

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТОЙ  
СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ  
ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ БУРОГО  
УГЛЯ**

© 2009 Тамаркина Ю.В., к.х.н.,  
Бован Л.А., Хабарова Т.В.,  
Кучеренко В.А., д.х.н. (ИнФОУ),  
Цыба Н.Н. (ИСПЭ)

*Определены характеристики пористой структуры твердых продуктов термоллиза (400-800 °С) Александрийского бурого угля, импрегнированного гидроксидом калия при весовом соотношении KOH/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 нанопор диаметром до 1; 2 и 10 нм, а также объемов мезо- и макропор. Установлено, что KOH стимулирует развитие поверхности (до 1000 м<sup>2</sup>/г и выше) и образование нанопор во всем температурном интервале, особенно сильно при 700-800 °С за счет подавления формирования мезопор. Максимальный объем нанопор (0,49 см<sup>3</sup>/г) достигается при 800 °С и составляет 84 % общего объема пор.*

*Pore structure characteristics of thermolysis (400-800 °C) solids from Alexandriya brown coal impregnated with potassium hydroxide under 1 g/g KOH/coal weight ratio were determined. Characteristics were evaluated from low temperature (77 K) adsorption-desorption isotherms of nitrogen. Temperature dependences of specific surface area, total pore volume, nanopore volumes with 1; 2, and 10 nm diameters, mesopore and macropore volumes were obtained. KOH was stated to promote surface area development (up to 1000 m<sup>2</sup>/g and above) and nanopores formation in the whole temperature range, especially strongly at 700-800 °C due to suppression of mesopore formation. Nanopore volume reaches the maximum value (0,49 cm<sup>3</sup>/g) at 800 °C and equal to 84 % total pore volume.*

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

**В**ведение

В условиях химической активации бурого угля (БУ) (нагревания угля с гидроксидом калия) исходная угольная структура трансформируется в пространственную решетку активированного угля [1, 2]. Глубина структурных изменений зависит от температуры термоллиза и вызвана

термоиницируемыми реакциями щелочи с органическими фрагментами угля. До 400 °С в матрице БУ доминируют реакции щелочного расщепления С–О и поляризованных С–С связей с образованием гуматов калия [3]. Расщепление идет преимущественно по гетеролитическому маршруту, однако гомолиз внутрикаркасных ковалентных связей также происходит, о чем свидетельствует рост концентрации свободных радикалов [3]. Эти реакции не приводят к формированию пористой системы активированного угля, но создают органические фрагменты, которые затем сшиваются во вторичный пространственный каркас. Таким образом, до 400 °С формируется лишь предшественник активированного угля. Поверхность и пористая система твердых продуктов термоллиза бурого угля развиваются при более высоких температурах – 400-800 °С. В этом интервале величина удельной поверхности растет, что установлено ранее [4]. Зависимость свойств нанопористой системы твердых продуктов термоллиза угля от условий нагревания пока не изучена.

Цель настоящей работы – установить влияние температуры на характеристики нанопористой структуры углеродных материалов, полученных при термоллизе импрегнированного гидроксидом калия бурого угля.

#### Экспериментальная часть

В работе использовали бурый уголь Александрийского месторождения с размером 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;  $O^{daf}_d$  – 17,8.

Введение КОН в уголь осуществляли импрегнированием – пропиткой водным раствором КОН с последующей сушкой [2]. Навеску БУ (25 г) приводили в контакт с 50 г 50 % 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, осушаемого барботажем через  $H_2SO_4$  (96 %). Режим термоллиза: 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 термоллиза отмывали от щелочи водой, затем 0,1 М раствором HCl и снова водой до отрицательной реакции на ионы  $Cl^-$  (по  $AgNO_3$ ). Полученный образец сушили при  $105 \pm 5$  °С до постоянной массы. Образец, полученный нагреванием бурого угля без щелочи, обозначен как АУ, а образец, полученный нагреванием угля, импрегнированного КОН – АУ-К.

Для образцов АУ и АУ-К 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-К были использованы следующие методы:

1) предложенный Brunauer, Emmett, Teller [5] метод ВЕТ в области изотермы, ограниченной диапазоном  $(P/P_0) = 0,05-0,035$ ;

2) метод ВЛН, предложенный Barret, Joyner и Halenda [6];

3) метод Дубинина-Радушкевича [7];

4) метод теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT) [8].

Для характеристики пористой структуры адсорбентов использованы следующие параметры:  $S_{ВЕТ}$  ( $m^2/g$ ) – величина удельной поверхности;  $V_{\Sigma}$  ( $cm^3/g$ ) – суммарный объем пор, рассчитанный по объему адсорбированного азота при  $P/P_0 > 0,995$ ;  $V_{mi}$  ( $cm^3/g$ ) – объем микропор диаметром до 2 нм, рассчитанный по методу Дубинина-Радушкевича;  $V_{me}$  ( $cm^3/g$ ) – объем мезопор (пор диаметром 2-50 нм), рассчитанный по методу ВЛН;  $V_{ma}$  ( $cm^3/g$ ) – объем макропор (пор диаметром  $> 50$  нм, метод ВЛН). Также определяли  $V_{1nm}$ ,  $V_{2nm}$ ,  $V_{10nm}$  ( $cm^3/g$ ) – объемы нанопор диаметром до 1; 2 и 10 нм, соответственно. Значения  $V_{1nm}$  и  $V_{2nm}$  определены по методу DFT. Значения  $V_{10nm}$  рассчитывали следующим образом: к объему

микропор  $V_{mi}$  прибавляли объем пор от 2 до 10 нм, рассчитанный по методу ВЖ.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены типичные изотермы адсорбции азота для образцов АУ и АУ-К, полученных при 800 °С. Они относятся к изотермам типа II, которые наблюдаются при полимолекулярной адсорбции [9]. Для образцов АУ-К наблюдается гистерезис (тип Н4 по классификации IUPAC [10]), который обычно связывают с капиллярной конденсацией в мезопорах. Точка разветвления адсорбционной и десорбционной ветвей наблюдается при  $P/P_0 \sim 0,42$ , что обусловлено использованием азота при температуре кипения (77 К). Для образцов АУ (рис. 1) наблюдается как гистерезис, так и другое явление, которое проявляется как несовпадение ветвей адсорбции и десорбции в области низких относительных давлений и называется гистерезисом низкого давления. Отмечают несколько возможных причин его появления: набухание пространственного высокомолекулярного каркаса адсорбента; необратимое удерживание молекул адсорбата в порах с размером, близким к размеру молекул адсорбата; необратимое химическое взаимодействие адсорбата с адсорбентом [10].

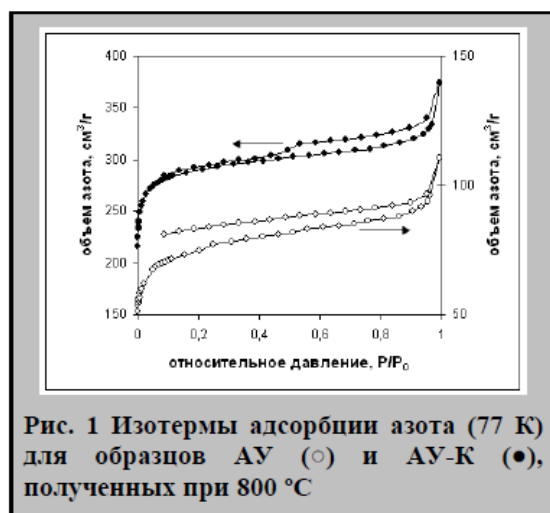


Рис. 1 Изотермы адсорбции азота (77 К) для образцов АУ (○) и АУ-К (●), полученных при 800 °С

Проявление гистерезиса зависит от температуры получения образца активиро-

ванного угля (рис. 2). В качестве количественной меры гистерезиса выбрана разность объемов адсорбированного азота  $\Delta V_H = V_{de} - V_{ad}$ , определенных из десорбционной ( $V_{de}$ ) и адсорбционной ( $V_{ad}$ ) ветвей изотермы при  $P/P_0 = 0,6$ . Для количественной оценки гистерезиса низкого давления использована разность  $\Delta V_{LPH} = V_{de} - V_{ad}$  при  $P/P_0 = 0,2$ . Для образцов АУ, полученных при  $t_a \leq 500$  °С, гистерезис низкого давления практически не проявляется и значения  $\Delta V_{LPH}$  близки к нулю. Свойства структуры АУ, отвечающие за это явление, формируются при  $t_a \geq 600$  °С и в интервале 600-800 °С от температуры не зависят ( $\Delta V_{LPH} = 10 \pm 1$  см³/г) (рис. 2, линия 1). У образцов серии АУ-К гистерезис низкого давления проявился только для образца, полученного при 500 °С ( $\Delta V_{LPH} = 18$  см³/г). Гистерезис в области высоких относительных давлений ( $P/P_0 = 0,42-1,0$ ) проявляется для всех образцов, но значения  $\Delta V_H$  для образцов АУ-К (рис. 2, линия 3) выше, чем для образцов АУ (рис. 2, линия 2). Кроме того, параметр  $\Delta V_H$  для АУ-К меняется с ростом температуры экстремально с максимумом при  $t_a \sim 700$  °С (рис. 2, линия 3). Для образцов АУ, полученных в интервале 600-800 °С, значения  $\Delta V_H$  в пределах ошибок постоянны. Установлена линейная корреляция между объемом мезопор  $V_{me}$  и характеристикой гистерезиса  $\Delta V_H$  (рис. 3), которая передается уравнением  $\Delta V_H = 149V_{me} - 1,1$  ( $R^2 = 0,93$ ). Это и ожидалось, поскольку гистерезис при  $P/P_0 > 0,42$  обусловлен мезопористостью.

В таблице приведены характеристики пористой системы образцов АУ и АУ-К. С ростом температуры величина удельной поверхности возрастает. При активации исходного угля заметное развитие поверхности наблюдается при температурах 700-800 °С, в присутствии щелочи – во всем исследованном температурном интервале 400-800 °С. Гидроксид калия способствует развитию удельной поверхности и в его присутствии она примерно в 5 раз выше (1128 м²/г для АУ-К и 235 м²/г для АУ при 800 °С).

Суммарный объем пор продуктов термолитиза исходного бурого угля в интервале  $t_a=400-600^\circ\text{C}$  изменяется незначительно, то есть в этой области слабо проявляются реакции, ведущие к порообразованию. В присутствии щелочи общий объем пор растет (примерно в 4 раза), то есть при  $t_a=400-600^\circ\text{C}$  гидроксид калия заметно стимулирует образование пор. Газы термодеструкции органической массы угля также способствуют порообразованию, но их вклад, вероятно, меньше по сравнению с реакциями угля со щелочью. При  $t_a > 600^\circ\text{C}$  наблюдается развитие пористой системы как для АУ, так и для АУ-К. В присутствии щелочи эти процессы протекают интенсивнее и ведут к большему развитию пористой системы: при  $800^\circ\text{C}$  значение  $V_\Sigma$  для АУ-К в 3 раза выше, чем для АУ (см. таблицу).



Рис. 2 Эффекты гистерезиса для образцов АУ и АУ-К, полученных при разных температурах: 1 –  $\Delta V_{\text{LPH}}$  для АУ; 2 –  $\Delta V_{\text{H}}$  для АУ; 3 –  $\Delta V_{\text{H}}$  для АУ-К

Микропоры почти не развиваются при нагревании исходного угля в интервале  $400-600^\circ\text{C}$ : их доля  $V_{\text{mi}}/V_\Sigma$  не превышает 5 % (рис. 4). У этих образцов пористая система представлена, в основном, мезо- и макропорами. Микропоры в образцах АУ начинают развиваться при температурах  $t_a \geq 600^\circ\text{C}$  (см. таблицу), их доля в общем объеме пор тоже увеличивается (рис. 4). В присутствии щелочи объем микропор и их

доля монотонно растут во всем диапазоне температур. При  $800^\circ\text{C}$  доля микропор составляет 71 % у образца АУ-К. Следует подчеркнуть, что близкая доля микропор (65 %) наблюдается и у образца, полученного из исходного угля при этой температуре, хотя общий объем пор и невелик ( $V_\Sigma=0,172 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Мезопоры развиваются интенсивнее у образцов, полученных в присутствии КОН. Для образцов АУ-К с ростом температуры объем мезопор  $V_{\text{me}}$  растет (примерно в 4 раза) до максимального при  $700^\circ\text{C}$ , а затем снижается (см. таблицу). У образцов АУ объем мезопор в интервале  $400-600^\circ\text{C}$  не меняется, а при более высоких температурах ( $600-800^\circ\text{C}$ ) несколько увеличивается. Доля мезопор в общем объеме пор  $V_{\text{me}}/V_\Sigma$  для образцов АУ меняется незначительно во всем температурном интервале (22-27 %), а для серии АУ-К – снижается с 55 % до 23 %, что практически совпадает с долей мезопор (22 %) для образца АУ, полученного при  $800^\circ\text{C}$ . В области  $700-800^\circ\text{C}$  щелочь подавляет развитие мезопор, но промотирует развитие микропор.

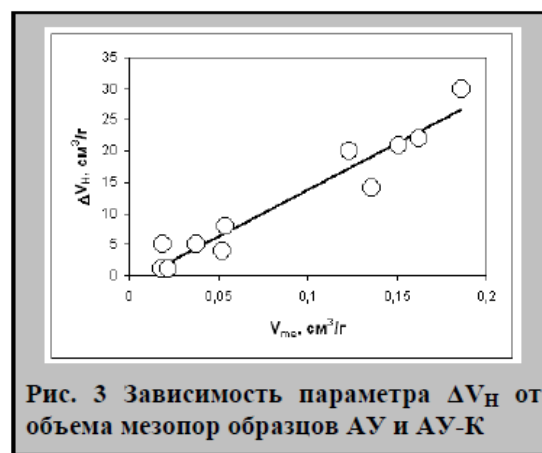


Рис. 3 Зависимость параметра  $\Delta V_{\text{H}}$  от объема мезопор образцов АУ и АУ-К

Нанопористая структура, представленная порами диаметром до 10 нм, в присутствии КОН развивается в существенно большей степени, чем при нагревании исходного угля (см. таблицу). С повышением температуры в интервале  $400-800^\circ\text{C}$  значения  $V_{10\text{nm}}$  для образцов АУ-К монотонно возрастают примерно в 25 раз (от 0,02 до  $0,49 \text{ см}^3/\text{г}$ ); доля

этих пор в общем объеме пор увеличивается от 22 до 84 % (рис. 5). При термоллизе угля без щелочи при температурах до 600 °С образование нанопор незначительно:  $V_{10\text{nm}}$

$\leq 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ , доля нанопор – до 12 %. При последующем нагревании до 800 °С их объем возрастает до  $0,13 \text{ см}^3/\text{г}$ , доля – до 76 %.

**Характеристики пористой структуры**

Параметр	Образец	Температура, °С					
		400	500	600	700	750	800
$S_{\text{БЕТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	АУ	5,2	8,2	15,2	272	253	235
	АУ-К	12,8	273	450	695	773	1128
$V_{\Sigma}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	АУ	0,082	0,070	0,077	0,152	0,199	0,172
	АУ-К	0,095	0,281	0,384	0,496	0,476	0,579
$V_{\text{mi}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	АУ	0,001	0,003	0,005	0,068	0,089	0,111
	АУ-К	0,001	0,079	0,167	0,265	0,294	0,413
$V_{\text{ме}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	АУ	0,022	0,018	0,019	0,040	0,054	0,038
	АУ-К	0,052	0,123	0,162	0,186	0,151	0,136
$V_{\text{ма}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	АУ	0,059	0,049	0,053	0,044	0,056	0,023
	АУ-К	0,042	0,079	0,055	0,045	0,031	0,030
$V_{1\text{nm}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	АУ	0,0001	0,0001	0,0002	0,027	0,057	0,071
	АУ-К	0,0002	0,030	0,130	0,220	0,240	0,330
$V_{2\text{nm}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	АУ	0,0006	0,001	0,002	0,078	0,088	0,100
	АУ-К	0,0007	0,086	0,160	0,249	0,280	0,410
$V_{10\text{nm}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	АУ	0,005	0,009	0,010	0,070	0,120	0,130
	АУ-К	0,020	0,145	0,270	0,420	0,390	0,490

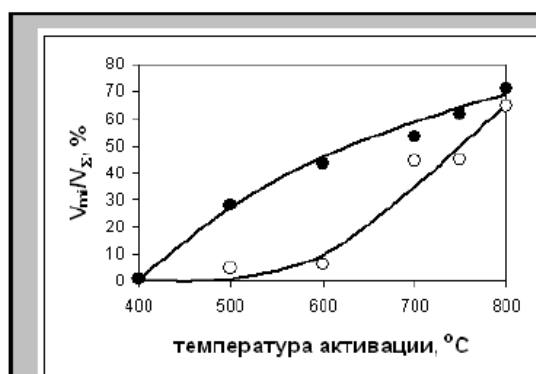


Рис. 4 Температурные зависимости доли микропор для образцов АУ (○) и АУ-К (●)

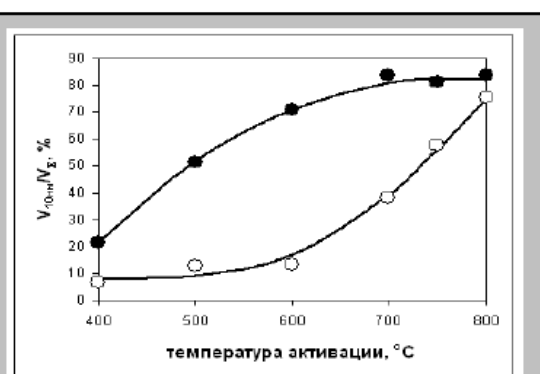


Рис. 5 Зависимости доли пор до 10 нм от температуры для АУ (○) и АУ-К (●)

Представляло интерес отдельно рассмотреть влияние температуры на формирование нанопор диаметром до 1 нм. Полагают, что поры диаметром до 1 нм ответственны за повышенную адсорбционную емкость по водороду [11] и за электрическую

емкость в суперконденсаторах [12]. Можно ожидать, что именно эти поры определяют высокую адсорбционную активность наших образцов АУ-К по отношению к водороду [13], красителю метиленовому голубому и ноду в водных средах [14]. С увеличением

температуры объем пор  $V_{1\text{нм}}$  растет (рис. 6). Гидроксид калия промотирует развитие таких пор во всем температурном интервале; значения  $V_{1\text{нм}}$  для АУ-К достигают  $0,33 \text{ см}^3/\text{г}$ , что составляет 57 % общего объема пор или ~80 % объема микропор. При термоллизе угля без КОН такие нанопоры практически не образуются до  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , а затем их объем немного возрастает (до  $0,071 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

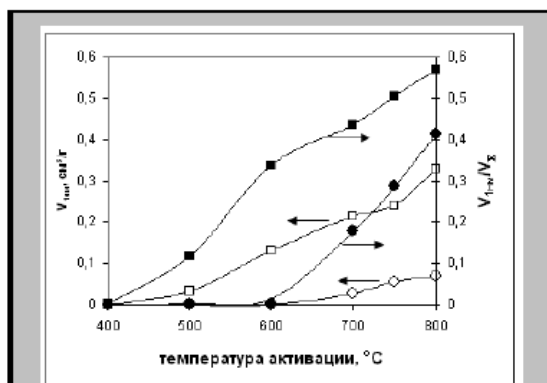


Рис. 6 Зависимость объема пор диаметром до 1 нм (○, □) и их доли (●, ■) в общем объеме пор от температуры активации для образцов АУ (○, ●) и АУ-К (□, ■)

Наибольшее влияние на развитие пор диаметром как до 1 нм, так и до 10 нм щелочь оказывает в интервале  $400\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для образцов АУ, полученных без КОН, нанопористость при этих температурах развивается слабо. При более высоких температурах вклад в формирование нанопор также вносят термоннишируемые реакции без участия щелочи.

#### Выводы

1. Нагревание бурого угля с гидроксидом калия приводит к образованию углеродного материала с развитой нанопористостью, объем которой увеличивается с ростом температуры и максимален при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

2. Гидроксид калия наиболее сильно способствует развитию нанопор диаметром до 10 нм и подавляет развитие мезопор.

3. В интервале температур  $400\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$  нанопористость развивается только за счет реакции угля со щелочью.

#### Библиографический список

1. Durie R.A., Shafer H.N.S. Production of active carbon from brown coal in high yield // *Fuel*. – 1979. – Vol. 58. – № 6. – P. 472-476.
2. Тамаркина Ю.В. Конверсия Александровского бурого угля в адсорбенты в условиях химической активации // *Углехимический журнал*. – 2005. – № 5-6. – С. 32-36.
3. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А. Образование гуминовых кислот при термоллизе бурого угля с гидроксидом калия // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2008. – №2. – С. 112-116.
4. Тамаркина Ю.В. Конверсия бурого угля в адсорбенты термоллизом в присутствии гидроксидов калия. Влияние температуры // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. Вип. 134(10)* – Донецьк: ДонНТУ, 2008. – С. 144-149.
5. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – Vol. 60. – № 2. – P. 309-319.
6. 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.
7. Дубинин М.М., Радуйкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // *Доклады АН СССР*. – 1947. – Т. 55. – № 4. – С. 331-334.
8. 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.
9. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 542 p.
10. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data

- for gas/solid systems // Pure & Appl. Chem.* – 1985. – Vol.57. – № 4. – P. 603-619.
11. Xia K., Gao Q., Wu C., Song S., Ruan M. Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3 // *Carbon.* – 2007. – Vol. 45. – № 10. – P. 1989-1996.
12. Chmiola J., Yushin G., Gogtsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer // *Science.* – 2006. – Vol. 313. – P. 1760-1763.
13. Тамаркина Ю.В., Колобродов В.Г., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А. Свойства адсорбентов, полученных щелочной активацией Александрийского бурого угля // *Химия твердого топлива.* – 2009. – № 4. – С. 46-50.
14. Тамаркина Ю.В., Маслова Л.А., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А. Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термолизом бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов // *Журнал прикладной химии.* – 2008. – Т. 81, вып. 7. – С. 1088-1091.
13. Тамаркина Ю.В., Колобродов В.Г., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А. Свойства

Рукопись поступила в редакцию 15.05.2009