

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИЕЙ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

Изучение надмолекулярной структуры является важной частью исследований активированных углей (АУ), полученных щелочной активацией. Надмолекулярная структура определяет свойства трехмерного каркаса и технологические характеристики АУ: истираемость, электропроводность, прочность и др. В настоящей работе проведено рентгеноструктурное исследование АУ, полученных щелочной активацией ископаемых углей Донбасса, охватывающих широкий диапазон степени метаморфизма ($C^{daf}=70,4-95,2\%$).

Надмолекулярная структура АУ зависит от типа исходного угля и характеризуется присутствием кристаллитов с межслоевым расстоянием $d_{002}=0,359-0,432$ нм, числом графеновых слоев $N=1,6-2,8$ и числом С-атомов в графене $N_c=165-785$. Алифатические или полинафтенновые структуры, ответственные за γ -полосу, в АУ не обнаружены, вероятно, вследствие их высокой термолабильности, ведущей к их разрушению в условиях щелочной активации. Обнаруженные на дифрактограммах АУ рефлексы, соответствующие расстояниям $0,75\pm 0,01$ нм и $1,03-1,13$ нм, по метрическому порядку соответствуют микро- и субнанопорам.

Ключевые слова: активированный уголь, щелочная активация, рентгеноструктурный анализ.

Щелочная активация – распространенный метод конверсии ископаемых углей в активированные угли (АУ) с высокоразвитой поверхностью ($1000-3000$ м²/г), большим объемом пор (до $1,25$ см³/г) [1] и высокой адсорбционной активностью по отношению к различным веществам [2]. Подобные материалы могут быть получены из углей разной степени метаморфизма (СМ) – от бурых углей [3] до антрацитов [4]. Как правило, такие АУ характеризуются высокими значениями удельной поверхности, причем значения $S_{вет}$ растут в ряду метаморфизма исходных углей, например, от 1400 м²/г для АУ из бурого угля [5] до 3500 м²/г для АУ из антрацита [3].

Помимо пористой структуры и адсорбционных свойств значимыми являются характеристики самого углеродного каркаса АУ. В частности, прочность на сжатие важна при использовании АУ в проточных адсорберах с неподвижным слоем, а истираемость – в аппаратах с интенсивным перемешиванием [1,2]. Электропроводность является одной из определяющих характеристик АУ как электродного материала в суперконденсаторах [6]. Эти и другие техно-

логические свойства определяются химической и надмолекулярной структурой пористого углеродного пространственного каркаса АУ, и ее изучение является важной составной частью исследований материалов, полученных щелочной активацией.

Ранее на примере щелочной активации бурого угля установлено [7], что эффективность процесса можно повысить применением теплового удара, заключающегося в быстром введении обработанного щелочью угля в предварительно нагретую до температуры активации (800°C) зону реактора. Метод позволяет получить АУ с более развитой поверхностью (1700 м²/г вместо 1000 м²/г) при относительно небольшом соотношении КОН/уголь ($R_{кон}=1$ г/г угля) [7,8]. Этот подход, примененный к каменным углям Донбасса [9], также приводит к получению АУ с развитой пористой структурой.

Цель данной работы – исследование надмолекулярной структуры АУ, полученных из разнометаморфизованных углей методом щелочной активации с тепловым ударом при небольшом соотношении щелочь/уголь.

Характеристика исходных углей разной степени метаморфизма

Марка угля	Технический анализ, %				Элементный анализ, % daf				
	W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	C	H	S	N	O
Б	12,4	11,7	2,9	57,6	70,4	6,0	3,8	2,0	17,8
Д	11,1	1,8	1,0	43,8	80,0	5,3	1,0	1,9	11,8
Г	2,9	0,7	0,9	35,6	83,5	5,2	0,9	1,7	8,7
К	2,4	0,9	0,9	26,9	86,4	4,6	0,9	1,5	6,6
ОС	1,5	2,9	1,3	19,2	89,4	4,9	1,3	1,4	3,0
А	4,4	4,4	2,1	2,6	95,2	1,3	2,0	0,8	0,7

Экспериментальная часть

Для работы отобраны образцы бурого угля Александрийского месторождения, каменных углей и антрацита Донбасса; дисперсность частиц $\leq 0,25$ мм. Характеристика углей приведена в табл. 1.

Щелочную обработку угля проводили смешением, которое выполняли растирием предварительно высушенного при 105°C (2 ч) угля (5,0 г) и гидроксида калия (5,0 г) в агатовой ступке в течение 5 мин. Весовое соотношение КОН/сухой уголь для всех образцов одинаково и составляет $R_{\text{KOH}}=1$ г/г угля.

Активацию проводили в стальном вертикальном трубчатом реакторе (\varnothing 40 мм, высота рабочей зоны 150 мм), продуваемом сухим аргоном (2 дм³/ч). В предварительно нагретую до 800°C зону реакции быстро вводили угольный образец (5,0 г), выдерживали 1 ч при 800°C и охлаждали до температуры 150°C. Образовавшийся АУ отмывали от щелочи водой и сушили. Образцы АУ обозначены как АУ(Х), где Х – марка исходного угля, приведенная в табл. 1.

Надмолекулярную структуру АУ изучали методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Bruker D8. Условия записи дифрактограмм: излучение CuK_α (30 кВ, 50 мА), шаг сканирования $0,019^\circ$, время накопления сигнала – 20 с/шаг (общее время регистрации интервала $2\theta=5-50^\circ$ составляет 13 ч). На основании дифрактограмм определяли следующие параметры надмолекулярной структуры: межслоевое расстояние в кристаллитах d_{002} ; высоту L_c , средний диаметр L_a и объем $V_{\text{кр}}$ кристаллита; число графеновых слоев в кристаллите N ; число углеродных атомов в графеновом слое N_c . Величину d_{002} находили по формуле Брэгга $d_{002}=\lambda/2\sin\theta_{002}$, величину L_c определяли по формуле Шеррера $L_c=0,9 \lambda/(\beta_{002}\cos\theta_{002})$ [10], величину L_a – по формуле Уоррена $L_a=1,84\lambda/(\beta_{100}\cos\theta_{100})$ [11], где λ – длина волны излучения CuK_α (0,154 нм); θ_{002} и θ_{100} – угловое положение рефлексов <002> и <100>, соответственно; β_{002} и β_{100} – ширина (в радианах) на половине высоты рефлексов <002> и <100>, соответственно.

Результаты и обсуждение

Дифрактограммы АУ представляют собой суперпозицию отражения от углеродного пространственного каркаса (УПК) и узких рефлексов минеральных компонентов (рис. 1).

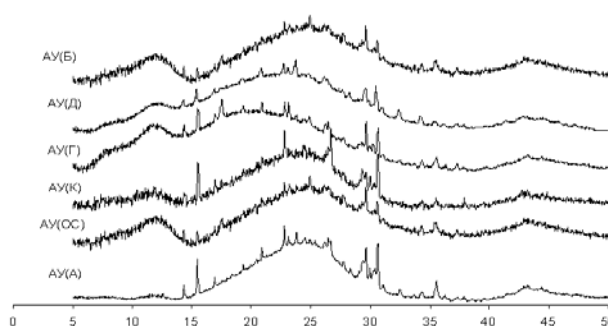


Рис. 1. Дифрактограммы активированных углей

Установлено присутствие кальцита CaCO_3 (рефлексы с межслоевыми расстояниями $d=3,33-3,38$ нм; 2,08–2,09 нм; 2,51–2,52 нм.), кремнезем SiO_2 ($d=3,00-3,01$ нм; 2,6–2,61 нм; 3,33–3,38 нм), кальсилит KAlSiO_4 ($d=3,9-4,0$ нм; 2,51–2,52 нм; 2,08–2,09 нм). Предположительно присутствует карбид Fe_3C ($d=2,08-2,09$ нм). Остальные рефлексы минеральных компонентов АУ не идентифицированы.

Для последующего анализа отражения от УПК отделены от рефлексов минеральных компонентов интерполяцией. На рис. 2 приведен пример выделенной аппроксимированной дифрактограммы образца АУ(Г) и ее деконволюции на несколько гауссиан.

Сигналы от УПК включают основной рефлекс <002>, который относят к межслоевому расстоянию d_{002} в кристаллитах, рефлекс <100> и два рефлекса в области малых углов: при $2\theta\sim 12^\circ$ и $2\theta\sim 8^\circ$, соответствующие межслоевым расстояниям, условно обозначенным d_a и d_b , соответственно [10].

Гауссианы как аппроксимирующие функции выбраны по той причине, что надмолекулярные образования углеродного скелета АУ являются следствием одновременного воздействия множества независимых факторов (как

минимум суммы факторов диагенеза, метаморфизма, щелочной обработки, термохимических твердофазных процессов) [1,12] и для описания распределения их размеров (L_A , L_C) наиболее применимо уравнение Гаусса.

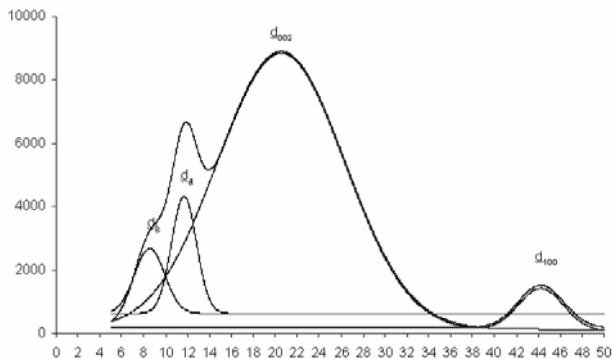


Рис. 2. Пример деконволюции дифрактограммы образца АУ(Г)

«Классическая» γ -полоса, которая обычно наблюдается на дифрактограммах ископаемых углей при $2\theta \sim 20^\circ$ [13–16], в наших образцах не обнаружена. Не обнаружена она и на дифрактограммах образцов АУ, полученных в других условиях щелочной активации [3]. Если γ -полоса обусловлена наличием алифатических (в частности полинафтенных) структур и боковых цепей на периферии кристаллитов, как это утверждается в работе [13,14], то становится понятным их отсутствие в АУ, прошедших термообработку при 800°C . Полинафтены, как и алканы, термолабильны и при высоких температурах подвергаются дегидрированию с образованием полиаренов. Вместо «классической» γ -полосы на дифрактограммах наших АУ наблюдаются два рефлекса в малоугловой области (соответствующих расстояниям d_A и d_B), которые также удовлетворительно аппроксимируются кривой Гаусса.

На основании выделенных деконволюцией рефлексов рассчитаны параметры надмолекулярной структуры АУ, которые сведены в табл. 2.

Межслоевое расстояние в кристаллитах АУ зависит от СМ предшественника – исходного угля (рис. 3).

При переходе от образца АУ(Б) из бурого угля к образцу АУ(Г) из газового угля величина d_{002} растет с 0,363 до 0,432 нм, а затем снижается. Подчеркнем, что межслоевое расстояние в АУ из низкометаморфизованного угля (бурого) и высокометаморфизованного (марки ОС) практически одинаковы.

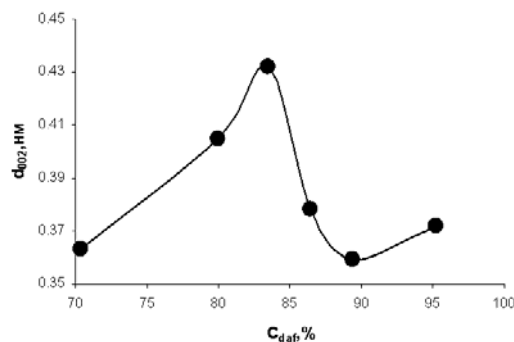


Рис. 3. Межслоевое расстояние АУ как функция содержания углерода исходных углей

Высота кристаллитов L_C проявляет тенденцию к возрастанию с ростом СМ исходного угля (рис. 4).

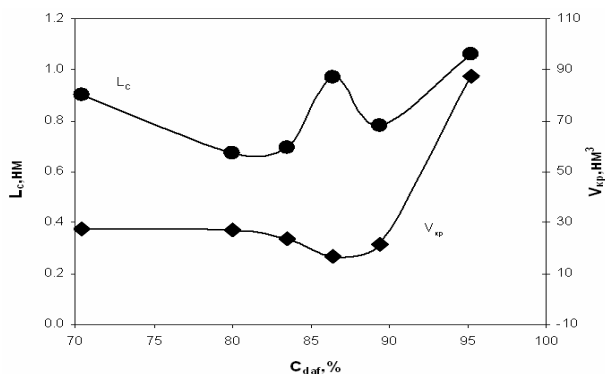


Рис. 4. Высота и объем кристаллитов как функция содержания углерода исходных углей

Соответственно растет и среднее число графеновых слоев в кристаллите, которое для полученных АУ варьируется в интервале $N=1,6–2,8$ или $2,2 \pm 0,6$. Это совпадает с данными работы [3], в которой определена величина $N=2,2–2,4$ для АУ, полученных при щелочной активации.

Таблица 2

Характеристики надмолекулярной структуры АУ из ископаемых углей разной степени метаморфизма

Материал	d_{002} , нм	L_C , нм	L_A , нм	$V_{кр}$, нм ³	N	d_A , нм	d_B , нм	N_c
АУ(Б)	0,363	0,901	3,12	6,89	2,5	0,76	1,03	292
АУ(Д)	0,405	0,675	3,58	6,79	1,7	0,75	1,10	384
АУ(Г)	0,432	0,697	3,28	5,89	1,6	0,76	1,03	322
АУ(К)	0,378	0,973	2,35	4,22	2,6	0,77	1,13	165
АУ(ОС)	0,359	0,780	2,96	5,36	2,2	0,75	1,00	263
АУ(А)	0,372	1,063	5,12	21,9	2,8	0,75	1,10	785

ции углей разной СМ ($C^{daf}=77,8-93,2\%$).

Диаметр графенового слоя кристаллита L_a варьируется в достаточно широких пределах $L_a=2,35-5,12$ нм, что соответствует числу углеродных атомов в слое $N_c=165-785$.

Рефлексы в малоугловой области отвечают расстояниям $d_A=0,75\pm 0,01$ нм и $d_B=1,03-1,13$ нм. Величины очень близки для разных АУ и практически не зависят от СМ исходного угля. Можно предположить, что эти рефлексы обусловлены структурами, образованными в ходе термoиницируемых реакций углеродного каркаса и щелочи, когда различия в структуре исходного материала в значительной степени нивелируются. По метрическому порядку величины d_A и d_B соответствуют расстояниям между стенками щелевидных микропор, доминирующее образование которых всегда наблюдается при щелочной активации [1,3,7-9].

Выводы

1. Надмолекулярная структура материалов, полученных щелочной активацией углей разной степени метаморфизма ($C^{daf}=70,4-95,2\%$) зависит от исходного угля и характеризуется присутствием кристаллитов с межслоевым расстоянием $d_{002}=0,359-0,432$ нм, числом графеновых слоев $N=1,6-2,8$ и числом С-атомов в графене $N_c=165-785$.

2. Алифатические или полинафthenовые структуры, ответственные за γ -полосу, в АУ не обнаружены, вероятно, вследствие их высокой термoлабильности, ведущей к их разрушению в условиях щелочной активации.

3. Обнаруженные на дифрактограммах АУ рефлексы соответствующие расстояниям $0,75\pm 0,01$ нм и $1,03-1,13$ нм по метрическому порядку соответствуют микро- и субнанопорам.

fundamentals and technological applications. – NY: Kluwer Academic, Plenum, 1999. – 698 p.

7. *Nanoporosity* development in the thermal-shock KOH activation of brown coal / V. Kucherenko, T. Shendrik, Yu. Tamarkina, R. Mysyk // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – Is. 15. – P.4556-4558.

8. *Preparation* of nanoporous adsorbents from brown coal using alkali activation and thermal shock / Tamarkina Yu., Kucherenko V., Shendrik T., Mysyk R., Tsyba N. // Химия, физика и технология поверхности. – 2012. – Т. 3. – № 2. – С.133-141.

9. *Получение* пористых материалов щелочной активацией ископаемых углей разной степени метаморфизма / Ю.В. Тамаркина, Н.Н. Цыба, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендик // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С.132-137.

10. *Aggregate* structure evolution of low-rank coals during pyrolysis by in-situ X-ray diffraction / Meifen Li, Fangui Zeng, Haizhou Chang, Bingshe Xu, Wei Wang. // Coal Geol. – 2013. – Vol. 116-117. – P.262-269.

11. *Warren B.E.* X-Ray diffraction in random layer lattices // Phys. Rev. – 1941. – Vol. 59. – Is.9. – P.693-698.

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

13. *Lu L., V. Sahajwalla V., Kong C., Harris D.* Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – Is.12. – P.1821-1833.

14. *Dun W., Gujian L., Ruoyu S., Xiang F.* Investigation of structural characteristics of thermally metamorphosed coal by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction // Energy & Fuels. – 2013. – Vol.27. – Is.10. – P.5823-5830.

15. *Lin Q., Guet J.M.* Characterization of coals and macerals by X-ray diffraction // Fuel. – 1990. – Vol. 69. – Is. 7. – P.821-825.

16. *Manoj B., Kunjomana A.G.* Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – Vol. 7. – Is. 4. – P.3127-313.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marsh H., Rodriguez-Reinoso F.* Activated carbon. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 542 p.
2. *Bansal R.C., Goyal M.* Activated carbon adsorption. – Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. – 478 p.
3. *XRD-evaluation* of KOH activation process and influence of coal rank / Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M. // Fuel. – 2002. – Vol. 81. – № 15. – P.1717-1722.
4. *Mikova N., Chesnokov N., Kuznetsov B.* Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites // J. of Siberian Federal University. – 2009. – Vol. 1. – № 2. – P.3-10.
5. *Amarasekera G., Scarlett M.J., Mainwaring D.E.* Development of microporosity in carbons derived from alkali digested coal // Carbon. – 1998. – Vol. 36. – № 7-8. – P.1071-1078.
6. *Conway B.E.* Electrochemical supercapacitors – scientific

Поступила в редакцию 20.05.2014

SPATIAL STRUCTURE OF ACTIVATED CARBONS PRODUCED BY ALKALI ACTIVATION OF FOSSIL COALS OF VARIOUS RANK

V.Y. Vishnevskiy, V.A. Kucherenko

L.V. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, Donetsk, Ukraine

A study of spatial structure is an important part of the research of activated carbons (ACs) prepared by alkali activation. The spatial structure determines three-dimensional framework properties and technological characteristics of ACs such as hardness, abrasion, conductivity and others. The present work is devoted to the X-ray diffraction investigation of ACs prepared by the alkali activation of Donbass coals covering a wide range of rank ($C^{daf}=70,4-95,2\%$). The spatial structures of ACs depend on native coal types and is characterized by the presence of crystallites with interlayer distance (d_{002}) from 0.359 to 0.432 nm, graphene layers number (N) from 1.6 to 2.8, and C-atom number (N_c) from 165 to 785. Spatially ordered aliphatic and polynaphthenic fragments were not identified, probably

due to their high termolability leading to their destruction under alkali activation. Peaks observed at distances from 0.75 to 0.01 nm and from 1.03 to 1.13 nm are corresponded to the scales of micro- and subnanopores.

Keywords: activated carbons; alkali activation; X-ray diffraction; coal.

REFERENCES

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., *Activated carbon*. Elsevier, Amsterdam, 2006. 542 p.
2. Bansal R.C., Goyal M., *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005. 478 p.
3. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M. XRD-evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. *Fuel*, 2002, vol. 81, no. 15, pp. 1717-1722.
4. Mikova N., Chesnokov N., Kuznetsov B. Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites. *Journal of Siberian Federal University*, 2009, vol. 1, no. 2, pp. 3-10.
5. Amarasekera G., Scarlett M.J., Mainwaring D.E. Development of microporosity in carbons derived from alkali digested coal. *Carbon*, 1998, vol. 36, no. 7-8, pp. 1071-1078.
6. Conway B.E., *Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic, Plenum, New York, 1999. 698 p.
7. Kucherenko V., Shendrik T., Tamarkina Yu., Mysyk R. Nanoporosity development in the thermal-shock KOH activation of brown coal. *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 15, pp. 4556-4558.
8. Tamarkina Yu., Kucherenko V., Shendrik T., Mysyk R., Tsyba N. Preparation of nanoporous adsorbents from brown coal using alkali activation and thermal shock. *Khimiya, fizika i tehnologiya poverkhnosti*, 2012, vol. 3, no. 2, pp. 133-141.
9. Tamarkina Yu.V., Cyba N.N., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Poluchenie poristykh materialov shchelochnoi actyvatsiei iskopaemykh ugley raznoy stepeny metamorfizma [Obtaining porous materials by means of alkali activation of fossil coals of various rank]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2013, vol. 3, pp. 132-137.
10. Meifen L., Fangui Z., Haizhou C., Bingshe X., Wei W. Aggregate structure evolution of low-rank coals during pyrolysis by in-situ X-ray diffraction. *Coal Geol.*, 2013, vol. 116-117, pp. 262-269.
11. Warren B.E. *X-Ray diffraction in random layer lattices*. *Phys. Rev.*, 1941, vol. 59, no. 9, pp. 693-698.
12. Saranchuk V.I., Ayruni A.T., Kovalev K.E., *Nadmolekulyarnaya organizatsiya, struktura i svoistva uglya* [Supramolecular organization, structure and properties of coal]. Naukova dumka, Kyiv, 1988. 190 p. (in Russian).
13. Lu L., Sahajwalla V., Kong C., Harris D. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. *Carbon*, 2001, vol. 39, no. 12, pp. 1821-1833.
14. Dun W., Gujian L., Ruoyu S., Xiang F. Investigation of structural characteristics of thermally metamorphosed coal by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction. *Energy & Fuels*, 2013, vol. 27, no. 10, pp. 5823-5830.
15. Lin Q., Guet J.M. Characterization of coals and macerals by X-ray diffraction. *Fuel*, 1990, vol. 69, no. 7, pp. 821-825.
16. Manoj B., Kunjomana A.G. Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, no. 4, pp. 3127-3134.