

УДК 553.96:66.094.7:661.183.2

КОНВЕРСИЯ БУРОГО УГЛЯ В АДСОРБЕНТЫ ТЕРМОЛИЗОМ В
ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ. ВЛИЯНИЕ
ТЕМПЕРАТУРЫ

Тамаркина Ю.В.

ИнФООУ НАНУ

Исследован термоллиз (до 800°C) бурого угля Александрійского месторождения в присутствии гидроксида калия. Установлены температурные зависимости выходов, удельных поверхностей и адсорбционных емкостей по иоду и красителю метиленовому голубому продуктов термоллиза бурого угля и его смеси с КОН.

Ископаемые угли широко используют как сырье для получения адсорбентов. В последние годы повысился интерес к конверсии углей в активированные угли (АУ) термоллизом в присутствии гидроксидов щелочных металлов, главным образом, гидроксида калия [1, 2]. Именно термоллиз с КОН, также именуемый «химической» активацией, ведет к получению АУ с высокоразвитой поверхностью ($S_{\text{ВЕТ}}$, м²/г): до 3000 м²/г из каменных улей [3], до 2300 м²/г из коксов [4], до 1670 м²/г из нанотрубок [5], до 1000 м²/г из углеродных волокон [6]. Высокая удельная поверхность предполагает хорошие адсорбционные характеристики, что важно как для традиционных методов использования АУ (очистка, концентрирование элементов), так и новых применений в качестве носителей водорода или метана [7, 8], сверхконденсаторов [9, 10], подложек для катализаторов [11]). Обычно для получения АУ используют следующие условия: температура активации $t_a \leq 800^\circ\text{C}$, время активации $\tau_a \leq 8$ ч, соотношение щелочь/уголь $R_{\text{МОН}} \leq 4$ г/г. При прочих равных условиях достигаемая величина $S_{\text{ВЕТ}}$ сильно зависит от структуры исходного материала. Ранее обнаружено [12], что при наличии в ископаемых углях кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) удельная поверхность при термоллизе с КОН развивается сильнее, чем у угля без КФГ: в 33 раза при 400°C, в 90 раз при 500°C, в 13 раз при 550°C, в 3,7 раза при 600°C и в 2,5 раза при 800°C. То есть, эффект также существенно зависит от температуры.

В ряду ископаемых углей разной степени метаморфизма наибольшим содержанием КФГ обладает бурый уголь (БУ). Можно ожидать, что свойства адсорбентов, полученных термоллизом бурого угля с КОН будут существенно зависеть от температуры.

Цель работы — исследование температурных зависимостей характеристик твердых продуктов термоллиза БУ в смеси с КОН.

Экспериментальная часть.

В работе использован бурый уголь Александрийского месторождения (размер частиц – 0,5-1,0 мм) со следующими характеристиками: W^a 12,4%; A^d 11,7%; V^{daf} 57,6%; C^{daf} 70,4%; H^{daf} 6,0%; S^{daf} 3,8%; N^{daf} 2,0%; O^{dif} 17,8%.

Гидроксид калия вводили в угольный каркас импрегнированием — пропиткой воднощелочным раствором с последующей сушкой. Навеску БУ (20 г) приводили в контакт с 50% раствором КОН, выдерживали 24 ч при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и сушили. Уголь, импрегнированный КОН условно обозначали как соединение «БУ-КОН». Термолиз выполняли в вертикальном трубчатом реакторе из нержавеющей стали. Реактор продували аргоном ($\approx 2 \text{ дм}^3/\text{ч}$), осушаемым барботажем через концентрированную ($\geq 96\%$) серную кислоту. Через 10 минут после начала подачи аргона включали нагрев печи реактора. Температурный режим термолиза аналогичен принятому в работе [12] и включал период неизотермического нагревания (4 град/мин) до температуры активации (t_a), изотермическую выдержку при t_a (1 ч) и быстрое охлаждение в токе аргона до $t \leq 50^\circ\text{C}$. Образец АУ отмывали от щелочи водой, затем 0,1М раствором HCl и снова водой до отрицательной реакции на ионы Cl^- (по AgNO_3). Полученный образец АУ сушили при $105 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Выход (Y, %) определяли на сухую массу угля, ошибки определения выходов находились в пределах $\pm 1\%$.

Величину площади удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) определяли методом низкотемпературной адсорбции аргона при пропускании газовой смеси (Ar+He) через адсорбер с углеродным материалом при температуре жидкого азота (-196°C) [13]. Пробу (0,01–0,02 г) помещали в стеклянный адсорбер, включали ток газа (Ar+He), проводили термодесорбцию (20–30 мин, 200°C) и затем помещали адсорбер в сосуд Дьюара с жидким азотом. После установления равновесия, регистрируемого самописцем, адсорбер нагревали до комнатной температуры. Количество десорбируемого аргона регистрировали хроматографически. Погрешность определения $S_{\text{БЭТ}} \pm 10\%$ отн.

Для оценки адсорбционных свойств использованы методики определения емкости по красителю метиленовому голубому (МГ) ($A_{\text{МГ}}$, мг/г), ГОСТ 4453-74, и адсорбционная емкость по иоду ($A_{\text{И}}$, мг/г), ГОСТ 6217-74. Молекулы иода малы ($0,142 \text{ нм}^2$) [14] и адсорбируются на всей поверхности АУ, включая поверхность микропор. Размеры молекулы метиленового голубого достаточно велики ($1,97 \text{ нм}^2$) и их диффузия в микропоры (диаметром до 2 нм) затруднительна [15]. Поэтому параметр $A_{\text{МГ}}$ мало зависит от изменений микропористой системы, но чувствителен к изменениям мезо- (2–50 нм) и макропор (>50 нм).

Результаты и обсуждение

Свойства активированных углей из БУ, как и других ископаемых углей зависят от многих факторов. Помимо температуры термолиза и структуры исходного вещества, определяющими факторами являются время и соотношение щелочь/уголь. Ранее [16] было найдено, что в плане развития удельной поверхности АУ оптимальными являются соотношение щелочь/уголь $R_{\text{КОН}}=1$ г/г и время изотермической выдержки 1 ч. Зафиксировав эти факторы в данной работе, мы установили характер изменения свойств АУ в зависимости от температуры процесса.

С ростом температуры выход АУ снижается (рис. 1) и при достижении 800°C составляет 44,4% для БУ и 31% для соединения «БУ-КОН». Снижение выхода твердых продуктов термолиза обусловлено дополнительным образованием летучих и газообразных продуктов, вызванных щелочным гетеролизом С-О и поляризованных С-С связей угольного каркаса [17], в первую очередь, эфирных, в том числе с раскрытием гетероциклов [18]. Кроме того, на выход АУ также влияют реакции дегидрогенизации, например, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H} + \text{МОН} \rightarrow \text{C}_{\text{ар}}-\text{ОН} + \text{H}_2$, которые обычно протекают в температурной области $400-600^{\circ}\text{C}$ [2]. Еще одну группу реакций, ведущих к образованию летучих веществ, составляют реакции термоинициированного гомолиза внутрикаркасных С-О и С-С связей. В присутствии щелочи они ведут к большей концентрации свободных радикалов в твердых продуктах термолиза угля (табл. 1). Развитие поверхности АУ заметно только в интервале $400-800^{\circ}\text{C}$ и при 800°C достигает максимальных значений (рис. 1). Продукты термолиза соединения «БУ-КОН», полученные при $t_a < 400^{\circ}\text{C}$, содержат гуматы калия [17], которые переходят в водные растворы.

Это приводит к потере части твердых продуктов при отмывке АУ от щелочи и большим ошибкам при измерении выхода и характеристик АУ. По этой причине значения $S_{\text{ВЕТ}}$, $A_{\text{МГ}}$ и $A_{\text{И}}$ для продуктов низкотемпературного ($t_a \leq 400^{\circ}\text{C}$) термолиза соединений «БУ-КОН» корректно измерить не удалось и на рис. 1 они не приведены.

Таблица 1. Концентрация неспаренных электронов $[e] \cdot 10^{-18}$ спин/г при нагревании БУ и соединений «БУ-КОН» ($R_{\text{КОН}}=0,5$ г/г)

	$t, ^{\circ}\text{C}$								
	20	50	100	150	200	250	300	350	400
БУ	2,0	2,0	2,2	2,6	3,0	6,6	5,7	6,8	12,1
БУ-КОН	8	8,9	10,6	13,9	18,2	23,3	13,4	4,8	24,8

Адсорбционная емкость по МГ продуктов термоллиза БУ низка ($A_{MG}=40-60$ мг/г) и от температуры не зависит (рис. 2, линия 1). Значения A_{MG} в исследованном температурном интервале практически постоянны,

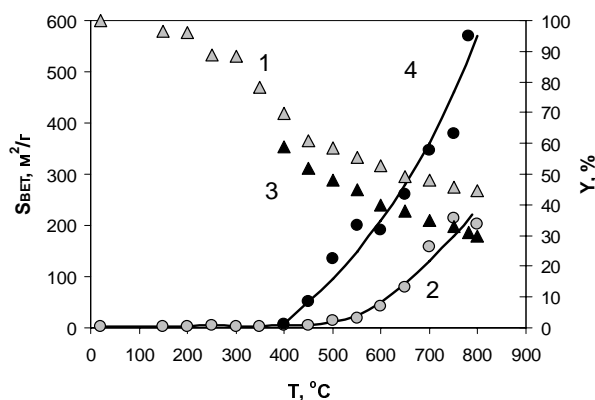


Рис. 1. Значения выходов (1, 3) и величин удельной поверхности (2, 4) для АУ из БУ (1, 2) и соединения «БУ-КОН» (3, 4) при разных температурах активации ($R_{KON}=1$ г/г)

изменяться сложным образом (рис. 3). Зависимости для БУ и соединений «БУ-КОН» имеют локальный максимум величины $A_{И}$ при $t_a \sim 500^\circ\text{C}$ и минимум при 600°C . В интервале $600-800^\circ\text{C}$ значения $A_{И}$ возрастают. Локальные максимум или минимум $A_{И}$ проявляются на фоне монотонного роста S_{BET} (рис. 1). Это может быть вызвано двумя причинами. Первая — вклад реакций восстановления J_2 до анионов J^- за счет электронодонорных центров реформирующейся при нагревании структуры угля. Роль таких центров могут играть π -системы многокольчатых аренов, формирующихся

вследствие реакций термоиницируемой поликонденсации, а также угольные радикалы. При $t_a \rightarrow 600^\circ\text{C}$ число таких центров стремится к нулю, а последующий рост $A_{И}$ вызван исключительно физической адсорбцией J_2 , величина которой прямо пропорциональна удельной поверхности АУ. Отметим, что методика определения адсорбционной емкости по йоду (ГОСТ 6217-74) разработана для АУ, полученных при высокой

несмотря на рост S_{BET} (рис. 1, линия 2). То есть, удельная активность 1 м^2 поверхности у продуктов термоллиза БУ с ростом t_a падает с $5,3$ мг/м² до $0,2$ мг/м². Что касается продуктов термоллиза соединения «БУ-КОН», то адсорбционная активность по МГ зависит от t_a (рис. 2, линия 2) и сильно возрастает в интервале $600-800^\circ\text{C}$.

Адсорбционная

активность по иоду

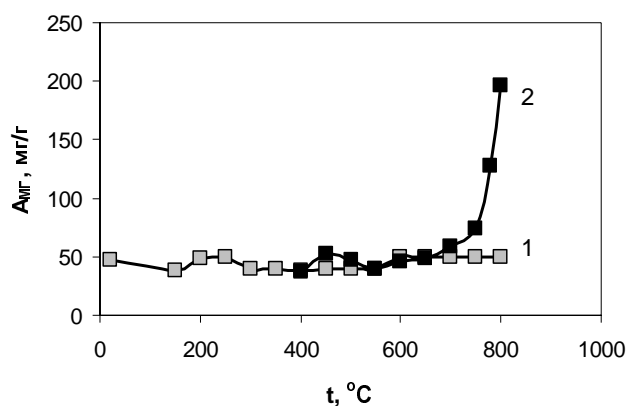


Рис. 2. Температурные зависимости адсорбционной емкости по метиленовому голубому продуктам термоллиза бурого угля (1) и системы «БУ-КОН» (2) ($R_{KON}=1$ г/г, $\tau_a=1$ ч)

температуре и не учитывает вклад окислительно-восстановительных реакций, которые могут протекать с продуктами, не прошедшими термическую обработку. Второй причиной экстремальности зависимостей $A_{И}$ от t_a может быть перестройка пространственного каркаса углеродного материала при нагревании.

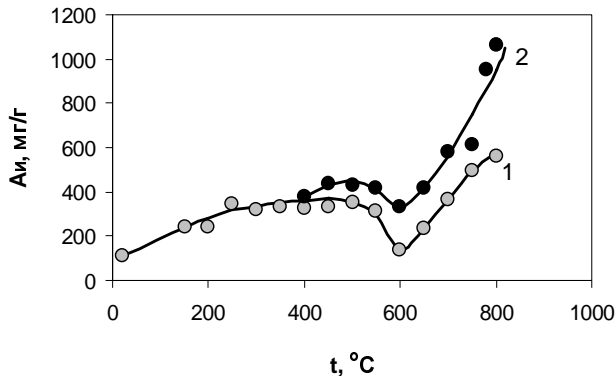


Рис. 3. Температурные зависимости адсорбционной емкости по йоду продуктов термолитза бурого угля (1) и системы «БУ-КОН» (2) ($R_{\text{уд}}=1$ г/г. $\tau_a=1$ ч)

для АУ, полученных при 400°C и составляет в случае адсорбции иода $A_{И}'=54,3$ мг/м² или 213 мкмоль/м², в случае МГ $A_{МГ}'=5,3$ мг/м² или $18,7$ мкмоль/м². То есть адсорбционная активность данных образцов по иоду более чем на порядок выше, чем по органическому красителю МГ. С повышением температуры активации параметры $A_{И}'$ и $A_{МГ}'$ снижаются в области температур I ($\leq 500^\circ\text{C}$) (табл. 2) и далее, в области температур II ($500-800^\circ\text{C}$), меняются мало, варьируясь в узких пределах

$A_{И}'=1,7-3,2$ мг/м²,
 $A_{МГ}'=0,2-0,4$ мг/м². Для АУ, полученных при

В ходе исследования обнаружена интересная особенность — сильная зависимость от температуры удельной активности поверхности, выраженной массой адсорбата, сорбированного 1 м² поверхности. Этот параметр существенно отличается для разных адсорбатов, максимален

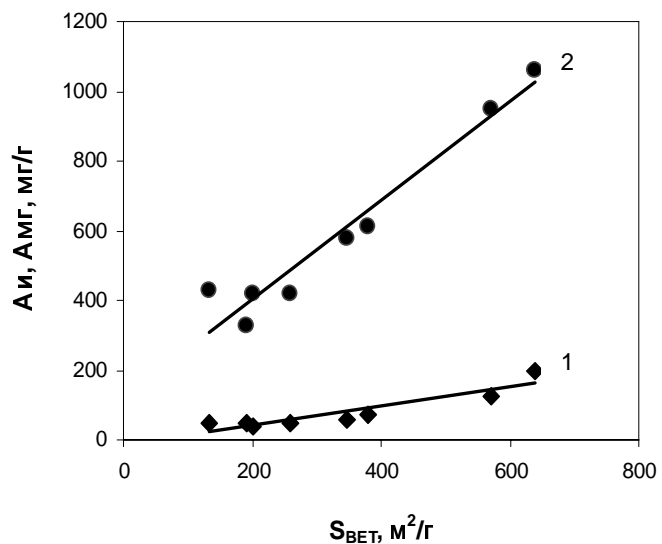


Рис. 4. Зависимости величин адсорбционной емкости по метиленовому голубому (2) и йоду (1) от удельной поверхности для продуктов термолитза соединений «БУ-КОН»

разных температурах в области II (500–800°C) выполняется линейность зависимостей адсорбционной емкости от удельной поверхности (рис. 4).

Таким образом, «классические» адсорбенты, для которых адсорбционная активность симбатна величине удельной поверхности, образуются в интервале температур 500-800°C. Адсорбционная активность твердых продуктов термоллиза, полученных при $t_a \leq 500^\circ\text{C}$ определяется не только величиной удельной поверхности, но и составом поверхностно активных центров, который более разнообразен, чем у АУ, полученных при высокой температуре.

Таблица 2. Удельная активность поверхности твердых продуктов термоллиза БУ и «БУ-КОН» ($R_{\text{КОН}}=1$ г/г)

$t_a, ^\circ\text{C}$	АУ из БУ		АУ из «БУ-КОН»	
	$A_{\text{МГ}}, \text{мг/м}^2$	$A_{\text{И}}, \text{мг/м}^2$	$A_{\text{МГ}}, \text{мг/м}^2$	$A_{\text{И}}, \text{мг/м}^2$
400	10,8	91,4	5,3	54,3
450	7,9	66,0	1,0	8,5
500	2,9	25,4	0,4	3,2
550	2,2	17,6	0,2	2,1
600	1,2	3,3	0,2	1,7
650	0,6	2,9	0,2	1,6
700	0,3	2,3	0,2	1,7
750	0,2	2,3	0,2	1,6
800	0,2	2,8	0,3	1,7

Кроме того, здесь возможны изменение механизма адсорбции и появление вклада абсорбции–поглощения иода или метиленового голубого объемом угольного каркаса. Низкая температура активации ($t_a=300\text{--}500^\circ\text{C}$) перспективна для создания нового класса поглощающих материалов, обладающих относительно низкой удельной поверхностью, но ее высокой адсорбционной активностью.

Литература

1. Addoun A., Dentzer J., Ehrburger P. Porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates // Carbon, 2002. — Vol. 40. — P. 1140.–1143.
2. Lillo-Rodenas M.-A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism. // Carbon, 2003. — Vol. 41. — № 2. — P. 267–275.
3. Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.-A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite // Carbon, 2001. — Vol. 39. — P. 741–749.
4. Marsh H., Yan D.S., O’Grady T.M., Wennerberg A. Formation of active carbon from cokes using potassium hydroxide // Carbon, 1984. — Vol. 22. — № 6. — P. 603–611.

5. Raymundo-Pinero E., Asais P., Cacciaguerra T., Casorla-Amoros D., Linares-solano A., Beguin F. KOH and NaOH activation mechanism of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization // *Carbon*, 2005. — Vol. 43. — № 4. — P. 786–795.
6. Blackman J.M., Patrick J.W., Arenillas A., Shi W., Snape C.E. Activation of carbon nanofibres for hydrogen storage // *Carbon*, 2006. — Vol. 44. — № 8. — P. 1376–1385.
7. Texier-Mandoki N., Dentzer J., Piquero T., Saadallah S., David P., Vix-Guterl C. Hydrogen storage in activated carbon materials: Role of the nanoporous structure // *Carbon*, 2004. — Vol. 42. — № 12–13. — P. 2735–2777.
8. Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Quinn D.F. Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size // *Carbon*, 2002. — Vol. 40. — № 6. — P. 989–1002.
9. Qiao W., Yoon S.-H., Moshida I. KOH activation of needle coke to develop activated carbons for high-performance EDLC // *Energy & Fuels*, 2006. — Vol. 20. — № 4. — P. 1680–1684.
10. Mitani S., Lee S.-I., Saito K., Yoon S.-H., Korai Y., Moshida I. Activation of coal tar derived needle coke with K_2CO_3 into an active carbon of low surface area and its performance as unique electrode of electric double-layer capacitor // *Carbon*, 2005. — Vol. 43. — № 14. — P. 1960–1967.
11. Передерий А.А. Получение углеродных адсорбентов и носителей катализаторов из углей различных стадий метаморфизма // *Химия твердого топлива*, 1997. — № 3. — С. 39–46.
12. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Развитие удельной поверхности природного угля при термоллизе в присутствии гидроксида калия // *Журнал прикладной химии*, 2004. — Т. 7. — Вып. 9. — С. 1452–1455.
13. Окисление и самовозгорание твердого топлива / Саранчук В.И., Русчев Д., Семенов В.К. и др. — Киев: Наук. думка, 1994. — 264 с.
14. Некрасов Б.В. Основы общей химии. — М.: Химия, 1969. — Т. 1. — 519 с.
15. Pittman C.U., Jiang W., He G.-R., Gardner S.D. Oxygen plasma and isobutylene plasma treatments of carbon fibres: determination of surface functionality and effects on composite properties // *Carbon*, 1998. — Vol. 36. — № 1–2. — P. 25–37.
16. Тамаркина Ю.В. Конверсия Александрийского бурого угля в адсорбенты путем химической активации // *Углекимический журнал*, 2005. — № 5–6. — С. 32–35.
17. Кучеренко В.А., Зубова Т.И. Образование и термоллиз соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов // *Журнал общей химии*, 1995. — Т. 65. — Вып. 8. — С. 1256–1264.
18. Utz B.R., Novak M.A., Fouth D.J. Nucleophilic properties of molten hydroxides in the desulfurization properties / *Proc. of Int. Conference on Coal Science*, Tokyo, Japan, 1989. — Vol. 1. — P. 197–200.

30.04.08