

УДК 553.94:66.04:661.183.2

## Влияние температуры химической активации на формирование пористой структуры адсорбентов из бурого угля

В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик, Т.В. Хабарова,  
Ю.В. Тамаркина\*

*Институт физико-органической химии и углехимии  
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины,  
Украина 83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70<sup>1</sup>*

Received 3.08.2009, received in revised form 7.09.2009, accepted 14.09.2009

*Исследовано влияние температуры химической активации (400-800 °С) на характеристики пористой структуры адсорбентов, полученных из александрийского бурого угля, импрегнированного гидроксидом калия при весовом соотношении КОН/уголь 1 г/г. Характеристики рассчитаны на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота. Получены температурные зависимости величин удельной поверхности, суммарного объема пор, объемов мезо- и микропор, а также пор диаметром до 1 нм. Установлено, что КОН промотирует развитие поверхности (до 1000 м<sup>2</sup>/г и выше) и формирование пористой системы во всем температурном интервале. В области 400-600 °С микро- и мезопоры формируются только за счет реакций угля со щелочью. При температурах 700-800 °С наблюдается преобладающее образование микропор за счет подавления формирования мезопор. Максимальный объем пор диаметром до 1 нм (0,49 см<sup>3</sup>/г) достигается при 800 °С и составляет 84 общего объема пор.*

*Ключевые слова: бурый уголь, химическая активация, адсорбент, нанопористая структура.*

### Введение

Температура химической активации является одним из факторов, определяющих выход и свойства адсорбентов из ископаемых углей. Для каждого активирующего агента-активатора существует свой оптимальный температурный интервал, например, для фосфорной кислоты – 400-500 °С, хлорида цинка – 500-600 °С, гидроксидов щелочных металлов – 700-900 °С [1]. На эффективность активатора также влияет структура исходного материала. Например, антрацит хорошо активируется щелочами, но практически инертен

при воздействии ZnCl<sub>2</sub> или H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при повышенных температурах.

Универсальным химическим реагентом, хорошо активирующим любое углеродсодержащее сырье (пеки, коксы, ископаемые угли, биомассу и др.), является гидроксид калия [2-7]. Он также эффективен в процессах конверсии бурого угля в адсорбенты [8]. В контакте с КОН буроугольная решетка начинает перестраиваться уже при комнатной температуре [9]. В интервале 200-400 °С протекает множество реакций угля со щелочью: гетеролиз С-О и поляризованных С-С

\* Corresponding author E-mail address: y\_tamarkina@rambler.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

связей каркасообразующих цепей [10], образование гуматов калия [11], расщепление O- и S-содержащих гетероциклов, эфирных и тиоэфирных мостиков [12]. В интервале 400-600 °С дополнительно реализуются реакции щелочного дегидрирования [6] и деалкилирования [7]. При 600-800 °С возможны восстановление катиона до металла, интеркалирование щелочного металла в межслоевое пространство кристаллитов [5], катализ вторичных реакций  $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ ,  $C+CO_2 \rightarrow 2CO$  [13]. Можно предполагать, что одна группа реакций создает структурные предпосылки для последующего развития пористой системы адсорбента, а другие участвуют в формировании пор.

При активации реакции ископаемых углей со щелочами удельная поверхность активаторов начинает развиваться от 400 °С, достигая максимальных значений при 700-900 °С в зависимости от природы гидроксида щелочного металла [14-16]. В этом же интервале развивается и нанопористая система (поры диаметром до 10 нм), однако закономерности формирования нанопор исследованы мало. Особенно это касается пор диаметром до 1 нм, ответственных за высокую адсорбционную емкость адсорбентов по водороду [17], высокую электрическую емкость в суперконденсаторах с двойным электрическим слоем [18] и тех, которые могут определять высокую эффективность очистки воды от экотоксикантов [19].

Цель работы – установить закономерности формирования нанопористой структуры адсорбентов, полученных при химической активации бурого угля в присутствии гидроксида калия.

### Экспериментальная часть

В работе исследован образец бурого угля Александрийского месторождения с разме-

ром частиц 0,5-1,0 мм и 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;  $O^{daf}_{diff}$  17,8.

Щелочную обработку осуществляли импрегнированием – пропиткой водным раствором КОН с последующей сушкой. Навеску БУ (25 г) приводили в контакт с 50 г 50 %-ного раствора КОН, выдерживали 24 ч при комнатной температуре и сушили при 105-110 °С до постоянного веса. Весовое соотношение КОН/уголь в импрегнированном образце составляет 1 г/г.

Термолиз проводили в вертикальном трубчатом реакторе в атмосфере аргона, осуществляемого барботажем через  $H_2SO_4$  (96 %). Режим термолиза: нагревание со скоростью 4 град/мин до температуры активации ( $t_a$ , °С), изотермическая выдержка при  $t_a$  (1 ч), быстрое охлаждение в токе аргона до  $t \leq 50$  °С. Твердые продукты термолиза отмывали от щелочи водой, затем 0,1М раствором HCl и снова водой до отрицательной реакции на ионы  $Cl^-$  (по  $AgNO_3$ ). Полученные образцы активаторов сушили при  $105 \pm 5$  °С до постоянной массы. Серия активаторов, полученных нагреванием бурого угля без щелочи, обозначена как АУ, а активаты, полученные нагреванием импрегнированного КОН угля, – АУ-К.

Для образцов АУ и АУ-К регистрировали изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К (прибор Quantachrome Autosorb 6B), по которым определяли характеристики пористой структуры. Для расчета параметров пористой структуры АУ и АУ-К были использованы следующие методы: 1) предложенный Brunauer, Emmett, Teller [20] метод ВЕТ в области изотермы, ограниченной диапазоном  $(P/P_0)=0,05-0,035$ ; 2) метод ВЖН, предложенный Barret, Joyner и Halenda [21]; 3) метод Дубинина-Радушкевича [22]; 4) метод теории функционала плотности (Density Functional Theory - DFT) [23].

Для характеристики пористой структуры адсорбентов использованы следующие параметры:  $S_{\text{ВЕТ}}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) – величина удельной поверхности;  $V_{\Sigma}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) – суммарный объем пор, рассчитанный по объему адсорбированного азота при  $P/P_0 > 0,995$ ;  $V_{\text{ми}}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) – объем микропор диаметром до 2 нм, рассчитанный по методу Дубинина-Радушкевича;  $V_{\text{ме}}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) – объем мезопор (пор диаметром 2-50 нм), рассчитанный по методу ВЖН. Также определяли  $V_{\text{нм}}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) – объем нанопор диаметром до 1 нм по методу DFT.

### Результаты и обсуждение

Изменение величины удельной поверхности для образцов АУ и АУ-К передается данными на рис. 1. У высушенного (110 °С, 2 ч) бурого угля удельная поверхность составляет  $S_{\text{ВЕТ}}=8-9 \text{ м}^2/\text{г}$ . При нагревании до 400 °С исходного угля поверхность немного уменьшается до  $5,2 \text{ м}^2/\text{г}$ , а у активатов, полученных термолизом с КОН, она незначительно растет до  $12,8 \text{ м}^2/\text{г}$ . В интервале температур 400-500 °С присутствие КОН вызывает резкое увеличение значений  $S_{\text{ВЕТ}}$  и дальнейший рост удельной поверхности до максимальной ( $S_{\text{ВЕТ}}=1128 \text{ м}^2/\text{г}$ ) при 800 °С. Температурная зависимость  $S_{\text{ВЕТ}}$  для интервала 500-800 °С хорошо описывается экспоненциальным уравнением  $S_{\text{ВЕТ}}=31,45\exp(0,0044t_a)$  при  $R^2=0,987$ . При нагревании бурого угля без щелочи до 600 °С поверхность плохо развивается ( $S_{\text{ВЕТ}}=15,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ), затем существенно возрастает до максимума  $S_{\text{ВЕТ}}=272 \text{ м}^2/\text{г}$  при 700 °С и при  $t_a \rightarrow 800 \text{ °С}$  снижается до  $235 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Суммарный объем пор активатов ( $V_{\Sigma}$ ), полученных с КОН, мало меняется до 400 °С, но заметно увеличивается с ростом температуры до 800 °С (рис. 2). Для диапазона  $t_a=400-800 \text{ °С}$  температурная зависимость  $V_{\Sigma}$  от  $t_a$  близка к линейной и может быть аппроксимирована уравнением  $V_{\Sigma}=0,0011t_a-0,3271$

( $R^2=0,951$ ). Здесь не наблюдается скачок значений, который проявляется на зависимости  $S_{\text{ВЕТ}}$  от  $t_a$  в области 400-500 °С (рис. 1, линия 2).

При термолизе угля без КОН суммарный объем пор изменяется мало вплоть до 600 °С и находится в пределах  $V_{\Sigma}=0,05-0,08 \text{ см}^3/\text{г}$ . С дальнейшим повышением температуры объем пор активатов растет, достигая максимальных значений ( $V_{\Sigma}=0,17-0,20 \text{ см}^3/\text{г}$ ) при температурах 750-800 °С (рис. 2, линия 1).

Гидроксид калия способствует развитию пористой системы, и значения  $V_{\Sigma}$  для образцов АУ-К выше во всем интервале температур. При  $t_a=400-600 \text{ °С}$  щелочь заметно промотирует образование пор, тогда как в отсутствие КОН реакции порообразования проявляются слабо. Газы термодеструкции органической массы угля также могут способствовать порообразованию, но их вклад, вероятно, меньше по сравнению с реакциями угля со щелочью. В интервале 600-800 °С наблюдается развитие пористой системы как для АУ, так и для АУ-К. В присутствии щелочи процессы порообразования протекают интенсивнее и ведут к появлению активатов, суммарный объем пор которых в 3 раза выше.

В присутствии КОН мезопористость развивается значительно лучше (рис. 3). У активатов АУ-К объем мезопор возрастает до максимальных значений ( $V_{\text{ме}}=0,19 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ ) при  $t_a=700 \text{ °С}$ . При дальнейшем повышении температуры значения  $V_{\text{ме}}$  снижаются, хотя суммарный объем пор возрастает (рис. 2, линия 2). Доля мезопор  $V_{\text{ме}}/V_{\Sigma}$  (рис. 4, линия 2) снижается от 0,58 до 0,22.

Мезопористость образцов серии АУ, полученных без КОН, развита плохо (рис. 3, линия 1). Объем мезопор мал, варьируется в узких пределах ( $V_{\text{ме}}=0,02-0,03 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и только у активатов, полученных при 750-800 °С, немало возрастает – до  $0,04-0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ . Доля

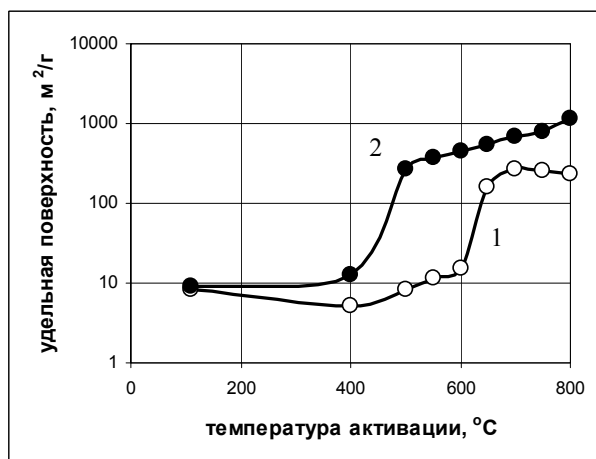


Рис. 1. Температурные зависимости удельной поверхности для образцов АУ (1) и АУ-К (2)

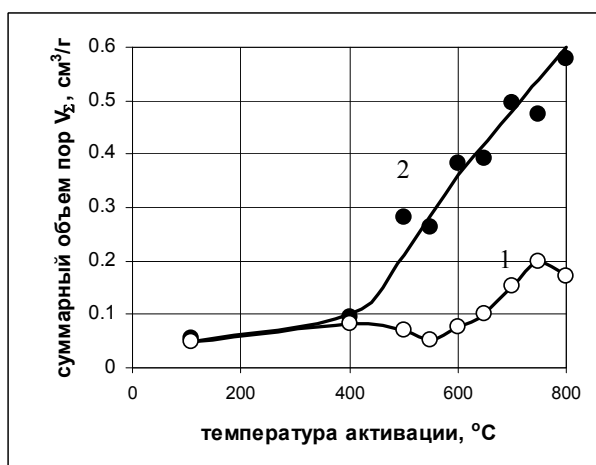


Рис. 2. Температурные зависимости суммарного объема пор для образцов АУ (1) и АУ-К (2)

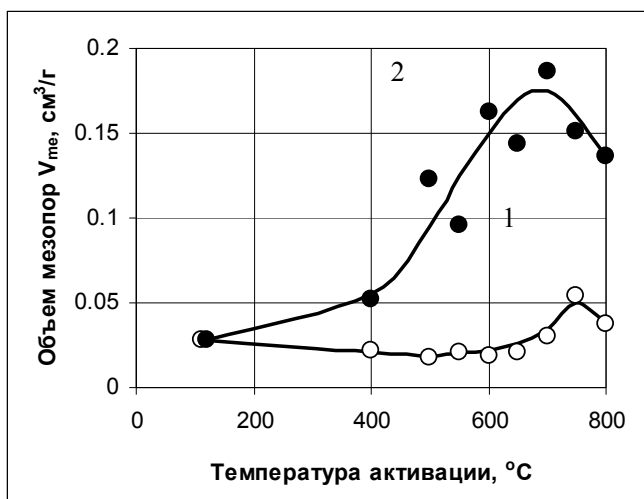


Рис. 3. Объем мезопор для образцов серий АУ (1) и АУ-К (2).

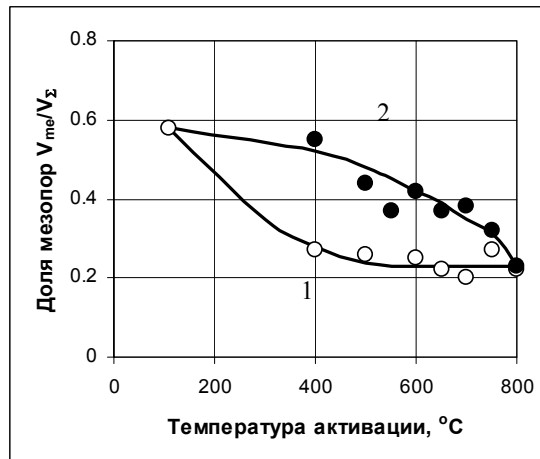


Рис. 4. Доля мезопор для образцов серий АУ (1) и АУ-К (2).

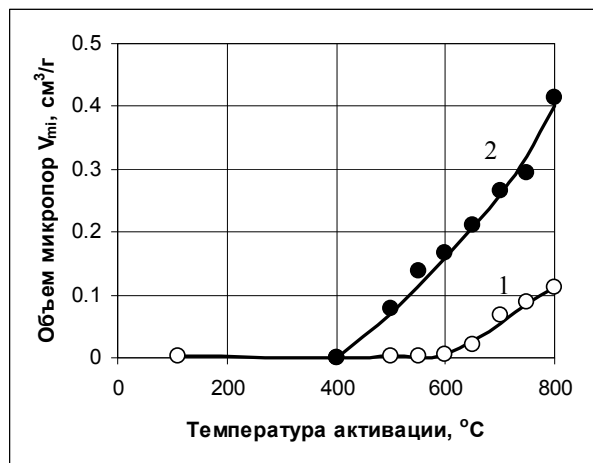


Рис. 5. Температурные зависимости объема микропор для образцов серий АУ (1) и АУ-К (2)

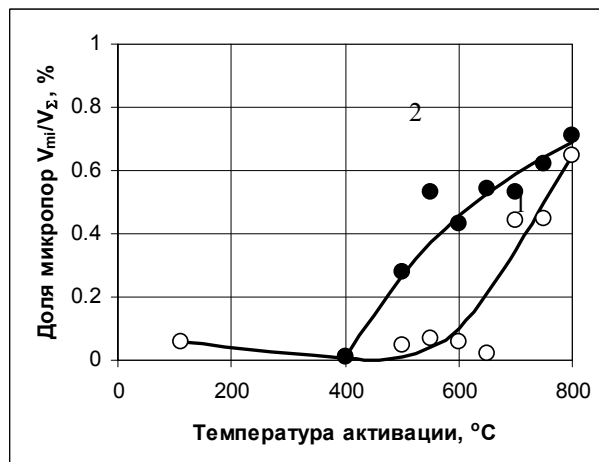


Рис. 6. Температурные зависимости доли микропор для образцов серий АУ (1) и АУ-К (2)

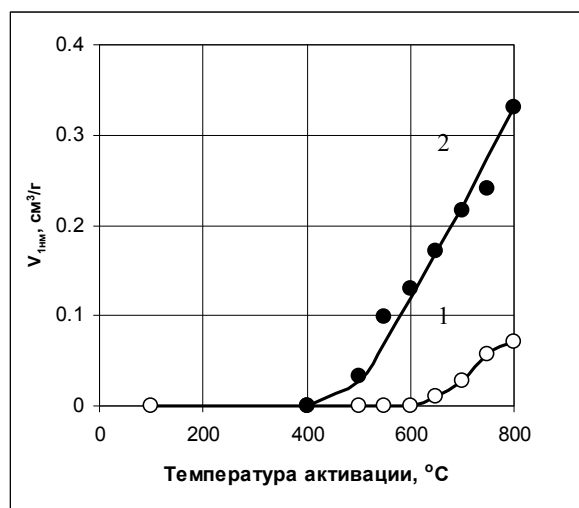


Рис. 7. Зависимости объема пор диаметром до 1 нм от температуры для образцов АУ (1) и АУ-К (2)

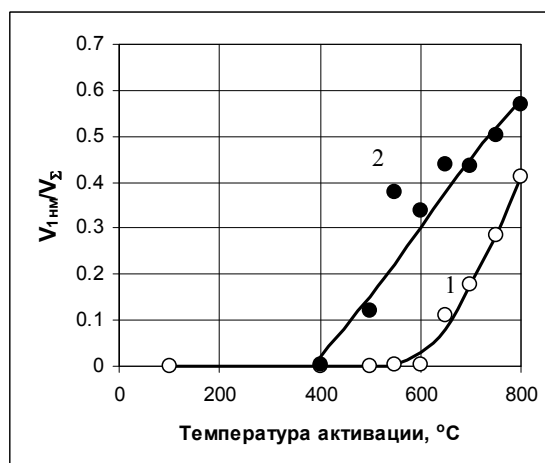


Рис. 8. Зависимости доли пор диаметром до 1 нм от температуры для образцов АУ (1) и АУ-К (2)

мезопор в образцах серии АУ с ростом температуры также снижается (рис. 4, линия 1) и при 800  $^{\circ}C$  становится равной доле мезопор активата, полученного с КОН.

На рис. 5 представлены температурные зависимости объема микропор. У активатов, полученных в присутствии гидроксида калия при  $t_a \leq 400$   $^{\circ}C$ , микропоры практически отсутствуют. У образцов из исходного угля микропористость не развивается до 600  $^{\circ}C$ . Для этих активатов объем микропор не превышает 0,005  $cm^3/g$ , то есть их пористая система представлена мезо- и макропорами.

Микропористость сильнее развивается в присутствии щелочи в интервале 400-800  $^{\circ}C$  (рис. 5, линия 2), причем наблюдается специфический температурный интервал активации -  $t_a=400-600$   $^{\circ}C$ , при котором микропоры формируются только в присутствии КОН, а в активатах из исходного угля не образуются. В этой области образование микропор происходит только за счет реакций КОН с органическим угольным веществом. В интервале  $t_a=600-800$   $^{\circ}C$  микропоры формируются и без КОН (рис. 5, линия 1), вероятно, за счет вторичных реакций газообразных продуктов

термодеструкции угля с обуглероженным твердым остатком.

Максимальный объем микропор наблюдается у активаторов, полученных при 800 °С: 0,41 см<sup>3</sup>/г для АУ-К и 0,11 см<sup>3</sup>/г для АУ. В присутствии щелочи объем микропор примерно в 4 раза больше, хотя доли микропор близки.

Дополнительно определены температурные зависимости объема пор диаметром до 1 нм ( $V_{1\text{нм}}$ ) и их доли в общем объеме пор ( $V_{1\text{нм}}/V_{\Sigma}$ ). Особое внимание к этим порам привлекает тот факт, что они определяют высокую адсорбционную емкость по H<sub>2</sub> [17] и высокую электрическую емкость углеродных материалов, используемых в качестве электродов в суперконденсаторах [18].

Объем пор  $V_{1\text{нм}}$  активаторов также существенно зависит от условий активации (рис. 7). Температурные зависимости этого параметра аналогичны зависимостям объема микропор от температуры (рис. 5). В присутствии щелочи объем  $V_{1\text{нм}}$  возрастает от 400 °С до максимального  $V_{1\text{нм}}=0,33$  см<sup>3</sup>/г при 800 °С, что составляет 0,57  $V_{\Sigma}$  (рис. 8) или ~80 объема микропор. У активаторов, полученных без

КОН, эти поры формируются при  $t_a > 600$  °С и их объем невелик: 0,07 см<sup>3</sup>/г при 800 °С.

### Выводы

1. При термоллизе александрийского бурого угля с гидроксидом калия (соотношение КОН/уголь – 1 г/г) в интервале 400-800 °С образуются поры, объем которых увеличивается с ростом температуры и максимален при 800 °С.
2. В интервале температур 400-600 °С микро- и мезопоры формируются только за счет реакций угля со щелочью; без КОН эти поры не образуются.
3. Гидроксид калия способствует развитию микропор в области 400-800 °С. С ростом температуры их объем значительно увеличивается – от 0,001 см<sup>3</sup>/г до 0,41 см<sup>3</sup>/г, что составляет 71 % общей пористости.
4. Для образцов, полученных термоллизом с КОН при 800 °С, наиболее сильно развиты нанопоры диаметром до 1 нм. Их объем составляет примерно 80 % объема микропор.

### Список литературы

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. Amsterdam: Elsevier. 2006. 542 p.
2. Marsh H., Yan D.S., O'Grady T.M., Wennenberg A. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. *Carbon*. 1984. V. 22. № 6. P. 603 – 611.
3. Xue R., Shen Z. Formation of graphite-potassium intercalation compounds during activation of MCMB with KOH. *Carbon*. 2003. V. 41. № 9. P. 1862 – 1864.
4. Robau-Sanchez A., Cordero-de la Rosa F., Aguilar-Pliego J., Aguilar-Elguezabal A. On the reaction mechanism of the chemical activation of *Quercus Agrifolia* char by alkaline hydroxides. *J. Porous Mater.* 2006. V. 13. № 2. P. 1123 – 132.
5. McKee D.W. Mechanisms of the alkali metal catalyzed gasification of carbon. *Fuel*. 1983. V. 62. № 2. P. 170 – 175.
6. 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. V. 81, № 13. P. 1717 - 1722.
7. Бован Л.А., Тамко В.А., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. Состав летучих продуктов щелочной активации Александрийского бурого угля // Наукові праці Донецького

- національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. 12(144). 2009. С.115 - 122.
8. Durie R.A., Shafer H.N.S. Production of active carbon from brown coal in high yield. *Fuel*. 1979. V. 58. № 6. P. 472 - 476.
  9. Camier R.G., Siemon S.R. Colloidal structure of Victorian brown coals. 1. Alkaline digestion of brown coal. *Fuel*. 1978. V. 57. № 2. – P. 85 – 88.
  10. Кучеренко В.А., Зубова Т.И. Образование и термолит соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов // *Журн. общей химии*. 1995. Т. 65. Вып. 8. С. 1256 – 1264.
  11. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А. Образование гуминовых кислот при термолите бурого угля с гидроксидом калия // *Вопросы химии и химической технологии*. 2008. № 2. С. 112- 116.
  12. Utz B.R., Nowak M.A., Fauth D.J. Nucleophilic properties of molten hydroxides in the desulphurization of coal and model compounds. Proc. of 1989 ICCS, October 23-27, 1989, Tokyo, Japan. V. 1. P. 197 - 200.
  13. Moulin J.A., Kaptejn F. The mechanism of the alkali metal catalyzed gasification of carbon. *Erdol und Kohle-Erdgas-Petrochem*. 1987. B. 40. № 1. S. 15-21.
  14. Кучеренко В.А., Хабарова Т.В., Чотий К.Ю. Окисление природного угля ацетилнитратом как первая стадия получения углеродных адсорбентов и гуминовых кислот. *Журн. прикл. химии*. 1996. Т. 69. Вып. 9. С. 1462 – 1467.
  15. Бодоев Н.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г., Бальбурова Т.А. Активированные угли из химически модифицированных сапропелитов // *Журн. прикл. химии*. 2004. Т. 77. Вып. 5. С. 754 – 759.
  16. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А. Свойства твердых продуктов термолита бурого угля, импрегнированного щелочью // *Химия твердого топлива*. 2008. №4. С. 13 – 18.
  17. Xia K., Gao Q., Wu C., Song S., Ruan M. Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3. *Carbon*. 2007. V. 45. № 10. P. 1989 - 1996.
  18. 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. V. 313. P. 1760 - 1763.
  19. Otowa T., Nojima Y., Miyazaki T. Development of KOH activated high surface area carbon and its application for drinking water purification. *Carbon*. 1997. V. 35. № 9. P. 1315 – 1319.
  20. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. № 2. P. 309 - 319.
  21. 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. V. 73. № 1. P. 373 - 380.
  22. Дубинин М.М., Радущкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // *Доклады АН СССР*. 1947. Т. 55. № 4. С. 331 - 334.
  23. 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. V. 82. P. 1763 - 1787.



## **Influence of Chemical Activation Temperature on Forming Pore Structure of Adsorbents from Brown Coal**

**Vladimir A. Kucherenko, Tatyana G. Shendrik,  
Tatyana V. Khabarova and Yuliya V. Tamarkina**  
*L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and  
Coal Chemistry NAS of Ukraine,  
70 R. Luxemburg st., Donetsk, 83114 Ukraine*

---

*It was studied an influence of chemical activation temperature (400-800 °C) on pore structure characteristics of adsorbents prepared from Alexandria brown coal impregnated by potassium hydroxide under the 1 g/g KOH/coal weight ratio. Characteristics were calculated on low temperature (77 K) nitrogen adsorption-desorption isotherms. Temperature dependences of specific surface area, total pore volume, meso- and micropores volumes as well as 1 nm diameter pore volume were obtained. KOH was stated to promote surface area development (up to 1000 m<sup>2</sup>/g and above) and to form pore structure within the whole temperature range. Within 400-600 °C range, micro- and mesopores are formed due to coal-alkali reactions only. At 700-800 °C temperatures, dominant formation of micropores due to suppression of mesopores formation are observed. The maximum 1 nm diameter pore volume (0.49 cm<sup>3</sup>/g) is reached 84 total pore volume at 800 °C.*

*Key words: brown coal, chemical activation, adsorbent, nanoporous structure.*

---