

УДК 553.96:66.094.76:661.183

*В.О. Кучеренко, Ю.В. Тамаркіна, В.А. Сабєрова***ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА РОЗВИТОК ПОВЕРХНІ БУРОВУГІЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ЛУЖНІЙ АКТИВАЦІЇ З ТЕПЛОВИМ УДАРОМ****Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ**

Досліджено порувану структуру твердих продуктів термолізу (ТПТ), одержаних з бурого вугілля в процесі лужної (КОН, 1 г/г вугілля) активації з тепловим ударом, який включає: 1) швидке введення імпрегнованого вугілля в реактор, попередньо нагрітий до температури теплового удару $t_{\text{ТУ}}$, яка варіюється в інтервалі 400–850°C; 2) витримування протягом 1 год при $t_{\text{ТУ}}$. На основі розрахунків методом 2D-NLDFT ізотерм адсорбції-десорбції азоту (77 К) визначено загальну питому поверхню S_{Σ} та об'єм V_{Σ} пор, поверхню (S_{mi}) та об'єм (V_{mi}) мікропор, поверхню (S_{nm}) і об'єм (V_{nm}) субнанопор (пор з середньою шириною $W \leq 1$ нм), а також інтегральні і диференціальні залежності S_{Σ} та V_{Σ} від середньої ширини пор. Встановлено, що підвищення $t_{\text{ТУ}}$ з 400°C до 850°C приводить до зростання значень S_{Σ} (від 14,7 м²/г до 2414 м²/г) та V_{Σ} (від 0,124 до 1,04 см³/г), але знижує вихід ТПТ (від 67 до 17%). Величина S_{Σ} збільшується з температурою $t_{\text{ТУ}}$ за рахунок поверхні субнанопор (від 0 до 2230 м²/г), частка яких є домінуючою ($S_{\text{nm}}/S_{\Sigma} \geq 0,86$) в поруватій структурі ТПТ, одержаних при $t_{\text{ТУ}}=600\text{--}850^{\circ}\text{C}$. Знайдено, що спільна дія КОН і теплового удару розвиває переважно поверхню пор з $W \leq 5$ нм. Розподіл поверхні S_{Σ} за розмірами пор як (dS_{Σ}/dW), W залежність характеризується максимумами, відповідними субнанопорам (dS_1), мікропорам з $W=1\text{--}2$ нм (dS_2) та мезопорам з $W=3\text{--}5$ нм (dS_3). З ростом $t_{\text{ТУ}}$ величина dS_1 зростає експоненційно (від 0 до 7000 м²/г·нм) і підпорядковується рівнянню Арреніуса, що дозволяє визначити параметр $E(S_1)=56,1$ кДж/моль, який є формально подібним до «класичної» енергії активації і характеризує вплив $t_{\text{ТУ}}$ на приріст питомої поверхні субнанопор зі збільшенням їх ширини. Висловлено припущення, що підвищення температури теплового удару промотує формування субнанопор, яке лімітується дифузією активанта (КОН або атомів К як продуктів відновлення іонів K^+) всередині тривимірного каркаса буровугільного поруватого матеріалу, який формується.

Ключові слова: буре вугілля, лужна активація, тепловий удар, нанопоруватість, поверхня.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-100-106

Вступ

Найбільш поширений варіант лужної активації – нагрівання ($800 \pm 100^{\circ}\text{C}$) вуглецевих твердих речовин, попередньо оброблених гідроксидом калію. Метод застосовується для отримання вуглецевих адсорбентів з високорозвиненою поруватою структурою [1] і показав високу ефективність при отриманні активованого вугілля (АВ) з викопного вугілля всього ряду метаморфізму: від бурого вугілля і лігнітів (вміст вуглецю $[\text{C}]=65\text{--}70\%$) до антрацитів ($[\text{C}]=92\text{--}96\%$) [2–6]. Одержані лужною активацією АВ харак-

теризуються добре розвиненою поруватою структурою, яка забезпечує більшу величину питомої поверхні $S_{\text{вєт}} \geq 2000$ м²/г, наприклад: 3030 м²/г у АВ з бурого вугілля [3], 2540 м²/г – у матеріалу з кам'яного вугілля [4], 2480 м²/г – у антрацитового АВ [5]. Для одержання матеріалів з такими характеристиками необхідно використовувати більші кількості лужного активатора, відповідні стартовому ваговому співвідношенню КОН/вугілля $R_{\text{КОН}}=2\text{--}5$ г/г у звичайному температурному режимі активації, який включає дві стадії: 1) термопрограмоване нагрівання (4–5 град/хв)

до $800 \pm 100^\circ\text{C}$ та 2) ізотермічне витримування (≥ 1 год) при кінцевій температурі активації.

При вивченні термохімічної конверсії бурого вугілля в нанопоруваті адсорбенти за невисоких співвідношень $R_{\text{KOH}} \leq 1,0$ г/г встановлено наступне. Заміна термопрограмованого нагрівання на тепловий удар (введення імпрегнованого лугом вугілля в попередньо нагріту до температури активації зону реактора) призводить до утворення вуглецевих матеріалів з більш розвиненою (в 1,5–2,0 рази) поверхнею за таких самих значень R_{KOH} [2]. Отримані в цих умовах буровугільні АВ характеризуються величинами питомої поверхні $S_{\text{ВЕТ}} = 1500\text{--}2000$ м²/г, загальним об'ємом пор $\leq 1,0$ см³/г та об'ємом мікропор $\leq 0,65$ см³/г, в якому основна частка ($\geq 75\%$) надана субнанопорами – порами з шириною $\leq 1,0$ нм [7]. Грунтуючись на цих даних, процес лужної активації з тепловим ударом (скорочено АТУ-процес) визнано ефективним для розвитку нанопоруватої структури буровугільних адсорбентів за невеликих співвідношень луг/вугілля $R_{\text{KOH}} = 0,5\text{--}1,0$ г/г. Стосовно бурого вугілля АТУ-процес досліджено при варіюванні R_{KOH} (в межах 0,1–1,2 г/г) і фіксованій температурі теплового удару (800°C) [8].

Мета даної роботи – дослідження впливу температури теплового удару на розвиток поверхні вуглецевих матеріалів, одержаних з бурого вугілля в АТУ-процесі при співвідношенні $R_{\text{KOH}} = 1,0$ г/г, яке дає матеріали з максимальним розвитком поруватої структури. Особливу увагу приділено розвитку субнанопоруватості, оскільки саме вона може відповідати за специфічні адсорбційні властивості АВ [9,10].

Експериментальна частина

Дослідження виконано на бурому вугіллі (БВ) Олександрійського родовища, яке було попередньо демінералізовано до зольності $0,5 \pm 0,1\%$ обробленням кислотами HCl та HF [8]. Елементний склад органічної вугільної речовини є наступним (%): С 70,6; Н 5,9; S 3,6; N 1,9; О 18,0 (за різницею). Вміст фенольних груп 4,1 ммоль/г, карбоксильних груп 1,8 ммоль/г.

Оброблення БВ гідроксидом калію виконували імпрегнуванням в три стадії: 1) змішування висушеного БВ (100 г) і водного розчину KOH (30%, 333 г) для забезпечення вагового співвідношення $\text{KOH}/\text{вугілля} = R_{\text{KOH}} = 1,0$ г/г; 2) витримування 24 години при $20\text{--}30^\circ\text{C}$; 3) видалення водної фази при $90\text{--}100^\circ\text{C}$ та залишкової води при $110 \pm 10^\circ\text{C}$.

АТУ-процес проводили за умов продувки сухим аргоном (~ 2 дм³/ч) реактора з нержаві-

ючої сталі (діаметр 40 мм, висота робочої зони 150 мм) з сіткою в нижній частині. Реактор нагрівали до заданої температури теплового удару $t_{\text{ТУ}} \leq 800^\circ\text{C}$, потім імпрегноване вугілля швидко вводили в нагріту зону, витримували протягом 1 год і швидко охолоджували в потоці аргону до $t \leq 50^\circ\text{C}$. Утворений твердий продукт термолізу (ТПТ) послідовно відмивали від лугу водою, 0,1 М розчином HCl і знову водою до негативної реакції на іони Cl^- (за AgNO_3), потім сушили при $115 \pm 5^\circ\text{C}$ до постійної ваги і визначали вихід – Y (%). Похибка визначення виходу ТПТ становить $\pm 2\%$. Синтезовані за різних температур зразки позначено ТПТ($t_{\text{ТУ}}$), наприклад, ТПТ(700) – зразок, одержаний при $t_{\text{ТУ}} = 700^\circ\text{C}$.

Характеристики поруватої структури ТПТ визначено на основі ізотерм низькотемпературної (77 К) адсорбції-десорбції азоту, зареєстрованих приладом Micromeritics ASAP 2020, який дозволяє аналізувати субнанопори за відносного тиску $p/p_0 = 10^{-7}\text{--}10^{-8}$. Перед вимірюваннями зразки ТПТ дегазували 20 год при 200°C . Сумарний об'єм пор V_{Σ} (см³/г) визначали за кількістю N_2 , адсорбованого за відносного тиску $P/P_0 \sim 1,0$. Величину питомої поверхні S_{Σ} (м²/г), питому поверхню (S_{mi} , м²/г) та об'єм (V_{mi} , см³/г) мікропор, питому поверхню (S_{IHM} , м²/г) і об'єм (V_{IHM} , см³/г) субнанопор, а також розподіл пор за розмірами визначали використовуючи інтегральні та диференційні залежності вказаних характеристик S_{Σ} та V_{Σ} від середньої ширини пор (W , нм), одержані методом 2D-NLDFIT [11]. Підкреслимо, що субнанопори ($W \leq 1$ нм) входять у склад мікропор ($W \leq 2$ нм) і формують загальну мікропоруватість ТПТ. Також розраховували частки (P) поверхні мікропор ($P_{\text{mi}} = S_{\text{mi}}/S_{\Sigma}$) та субнанопор ($P_{\text{IHM}} = S_{\text{IHM}}/S_{\Sigma}$) в загальній питомій поверхні зразків ТПТ.

Результати та обговорення

Зі зростанням температури від 400 до 850°C вихід ТПТ знижується до $17 \pm 2\%$ (рис. 1) внаслідок двох груп реакцій: 1) деструктивних реакцій органічної вугільної речовини, які перебігають переважно в області основного термічного руйнування (приблизно до 500°C), 2) термоініційованих реакцій вугілля з KOH , які перебігають в усьому дослідженому температурному діапазоні [12].

Матеріали ТПТ, отримані за температур $150\text{--}350^\circ\text{C}$, частково розчинні в лужних водних розчинах за рахунок присутності в них гуматів калію, вміст яких може варіюватись в інтервалі $33\text{--}70\%$. Вони утворюються внаслідок термоініційованого лужного гетеролізу С–О та С–С

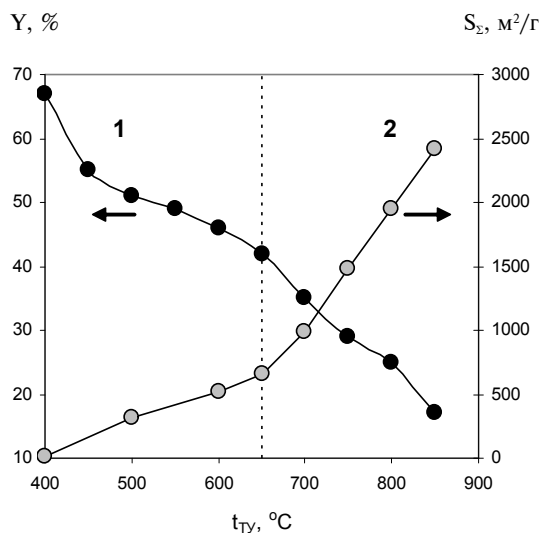


Рис. 1. Залежності виходу Y (1) і питомої поверхні S_Σ (2) твердих продуктів лужного термолізу бурого вугілля від температури теплового удару

зв'язків вугілля, який по суті «розколює» вугільний просторовий каркас на фрагменти, подібні до гумінових кислот [12]. Утворені при термолізі гумати калію переходять в розчин і видаляються під час відмивання ТПТ від лугу водою, а «залишковий» вуглецевий продукт характеризується малою питомою поверхнею ($\leq 10 \text{ м}^2/\text{г}$). З цих причин для наступних досліджень прийнято інтервал температур теплового удару 400–850°C.

Підвищення температури t_{TV} призводить до утворення ТПТ зі зростаючою питомою поверхнею (рис. 1, лінія 2). Залежність S_Σ від t_{TV} наведено двома приблизно лінійними ділянками, які відповідають інтервалам $t_{TV}=400\text{--}650^\circ\text{C}$ та $t_{TV}=650\text{--}850^\circ\text{C}$ і характеризуються суттєво різним ступенем впливу температури на розвиток питомої поверхні. В інтервалі $t_{TV}\leq 650^\circ\text{C}$ температурний коефіцієнт приросту поверхні складає $2,60 \text{ м}^2/\text{град}$, в іншому інтервалі ($t_{TV}\geq 650^\circ\text{C}$) він в 3,37 рази вищий ($8,75 \text{ м}^2/\text{град}$). Можна припустити, що при температурах $t_{TV}\geq 650^\circ\text{C}$ реалізується додатковий механізм розвитку поруваної структури, що обумовлений реакціями вугілля та КОН з утворенням додаткової кількості летких продуктів, що відбивається в більш різкому зниженні виходу ТПТ зі зростанням температури в інтервалі $t_{TV}=650\text{--}850^\circ\text{C}$ (рис. 1, лінія 1).

Інтегральні залежності величини S_Σ від ширини пор W для ТПТ, одержаних при різних температурах теплового удару, суттєво відрізняються за формою. Питома поверхня ТПТ(400) формується за рахунок мезопор з $W\geq 4 \text{ нм}$

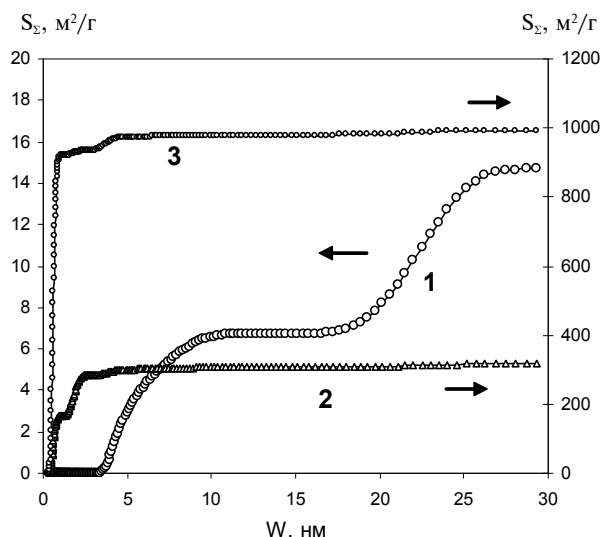


Рис. 2. Інтегральні залежності питомої поверхні від ширини пор для ТПТ, отриманих при температурах теплового удару 400°C (1), 500°C (2) та 700°C (3)

(рис. 2, лінія 1), причому пори шириною 10–20 нм майже не розвиваються. Підвищення t_{TV} до 500°C кардинально змінює залежність S_Σ від W : у зразка ТПТ(500) найбільш сильно збільшується поверхня пор шириною $W=2\text{--}4 \text{ нм}$ і помітно розвивається поверхня мікропор ($W=1\text{--}2 \text{ нм}$); внесок поверхні мезопор з $W\geq 5 \text{ нм}$ у величину S_Σ є малим і складає 5,7%.

Підвищення температури до 700°C збільшує, головним чином, поверхню мікропор (рис. 2, лінія 3) і мало впливає на величину S_{me} для мезопор з $W\geq 5 \text{ нм}$. Аналогічна ситуація спостерігається для всіх зразків ТПТ, отриманих в інтервалі $t_{TV}=500\text{--}850^\circ\text{C}$. В ряду зразків від ТПТ(600) до ТПТ(850) питома поверхня розвивається переважно за рахунок мікропор (рис. 3) та мезопор з $W=2\text{--}5 \text{ нм}$, внесок яких у величину S_Σ складає 97,0–98,5%. Таким чином, тепловий удар в сполученні з КОН розвиває пори шириною до 5 нм.

У табл. 1 наведено характеристики поруваної структури отриманих зразків ТПТ. Зі зростанням t_{TV} загальний об'єм пор збільшується в 8,4 рази, питома поверхня – в 164 рази. Основне збільшення V_Σ відбувається за рахунок мікропор, об'єм яких збільшується від 0 до $0,789 \text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 1). Порівняно з V_{mi} об'єм субнанопор V_{1nm} збільшується з затримкою по температурі, але вклад субнанопор в мікропоруватість зразків ТПТ(600)–ТПТ(850) є домінуючим і становить $\geq 84\%$.

Зі збільшенням t_{TV} частка поверхні мікропор P_{mi} сильно зростає (від 0 до 0,93) в інтервалі

Таблиця 1

Об'єми і питома поверхня мікро- і субнанопор зразків ТПТ, одержаних з бурого вугілля в АТУ-процесі

Параметр	Температура теплового удару $t_{\text{ТУ}}, ^\circ\text{C}$							
	400	500	600	650	700	750	800	850
$V_{\Sigma}, \text{cm}^3/\text{г}$	0,124	0,355	0,322	0,471	0,568	0,867	0,892	1,042
$V_{\text{mi}}, \text{cm}^3/\text{г}$	0	0,126	0,169	0,197	0,293	0,433	0,547	0,789
$V_{\text{Inm}}, \text{cm}^3/\text{г}$	0	0,051	0,142	0,180	0,283	0,426	0,526	0,692
$S_{\Sigma}, \text{m}^2/\text{г}$	14,7	317	515	664	993	1481	1947	2414
$S_{\text{mi}}, \text{m}^2/\text{г}$	0	252	478	601	930	1380	1869	2363
$S_{\text{Inm}}, \text{m}^2/\text{г}$	0	166	444	581	917	1365	1840	2230

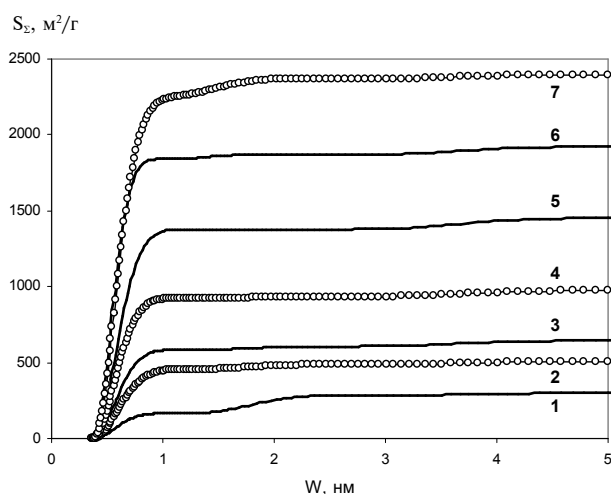


Рис. 3. Інтегральні залежності питомої поверхні від ширини пор для ТПТ, одержаних при різних температурах теплового удару: 500°C (1); 600°C (2); 650°C (3); 700°C (4); 750°C (5); 800°C (6) та 850°C (7)

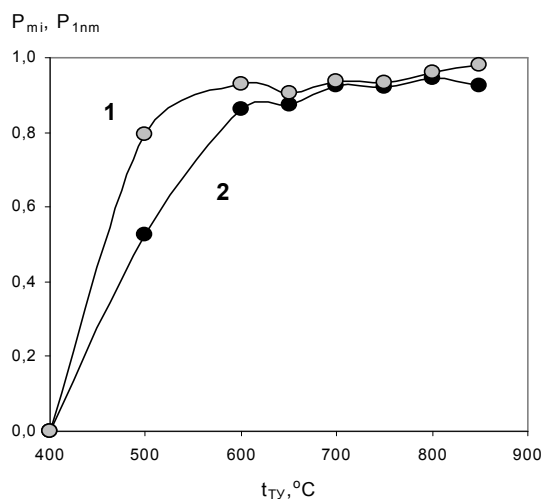


Рис. 4. Частки поверхні мікропор (1) і субнанопор (2) в загальній питомій поверхні ТПТ

$t_{\text{ТУ}}=400-600^\circ\text{C}$ (рис. 4, лінія 1) і далі змінюється мало, проявляючи тенденцію до зростання зі збільшенням температури до 850°C . Аналогічно

змінюється частка субнанопор P_{Inm} (рис. 4, лінія 2) і тут також проявляється затримання по температурі. Слід зазначити, що різке зростання значень P_{mi} та P_{Inm} в інтервалі $t_{\text{ТУ}} \leq 600^\circ\text{C}$ відбувається на тлі відносно невисокого приросту поверхні S_{Σ} зі зростанням $t_{\text{ТУ}}$ (рис. 1, лінія 2).

Таким чином, підвищення $t_{\text{ТУ}}$ в АТУ-процесі з 400 до 600°C розвиває загальну поверхню не сильно (приблизно 20% від максимально досяжної $S_{\Sigma}=2414 \text{ m}^2/\text{г}$), але якісно змінює тип поруватої структури, переводячи ТПТ з мезопоруватих матеріалів в мікропоруваті з домінуванням субнанопоруватості, що наочно видно зі співставлення кривих 1 і 2 в інтервалі $t_{\text{ТУ}}=600-850^\circ\text{C}$ (рис. 4).

Зростання $t_{\text{ТУ}}$ приводить до збільшення питомої поверхні за рахунок малорозмірних пор, головним чином, з шириною $W \leq 5 \text{ nm}$ (рис. 3). На цій ділянці розподіл питомої поверхні за розмірами пор характеризується трьома максимумами величин dS_{Σ}/dW , відповідними субнанопорам (dS_1), мікропорам з $W=1-2 \text{ nm}$ (dS_2) та мезопорам з $W=3-5 \text{ nm}$ (dS_3), що показано на рис. 5 для ТПТ(700) та ТПТ(800). Значення dS_{Σ}/dW на ділянці субнанопор відокремлено пунктирною лінією та зменшено в 100 разів для наочності. Аналогічні розподіли пор для інших зразків мають якісно такий же вигляд. Різниця полягає лише в чисельних значеннях максимумів величин dS_1 , dS_2 та dS_3 , а також ширині пор, яким вони відповідають. Цю інформацію зведено в табл. 2.

Зі зростанням температури $t_{\text{ТУ}}$ значення dS_1 збільшуються експоненційно (рис. 6). Параметр dS_2 змінюється складним чином (рис. 6, лінія 2): найбільші значення зареєстровано для ТПТ(500) ($dS_2=169 \text{ m}^2/\text{г}\cdot\text{nm}$) та ТПТ(850) ($dS_2=187 \text{ m}^2/\text{г}\cdot\text{nm}$), мінімальне значення $dS_2=9,2 \text{ m}^2/\text{г}\cdot\text{nm}$ спостерігається для ТПТ(750). Тобто, швидкість приросту об'єму мікропор з шириною $W=1-2 \text{ nm}$ з підвищенням температури теплового удару змінюється по кривій з мінімумом і відрізняється

Таблиця 2

Параметри dS_1 , dS_2 та dS_3 розподілу питомої поверхні за розмірами для ТПТ, одержаних при різних температурах теплового удару

Параметр	Температура теплового удару, °C							
	400	500	600	650	700	750	800	850
$dS_1, \text{M}^2/\text{Г}\cdot\text{НМ}$	0	538	1260	1850	2930	4230	7340	7000
$W, \text{НМ}$	–	0,55	0,56	0,55	0,55	0,54	0,51	0,55
$dS_2, \text{M}^2/\text{Г}\cdot\text{НМ}$	0	169	49,0	37,5	21,6	9,2	69	187
$W, \text{НМ}$	–	1,81	1,77	1,77	1,77	1,55	1,36	1,45
$dS_3, \text{M}^2/\text{Г}\cdot\text{НМ}$	2,3	13,4	18,8	30,9	34,3	63,0	45,8	27,0
$W, \text{НМ}$	4,19	3,75	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59

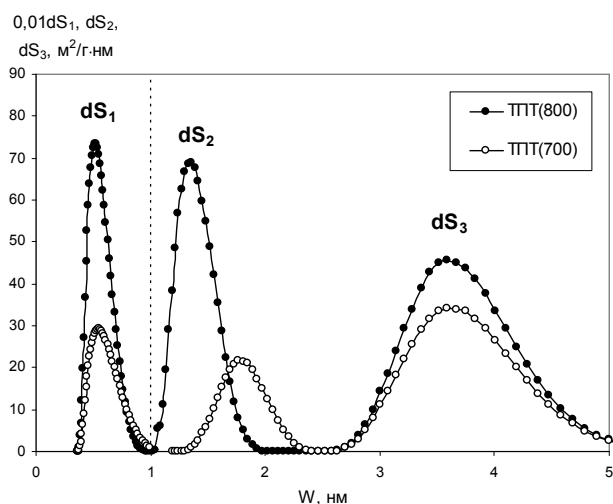


Рис. 5. Розподіл питомої поверхні за розмірами пор для ТПТ, отриманих лужною активацією з тепловим ударом

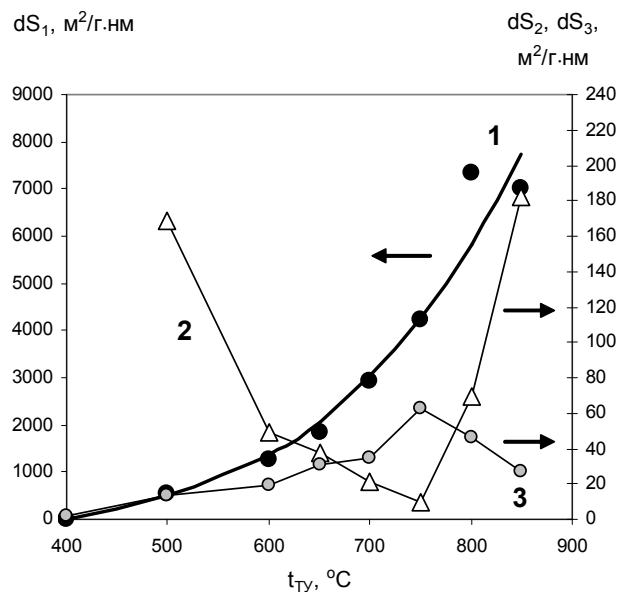


Рис. 6. Параметри dS_1 (1), dS_2 (2) та dS_3 (3) розподілу питомої поверхні за розмірами пор для зразків ТПТ, одержаних при різних температурах теплового удару

ся приблизно в 20 разів, а відповідна цьому максимуму dS_2 ширина пор зміщується в сторону менших значень – з 1,81 нм до 1,36 нм (табл. 2). На відміну від dS_2 , параметр dS_3 змінюється по кривій з максимумом при $t_{\text{ТУ}}=750^\circ\text{C}$, але варіюється у вузькому інтервалі значень $dS_3 \leq 63 \text{ M}^2/\text{Г}\cdot\text{НМ}$ (рис. 6, лінія 3).

Температурна залежність dS_1 в інтервалі $t_{\text{ТУ}}=500\text{--}850^\circ\text{C}$ добре лінеаризується (рис. 7) в координатах рівняння Арреніуса: $\ln dS_1 = 15,027 - 6823/T$ ($R^2=0,983$). В цьому випадку можна використовувати метод розрахунку «класичної» енергії активації E і визначити формально схожий параметр $E(S_1)$, який характеризує вплив температури на приріст поверхні субнанопопозитивів з збільшенням їх ширини. В нашому випадку його величина становить $E(S_1)=56,7 \text{ кДж/моль}$. За фізичним сенсом параметр $E(S_1)$ не співпадає з енергією активації хімічної реакції (хоча має таку ж розмірність), оскільки величина E характеризує вплив температури на розвиток процесу в

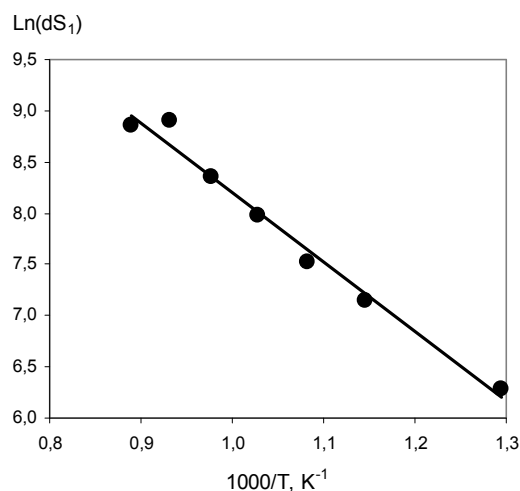


Рис. 7. Залежність параметра dS_1 від температури теплового удару, побудована у координатах рівняння Арреніуса в інтервалі $500\text{--}850^\circ\text{C}$

часі, а $E(S_1)$ – вплив температури на розвиток питомої поверхні з ростом ширини субнанопор. Але на якісному рівні E та $E(S_1)$ пов'язані між собою: з ростом температури збільшується швидкість взаємодії вугілля з КОН згідно з величиною E і, відповідно, збільшується результат цієї взаємодії – питома поверхня S_{1nm} і швидкість приросту поверхні субнанопор dS_1 згідно з величиною $E(S_1)$.

Можна зробити висновок, що початковою стадією АТУ-процесу в інтервалі 500–850°C є формування поверхні субнанопор наслідок термоініційованих реакцій КОН з органічними фрагментами вугілля [12] і підвищення температури теплового удару підсилює саме цей процес. Величина $E(S_1)=56,7$ кДж/моль характерна для дифузійних процесів в конденсованій фазі і це дозволяє припустити, що утворення субнанопор лімітується дифузією активанта (КОН або атомів К як продуктів відновлення іонів K^+ [13,14]) всередині каркаса ТПТ, який формується. Наступні трансформації субнанопор під дією луку (збільшення ширини пор W за рахунок видалення поверхневих С- і О-атомів, утворення каналів між порами, злиття) формують порувану структуру ТПТ у цілому. Подальші дослідження застосовності параметра $E(S_1)$ і встановлення його кількісного взаємозв'язку з ефективною енергією активації процесу в системі «вугілля–КОН» видаються корисними для оцінювання впливу температури теплового удару на формування поруваної структури вуглецевих матеріалів, які утворюються в АТУ-процесі.

Висновки

1. Температура теплового удару – головний фактор розвитку питомої поверхні вуглецевих матеріалів, які утворюються при лужній активації бурого вугілля. При однаковому ваговому співвідношенні КОН/вугілля (1 г/г) підвищення t_{TV} від 400 до 850°C приводить до збільшення S_{Σ} від 14,7 м²/г до 2414 м²/г, загального об'єму пор V_{Σ} з 0,124 до 1,04 см³/г, але вихід матеріалу знижує з 67 до 17%.

2. Зростання значень S_{Σ} з t_{TV} обумовлено збільшенням питомої поверхні мікропор S_{mi} (від 0 до 2363 м²/г). Їх частка S_{mi}/S_{Σ} зростає від 0 до 0,93 з підвищенням t_{TV} в інтервалі 400–600°C, що трансформує матеріали з мезопоруватих у мікропоруваті.

3. Спільна дія КОН і теплового удару розвиває поверхню пор з шириною $W \leq 5$ нм. Розподіл S_{Σ} за розмірами пор W характеризується максимумами, відповідними субнанопорам (dS_1), мікропорам з $W=1-2$ нм (dS_2) та мезопорам з

$W=3-5$ нм (dS_3). Величина dS_1 підпорядковується рівнянню Арреніуса ($R^2=0,983$), що дозволяє визначити параметр $E(S_1)=56,7$ кДж/моль, який формально є подібним до «класичної» енергії активації і характеризує вплив t_{TV} на збільшення об'єму субнанопор зі збільшенням їх ширини.

4. При лужній активації тепловий удар сприяє формуванню субнанопор, зростання поверхні яких (від 0 до 2230 м²/г) імовірно лімітується дифузією КОН всередині тривимірного каркаса поруваного буровугільного матеріалу, який формується.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Tacson J.M.D.* Novel carbon adsorbents. – Amsterdam: Elsevier, 2012 – 686 p.
2. *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.
3. *Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors / Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Xie W., Yu J.-L.* // Fuel Proc. Technol. – 2015. – Vol.138. – P.734-742.
4. *KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors / Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P., Xi S.-C., Wei X.-Y., Kamamoto J., Takarada T.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2014. – Vol.105. – P.116-121.
5. *Effect of pore structure on the electrochemical performance of coal-based activated carbons in non-aqueous electrolyte / Zhang C., Zhang R., Xing B., Cheng G., Xie Y., Qiao W., Zhan L., Liang X., Ling L.* // New Carbon Mater. – 2010. – Vol.25. – No. 2. – P.129-133.
6. *Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation / Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H.* // Appl. Surf. Sci. – 2016. – Vol.371. – P.331-337.
7. *Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Раенко Г.Ф.* Влияние гидроксида калия на структуру и развитие поверхности бурого угля при щелочной активации // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2017. – Т.8. – № 2. – С.133-142.
8. *Формирование нанопористости бурого угля при щелочной активации с тепловым ударом / Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Раенко Г.Ф., Попов А.Ф.* // Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – № 4. – С.49-56.
9. *Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer / Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L.* // Science. – 2006. – Vol.313. – No. 5794. – P.1760-1763.
10. *Atomic structure of graphene subnanometer pores / Robertson A.W., Lee G.-D., He K., Gong C., Chen Q., Yoon E.,*

Kirkland A.I., Warner J.H. // *ACS Nano*. – 2015. – Vol.9. – No. 12. – P.11599-11607.

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

13. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD / Diaz-Teran J., Nevskaja D.M., Fierro J.L.G., Lopez-Peinado A.J., Jerez A. // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2003. – Vol.60. – P.173-181.

14. Chun S.-E., Whitacre J.F. Formation of micro/mesopores during chemical activation in tailor-made nongraphitic carbons // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2017. – Vol.251. – P.34-41.

Надійшла до редакції 03.09.2018

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE SURFACE DEVELOPMENT OF BROWN COAL MATERIALS UNDER HEAT SHOCK ALKALI ACTIVATION

V.O. Kucherenko, Yu.V. Tamarkina *, V.O. Saberova
L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, Kyiv, Ukraine

* e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

We studied the porous structure of thermolysis solid products (TSP) fabricated from brown coal by the process of thermal shock alkaline (KOH, 1 g/g coal) activation which includes the following stages: (1) a rapid introduction of impregnated coal into the reactor preheated up to the temperature of thermal shock (t_{TS}), varied within the interval of 400–850°C, and (2) an isothermal exposure for 1 hour at t_{TS} . Based on the 2D-NLDFT calculations of nitrogen adsorption-desorption isotherms (77 K), we determined the total specific surface area S_2 (m^2/g), the pore volume V_2 (cm^3/g), the surface (S_m) and the volume (V_m) of microporous, the surface (S_{1nm}) and the volume (V_{1nm}) of subnanopores (i.e. pores with an average width of $W \leq 1$ nm). The integral and differential dependences of S_2 and V_2 on the average pore width were calculated. An increase in t_{TS} from 400°C to 850°C results in an increase in the values of S_2 (from 14.7 m^2/g to 2414 m^2/g) and V_2 (from 0.124 to 1.04 cm^3/g), the yield of TSP being decreased from 67 to 17%. The S_2 value increases with the temperature t_{TS} due to the subnanopore surface development (from 0 to 2230 m^2/g); its portion is dominant ($S_{1nm}/S_2 \geq 0.86$) in the pore structure of TSP prepared at t_{TS} of 600 to 850°C. The mutual action of KOH and heat shock was found to develop predominantly the pore surface with $W \leq 5$ nm. The specific surface area distribution by pore width as dS_2/dW vs. W relationship is characterized by peaks corresponding to subnanopores (dS_1), micropores with $W = 1-2$ nm (dS_2) and mesopores with $W = 3-5$ nm (dS_3). With increasing t_{TS} , the dS_1 value increases exponentially (from 0 to 7000 $m^2/g \cdot nm$) and well obeys the Arrhenius equation that allows valuating the parameter $E(S_1) = 56.1$ kJ/mol being formally similar to the «classical» activation energy. The parameter $E(S_1)$ characterizes the influence of t_{TS} on the increment of specific surface area of subnanopores with increasing their width. An increase in the heat shock temperature was suggested to promote the subnanopores formation which is limited by the diffusion of the activator (i.e. KOH or K-atoms as the products of K^+ -ions reduction) within the formed three-dimensional framework

of the brown-coal porous material.

Keywords: brown coal; alkali activation; heat shock; nanoporosity; surface.

REFERENCES

1. Tascon J.M.D., *Novel carbon adsorbents*. Elsevier, 2012. 686 p.

2. 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.

3. 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.

4. Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P., Xi S.-C., Wei X.-Y., Kamamoto J., Takarada T. KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, vol. 105, pp. 116-121.

5. Zhang C.-X., Zhang R., Xing B.-L., Cheng G., Xie Y.-B., Qiao W.-M., Zhan L., Liang X.-Y., Ling L.-C. Effect of pore structure on the electrochemical performance of coal-based activated carbons in non-aqueous electrolyte. *New Carbon Materials*, 2010, vol. 25, pp. 129-133.

6. Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H. Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 379, pp. 331-337.

7. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Rayenko G.F. Vliyanie gidroksida kaliya na strukturu i razvitie poverkhnosti burogo ugl'ya pri shelochnoi aktivatsii [Influence of potassium hydroxide on the brown coal structure and surface area development under alkali activation]. *Khimiya, Phizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, 2017, vol. 8, no. 2, pp. 133-142. (in Russian).

8. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Rayenko G.F., Popov A.F. Formirovanie nanoporistosti burogo ugl'ya pri shelochnoi aktivatsii s teplovym udarom [Brown coal nanoporosity formation under heat-shock alkali activation]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, no. 4, pp. 49-56. (in Russian).

9. 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.

10. Robertson A.W., Lee G.-D., He K., Gong C., Chen Q., Yoon E., Kirkland A.I., Warner J.H. Atomic structure of graphene subnanometer pores. *ACS Nano*, 2015, vol. 9, pp. 11599-11607.

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. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Shelochnaya aktivatsiya uglei i uglerodnykh materialov [Alkali activation of coals and carbon materials]. *Khimiya Tverdogo Topliva*, 2014, vol. 4, pp. 40-48. (in Russian).

13. Diaz-Teran J., Nevskaja D.M., Fierro J.L.G., Lopez-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.

14. Chun S.-E., Whitacre J.F. Formation of micro/mesopores during chemical activation in tailor-made nongraphitic carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 251, pp. 34-41.