

отделяется в легких фракциях перегонки (бензиновой и лигроиновой). Среднее содержание воды в смоле составило 43,7%, из которых более 90% легко отделяются на делительной воронке. Относительная плотность обезвоженных образцов смолы находится в пределах 0,975-0,996.

Фракционирования обезвоженной смолы проводилось по топливной схеме. В среднем бензиновая фракция составляла (в мас. %) – 3,2, керосиновая – 4,28, лигроиновая – 9,41, дизельная – 43,95 и мазутная – 39,16. Для двух фракций смолы – керосиновых и дизельной, проведено ИК-спектроскопическое исследование с целью установления группового состава. Показано, что с ростом температуры катения происходит декарбонизация компонентов смолы, и продукт фракционирования приобретает алифатическо-ароматический характера с примесью небольшого количества кислородосодержащих соединений, которые представлены фенолами, простыми эфирами и спиртами.

Составлен материальный баланс получения смолы, полукокса и горючего газа на 1 тонну сапропелитового угля.

Ключевые слова: сапропелитовые угли, полукоксование, первичная смола, горючий газ, фракционирование

Специальность: 161. УДК 552.573:66.094.7:66.094.3

ЩЕЛОЧНОЕ ПРОМОТИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ АНТРАЦИТА КИСЛОРОДОМ

© В.А. Кучеренко¹, Ю.В. Тамаркина², И.Б. Фролова³

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

¹ Кучеренко Владимир Александрович, докт. хим. наук, с.н.с., заведующий отделом химии угля, e-mail: V.O.Kucherenko@nas.gov.ua

² Тамаркина Юлия Владимировна, канд. хим. наук, с.н.с., ст. научн. сотр. отдела химии угля, e-mail: Tamarikina@nas.gov.ua

³ Фролова Ирина Борисовна, канд. хим. наук, научн. сотр. отдела химии угля, e-mail: I.B.Frolova@nas.gov.ua

Изучено взаимодействие O_2 (200 °С, время ≤ 5 ч) с антрацитами А ($C^{daf}=94\%$ и $95,6\%$), импрегнированными (1 ммоль/г) гидроксидами щелочных металлов МОН. Установлено, что МОН промотирует окисление: начальная скорость линейно растет (в 2,3-2,5 раза) с увеличением диаметра катиона d_M . Выполнено сравнение активности разных щелочей при одинаковом времени 5 ч. Определено, что в ряду от исходного антрацита к образцу «А-СsОН» увеличивается общее количество прореагировавшего O_2 (в $2,5 \pm 0,1$ раз) и выход CO_2 (в $3,7 \pm 0,2$ раза); выход СО не меняется. Количество кислорода в функциональных группах $t(KФГ)$ линейно возрастает (в 1,7-3,0 раза) с поляризованностью катиона. Установлено, что содержание карбоксильных [-COOH] и фенольных [-ОН] групп в продуктах окисления образцов «А-МОН» зависит от типа МОН и антрацита и возрастает в 2,1-9,0 раза и 4,3-12,2 раза, соответственно. С увеличением поляризованности величина [-ОН] растет экспоненциально на фоне линейного роста $t(KФГ)$, что указывает на дополнительные (помимо окисления) маршруты образования ОН-групп, инициируемые щелочами. Предложены маршруты реакций с участием МОН, включающие новый путь переноса электронов с антрацита на O_2 через комплексы «М - π -система полиарена», гетеролиз С-С связей хиноидных структур антрацита с образованием карбоксилатов и гидроксильное аренов, степень которого экспоненциально увеличивается при переходе от LiОН к CsОН.

Ключевые слова: уголь, щелочное импрегнирование, окисление.

10.31081/1681-309X-2019-0-5-17-24

Гидроксиды щелочных металлов (МОН) широко используют в различных процессах термохимической конверсии ископаемых углей в химические продукты. Наиболее распространенное применение щелочей отно-

* Автор для корреспонденции

сится к получению nanoporous адсорбентов термоллизом (700-800 °C) углей в присутствии MOH [1-7]. Этот метод, имеющий название щелочная активация, одинаково хорошо применим к переработке углей разной степени метаморфизма – от бурых углей [6] до антрацитов [3,4]. Образующиеся материалы характеризуются большими величинами удельной поверхности $S_{\text{вст}} \geq 2000 \text{ м}^2/\text{г}$, развитой пористой структурой и высокой адсорбционной способностью, которая обуславливает перспективность их применения в улавливании экотоксикантов [8], криоадсорбции водорода [9], хранения природного газа [10], а также в качестве электродных материалов для суперконденсаторов [5,6]. Щелочи также применяют в процессах каталитической газификации (H_2O , CO_2) [11,12] и получении бензолкарбонных кислот оксидоструктурной угля в системах $\text{O}_2\text{-MOH-H}_2\text{O}$ [13].

При повышенных температурах щелочь может функционализировать поверхность углеродных материалов, например, за счет реакции дегидрирования $\text{Ar-H} + \text{MOH} \rightarrow \text{Ar-OM} + \text{H}_2$ [1]. Это экспериментально обнаружено при щелочной (KOH) активации углеродных нанотрубок при 900 °C [14] и бурого угля при 600-800 °C [15]. Образование кислородных функциональных групп (КФГ) зафиксировано [16] и при пониженных температурах (350-550 °C), но за

счет совместного действия щелочи и водяных паров, в котором, вероятно, KOH является катализатором, а H_2O – донором O-атомов для поверхностных КФГ.

Известно [17], что MOH катализирует окисление антрацитов молекулярным кислородом при достаточно низких температурах (≤ 200 °C), что проявляется в повышении скорости поглощения кислорода. Можно постулировать, что в этих условиях гидроксиды будут влиять и на образование КФГ. Дополнительным основанием для такого предположения является тот факт, что интеркалированная в ископаемые угли MOH изменяет их пространственную структуру, парамагнитные свойства [18] и характер термоллиза (≤ 500 °C) в инертной среде (Ar) [19].

Цель данной работы – установить влияние гидроксидов щелочных металлов на окисление и функционализацию антрацитов в реакции с молекулярным кислородом.

Экспериментальная часть

Работа выполнена на антрацитах с условными индексами A1 и A5 (табл. 1) из серии образцов, на которых изучали вызванную щелочами структурную реорганизацию пространственного угольного каркаса [18].

Характеристики антрацитов

| Индекс антрацита | Технический анализ, % | | | Элементный анализ, %, daf | | | | |
|------------------|-----------------------|----------------|------------------|---------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | W ^a | A ^d | V ^{daf} | C | H | S | N | O |
| A1 | 2,2 | 3,8 | 3,1 | 94,6 | 2,3 | 1,1 | 1,0 | 1,0 |
| A5 | 3,9 | 3,5 | 3,0 | 95,6 | 1,6 | 1,2 | 0,5 | 1,1 |

Щелочную обработку антрацитов щелочами (M – Li, Na, K, Rb, Cs) выполняли импрегнированием. Высушенный уголь (10 г) смешивали с 10 см³ водного раствора MOH (1,0 M), выдерживали 24 ч при комнатной температуре и сушили до постоянной массы (110±5 °C). Количество щелочного раствора выбрано таким образом, чтобы обеспечить заданное массовое соотношение MOH/антрацит $R_{\text{MOH}}=1$ ммоль/г. В холостом опыте антрацит обработан водой в тех же условиях. Полученные образцы условно определены как соединения «антрацит-MOH»: «A1-MOH» и «A5-MOH».

Окисление выполняли в проточном по газу (O_2) реакторе с вибровзвешенным (50 Гц) слоем и принудительной циркуляцией кислорода в замкнутом контуре. Газообразные продукты окисления последовательно проходили через поглотители (U-образные трубки) с ангидроном (поглощение H_2O), аскаритом (CO_2), реактор каталитического окисления CO в CO_2 и поглотитель CO_2 .

Объем поглощенного кислорода определяли по падению давления в контуре, которое компенсировали до атмосферного введением регистрируемого газовой бюреткой объема окислителя. Количество прореагировавшего кисло-

рода m_x (мг/г) и начальную скорость поглощения O_2 (ω_0 , ммоль/кг·с) рассчитывали, исходя из изменения объема O_2 в ходе процесса. Количество H_2O , CO_2 и CO определяли взвешиванием поглотителей, а количество кислорода в этих продуктах обозначали $m(\text{H}_2\text{O})$, $m(\text{CO}_2)$ и $m(\text{CO})$, соответственно. По разности m_x и суммарного количества кислорода в газообразных продуктах (H_2O , CO_2 , CO) рассчитывали количество кислорода $m(\text{КФГ})$, присоединенного к антрациту в виде различных КФГ. Детальное описание установки приведено в работе [20].

Температура окисления – 200 °C выбрана по следующим причинам. При температурах ≤ 200 °C практически завершается термодегидратация – удаление адсорбированной образцами воды, что исключает ее неконтролируемое участие в формировании КФГ. Кроме того, при этой температуре полиареновые фрагменты угля подвергаются минимальной оксидоструктурной в реакции с O_2 [21], что важно для сохранения пространственного каркаса антрацита. По истечении заданного времени окисления t образцы извлекали из реактора и отмывали декантацией от щелочи последовательно водой, раствором HCl (0,1 M) и снова водой (до отрицательной реакции на хлориды по AgNO_3).

Содержание карбоксильных групп [COOH] определяли по количеству выделившейся уксусной кислоты после взаимодействия окисленного антрацита с ацетатом кальция, содержание OH-кислотных групп (суммы фенольных и карбоксильных) определяли ионообменным методом с Ba(OH)₂, а содержание фенольных групп [COOH] – по разности [15]. Ошибки определения [COOH] и [OH] составляют ±6 % отн.

Результаты и обсуждение

В ходе окисления общее количество прореагировавшего кислорода m_k монотонно возрастает как для исходного антрацита А1, так и для соединений «А1-МОН» (рис. 1). За период $t \leq 5$ ч величина m_k растет во времени почти линейно, но при $t \rightarrow \infty$ будет асимптотически стремиться к максимальному значению, которое характеризует полное сгорание антрацита и находится в интервале от $m_k=1261$ мг/г (конверсия углерода антрацита в CO) до $m_k=2523$ мг/г (конверсия в CO₂).

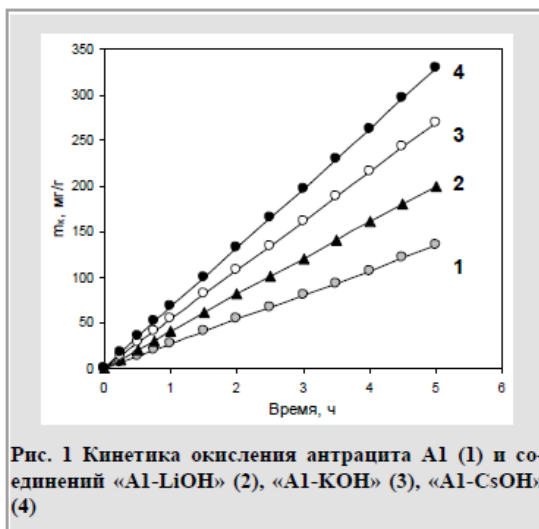


Рис. 1 Кинетика окисления антрацита А1 (1) и соединений «А1-LiOH» (2), «А1-KOH» (3), «А1-CsOH» (4)

Характер кинетических зависимостей m_k-t для обоих антрацитов и их соединений с разными щелочами качественно одинаков; отличаются лишь скорости изменения m_k . Сравнение разных гидроксидов выполнено по двум характеристикам катионов щелочных металлов: диаметра катиона d_M (нм) и их поляризуемости P (нм³) [22], что ранее применено для оценки структурной реорганизации антрацитов при щелочном импрегнировании [18].

Начальные скорости ω_0 взаимодействия антрацита с O₂ растут в ряду катионов Li⁺<Na⁺<K⁺<Rb⁺<Cs⁺ (рис. 2) и выражаются линейными корреляционными уравнениями: для А1) $\omega_0 = 0,9764 \cdot d_M + 0,236$ ($R^2=0,968$); для

А5) $\omega_0 = 0,6815 \cdot d_M + 0,1661$ ($R^2=0,977$). Значения ω_0 также растут с увеличением поляризуемости катиона: для А1) $\omega_0 = 62,4 \cdot P + 0,3855$ ($R^2=0,928$); для А5) $\omega_0 = 34,5 \cdot P + 0,2863$ ($R^2=0,937$).

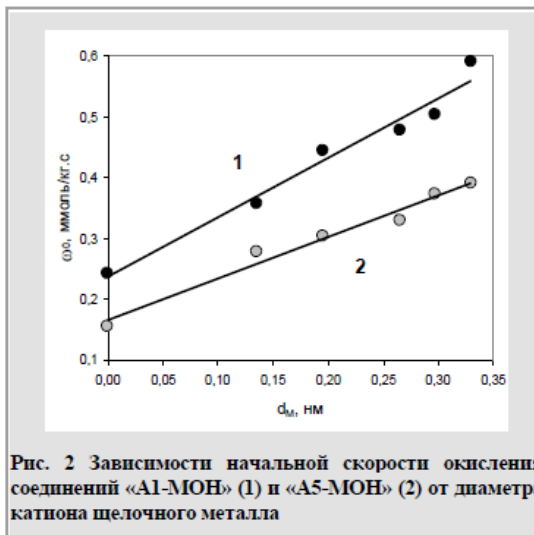


Рис. 2 Зависимости начальной скорости окисления соединений «А1-МОН» (1) и «А5-МОН» (2) от диаметра катиона щелочного металла

Следует отметить, что начальная скорость окисления соединений «антрацит-МОН» хуже коррелируется с поляризуемостью, которая отвечает за образование комплексов «M⁺-π-система» и увеличение которой, как предполагалось, должно облегчать перенос π-электрона на катион и далее на O₂. В нашем случае для параметра ω_0 геометрический фактор (размер M⁺) оказался более значим.

В табл. 2 приведено распределение прореагировавшего кислорода по продуктам реакции за время 5 ч, которое выбрано таким, чтобы вызванные окислением структурные изменения проявились достаточно отчетливо.

Общее количество прореагировавшего кислорода m_k и выход CO₂ сильно зависят от природы МОН и растут с увеличением размеров катиона щелочного металла. Зависимости $m_k - d_M$ и $m(CO_2) - d_M$ аппроксимируются линейными уравнениями с коэффициентами корреляции 0,968-0,981. В ряду от исходного антрацита к соединениям «А-CsOH» значения m_k и $m(CO_2)$ увеличиваются не эквивалентно: m_k возрастает в 2,44 (А1) и 2,59 раза (А5), тогда как $m(CO_2)$ – в 3,58 (А1) и 3,88 раза (А5). Образование оксида углерода не зависит от МОН и варьируется в интервале $m(CO)=15-25$ мг/г для А1 и $m(CO)=14-19$ мг/г для А5.

Аналогичная картина наблюдается и для образования воды. Значения $m(H_2O)$ находятся в интервалах 29-35 мг/г для А1 и 15-18 мг/г для А5. Это эквивалентно выделению 0,32-0,39 % водорода из его содержания ($H^{def}=2,3\%$) в антраците А1 или выделению 0,17-0,20 % из $H^{def}=1,6\%$ в А5. За время окисления исходных антрацитов и их соединений

(5 ч) с МОН в газовую фазу удаляется примерно одинаковые доли общего содержания водорода: $(0,14-0,17)H^{def}$ для А1 и $(0,11-0,13)H^{def}$ для А5. То есть, гидроксиды МОН промотируют оксидеструкцию антрацитов до CO_2 и мало влияют на образование CO и H_2O .

В ходе окисления некоторое количество О-атомов внедряется в пространственный органический каркас антрацита в виде различных КФГ и, вероятно, О-содержащих гетероциклов. Количество присоединенного антрацитом кислорода $m(KФГ)$ при окислении соединений «антрацит-МОН»

всегда больше, чем при окислении исходных углей: для А1 – в 1,7-3,1 раза, для А5 – в 2,0-3,0 раза.

Гидроксиды увеличивают долю прореагировавшего кислорода $m(KФГ)/m_K$ (%), фиксируемого в структуре антрацита, с 26,7 % у А1 до $31,0 \pm 3$ % у соединений «А1-МОН» и с 24,7% у А5 до $27,9 \pm 0,8$ % у соединений «А5-МОН», но для разных МОН этот параметр варьируется в узких пределах и, вероятно, не зависит от природы гидроксида (табл. 2).

Таблица 2

Распределение прореагировавшего O_2 при взаимодействии антрацитов и соединений «антрацит-МОН» с кислородом (200 °С, $\tau=5$ ч)

| Параметр | Образец | Катион в соединении «антрацит-МОН» | | | | | |
|------------------|---------|------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | | - | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Rb ⁺ | Cs ⁺ |
| m_K , мг/г | A1 | 135 | 200 | 250 | 270 | 280 | 330 |
| | A5 | 85 | 155 | 170 | 185 | 210 | 220 |
| $m(CO_2)$, мг/г | A1 | 45 | 95 | 125 | 140 | 142 | 161 |
| | A5 | 32 | 78 | 91 | 100 | 118 | 124 |
| $m(CO)$, мг/г | A1 | 22 | 15 | 25 | 18 | 19 | 22 |
| | A5 | 17 | 18 | 16 | 17 | 19 | 14 |
| $m(H_2O)$, мг/г | A1 | 32 | 29 | 30 | 34 | 31 | 35 |
| | A5 | 15 | 17 | 16 | 15 | 16 | 18 |
| $m(KФГ)$, мг/г | A1 | 36 | 61 | 70 | 78 | 88 | 112 |
| | A5 | 21 | 42 | 47 | 53 | 57 | 64 |
| $m(KФГ)/m_K$, % | A1 | 26,7 | 30,5 | 28,0 | 28,9 | 31,4 | 33,9 |
| | A5 | 24,7 | 27,1 | 27,5 | 28,6 | 27,1 | 27,8 |
| [ОН], ммоль/г | A1 | 0,20 | 0,95 | 1,18 | 1,38 | 1,96 | 2,44 |
| | A5 | 0,18 | 0,78 | 0,93 | 1,03 | 1,16 | 1,69 |
| [COOH], ммоль/г | A1 | 0,05 | 0,23 | 0,29 | 0,32 | 0,41 | 0,45 |
| | A5 | 0,09 | 0,19 | 0,19 | 0,26 | 0,25 | 0,33 |

Для обоих антрацитов величина $m(KФГ)$ линейно коррелирует только с поляризуемостью (рис. 3) и описывается для А1 и А5 уравнениями $m(KФГ)=14745 \cdot P + 60,892$ ($R^2=0,985$) и $m(KФГ)=6423 \cdot P + 43,492$ ($R^2=0,979$), соответственно.

Содержание карбоксильных групп в продуктах окисления соединений «антрацит-МОН» существенно превышает значения [COOH] для окисленных антрацитов (табл. 2). Для образцов из «А1-МОН» превышение находится в интервале от 4,6 раза (LiOH) до 9,0 раза (CsOH), а для образцов из «А5-МОН» – в интервале от 2,1 раза (LiOH) до 3,7 раза (CsOH). С увеличением диаметра катиона содержание COOH-групп возрастает примерно линейно. Корреляционные уравнения:

$$[COOH] = 1,1533 \cdot d_M + 0,056 \quad (r^2=0,975) \text{ для А1, (3)}$$

$$[COOH] = 0,6407 \cdot d_M + 0,0874 \quad (r^2=0,923) \text{ для А5 (4)}$$

Содержание фенольных групп [ОН] сильно зависит от присутствия щелочей и для соединений «А1-МОН» повышается в 4,8 (LiOH) – 12,2 (CsOH) раза, а для со-

единений «А5-МОН» – в 4,3 (LiOH) – 9,4 (CsOH) раза. При варьировании размеров катиона значения [ОН] меняются сложным образом (рис. 4). Наиболее сильные изменения наблюдаются при переходе от антрацита к соединениям «А-LiOH» и от «А-KOH» к «А-CsOH».

С ростом поляризуемости катиона содержание фенольных групп в продуктах окисления соединений «А-МОН» возрастает экспоненциально для обоих антрацитов (рис. 5) и это происходит на фоне линейного роста количества присоединенного кислорода $m(KФГ)$ (рис. 3). Если бы увеличение значений [ОН] происходило пропорционально росту $m(KФГ)$, то зависимости [ОН]-P передавались бы пунктирными линиями на рис. 5. Отклонения экспериментальных данных от расчетных увеличивается с ростом поляризуемости катиона, что указывает на существование дополнительного механизма образования ОН-групп, определяемого реакциями с МОН, а не с кислородом.

Доля карбоксильного и фенольного кислорода в твердых продуктах окисления соединений «А-МОН» варьиру-

ется в интервалах 37-51 % для А1 и 44-59 % для А5. Остальной кислород находится в других типах групп, присутствие которых является обычным для окисленных кислородом углей [21]. В нашем случае, это хиноидные группы, наличие которых идентифицируется в ИК-спектрах твердых продуктов окисления «А-МОН» по полосе поглощения при $1652 \pm 2 \text{ см}^{-1}$.

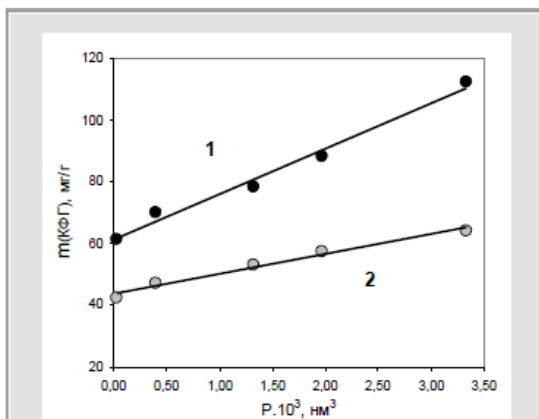


Рис. 3 Количество присоединенного антрацитом кислорода, как функция поляризуемости катиона щелочного металла

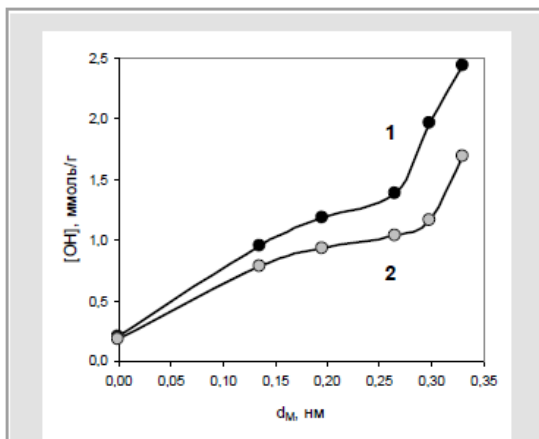


Рис. 4 Содержание фенольных групп в продуктах окисления соединений «А1-МОН» (1) и «А5-МОН» (2)

Также вероятно образование простых эфирных «мостиков» Ar-O-Ar между полиареновыми фрагментами антрацита и пирроновых и хромоновых структур [23], которые устойчивы по отношению к щелочам. Образование слож-

ноэфирных и лактонных структур, вероятно, не происходит, поскольку они легко расщепляются гидроксидами при комнатных температурах.

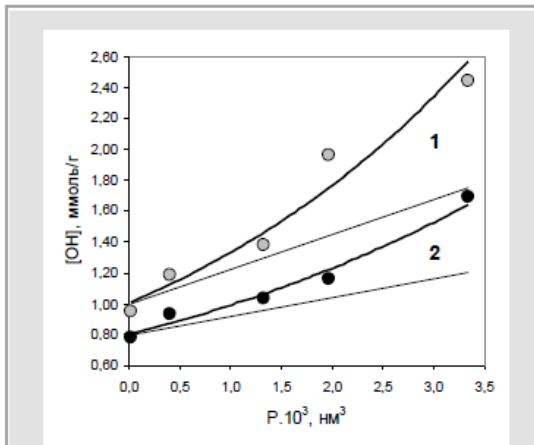


Рис. 5 Содержание фенольных групп в продуктах окисления соединений «А1-МОН» (1) и «А5-МОН» (2)

Известно, что полиареновые фрагменты ископаемых углей в контакте с O_2 последовательно реагируют с образованием пероксидов, фенолов, хинонов, оксидеструкцией циклов до карбоксильных групп с выделением CO_2 , CO и H_2O [21]. Окисление приводит к накоплению в антраците кислорода с определенным (зависящим от температуры и времени) распределением элемента по различным типам КФГ и газообразным продуктам окисления (табл. 2). В присутствии МОН распределение кислорода по продуктам меняется, что вызвано реализацией новых реакционных маршрутов с участием гидроксилов.

Возникает дополнительный канал переноса электрона с антрацита на O_2 через формирование комплексов $\text{C}_n + \text{МОН} \leftrightarrow \text{M}^+ \dots \text{e}^- \dots \text{C}_n(\text{ОН})$, в которых π -электрон принадлежит одновременно орбитальям иона M^+ и полиаренового фрагмента C_n угля [18]. Их образование облегчается в ряду от LiOH к CsOH с ростом поляризуемости катиона, что повышает скорость окисления и, как следствие, увеличивает общее количество прореагировавшего кислорода, выход CO_2 и содержание КФГ.

Происходит расщепление С-С связей хиноидных структур антрацита (аналогично щелочной деструкции антрахинона при температурах $\geq 100^\circ\text{C}$ [24]) с образованием карбоксилатов, что может отвечать за повышенное содержание COOH -групп в продуктах окисления образцов «антрацит-МОН». Реализуется гидроксильное арирование $\text{Ar-H} + \text{МОН} \rightarrow \text{Ar-OM} + \text{H}_2$, температурный интервал которого для KOH составляет $200-600^\circ\text{C}$ [25], а для RbOH и CsOH , вероятно, ниже. Также возможно образование фенолов в

реакциях, не связанных с переносом МО-группы от МОН на арен, как это обнаружено при термохимической конверсии древесины в присутствии Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3 [26]. Такого рода процессы отвечают за повышенное содержание фенольных групп и его экспоненциальный рост в ряду катионов от Li^+ к Cs^+ (рис. 5).

Очевидно, что реальный набор реакций в системе «антрацит-МОН- O_2 » намного сложнее. Экспериментальные значения параметров окисления для антрацита А5 ниже по сравнению с образцом А1. То есть, более метаморфизованный антрацит окисляется в меньшей степени как сам по себе, так и в присутствии МОН, но зависимости от размеров и поляризуемости катионов M^+ качественно одинаковы. Также нельзя исключить эффект индивидуальных особенностей строения пространственных каркасов разных антрацитов, которые сильно влияют на стерическую доступность ареновых фрагментов молекулам МОН и O_2 , а также диффузию продуктов реакции во внешнюю среду.

Выводы

1. Гидроксиды щелочных металлов ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) промотируют взаимодействие антрацитов (А) с молекулярным кислородом при 200 °С. Начальная скорость окисления линейно растет (в 2,3–2,5 раза) с увеличением диаметра катиона d_M .

2. При одинаковом времени окисления (5 ч) в ряду от исходного антрацита к соединениям «А- $CsOH$ » общее количество прореагировавшего кислорода m_K увеличивается в $2,5 \pm 0,1$ раз, выход CO_2 – в $3,7 \pm 0,2$ раза, выход CO ($25-44$ мг/г) не зависит от типа МОН.

3. Количество присоединенного антрацитом кислорода в функциональных группах $m(KFG)$ в присутствии МОН увеличивается в 1,7–3,0 раза. Величина $m(KFG)$ линейно коррелирует ($R^2=0,979-0,985$) с поляризуемостью катиона. Содержание карбоксильных групп в продуктах окисления соединений «А-МОН» в 2,1–9,0 раза выше и зависит от типа МОН и антрацита.

4. Содержание фенольных групп $[OH]$ в окисленных соединениях «А-МОН» повышается в 4,3–12,2 раза. С увеличением поляризуемости M^+ величина $[OH]$ растет экспоненциально на фоне линейного роста $m(KFG)$, что указывает на дополнительные маршруты образования ОН-групп, определяемые реакциями с МОН.

5. Предложены новые реакционные маршруты в системах «антрацит-МОН- O_2 », включающие дополнительный канал переноса электрона с антрацита на O_2 через формирование комплексов « M^+ - π -система полиарена», расщепление С-С связей хиноидных структур антрацита с образованием карбоксилатов и гидроксильрование аренов, наиболее сильное при использовании $RbOH$ и $CsOH$.

Библиографический список

1. Lillo-Ródenas M.-A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism / Lillo-Ródenas M.-A., D. Cañorla-Amorós,

A. Linares-Solano // *Carbon*. – 2003. – Vol. 41. – Is. 2. – P. 267-275. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00279-8.

2. Lillo-Ródenas M.A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide / M.A. Lillo-Ródenas, J.P. Marco-Lozar, D. Cañorla-Amorós, A. Linares-Solano // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2007. – Vol. 80. – Is. 1. – P. 166-174. DOI: 10.1016/j.jaap.2007.01.014.

3. Nowicki P. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons / P. Nowicki, R. Pietrzak, Y. Wachowska // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87. – Is. 10-11. – P. 2037-2040. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.10.008.

4. Mikova N.M. Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites / N.V. Chesnokov, D.N. Kuznetsov // *J. Sib. Fed. University*. – 2009. – Vol. 1. – Is. 2. – P. 3-10. DOI: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/1303>.

5. Zhao X.-YOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors / X.-Y. Zhao, S.-S. Huang, J.-P. Cao, S.-C. Xi, X.-Y. Wei, J. Kamamoto, T. Takarada, J. Anal // *AppPyrolysis*. – 2014. – Vol. 105. – P.116-121. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.10.010.

6. Xing B.-L. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors / H. Guo, L.-J. Chen, Z.-F. Chen, C.-XZhang, G.-X. Huang, W. Xie, J.-L. Yu // *Fuel Process. Technology*. – 2015. – Vol. 138. – P. 734-742. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.07.017.

7. 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 Science*. – 2016. – Vol. 371. – P. 331-337. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.082.

8. Adsorption by Carbons [Eds. E.J. Bottani, J.M.D. Tascon] – Elsevier Ltd.: Amsterdam, 2008. – 776 p.

9. Тамаркина Ю.В. Свойства адсорбентов, полученных щелочной активацией Александровского бурого угля / Ю.В. Тамаркина, В.Г. Колобродов, Т.Г. Шендрик, В.А. Кучеренко // *Химия твердого топлива*. – 2009. – №4. – С. 46-50.

10. Vasanth Kumar K. Nanoporous Materials for the Onboard Storage of Natural Gas / K. Vasanth Kumar, K. Preuss, M.-M. Titirici, F. Rodriguez-Reinoso // *Chem. Rev.* – 2017. – Vol. 117. – Is. 3. – P. 1796-1825. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00505.

11. Higman C. Advances in Coal Gasification, Hydrogenation, and Gas Treating for the Production of Chemicals and Fuels / C. Higman, S. Tam // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. – Is. 3 – P. 1673-1708. DOI: 10.1021/cr400202m.

12. Sousa Lobo L. Kinetics and mechanism of catalytic carbon gasification / L. Sousa Lobo, S.A.C. Carabineiro // *Fuel*. – 2016. – Vol. 183. – P. 457-469. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.06.115.

13. Wang W. Production of benzene polycarboxylic acids from bituminous coal by alkali-oxygen oxidation at high temperatures / W. Wang, Y. Hou, M. Niu, T. Wu, W. Wu // *Fuel Process. Technology*. – 2013. – Vol. 110. – P. 184-189. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.12.001.

14. Dai L. Improving the electrocatalytic performance of carbon nanotubes for VO^{2+}/VO_2^+ redox reaction by KOH activation / L. Dai, Y. Jiang, W. Meng, H. Zhou, L. Wang, Z. He // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 401. – P. 106-113. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.002.

15. Тамаркина Ю.В. Изменение молекулярной структуры бурого угля при термоллизе в присутствии щелочи / Ю.В. Тамаркина, Л.А. Бован, В.А. Кучеренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №5. – С. 77-81.

16. Dong W. Synergistic effect of potassium hydroxide and steam co-treatment on the functionalization of carbon nanotubes applied as basic support in the Pd-catalyzed liquid-phase oxidation of ethanol / W. Dong, W. Xia, K. Xie, B. Peng, M. Muhler // Carbon. – 2017. – Vol. 121. – P. 452-462. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.019.

17. Сапунов В.А. Структурные изменения и катализ окиси и термодеструкции углей, импрегнированных щелочами / В.А. Сапунов, В.А. Кучеренко, Т.И. Зубова, И.В. Зверев // Проблемы катализа в углехимии: Сб. науч. тр. – К.: Наукова думка, 1992. – С.113-133.

18. Кучеренко В.А. Реорганизация структуры антрацитов при импрегнировании гидроксидами щелочных металлов / В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, И.Б. Фролова // ВХХТ. – 2017. – №2(111). – С. 79-85.

19. Кучеренко В.А. Термоллиз бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов / В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, Г.Ф. Раенко, М.И. Чернышева // Химия твердого топлива. – 2017. – №3. – С. 16-24. DOI: 10.7868/S0023117717030033.

20. Чуприна В.С. Методические вопросы исследования процесса газофазного окисления углей / В.С. Чуприна, В.А.

Сапунов, В.А. Кучеренко // Химия твердого топлива. – 1982. – № 3. – С. 67-71.

21. Yu J. Coal oxidation under mild conditions: current status and applications / J. Yu, Y. Jiang, A. Tahmasebi, Y. Han, X. Li, J. Lucas, T. Wall // Chemical Engineering & Technology. – 2014. – Vol. 37. – Is.10. – P. 1635-1644. DOI: 10.1002/ceat.201300651.

22. Справочник химика. [под ред. Б.П. Никольского] – М.-Л.: Химия, 1982. – т. 1. – 1072 с.

23. Barroso-Bogeat A. FT-IR Analysis of Pyrene and Chromene Structures in Activated Carbon / A. Barroso-Bogeat, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano // Energy & Fuels. – 2014. – Vol. 28. – No. 6. – P. 4096-4103. DOI: 10.1021/ef5004733.

24. Несмеянов А.Н. Начала органической химии / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. – М.: Химия, 1974. Кн. 2. – 744 с.

25. Тамаркина Ю.В. Щелочная активация углей и углеродных материалов / Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // Химия твердого топлива. – 2014. – № 3. – С. 40-48. DOI: 10.3103/S0361521914040119.

26. Karagöz S. Effect of Rb and Cs carbonates for production of phenols from liquefaction of wood biomass / S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata // Fuel. – 2004. – Vol. 83. – Is.17-18. – P. 2293-2299. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.06.023.

Рукопись поступила в редакцию 03.04.2019

ALKALI PROMOTION OF ANTHRACITE OXIDATION BY OXYGEN

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

The interaction of O_2 (200 °C, time ≤ 5 h) with anthracite A ($C^{daf}=94,6\%$ and $95,6\%$) impregnated (1 mmol/g) with alkali metal hydroxides MOH ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) was studied. MOH was established to promote oxidation: the initial rate increases linearly (by 2,3-2,5 times) with an increase in the cation diameter d_M . A comparison of the different alkalis activity at the same time (5 h) was performed.

It has been determined that in the series from the initial anthracite to the "A-CsOH" compound, the total amount of O_2 reacted increases by $2,5 \pm 0,1$ times and the CO_2 yield increases by $3,7 \pm 0,2$ times; the yield of CO does not change. The amount of oxygen in the functional groups $m(OFG)$ increases linearly (by 1,7-3,0 times) with the polarizability P of the cation. It was established that the content of carboxyl [COOH] and phenolic [OH] groups in oxidation products of "A-MOH" compounds depends on the type of MOH and anthracite and increases by 2,1-9,0 times and 4,3-12,2 times, respectively. With increasing polarizability, [OH] value increases exponentially on the background of linear growth of $m(OFG)$, which indicates additional (in addition to oxidation) routes of OH groups formation initiated by alkalis.

It has been established too, that a more metamorphosed anthracite is oxidized to a lesser extent both on its own and in the presence of MOH, but the dependences on the size and polarizability of M^+ cations are qualitatively identical. It is also impossible to exclude the effect of individual structural features of the spatial frameworks of different anthracites, which strongly affect the steric accessibility of arene fragments to MOH and O_2 molecules, as well as the diffusion of reaction products into the external environment. The routes of reactions with MOH are proposed to include a new way of electrons transfer from anthracite to O_2 through complexes " M^+ - π -system of polyarene", heterolysis of C-C bonds of quinoid anthracite structures with the carboxylates formation and arene hydroxylation with the degree exponentially increasing from Li-OH to CsOH.

Keywords: coal, alkaline impregnation, oxidation



ЛУЖНЕ ПРОМОТУВАННЯ ОКИСНЕННЯ АНТРАЦИТУ КИСНЕМ

© В.О. Кучеренко, д.х.н., Ю.В. Тамаркіна, к.х.н., І.Б. Фролова, к.х.н. (ІнФОВ)

Вивчено взаємодію O_2 (200 °С, час ≤ 5 ч) з антрацитами А ($C^{dof}=94,0\%$ та $95,6\%$), імпрегнованими (1 ммоль/г) гідроксидами лужних металів МОН ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$). Встановлено, що МОН промотує окиснення: початкова швидкість лінійно зростає (у 2,3-2,5 рази) зі збільшенням діаметра катіона d_M . Виконано порівняння активності різних лугів при однаковому часі 5 год. Визначено, що в ряду від початкового антрациту до сполук «А-СsОН» збільшується загальна кількість O_2 , що прореагував (у $2,5 \pm 0,1$ рази) і вихід CO_2 (у $3,7 \pm 0,2$ рази); вихід CO не змінюється. Кількість кисню в функціональних групах т(ОФГ) лінійно зростає (в 1,7-3,0 рази) з поляризованістю катіона. Встановлено, що вміст карбоксильних [COOH] і фенольних [ОН] груп в продуктах окиснення сполук «А-МОН» залежить від типу МОН та антрациту і зростає у 2,1-9,0 рази та 4,3-12,2 рази, відповідно. Зі збільшенням поляризованості величина [ОН] зростає експоненціально на тлі лінійного росту т(КФГ), що вказує на додаткові (крім окиснення) маршрути утворення ОН-груп, що ініціюються лугами. Запропоновано маршрути реакцій за участю МОН, що включають новий шлях перенесення електронів з антрациту на O_2 через комплекси «М'-л-система поліарена», гетероліз С-С зв'язків хіноїдних структур антрациту з утворенням карбоксилатів і гідроксилування аренів, ступінь якого експоненціально збільшується при переході від LiОН до CsОН.

Ключові слова: вугілля, лужне імпрегнування, окиснення.

Спеціальність: 161. УДК 662.654.1:66.013.8:504

ВЛИЯНИЕ ПОРОДНЫХ ОТВАЛОВ УГЛЕДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ И УГОЛЬНЫХ ТЭС УКРАИНЫ НА СОСТОЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

© * А.М. Касимов¹, А.Л. Борисенко²

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

¹Касимов Александр Меджитович, докт. техн. наук, проф., гл. научн. сотр. научно-технического отдела, e-mail: nto@ukhin.org.ua.

²Борисенко Александр Людвинович, канд. техн. наук, с.н.с., зам. директора по научной работе и управлению системой качества исследований, e-mail: zd@ukhin.org.ua

Выполнен отбор проб загрязненных почв возле отвалов углешламов ряда обогатительных фабрик и золошлакоотвалов Трипольской ТЭС.

Установлено высокое содержание соединений тяжелых и редких металлов в углешламах ряда обогатительных фабрик и отвалах золошлаковых отходов, образующихся при сжигании твердого топлива на ТЭС, что серьезно загрязняет все сферы окружающей природной среды и не позволяет освободить или рекультивировать шламохранилища за счет их изоляции и окончательного захоронения без соответствующей обработки и обезвреживания. Достаточно жесткие нормы по содержанию вредных веществ в промышленных отходах требуют специальных методов обезвреживания углешламов и золошлаков перед окончательным захоронением.

Определена закономерность уменьшения концентраций соединений Cu, Pb, Cr, Ni и Zn в пробах почвы возле углеотвалов обогатительных фабрик и отвала золошлаковых отходов Трипольской ТЭС.

Показано, что соединения Pb, Ni, Cu и Cr обладают высокой подвижностью в почвах возле углешламовых отвалов обогатительных фабрик и отвалов золошлаковых отходов ТЭС, из-за чего они накапливаются в почве даже вдали от них при нейтральных и слабощелочных значениях рН среды. Показано, что соединения Zn обладают низкой подвижностью в почве возле углешламовых отвалов обогатительных фабрик и отвалов золошлаковых отходов ТЭС, из-за чего они накапливаются в почве только вблизи них при нейтральных и слабощелочных значениях рН среды.

Ключевые слова: углешламы, золошлаковые отходы, обогащение угля, угольные электростанции, миграция тяжелых и редких металлов, сорбция ионов металлов частицами почвы, отвалы, шламонакопители, рН среды поверхностных стоков, загрязнение окружающей среды.

10.31081/1681-309X-2019-0-5-24-33

* Автор для корреспонденции