

УДК 553.96:66.094.76:661.183

*В.О. Сабєрова, Ю.В. Тамаркіна, В.О. Кучеренко*

## ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕПЛООВОГО УДАРУ ПРИ ЛУЖНІЙ АКТИВАЦІЇ БУРОГО ВУГІЛЛЯ

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ, Україна

Дана робота присвячена оцінюванню ефективності теплового удару порівнянням властивостей твердих продуктів термолізу (ТПТ), які утворюються з бурого вугілля (БВ) при термопрограмованій лужній активації (ТП-активації) і активації з тепловим ударом (АТУ-процесі). Зразок БВ-КОН одержано імпрегнуванням; співвідношення КОН/БВ дорівнює 1 г/г. ТП-активація включала нагрівання БВ-КОН (4 град/хв) в аргоні до заданої температури (150–850°C), витримання тривалістю 1 год та охолодження. У АТУ-процесі БВ-КОН швидко вводили в попередньо нагрітий реактор. ТПТ виділяли відмиванням від КОН і сушінням. Характеристики надмолекулярної і пористої структури ТПТ отримано методами рентгенофазового аналізу і низькотемпературної (77 К) адсорбції азоту. Встановлено, що в АТУ-процесі вихід ТПТ менше за рахунок додаткового утворення летких органічних продуктів. Ефект посилюється з підвищенням температури: при 850°C вихід ТПТ становить 15% проти 24% при ТП-активації. Позитивний вплив теплового удару на пористість ТПТ проявляється в інтервалі 650–850°C, посилюється з підвищенням температури і сприяє утворенню ТПТ зі збільшеними питомою поверхнею (в 2,2 рази – з 1115 м<sup>2</sup>/г до 2414 м<sup>2</sup>/г), загальним об'ємом пор (в 1,8 рази) і об'ємом субнанопор (в 2,1 рази). При температурі нижче 650°C утворюються ТПТ з характеристиками пористої структури, які майже однакові для обох режимів термолізу. Показано, що реорганізація надмолекулярної структури відбувається в інтервалі температур 400–850°C і залежить від режиму нагрівання. При ТП-активації міжшарова відстань кристалітів з підвищенням температури зростає (з 0,412 нм до 0,453 нм), а в АТУ-процесі зменшується (з 0,412 нм до 0,350 нм) за рахунок збагачення ТПТ більш структурно впорядкованими кристалітами. Вони мають збільшені лінійні розміри графенових шарів, найбільш інертні до дії КОН і рівномірно розподілені в аморфному пористому каркасі ТПТ.

**Ключові слова:** буре вугілля, лужна активація, тепловий удар, тверді продукти, надмолекулярна і пориста структура.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2020-130-3-162-169

### *Вступ*

Нагрівання вуглецевих речовин органічного походження з гідроксидом калію веде до утворення твердих продуктів термолізу (ТПТ), які характеризуються розвиненою пористою структурою і значною величиною питомої поверхні ( $S \geq 1000$  м<sup>2</sup>/г) [1]. Такі ТПТ мають назву активоване вугілля (АВ), а сам процес називають лужною активацією, яку широко використовується для переробки різноманітних вихідних речовин: різних видів біомаси, викопного вугілля, полімерів, коксів, вуглеграфітових матеріалів. Два відомих варіанти процесу передбачають прове-

дення термолізу в режимі термопрограмованого нагрівання зі швидкістю 4–10 град/хв або за рахунок СВЧ-енергії [2,3]. Новим варіантом такої активації є процес лужної активації з тепловим ударом (скорочено АТУ-процес), в якому нагрівання здійснюється в режимі теплового удару – швидкого введення зразка в попередньо нагріту до температури активації зону реактора [4]. Його головна перевага – використання значно менших кількостей лужного активатора (КОН) без погіршення характеристик пористої структури АВ, яке утворюється. Ефективність теплового удару вперше встановлена при акти-

© В.О. Сабєрова, Ю.В. Тамаркіна, В.О. Кучеренко, 2020

*V.O. Sabierova, Yu.V. Tamarkina, V.O. Kucherenko*

вації бурого вугілля [5]. Надалі досліджено властивості АВ, яке утворюється в АТУ-процесі при варіюванні природи лугу (LiOH, NaOH, KOH), температури теплового удару ( $\leq 850^\circ\text{C}$ ) і часу ізотермічного витримування ( $\leq 2$  год) при температурі активації [6,7].

Мета даної роботи полягала в оцінюванні ефективності теплового удару порівнянням властивостей ТПТ, одержаних з бурого вугілля в АТУ-процесі і термопрограмованої лужної активації.

#### *Методика експерименту*

Роботу проведено з використанням бурого вугілля (БВ), що має наступний елементний склад (%): С 70,6; Н 5,9; S 3,6; N 1,9; О 18,0 (за різницею); вміст ОН-кислотних груп – 5,9 ммоль/г (фенольні – 4,1 ммоль/г, карбоксильні – 1,8 ммоль/г). Обробку БВ гідроксидом калію виконували імпрегнуванням [6]; вагове співвідношення КОН/БВ становило  $R_{\text{КОН}}=1,0$  г/г.

АТУ-процес здійснювали за умов продувки сухим аргонном ( $\sim 2$  дм<sup>3</sup>/ч) реактора з нержавіючої сталі (діаметр 40 мм, висота робочої зони 150 мм) з сіткою в нижній частині. Реактор нагрівали до заданої температури, яка варіювалась в межах 150–850<sup>o</sup>C, потім імпрегноване вугілля швидко вводили в нагріту зону, витримували 1 год і охолоджували в потоці аргону до  $t \leq 50^\circ\text{C}$ . Термопрограмовану лужну активацію виконували в тих же умовах, але нагрівання до заданої температури здійснювали зі швидкістю 4 град/хв. Цей процес скорочено названий ТП-активація.

Зразки ТПТ, які отримано в інтервалі температур 400–850<sup>o</sup>C, послідовно відмивали від лугу водою, 0,1 М розчином HCl і знов водою до від'ємної реакції на іони Cl<sup>-</sup> (за AgNO<sub>3</sub>), потім сушили при 115±5<sup>o</sup>C до постійної ваги і визначали вихід Y (%) з похибкою ±2%. Зразки ТПТ, синтезовані при температурах  $\leq 350^\circ\text{C}$ , містять гумати калію, які частково розчинні в лужних водних середовищах [8]. Для виключення їх переходу в розчин при відмиванні лужного активатора, зразки ТПТ відразу обробляли 0,1 М HCl для перетворення гуматів калію в гумінові кислоти, які не розчинні в лужних середовищах. Наступні операції виділення ТПТ виконували як описано вище. Зразки, які синтезовано з тепловим ударом позначено ТПТ(ТУ), а їх вихід – Y<sub>ТУ</sub> (%). Зразки, отримані при термопрограмованому нагріванні позначено ТПТ(ТП), а їх вихід – Y<sub>ТП</sub> (%).

Зміни надмолекулярної (просторової) структури вугільного каркаса оцінювали мето-

дом рентгенофазового аналізу (РФА): прилад Bruker D8, випромінювання CuK<sub>α</sub> (0,154 нм, 30 кВ, 50 мА), крок сканування 0,019<sup>o</sup> при часі накопичення 20 с/крок. Вихідну дифрактограму перетворювали вирахуванням фону, а рефлекси вуглецевого просторового каркасу відокремлювали від рефлексів мінеральних компонентів інтерполяцією [9]. Дифрактограма включала основний рефлекс – накладення γ-смуги і рефлексу (002), який відносять до міжшарової відстані d<sub>002</sub> в кристалітах, а також рефлекс (100) [9]. Їх поділяли деконволюцією на гауссіани, з яких визначали характеристики вугільних кристалітів – пакетів декількох поліаренових (графенових) шарів з приблизно графітовою упаковкою [10]. Оцінювали наступні параметри надмолекулярної структури: міжшарову відстань в кристалітах d<sub>002</sub>, висоту L<sub>c</sub>, середній діаметр L<sub>a</sub> та об'єм кристаліта V<sub>кр</sub>, інтенсивність I<sub>002</sub> (відн. од.) як площу рефлексу (002), а також число поліаренових шарів  $N=(L_c/d_{002})+1$ . Величину d<sub>002</sub> знаходили за формулою Брегга  $d_{002}=\lambda/2\sin\theta_{002}$ , величину L<sub>c</sub> знаходили за формулою Шеррера  $L_c=0,9\lambda/\beta_{002}\cos\theta_{002}$ , величину L<sub>a</sub> – за формулою Уоррена  $L_a=1,84\lambda/\beta_{100}\cos\theta_{100}$  [9,10], де θ<sub>002</sub> і θ<sub>100</sub> – кутове положення рефлексів (002) та (100), відповідно; β<sub>002</sub> та β<sub>100</sub> – ширина (в радіанах) на половині висоти рефлексів (002) та (100), відповідно. Експериментально визначені похибки становлять ±0,004 нм (d<sub>002</sub>), ±0,006 нм (L<sub>c</sub>), ±0,02 нм (L<sub>a</sub>), ±0,05 нм<sup>3</sup> (V<sub>кр</sub>), ±0,3 (N<sub>кр</sub>).

Характеристики поруватої структури ТПТ визначено за ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції-десорбції азоту (прилад Micromeritics ASAP 2020). Сумарний об'єм пор V<sub>t</sub> (см<sup>3</sup>/г) визначали за кількістю N<sub>2</sub>, адсорбованого при відносному тиску P/P<sub>0</sub>~1,0. Величину питомої поверхні S (м<sup>2</sup>/г), питому поверхню (S<sub>mi</sub>, м<sup>2</sup>/г) та об'єм (V<sub>mi</sub>, см<sup>3</sup>/г) мікропор, питому поверхню (S<sub>lmm</sub>, м<sup>2</sup>/г) і об'єм (V<sub>lmm</sub>, см<sup>3</sup>/г) субнано-пор, а також розподіл пор за розмірами визначали методом 2D-NLDFT [11] за інтегральними та диференціальними залежностями S та V<sub>t</sub> від середньої ширини пор (W, нм). Сумарний об'єм мезо- і макропор визначали за різницею  $V_{\text{me+ma}}=V_t-V_{\text{mi}}$ .

#### *Результати та обговорення*

З підвищенням температури вихід ТПТ знижується для обох режимів нагрівання (рис. 1, лінії 1 і 2), причому зниження відбувається нерівномірно. До 400<sup>o</sup>C близько половини вугільної органічної речовини видаляється у вигляді низькомолекулярних органічних продуктів і виходи Y<sub>ТУ</sub> і Y<sub>ТП</sub> близькі.

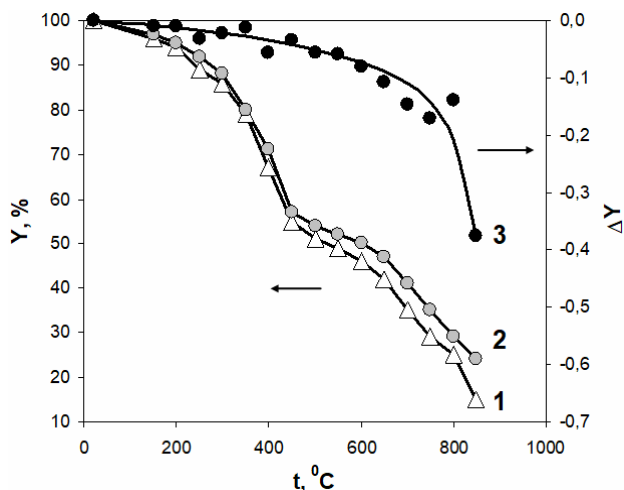


Рис. 1. Температурні залежності виходів і відносної різниці виходів ТПТ: 1 – вихід ТПТ(ТУ), 2 – вихід ТПТ(ТП), 3 – різниця виходів  $\Delta Y$

В інтервалі температур 400–850°C спостерігається інший характер температурних залежностей виходів ТПТ і суворо виконується умова  $Y_{\text{ТУ}} < Y_{\text{ТП}}$ . Тобто, якщо термопрограмоване нагрівання замінити на тепловий удар, то вихід ТПТ завжди нижче у всьому температурному діапазоні. Це можна оцінити відносним зниженням виходу  $\Delta Y = (Y_{\text{ТУ}} - Y_{\text{ТП}}) / Y_{\text{ТП}}$ , де  $Y_{\text{ТУ}}$  і  $Y_{\text{ТП}}$  – вихід ТПТ в АТУ-процесі і ТП-активації, відповідно. Температурна залежність параметра  $\Delta Y$  (рис. 1, лінія 3) показує, що тепловий удар сприяє додатковому утворенню летких продуктів, що знижує вихід ТПТ. Цей ефект посилюється зі збільшенням температури і при 850°C вихід ТПТ(ТУ) ( $Y_{\text{ТУ}} = 15\%$ ) вже на 38% нижче ( $\Delta Y = -0,38$ ) в порівнянні з виходом ТПТ(ТП) ( $Y_{\text{ТП}} = 24\%$ ).

Температурні залежності питомої поверхні ТПТ(ТУ) і ТПТ(ТП) мають різний характер (рис. 2). До 400°C поверхня ТПТ практично не розвивається:  $S \leq 12,8 \text{ м}^2/\text{г}$  у ТПТ(ТП) і

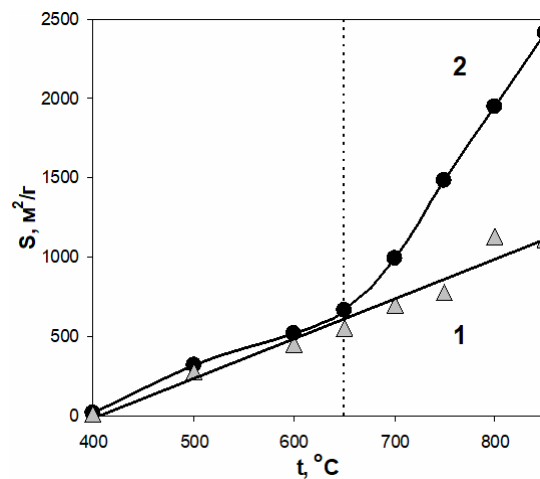


Рис. 2. Температурні залежності питомої поверхні ТПТ, що утворюються при ТП-активації (1) і в АТУ-процесі (2)

$S \leq 14,7 \text{ м}^2/\text{г}$  у ТПТ(ТУ). В ТП-активації при 400–850°C залежність  $S$  від  $t$  передається прямою лінією  $S = 2,505 \cdot t - 1019$  ( $R^2 = 0,966$ ). Для АТУ-процесу встановлено [7] іншу залежність (рис. 2, лінія 2), яка апроксимується двома лінійними функціями:  $S = 2,52 \cdot t - 978$  ( $R^2 = 0,992$ ) для області  $t = 400 - 650^\circ\text{C}$  і  $S = 8,91 \cdot t - 5181$  ( $R^2 = 0,996$ ) для  $t = 650 - 850^\circ\text{C}$ . В інтервалі 400–650°C температурний коефіцієнт приросту поверхні  $k_s$  однаковий для обох режимів нагрівання та складає  $k_s = 2,51 \pm 0,01 \text{ м}^2/\text{град}$ . У високотемпературному інтервалі (650–850°C) значення  $k_s$  для ТП-активації не змінюється, а в АТУ-процесі зростає в 3,55 разів – до  $k_s = 8,91 \text{ м}^2/\text{град}$  (рис. 2, лінія 2). Цей факт встановлено раніше [7], що дозволило зробити наступний висновок: при температурах  $t \geq 650^\circ\text{C}$  тепловий удар ініціює протікання додаткових пороутворюючих реакцій, які обумовлюють підвищений розвиток питомої поверхні ТПТ з паралельним утворенням додаткової кількості летких продуктів, що веде до зни-

Таблиця 1

Об'єм різних пор зразків ТПТ, що отримано при термопрограмованому нагріванні (ТП) і тепловому ударі (ТУ)

$t, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{т}}, \text{см}^3/\text{г}$		$V_{\text{1nm}}, \text{см}^3/\text{г}$		$V_{\text{мі}}, \text{см}^3/\text{г}$		$V_{\text{ме+ма}}, \text{см}^3/\text{г}$	
	ТП	ТУ	ТП	ТУ	ТП	ТУ	ТП	ТУ
400	0,095	0,124	0,001	0	0,001	0,001	0,094	0,123
500	0,281	0,355	0,033	0,051	0,086	0,126	0,195	0,229
550	0,262		0,099		0,133		0,129	
600	0,384	0,322	0,130	0,142	0,160	0,169	0,224	0,153
650	0,392	0,471	0,172	0,180	0,199	0,197	0,193	0,274
700	0,496	0,568	0,216	0,283	0,249	0,293	0,247	0,275
750	0,476	0,867	0,240	0,426	0,280	0,433	0,196	0,434
800	0,579	0,892	0,330	0,526	0,410	0,547	0,169	0,345
850	0,578	1,042	0,332	0,692	0,420	0,789	0,158	0,253

жених виходів ТПТ в АТУ-процесі (рис. 1).

Загальний об'єм адсорбуючих пор  $V_t$  з підвищенням температури також змінюється по різному для різних режимів нагрівання (табл. 1). Для ТП-активації залежність  $V_t$  від  $t$  апроксимується лінійним кореляційним рівнянням з коефіцієнтом кореляції  $R^2=0,951$  (рис. 3, лінія 1), а для АТУ-процеса – поліномом другого ступеня з  $R^2=0,950$  (рис. 3, лінія 2). Якісно схожа картина спостерігається для температурних залежностей об'ємів мікропор: лінійне кореляційне рівняння ( $R^2=0,957$ ) для продуктів ТП-активації і біноміальне ( $R^2=0,973$ ) для АТУ-процесу. Режим нагрівання найбільш помітно впливає на процес утворення субнанопор, які являються частиною мікропор і відповідають за унікальні адсорбційні властивості АВ, що отримано акти-

вацією з КОН [12,13].

Крім того, поверхня субнанопор вносить домінуючий вклад в приріст загальної поверхні ТПТ з ростом температури активації [7]. Порівняння залежностей  $V_{1nm}$  від  $t$  для двох серій ТПТ (рис. 4) показує наступне. В області 400–650°C значення  $V_{1nm}$  для ТПТ(ТП) та ТПТ(ТУ) однакові в межах помилок вимірів. Позитивний ефект теплового удару на розвиток субнанопористості проявляється в інтервалі 650–850°C і наростає з підвищенням температури (рис. 4, лінія 2): загальний об'єм пор збільшується в 2,2 рази, а об'єм субнанопор – в 3,8 рази. Температурна кореляційна залежність  $V_{1nm}$  від  $t$  лінійна для ТП-активації ( $R^2=0,970$ ), а для АТУ-процесу добре описується поліномом другого ступеня ( $R^2=0,995$ ).

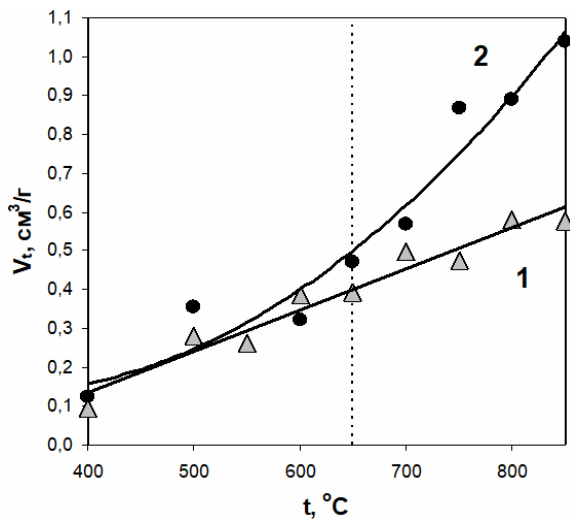


Рис. 3. Температурні залежності загального об'єму пор ТПТ, що утворюються при ТП-активації (1) і в АТУ-процесі (2)

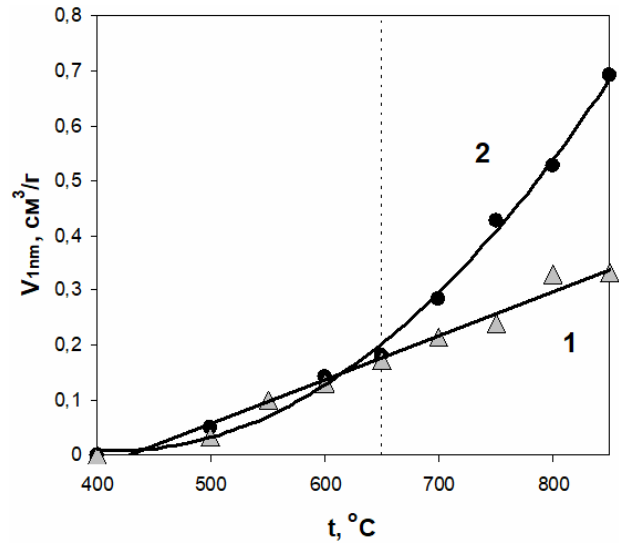


Рис. 4. Температурні залежності об'єму субнанопор ТПТ, що утворюються при ТП-активації (1) і в АТУ-процесі (2)

Таблиця 2

Параметри кристалітів ТПТ, одержаних при різних температурах в умовах термопрограмованого нагрівання (ТП) і теплового удару (ТУ)

$t, ^\circ\text{C}$	$d_{002}, \text{нм}$		$L_c, \text{нм}$		$L_a, \text{нм}$		$V_{kp}, \text{нм}$		N	
	ТП	ТУ	ТП	ТУ	ТП	ТУ	ТП	ТУ	ТП	ТУ
20	0,412	0,412	0,802	0,802	1,46	1,46	1,34	1,34	2,95	2,95
400	0,410	0,413	0,799	0,792	1,44	1,53	1,30	1,46	2,95	2,92
450	0,416	0,410	0,805	0,794	1,52	1,48	1,46	1,37	2,94	2,94
500	0,416	0,412	0,788	0,777	1,71	1,93	1,81	2,27	2,89	2,89
550	0,426	0,417	0,784	0,749	1,55	2,87	1,48	4,84	2,84	2,80
600	0,445	0,410	0,758	0,752	1,84	3,04	2,01	5,46	2,70	2,83
650	0,442	0,420	0,760	0,728	2,53	3,01	3,82	5,18	2,72	2,73
700	0,451	0,393	0,752	0,735	2,45	3,60	3,54	7,48	2,67	2,87
750	0,448	0,396	0,756	0,666	3,31	3,71	6,5	7,20	2,69	2,68
800	0,453	0,355	0,753	0,651	3,47	3,73	7,12	7,11	2,66	2,83
850	0,448	0,350	0,753	0,624	3,39	3,62	6,79	6,42	2,68	2,78

Крім розвитку пористості, підвищення температури викликає реорганізацію просторової структури ТПТ, що реєструється методом РФА як зміна параметрів кристалітів (табл. 2).

З ростом температури до 400°C міжшарова відстань  $d_{002}$  не змінюється для обох режимів нагрівання (рис. 5). В інтервалі 400–650°C значення  $d_{002}$  істотно зростають для зразків ТПТ(ТП), а для ТПТ(ТУ) не змінюються, але слабка тенденція до підвищення все ж таки проглядається (рис. 5, лінія 2). В інтервалі 650–850°C спостерігаються діаметрально протилежні характеристики змін  $d_{002}$  для двох серій зразків. Для ТПТ(ТП) виявлено додаткове підвищення  $d_{002}$ , хоча і не таке значне, як в попередньому температурному інтервалі (рис. 5, лінія 1).

В умовах ТП-активації збільшення температури сприяє структурному розупорядкуванню кристалітів ТПТ, яке викликає зростання значень  $d_{002}$ . Саме таке зростання  $d_{002}$  (до 0,46 нм) встановлено для термопрограмованої лужної активації японського вугілля різного ступеня метаморфізму ( $C^{daf}=77,8-93,2\%$ ) [2]. Протилежно цьому, при тепловому ударі в температурній області 650–850°C утворюються зразки, які демонструють різке зниження міжшарової відстані кристалітів і величина  $d_{002}$  зсувається у напрямку значення  $d_{002}$  для графіту (0,3354 нм) (рис. 5, лінія 2). Цей факт вперше зафіксовано в роботі [7] і пояснено тим, що тепловий удар залишає в каркасі ТПТ тільки найбільш структурно впорядковані кристаліти, вміст яких зменшується зі зростанням температури.

Висота кристалітів  $L_c$  при термолізі до 400°C

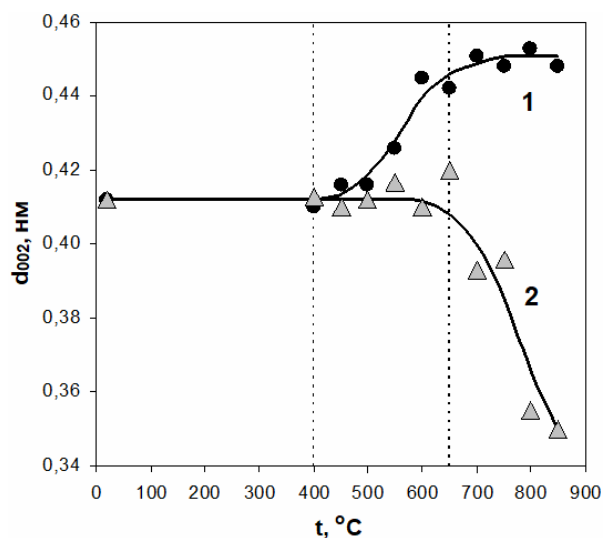


Рис. 5. Температурні залежності міжшарових відстаней кристалітів ТПТ, що утворюються при ТП-активації (1) і в АТУ-процесі (2)

практично постійна, а в інтервалі 400–650°C зменшується для обох серій зразків (рис. 6). При 650–850°C значення  $L_c$  зразків ТПТ(ТП) не змінюються, а для серії ТПТ(ТУ) зменшуються на значну величину (22%) і супроводжується зменшенням міжшарової відстані (рис. 5, лінія 2). Середнє число поліаренових шарів в кристалітах зразків АВ(ТП) і АВ(ТУ) практично однаково і варіюється у вузьких межах:  $N=2,66-2,95$  для ТПТ(ТП) і  $N=2,68-2,95$  для ТПТ(ТУ) (табл. 2).

Середній діаметр поліаренового шару  $L_a$  до 400°C не змінюється, а далі при підвищенні температури до 850°C зростає (рис. 7). Головна відмінність – значення  $L_a$  зразків ТПТ(ТУ) вищі порівняно з серією ТПТ(ТП). Можна припустити, що в АТУ-процесі виникає менше стеричних перешкод для збільшення розмірів графенових шарів.

Крім того, при тепловому ударі леткі продукти лужної і термічної деструкції утворюються імпульсно, тобто в дуже короткий проміжок часу. Вони не можуть миттєво залишити просторовий каркас ТПТ, оскільки швидкість їх дифузії з твердого тіла в зовнішнє середовище значно нижче швидкостей хімічних реакцій. В силу цього леткі продукти термолізу неминуче беруть участь у вторинних конденсаційних процесах. Це може бути головною причиною більш великих значень  $L_a$  і, як наслідок, більш великих об'ємів кристалітів зразків ТПТ(ТУ), отриманих з використанням теплового удару (табл. 2).

Інтенсивність рефлексу  $I_{002}$  на дифрактограмах зразків, отриманих при температурах до 400°C, не змінюється (рис. 8). При термопрог-

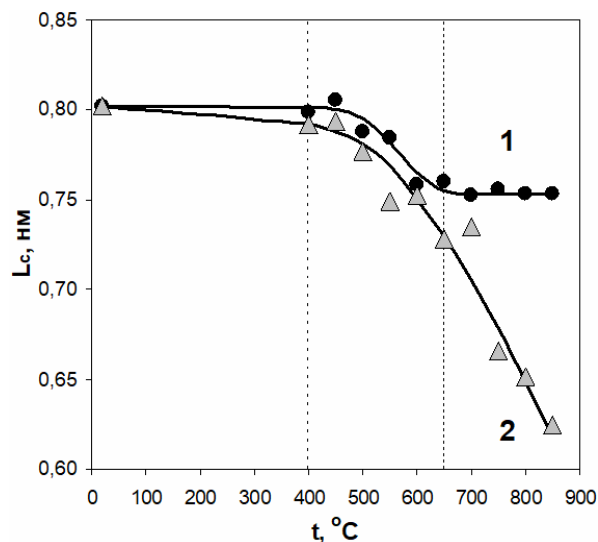


Рис. 6. Температурні залежності висоти кристалітів ТПТ, що утворюються при ТП-активації (1) і в АТУ-процесі (2)

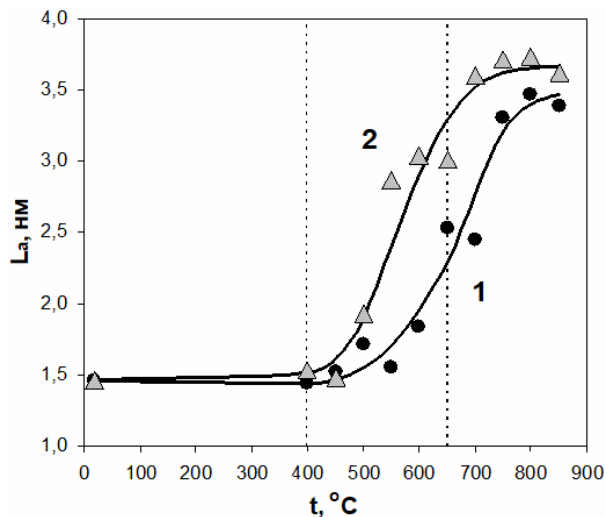


Рис. 7. Температурні залежності середнього діаметру кристалітів ТПТ, що утворюються при ТП-активації (1) і в АТУ-процесі (2)

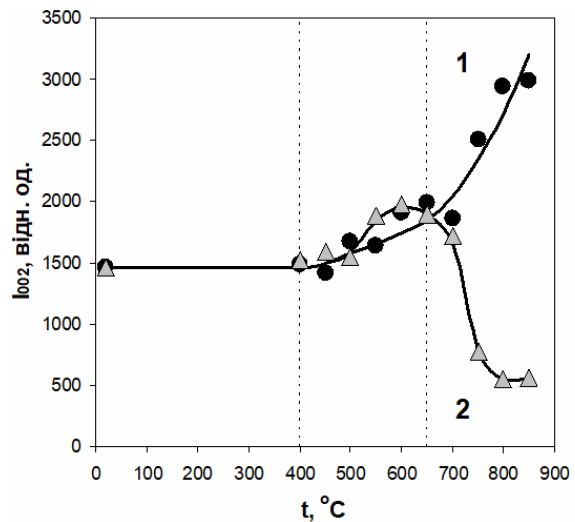


Рис. 8. Температурні залежності інтенсивності рефлексу (002) на дифрактограмах зразків ТПТ, що утворюються при ТП-активації (1) і в АТУ-процесі (2)

рамованому нагріванні величина  $I_{002}$  монотонно збільшується аж до максимальної температури активації (рис. 8, лінія 1). Цей параметр для зразків ТПТ(ТУ) змінюється з підвищенням температури більш складно (рис. 8, лінія 2): спостерігається невеликий максимум величини  $I_{002}$  приблизно при 600°C, а потім різке (в 4,3 рази) зниження  $I_{002}$  у зразка, який отримано при 850°C. Судячи з цього, вміст кристалітів в аморфному каркасі ТПТ(ТУ) суттєво знижується при тепловому ударі, що найбільш помітно при 600–850°C. Це відбувається за рахунок зменшення вмісту найменш упорядкованих кристалітів і зразки ТПТ(ТУ) збагачуються найбільш впорядкованими кристалітами (що знижує  $d_{002}$ , рис. 5), які структурно ближче до графіту і інертніші до дії гідроксиду калію. Оскільки в ТП-активації подібний ефект не спостерігається, очевидно, що за нього відповідає саме тепловий удар.

#### Висновки

Зіставляючи температурні залежності параметрів надмолекулярної і пористої структури ТПТ, отриманих з активованого лугом бурого вугілля при термопрограмованому нагріванні і тепловому ударі, можна сформулювати наступні висновки.

1. Тепловий удар викликає додаткове утворення легких продуктів, що зменшує вихід ТПТ. Ефект посилюється з підвищенням температури і при 850°C вихід становить 15% проти 24% при термопрограмованій активації.

2. Основний вплив теплового удару на властивості пористої структури ТПТ проявляється в інтервалі 650–850°C і посилюється зі зростан-

ням температури, що веде до утворення ТПТ зі збільшеними питомою поверхнею (в 2,2 рази), загальним об'ємом пор (в 1,8 рази) і об'ємом субнанопор (в 2,1 рази).

3. При температурах нижче 650°C формуються ТПТ з характеристиками пористості, які майже однакові для обох режимів нагрівання.

4. Зміни просторової структури ТПТ відбуваються в інтервалі 400–850°C і залежать від режиму нагрівання. З підвищенням температури міжшарова відстань при ТП-активації зростає, а в АТУ-процесі зменшується за рахунок збагачення ТПТ найбільш структурно впорядкованими кристалітами, які є інертнішими до дії гідроксиду калію.

5. Порівняно з термопрограмованим нагріванням, при тепловому ударі лінійні розміри графенових шарів більші, а вміст кристалітів в ТПТ значно менший (приблизно в 6 разів) і вони статистично рівномірно розосереджені в аморфному пористому каркасі.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Novel carbon adsorbents* / Ed. J.M.D.Tascon. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – 686 p.
2. *XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank* / Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M. // *Fuel*. – 2002. – Vol.81. – P.1717-1722.
3. *Foo K.Y., Hameed B.H. Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance* //

Chem. Eng. J. – 2012. – Vol.184. – P.57-65.

4. Кучеренко В.О., Тамаркіна Ю.В., Попов А.Ф. Лужна активація з тепловим ударом – новий спосіб отримання нанопоруватих вуглецевих адсорбентів // Доповіді НАН України. – 2016. – № 12. – С.74-81.

5. 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. – P.4556-4558.

6. 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.

7. Changing the structure of brown coal by alkaline activation with thermal shock / Sabierova V.A., Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A. // Solid Fuel Chem. – 2019. – Vol.53. – P.135-144.

8. Тамаркіна Ю.В., Сабєрова В.О., Кучеренко В.О. Утворення гуматів калію при лужній активації бурого вугілля // Вопросы химии и хим. технологии. – 2019. – № 6. – С.221-227.

9. Aggregate structure evolution of low-rank coals during pyrolysis by in-situ X-ray diffraction / Li M., Zeng F., Chang H., Xu B., Wang W. // Int. J. Coal Geol. – 2013. – Vol.116-117. – P.262-269.

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

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. 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.

13. 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. – P.11599-11607.

## THE EFFICIENCY OF HEAT SHOCK DURING ALKALINE ACTIVATION OF BROWN COAL

V.O. Sabierova, Yu.V. Tamarkina\*, V.O. Kucherenko

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

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

This work is devoted to the evaluation of the heat shock efficiency by comparing the properties of solid thermolysis products (STPs) formed from brown coal (BC) during thermoprogrammed alkaline activation (TP-activation) with those formed by activation with heat shock (AHS-process). The sample BC-KOH was prepared by impregnation, the KOH/BC ratio being equal to 1 g/g. TP-activation included heating of BC-KOH (4 deg/min) in argon to a predetermined temperature (150–850°C), holding for 1 h and cooling. In the AHS-process, BC-KOH was quickly introduced into a preheated reactor. STPs were isolated by washing (to remove KOH) and drying. The characteristics of STPs supramolecular and porous structures were determined by X-ray diffraction analysis and low-temperature (77 K) nitrogen adsorption. It was found that the STPs yield in the AHS-process is less than in the TP-activation due to the additional formation of volatile organic products. The effect increases with increasing temperature. The yield of STPs was 15% and 24% at 850°C (AHS-process) and with TP-activation, respectively. The positive effect of heat shock on the STPs porosity is manifested within the temperature range of 650°C to 850°C; it becomes more pronounced with increasing the temperature and promotes the formation of STPs with increased specific surface area (an increase from 1115 m<sup>2</sup>/g to 2414 m<sup>2</sup>/g), higher total pore volume (by 1.8 times) and increased subnanopores volume (by 2.1 times). At temperatures below 650°C, the structural characteristics of STPs are almost identical for both thermolysis modes. The reorganization of supramolecular structure occurs at 400–850°C and depends on the heating mode. The interlayer distance of crystallites increases with increasing temperature (from 0.412 nm to 0.453 nm) in TP-activation, whereas it decreases (from 0.412 nm to 0.350 nm) in the AHS-process due to the enrichment of STPs with more structurally ordered crystallites. They have increased linear sizes of graphene layers and are most inert with respect to the action of KOH. In addition, they are uniformly distributed in the STP amorphous porous framework.

**Keywords:** brown coal; alkaline activation; heat shock; solid products; supramolecular and porous structure.

Надійшла до редакції 13.03.2020



## REFERENCES

1. Tascon J.M.D., *Novel carbon adsorbents*. Elsevier, 2012. 686 p.
2. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. *Fuel*, 2002, vol. 81, pp. 1717-1722.
3. Foo K.Y., Hameed B.H. Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 184, pp. 57-65.
4. Kucherenko V.O., Tamarkina Yu.V., Popov A.F. Luzhna actyvatsiya z teplovym udarom – novyi sposib otrymannya nanoporuvatyh vygletsevyh materialiv [Thermal-shock alkali activation as a new method of the preparation of nanoporous carbon adsorbents]. *Dopovidi Natsional'noi Akademii Nauk Ukrainy*, 2016, no. 12, pp. 74-81. (in Ukrainian).
5. 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.
6. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Rayenko G.F., Popov A.F. Formirovanie nanoporistosti byrogo uglya pri schelochnoi 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).
7. Saberova V.A., Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A. Changing the structure of brown coal by alkaline activation with thermal shock. *Solid Fuel Chemistry*, 2019, vol. 53, pp. 135-144.
8. Tamarkina Yu.V., Sabierova V.O., Kucherenko V.O. Utvorenniya gumativ kaliyu pry luznii aktyvatsii burogo vugill'ya [Formation of potassium humates during alkaline activation of brown coal]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 6, pp. 221-227. (in Ukrainian).
9. Li M., Zeng F., Chang H., Xu B., Wang W. Aggregate structure evolution of low-rank coals during pyrolysis by in-situ X-ray diffraction. *International Journal of Coal Geology*, 2013, vol. 116-117, pp. 262-269.
10. Saranchuk V.I., Airuni A.T., Kovalev K.E., *Nadmolekulyarnaya organizatsiya, struktura i svoistva uglya* [Supramolecular organization, structure and properties of coal]. Naukova Dumka, Kiev, 1988. 190 p. (in Russian).
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. 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.
13. 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.