

ВПЛИВ ГІДРОКСИДУ КАЛІЮ НА РОЗВИТОК ПОРУВАТОЇ СТРУКТУРИ ВУГІЛЛЯ ПРИ НАГРІВАННІ

Ю.В. Тамаркіна

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Лутвиненка НАН України
вул. Р. Люксембург, 70, 83114 Донецьк-114; e-mail: y_tamarkina@rambler.ru*

Досліджено механізми взаємодії КОН із вугіллям та вплив лугу на розвиток питомої поверхні при термолізі (400-800°C). Встановлено, що обробка вугілля в суміші азотної кислоти та оцтового ангідриду (20°C) істотно впливає на розвиток його поруватої структури (одержано зразки з питомою поверхнею 1700-1800 м²/г).

The mechanism of interaction between KOH and coal and the influence of alkali on surface area development under thermolysis (400-800°C) were studied. The treatment of coal in mixture of nitric acid with acetic anhydride (20°C) has a considerable effect on development of its pore structure (samples with specific surface area of 1700-1800 m²/g were obtained).

Вступ

Термоліз в присутності гідрооксидів лужних металів – відомий спосіб одержання вуглецевих сорбентів (хімічна активація), що дозволяє одержати адсорбенти з дуже великою питомою поверхнею (до 3000 м²/г) [1]. Такі адсорбенти мають розвинуту систему пор нанорозмірів (0,4-10 нм) та належать до нанопоруватого активованого вугілля (АВ). Потреба в АВ зростає внаслідок розширення області його застосування в очищенні повітря від екоотоксикантів, в процесах сепарації газів, адсорбції молекул та іонів малих розмірів; крім того, такі сорбенти можуть слугувати спеціальними носіями метану - альтернативного палива для двигунів внутрішнього згоряння. Підвищену увагу приділяють механізмам реакцій, відповідальних за розвиток поруватої системи АВ.

Роботу присвячено дослідженню механізмів взаємодії лугу з вугіллям при термолізі. Мета – встановлення впливу лугу на розвиток питомої поверхні АВ та вплив вихідної структури вугілля (високометаморфізоване вугілля та антрацити Донбасу, як найбільш перспективні попередники нанопоруватого АВ) на процес хімічної активації.

Експериментальна частина

Характеристики використаного вугілля наведено в [2]. Зразки обробляли еквімолярною сумішшю азотної кислоти та оцтового ангідриду при кімнатній температурі [3]. Активацію проводили нагріванням (400-800°C) суміші вугілля та КОН (з різним масовим співвідношенням КОН/вугілля, *R*, в межах 0,5-4,5) в аргоні (1 дм³/год.) протягом 0,5-3 год. з наступним відмиванням АВ від лугу та сушкою.

Вугільні зразки досліджували методами РСА (дифрактометр ДРОН-3 УМ, CuK α), ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр Bio-Rad FTS-185, зразок - суміш 5% вугілля та 95% KBr). Леткі продукти термолізу вивчали за допомогою ІЧ-спектрофотометра, реєструючи комірка якого з'єднана з лінією відбирання легких продуктів термогравіметричного

аналізатора Setaram TG DTA 92. Величину питомої поверхні (S , м²/г) визначали методом низькотемпературної адсорбції аргону [4].

Результати та їхнє обговорення

Нагрівання високометаморфізованого вугілля (вміст вуглецю в розрахунку на суху беззольну масу $C^{daf}=90-95\%$) до температур активації призводить до матеріалів з низькою питомою поверхнею (до 20 м²/г, рис. 1). Луг істотно розвиває питому поверхню, але ефект знижується з ростом ступеня метаморфізму. Максимальні значення S зафіксовано для вугілля з $C^{daf}=90\%$. Саме його було обрано для більш детальних досліджень. Поверхня розвивається впродовж двох годин процесу, сягаючи значень 400-450 м²/г і далі практично не змінюється. Антибатно змінюється вихід твердого продукту.

З ростом температури, приблизно з 600 до 800°C, поверхня починає збільшуватись та досягає значень 450 м²/г (2 год., $R=1,5$). Найбільші значення S досягаються при $R=2,5-3$. Однак, навіть при такій великій кількості КОН значення S залишаються малими (≤ 550 м²/г), що відповідає недостатньо розвинутій поруватій структурі, і таке АВ, як правило, не є ефективним адсорбентом, попри варіювання умов хімічної активації.

Відомий прийом впливу на розвиток поверхні АВ – попередня модифікація вугілля за допомогою O₂, HNO₃ і HClO₄ [5]. За нашими даними [3], ефективною є суміш азотної кислоти та оцтового ангідриду, яку використано і в цій роботі. Така модифікація вже при низьких (20-30°C) температурах реорганізує вугілля різної природи та ступеня метаморфізму [6], причому реакції відбуваються не лише в поверхневому шарі, а і в об'ємі вугільної матриці. Використана суміш не руйнує поліаренові фрагменти вугілля високого ступеня метаморфізму (рис. 2, а), що є важливим, оскільки саме поліарени формують стінки пор потенційного сорбента.

У випадку обраного вугілля модифікація найбільше впливає на термоліз (рис. 2, б), викликає максимальне порівняно з іншим вугіллям [2] зростання маси (50 %) та зміни елементного складу (таблиця). Найбільш істотно зростає вміст азоту (в 3,6 рази) та кисню (в 7,3 рази). В результаті модифікації вугілля переходить в нову речовину, яку названо структурно модифікованим вугіллям (СМВ) [2]. Основні структурні елементи СМВ – нітроарени з різноманітними функціональними групами як заміниками (карбоксільними, фенольними, хіноїдними, ефірними).

Таблиця. Характеристики вихідного та модифікованого вугілля

Вугілля	Зольність на суху масу, %	Елементний склад, %, на суху беззольну масу				
		С	Н	S	N	O
вихідне	1.1	90.0	4.4	0.9	1.6	3.1
модифіковане	0.8	66.4	4.1	0.9	5.8	22.8

Характер змін поверхні внаслідок активації СМВ такий самий, як і для вихідного вугілля (рис. 3), але значення S істотно більші. Із зростанням температури активації СМВ перетворюються в матеріали з поверхнею в 2-3 рази більшою, ніж вихідне вугілля (рис. 4).

Максимальні значення питомої поверхні (1700-1800 м²/г) досягаються при $R=2,5-3$ (рис. 5). Питома поверхня 1000 м²/г, яка є звичайною для промислових адсорбентів, може бути досягнута вже при невеликих співвідношеннях луг/вугілля ($R=0,8-1$), що є практично важливим.

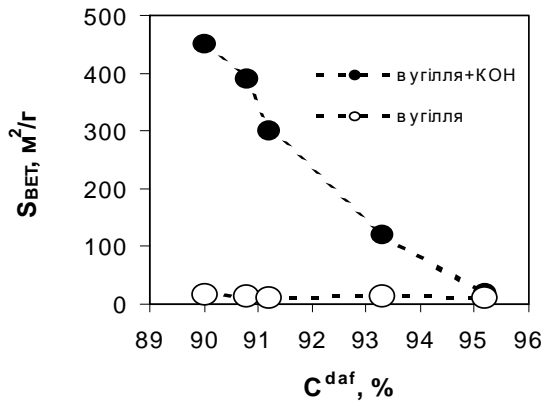


Рис. 1. Вплив термолізу з КОН на розвиток питомої поверхні вугілля ($R=1,5$; 800°C ; 2 год.).

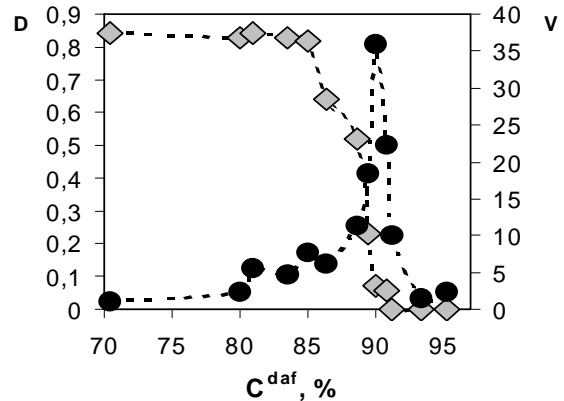


Рис. 2. Частка деструктурованих поліаренів D та відносне збільшення виходу летких продуктів термолізу V (%) після модифікації.

Таким чином, ефект попередньої модифікації кислотною сумішшю виявився навіть більш значним, ніж процесу лужної активації. Ми пояснюємо такий ефект реалізацією додаткових маршрутів реакції КОН з кисневими функціональними групами, що є рушійною силою інтеркалювання луку в просторовий вугільний каркас. Вже на стадії змішування вугілля з лугом відбувається утворення фенолятів та карбоксилатів калію та розщеплення естерних містків. Як наслідок, в ІЧ-спектрах зникає поглинання карбонільних груп (1720 см^{-1}) та з'являються дві нові смуги (1570 та 1388 см^{-1}), характерні для карбоксилатів калію, знижується інтенсивність смуги поглинання С-О групи естерів (1270 см^{-1}). Крім того, при введенні КОН в СМВ зникають інтенсивні смуги поглинання асиметричних (1540 см^{-1}) та симетричних (1350 см^{-1}) валентних коливань, які присутні в СМВ (рис. 6). Причиною цього може бути перехід нітросполук вугілля в ацинітросполуки.

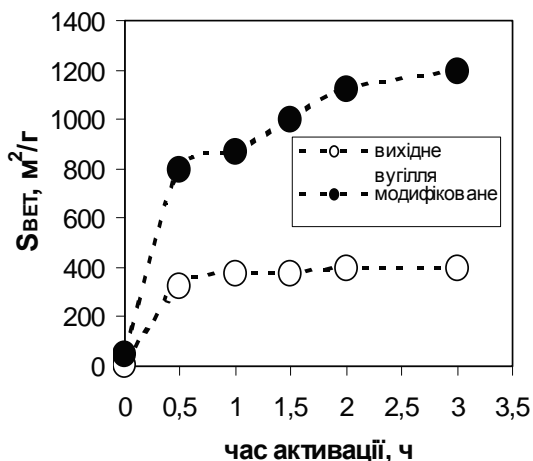


Рис. 3. Залежність питомої поверхні від часу активації, год. ($R=1,5$; 800°C).

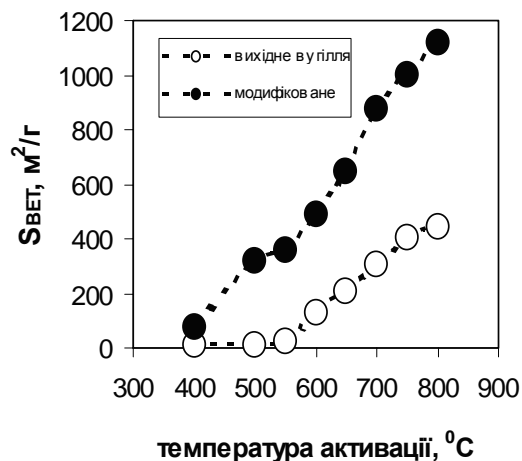


Рис. 4. Залежність питомої поверхні від температури активації ($R=1,5$; 2 год.).

Додатковий доказ цього – поява смуги поглинання хінонів при 1654 см^{-1} . Нагрівання вугілля з лугом призводить до деструкції карбоксилатів, фенолятів та нітрофенолятів калію; CO_2 , що виділяється, взаємодіє з КОН і це призводить до утворення KHSO_3 (1374 см^{-1}) та K_2CO_3 (1363 см^{-1}).

Крім цього, відбувається лужна деструкція органічних ланцюгів вугільного каркасу (C-O зв'язків етерів та поляризованих C-C зв'язків), руйнування нітрофенолятів калію та інших груп; конденсаційні процеси та дегідрування:

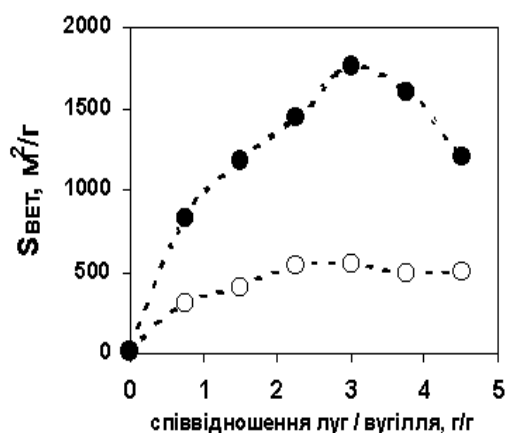


Рис. 5. Залежності питомої поверхні від співвідношення луґ/вугілля для вихідного (●) та модифікованого (○) вугілля.

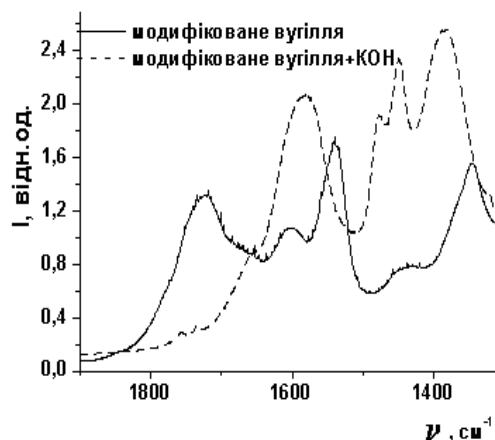


Рис. 6. ІЧ-спектри вугілля та продукту його взаємодії з луґом.

Як наслідок термоініційованих реакцій, починає формуватися вторинна макромолекулярна ґратка (каркас активованого вугілля) за рахунок реакцій полімеризації та поліконденсації. Взаємодія луґу з функціональними групами вугілля, введеними під час модифікації – додатковий шлях інтеркалювання KOH у вугільну матрицю. Наступний термоліз калійвмісних груп створює додаткові можливості утворення вторинного каркаса із розвинутою поруватою структурою. Однак, ці реакції відбуваються на молекулярному рівні та не пояснюють утворення пор нанорозмірів (0,4-10 нм).

Робота виконана в рамках програми Science for Peace (проект 977984).

Література

1. Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. 1. Activation by KOH // Carbon. - 2001. - V. 39. - P.741-749.
2. Хабарова Т.В., Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А. Влияние предварительной химической модификации на свойства адсорбентов из ископаемых углей // Химия твердого топлива. – 2000. - № 1. – С.45-51.
3. Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А. Взаимодействие угля различной степени метаморфизма в реакции с ацетилнитратом // Химия твердого топлива. – 2001. - № 4. -С.38-44.
4. Окисление и самовозгорание твердого топлива / Под. ред. Сапунова В.А. - Киев: Наук. думка, 1994. – 264 с.
5. Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А. Окислительная модификация ископаемых углей как первая стадия получения углеродных адсорбентов // Химия твердого топлива. – 2003. - № 5. – С.38-50.
6. Tamarkina Y.V., Shendrik T.G., Krzton A., Kucherenko V.A. Reactivity and structural modification of coals in HNO₃-Ac₂O system // Fuel Processing Technology. – 2002. – N 77-78. – P.9-15.