

УДК 553.96:66.094.76:661.183

*В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, Г.Ф. Раенко, А.Ф. Попов***ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТОСТИ БУРОГО УГЛЯ ПРИ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ С ТЕПЛОВЫМ УДАРОМ****Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Киев**

Изучено формирование нанопористой структуры активированных углей (АУ), полученных из бурого угля в условиях щелочной активации с тепловым ударом (быстрым введением образца в предварительно нагретую до 800°C зону реактора) и последующей изотермической выдержкой (≤ 60 мин). На основании изотерм адсорбции-десорбции азота (77 К) определены следующие характеристики пористости АУ: распределение пор по размерам, суммарный объем (V_{Σ} , см³/г) и поверхность (S_{Σ} , м²/г) адсорбирующих пор, объемы и поверхность микропор (V_{mi} , S_{mi}) и субнанопор (V_{1nm} , S_{1nm}) – пор со средним диаметром ≤ 1 нм. Установлены зависимости этих характеристик от природы щелочи МОН (M=Li, Na, K), времени выдержки при 800°C и весового соотношения КОН/уголь $R_{KON}=0,1-1,2$ г/г. Показано, что применение теплового удара в щелочной активации бурого угля позволяет в большей степени (в 1,5–2,0 раза) развить удельную поверхность АУ при том же R_{KON} . Активирующая способность МОН линейно ($r^2 \geq 0,984$) увеличивается в ряду катионов $Li^+ < Na^+ < K^+$ с ростом их электронной поляризуемости. Выдержка после теплового удара дополнительно развивает поверхность и нанопористую структуру. Кинетические зависимости прироста величины S_{Σ} характеризуются периодом индукции, который снижается в ряду $LiOH > NaOH > KOH$. При оптимальном соотношении $R_{KON}=1,0$ г/г бурый уголь конвертируется (выход $\sim 30\%$) в субнанопористый материал с $V_{\Sigma} \sim 1$ см³/г, $S_{\Sigma} \geq 1850$ м²/г и удельной поверхностью субнанопор $S_{1nm} \sim 1600$ м²/г, составляющей 86% поверхности всех пор.

Ключевые слова: бурый уголь, щелочная активация, активированные угли, нанопористость, структура.

Щелочная активация – распространенный метод получения активированных углей (АУ) с развитой микропористой структурой – системой пор с диаметрами ≤ 2 нм и большой величиной удельной поверхности материала (≥ 1000 м²/г), обеспечивающей его высокую адсорбционную активность [1]. Метод применяют для конверсии в АУ различных видов биомассы, ископаемых углей и продуктов их переработки (гуминовых кислот, смол, пеков, коксов), высокоуглеродистых материалов (сажи, углеродных волокон, графена) [2,3]. Он также эффективен для переработки природных углей любой степени метаморфизма (от бурых [4] до антрацитов [5]), но бурые угли (БУ) наиболее реакционноспособны по отношению к гидроксидам щелочных металлов (МОН) из-за большого содержания кислородных функциональных групп [6]. Уже при комнатных температурах в системах «БУ-

МОН-Н₂O» протекает интеркалирование МОН, М⁺ и ОН⁻ в пространственный органический каркас угля; гетеролиз эфирных групп; образование фенолятов, карбоксилатов, семихинонных анион-радикалов и комплексов «М⁺- π -система полиарена» [3,7]. Как следствие, происходит структурная реорганизация БУ, причем столь существенная, что можно констатировать образование нового угольного соединения «БУ-МОН».

В условиях «классической» щелочной активации, включающей медленное термопрограммируемое нагревание (4 град/мин) до 800°C и изотермическую выдержку в течение 1 ч, бурый уголь образует АУ с удельной поверхностью ~ 1000 м²/г (по БЭТ) [8]. Если нагревание выполнить в режиме теплового удара (быстрого введения угля в нагретую до 800°C зону реактора), то образуется АУ с существенно большей

поверхностью ($\sim 1700 \text{ м}^2/\text{г}$) [9]. При этом изменение режима нагревания более всего сказывается на характеристиках пористой структуры [8,9].

Данная работа посвящена изучению формированию нанопористости АУ, образующегося из бурого угля в условиях щелочной активации с тепловым ударом. Особое внимание уделено диапазону субнанопор – пор диаметром $\leq 1 \text{ нм}$, которые могут придавать углеродным адсорбентам специфические свойства [10].

Экспериментальная часть

Исследования выполнены на образце БУ (Александрийское месторождение, Украина), деминерализованного соляной и плавиковой кислотами до зольности $A^d=0,5\%$ в целях исключения побочных реакций МОН с минеральными компонентами. Элементный состав органического вещества следующий (%): С 70,6; Н 5,9; S 3,6; N 1,9; O 18,0. Удельная поверхность $S_{\Sigma}=4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Щелочную обработку БУ выполняли методом импрегнирования. Предварительно высушенный ($105\text{--}115^\circ\text{C}$, 2 ч) уголь смешивали с водным раствором (30%) гидроксида МОН, выдерживали 24 ч при комнатной температуре и сушили до постоянной массы. Количество щелочного раствора выбирали таким образом, чтобы обеспечить заданное весовое соотношение МОН/уголь ($R_{\text{МОН}}$). При использовании в качестве активирующего реагента КОН (в диапазоне соотношений $R_{\text{КОН}}=0,1\text{--}2,0 \text{ г/г}$) и теплового удара установлено [8], что максимальное развитие поверхности АУ наблюдается при $R_{\text{КОН}}=1,0 \text{ г/г}$. Это соотношение эквивалентно 18 ммоль/г , что принято для сравнительных исследований разных щелочей ($R_{\text{LiOH}}=R_{\text{NaOH}}=18 \text{ ммоль/г}$). В холостом опыте уголь обработан водой, выдержан 24 ч и высушен в тех же условиях, что и обработанный щелочью образец.

Активацию выполняли в две последовательные стадии.

Стадия I – тепловой удар, который выполняли быстрым введением образца (5 г) в предварительно нагретую до 800°C зону вертикального трубчатого реактора ($0,2 \text{ дм}^3$), заполненного сухим аргоном.

Стадия II – изотермическая выдержка при 800°C в течение заданного времени $\tau_{\text{в}}$, после которой образец высыпали из реактора в продуваемую аргоном колбу и охлаждали до комнатной температуры.

После активации образцы отмыты водой, раствором соляной кислоты (0,1 М) и снова

водой до отрицательной реакции на ионы хлора (по AgNO_3), а затем высушены при $105\pm 5^\circ\text{C}$. Ошибка определения выхода ($Y, \%$) углеродного продукта составляет $\pm 2\%$.

Твердые продукты активации, полученные из бурого угля без щелочи (обработанные только водой) условно обозначены АУ-Н, полученные в присутствии щелочи – АУ-М ($R_{\text{МОН}}$), где $M=\text{Li, Na, K}$. Например, АУ-К (0,5) означает, что образец получен с использованием активатора КОН при соотношении $R_{\text{КОН}}=0,5 \text{ г/г}$.

Параметры пористой структуры образцов АУ-Н и АУ-М определены на основании изотерм адсорбции-десорбции азота (77 К , прибор Micromeritics ASAP 2020). Перед измерениями образцы дегазировали при 200°C в течение 20 ч. Суммарный объем пор V_{Σ} ($\text{см}^3/\text{г}$) определяли по количеству N_2 , адсорбированного при относительном давлении $P/P_0\sim 1,0$. Величину удельной поверхности S_{Σ} ($\text{м}^2/\text{г}$), удельную поверхность (S_{mi} , $\text{м}^2/\text{г}$) и объем (V_{mi} , $\text{см}^3/\text{г}$) микропор, удельную поверхность (S_{Inm} , $\text{м}^2/\text{г}$) и объем (V_{Inm} , $\text{см}^3/\text{г}$) субнанопор, а также распределение пор по размерам определяли используя интегральные и дифференциальные зависимости указанных характеристик от диаметра пор (D , нм), полученные методом 2D-NLDFT [11]. Метод учитывает структурную и энергетическую неоднородность поверхности стенок пор и, по сравнению с методом БЭТ, более пригоден для исследования микропористой структуры углеродных материалов.

Результаты и обсуждение

Влияние теплового удара на развитие удельной поверхности АУ иллюстрируют данные рис. 1, полученные для угля, импрегнированного КОН.

С ростом соотношения КОН/уголь значения S_{Σ} монотонно увеличиваются и у образцов, полученных при $R_{\text{КОН}}=0,9\text{--}1,0 \text{ г/г}$ варьируется в интервале $S_{\Sigma}=1850\text{--}2000 \text{ м}^2/\text{г}$. При $R_{\text{КОН}}=0,5\text{--}1,0 \text{ г/г}$ эффект теплового удара приводит к 2-кратному повышению удельной поверхности. У образцов АУ, полученных при $R_{\text{КОН}}>1,0 \text{ г/г}$, удельная поверхность меньше вследствие выгорания стенок микропор и вызванного этим увеличения доли макропор [8].

При формировании субнанопористости АУ (системы пор с $D\leq 1 \text{ нм}$) значимым фактором может быть диаметр катиона щелочного металла D_{M} , имеющего тот же метрический порядок: $D_{\text{Li}}=0,136 \text{ нм}$; $D_{\text{Na}}=0,196 \text{ нм}$; $D_{\text{K}}=0,266 \text{ нм}$ [12]. В этой связи выполнено сравнение величин удельной поверхности АУ, полученных активацией с тепловым ударом при использовании разных щелочей ($R_{\text{МОН}}=18 \text{ ммоль/г}$): LiOH ,

NaOH, KOH (табл. 1). Значение времени изотермической выдержки $\tau_B=0$ мин означает, что АУ получены только тепловым ударом, а реальное время выдержки при 800°C не превышает 10 с.

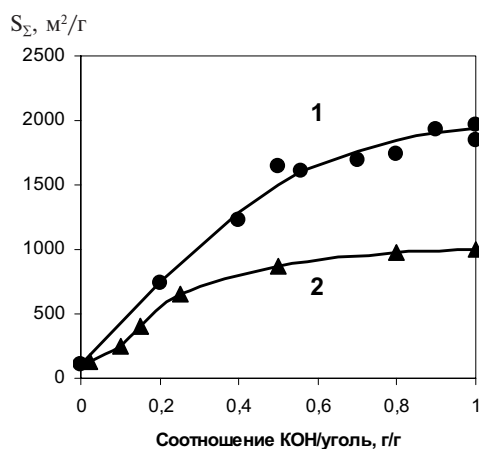


Рис. 1. Зависимости удельной поверхности АУ от соотношения KOH/уголь: (1) – тепловой удар, (2) – термопрограммируемое нагревание (4 град/мин); $\tau_B=60$ мин

Таблица 1

Удельная поверхность активированных углей, полученных щелочной активацией с тепловым ударом

τ_B , мин	Удельная поверхность образцов АУ (S_Σ , м²/г)			
	АУ-Н	АУ-Li	АУ-Na	АУ-K
0	14	45	190	550
5	43	72	262	740
10	52	119	340	990
20	69	270	520	1380
40	87	310	590	1710
60	105	380	740	1850

На стадии теплового удара вес образцов существенно снижается за счет выделения органических продуктов термодеструкции угольного пространственного каркаса. При этом выходы АУ составляют 60% (АУ-Н), 50% (АУ-Li), 42% (АУ-Na), 40% (АУ-K). С ростом времени выдержки τ_B от 0 до 60 мин выходы АУ дополнительно снижаются до 46% (АУ-Н), 36% (АУ-Li), 32% (АУ-Na), 30% (АУ-K).

В условиях теплового удара удельная поверхность развивается для всех щелочей, но в существенно разной степени для разных гидроксидов (табл. 1). Минимальный эффект наблюдается при использовании LiOH, максимальный эффект проявляет KOH: после теплового удара удельная поверхность развивается от $S_\Sigma=4,0$ м²/г (исходный уголь) до $S_\Sigma=550$ м²/г (АУ-K).

Увеличение времени выдержки до 60 мин дополнительно увеличивает значения S_Σ в 8,4 раза (АУ-Li), 3,9 раза (АУ-Na) и 3,4 раза (АУ-K). Эффективность изотермической выдержки в плане развития поверхности при активации с разными щелочами можно оценить приращением $\Delta S_\Sigma = S_{\Sigma(60)} - S_{\Sigma(0)}$, где $S_{\Sigma(60)}$ – удельная поверхность при $\tau_B=60$ мин, $S_{\Sigma(0)}$ – то же при $\tau_B=0$ мин. Зависимости ΔS_Σ от τ_B , приведенные на рис. 2, показывают следующее.

1. Все исследованные щелочи способствуют развитию удельной поверхности; их активность для любого значения времени выдержки τ_B растет в ряду LiOH < NaOH < KOH. При этом, с ростом диаметра катиона щелочного металла выходы АУ падают, а значения S_Σ растут, что согласуется с ранее полученными данными [9].

2. Наибольшее приращение ($\Delta S_\Sigma=1300$ м²/г) наблюдается при использовании KOH. Этот результат ожидаем, но не был очевиден. Согласно литературным данным [3], именно гидроксид калия чаще всего проявляет наибольшую активность в условиях щелочной активации. Но в некоторых случаях, например, при термохимической конверсии антрацита в АУ [13] более развитая поверхность АУ достигается при использовании NaOH.

3. На качественном уровне проявляется период индукции, который, вероятно, максимален у образца АУ-Li и снижается (или отсутствует) у АУ-K. Его появление можно связать с интеркалированием щелочного металла, которое необходимо для формирования нанопор и реализуется атомами M^0 , образовавшимися при восстановлении катионов M^+ электронами углеродного каркаса [3].

Термоиницируемые окислительно-восстановительные реакции щелочного металла с твердым углеродом, ведущие к формированию пор, будут протекать тем легче, чем сильнее осуществляется взаимодействие катионов M^+ с электронодонорными фрагментами угольного каркаса. Такого рода взаимодействие ведет к образованию интермедиатов – комплексов « M^+ – π -система полиарена» [7] и усиливается в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+$ с повышением электронной поляризуемости катиона – свойства электронной оболочки M^+ деформироваться под действием внешнего электрического поля с появлением наведенного дипольного момента. В согласии с этим зафиксирован линейный рост удельной поверхности S_Σ с увеличением поляризуемости катиона (рис. 3), значения которой составляют $0,03 \cdot 10^{-3}$ нм³ (Li^+), $0,41 \cdot 10^{-3}$ нм³ (Na^+),

$1,33 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 (\text{K}^+)$ [12]. Хорошая корреляционная зависимость наблюдается как в случае только теплового удара (коэффициент корреляции $r^2=0,999$), так и для АУ, полученных сочетанием теплового удара и изотермической выдержки в течение 20 мин ($r^2=0,985$) и 60 мин ($r^2=0,984$).

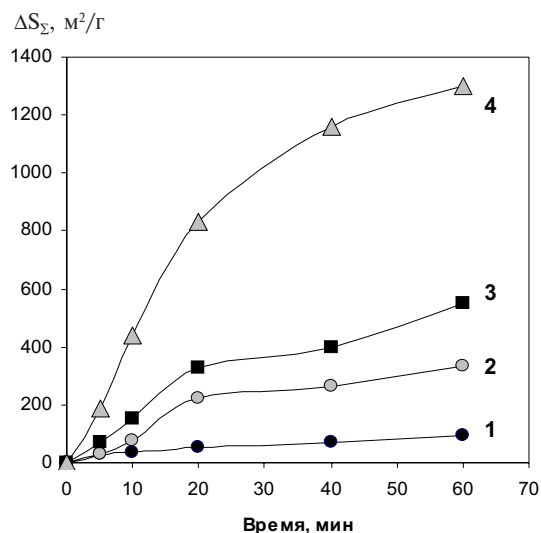


Рис. 2. Приращение удельной поверхности в течение изотермической выдержки: (1) – АУ-Н, (2) – АУ-Li, (3) – АУ-Na, (4) – АУ-K

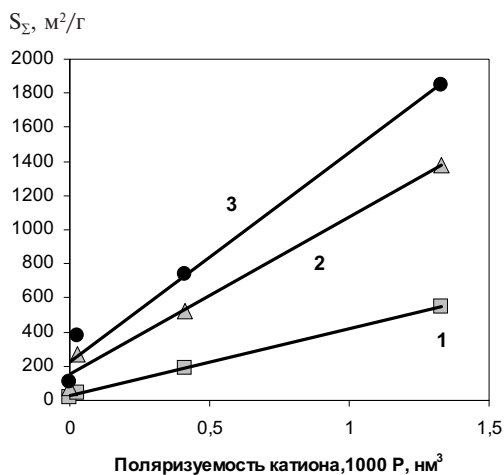


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности образцов АУ от поляризуемости катиона: (1) – тепловой удар ($\tau_B=0$ мин), (2) – $\tau_B=20$ мин, (3) – $\tau_B=60$ мин

Удельную поверхность разных видов пор и их изменения при варьировании времени и количества щелочи удобно оценивать на основании интегральных зависимостей S_Σ от диаметра пор D . Типичные интегральные кривые приве-

дены на рис. 4, где показан интервал диаметров пор ($D \leq 5$ нм), в котором происходят наиболее существенные изменения удельной поверхности. При последующем увеличении D поверхность S_Σ немного возрастает до значений, приведенных на рис. 1 и составляющих $105 \text{ m}^2/\text{g}$ (АУ-Н), $1640 \text{ m}^2/\text{g}$ (АУ-K(0,5)), $1850 \text{ m}^2/\text{g}$ (АУ-K(1,0)).

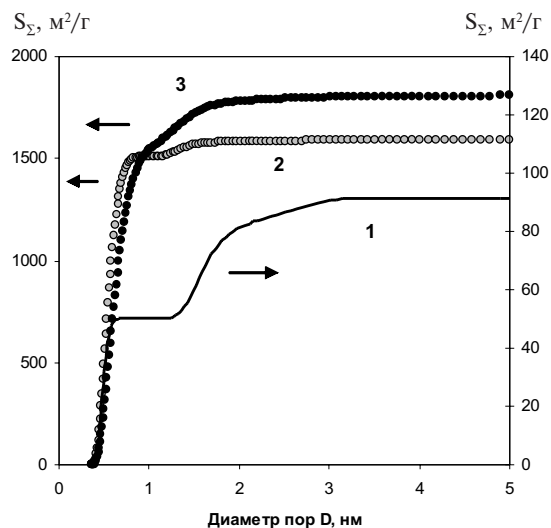


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности S_Σ от диаметра пор для образцов: (1) – АУ-Н (1), (2) – АУ-K(0,5) и (3) – АУ-K(1,0)

На зависимости S_Σ от D для материала АУ-Н (рис. 4, линия 1), полученного без щелочи, наблюдается развитие поверхности при $D \leq 0,7$ нм, вероятно, за счет импульсного выделения газов термодеструкции H_2O , CO_2 и CO (их диаметры 0,30; 0,33 и 0,32 нм, соответственно). Вклад удельной поверхности этих пор составляет примерно половину ($50 \text{ m}^2/\text{g}$ из $105 \text{ m}^2/\text{g}$). В интервале $D=0,7-1,2$ нм приращение S_Σ отсутствует и причины этого не ясны. Поры с диаметрами $D > 1,2$ нм обеспечивают вторую половину всей удельной поверхности АУ-Н.

Для образцов серии АУ-K, полученных с КОН, характер зависимости S_Σ от D существенно иной (рис. 4, линии 2 и 3). Основное развитие поверхности (>90%) связано с формированием микропористой структуры ($D \leq 2,0$ нм) и такая ситуация типична для всех образцов, полученных в интервале $R_{\text{KOH}}=0,1-1,0$ г/г и $\tau_B \leq 60$ мин.

В табл. 2 приведены характеристики пористости образцов АУ-K(1,0), полученных при 800°C и разном времени изотермической выдержки. Общий объем пор V_Σ в начальный период резко возрастает: уже в первые 5 мин процесса

формируется ~60% всей пористости АУ. Объем мезопор V_{me} вначале ($\tau_B \leq 5$ мин) возрастает и в течение $\tau_B = 5-40$ мин почти не меняется, варьируясь в интервале $V_{me} = 0,15 \pm 0,2$ см³/г.

Таблица 2
Изменения характеристик пористой структуры образцов АУ-К(1,0) с увеличением времени изотермической выдержки при 800°C

Параметр	Время изотермической выдержки, мин					
	0	5	10	20	40	60
V_{Σ} , см ³ /г	0,259	0,580	0,620	0,660	0,800	0,989
V_{1nm} , см ³ /г	0,128	0,280	0,338	0,350	0,408	0,490
V_{mi} , см ³ /г	0,164	0,372	0,427	0,492	0,598	0,649
V_{me} , см ³ /г	0,067	0,178	0,171	0,124	0,166	0,302
S_{Σ} , м ² /г	550	740	990	1380	1710	1850
S_{1nm} , м ² /г	180	590	796	1150	1440	1590
S_{1nm}/S_{Σ} , %	32,7	79,7	80,4	83,3	84,2	85,9
S_{mi} , м ² /г	421	719	966	1325	1590	1720
S_{mi}/S_{Σ} , %	76,5	97,2	97,6	96,0	93,0	92,9

Микропористость АУ сильно развивается при тепловом ударе (до $V_{mi} = 0,164$ см³/г) и в первые 5 мин процесса (до $V_{mi} = 0,372$ см³/г). Далее с увеличением времени величина V_{mi} возрастает практически с постоянной скоростью. Объем субнанопор V_{1nm} за время изотермической выдержки $\tau_B = 60$ мин увеличивается в ~4 раза. Для всех образцов субнанопористость развита лучше мезопористости, то есть выполняется условие $V_{1nm} > V_{me}$. Удельная поверхность микропор S_{mi} растет с увеличением времени и для образцов, полученных при $t_B \geq 5$ мин, вносит основной вклад в общую поверхность материала (93–98% от величины S_{Σ}). Поверхность субнанопор проявляет ту же тенденцию, но величина S_{1nm} максимальна при $\tau_B = 40-60$ мин (табл. 2) и далее, с увеличением времени, снижается (до $S_{1nm} = 910$ м²/г при $\tau_B = 90$ мин). Доля поверхности субнанопор S_{1nm}/S_{Σ} интенсивно нарастает до ~80% в начальный период активации ($\tau_B = 5$ мин) и далее немного увеличивается до ~86%.

Описанные изменения однозначно свидетельствуют, что с увеличением времени активации идет процесс «разработки» мелких пор в более крупные, то есть повышение доли макропор, дающих значительный вклад в объем пор, но небольшой вклад в удельную поверхность. Таким образом, именно тепловой удар и 5-минутная выдержка обеспечивают максимально субнанопористый материал и задают соотношение пор, которое далее изменяется не сильно. С точки зрения получения АУ с разными свой-

ствами можно уже за 10 мин конвертировать БУ в новый субнанопористый материал с поверхностью около 1000 м²/г из которых 800 м²/г приходится на долю пор с диаметром ≤ 1 нм, а остальные поры являются транспортными каналами. Увеличение времени до 60 мин позволяет получить субнанопористый АУ с увеличенной (в 1,8–2,0 раза) удельной поверхностью, то есть в любом случае образуется материал с развитой нанопористой структурой.

Характеристики АУ существенно зависят от соотношения КОН/уголь, что иллюстрируют данные (табл. 3), полученные в одинаковых условиях активации: 800°C, $\tau_B = 60$ мин.

Таблица 3
Характеристики пористой структуры материалов АУ-К, полученных при разных соотношениях КОН/уголь

R_{KOH} , г/г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{1nm} , см ³ /г	V_{mi} , см ³ /г	V_{me} , см ³ /г	V_{ma} , см ³ /г	S_{Σ} , м ² /г	S_{1nm} , м ² /г	S_{mi} , м ² /г
0	0,141	0,012	0,037	0,100	0,004	105	50	81
0,1	0,224	0,121	0,159	0,055	0,010	202	143	184
0,2	0,336	0,207	0,254	0,068	0,014	742	651	716
0,3	0,406	0,272	0,307	0,088	0,011	853	802	845
0,4	0,520	0,331	0,363	0,145	0,012	1230	1138	1207
0,5	0,740	0,419	0,470	0,266	0,004	1640	1510	1580
0,56	0,933	0,438	0,521	0,391	0,021	1610	1430	1550
0,7	0,940	0,460	0,548	0,375	0,017	1690	1490	1580
0,8	0,970	0,478	0,573	0,369	0,028	1740	1510	1660
1,0	0,989	0,490	0,649	0,302	0,038	1850	1590	1720
1,2	0,979	0,425	0,604	0,301	0,074	1680	1380	1600

Термоудар и выдержка 60 мин угля без щелочи ($R_{\text{KOH}} = 0$ г/г) приводит к небольшому развитию пористой структуры АУ-Н: 105 м²/г против 4 м²/г у исходного БУ. Удельная поверхность формируется вследствие образования субнанопор (рис. 4, линия 1), вероятно, за счет выделения газов (СО, СО₂, Н₂О) и за счет мезопор при выделении летучих низкомолекулярных органических продуктов термодеструкции. Пористость представлена преимущественно ($\geq 70\%$) мезо- и макропорами (табл. 3).

С ростом соотношения R_{KOH} общий объем адсорбирующих пор возрастает и максимален у образца АУ-К(1,0), полученного при $R_{\text{KOH}} = 1,0$ г/г. Аналогично изменяются объемы субнанопор V_{1nm} и микропор V_{mi} , причем рост V_{Σ} вызывает почти линейный рост V_{1nm} (коэффициент корреляции $r^2 = 0,934$) и V_{mi} ($r^2 = 0,958$). Характер изменения объема мезопор совершенно иной: величина V_{me} демонстрирует рост до 0,391 см³/г (при

$R_{\text{KOH}}=0,56$ г/г) и последующее снижение до $V_{\text{ме}}=0,301$ см³/г, совпадающее с ростом объема макропор.

Общая удельная поверхность S_{Σ} также достигает максимума при $R_{\text{KOH}}=1,0$ г/г, причем главный вклад вносит поверхность пор диаметром ≤ 2 нм. Их доля S_{mi}/S_{Σ} возрастает (рис. 5, линия 1) в образцах, полученных при $R_{\text{KOH}} \leq 0,2$ г/г и далее практически постоянна.

Доля субнанопор меняется по кривой с максимумом (рис. 5, линия 2), который соответствует соотношению $R_{\text{KOH}}=0,3$ г/г или 5,4 ммоль/г. Это близко суммарному содержанию (5,9 ммоль/г) в угле ОН-кислотных групп: 4,1 ммоль/г фенольных и 1,8 ммоль/г карбоксильных (пунктирная линия на рис. 5).

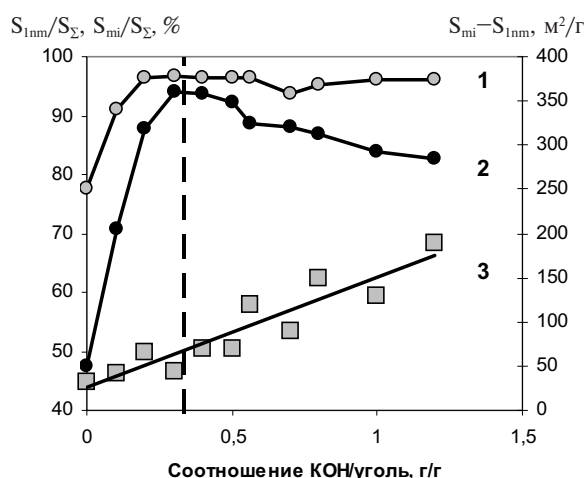


Рис. 5. Доля поверхности микропор (1), субнанопор (2) и разность $S_{\text{mi}} - S_{1\text{nm}}$ (3) как функция соотношения КОН/уголь

При щелочной обработке эти группы реагируют с КОН с образованием фенолятов и карбоксилатов, так что в угольных образцах, импрегнированных при соотношениях $R_{\text{KOH}} \leq 0,33$ г/г, свободные молекулы КОН отсутствуют. Их наличие в пространственном каркасе БУ возможно в области соотношений $R_{\text{KOH}}=0,4-1,2$ г/г, в которой количество вводимой щелочи превышает количество реагирующих с ней функциональных групп угля.

Можно предположить, что ионы калия в большей мере промотируют образование субнанопор и их доля возрастает с ростом содержания в угле фрагментов R-OK и R-COOK (восходящая ветвь линии 2, рис. 5). Свободная щелочь «выжигает» углерод стенок субнанопор вследствие термоинициируемых реакций, в которых КОН играет роль электроноакцептора и

донора O-атома при образовании оксидов углерода [3]. Как следствие, доля поверхности субнанопор снижается (нисходящая ветвь линии 2, рис. 5) за счет их перехода в микропоры. Таким образом, чем больше щелочи используется при активации, тем больше превышение поверхности микропор над поверхностью субнанопор. Соответственно, разность $S_{\text{mi}} - S_{1\text{nm}}$ с ростом R_{KOH} увеличивается (рис. 5, линия 3).

В целом, применение теплового удара или, другими словами, термоудара позволяет развить поверхность буроугольных углеродных материалов до 1000 м²/г уже при весовых соотношениях КОН/уголь в интервале 0,3–0,4 г/г. Пока не ясно, можно ли достичь таких величин S_{Σ} при меньших, в перспективе каталитических количествах щелочи ($R_{\text{KOH}} \leq 0,05$ г/г). Результаты изучения механизма щелочной активации свидетельствуют [3], что функция электроноакцептора может быть реализована каталитическим количеством КОН за счет многократных окислительно-восстановительных циклов $\text{K}^+ \rightarrow \text{K}^0 \rightarrow \text{K}^+$. Такого рода превращения при 600–800°C получили название «калиевый цикл» («potassium cycle» [14]) и передаются последовательностью $\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH}$. Атомы калия могут интеркалироваться в межслоевые пространства кристаллитов, промотируя образование субнанопор, или образовывать наноразмерные антиферромагнитные кластеры (до 60 атомов) [15], препятствующие «коллапсированию» углеродного каркаса при температурах активации (700–800°C).

В то же время, для реализации функции донора O-атомов необходимы реагентные количества КОН. В частности, конверсия 100 атомов углерода в АУ с выходом 30% потребует 140 O-атомов для удаления 70 C-атомов в виде CO_2 , что эквивалентно соотношению $R_{\text{KOH}} = 9,33$ г/г. В этой связи представляется необходимым применение других потенциальных доноров O-атомов, например, O_2 или H_2O . Реакционная способность этих реагентов намного превышает активность КОН, в связи с чем их одновременное применение в одинаковых условиях невозможно и ведет к быстрому сжиганию угля. В силу этого важным является поиск условий их совместного применения со щелочами, что является целью будущих исследований.

Выводы

1. Применение теплового удара (800°C) в щелочной активации бурого угля позволяет в 1,5–2,0 раза сильнее развить пористость акти-

вированных углей при тех же весовых соотношениях щелочь/уголь, варьированных в интервале 0,1–1,2 г/г.

2. Изотермическая выдержка (до 60 мин) после теплового удара дополнительно развивает пористую структуру. Кинетические зависимости прироста удельной поверхности от времени характеризуются периодом индукции, который снижается в ряду $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH}$.

3. В плане формирования поверхности АУ активность катионов щелочных металлов линейно растет в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ с ростом их электронной поляризуемости. При использовании лучшего активатора – KOH образуются нанопористые материалы с удельной поверхностью 1200–2000 м²/г и объемом пор 0,5–1,0 см³/г.

4. При оптимальном соотношении $R_{\text{KOH}} = 1,0$ г/г бурый уголь конвертируется (выход ~30%) в субнанопористый материал с объемом адсорбирующих пор ~1 см³/г, удельной поверхностью ≥ 1850 м²/г, поверхностью и долей субнанопор ~1600 м²/г и 84%, соответственно.

10. *Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer* / Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y. et al. // *Science*. – 2006. – Vol.313. – No. 5794. – P.1760-1763.

11. *Jagiello J. Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation* // *Carbon*. – 2013. – Vol.55. – P.70-80.

12. *Справочник химика* / под ред. Б.П. Никольского. – М.-Л.: Химия, 1982. – Т.1. – 1072 с.

13. *NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability* / Perrin A., Celzard A., Albiñak A. et al. // *Carbon*. – 2004. – Vol.42. – No. 14. – P.2855-2866.

14. *Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD* / Díaz-Terón J., Nevskaja D.M., Fierro J.L.G. et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – Vol.60. – No.1-3. – P.173-181.

15. *Magnetic potassium clusters in the nanographite-based nanoporous system* / Takai K., Eto S., Inaguma M., Enoki T. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – Vol. 69. – No. 5-6. – P.1182-1184.

Поступила в редакцию 29.03.2017

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bansal R.C., Goyal M. Activated carbon adsorption*. – Boca Raton: Taylor&Francis Group, 2005. – 497 p.

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

3. *Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Щелочная активация углей и углеродных материалов* // *Химия твердого топлива*. – 2014. – № 4. – С.40-48.

4. *Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors* / Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., et al. // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – Vol.138. – P.734-742.

5. *Nowicki P., Pietrzak R., Wachowska Y. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons* // *Fuel*. – 2008. – Vol.87. – No. 10-11. – P.2037-2040.

6. *Li L., Fan H., Hu H. Distribution of hydroxyl group in coal structure: A theoretical investigation* // *Fuel*. – 2017. – Vol.189. – P.195-202.

7. *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. – P. 2100-2138.

8. *Nanoporosity development in the thermal-shock KOH activation of brown coal* / Kucherenko V.A. Shendrik T.G., Tamarkina Yu.V., Mysyk R.D. // *Carbon*. – 2010. – Vol.48. – No. 15. – P.4556-4558.

9. *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.

BROWN COAL NANOPOROSITY FORMATION UNDER HEAT-SHOCK ALKALI ACTIVATION

V.A. Kucherenko, Yu.V. Tamarkina, G.F. Rayenko, A.F. Popov
L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, Kyiv, Ukraine

The paper deals with the formation of nanoporous structure of activated carbons (ACs) prepared from brown coal under alkali activation with heat-shock (i.e. a rapid introduction of the sample in a reactor zone which is pre-heated up to 800°C) and subsequent isothermal exposure (≤ 60 min). The following characteristics of ACs porosity were evaluated using nitrogen adsorption-desorption isotherms (77 K): the pore size distribution; total pore volume (V_{Σ}) and surface area (S_{Σ}); and volume and surface of micropores and subnanopores (i.e. pores with an average diameter of ≤ 1 nm). The dependences of these characteristics on the nature of alkali MOH ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{or K}$), the exposure time at 800°C and the KOH/coal weight ratio (changing in the range of 0.1 to 1.2 g/g) were determined. It was shown that the use of thermal shock in brown coal alkali activation allows developing specific surface of ACs to a greater extent (1.5–2.0 times) under the same value of KOH/coal weight ratio. The activating ability of MOH increases linearly ($r^2 \geq 0.984$) in the following sequence of cations: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, that means with increasing their electronic polarizability. The exposure after heat shock additionally develops the surface and nanoporous structure. The kinetic dependences of the increment of S_{Σ} value are characterized by the induction period decreasing in the following sequence: $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH}$. At an optimal KOH/coal weight ratio of 1.0 g/g, brown coal is converted with a yield of ca. 30% in a subnanoporous material with $V_{\Sigma} \sim 1$ cm³/g, $S_{\Sigma} \geq 1850$ m²/g; subnanopore specific surface area being of about 1600 m²/g constituting 86% of the total surface area of all pores.

Keywords: brown coal; alkali activation; active carbons; nanoporosity; structure.

REFERENCES

1. Bansal R.C., Goyal M., *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis, Boca Raton, 2005. 497 p.
2. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., *Activated carbon*. Elsevier, Amsterdam, 2006. 542 p.
3. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Schelochnaya aktivatsiya uglei i ugirodnykh materialov [Alkali activation of coals and carbon materials]. *Khimiya Tverdogo Topliva*, 2014, vol. 4, pp. 40-48. (in Russian).
4. Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Yu J.-L. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors. *Fuel Processing Technology*, 2015, vol. 138, pp. 734-742.
5. Nowicki P., Pietrzak R., Wachowska Y. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons. *Fuel*, 2008, vol. 87, pp. 2037-2040.
6. Li L., Fan H., Hu H. Distribution of hydroxyl group in coal structure: a theoretical investigation. *Fuel*, 2017, vol. 189, pp. 195-202.
7. Subha Mahadevi A., Narahari Sastry G. Cation- π interaction: its role and relevance in chemistry, biology, and material science. *Chemical Reviews*, 2013, vol. 113, pp. 2100-2138.
8. Kucherenko V.A. Shendrik T.G., Tamarkina Yu.V., Mysyk R.D. Nanoporosity development in the thermal-shock KOH activation of brown coal. *Carbon*, 2010, vol. 48, pp. 4556-4558.
9. Kucherenko V.O., Tamarkina Yu.V., Popov A.F. Luzhna actyvatsiya z teplovym udarom – novyi sposib otrumann'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).
10. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, 2006, vol. 313, pp. 1760-1763.
11. Jagiello J., Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon*, 2013, vol. 55, pp. 70-80.
12. Nikol'skii B.P., *Spravochnik khimika* [Chemical handbook]. Khimiya, Moscow, 1982, vol. 1, pp. 382-383. (in Russian).
13. Perrin A., Celzard A., Albiniak A., Kaczmarczyk J., Markchij J.F., Furdin J. NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability. *Carbon*, 2004, vol. 42, pp. 2855-2866.
14. Diaz-Terón J., Nevskaja D.M., Fierro J.L.G., López-Peinado A.J., Jerez A. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, vol. 60, pp. 173-181.
15. Takai K., Eto S., Inaguma M., Enoki T. Magnetic potassium clusters in the nanographite-based nanoporous system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, vol. 69, pp. 1182-1184.