

УДК 553.96:66.094.7+66.04

Бован Л.А.<sup>1</sup>, Цыба Н.Н.<sup>2</sup>, Тамаркина Ю.В.<sup>1</sup>, Кучеренко В.А.<sup>1</sup> (<sup>1</sup>ИнФОРУ НАНУ, г. Донецк; <sup>2</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАНУ, г. Киев)

### ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ НА ПОРИСТУЮ СИСТЕМУ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА БУРОГО УГЛЯ

*Выполнено сравнение характеристик пористой системы твердых продуктов термолитза (800°C, 1 ч) Александрийского бурого угля (БУ) и соединения «БУ-КОН», полученного импрегнированием исходного угля водным раствором гидроксида калия. Характеристики пористой системы рассчитаны разными методами на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота. Установлено, что при нагревании щелочь способствует развитию удельной поверхности (с 270 м<sup>2</sup>/г до 1120 м<sup>2</sup>/г), увеличению общего объема пор (с 0,17 см<sup>3</sup>/г до 0,66 см<sup>3</sup>/г) и объема микропор (с 0,12 см<sup>3</sup>/г до 0,45 см<sup>3</sup>/г). КОН заметнее развивает нанопоры, особенно диаметром 0,6; 1,2 и 4 нм.*

*Ключевые слова:* бурый уголь, щелочная активация, пористая система.

Нагревание бурого угля приводит к образованию твердого обуглероженного продукта с низкой пористостью за счет параллельно протекающих реакций разрыва С-С и С-О связей угольного каркаса и вторичных реакций конденсации [1]. Присутствие гидроксида щелочного металла в буроугольном каркасе вызывает дополнительный набор термоинициируемых реакций гомолитза с образованием свободных радикалов [2], гетеролитза С-О и поляризованных С-С связей каркасообразующих цепей [3], расщепления О- и S-содержащих гетероциклов [4], дегидрирования [5] и других. При этом качественный и количественный состав продуктов термолитза бурого угля меняется. В частности, существенно увеличивается пористость и величина удельной поверхности твердых продуктов нагревания. Этот эффект лежит в основе метода получения углеродных адсорбентов нагреванием ископаемых углей в присутствии щелочей (один из вариантов «химической активации» углей) [6]. Такая «щелочная активация» применима к углям разной степени метаморфизма [7]; мы используем этот метод для конверсии бурого угля в нанопористые материалы [8]. Ранее изучено влияние природы и содержания щелочи на выход и величину удельной поверхности твердых продуктов термолитза бурого угля [9, 10].

Цель настоящей работы — оценка влияния гидроксида калия на характеристики пористой системы углеродных адсорбентов, полученных из бурого угля Украины. Также целесообразным представлялось оценить применимость разных методов расчета к характеристикам пористой системы буроугольных адсорбентов.

#### Экспериментальная часть

В работе использован бурый уголь Александрийского месторождения (далее по тексту — уголь) со следующими характеристиками (%): W<sup>a</sup> 12,4; A<sup>d</sup> 11,7; V<sup>daf</sup> 57,6; C<sup>daf</sup> 70,4; H<sup>daf</sup> 6,0; S<sup>daf</sup> 3,8; N<sup>daf</sup> 2,0; O<sup>daf</sup><sub>diff</sub> 17,8.

Введение КОН в уголь осуществляли импрегнированием — пропиткой водным раствором (50%) КОН с последующей сушкой [9]. Весовое

соотношение КОН/уголь принято  $R_{\text{КОН}} = 1$  г/г. При таком  $R_{\text{КОН}}$  достигается максимальное развитие удельной поверхности, определенной одноточечным ( $P/P_0=0,25$ ) экспресс-методом, основанным на адсорбции аргона (77 К) образцом углеродного адсорбента после ускоренной дегазации (0,5 ч, 150°C, атмосферное давление).

Термолиз проводили в вертикальном трубчатом реакторе в атмосфере аргона, осушаемого барботажом через  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%). Режим термолиза: нагревание со скоростью 4 град/мин до 800°C, изотермическая выдержка в течение 1 ч, быстрое охлаждение в токе аргона до  $t \leq 50^\circ\text{C}$ . Твердый продукт термолиза отмывали от щелочи водой, затем 0,1М раствором  $\text{HCl}$  и снова водой до отрицательной реакции на ионы  $\text{Cl}^-$  (по  $\text{AgNO}_3$ ). Твердый продукт сушили при  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Образец, полученный нагреванием бурого угля без щелочи, условно обозначен как АУ, а образец из импрегнированного щелочью угля обозначен как АУ-К.

Для образцов регистрировали изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К (прибор Quantachrome Autosorb 6В), по которым определяли характеристики пористой системы АУ. В этом случае условия предварительной дегазации АУ были более жесткими: 200°C, 20 ч, вакуум.

Для расчета параметров пористой системы АУ и АУ-К были использованы следующие методы: 1) предложенный Brunauer, Emmett, Teller [11] метод ВЕТ в области изотермы, ограниченной диапазоном  $(P/P_0)=0,05-0,035$ , 2) метод Langmuir (метод L) [12], основанный на предположении, что предельное насыщение адсорбента отвечает образованию монослоя азота, 3) метод ВЈН, предложенный Barret, Joyner и Halenda [13], 4) метод ДН, предложенный Dollimore и Heal [14], 5) t-метод [15] и его модификация (MP-метод [16] для определения распределения микропор по размерам, 6) метод Дубинина-Радушкевича (DR-метод) [17], 7) НК-метод, предложенный Horvath и Kawazoe, который вычисляет размеры микропор из области малых относительных давлений изотермы адсорбции и разработан для материалов с преобладанием щелевидных пор [18], 8) метод SF, разработанный Saito и Foley для микропор цилиндрической формы [21], метод DFT (Density Functional Theory), основанный на теории функционала плотности [20].

Для характеристики пористой системы адсорбентов использованы следующие параметры:  $S$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) — величина удельной поверхности,  $V_\Sigma$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) — общий объем пор,  $V_{\text{mi}}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) — объем микропор,  $d$  (нм) — средний диаметр либо ширина поры.

### Результаты и обсуждение

Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для образцов АУ и АУ-К приведены на рис. 1. Изотермы имеют тип II по классификации [21], представляющий монослойно-многослойную адсорбцию азота. Изотермы АУ-К проявляют гистерезис, ближе всего к типу В (по классификации De Voer [22]), который обычно связывают с порами, имеющими форму разреза. Петля гистерезиса приближается к точке относительного давления  $(P/P_0)=0,45$ . Считается, что если это отношение  $(P/P_0) \geq 0,3$ , то в адсорбенте преобладают микропоры ( $d \leq 2$  нм). На основании этих изотерм определены характеристики пористой системы адсорбента, значения которых вычислены разными методами (таблица 1).

Сопоставление полученных результатов показывает следующее. Пористая структура АУ-К развита существенно лучше, чем у АУ — продукта термолиза исходного угля в отсутствие щелочи. У АУ-К величина

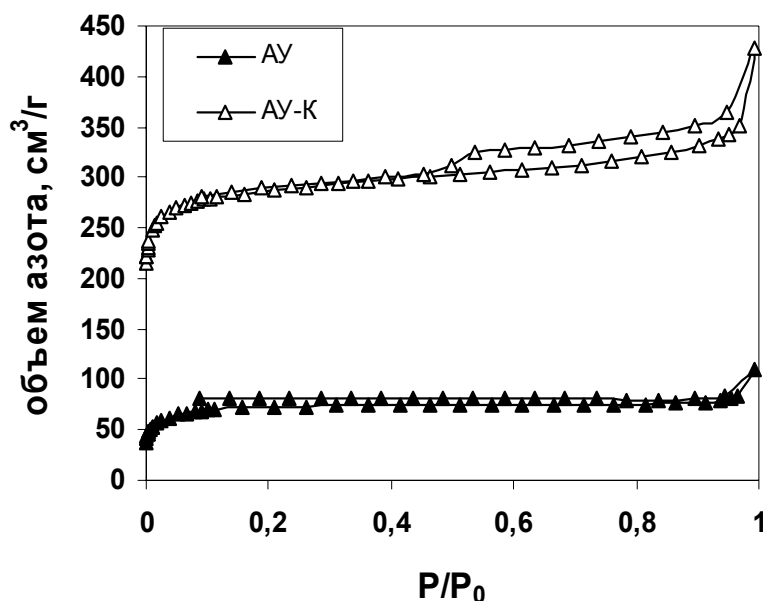


Рис. 1. Изотермы (77 К) адсорбции-десорбции азота твердыми продуктами термолитза угля (АУ) и соединения БУ-КОН (АУ-К)

поверхности  $S$  и общий объем пор примерно в 4 раза выше ( $0,66 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $0,17 \text{ см}^3/\text{г}$ , что вычислено при  $P/P_0=0,99$  в предположении, что поры заполнены жидким адсорбатом).

Таблица 1. Параметры пористой системы образцов АУ и АУ-К, рассчитанные разными методами

Параметр	Материал	Метод расчета							
		ВЕТ	L	ВНН	ДН	t-метод	DR	НК	SF
$S, \text{ м}^2/\text{г}$	АУ	271	332	6,87	10	271	331		
	АУ-К	1122	1215	170,5	175,1	1123	1255		
$V_{\text{mi}}, \text{ см}^3/\text{г}$	АУ	0,17*		0,05*	0,05*	0,09	0,12	0,11	0,11
	АУ-К	0,66*		0,28*	0,27*	0,40	0,45	0,44	0,44
$d, \text{ нм}$	АУ	2,50		1,62	1,62		6,76	0,66	1,18
	АУ-К	2,36		4,22	4,22		4,24	0,74	1,32

Примечания: \* — общий объем пор  $V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$ .

Сравнение разных методов проведем на примере образца АУ-К. Определенные ВЕТ-, L-, DR- и t-методами величины удельной поверхности достаточно близки и находятся в диапазоне  $S=1122\text{--}1255 \text{ м}^2/\text{г}$ . Эти методы используют и в других работах, посвященных исследованию продуктов щелочной активации ископаемых углей. Для наших образцов они дают совпадающие результаты, эти методы можно использовать для определения величины поверхности буроугольных адсорбентов. Методы ВНН и ДН дают совпадающие, но существенно более низкие значения  $S=170\text{--}175 \text{ м}^2/\text{г}$ . На основании сравнения результатов определения  $S$  (таблица) можно заключить следующее: поскольку методы ВЕТ, L, t и DR дают совпадающие значения  $S$ , определяемая с их помощью величина удельной поверхности близка к истинной.

Аналогичная картина наблюдается и при определении общего объема пор. Методы ВНН и ДН дают более низкие значения  $V_{\Sigma}=0,27\text{--}0,28 \text{ см}^3/\text{г}$  (таблица 1). Методы НК и SF дают одинаковые значения  $V_{\text{mi}}=0,44 \text{ см}^3/\text{г}$ , хотя первый предполагает щелевидные поры, а метод SF — цилиндрические. Эти значения близки к объемам микропор, определяемым DR- и t-методами (таблица 1).

Доля микропор составляет  $(0,60-0,67)V_{\Sigma}$ . Следует отметить, что перечисленные методы часто используют для определения параметров пористой системы адсорбентов, полученных из ископаемых углей термоллизом со щелочами. Эти же методы применимы и для бурого углей адсорбентов, полученных в настоящей работе.

Средний диаметр пор в образце АУ-К, определенный методами ВЈН, ДН и DR, приблизительно одинаков (4,22–4,24 нм), хотя для АУ метод DR приводит к существенно большему диаметру. Метод НК приводит к низким значениям ( $d=0,66-0,74$  нм), которые по метрическому порядку близки к дефектам трехмерного каркаса твердого тела, в частности, вакансиям. Метод SF дает средние значения  $d$ , которые меньше диаметров ультрамикропор ( $d \leq 1,4$  нм) и маловероятно, что пористая система наших образцов АУ и АУ-К представлена только такими порами.

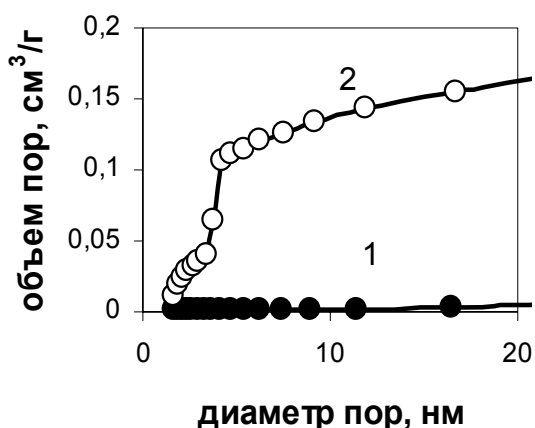


Рис. 2. Общий объем пор как функция их диаметра для образцов АУ (1) и АУ-К (2) (метод ВЈН)

Щелочь существенно меняет характер зависимости  $V_{\Sigma}$  от диаметра пор (рис. 2). Они вычислены по изотермам десорбции методом ВЈН, который обычно используется для оценки распределения пор по размерам [23]. Присутствие КОН в буром угле способствует увеличению объема пор всех размеров. Наиболее сильно щелочь развивает поры диаметром ~4 нм, что наглядно иллюстрируется дифференциальными кривыми распределения размеров пор (рис. 3).

Щелочь также сильно развивает поры до 2 нм (рис. 4), особенно сильно нанопоры диаметром около 0,5–0,6 нм.

Этот диаметр близок к размеру молекулы КОН — 0,585 нм [24].

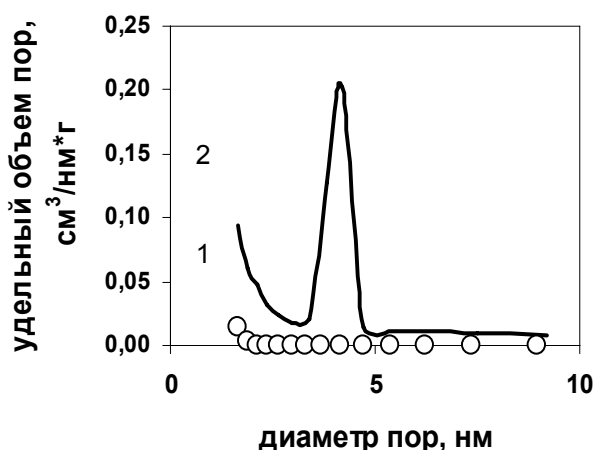


Рис. 3. Распределение пор по размерам для образцов АУ (1) и АУ-К (2) (метод ВЈН)

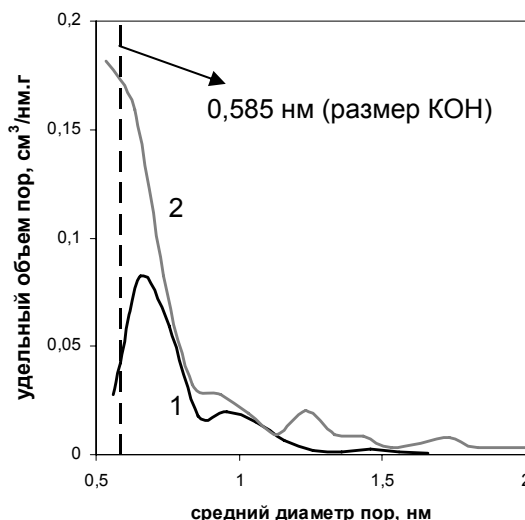


Рис. 4. Распределение микропор по размерам для образцов АУ (1) и АУ-К (2) (метод МР)

Вероятно, находящаяся внутри формирующегося углеродного каркаса молекула КОН является стерическим препятствием образованию новых С-С связей и в месте нахождения молекулы КОН формируется такого же размера

пора. Об этом же свидетельствует и плато на кривой распределения микропор по размерам, полученной DFT-методом для образца АУ-К (рис. 5, линия 2).

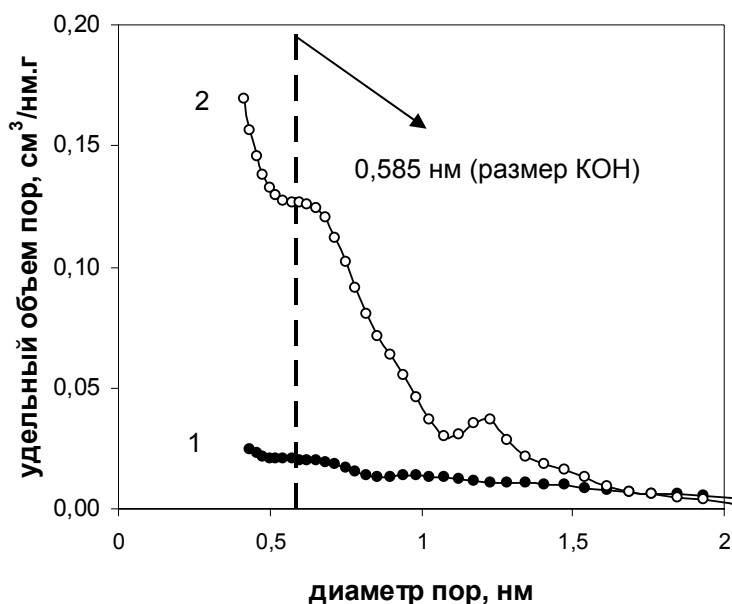


Рис. 5. Распределение микропор по размерам для образцов АУ (1) и АУ-К (2) (метод DFT)

Гидроксид калия также способствует развитию микропор диаметром  $\sim 1,2$  нм, что проявляется как максимум на линии 2 (рис. 5). Это соответствует размеру кластера из двух молекул KOH. Полученные методами МР (рис. 4) и DFT (рис. 5) зависимости для образцов АУ и АУ-К количественно различны вследствие различий в физических моделях, положенных в основу этих методов. Но качественно оба метода подтверждают, что щелочь избирательно способствует развитию пор определенного размера.

### Выводы

1. В условиях термолитиза бурого угля щелочь промотирует развитие удельной поверхности и пористой системы адсорбента.
2. Гидроксид калия наиболее сильно развивает нанопоры — поры диаметром до 5 нм. Эффект наиболее заметен для пор диаметром 0,6; 1,2 и 4 нм.
3. Для определения удельной поверхности адсорбентов из Александрийского бурого угля наиболее корректны BET-, DR- и t-методы.

### Литература

1. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. Термохимическая деструкция бурых углей. — Киев: Наук. думка, 1993. — 224 с.
2. Кучеренко В.А., Зубова Т.И., Шапранов В.В., Ярошенко А.П. Образование соединений внедрения в системах уголь-гидроксид щелочного металла // Укр. хим. журн., 1992. — Т. 58. — № 6. — С. 446–452.
3. Кучеренко В.А., Зубова Т.И. Образование и термолитиз соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов // Журн. общ. Химии, 1995. — Т. 65. — Вып. 8. — С. 1256–1264.
4. Utz B.R., Nowak M.A., Fauth D.J. Nucleophilic properties of molten hydroxides in the desulfurization of coal and model compounds / Proc. of 1989 ICCS, October 23–27, 1989, Tokyo, Japan. — Vol. 1. — P. 197–200.
5. Chunlan L., Shaoping X., Yixiong G., Shuqin L., Changhou L. Effect of pre-oxidation of petroleum cokes on chemical activation process with KOH // Carbon, 2005. — Vol. 43. — № 11. — P. 2296–2301.
6. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. — М.: Химия, 1976. — 192 с.

7. Lillo-Rodenas M.-A. Juan-Juan J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides // Carbon, 2004. — Vol. 42. — P. 1371–1375.
8. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. Получение углеродных нанопористых материалов / Тез. доп. XVII Української конференції з неорганічної хімії / 15–19 вересня, 2008р. — Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Івана Франка, 2008. — С. 56.
9. Тамаркина Ю.В., Маслова Л.А., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А. Получение активированных углей при термоллизе бурого угля, импрегнированного гидроксидами натрия или калия // Вопросы химии и химической технологии, 2007. — № 5. — С. 193–197.
10. Тамаркина Ю.В., Маслова Л.А., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А. Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термоллизом бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов // Журн. прикл. Химии, 2008. — Т. 81. — Вып. 7. — С. 1088–1091.
11. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc., 1938. — Vol. 60. — № 2. — P. 309–319.
12. Джейкобс П., Томпкинс Ф. Поверхность твердых тел / Химия твердого состояния. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. — С. 125–166.
13. Barret E.P., Joyner L.C., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // J. Am. Chem. Soc., 1951. — Vol. 73. — № 1. — P. 373–380.
14. Dollimore D., Heal G.R. An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data // J. Appl. Chem., 1964. — Vol. 14. — № 1. — P. 109–114.
15. de Boer J.H., B.C. Lippens, B.G. Lippens, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, Th. J. Osinga. The t-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption // J. Colloid Interface Sci., 1966. — Vol. 21. — № 4. — P. 405–414.
16. Mikhail R.S. Brunauer S., Bodor E.E. Investigations of a complete pore structure analysis. I. Analysis of micropores // Journal of Colloid and Interface Sciences, 1968. — Vol. 26. — № 1. — P. 45–53.
17. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // Доклады АН СССР, 1947. — Т. 55. — № 4. — С. 331–334.
18. Horvath G., Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon // J. Chem. Eng. Japan, 1983. — Vol. 16. — № 5. — P. 470–475.
19. Saito A., Foley H.C. Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores // AIChE Journal, 1991. — Vol. 37. — P. 429–436.
20. Evans R., Marconi U.M.B., Tarazona P. J. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores // Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1986. — Vol. 82. — P. 1763–1787.
21. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases // J. Am. Chem. Soc., 1940. — Vol. 62. — № 7. — P. 1723–1732.
22. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под. ред. Б.Г. Линсена. — М.: Мир, 1973. — 654 с.
23. Kurosaki F., Koyanaka H., Tsujimoto M., Imamura Y. Shape-controlled multi-porous carbon with hierarchical micro-meso-macro pores synthesized by flash heating of wood biomass // Carbon, 2008. — Vol. 46. — № 6. — P. 850–856.
24. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. — М.: Мир, 1987. — Т. 2. — 696 с.

© Бован Л.А., Цыба Н.Н., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., 2009  
Поступила в редакцию 21.10.2008 г.

УДК 662.74.002.5

**Крутько І.Г., Пульникова Ю.В. (ДонНТУ)**

### **ДИСПЕРСНИЙ СКЛАД СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН АМІАЧНИХ ВОД ПРОЦЕСУ КОКСУВАННЯ ВУГІЛЛЯ**

*За даними седиментаційного аналізу побудовано інтегральні та диференційні криві розподілу часток смолистих речовин за радіусами. Визначено фракційний склад смолистих речовин в аміачних водах процесу коксування вугілля (конденсаті ПГХ, аміачній воді, воді циклу КГХ).*