

В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, И.Б. Фролова

РЕОРГАНИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ АНТРАЦИТОВ ПРИ ИМПРЕГНИРОВАНИИ ГИДРОКСИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

Исследованы изменения надмолекулярной структуры и электронной подсистемы антрацитов при импрегнировании гидроксидами щелочных металлов МОН ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) при соотношениях МОН/уголь $R_{\text{МОН}} \leq 2$ ммоль/г. Определены значения межслоевого расстояния d_{002} , числа полиареновых слоев N , среднего диаметра слоя L_a , высоты L_c и объема $V_{\text{кр}}$ кристаллитов угля. На примере антрацита с содержанием углерода 94,6% установлено: 1) рост диаметра M^+ вызывает уменьшение d_{002} и увеличение L_c и $V_{\text{кр}}$; 2) d_{002} уменьшается линейно с увеличением электронной поляризуемости катиона. Исследовано влияние МОН на парамагнитные характеристики антрацитов: ширину линии ДН, концентрацию неспаренных электронов $[\epsilon]$ и чувствительность к адсорбированному кислороду, которая проявляется как одновременное снижение $[\epsilon]$ и уширение ДН. Начальная скорость уширения снижается строго линейно ($r^2 \geq 0,99$) с ростом поляризуемости катиона. Оценено проявление у импрегнированных антрацитов свойств магнитоупорядоченных веществ, а именно появление сверхшироких сигналов ЭПР с аномально большой интенсивностью, зависящей от количества щелочи и свойств пространственного каркаса антрацита. Сделан вывод, что интеркалированная щелочь создает новые структурные центры вследствие взаимодействия катиона M^+ с π -системой полиаренового слоя кристаллита, усиливает коллективные спиновые взаимодействия за счет переноса электронов из валентной зоны в зону проводимости и затрудняет обменное взаимодействие между радикалами пространственного каркаса антрацита.

Ключевые слова: антрацит, гидроксид щелочного металла, импрегнирование, структура, реорганизация.

Термолиз импрегнированных гидроксидами щелочных металлов (МОН) ископаемых углей – щелочная активация – широко распространенный метод получения нанопористых адсорбентов (НПА), применяемых для улавливания экотоксикантов, адсорбционного хранения природного газа, криоадсорбции водорода в устройствах водородной энергетики, концентрирования органических токсинов в процессах их окислительного обезвреживания, синтеза электродных материалов для суперконденсаторов – ионисторов [1]. Исходными веществами – предшественниками НПА могут быть разные ископаемые угли, но наиболее перспективны антрациты, поскольку при щелочной активации образуют материалы с высокоразвитой поверхностью (≥ 2000 м²/г), высоким выходом ($\geq 50\%$) и наилучшими прочностными характеристиками [2]. Их главный недостаток – низкая реакционная способность, что вызывает необходимость использования больших соотношений щелочь/антрацит ($R_{\text{МОН}}$), составляющих $R_{\text{МОН}}=4-7$ г/г и

иногда неприемлемых по технологическим и экологическим соображениям. Тем не менее, этот вид сырья часто используют в щелочной активации, хотя украинские антрациты в этом плане изучены очень мало [3].

Процесс получения НПА включает три стадии:

- 1) щелочную обработку угля;
- 2) нагревание до 700–900°C в режимах термопрограммируемого (4–10 град/мин) нагрева [2] или теплового удара [4];
- 3) охлаждение, отмывание щелочного реагента и сушку.

Первая стадия – щелочная обработка выполняется в двух вариантах: смешение угля с твердой щелочью или импрегнирование – пропитка угля водным раствором щелочи с последующей сушкой при 105–120°C. Смешение – быстрая операция (≤ 30 мин) и его применяют при $R_{\text{МОН}} \geq 2$ г/г, когда синтез НПА идет практически в щелочном расплаве. Ясно, что для технологически приемлемого получения НПА имеет

смысл ориентироваться на использование значительно меньших количеств щелочи ($R_{\text{МОН}} \leq 1$ г/г), в перспективе близких к каталитическим ($R_{\text{МОН}} \leq 0,1$ г/г). В этом случае более эффективно импрегнирование – контакт угля с щелочным раствором в течение заданного времени с последующим удалением водной фазы сушкой. Уже на этой стадии осуществляется реорганизация угольного пространственного каркаса, влияющая на реакционную способность угля при щелочной активации и характеристики НПА, что установлено для бурого угля [4].

Данная работа посвящена исследованию структурных изменений антрацитов, импрегнированных гидроксидами щелочных металлов.

Экспериментальная часть

Для исследований отобраны образцы антрацитов (табл. 1) из пластов с геологическими индексами h_8 (A1, A2, A4), и l_6 (A3, A5) Донецкого угольного бассейна; размер частиц 0,16–0,25 мм.

Таблица 1

Характеристики антрацитов

Индекс образца	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
A2	0,8	2,8	3,2	95,1	2,0	1,7	0,5	0,7
A3	3,8	3,0	1,9	95,2	1,7	2,2	0,3	0,6
A4	4,4	4,4	2,6	95,2	1,3	2,0	0,5	1,0
A5	3,9	3,5	3,1	95,6	1,6	1,2	0,5	1,1

Импрегнирование угля выполняли следующим образом. Высушенный уголь (10 г) смешивали с 20 см³ водного раствора МОН (1,0 М), выдерживали 24 ч при комнатной температуре и сушили до постоянного веса (110±5°C). Количество щелочного раствора выбрано таким образом, чтобы обеспечить заданное весовое соотношение МОН/антрацит $R_{\text{МОН}}=2$ ммоль/г. В холостом опыте антрацит обработан водой в тех же условиях.

Оценку структурной реорганизации антрацитов осуществляли методом рентгенографии (дифрактометр ДРОН-3 УМ с медным антикатодом CuK_{α} , длина волны 0,154 нм) аналогично подходу к исследованию изменений структуры каменных углей в ряду метаморфизма [5]. Анализировали изменения межслоевого расстояния d_{002} (определенного по угловому положению), d_{002}^* (определенного по центру тяжести профиля (002)), высоты L_c и объема $V_{\text{кр}}$ кристаллита, среднего диаметра полиаренового слоя L_a и среднего числа N полиареновых слоев в кристаллите. Параметры L_a и L_c рассчитывали по формулам Уоррена, $V_{\text{кр}} = \rho L_a^2 \cdot L_c / 4$, $N = 1 + L_c / d_{002}$. Экспериментально определенные погрешности со-

ставляют ±0,002 нм (d_{002}), ±0,01 нм (L_c), ±0,02 нм (L_a), ±0,05 нм³ ($V_{\text{кр}}$).

Спектры ЭПР регистрировали радиоспектротроном JES-3ВХ в X (3 см) диапазоне при комнатной температуре и температуре жидкого азота (–196°C). Параметры спектров определяли сравнением с дифенилпикрилгидразилом. Эталон концентрации спинов – ионы Mn^{2+} в решетке MgO ; расчет концентрации неспаренных электронов [e^-] выполняли как в работе [6].

Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурные характеристики антрацитов, импрегнированных гидроксидами МОН, приведены в табл. 2 и 3. При варьировании МОН параметр d_{002} не меняется (0,370±0,002 нм) и только у образца «A1–CsOH» он немного меньше (0,362±0,002 нм).

Для исходных антрацитов межслоевые расстояния d_{002}^* во всех случаях выше значений d_{002} . Отклонения вызваны учетом величиной d_{002}^* вклада в полосу (002) рассеяния в области малых углов (область γ -полос) [5]. Общепринято, что за малоугловую асимметрию линии (002) ответственна неупорядоченная часть антрацитового каркаса, содержащая алифатические С-атомы и гетероатомы. Свой вклад вносит и рассеяние на внутриклеточных дефектах и субнанопорах, имеющих тот же метрический порядок (0,4–0,7 нм). Таким образом, величина d_{002}^* отражает вклад аморфной части антрацита. Величина d_{002}^* зависит от щелочной обработки и уменьшается с увеличением диаметра катиона щелочного металла (рис. 1). Параметр d_{002}^* линейно коррелирует с поляризуемостью катиона (рис. 2) и подчиняется уравнению $d_{002}^* = 0,371 - 6,5 \cdot P$ ($r^2 = 0,978$), где P – поляризуемость, нм³ (значения диаметров катионов d_m и P приняты по данным [7]).

Высота кристаллитов L_c в пределах ошибки не меняется и лишь у образца «A1–CsOH» она немного выше (табл. 1), хотя межслоевое расстояние меньше по сравнению с остальными образцами. Средний объем кристаллитов $V_{\text{кр}}$ не меняется при использовании щелочей LiOH и NaOH, но заметно увеличивается при переходе от KOH к CsOH (рис. 1). Ту же тенденцию проявляет и среднее число полиареновых слоев в кристаллите (рис. 1, линия 3). Удаление щелочи возвращает величину d_{002}^* к исходным значениям, тогда как параметры L_c и L_a после цикла «импрегнирование – деимпрегнирование (удаление МОН)» восстанавливаются не полностью, что свидетельствует об изменениях молекулярной структуры угля.

Помимо реорганизации пространственного каркаса щелочь вызывает появление в углевых структурных центрах (СЦ), которые проявляются в спектрах ЭПР сигналами с $\Delta H = 5-$

180 мТл. Они условно названы сверхширокими сигналами (СШС) для их терминологического отличия от сложившегося в углехимии деления сигналов ЭПР ископаемых углей на узкий (0,05–0,3 мТл) и широкий (0,3–1,0 мТл).

Таблица 2

Структурные параметры антрацита А1, импрегнированного гидроксидами щелочных металлов

Реагент	d_{002} , нм	d_{002}^* , нм	L_c , нм	L_a , нм	$V_{кр2}$, нм ³	N
H ₂ O	0,370	0,373	1,42	1,87	3,90	4,81
LiOH	0,370	0,3712	1,39	1,87	3,82	4,74
NaOH	0,368	0,367	1,44	1,85	3,87	4,92
KOH	0,370	0,361	1,46	1,92	4,22	5,04
RbOH	0,372	0,358	1,47	1,92	4,25	5,11
CsOH	0,362	0,350	1,51	1,99	4,69	5,31

Таблица 3

Структурные параметры антрацитов, импрегнированных гидроксидом калия

Образец	d_{002} , нм	d_{002}^* , нм	L_c , нм	L_a , нм	$V_{кр2}$, нм ³	N
A2-H ₂ O	0,370	0,390	1,49	1,92	4,31	5,02
A2-KOH	0,370	0,369	1,55	1,88	4,30	5,19
A3-H ₂ O	0,368	0,389	1,47	1,94	4,34	4,99
A3-KOH	0,370	0,368	1,54	1,87	4,23	5,16
A4-H ₂ O	0,367	0,383	1,55	1,92	4,49	5,22
A4-KOH	0,370	0,370	1,49	1,88	4,13	5,03
A5-H ₂ O	0,368	0,387	1,51	1,91	4,32	5,10
A5-KOH	0,371	0,372	1,55	1,90	4,39	5,18

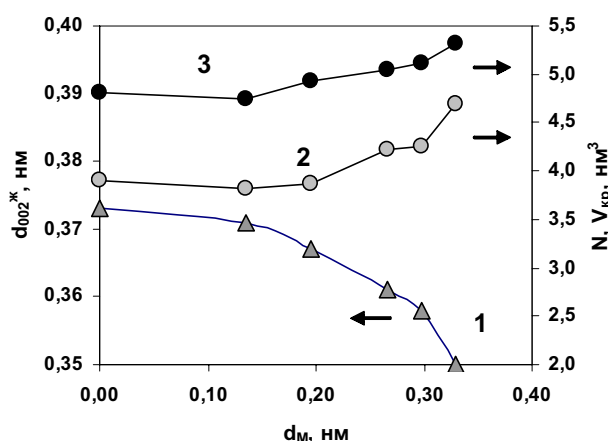


Рис. 1. Межслоевое расстояние d_{002}^* (1), объем (2) и число слоев (3) кристаллитов импрегнированного щелочью антрацита А1 как функция диаметра катиона щелочного металла

Форма, ширина ΔH и интегральная интенсивность (I_c) сигналов чувствительны к природе щелочи и СМ угля. С ростом S^{daf} значения I_c , ΔH и g-фактора растут, что видно из данных

табл. 4, в которой для сравнения приведены характеристики СШС каменных углей марок ОС и Т. Величина I_c зависит от соотношения КОН/антрацит: с увеличением $R_{кОН}$ величина I_c возрастает и приближается к некоторой предельной величине (рис. 3). Интенсивность отличается для разных высокометаморфизованных углей, следовательно зависит от свойств угольного пространственного каркаса. Содержание неспаренных электронов [e], рассчитанное из значений I_c и спинового состояния $S=1/2$, составляет $\sim 10^{21}$ спин/г (антрацит А1) и $\sim 3 \cdot 10^{21}$ спин/г (антрацит А3). Это существенно превышает содержание щелочи и формально эквивалентно нескольким неспаренным электронам в расчете на одну молекулу КОН: 1,7 электрона в случае А1 и 5 электронов для образца А3. Столь аномально высокая интенсивность сигналов ЭПР свидетельствует о возникновении в импрегнированных антрацитах коллективных спиновых взаимодействий, отвечающих за ферромагнитные эффекты [8]. В любом случае СЦ с описанными свойствами появляются в углях высокой СМ (S^{daf} 90–96%) как отклик на присутствие в их структуре КОН, RbOH или CsOH.

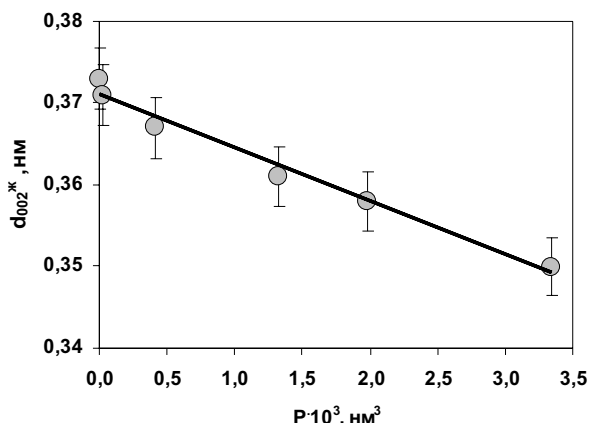


Рис. 2. Межслоевое расстояние кристаллитов импрегнированного щелочью антрацита А1 как функция поляризуемости катиона щелочного металла

Похожие сигналы возникают в спектрах ЭПР пиритов FeS₂, обработанных щелочами [9]. Спектры ЭПР исходных пиритов не наблюдаются из-за нулевого спинового состояния ($S=0$) ионов Fe²⁺ в решетке. Введение МОХ вызывает появление СШС с шириной $\Delta H=5–60$ мТл, снижающейся в ряду щелочей от LiOH к CsOH. Интегральная интенсивность систем «FeS₂–KOH» возрастает в ряду метаморфизма пиритов в ~ 200 раз и существенно превышает потенциально возможную интенсивность парамагнитного резонанса ионов Fe²⁺ и Fe³⁺, что характерно для магнитоупорядоченных веществ [8].

Характеристики сверхшироких сигналов в спектрах ЭПР соединений «уголь–КОН», зарегистрированных при температурах 20°C (t_K) и -196°C (t_N)

Параметр	Угольный образец							
	ОС (C ^{dat} =90,8%)		Т (C ^{dat} =91,2%)		А1 (C ^{dat} =94,6%)		А3 (C ^{dat} =95,2%)	
	t_K	t_N	t_K	t_N	t_K	t_N	t_K	t_N
ΔH , мТл	20	35	25	43	40	90	65	130
g-фактор	2,004	2,2	2,01	2,4	2,08	2,6	2,12	2,7
$I_C \cdot 10^{-19}$, г ⁻¹	5		10		100		300	

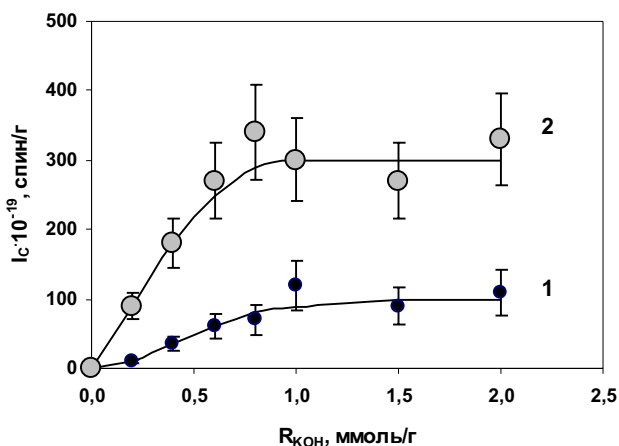


Рис. 3. Интегральная интенсивность СШС антрацитов А1 (1) и А3 (2) как функция соотношения КОН/уголь

На основании сопоставления коэффициентов термо-э.д.с. пиритов и параметров СШС сделан вывод, что в системах «FeS₂–МОН» происходит химическое возбуждение валентных электронов в зону проводимости, в отличие от теплового возбуждения при измерении термо-э.д.с. [9]. Возникают неспаренные электроны и, как следствие, сигналы ЭПР ионов Fe²⁺ в спиновом состоянии S>0. Подвижные электроны проводимости осуществляют обменное взаимодействие внутрирешеточных ионов железа, то есть реализуются условия образования магнитоупорядоченных систем.

Аналогичные магнитные эффекты наблюдали для веществ, специально очищенных от железа: смесей сажа-M₂CO₃, биополимеров, активированных углей [10,11]. Во всех случаях обязательным условием появления СШС с аномально высокой интенсивностью является наличие в твердом теле коллективных спиновых взаимодействий, осуществляемых подвижными носителями – электронами проводимости. При нарушении такого взаимодействия СШС не наблюдаются. Показательный пример этого – полиферроцены с большим (~20%) содержанием железа: СШС обнаружены только в спектрах тех веществ, в которых электронное сопряжение между ферроценовыми звеньями не нарушено. В противном случае, как в полидиизопропил-

ферроценах, сигнал ЭПР вообще не наблюдается [12].

Таким образом, за появление СШС в импрегнированных углях могут быть ответственны комплексы катиона M⁺ с полиаренами угля и ионы железа в высокоспиновом состоянии [9]. При интеркалировании МОН в угольный каркас осуществляется взаимодействие катиона M⁺ с p-системой полиаренового слоя кристаллита, которое может быть сильным (~80 кДж/моль) [13,14]. Образуются комплексы C_n+МОН ↔ ↔M⁺...ε...C_n[□](ОН), в которых π-электрон обобществляется ионом M⁺ и полиареновым фрагментом C_n угля. С орбиталей M⁺ электрон может переходить на соседние фрагменты C_n и таким образом выполнять функцию электрона проводимости, участвующего в обменном взаимодействии центров C_n[□], распределенных в матрице угля. Таким образом, в системах «уголь–МОН» щелочь возбуждает электроны их валентной зоны в зону проводимости. С ростом СМ угля ширина запрещенной зоны уменьшается, число носителей в зоне проводимости увеличивается и, следовательно, коллективные спиновые взаимодействия усиливаются (интенсивность СШС существенно возрастает). Ионы Fe²⁺, распределенные в угольной матрице, участвуют в процессах электронного переноса с образованием комплексов, например, Fe²⁺+C_n[□](ОН) ↔ ↔Fe³⁺+ [C_n(ОН)]⁻ или более сложных магнитных центров. Можно даже предположить, что при щелочном импрегнировании формируются СЦ, похожие на смешанные металлоорганические ферриты, свойства которых диктуются электронной и пространственной структурой угольного каркаса.

Парамагнитные центры (ПМЦ) антрацитов, как и других углеродных материалов с развитой системой сопряженных связей (графита, кокса, пиролизованых полимеров) обладают высокой чувствительностью к адсорбированным парамагнитным молекулам. Впервые эффект обнаружен по увеличению ширины ΔH и снижению интенсивности сигнала ЭПР при адсорбции O₂ и получил название «кислородный эффект» [15], который для краткости назовем К-эффектом. Он объясняется обменными взаимодействиями бирадикалов O₂ и внутрикаркасных ПМЦ, осуще-

ствляемыми подвижными носителями – электронами проводимости, которые методом ЭПР не регистрируются из-за малых значений времени спин-решеточной релаксации.

Мы предположили, что поскольку МОН в антрацитовом каркасе влияет на обменные спиновые взаимодействия, то можно ожидать изменения в проявлении К-эффекта. И действительно, в данной работе обнаружено сильное влияние природы щелочи на чувствительность импрегнированных антрацитов к адсорбции кислорода.

В спектрах ЭПР вакуумированных образцов (в запаянных ампулах) наблюдаются узкие линии ($\Delta H=0,10-0,15$ мТл) с g-фактором, близким к величине g для свободного электрона $g_e=2,0023$ (табл. 5). В табл. 6 и на рис. 4 представлены данные об изменениях величин ΔH и $[e]$ при комнатной температуре после вскрытия вакуумированных ампул с образцом и заполнения их воздухом (момент вскрытия принят как $t=0$).

При адсорбции O_2 на импрегнированных антрацитах обнаружены оба проявления К-эффекта: снижение концентрации $[e]$ и одновременное уширение линии ЭПР (рост значений ΔH).

Величина $[e]$ снижается для исходного антрацита и соединений «антрацит-МОН» примерно одинаково, то есть природа катиона щелочного металла не влияет на эффективную концентрацию неспаренных электронов (табл. 6). Уширение линии ЭПР зависит от природы МОН (рис. 4).

Таблица 5
Парамагнитные характеристики антрацитов

Параметр	Образец антрацита				
	A1	A2	A3	A4	A5
$C^{daf}, \%$	94,6	95,1	95,2	95,2	95,6
$\Delta H, \text{ мТл}$	0,14	0,15	0,12	0,12	0,10
g-фактор	2,0027	2,0027	2,0025	2,0025	2,0025
$[e] \cdot 10^{-19}, \text{ спин/г}$	4,7	4,5	5,6	4,9	6,1

Влияние щелочи на ширину линии ΔH количественно оценено по начальной скорости уширения $\omega_{\Delta H}$, рассчитанной за время от пуска O_2 в ампулу с образцом (находящемся в резона-

торе спектрометра) до регистрации спектра ЭПР. Результаты измерений приведены в табл. 7 и на рис. 5.

Параметр $\omega_{\Delta H}$ линейно зависит от электронной поляризуемости катиона – свойства электронной оболочки M^+ деформироваться под действием внешнего электрического поля с появлением наведенного дипольного момента. Проявление К-эффекта (рис. 5) на импрегнированных антрацитах свидетельствует в пользу того, что подвижные р-электроны, как и электроны в комплексах $M^+ \dots e \dots C_n^{\square}(OH)$, локализованы вблизи катионов M^+ , особенно с большим атомным весом и сильной поляризуемостью.

Таблица 6
Изменение концентрации неспаренных электронов $[e]$ при адсорбции кислорода на антраците A1, импрегнированном разными щелочами

$\tau, \text{ мин}$	Концентрация неспаренных электронов $([e] \cdot 10^{-18} \text{ спин/г})$ для образцов					
	A1	A1-LiOH	A1-NaOH	A1-KOH	A1-RbOH	A1-CsOH
0	47	47	47	47	47	47
2	20	18	21	23	20	19
5	6,5	7,0	7,1	7,5	6,8	7,8
8	5,7	5,9	6,0	6,5	6,1	7,0
12	4,4	4,8	4,7	4,8	4,6	5,1
15	4,4	4,6	4,6	4,4	4,3	4,8
20	4,0	3,8	3,7	4,1	3,6	4,0
25	3,8	3,7	3,5	3,6	3,3	3,6
30	3,2	3,3	3,3	3,2	2,9	3,0

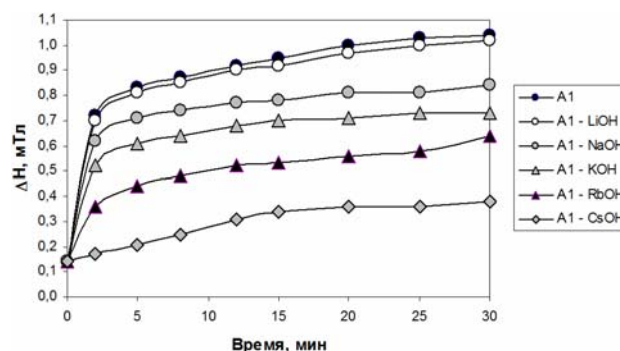


Рис. 4. Кинетика уширения сигнала ЭПР при адсорбции кислорода на образцах антрацита A1, импрегнированного гидроксидами щелочных металлов

Реорганизация надмолекулярной структу-

Таблица 7
Начальная скорость уширения $\omega_{\Delta H}$ сигнала ЭПР антрацитов, импрегнированных гидроксидами щелочных металлов

Образец	Скорость уширения $\omega_{\Delta H}$ (мкТл/с)						Уравнение корреляции
	H^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	
A1	4,8	4,7	4,0	3,2	1,8	0,2	$\omega_{\Delta H}=4,751-1,376 \cdot P (r^2=0,990)$
A4	6,5	6,6	5,8	4,2	3,0	0,6	$\omega_{\Delta H}=6,550-1,784 \cdot P (r^2=0,999)$
A5	7,0	6,8	6,3	4,5	3,0	0,4	$\omega_{\Delta H}=7,014-1,980 \cdot P (r^2=0,999)$

ры угля, изменения молекулярного строения вследствие появления новых структурных центров и возмущение электронной подсистемы угольного каркаса за счет включения в него частиц M^+ , OH^- , MOH повлечет за собой изменение реакционной способности, что предполагается изучить в процессе термохимической конверсии антрацита в нанопористые углеродные адсорбенты.

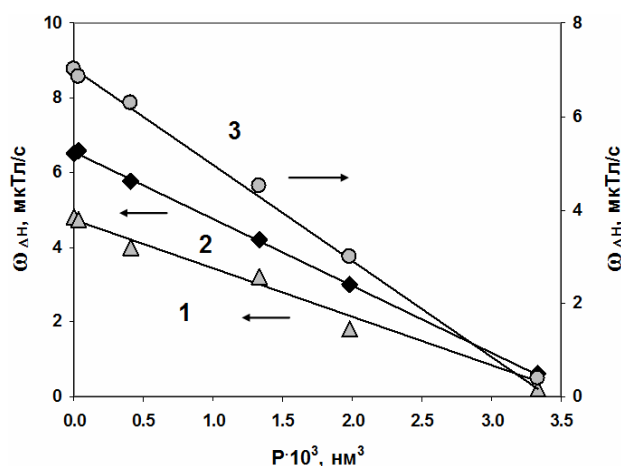


Рис. 5. Начальная скорость уширения $\omega_{дн}$ сигнала ЭПР импрегнированных антрацитов А1 (1), А4 (2) и А5 (3) как функция поляризуемости катиона

Выводы

1. На основании изменений свойств антрацитов при импрегнировании гидроксидами щелочных металлов MOH ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) установлена их структурная реорганизация, которая идет преимущественно на периферии кристаллитов, усиливается в ряду от $LiOH$ к $CsOH$, различается для разных видов углей и обусловлена взаимодействием электрофилом M^+ и нуклеофилов OH^- соответственно с электронодонорными и электроноакцепторными структурными центрами угольного пространственного каркаса.

2. Присутствующая в угле щелочь меняет чувствительность парамагнитных центров антрацита к кислороду, что проявляется как снижение концентрации неспаренных электронов и уширение ЭПР сигнала при адсорбции O_2 . Начальная скорость уширения линейно ($r^2 \geq 0,99$) уменьшается с ростом поляризуемости катиона.

3. Импрегнированные щелочью антрациты приобретают новые свойства магнитоупорядоченных веществ — появление в спектрах ЭПР сверхшироких сигналов (5–180 мТл) с аномально большой интенсивностью, зависящей от количества щелочи и характеристик пространственного каркаса угля.

4. Интеркалированная щелочь создает но-

вые структурные центры вследствие взаимодействия катиона M^+ с π -системой полиаренового слоя кристаллита, усиливает коллективные спиновые взаимодействия за счет переноса электронов из валентной зоны в зону проводимости и затрудняет обменное взаимодействие между радикалами пространственного каркаса антрацита, что ослабляет проявления «кислородного эффекта».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. — Amsterdam: Elsevier, 2006. — 542 p.
2. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. — 2009. — Vol.2. — № 1. — P.3-10.
3. Sych N.V., Stavitskaya S.S., Tsyba N.N. Development of procedures for preparing sorbents with improved structural characteristics from anthracite mining waste // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2013. — Vol.86. — Is.2. — P.156-161.
4. Кучеренко В.О., Тамаркина Ю.В., Попов А.Ф. Лужная активация з тепловим ударом — новий спосіб отримання нанопоруватих вуглецевих адсорбентів // Доповіді НАН України. — 2016. — № 12. — С.74-81.
5. Вишневикий В.Ю., Кучеренко В.А. Надмолекулярная структура активированных углей, полученных щелочной активацией ископаемых углей разной степени метаморфизма // Вопр. химии и хим. технологии. — 2014. — Т.5-6 (98). — С.4-8.
6. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А. Образование гуминовых кислот при термоллизе бурого угля с гидроксидом калия / Вопр. химии и хим. технологии. — 2008. — № 2 — С.112-116.
7. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. — М.-Л.: Химия, 1982. — Т.1. — 1072 с.
8. Боровик Е.С., Еременко В.В., Мильнер А.С. Лекции по магнетизму. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 510 с.
9. Кучеренко В.А., Братчун В.И., Крупин А.Ю. Изменение магнитных свойств углей и пиритов при импрегнировании щелочами / Химия твердого топлива. — 1990. — № 3. — С.27-31.
10. Блюменфельд Л.А. О ферромагнетизме органических структур // Доклады. АН СССР. — 1963. — Т.148. — № 2. — С.361-364.
11. Ottaviani M.F., Mazzeo R. EPR characterization of graphitized and activated micro- and meso-porous carbons // Micropor. Mesopor. Materials. — 2011. — Vol.141. — Is.1-3. — P.61-68.
12. Несмеянов А.Н., Коршаков В.В., Воеводский В.В. Синтез и некоторые оптико-магнитные свойства полиферроцеинов // Докл. АН СССР. — 1961. — Т.137. — № 6. — С.1370-1373.
13. Mahadevi A.S., Sastry G.N. Cation- π interaction: its role and relevance in chemistry, biology, and material science // Chem. Rev. — 2013. — Vol.113/ — Is.3. — P.2100-2138.

14. Oparakasit P., Scaroni A.W., Painter P.C. Ionomer-like structures and p-cation interactions in Argonne premium coals // *Energy & Fuels*. – 2002, Vol.16. – № 3. – P.543-551.

15. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М. ЭПР в антрацитах и других содержащих углерод веществах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1956. – Т.30. – № 2. – С.272-276.

Поступила в редакцию 21.02.2017

REORGANIZATION OF ANTHRACITES STRUCTURES UNDER IMPREGNATION BY ALKALI METAL HYDROXIDES

V.A. Kucherenko, Yu.V. Tamarkina, I.B. Frolova

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, Kyiv, Ukraine

The changes of supramolecular structure and electronic subsystem of anthracites caused by impregnation with alkali metal hydroxides MOH (M=Li, Na, K, Rb, and Cs) at MOH/coal ratios of $R_{MOH} \leq 2 \text{ mmol g}^{-1}$ were studied. The interlayer distance (d_{002}), polyarene layers number (N), layer average diameter (L_d), height (L_c) and volume (V_{cp}) of coal crystallites were evaluated. The following conclusions were drawn for anthracite with carbon content of 94.6%: (1) an increase in M^+ diameter causes a decrease in d_{002} and an increase in L_c and V_{cp} ; (2) the d_{002} values linearly decrease with the cation electronic polarizability. The influence of MOH on the following paramagnetic characteristics was studied: line width (ΔH), unpaired electron concentration ($[e^-]$) and sensitivity to adsorbed oxygen; the latter manifests itself as simultaneous lowering $[e^-]$ and broadening ΔH . The initial broadening rate decreases strictly linearly ($r^2 \geq 0.99$) with increasing cation polarizability. The manifestation of impregnated anthracites properties of magnetically ordered substances was estimated, namely, the appearance of supra wide EPR signals with anomalously large intensity, depending on alkali amount and properties of anthracite spatial framework. The intercalated alkali is concluded to create new structural centres due to the interaction of M^+ cation with p-system of polyarene layer in crystallite, to enhance collective spin interactions due to transfer of electrons from valence zone to conduction one, and to complicate exchange interactions between radicals within anthracite spatial framework.

Keywords: anthracite; alkali metal hydroxide; impregnation; structure; reorganization.

REFERENCES

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., *Activated carbon*. Elsevier, Amsterdam, 2006. 542 p.

2. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2009, vol. 2, no. 1, pp. 3-10.

3. Sych N.V., Stavitskaya S.S., Tsyba N.N. Development of procedures for preparing sorbents with improved structural characteristics from anthracite mining waste. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no. 2, pp. 156-161.

4. Kucherenko V.O., Tamarkina Yu.V., Popov A.F. Luzhna aktyvatsiya z teplovym udarom – novyi sposib otrymann'ya nanoporuvatykh vugletsevykh adsorbentiv [The thermal-shock alkali activation as a new method of nanoporous carbon adsorbents preparation]. *Dopovidi Natsional'noi Akademii Nauk Ukrainy*, 2016, no. 12, pp. 74-81. (in Ukrainian).

5. Vishnevskiy V.Y., Kucherenko V.A. Nadmolekulyarnaya struktura aktivirovannykh uglei, poluchennykh shchelochnoi aktivatsiei iskopaemich uglei raznoi stepeni metamorfizma [Spatial structure of activated carbons produced by alkali activation of fossil coals of various rank]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 5-6, pp. 4-8. (in Russian).

6. Tamarkina Yu.V., Bovan L.A., Kucherenko V.A. Obrazovanie guminovykh kislot pri termolize burogo ugl'ya s gidroksidom kaliya [Humic acid formation in the course of the thermolysis of brown coal with potassium hydroxide]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2008, vol. 2, pp. 112-116. (in Russian).

7. Nikol'skii B.P., *Spravochnik khimika* [Chemical handbook]. Khimiya, Moscow, 1982, vol. 1, pp. 382-383. (in Russian).

8. Borovik E.C., Eremenko V.V., Milner A.C., *Lektsii po magnetizmu* [Lectures on magnetism]. Phizmatlit Publishers, Moscow, 2005. 510 p. (in Russian).

9. Kucherenko V.A., Bratchun V.I., Krupin A.Y. Izmene-nie magnitnykh svoistv uglei i piritov pri impregnirovanii shchelochami [A change of magnetic properties of coal and pyrite impregnated with alkalis]. *Khimiya Tverdogo Topliva*, 1990, no. 3, pp. 27-31. (in Russian).

10. Blumenfeld L.A. O ferromagnetizme organicheskikh struktur [Ferromagnetism of organic structures]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1963, vol. 148, no. 2, pp. 361-364. (in Russian).

11. Ottaviani M.F., Mazzeo R. EPR characterization of graphitized and activated micro- and meso-porous carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, vol. 141, no. 1-3, pp. 61-68.

12. Nesmeyanov A.N., Korshak V.V., Voevodskii V.V. Sintez i nekotorye optiko-magnitnye svoistva poliferrotsenov [Synthesis and some opto-magnetic properties of polyferrocenes]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1961, vol. 137, no. 6, pp. 1370-1373. (in Russian).

13. Mahadevi A.S., Sastry G.N. Cation- π interaction: its role and relevance in chemistry, biology, and material science. *Chemical Reviews*, 2013, vol. 113, no. 3, pp. 2100-2138.

14. Oparakasit P., Scaroni A.W., Painter P.C. Ionomer-like structures and p-cation interactions in Argonne Premium coals. *Energy & Fuels*, 2002, vol. 16, no. 3, pp. 543-551.

15. Garif'yanov N.S., Kozirev B.M. EPR v antratsitakh i drugikh sodержaschikh uglerod veschestvakh [EPR of anthracites and other carbonaceous substances]. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 1956, vol. 30, no. 2, pp. 272-276. (in Russian).