

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

ФОРМУВАННЯ ПОРУВАТОСТІ БУРОВОУГІЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ЛУЖНІЙ АКТИВАЦІЇ З ТЕПЛОВИМ УДАРОМ

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, E-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

Мета роботи – встановити вплив температури на характеристики поруватої структури твердих продуктів термолізу (ТПТ) бурого вугілля (БВ), отриманих в новому процесі – лужній активації з тепловим ударом. БВ – вугілля Олександрійського родовища, демінералізоване до зольності 0.5 ± 0.1 % обробкою кислотами HCl та HF. Елементний склад органічної вугільної речовини є наступний (%): C 70.6, H 5.9, S 3.6, N 1.9, O 18.0 (за різницею). Обробку БВ лужним активатором (KOH) виконували імпрегуванням; масове співвідношення KOH/вугілля – $R_{\text{KOH}}=1.0$. Отримання ТПТ здійснювали в аргоні в три послідовні етапи: 1) швидке введення зразка в реактор, попередньо нагрітий до температури теплового удару $t_{\text{ТУ}}$, яка варіюється в інтервалі $t_{\text{ТУ}}=400\text{--}800$ °C; 2) ізотермічна витримка при $t_{\text{ТУ}}$ (1 год); 3) охолодження, відмивка від луку та сушка. На основі низькотемпературних (77 K) ізотерм адсорбції-десорбції азоту (Micromeritics ASAP 2020) визначено розподіл пор за розмірами, загальний об'єм ($V_{\text{в}}$, см³/г) і поверхню (S , м²/г) адсорбуючих пор, об'єми макро- ($V_{\text{ма}}$), мезо- ($V_{\text{ме}}$) та мікропор ($V_{\text{мі}}$), а також мікропор з діаметром $D \leq 1$ нм ($V_{1\text{нм}}$). Отримано температурні залежності цих характеристик. Встановлено, що підвищення температури $t_{\text{ТУ}}$ призводить до утворення ТПТ з величиною питомої поверхні, яка зростає від 14.7 м²/г (400 °C) до 1947 м²/г (800 °C): половина S формується у вузькому інтервалі $t_{\text{ТУ}}=700\text{--}800$ °C. Вихід ТПТ знижується з 67 до 25 %. Значення V_1 збільшуються в 7.2 рази (з 0.124 до 0.892 см³/г), об'єми мезопор і макропор збільшуються однаково – в 2.9 рази. Основне зростання V_1 відбувається за рахунок мікропор: їх об'єм збільшується від 0 до 0.547 см³/г, внесок мікропор з $D \leq 1$ нм при $t_{\text{ТУ}}=600\text{--}800$ °C стає домінуючим (84–98 %). Знайдено, що спільна дія KOH і теплового удару найбільш динамічно розвиває пори з $D \leq 5$ нм. Розподіл пор за розмірами характеризується трьома максимумами: dV_1 для інтервалу мікропор з $D \leq 1$ нм, dV_2 для мікропор з $D=1\text{--}2$ нм, dV_3 для мезопор з $D=3\text{--}5$ нм. Залежність величини dV_1 від $t_{\text{ТУ}}$ строго експоненційна ($R^2=0.988$), що дозволяє вирахувати параметр $E(V_1)$, який характеризує вплив температури на збільшення об'єму мікропор з $D \leq 1$ нм. Він має розмірність «класичної» енергії активації і становить 56.1 кДж/моль. З ростом $t_{\text{ТУ}}$ величина максимуму dV_2 зменшується в 22 рази, а діаметр пор змінюється з 1.85 до 1.39 нм. Значення dV_3 приблизно на порядок нижчі за величини dV_1 і повторюють залежність $dV_1 - t_{\text{ТУ}}$ в інтервалі 400–750 °C. Зроблено висновок, що підвищення температури теплового удару сприяє формуванню мікропор (особливо пор з $D \leq 1$ нм), яке лімітується дифузійною активанта (KOH або атомів K як продуктів відновлення іонів K^+) всередині тривимірного каркасу ТПТ, який формується.

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

ВСТУП

Термоліз оброблених гідроксидом калію вуглецевмісних твердих речовин при 800 ± 100 °C є найбільш поширеним варіантом лужної активації, яка використовується для отримання матеріалів з високорозвиненою поруватою структурою [1]. Метод може бути застосований практично до будь-якого типу вуглецевмісних твердих речовин, таких як різні види біомаси [2], нафтовий пек [3], полімери [4], високовуглецеві матеріали: кокс [5], вуглецеві волокна [6], нанотрубки [7], графіт [8], графен [9]. Метод також є ефективним при отриманні активованого

вугілля (АВ) з викопного вугілля всього ряду метаморфізму: від бурого вугілля та лігнітів до антрацитів [10–14]. Причому, АВ як продукти термохімічної конверсії природного вугілля характеризуються більшими величинами питомої поверхні $S \geq 2000$ м²/г, наприклад, 3030 м²/г у АВ з бурого вугілля [11], 2540 м²/г у АВ з кам'яного вугілля [12], 2480 м²/г у антрацитового АВ [13]. Настільки значущі величини S досягаються за більших масових співвідношень KOH/вугілля $R_{\text{KOH}} = 2\text{--}5$ г/г у звичайному температурному режимі процесу, який має дві стадії: 1) термопрограмоване нагрівання (4–5 град/хв)

до температури активації (700–900 °С) та 2) ізотермічну витримку (≥ 1 год).

Раніше [10] при дослідженні лужної активації бурого вугілля при відносно низьких масових співвідношеннях активант/вугілля ($R_{\text{КОН}} = 0.5\text{--}1.0$ г/г) першу стадію повільного нагрівання було замінено на тепловий удар – швидке введення імпрегнованого лугом вугілля у попередньо нагріту до температури активації (800 °С) зону реактора. В цьому випадку утворюються АВ з більш розвиненою (в 1.5–2.0 рази) площею питомої поверхні за тих самих значень $R_{\text{КОН}}$. Отримані в зазначених умовах матеріали характеризуються величинами питомої поверхні $S = 1500\text{--}2000$ м²/г [15, 16], загальним об'ємом адсорбуючих пор ≤ 1.0 см³/г, об'ємом мікропор ≤ 0.7 см³/г та гарними адсорбційними властивостями [17, 18]. Таким чином, процес лужної активації з тепловим ударом (скорочено АТУ-процес) виявився ефективним для розвитку нанопоруватої структури вуглецевих адсорбентів при відносно невеликих співвідношеннях луг/вугілля. Раніше АТУ-процес досліджено стосовно бурого вугілля при варіюванні $R_{\text{КОН}}$ (в межах 0.1–1.2 г/г) та фіксованій температурі теплового удару (800 °С) [16].

Мета роботи – дослідження поруватої структури вуглецевих матеріалів, отриманих з бурого вугілля АТУ-методом при варіюванні температури теплового удару. Особливу увагу приділено розвитку мікропор з діаметром $D \leq 1$ нм, оскільки саме вони можуть надавати вуглецевим адсорбентам специфічні властивості [19, 20].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Дослідження виконано на зразку бурого вугілля (БВ) Олександрійського родовища, який був попередньо демінералізований до зольності 0.5 ± 0.1 % обробкою кислотами HCl і HF [16]. Елементний склад органічної вугільної речовини наступний (%): С 70.6, Н 5.9, S 3.6, N 1.9, O 18.0 (за різницею). Вміст фенольних груп 4.1 ммоль/г, карбоксильних груп – 1.8 ммоль/г.

Обробку БВ гідроксидом калію виконували імпрегуванням, яке складається з наступних стадій: 1) змішування висушеного БВ (100 г) і водного розчину КОН (30 %) в кількості, яка забезпечує задане

масове співвідношення КОН/вугілля: 1) $R_{\text{КОН}} = 1.0$ г/г; 2) витримку 24 год при кімнатній температурі; 3) видалення водної фази при 90–100 °С та остаточної води при 110 ± 10 °С. Буровугільний зразок порівняння без лугу отримано в такій самій послідовності операцій, але з обробкою водою на першій стадії [15].

АТУ-процес проводили в реакторі з нержавіючої сталі (діаметр 40 мм, висота робочої зони 150 мм) з сіткою в нижній частині, який продували сухим аргоном (~ 2 дм³/год). Реактор нагрівали до заданої температури теплового удару $t_{\text{ТУ}} \leq 800$ °С, далі імпрегноване вугілля швидко вводили в нагріту зону, витримували протягом 1 год і швидко охолоджували в аргоні до $t \leq 50$ °С. Утворений твердий продукт термолізу (ТПТ) послідовно відмивали від лугу водою, 0.1М розчином HCl і знову водою до від'ємної реакції на іони Cl⁻ (по AgNO₃), потім сушили при 115 ± 5 °С до постійної ваги. Похибка визначення виходу ТПТ становить ± 2 %. Синтезовані за різних температур зразки позначено ТПТ($t_{\text{ТУ}}$), наприклад, ТПТ(750) – зразок, отриманий при $t_{\text{ТУ}} = 750$ °С.

Характеристики поруватої структури ТПТ визначено на основі ізотерм низько-температурної (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 вимірюванням зразки ТПТ дегазували 20 год при 200 °С. Загальний об'єм пор V_t (см³/г) визначали за кількістю N₂, адсорбованого при відносному тиску $P/P_0 \sim 1.0$. Величину питомої поверхні S (м²/г), об'єм мікропор (V_{mi} , см³/г) і об'єм мікропор з $D \leq 1$ нм ($V_{1\text{nm}}$, см³/г), а також розподіл пор за розмірами визначали, використовуючи інтегральні та диференційні залежності наведених характеристик від середнього діаметра пор (D , нм), які отримано методом 2D-NLDFT [21]. Також розраховували частки макропор (V_{ma}/V_t), мезопор (V_{me}/V_t), мікропор (V_{mi}/V_t) та мікропор з $D \leq 1$ нм ($V_{1\text{nm}}/V_t$).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

З ростом температури вихід ТПТ знижується, особливо сильно після 400 °С (табл. 1). Інтервал $t_{\text{ТУ}} \leq 350$ °С не застосовували, оскільки утворені за цих температур ТПТ містять значну кількість

($\geq 20\%$) вугільних продуктів, які утворюються внаслідок термоініційованого лужного гетеролізу С-О та С-С зв'язків вугільного каркасу [22], є подібними до гуматів калію, розчинними в лужних водних розчинах та неконтрольовано видаляються при відмиванні ТПТ від лугів. Крім того, ці «низькотемпературні» ТПТ характеризуються слабозвиненою питомою поверхнею і без хімічної модифікації не є перспективними для використання як АВ.

Підвищення температури $t_{\text{ТУ}}$ призводить до утворення ТПТ зі зростаючою величиною питомої поверхні, причому вплив температури на величину S не є рівномірним. Якщо за максимально досягнутою величиною питомої поверхні S_{max} прийняти $1947 \text{ м}^2/\text{г}$, виміряну для ТПТ(800), отриманого при $t_{\text{ТУ}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, то приблизно половина S формується в діапазоні $400\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$, друга половина – в більш вузькому температурному інтервалі $700\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 1).

Таблиця 1. Вихід і величина питомої поверхні ТПТ бурого вугілля в АТУ-процесі за різних температур теплового удару

Параметр	Температура теплового удару $t_{\text{ТУ}}$, $^\circ\text{C}$						
	400	500	600	650	700	750	800
Вихід, %	67	51	46	42	35	29	25
S , $\text{м}^2/\text{г}$	14.7	317	515	664	993	1481	1947
S / S_{max} , %	0.75	16.28	26.45	34.10	51.00	76.07	100

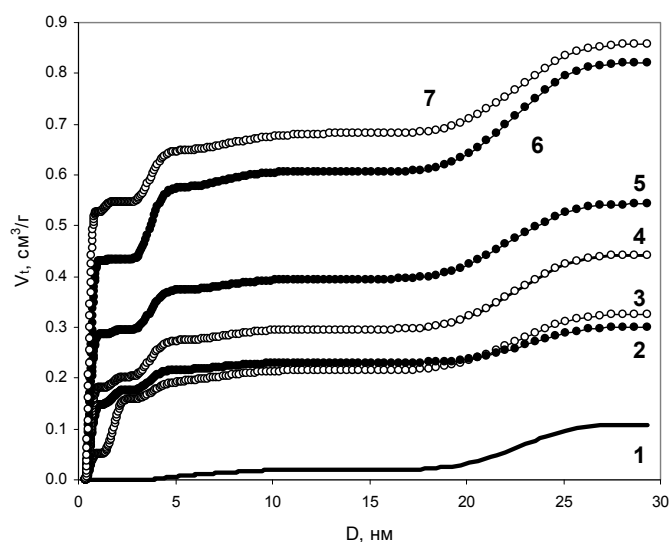


Рис. 1. Залежності загального об'єму пор від ширини пор для ТПТ, отриманих при різних температурах теплового удару: 1 – 400, 2 – 600, 3 – 500, 4 – 650, 5 – 700, 6 – 750, 7 – 800 $^\circ\text{C}$

Залежності об'єму пор V_t від їх діаметра для ТПТ, отриманих при різних температурах теплового удару, також різняться за формою (рис. 1). У ТПТ(400) домінуючий об'єм пор припадає на мезопори з $D \geq 5 \text{ нм}$. При переході до зразка ТПТ(500) найбільш зростає мезопоруватість в діапазоні $D = 2\text{--}5 \text{ нм}$ та помітно формується мікропоруватість ($D = 1\text{--}2 \text{ нм}$). При подальшому підвищенні температури теплового удару, тобто в ряду зразків від ТПТ(600) до ТПТ(800) загальна поруватість збільшується переважно за рахунок мікропор.

В табл. 2 наведено об'єми різних видів пор та їх часток в загальному об'ємі адсорбуючих пор V_t , виміряні для отриманих зразків ТПТ. З ростом $t_{\text{ТУ}}$ загальний об'єм пор збільшується в 7.2 рази, об'єми мезопор та макропор збільшуються однаково – у 2.9 рази. Основне збільшення V_t відбувається за рахунок мікропор, об'єм яких зростає від 0 до $0.547 \text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 2). Порівняно з величиною V_{mi} об'єм V_{lnm} збільшується з запізненням по температурі, але внесок пор з $D \leq 1 \text{ нм}$ в мікропоруватість зразків

ТПТ(600)–ТПТ(800) є домінуючим і варіюється в інтервалі 84–98 %.

З ростом величини $t_{\text{ТУ}}$ частка макропор знижується майже лінійно (рис. 2). Температурна залежність частки мезопор (лінія 1) показує дві ділянки – значне зниження величини V_{me}/V_t в інтервалі 400–600 °С та невелике зниження в інтервалі 600–800 °С. Антибатно змінюється частка мікропор: спостерігається різке зростання

величини V_{mi}/V_t з підвищенням температури до 600 °С (лінія 2) та відносно невелике збільшення частки мікропор при $t_{\text{ТУ}} \rightarrow 800$ °С. Частка субнанопор зростає відповідно до кореляційного рівняння $(V_{1\text{nm}}/V_t) = 0.85 \ln(t_{\text{ТУ}}) - 5.09$ ($R^2 = 0.946$). Порівняння залежностей 2 і 3 (рис. 2) наочно показує збільшення внеску пор з $D \leq 1$ нм в загальну мікропоруватість ТПТ з ростом температури теплового удару.

Таблиця 2. Об’єм і частки різних видів пор ТПТ, отриманих з бурого вугілля в умовах лужної активації за різних температур теплового удару

Параметр	Температура теплового удару $t_{\text{ТУ}}$, °С						
	400	500	600	650	700	750	800
V_t , см ³ /г	0.124	0.355	0.322	0.471	0.568	0.867	0.892
$V_{1\text{nm}}$, см ³ /г	0	0.051	0.142	0.180	0.283	0.426	0.526
V_{mi} , см ³ /г	0	0.126	0.169	0.197	0.293	0.433	0.547
V_{me} , см ³ /г	0.108	0.200	0.131	0.245	0.231	0.388	0.310
V_{ma} , см ³ /г	0.016	0.029	0.022	0.029	0.044	0.046	0.035
$V_{1\text{nm}}/V_t$	0	0.144	0.441	0.382	0.498	0.491	0.590
V_{mi}/V_t	0	0.355	0.525	0.418	0.516	0.499	0.613
V_{me}/V_t	0.871	0.563	0.407	0.520	0.407	0.448	0.348
V_{ma}/V_t	0.129	0.082	0.068	0.062	0.077	0.053	0.039

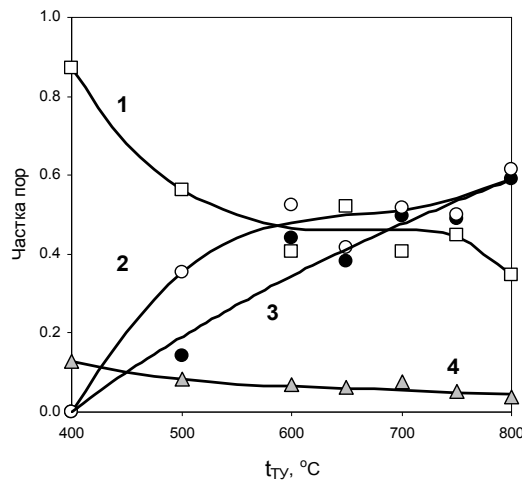


Рис. 2. Температурні залежності часток мезопор (1), мікропор (2), мікропор з $D \leq 1$ нм (3) та макропор (4) буровугільних ТПТ

Інтегральні залежності V_t від діаметра пор D (рис. 3) показують, що з ростом $t_{\text{ТУ}}$, найбільш динамічно розвиваються пори з $D \leq 5$ нм. В цій області розподіл пор за розмірами характеризується трьома максимумами величин dV_{\square}/dD , які відповідають субнанопорам (dV_1), мікропорам з $D = 1-2$ нм (dV_2) та мезопорам з $D = 3-5$ нм (dV_3), що показано на рис. 3 для

трьох зразків ТПТ. Аналогічні розподіли пор для інших ТПТ мають якісно такий самий вигляд. Відмінності полягають в чисельних значеннях максимумів величин dV_1 , dV_2 та dV_3 , а також діаметрів пор, яким вони відповідають. Цю інформацію зведено в табл. 3.

З ростом температури $t_{\text{ТУ}}$ значення dV_1 зростають експоненційно (рис. 4). Параметр

dV_2 змінюється складним чином: найбільшу величину $dV_2 = 0.155 \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{нм}$ зареєстровано для ТПТ(500). Максимальна швидкість приросту об'єму мікропор з шириною $D = 1\text{--}2 \text{ нм}$ спостерігається в умовах теплового удару при $t_{\text{ТУ}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, що також чітко проявляється на інтегральних залежностях $V_t - D$ (рис. 1). В інтервалі $t_{\text{ТУ}} = 500\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$ величина максимуму dV_2

знижується в 22 рази, а відповідний цьому максимуму діаметр пор зміщується в бік менших значень – з 1.85 до 1.39 нм (табл. 3). Значення параметра dV_3 приблизно на порядок нижчі за величини dV_1 , повторюють залежність $dV_1 - t_{\text{ТУ}}$ в інтервалі 400–750 $^\circ\text{C}$, але при подальшому підвищенні $t_{\text{ТУ}}$ виявляють тенденцію знижуватись (рис. 4).

Таблиця 3. Параметри dV_1 , dV_2 та dV_3 розподілу пор за розмірами для зразків ТПТ, отриманих при різних температурах теплового удару

Параметр	Температура теплового удару, $^\circ\text{C}$							
	400	500	600	650	700	750	800	
dV_1	$dV_1, \text{см}^3/\text{г}\cdot\text{нм}$	0	0.151	0.371	0.522	0.826	1.203	1.944
	$D, \text{нм}$	–	0.59	0.61	0.59	0.59	0.59	0.54
dV_2	$dV_2, \text{см}^3/\text{г}\cdot\text{нм}$	0	0.155	0.045	0.034	0.019	0.007	0.047
	$D, \text{нм}$	–	1.85	1.85	1.85	1.85	1.55	1.39
dV_3	$dV_3 \times 10, \text{см}^3/\text{г}\cdot\text{нм}$	0.050	0.252	0.341	0.555	0.636	1.150	0.825
	$D, \text{нм}$	4.29	3.75	3.75	3.59	3.75	3.75	3.67

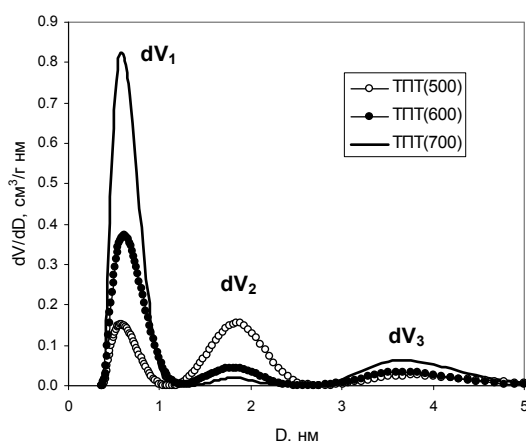


Рис. 3. Розподіл пор за розмірами ТПТ, отриманих лужною активацією з тепловим ударом

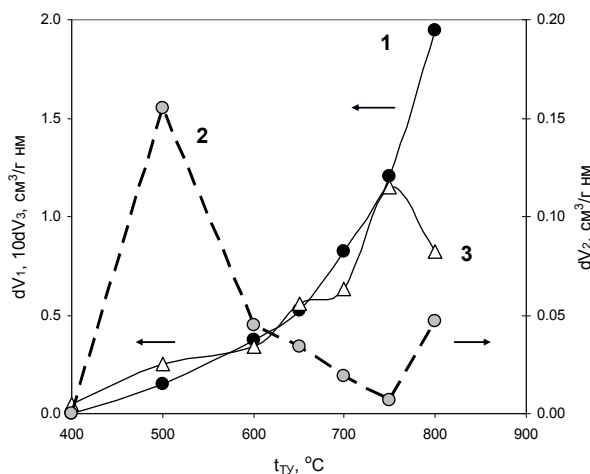


Рис. 4. Параметри dV_1 (1), dV_2 (2) та dV_3 (3) розподілу пор за розмірами зразків ТПТ, отриманих при різних температурах теплового удару (точки з'єднано лініями для наочності)

Температурна залежність $\ln(dV_1) - T^{-1}$ в інтервалі $t_{\text{ТУ}} = 500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ лінеаризується (рис. 5): $\ln(dV_1) = 6.966 - 6915/T$ ($R^2 = 0.988$). Це дозволяє розрахувати параметр $E(V_1)$, який характеризує вплив температури на збільшення об'єму мікропор з $D \leq 1$ нм, що реєструється розподілом пор за розмірами (рис. 3). Він має розмірність «класичної» енергії активації та становить $E(V_1) = 56.1$ кДж/моль, де моль – кількість поверхневих атомів, які необхідно видалити для формування одиниці об'єму мікропор з $D \leq 1$ нм. Величина $E(V_1)$ характеризує вплив температури на приріст об'єму мікропор зі збільшенням їхнього діаметра. Можна також припустити, що параметр $E(V_1)$ буде істотно залежати від реакційної здатності вихідної вуглецевої речовини.

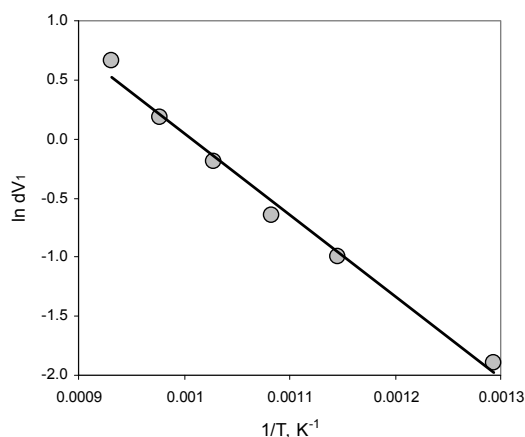


Рис. 5. Залежність параметра dV_1 від температури теплового удару в інтервалі $500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$

Слід підкреслити, що експериментальні значення параметра dV_1 є наслідком термоініційованих реакцій вугілля з КОН, які перебігають в умовах лужної активації. Початкова поруватість ТПТ формується мікропорами з $D \leq 1$ нм, наступна трансформація яких (збільшення діаметра пор D за рахунок видалення поверхневих С та О-атомів, утворення каналів між порами, злиття) формують порувату структуру в цілому. Підвищення температури сприяє, в першу чергу, утворенню найбільш дрібних

пор. Величина $E(V_1) = 56.1$ кДж/моль, характерна для дифузійних процесів в конденсованій фазі, дозволяє припустити, що формування пор з $D \leq 1$ нм лімітується дифузією активанта (КОН або атомів К як продуктів відновлення іонів K^+ [23, 24]) у тривимірний каркас ТПТ, який формується. Усвідомлюючи дискусійність запропонованої інтерпретації, можна вважати викладений підхід корисним для поглиблення уявлень про формування поруватої структури вуглецевих продуктів, які утворюються в АТУ-процесі.

ВИСНОВКИ

1. Температура теплового удару ($t_{\text{ТУ}}$) – основний фактор розвитку поруватої структури твердих продуктів лужної (КОН) активації бурого вугілля. При однаковому співвідношенні КОН/вугілля (1 г/г) підвищення $t_{\text{ТУ}}$ від 400 до $800\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до збільшення величини питомої поверхні S (від 14.7 до $1947\text{ м}^2/\text{г}$) і загального об'єму пор V_1 (з 0.124 до $0.892\text{ см}^3/\text{г}$), але знижує вихід матеріалу з 67 до 25% .

2. Збільшення значень V_1 з ростом $t_{\text{ТУ}}$ обумовлено зростанням об'єму мікропор (від 0 до $0.547\text{ см}^3/\text{г}$). Внесок мікропор з діаметром $D \leq 1$ нм є домінуючим і сягає 98% загальної мікропоруватості.

3. Спільна дія КОН і теплового удару утворює переважно пори з $D \leq 5$ нм. Розподіл пор за розмірами характеризується максимумами, відповідними мікропорам з $D \leq 1$ нм (dV_1), мікропорам з $D = 1\text{--}2$ нм (dV_2) та мезопорам з $D = 3\text{--}5$ нм (dV_3). Величина dV_1 експоненційно залежить від $t_{\text{ТУ}}$ ($R^2 = 0.988$), що дозволяє обчислити параметр $E(V_1) = 56.1$ кДж/моль, який характеризує вплив температури на збільшення об'єму мікропор з $D \leq 1$ нм.

4. Тепловий удар ініціює утворення мікропор з $D \leq 1$ нм, збільшення об'єму яких лімітується дифузією активанта всередині тривимірного каркасу вуглецевого матеріалу, який формується.

Формирование пористости бурогольных материалов при щелочной активации с тепловым ударом

В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, В.А. Саберова

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко Национальной академии наук Украины
Харьковское шоссе, 50, Киев, 02160, Украина, Tamarkina@nas.gov.ua

Цель работы – установить влияние температуры на характеристики пористой структуры твердых продуктов термолитиза (ТПТ) бурого угля (БУ), полученных в новом процессе – щелочной активации с тепловым ударом. БУ – уголь Александрийского месторождения, деминерализованный до зольности 0.5 ± 0.1 % обработкой кислотами HCl и HF. Элементный состав органического угольного вещества следующий (%): C 70.6, H 5.9, S 3.6, N 1.9, O 18.0 (по разности). Обработку БУ щелочным активатором (KOH) выполняли импрегнированием; массовое соотношение KOH/уголь – $R_{\text{KOH}}=1.0$. Получение ТПТ осуществляли в аргоне в три последовательных этапа: 1) быстрое введение образца в реактор, предварительно нагретый до температуры теплового удара $t_{\text{ТУ}}$, варьируемой в интервале $t_{\text{ТУ}}=400\text{--}800$ °C; 2) изотермическая выдержка при $t_{\text{ТУ}}$ (1 ч); 3) охлаждение, отмывка от щелочи и сушка. На основании низкотемпературных (77 K) изотерм адсорбции-десорбции азота (Micromeritics ASAP 2020) определены распределения пор по размерам, общий объем (V_b , см³/г) и поверхность (S , м²/г) адсорбирующих пор, объемы макро- ($V_{\text{ма}}$), мезо- ($V_{\text{ме}}$) и микропор ($V_{\text{ми}}$), а также микропор с диаметром $D \leq 1$ нм ($V_{1\text{нм}}$). Получены температурные зависимости этих характеристик. Установлено, что повышение температуры $t_{\text{ТУ}}$ приводит к образованию ТПТ с возрастающей удельной поверхностью от 14.7 м²/г (400 °C) до 1947 м²/г (800 °C): половина S формируется в узком интервале $t_{\text{ТУ}}=700\text{--}800$ °C. Выход ТПТ снижается с 67 до 25 %. Значения V_i увеличивается в 7.2 раза (с 0.124 до 0.892 см³/г), объемы мезопор и макропор возрастают одинаково – в 2.9 раза. Основной рост V_i происходит за счет микропор: их объем возрастает от 0 до 0.547 см³/г, вклад микропор с $D \leq 1$ нм при $t_{\text{ТУ}}=600\text{--}800$ °C становится доминирующим (84–98 %). Найдено, что совместное действие KOH и теплового удара наиболее динамично развивает поры с $D \leq 5$ нм. Распределение пор по размерам характеризуется тремя максимумами: dV_1 для интервала микропор с $D \leq 1$ нм, dV_2 для микропор с $D=1\text{--}2$ нм, dV_3 для мезопор с $D=3\text{--}5$ нм. Зависимость величины dV_1 от $t_{\text{ТУ}}$ строго экспоненциальна ($R^2=0.988$), что позволяет вычислить параметр $E(V_1)$, который характеризует влияние температуры на увеличение объема микропор с $D \leq 1$ нм. Он имеет размерность «классической» энергии активации и составляет 56.1 кДж/моль. С ростом $t_{\text{ТУ}}$ величина максимума dV_2 уменьшается в 22 раза, а диаметр пор смещается с 1.85 нм до 1.39 нм. Значения dV_3 примерно на порядок ниже величин dV_1 и повторяют зависимость $dV_1 - t_{\text{ТУ}}$ в интервале 400–750 °C. Сделан вывод, что повышение температуры теплового удара способствует формированию микропор (особенно пор с $D \leq 1$ нм), которое лимитируется диффузией активанта (KOH или атомов K как продуктов восстановления ионов K^+) внутри формирующегося трехмерного каркаса ТПТ.

Ключевые слова: бурый уголь, щелочная активация, тепловой удар, нанопористость

Formation of brown coal materials porosity under thermal-shock alkali activation

V.A. Kucherenko, Yu.V. Tamarkina, V.A. Saberova

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
50 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine, Tamarkina@nas.gov.ua

The aim of the work is to establish the effect of temperature on the porous structure characteristics of thermolysis solids (TS) prepared from brown coal (BC) during a novel process - alkaline activation with thermal shock. The BC sample is the Alexandria deposit coal, demineralized to ash content 0.5 ± 0.1 % by treatment with HCl and HF acids. The elemental composition of the organic coal substance is as follows (%): C 70.6, H 5.9, S 3.6, N 1.9, O 18.0 (by difference). The treatment of BC with an alkaline activator (KOH) was performed by impregnation; the mass ratio of KOH/coal is 1.0. The preparation of TS was carried out in argon in three successive stages: 1) rapid introduction of the sample into the reactor, preheated to the temperature of thermal shock t_{TS} , varied in the interval $t_{\text{TS}} = 400\text{--}800$ °C; 2) isothermal holding at t_{TS} (1 h); 3) cooling, washing from alkali compounds and drying. Based on low-temperature (77 K) nitrogen adsorption-desorption isotherms (Micromeritics ASAP 2020), there were determined pore size distributions, total volume (V_b , cm³/g)

and surface (S , m^2/g) of adsorbing pores, volumes of macro- (V_{ma}), meso- (V_{me}) and micropores (V_{mi}), as well as micropores with a diameter of $D \leq 1$ nm (V_{1nm}). The temperature dependences of these characteristics are obtained. An increase in the t_{TS} temperature was found to result in the forming TS with increasing specific surface areas from 14.7 ($400^\circ C$) to 1947 m^2/g ($800^\circ C$): half S is formed in a narrow interval $t_{TS}=700-800^\circ C$. The yield of TS is reduced from 67 to 25%. The V_i value increases by a factor of 7.2 times (from 0.124 to 0.892 cm^3/g), the volumes of mesopores and macropores increase equally - 2.9 times. The main growth of V_i volume is due to micropores: their volume V_{mi} increases from 0 to 0.547 cm^3/g , the contribution of micropores with $D \leq 1$ nm becomes dominant (84–98%) at $t_{TS}=600-800^\circ C$. Pores with $D \leq 5$ nm were found to develop most dynamically under combined effect of KOH and thermal shock. Pore size distribution is characterized by three maxima: dV_1 for micropores with $D \leq 1$ nm, dV_2 for micropores with $D=1-2$ nm, dV_3 for mesopores with $D=3-5$ nm. The dependence of dV_1 on temperature t_{TS} is strictly exponential ($R^2=0.988$), that allows us to calculate the parameter $E(V1)$, which characterizes the effect of temperature on the increase in the volume of micropores with $D \leq 1$ nm. It has the dimension of the "classical" activation energy and is 56.1 kJ/mol. As t_{TS} values increase, the dV_2 maximum value decreases by a factor of 22, and the pore diameter shifts from 1.85 to 1.39 nm. Values of dV_3 are an order of magnitude lower than dV_1 and approximately replicate the dependence of dV_1-t_{TS} in the interval of 400–750 $^\circ C$. An increase in the thermal-shock temperature is concluded to promote the micropores formation (especially pores with $D \leq 1$ nm), which is limited by the diffusion of the activator (KOH or K atoms as the products of K^+ ion reduction) within the forming three-dimensional framework of carbonaceous solids.

Keywords: brown coal, alkali activation, heat shock, nanoporosity

ЛІТЕРАТУРА

1. *Tascon J.M.D.* Novel Carbon Adsorbents. – Amsterdam: Elsevier. – 2012. – 686 p.
2. *Gonzalez A., Goikoleva E., Barrera J.A., Mysyk R.* Review on supercapacitors: technologies and materials // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – 2016. – V. 58. – P. 1189–1206.
3. *Vilaplana-Ortego E., Lillo-Ródenas M.A., Alcañiz-Monge J. et al.* New insights on the direct activation of isotropic petroleum pitch by alkaline hydroxides // *Fuel Processing Technology.* – 2010. – V. 91, N 2. – P. 145–149.
4. *Zhang C., Kong R., Wang X. et al.* Porous carbons derived from hypercrosslinked porous polymers for gas adsorption and energy storage // *Carbon.* – 2017. – V. 114. – P. 608–618.
5. *Mochizuki T., Kubota M., Matsuda H. et al.* Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation // *Fuel Process. Technol.* – 2016. – V. 144. – P. 164–169.
6. *Yoon S.-H., Lim S., Song Y. et al.* KOH activation of carbon nanofibers // *Carbon.* – 2004. – V. 42, N 8–9. – P. 1723–1729.
7. *Raymundo-Piñero E., Azais P., Cacciaguerra T. et al.* KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization // *Carbon.* – 2005. – V. 43, N 4. – P. 786–795.
8. *Tai Z., Zhang Q., Liu Y. et al.* Activated carbon from the graphite with increased rate capability for the potassium ion battery // *Carbon.* – 2017. – V. 123. – P. 54–61.
9. *Zhu Y., Murali S., Stoller M.D. et al.* Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene // *Science.* – 2011. – V. 332, N 6037. – P. 1537–1541.
10. *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. – V. 48, N 15. – P. 4556–4558.
11. *Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J. et al.* Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors // *Fuel Process. Technol.* – 2015. – V. 138. – P. 734–742.
12. *Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P. et al.* KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2014. – V. 105. – P. 116–121.
13. *Zhang C., Zhang R., Xing B. et al.* Effect of pore structure on the electrochemical performance of coal-based activated carbons in non-aqueous electrolyte // *New Carbon Mater.* – 2010. – V. 25, N 2. – P. 129–133.
14. *Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathani-gaimani M.S., Moon H.* Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – V. 371. – P. 331–337.
15. *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.

16. 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.
17. Исаева Л.Н., Тамаркина Ю.В., Бован Д.В., Кучеренко В.А. Адсорбция фенола активными углями, полученными термолизом бурого угля с гидроксидом калия // Журнал СФУ. Химия. – 2009. – Т. 2, № 1. – С. 25–32.
18. Тамаркина Ю.В., Мысык Р.Д., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Химически активированные бурые угли как электроды для суперконденсаторов с органическим электролитом // Поверхность. – 2009. – Вып. 1(16). – С. 147–154.
19. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y. et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer // Science. – 2006. – V. 313, N 5794. – P. 1760–1763.
20. Robertson A.W., Lee G.-D., He K. et al. Atomic structure of graphene subnanometer pores // ACS Nano. – 2015. – V. 9, N 12. – P. 11599–11607.
21. Jagiello J., Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation // Carbon. – 2013. – V. 55. – P. 70–80.
22. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Raenko G.F., Chernyshova M.I. Thermolysis of brown coal in the presence of alkali metal hydroxides // Solid Fuel Chem. – 2017. – V. 51, N 3. – P. 147–154.
23. Díaz-Terán J., Nevskaya D.M., Fierro J.L.G. et al. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD // Microporous Mesoporous Mater. – 2003. – V. 60, N 1–3. – P. 173–181.
24. Lillo-Ródenas M.A., Juan-Juan J., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides // Carbon. – 2004. – V. 42, N 7. – P. 1371–1375.

REFERENCES

1. Tascon J.M.D. *Novel Carbon Adsorbents*. (Amsterdam: Elsevier, 2012).
2. Gonzalez A., Goikoleva E., Barrena J.A., Mysyk R. Review on supercapacitors: technologies and materials. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016. **58**: 1189.
3. Vilaplana-Ortego E., Lillo-Ródenas M.A., Alcañiz-Monge J., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. New insights on the direct activation of isotropic petroleum pitch by alkaline hydroxides. *Fuel Process. Technol.* 2010. **91**(2): 145.
4. Zhang C., Kong R., Wang X., Xu Y., Wang F., Ren W., Wang Y., Su F., Jiang J.-X. Porous carbons derived from hypercrosslinked porous polymers for gas adsorption and energy storage. *Carbon*. 2017. **114**: 608.
5. Mochizuki T., Kubota M., Matsuda H., D'Elia Camacho L.F. Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation. *Fuel Process. Technol.* 2016. **144**: 164.
6. Yoon S.-H., Lim S., Song Y., Ota Y., Qiao W., Tanaka A., Mochida I. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*. 2004. **42**(8–9): 1723.
7. Raymundo-Piñero E., Azaïs P., Cacciaguerra T., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Béguin F. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization. *Carbon*. 2005. **43**(4): 786.
8. Tai Z., Zhang Q., Liu Y., Liu H., Dou S. Activated carbon from the graphite with increased rate capability for the potassium ion battery. *Carbon*. 2017. **123**: 54.
9. Cai W., Ferreira P.J., Pirkle A., Wallace R.M., Cychosz K.A., Thommes M., Su D., Stach E.A., Ruoff R.S. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*. 2011. **332**(6037): 1537.
10. 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. **48**(15): 4556.
11. Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Xie W., Yu J.-L. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors. *Fuel Process. Technol.* 2015. **138**: 734.
12. 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. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2014. **105**: 116.
13. Zhang C., Zhang R., Xing B., Cheng G., Xie Y., Qiao W., Zhan L., Liang X., Ling L. Effect of pore structure on the electrochemical performance of coal-based activated carbons in non-aqueous electrolyte. *New Carbon Mater.* 2010. **25**(2): 129.

14. Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathani-gaimani M.S., Moon H. Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation. *Appl. Surf. Sci.* 2016. **371**: 331.
15. Kucherenko V.O., Tamarkina Yu.V., Popov A.F. Alkali activation with heat shock – new method of nanoporous carbon adsorbents preparation. *Dopovidi NAN Ukrainy*. 2016. **12**: 74. [in Ukrainian].
16. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Rayenko G.F. Influence of potassium hydroxide on structure and surface area development of brown coal under alkaline activation. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2017. **8**(2): 133. [in Russian].
17. Isayeva L.N., Tamarkina Yu.V., Bovan L.A., Kucherenko V.A. Phenol adsorption by active carbons, obtained by thermolysis of brown coal with potassium hydroxide. *Journal of SFU. Chemistry*. 2009. **2**(1): 25. [in Russian].
18. Tamarkina Yu.V., Mysyk R.D., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Chemically activated brown coals as electrodes for supercapacitors with organic electrolyte. *Surface*. 2009. **1**(16): 147. [in Russian].
19. Portet C., Simon P., Taberna P.L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*. 2006. **313**(5794): 1760.
20. 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. **9**(12): 11599.
21. Jagiello J., Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon*. 2013. **55**: 70.
22. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Raenko G.F., Chernyshova M.I. Thermolysis of brown coal in the presence of alkali metal hydroxides. *Solid Fuel Chem.* 2017. **51**(3): 147.
23. Díaz-Terán 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 Mesoporous Mater.* 2003. **60**(1–3): 173.
24. Lillo-Ródenas M.A., Juan-Juan J., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. *Carbon*. 2004. **42**(7): 1371.

Надійшла 26.07.2018, прийнята 18.02.2019