

РАЗВИТИЕ ПОРИСТОСТИ БУРОГО УГЛЯ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ СО ЩЕЛОЧАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Ю.В. Тамаркина¹, Л.А. Бован¹, Н.Н. Цыба², В.А. Кучеренко¹

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
Национальной академии наук Украины
ул. Р. Люксембург 70, 83114 Донецк, u_tamarkina@rambler.ru

²Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 13, 03164 Киев

Осуществлена сравнительная характеристика пористой структуры твердых продуктов термолитиза (800°C, 1 ч) Александрийского бурого угля (БУ) и соединений «БУ-МОН» (M=Li, Na, K), полученных импрегнированием угля водным раствором гидроксида щелочного металла. Характеристики пористой структуры рассчитаны разными методами на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции – десорбции азота. Установлено, что гидроксиды (МОН) способствуют развитию пористости адсорбентов; общий объем пор увеличивается с ростом размера катиона. В присутствии щелочей наиболее сильно развиваются поры диаметром ~4 нм и этот эффект растет в ряду щелочей LiOH<NaOH<KOH. Гидроксид калия промотирует развитие микропор (≤2 нм), а LiOH и NaOH – подавляют. KOH – наиболее эффективный реагент для конверсии бурого угля в адсорбенты.

Введение

Термолиз ископаемых углей, импрегнированных гидроксидами щелочных металлов (МОН), приводит к развитию поверхности и пористости твердого продукта термолитиза, что используют для получения углеродных адсорбентов [1, 2]. Природа щелочи влияет на характеристики адсорбентов, а степень этого влияния зависит от природы исходного угля [3]. При переработке Александрийского бурого угля в адсорбенты ранее установлено влияние природы щелочи на выход, удельную поверхность и адсорбционные характеристики конечных продуктов [4, 5].

Настоящая работа посвящена изучению изменений свойств пористой структуры буроугольных адсорбентов при варьировании природы щелочи. Имея в виду прикладную направленность исследований, выбраны три наиболее доступные щелочи: LiOH, NaOH, KOH.

Экспериментальная часть

Для исследований выбран образец бурого угля Александрийского месторождения (Константиновский разрез) с размером частиц 0,5 – 1,0 мм. Аналитическая влажность – $W^a=12,4\%$, зольность – $A^d=11,7\%$. Элементный состав органического вещества угля (%): С 70,4; Н 6,0; S 3,8; N 2,0; O 17,8.

Введение МОН в уголь осуществляли импрегнированием – пропиткой его водным раствором с последующей сушкой [6]. Весовое соотношение МОН/уголь ($R_{\text{МОН}}$) принято одинаковым для всех щелочей равным 18 моль/кг. Это количество щелочи в случае гидроксида калия отвечает массовому соотношению KOH/уголь 1 г/г, при котором достигается максимальное развитие удельной поверхности, определенной одноточечным ($P/P_0=0,25$) экспресс-методом адсорбции аргона (77 К) образцом углеродного адсорбента после ускоренной дегазации (0,5 ч, 150°C, атмосферное давление) [7].

Термолиз проводили в вертикальном трубчатом реакторе (объем – 300 см³) в атмосфере сухого аргона. Режим термолиза: нагревание со скоростью 4 град/мин до 800 °С, изотермическая выдержка – 1 ч, быстрое охлаждение до $t \leq 50$ °С. Твердый продукт термолиза отмывали от щелочи водой, затем 0,1М раствором HCl и снова водой до отрицательной реакции на ионы Cl⁻ (по AgNO₃). Твердый продукт сушили при 105 ± 5 °С до постоянной массы. Образец, полученный нагреванием бурого угля без щелочи, условно обозначен как АУ, а образцы из импрегнированных щелочами углей обозначены как АУ-Li, АУ-Na, АУ-K.

Для образцов регистрировали изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К (прибор Quantachrome Autosorb 6В), по которым определяли характеристики пористой структуры. Для расчета параметров пористой структуры АУ и АУ-K были использованы следующие методы: 1) предложенный Brunauer, Emmett, Teller [8] метод БЭТ в области изотермы, ограниченной диапазоном $(P/P_0) = 0,05 \dots 0,035$; 2) метод Langmuir (метод L) [9], основанный на предположении, что предельное насыщение адсорбента отвечает образованию монослоя азота; 3) метод ВЈН, предложенный Barret, Joyner и Halenda [10]; 4) метод ДН, предложенный Dollimore и Heal [11]; 5) t-метод [12]; 6) метод Дубинина-Радускевича (DR-метод) [13]; 7) НК-метод, предложенный Horvath и Kawazoe, который вычисляет размеры микропор по значениям изотермы адсорбции в области малых относительных давлений и разработан для материалов с преобладанием щелевидных пор [14]; 8) метод SF, разработанный Saito и Foley для микропор цилиндрической формы [15]; метод теории функционала плотности (Density Functional Theory - DFT) [16].

Для характеристики пористой структуры адсорбентов использованы следующие параметры: S (м²/г) – величина удельной поверхности, V_{Σ} (см³/г) – суммарный объем пор, V_{mi} (см³/г) – объем микропор, d (нм) – средний диаметр либо ширина поры.

Результаты и обсуждение

Изотермы адсорбции-десорбции азота для исследованных образцов, полученных с разными щелочами, приведены на рис. 1.

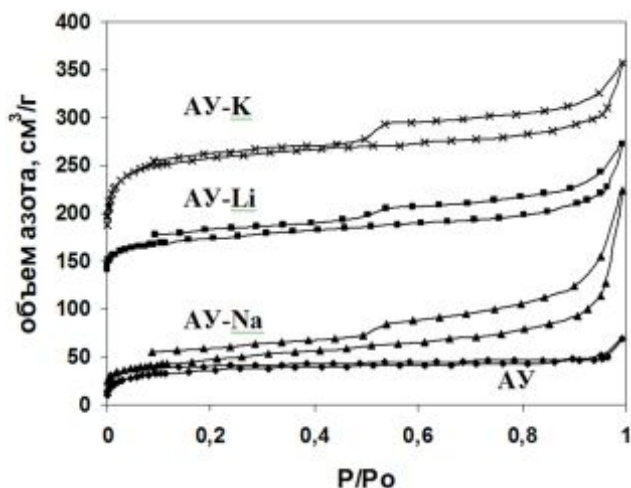


Рис. 1. Изотермы адсорбции – десорбции азота (77 К) образцами активированных углей. Для образца АУ значения изотермы уменьшены на 50 см³/г, для АУ-Li – увеличены на 100 см³/г.

Десорбционные ветви не совпадают с адсорбционными, что свидетельствует о высокой прочности удерживания адсорбата и низкой скорости десорбции. В области $P/P_0 \leq 0,5$ несовпадение минимально для образца АУ-K, а для образцов АУ-Li и АУ-Na выражено существенно сильнее. Для образцов, полученных в присутствии щелочей, на изотермах наблюдается гистерезис, форма которого характерна для микропор, имеющих форму разреза (по классификации де Бура [17]).

На основании данных адсорбции – десорбции азота разными методами рассчитаны характеристики пористой структуры адсорбентов (таблица). Методы ВЕТ,

DR и t-метод дают близкие значения S вне зависимости от используемого щелочного реагента. Объемы микропор (V_{mi}) близки, поэтому используемые для их определения методы (DR, НК, SF и t-метод) равноценны для определения значений V_{mi} буроугольных адсорбентов.

Таблица. Параметры пористой структуры образцов АУ и АУ-М (M=Li, Na, K)

Параметр	Образец	Метод расчета						
		ВЕТ	ВЛН	DH	t-метод	DR	НК	SF
$S, м^2/г$	АУ	329	34,5	35,9	320	374		
	АУ-Li	273	104	106	273	272		
	АУ-Na	173	101	102	173	173		
	АУ-K	1005	138	142	1005	1063		
$V_{mi}, см^3/г$	АУ	0,18*	0,058*	0,057*	0,127	0,133	0,131	0,132
	АУ-Li	0,27*	0,181*	0,177*	0,092	0,096	0,111	0,111
	АУ-Na	0,34*	0,296*	0,288*	0,042	0,062	0,069	0,071
	АУ-K	0,55*	0,200*	0,201*	0,366	0,380	0,390	0,390
$d, нм$	АУ	2,20	1,63	1,63		4,00	0,68	1,20
	АУ-Li	3,90	4,26	4,26		3,92	0,68	1,20
	АУ-Na	8,0	4,2	4,2		5,18	0,76	1,36
	АУ-K	2,19	4,20	4,20		3,48	0,72	1,28

Примечания: * - суммарный объем пор $V_{\Sigma}, см^3/г$.

Общий объем пор (V_{Σ}) увеличивается с ростом диаметра катиона щелочного металла (d_M) (рис. 2, линия 1). Зависимость V_{Σ} от d_M хорошо аппроксимируется уравнением $V_{\Sigma} = 5,98d_M^2 - 0,27d_M + 0,18$ ($R^2 = 0,99$). Объем микропор (поры с $d \leq 2$ нм) в ряду АУ – АУ-Li – АУ-Na снижается (примерно в 2 раза), а при переходе к АУ-K – существенно повышается до 0,38 – 0,39 $см^3/г$ (таблица). Аналогичным образом изменяется доля микропор (V_{mi}/V_{Σ}) (рис. 2, линия 2): у адсорбента из исходного угля она максимальна и близка к доле микропор для АУ-K, для АУ-Na она в 4 раза ниже.

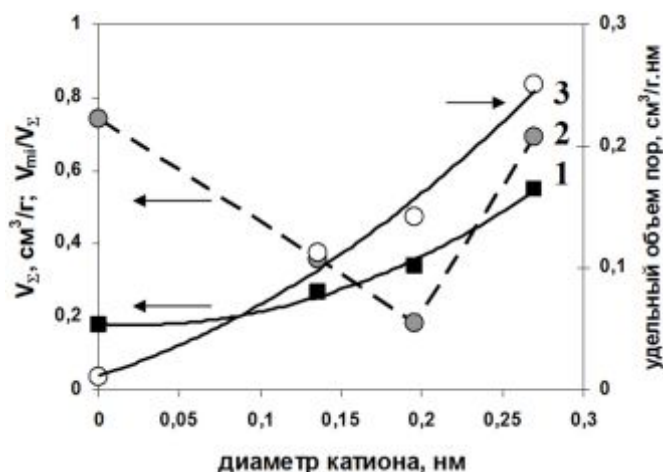


Рис. 2. Суммарный объем пор V_{Σ} (1), доля микропор V_{mi}/V_{Σ} (2) и удельный объем пор адсорбентов диаметром 4 нм (3) как функция диаметра катиона щелочного металла.

Микропористость АУ из исходного угля в отсутствие щелочи формируется только за счет взаимодействия углеродной решетки с газами термолитиза. Они выполняют функцию порообразователя, более эффективного, чем LiOH и NaOH, но в 3 раза менее эффективного, чем KOH, если судить по изменению V_{mi} (таблица).

В соответствии с кривыми, рассчитанными методом ВЛН [10] (рис. 3), адсорбент из исходного угля имеет примерно равномерное распределение пор по размерам. В об-

разцах, полученных со щелочами, резко возрастает доля пор диаметром ~ 4 нм. Эффект проявляется для всех исследованных щелочей и растет в ряду образцов $\text{AY-Li} < \text{AY-Na} < \text{AY-K}$ (рис. 2, линия 3).

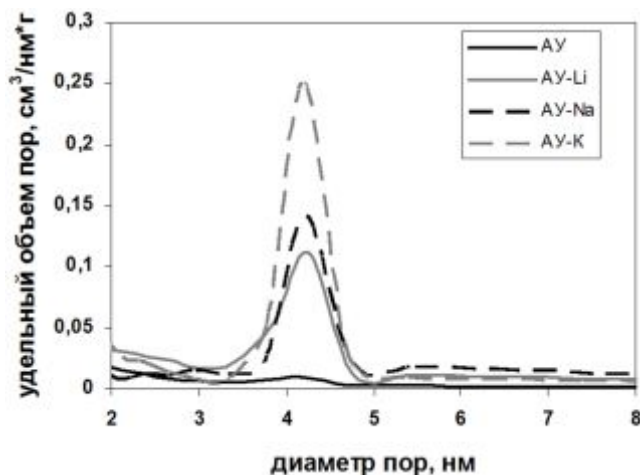


Рис. 3. Зависимость удельного объема пор адсорбентов от диаметра пор (метод ВЖН).

Рассчитанное методом DFT [16] распределение микропор ($d \leq 2$ нм) по размерам передается линиями на рис. 4. Гидроксиды лития и натрия подавляют развитие микропор с $d \leq 1$ нм. Удельный объем пор с $d = 1 \dots 2$ нм у АУ, АУ-Ли и АУ-На примерно одинаков; КОН развивает все микропоры и (как порообразователь) он наиболее эффективен. Рассчитанный методом DFT общий объем микропор ($d \leq 2$ нм) для полученных образцов составляет (см³/г): 0,120 для АУ; 0,092 (АУ-Ли); 0,051 (АУ-На); 0,365 (АУ-К). Эти значения близки к величинам объемов микропор, рассчитанных другими методами (таблица).

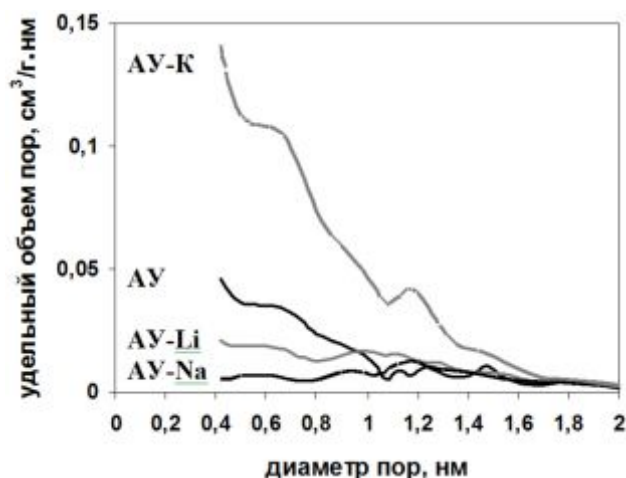


Рис. 4. Распределение микропор адсорбентов по размерам (метод DFT).

Выводы

1. Гидроксиды щелочных металлов (MOH , где $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) способствуют развитию пористости адсорбентов, полученных термоллизом (800°C) бурого угля со щелочами. Общий объем пор увеличивается с ростом диаметра катиона.
2. В присутствии щелочей наиболее сильно развиваются поры диаметром ~ 4 нм. Эффект растет в ряду щелочей $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH}$.
3. Развитие микропор ($d \leq 2$ нм) прототируется КОН и подавляется LiOH и NaOH.
4. Гидроксид калия – наиболее эффективный реагент для развития удельной поверхности и пористой структуры адсорбентов из бурого угля.

Литература

1. Marsh H., Yan D.S., O'Grady T.M., Wennerberg A. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide // *Carbon*. – 1984. – V. 22, № 6. – P. 603 – 611.
2. Activated carbon synthesis from bituminous coals by chemical activation / M.Jagtoyen, M. Stewart, R. Rathbone, F. Derbyshire // *Fuel*. – 1993. – V. 72, № 5. – P. 713.
3. XRD-evaluation of KOH activation process and influence of coal rank / N. Yoshizawa, K. Maruyama, Y. Yamada, E. Ishikawa, M. Kobayashi, Y. Toda, M. Shiraishi // *Fuel*. – 2002. – V. 81, № 15. – P. 1717 – 1722.
4. Получение активированных углей при термоллизе бурого угля, импрегнированного гидроксидами натрия или калия / Ю.В. Тамаркина, Л.А. Маслова, Т.В. Хабарова, В.А. Кучеренко // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2007. – №5. – С. 193 – 197.
5. Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термоллизом бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов / Ю.В. Тамаркина, Л.А. Маслова, Т.В. Хабарова, В.А. Кучеренко // *Журн. прикл. химии*. – 2008. – Т. 81, вып. 7. – С. 1088 – 1091.
6. Тамаркина Ю.В. Конверсия Александрийского бурого угля в адсорбенты путем химической активации // *Углеким. журн.* – 2005. – № 5-6. – С. 32 – 36.
7. Окисление и самовозгорание твердого топлива / В.И. Саранчук, Д. Русчев, В.К. Семененко и др. – Киев: Наук. думка, 1994. – 264 с.
8. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – V. 60, № 2. – P. 309 – 319.
9. Джейкобс П., Томпкинс Ф. Поверхность твердых тел / *Химия твердого состояния*. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – С. 125 – 166.
10. 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.
11. Dollimore D., Heal G.R. An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data // *J. Appl. Chem.* – 1964. – V. 14, № 1. – P. 109 – 114.
12. . The t-curve of multimolecular N₂-adsorption / J.H. Boer, B.C. Lippens, B.G. Lippens, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, Th. J. Osinga // *J. Colloid Interface Sci.* – 1966. – V. 21, № 4. – P. 405 – 414.
13. Дубинин М.М., Радужкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // *Доклады АН СССР*. – 1947. – Т. 55, № 4. – С. 331 – 334.
14. Horvath G., Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon // *J. Chem. Eng. Japan*. – 1983. – V. 16, № 5. – P. 470 – 475.
15. Saito A., Foley H.C. Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores // *AIChE Journal*. – 1991. – V. 37. – P. 429 – 436.
16. Evans R., Marconi U., Tarazona P.J. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores // *Chem. Soc. Faraday Trans. II*. – 1986. – V. 82. – P. 1763 – 1787.
17. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под. ред. Б.Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. – 654 с.

DEVELOPMENT OF BROWN COAL POROSITY UNDER THERMOLYSIS WITH ALKALI OF DIFFERENT NATURE

Y.V. Tamarkina¹, L.A. Bovan¹, N.N. Tsyba², V.A. Kucherenko¹

¹*L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry
of National Academy of Sciences of Ukraine*

R. Luxemburg Str. 70, 83114 Donetsk, y_tamarkina@rambler.ru

²*Institute of Sorption and Endoecology Problems of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str, 13, 03164 Kyiv*

A comparison has been made of porous structure characteristics of thermolysis (800°C, 1 h) solid products from Aleksandria brown coal (BC) and “BC-MOH” (M=Li, Na, K) compounds prepared by impregnation of coal with alkali metal hydroxide aqueous solution. Porous structure characteristics were calculated by different methods basing on data of low-temperature (77 K) adsorption-desorption nitrogen isotherms. Hydroxides MOH were found to promote adsorbent porosity development; total pore volume increase with increasing cation diameter. In alkali presence, ~ 4 nm diameter pores are mostly developed and this effect becomes more evident in a row of alkali LiOH < NaOH < KOH. Potassium hydroxide promotes micropore (≤ 2 nm) development, LiOH and NaOH – inhibit it. KOH is the most effective reagent for brown coal conversion into adsorbents.