L_a(AU)/L_a(Y)$  и передается зависимостью 3 на рис. 5. Максимальные значения этого отношения характерны для бурого угля (2,38) и антрацитов (2,41-2,44) с  $C^{daf} \geq 95\%$ , минимальные – для каменных углей с  $C^{daf} = 80-85\%$ , которые при щелочной активации образуют АУ с максимальной удельной поверхностью (табл. 1). Видим, что КОН не препятствует росту линейных размеров полиареновых слоев вследствие терминируемых реакций конденсации.

Зависимость  $V_{кр}$  от  $C^{daf}$  качественно повторяет зависимость  $L_a$  от  $C^{daf}$  (рис. 5, линия 2), так что определяющим фактором увеличения объема кристаллитов АУ являются реакции конденсации.

Среднее число  $N$  полиареновых слоев в кристаллитах АУ варьируется в пределах  $N=2-4$  и меньше, чем у исходных углей (рис. 6), что и следовало ожидать, исходя из характера изменений параметров  $d_{002}$  и  $L_c$  (рис. 3, 4).

**Выводы**

1. В условиях термопрограммируемой (4 град/мин до 800 °С) активации бурого и каменных углей с КОН (1 г/г угля) образуются активированные угли (АУ) с удельной поверхностью  $S=1009-1547 \text{ м}^2/\text{г}$ . Антрацит образует менее пористый материал с  $S=323 \text{ м}^2/\text{г}$ .

2. При превращении угля в АУ межслоевое расстояние в кристаллитах растет (на 5-13 %), а высота кристаллитов уменьшается (на 6-32%) вследствие того, что КОН затрудняет надмолекулярное структурирование. Эффект экстремально зависит от СМ и максимален у углей с  $C^{\text{daf}}=90\pm 1\%$ .

3. Средний диаметр  $L_2$  кристаллитов АУ существенно (в 1,5-2,4 раза) превышает величины  $L_2$  исходных углей и с ростом СМ меняется по кривой с минимумом для углей с  $C^{\text{daf}}=80-82\%$ . Гидроксид КОН не препятствует росту полиареновых слоев вследствие термонинцируемых реакций конденсации.

4. При образовании АУ формируются надмолекулярные структурные фрагменты, включающие «протяженные» полиареновые (графеновые) слои. Они агрегированы по 2-4 слоя в пространственно разупорядоченные кристаллиты и связаны макромолекулярными цепями в трехмерный пористый каркас.

**Бібліографічний список**

1. *Novel Carbon Adsorbents* / Ed. J.M.D.Tascon. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – 686 p.
2. Xing B.L. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors / B.L. Xing, H. Guo, L.J. Chen, Z.F. Chen, C.X. Zhang, G.X. Huang, W. Xie, J.L. Yu // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – Vol. 138. – P. 734-742. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.017>
3. Yoshizawa N. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank / N. Yoshizawa, K. Maruyama, Y. Yamada, E. Ishikawa, M. Kobayashi, Y. Toda, M. Shirai-shi // *Fuel*. – 2002. – Vol. 81. – Is. 13. – P. 1717-1722. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00101-1)
4. Mikova N.M. Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites / N.M. Mikova, N.V. Chesnokov, B.N. Kuznetsov // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2009. – Vol. 2. – Is. 1. – P. 3-10. DOI: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/1303>
5. Mochizuki T. Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation / T. Mochizuki, M. Kubota, H. Matsuda, L.F. D'Elia Camacho // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 144. – P. 164-169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.012>
6. Wei L. Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors / L. Wei, G. Yushin // *Nano Energy*. – 2012. – Vol. 1. – Is. 4. – P. 552-565. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.008>

7. Tiwari D. Development of chemically activated N-enriched carbon adsorbents from urea-formaldehyde resin for CO<sub>2</sub> adsorption: Kinetics, isotherm, and thermodynamics / D. Tiwari, H. Bhunia, P.K. Bajpai // *Journal of Environmental Management*. – 2018. – Vol. 218. – P. 579-592. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.088>

8. Zhu Y. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene / Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychoz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S. Ruoff // *Science*. – 2011. – Vol. 332. – Is. 6037. – P. 1537-1541. DOI: [10.1126/science.1200770](https://doi.org/10.1126/science.1200770)

9. Кучеренко В.А. Реорганизация структуры каменных углей при импрегнировании гидроксидом калия / В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, И.Б. Фролова, М.И. Чернышова; В.А. Саборова // *УглеХимический журнал*. – 2017. – № 1-2. – С. 10-17.

10. 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. DOI: [10.15407/hfpr08.02.133](https://doi.org/10.15407/hfpr08.02.133)

11. Саранчук В.И., Русчев Д., Семенов В.К., Галушко Л.Я., Маркова К., Пащенко Л.В., Темерова Г.П. Окисление и самовозгорание твердого топлива. – К.: Наукова думка, 1994. – 263 с.

12. Li M. Aggregate structure evolution of low-rank coals during pyrolysis by in-situ X-ray diffraction / M. Li, F. Zeng, H. Chang, B. Xu, W. Wang // *International Journal of Coal Geology*. – 2013. – Vol. 116-117. – P. 262-269. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.07.008>

13. Marsh H. *Activated carbon* / H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 542 p.

14. Саранчук В.И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев. – К.: Наукова думка, 1988. – 190 с.

15. Warren B.E. X-Ray diffraction in random layer lattices / B.E. Warren // *Phys. Rev.* – 1941. – Vol. 59. – Is. 9. – P. 693-698. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.59.693>

16. Тамаркина Ю.В. Щелочная активация углей и углеродных материалов / Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрюк // *Химия твердого топлива*. – 2014. – № 3. – С. 40-48. DOI: <https://doi.org/10.3103/S0361521914040119>

17. Bommier C. Self-activation of cellulose: a new preparation methodology for activated carbon electrodes in electrochemical capacitors / C. Bommier, R. Xu, W. Wang, X. Wang, D. Wen, J. Lu, X. Ji // *Nano Energy*. – 2015. – Vol. 13. – P. 709-717. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.03.022>

Рукопись поступила в редакцию 03.04.2019



## CHANGE OF COALS SUPRAMOLECULAR STRUCTURE DURING ACTIVATION BY POTASSIUM HYDROXIDE

© Ju.V. Tamarkina, PhD in chemical sciences, V.O. Sabierova, R.D. Mysyk, PhD in chemical sciences, V.A. Kucherenko, Doctor of Chemical Sciences (L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry)

*The aim of the work is to study the effect of coal rank (CR) on changes in coal supramolecular structure during transformation into activated carbons (ACs) under potassium hydroxide activation. The main criterion selected is the carbon content being varied in the interval  $C^{act}=70,4-95,6\%$ .*

*Alkaline treatment of coal was performed by impregnation with the same ratio of KOH/coal (1 g/g). ACs were prepared in argon atmosphere by thermoprogrammed heating (4 deg/min) to 800 °C, isothermal exposure for 1 h, cooling, washing from alkali and drying. The yields (29,5-82,8 %) and the specific surface area of ACs (323-1547 m<sup>2</sup>/g) were determined. Diffractograms (Bruker D8 diffractometer) of initial coal and ACs were obtained. They were deconvoluted into Gaussians corresponding to the  $\gamma$ -band and (002) and (100) reflexes.*

*The following parameters of the supramolecular structure of aggregates of intraframework polyarene fragments (crystallites) were determined: the interlayer distance  $d_{002}$ , height  $L_c$ , diameter  $L_a$ , volume  $V_a$ , number of polyarene layers  $N=(L_c/d_{002})+1$  and intensity  $I_{002}$  of the (002) reflection. By comparing these characteristics for coal and ACs, changes in the supramolecular structure during alkaline activation are estimated.*

*It has been established that during the conversion of coals to ACs, the distance  $d_{002}$  in crystallites increases (by 5-13), and the height of crystallites  $L_c$  decreases (by 6-32) due to the fact that KOH makes the supramolecular structuring complex. For ACs, the  $d_{002}$  dependence on  $C^{act}$  shows a plateau with  $C^{act}$  80-90 % ( $d_{002}=0,430\pm 0,006$  nm) and a sharp decrease in the region of  $C^{act}=90,0-95,6\%$ .*

*The dependence of  $L_c$  on  $C^{act}$  is characterized by the  $L_c$  decrease in the range of  $C^{act}=70-83\%$  and a subsequent increase in the transition to anthracite. Under conditions of alkaline activation (combined action of heat and KOH), ACs crystallites are more spatially disordered in comparison with coals crystallites. When transforming coals into ACs, the disordering degree was proposed to estimate by the parameter  $\Delta d_{002}$  – the ratio of the difference between the interlayer distances of the AC and coal to the  $d_{002}$  value of coal. It is extremely dependent on CR: it decreases on going from lignite to bituminous coal (with  $C^{act}$  growth from 70 to 80 %), increases to a maximum for coal with  $C^{act}=90\pm 1\%$  and then decreases to anthracite. The average diameter  $L_a$  of ACs crystallites significantly (15-2,4 times) exceeds the  $L_a$  values of coals. The  $L_a$  values of ACs changes along a curve with a minimum for coals with  $C^{act}=80-82\%$ .*

*Hydroxide KOH does not prevent the growth of polyarene layers due to thermally initiated condensation reactions. It was concluded that during the ACs formation, supramolecular structural fragments are formed and include "extended" polyarene (graphene) layers. They are aggregated in 2-4 layers into spatially disordered crystallites and are connected by macromolecular chains into a three-dimensional porous framework.*

Keywords: coal, alkaline activation, activated carbon, supramolecular structure, crystallites, polyarene fragments, condensation, graphene layers, interlayer distances.

## ЗМІНА НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ ВИКОПНОГО ВУГЛЛЯ ПРИ АКТИВАЦІЇ ГІДРОКСИДОМ КАЛІЮ

© Ю.В. Тамаркіна, к.х.н., В.О. Сабєрова, Р.Д. Мисик, к.х.н., В.О. Кучеренко, д.х.н. (ІнФОВ НАНУ)

*Мета роботи – дослідження впливу ступеню метаморфізму (СМ) вугілля на зміни його надмолекулярної структури протягом перетворення на активоване вугілля (АВ) при активації гідроксидом калію. Критерієм СМ обрано вміст вуглецю, який варіюється в інтервалі  $C^{act}=70,4-95,6\%$ .*

*Лужну обробку вугілля виконували імпрегуванням при однаковому співвідношенні KOH/вугілля (1 г/г). АВ отримано в атмосфері аргону термопрограмованим нагріванням (4 град/хв) до 800 °C, ізотермічною витримкою 1 год, охолодженням, відмиванням від лугу та сушкою. Визначено виходи (29,5-82,8 %) і величини питомої поверхні АВ (323-1547 м<sup>2</sup>/г). Отримано дифрактограми (дифрактометр Bruker D8) вихідного вугілля та АВ. Вони розділені деконволюцією на гаусіани, котрі відповідають  $\gamma$ -смугі та рефлексам (002) і (100). Визначено параметри надмолекулярної будови агрегатів внутрішньокаркасних поліаренових фрагментів – кристалітів: міжшарову відстань  $d_{002}$ , висоту  $L_c$ , діаметр  $L_a$ , об'єм  $V_a$ , число поліаренових шарів  $N=(L_c/d_{002})+1$  та інтенсивність  $I_{002}$  рефлекса (002). Співставленням цих характеристик для вугілля та АВ оцінено зміни надмолекулярної структури при лужній активації.*

*Встановлено, що при перетворенні вугілля на АВ відстань  $d_{002}$  в кристалітах зростає (на 5-13 %), а висота кристалітів  $L_c$  зменшується (на 6-32 %) внаслідок того, що KOH утруднює надмолекулярне структурування. Для АВ залежність  $d_{002}$  від  $C^{act}$  показує плато при  $C^{act}=80-90\%$  ( $d_{002}=0,430\pm 0,006$  нм) і різке зниження в області  $C^{act}=90,0-95,6\%$ . Залежність  $L_c$  от  $C^{act}$  характеризується зниженням  $L_c$  в інтервалі  $C^{act}=70-83\%$  та наступним зростанням при переході до антрацитів. В умовах лужної активації (сумісної дії тепла та KOH) формуються кристаліти АВ, які є*

більш просторово розпорядкованими порівняно з кристалітами вугілля. Ступінь розпорядкування при трансформації вугілля в АВ запропоновано оцінювати параметром  $\Delta d_{002}$  – відношенням різності міжшарових відстаней АВ і вугілля до величини  $d_{002}$  вугілля. Він екстремально залежить від СМ: знижується при переході від бурого вугілля до кам'яного (з ростом  $C^{d_{002}}$  від 70 до 80 %), збільшується до максимуму у вугілля з  $C^{d_{002}} = 90 \pm 1$  % і далі знижується до антрацитів.

Середній діаметр  $L_n$  кристалітів АВ суттєво (у 1,5–2,4 рази) перевищує величини  $L_n$  вихідного вугілля та з ростом СМ змінюється за кривою з мінімумом для вугілля з  $C^{d_{002}} = 80$ –82 %, тобто КОП не перешикоджає росту поліаренових шарів внаслідок термініційованих реакцій конденсації. Зроблено висновок, що при утворенні АВ формуються надмолекулярні структурні фрагменти, які включають «видовжені» поліаренові (графенові) шари. Вони агреговані по 2–4 шари в просторово розпорядковані кристаліти і зв'язані макромолекулярними ланцюгами у тривимірній поруватій каркас.

Ключові слова: вугілля, лужна активація, активоване вугілля, надмолекулярна структура, кристаліти, поліаренові фрагменти, конденсація, графенові шари, міжшарові відстані.

Спеціальність: 161. УДК 662.741.3

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО КОКСА ИЗ ШИХТ С ПОВЫШЕННЫМ УЧАСТИЕМ ГАЗОВЫХ УГЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ЧАСТИЧНОГО БРИКЕТИРОВАНИЯ ШИХТЫ.

Сообщение 1. Изучение возможности использования в качестве связующих для брикетирования углеводородных продуктов коксохимического производства

© А.Л. Борсенко<sup>1</sup>, И.Д. Дроздник<sup>2</sup>, Н.А. Десна<sup>3</sup>, Ю.С. Кафтан<sup>4</sup>, Я.С. Балаева<sup>5</sup>

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

<sup>1</sup>Борсенко Александр Львович, канд. техн. наук, с.н.с., зам. директора по научной работе и управлению системой качества исследований, e-mail: [zd@ukhim.org.ua](mailto:zd@ukhim.org.ua)

<sup>2</sup>Дроздник Игорь Давидович, канд. техн. наук, с.н.с., зав. угольным отделом (УО), e-mail: [yo@ukhim.org.ua](mailto:yo@ukhim.org.ua)

<sup>3</sup>Десна Наталья Анатольевна, канд. техн. наук, зам. зав. УО, e-mail: [desnana@ukr.net](mailto:desnana@ukr.net)

<sup>4</sup>Кафтан Юрий Степанович, канд. техн. наук, с.н.с., ведущий научн. сотр. УО, e-mail: [yo@ukhim.org.ua](mailto:yo@ukhim.org.ua)

<sup>5</sup>Балаева Яна Сергеевна, канд. техн. наук, научн. сотр. УО, e-mail: [ys.balaeva@gmail.com](mailto:ys.balaeva@gmail.com)

Получение брикетов проводили на базе производственной угольной шихты, в которой последовательно заменяли 5 и 10 % углей марок К и ОС на такое же количество газовых углей. Таким образом, содержание газовых углей в обоих вариантах опытных шихт составило 30 и 35 % соответственно.

В качестве связующих для брикетирования были использованы отсеви каменноугольного пека, каменноугольная смола, смолы и масла установки биохимической очистки, кислая смолка цеха улавливания, а также их смеси в различном соотношении. Наряду с оценкой технологических и химических свойств была дана оценка состояния и физических свойств углеводородных продуктов, использованных в качестве добавок. Даны рекомендации по предварительной подготовке добавок перед подачей в шихту для брикетирования.

Были разработаны следующие варианты добавок к брикетируемой части шихты и определено количество таких добавок: отсеви пека, фусы (80 %) + смола каменноугольная (20 %), кислая смолка (50 %) + смола каменноугольная (50 %) и кислая смолка (20 %) + смолы и масла установки биохимической очистки (80 %), фусы (30 %) + кислая смолка (20 %) + смола каменноугольная (50 %). Отсев пека подавался в шихту в количестве 3%, а все остальные добавки в количестве 5 %. Брикетированию подвергали 20 % опытных шихт. Давление прессования в лабораторном прессе равнялось 20 МПа. Плотность брикетов составляла 1019 кг/м<sup>3</sup>. Наиболее прочные брикеты были получены при использовании в качестве связующего смеси фусов и каменноугольной смолы. Количество целых брикетов после двукратного сбрасывания с высоты 1,5 м составило 89,6 %. Показано, что использованные углеводородные добавки в отдельных случаях изменяют технологические свойства частично брикетированных шихт, но не настолько, чтобы изменить свойства, получаемого из них кокса. Показано, что получение достаточно прочных брикетов возможно в принятых условиях брикетирования ( $P = 20$  МПа) при использовании в качестве связующего смеси кислой смолки и фусов с каменноугольной смолой. Смолы и масла биохимической установки менее эффективны как связующее по

\* Автор для корреспонденции



UKHIM