

УДК 552.573:66.094.7:543.573

*В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, И.Б. Фролова***ТЕРМОЛИЗ АНТРАЦИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ****Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Киев**

Исследован термолит ( $d \leq 500^\circ\text{C}$ ) пяти антрацитов АН (С 94,6–95,6%), импрегнированных гидроксидами МОН ( $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ) при соотношениях МОН/АН  $R_{\text{МОН}} \leq 20$  ммоль/г. Методом термопрограммируемой (5 град/мин, дериватограф OD-103 MOM) гравиметрии определены потеря веса  $\Delta m$  как выход летучих продуктов и скорости их образования  $\omega_m$ . Установлено, что при нагревании АН и соединений «АН–МОН» наблюдается термодегидратация ( $d \leq 200^\circ\text{C}$ ) и образование ( $> 250^\circ\text{C}$ ) летучих органических продуктов (ЛОП) в результате параллельного протекания термической и щелочной деструкции. Термодегидратация не зависит от типа АН, но зависит от МОН и проявляется тремя пиками при  $82\text{--}92^\circ\text{C}$ ,  $138\text{--}147^\circ\text{C}$  и  $158\text{--}160^\circ\text{C}$ , отнесенными к  $\text{H}_2\text{O}$  ассоциированной с: (1) органическим угольным веществом, (2) молекулами МОН и (3) комплексами « $M^+$ – $\pi$ -система полиарена». Для всех антрацитов действие МОН наблюдается при  $250\text{--}500^\circ\text{C}$  ( $R_{\text{МОН}} d \leq 2$  ммоль/г) и приводит к повышению выхода ЛОП (от 1% до 5–6%) и снижению эффективной энергии активации (с 230–250 до 110–170 кДж/моль). Для оценки вклада щелочной термодеструкции предложено использовать разность скоростей  $\Delta\omega_m = \omega_m(\text{АН–МОН}) - \omega_m(\text{АН})$ . Полученные данные показали, что (1) щелочь промотирует термодеструкцию, (2) максимум величины  $\Delta\omega_m$  и начало образования ЛОП понижается на  $50\text{--}80^\circ\text{C}$ , (3) реакционная способность щелочей возрастает в ряду  $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH} < \text{RbOH} < \text{CsOH}$ . Ускорение деструкции с увеличением размеров и поляризуемости  $M^+$  объяснено усилением структурного разупорядочения антрацита и повышением доступности внутрикаркасных реакционных центров для щелочного реагирования.

**Ключевые слова:** антрацит, гидроксид щелочного металла, импрегнирование, термолит, летучие органические продукты.

**Введение**

Термолит антрацитов с гидроксидами щелочных металлов МОН (щелочная активация) – один из наиболее эффективных способов их конверсии в активированные угли (АУ) с высокопористой пористой структурой, высоким выходом ( $i50\%$ ) и наилучшими прочностными характеристиками [1–6]. Из антрацитов разных месторождений получены АУ с максимальными величинами  $S_{\text{ВЕТ}}$ , составляющими  $3290 \text{ м}^2/\text{г}$  [1],  $2260 \text{ м}^2/\text{г}$  [3],  $2890 \text{ м}^2/\text{г}$  [4],  $2480 \text{ м}^2/\text{г}$  [5],  $2060 \text{ м}^2/\text{г}$  [6]. АУ с такими свойствами образуются при больших весовых соотношениях МОН/антрацит ( $R_{\text{МОН}}$ ), достигающих 7 г/г [4], но обычно составляющих  $R_{\text{МОН}} = 2\text{--}4$  г/г [1–3,5,6]. Это – значительные количества МОН, которые неизбежно создают большие объемы

щелочных стоков при выделении АУ, что усложняет технологический процесс и экологически неприемлемо.

Простое уменьшение количества щелочи при активации антрацитов (снижение соотношения  $R_{\text{МОН}}$ ) приводит к материалам с невысокими величинами удельной поверхности, например, уменьшение  $R_{\text{КОН}}$  от 4 г/г до 1 г/г снижает  $S_{\text{ВЕТ}}$  от  $3290 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $726 \text{ м}^2/\text{г}$  [1], а изменение  $R_{\text{NaOH}}$  от 4 г/г до 1 г/г уменьшает  $S_{\text{ВЕТ}}$  от  $2480 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $944 \text{ м}^2/\text{г}$  [5].

С очевидностью формулируется задача поиска метода развития поверхности АУ при использовании щелочей в небольших количествах, в идеале, близких к каталитическим. Для ее решения необходимы более подробные исследования термоинициируемых процессов, происхо-

дящих при нагревании антрацитов с МОН в области малых соотношений  $R_{\text{МОН}} \leq 1$  г/г. Исследования в этой области выявили ряд неизвестных фактов. Например, в условиях щелочной активации ( $800^\circ\text{C}$ , активатор – КОН) бурого угля обнаружена область доминирования конденсационных процессов при  $R_{\text{КОН}} \leq 4$  ммоль/г, ведущее к повышению выхода АУ с синхронным снижением величины  $S_{\text{ВЕТ}}$  [7]. Изучение термолиза ( $\leq 500^\circ\text{C}$ ) древесины с КОН методом термогравиметрии выявило область ( $R_{\text{КОН}} \leq 0,1$  ммоль/г) щелочного катализа образования летучих продуктов и область ( $R_{\text{КОН}} \leq 0,18 - 0,25$  ммоль/г), в которой суммируются эффекты катализа и структурной реорганизации органического каркаса при импрегнировании [8]. Ранее установлено, что уже на стадии щелочного импрегнирования происходит структурная реорганизация антрацита, глубина которой возрастает в ряду гидроксидов

$\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH} < \text{RbOH} < \text{CsOH}$  [9].

Данная работа посвящена исследованию термодеструкции антрацитов, импрегнированных гидроксидами щелочных металлов. Мы ограничились, в основном, небольшими значениями  $R_{\text{МОН}}$ , поскольку работа в перспективе ориентирована на разработку процесса щелочной активации, в ходе которой возможно получение АУ со столь же высокоразвитой поверхностью, но при малых соотношениях щелочь/уголь.

#### *Экспериментальная часть*

В работе изучены антрациты Донецкого угольного бассейна с размером частиц  $0,16 - 0,25$  мм. Условные индексы образцов и содержание углерода (приведено в скобках) следующие: А1 (94,6%), А2 (95,1%), А3 (95,2%), А4 (95,2%), А5 (95,6%). Более подробная характеристика антрацитов опубликована ранее [9].

Щелочную обработку антрацитов выполняли импрегнированием: высушенный образец (10 г) смешивали с водным раствором МОН, выдерживали 24 ч при комнатной температуре и сушили до постоянного веса ( $110 \pm 5^\circ\text{C}$ ). Количество и концентрация щелочного раствора выбрано таким образом, чтобы обеспечить заданное весовое соотношение МОН/антрацит  $R_{\text{МОН}}$ , ммоль/г. Импрегнированные антрациты условно названы как соединения «антрацит–МОН ( $R_{\text{МОН}}$ )», например «А4–CsOH(2)» означает образец антрацита А4, импрегнированного гидроксидом цезия при  $R_{\text{МОН}} = 2$  ммоль/г. В холостом опыте антрацит обработан водой в тех

же условиях.

Термогравиметрию антрацитовых образцов осуществляли в среде аргона с помощью дериватографа OD-103 MOM при скоростях подъема температуры  $5$  град/мин. Образец ( $0,30 \pm 0,03$  г) помещали слоем  $\sim 1$  мм на тарельчатый тигель из шести вертикально расположенных тарелок, что обеспечивало быстрый отвод газообразных продуктов. Регистрируемые прибором кривые потери веса  $\Delta m - t$  (ТГ-кривые) и скорости потери массы  $\omega_m - t$  (ДТГ-кривые) рассчитывали на  $1$  г исходного антрацита и выражали как температурные зависимости. В данной работе параметры  $\Delta m$  и  $\omega_m$  эквивалентны выходу и скорости образования летучих продуктов термолиза, соответственно. При этом постулировано, что изменение веса МОН в исследуемом интервале температур ( $\leq 500^\circ\text{C}$ ) не происходит. Вычитанием ДТГ-кривой исходного антрацита из ДТГ-кривой соединения «антрацит–МОН» вычисляли температурные зависимости разности скоростей  $\Delta \omega_m$ , мг/г·с. Этот параметр позволяет выделять эффекты, обусловленные только присутствием щелочи.

#### *Результаты и обсуждение*

При нагревании антрацитов и соединений «антрацит–МОН» до  $500^\circ\text{C}$  наблюдается термодегидратация ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) и выделение ( $\geq 250^\circ\text{C}$ ) летучих органических продуктов (ЛОП) в результате параллельного протекания термической и щелочной деструкции. Описываемый зависимостями  $\Delta m - t$ ,  $\omega_m - t$  и  $\Delta \omega_m - t$  характер термолиза определяется весовым соотношением МОН/антрацит и свойствами гидроксида щелочного металла.

Влияние соотношения  $R_{\text{МОН}}$  на термодеструкцию антрацита изучено на образце А4, импрегнированном КОН. Начало выделения ЛОП из исходного антрацита регистрируется при  $420 \pm 5^\circ\text{C}$  (рис. 1). В присутствии щелочи образование ЛОП заметно в интервале  $300 - 340^\circ\text{C}$ , что обусловлено вкладом термоинициируемых реакций щелочной деструкции. Выход ЛОП не сильно зависит от содержания щелочи при  $R_{\text{КОН}} = 2 - 20$  ммоль/г (рис. 1), но всегда выше выходов при термодеструкции исходного антрацита. Основное повышение выхода ЛОП осуществляется при соотношениях  $R_{\text{КОН}} \leq 2$  ммоль/г (рис. 2) и эта закономерность выполняется для всех исследованных антрацитов. Эффективная энергия активации  $E_{\text{эф}}$ , рассчитанная методом [10] для соединений «антрацит–КОН(2)» в  $1,5 - 2,3$  раза ниже значений  $E_{\text{эф}}$  для исходных углей (табл. 1).

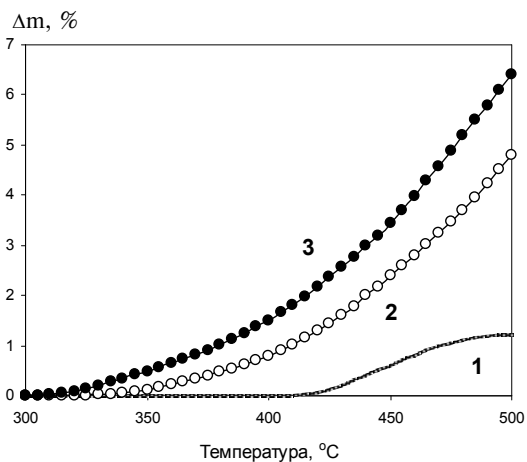


Рис. 1. Температурные зависимости выходов летучих продуктов антрацита А4 (1) и соединений «А4–КОН(2)» (2) и «А4–КОН(20)» (3)

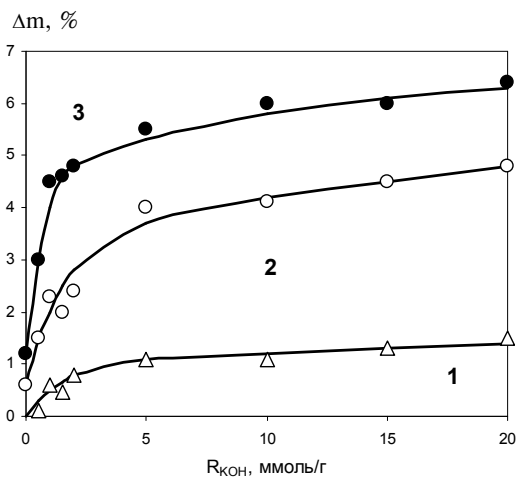


Рис. 2. Зависимости выходов летучих продуктов термоллиза соединений «А4–КОН» от соотношения КОН/уголь при 400°C (1), 450°C (2) и 500°C (3)

Увеличение количества КОН в 10 раз (с 2 до 20 ммоль/г) повышает выход ЛОП, но всего лишь в 1,3–2,0 раза. Близкий к линейному рост значений Δm с ростом R<sub>КОН</sub> от 5 ммоль/г до 20 ммоль/г является, вероятнее всего, следствием структурной реорганизации на стадии импрегнирования [9]. Можно постулировать, что ос-

новной каталитический эффект щелочей проявляется при соотношениях R<sub>МОН</sub> ≤ 2 ммоль/г, что принято нами для изучения влияния МОН на скорость термоллиза органического вещества антрацитов.

На рис. 3 приведены примеры ДТГ-кривых некоторых соединений «антрацит–МОН(2)». Независимо от природы исходного антрацита и щелочи выделяются две температурные области выхода летучих продуктов.

Первая область (≤200°C) определяется термической дегидратацией. Для исходного антрацита А1 и соединений с LiOH и NaOH процесс описывается одним пиком на зависимостях ω<sub>m</sub>–t; максимумы скоростей ω<sub>m</sub> соответствуют температурам 82°C (А1), 82°C («А1–LiOH(2)») и 86°C («А1–NaOH(2)»). Дегидратация соединения «А1–КОН» характеризуется двумя максимумами скорости ω<sub>m</sub> при 90°C и 144°C, а дегидратация соединений с RbOH и CsOH – тремя максимумами при 88°C, 138°C, 158°C для «А1–RbOH(2)» и 92°C, 140°C, 160°C для «А1–CsOH(2)». Для всех антрацитов наблюдается качественно одинаковая картина выделения воды; отличаются только численные значения параметра ω<sub>m</sub> и положение максимума на температурной шкале (в пределах ±6°C).

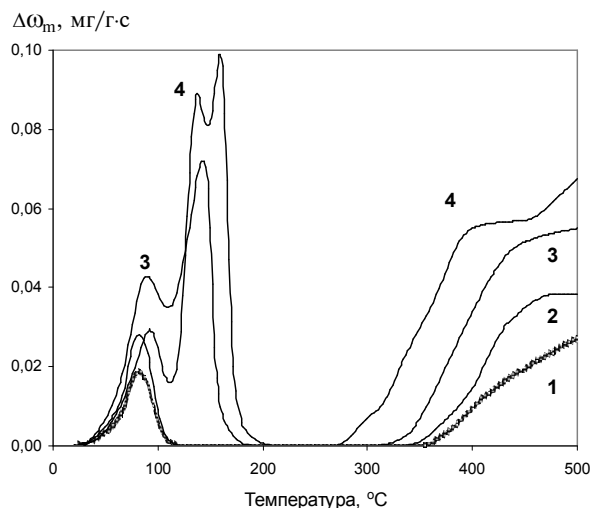


Рис. 3. Температурные зависимости скорости потери веса ω<sub>m</sub> антрацитом А1 (1) и соединениями «А1–LiOH(2)» (2), «А1–КОН(2)» (3), «А1–CsOH(2)» (4)

Таблица 1

**Эффективные энергии активации термоллиза антрацитов и соединений «антрацит–КОН(2)»**

Образец	Энергия активации для антрацитов (кДж/моль)				
	А1	А2	А3	А4	А5
Антрацит	230±50	230±50	240±50	250±60	250±60
Антрацит–КОН(2)	100±15	110±20	145±20	150±30	170±40

Низкотемпературные ( $<100^{\circ}\text{C}$ ) пики дегидратации относятся к  $\text{H}_2\text{O}$ , связанной только с антрацитовой решеткой. Это вода, адсорбированная на поверхности антрацита и ассоциированная с О- и S-атомами функциональных групп. Появление в угле LiOH или NaOH после импрегнирования почти не меняет прочность связи молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с антрацитовым каркасом. KOH вызывает смещение первого пика с  $82^{\circ}\text{C}$  к  $117^{\circ}\text{C}$  и появление более прочно связанной воды, отвечающей максимуму  $\omega_m$  при  $147^{\circ}\text{C}$ . У соединений с RbOH и CsOH наблюдается как минимум три разных вида воды, отличающиеся прочностью связи с угольным каркасом. Можно предположить, что в импрегнированных антрацитах  $\text{H}_2\text{O}$  ассоциирована с: (1) органическим угольным веществом, (2) молекулами MOH и (3) внутрикаркасными комплексами катиона с р-системой угольного полиарена  $[\text{M}^+ \dots \pi \dots \text{C}_n(\text{OH})]$ , формирование которых при импрегнировании гидроксидами щелочных металлов предложено в работе [9]. Причины отмеченных различий при использовании разных щелочей не ясны. Одинаковые для всех образцов условия импрегнирования не гарантируют однородность распределения MOH в объеме угля и идентичность структуры комплексов. Также не определена значимость эффектов дегидратации для формирования каркаса АУ в условиях щелочной активации, поскольку подтверждающие это экспериментальные факты пока отсутствуют.

Потеря массы во второй области ( $\geq 250^{\circ}\text{C}$ ) вызвана удалением летучих продуктов термолитиза и щелочной деструкции, характер которых зависит от природы MOH. Общим является то, что с ростом температуры в интервале  $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$  выходы и скорости образования ЛОП возрастают для всех щелочей. Вклад термоиницируемой щелочной деструкции антрацита можно оценить разностью скоростей  $\Delta\omega_m$ , полученной вычитанием ДТГ-кривой исходного угля из ДТГ-кривой соединения «антрацит–MOH». Изменение параметра  $\Delta\omega_m$  для области термодегидратации

( $\leq 200^{\circ}\text{C}$ ) мы не рассматриваем, поскольку это практически не дает дополнительной информации.

С варьированием гидроксида щелочного металла (при прочих равных условиях) меняется характер термолитиза антрацита в области ОTR – основного термического разрушения (рис. 4). При этом параметр  $\Delta\omega_m$  показывает следующее:

1. В присутствии MOH скорость образования ЛОП при термолитизе угля всегда возрастает, то есть щелочь промотирует термодеструкцию антрацита.

2. При переходе от LiOH к CsOH реакционная способность щелочей возрастает, а максимум величины  $\Delta\omega_m$  и начало термодеструкции смещается в область низких температур.

3. Значения параметра  $\Delta\omega_m$  и каталитическая активность щелочей растут в ряду гидроксидов металлов



Рассмотрим влияние свойств катиона щелочного металла на характер термолитиза соединений «антрацит–MOH». В табл. 2 приведены

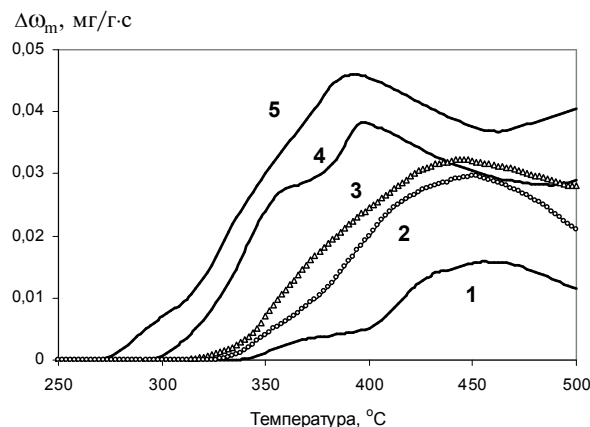


Рис. 4. Температурные зависимости параметра  $\Delta\omega_m$  при щелочном термолитизе соединений «A1–MOH(2)» с LiOH (1), NaOH (2), KOH (3), RbOH (4) и CsOH (5)

Таблица 2

Скорость образования летучих органических продуктов термолитиза антрацита A1 и соединений «A1–MOH(2)»

Образец	$d_m$ , нм	$P \cdot 10^3$ , нм <sup>3</sup>	Скорость $\omega_m$ (мг/г·с) при температуре, $^{\circ}\text{C}$			
			350	400	450	500
A1	–	–	0	0,010	0,019	0,027
A1–LiOH	0,136	0,03	0,001	0,016	0,035	0,039
A1–NaOH	0,196	0,41	0,004	0,030	0,049	0,048
A1–KOH	0,266	1,33	0,007	0,034	0,052	0,055
A1–RbOH	0,298	1,98	0,024	0,048	0,050	0,056
A1–CsOH	0,330	3,34	0,030	0,055	0,057	0,068

скорости образования ЛОП при термоллизе соединений «антрацит–МОН», а также характеристики катионов: диаметр  $d_M$  и поляризуемость  $P$  [11].

Скорость образования ЛОП, определяемая параметром  $\omega_m$ , существенно зависит от температуры и размеров катиона. В условиях термоллиза при 350°C скорость  $\omega_m$  резко увеличивается для соединений «A1–RbOH» и «A1–CsOH», что передается линией 1 на рис. 5.

При 400°C скорость  $\omega_m$  возрастает в ряду катионов более плавно (линия 2) и удовлетворительно передается экспоненциальным корреляционным уравнением  $\omega_m = 0,0093 \exp(5,2813d_M)$  при  $R^2 = 0,967$ . Линейная корреляция для этих данных хуже:  $\omega_m = 0,1352d_M + 0,0045$  ( $R^2 = 0,892$ ). В области температур 450–500°C зависимости параметра  $\omega_m$  от диаметра  $M^+$  описываются линейными корреляционными уравнениями:

$$\omega_m = 0,1118d_M + 0,0208 (R^2 = 0,937) \text{ для } 450^\circ\text{C},$$

$$\omega_m = 0,1149d_M + 0,0254 (R^2 = 0,959) \text{ для } 500^\circ\text{C}.$$

Таким образом, при приближении температуры термоллиза импрегнированного антрацита к 500°C зависимость скорости  $\omega_m$  от размера катиона приближается к линейной.

На рис. 6 показаны зависимости скорости образования летучих продуктов  $\omega_m$  от другого свойства катиона – поляризуемости. Численные данные аппроксимированы линейными функциями аналогично результатам, полученным для термоиницируемых реакций бурого угля со щелочами. Для области ОТР получены

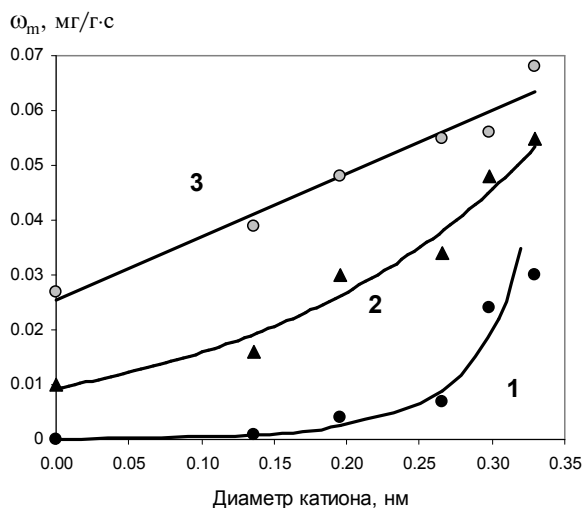


Рис. 5. Скорость образования летучих продуктов термоллиза соединений «A1–МОН(2)» как функция диаметра катиона: (1) – 350°C, (2) – 400°C (3) – 500°C

следующие корреляционные уравнения:

$$\omega_m = 9,4P + 0,00007 (R^2 = 0,908) \text{ для } 350^\circ\text{C};$$

$$\omega_m = 11,1P + 0,0209 (R^2 = 0,909) \text{ для } 400^\circ\text{C};$$

$$\omega_m = 5,0P + 0,0414 (R^2 = 0,658) \text{ для } 450^\circ\text{C};$$

$$\omega_m = 7,9P + 0,042 (R^2 = 0,941) \text{ для } 500^\circ\text{C}.$$

Линейность зависимостей  $\omega_m$  от поляризуемости выполняется лучше, чем для зависимостей  $\omega_m - d_M$ , особенно в начале области ОТР (350–400°C). Это может свидетельствовать о том, что в этих условиях более значимо образование комплексов « $M^+$ – $\pi$ -система полиарена», которое облегчается с ростом поляризуемости катиона.

При повышенных температурах размер катиона может играть следующую роль. С ростом температуры увеличивается скорость «миграции» (диффундирования) молекул МОН в пределах антрацита, что вызывает разупорядочение его пространственного каркаса и повышение доступности внутрикаркасных реакционных центров для щелочного реагирования. Увеличение размеров диффундирующих катионов усиливает эффект структурного разупорядочения, что наиболее заметно в начале области ОТР при 350°C (линия 1 на рис. 5). Можно заключить, что обе рассматриваемые характеристики частиц  $M^+$  являются значимыми в общей картине термоллиза соединений «антрацит–МОН». Это тем более важно в связи с тем, что набор реак-

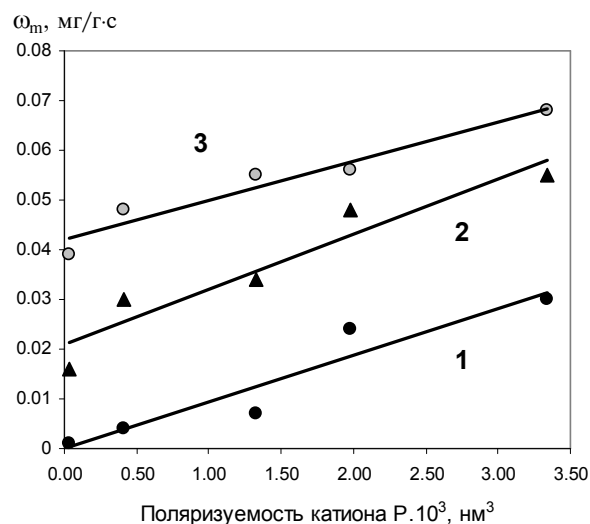


Рис. 6. Скорость образования летучих продуктов термоллиза соединений «A1–МОН(2)» как функция поляризуемости катиона: (1) – 350°C, (2) – 400°C (3) – 500°C

цій МОН с органічним угольним веществом в області ОТР створює «эскиз» майбутнього каркаса нанопористого адсорбента.

#### Выводи

1. При термопрограмуванні (5 град/мин) нагріванні антрацитів (С 94,6–95,6%) і сполучень «антрацит–МОН» (де М=Li, Na, K, Rb, Cs) проявляються дві температурні області: 1) термодегідратація (J200°C), 2) утворення (>250°C) летких органічних продуктів внаслідок термічної і щелочної деструкції.

2. Термодегідратація залежить від природи щелочи і проявляється піками при 82–92°C, 138–147°C і 158–160°C, віднесеними до молекул води, асоційованими з 1) органічним угольним веществом, 2) молекулами МОН і 3) комплексами «M<sup>+</sup>–π-система поліарена».

3. Щелочна термодеструкція з утворенням ЛОП спостерігається при 250–500°C для всіх антрацитів, сильно залежить від співвідношення МОН/антрацит при R<sub>МОН</sub> ≤ 2 ммоль/г і зростає з збільшенням розмірів і поляризованості катіона. Для кількісної оцінки її внеску пропонується використовувати різницю швидкостей Δω<sub>м</sub>, визначену вирахуванням ДТГ-кривої вихідного антрациту з ДТГ-кривої сполучення «антрацит–МОН».

4. Температурні залежності Δω, ω<sub>м</sub> і Δω<sub>м</sub> виявили протилежні тенденції деструкції всіма щелочами, зниження початку утворення ЛОП (на 50–80°C) і зростання реакційної здатності щелочей в ряду катіонів Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup>. Збільшення швидкості деструкції з збільшенням розмірів і поляризованості M<sup>+</sup> пояснено посиленням структурного розупорядкування антрациту і підвищенням стеричної доступності внутрікаркасних реакційних центрів.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH* / Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. // *Carbon*. – 2001. – Vol.39. – No. 5. – P.741-749.
2. *NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability* / Perrin A., Celzard A., Albinia A., Kaczmarczyk J., Mareche J.F., Furdin G. // *Carbon*. – 2004. – Vol.42. – No. 14. – P.2855-2866.
3. *Nowicki P., Pietrzak R., Wachowska Y. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons* // *Fuel*. – 2008. – Vol.87. – No. 10–11. – P.2037-2040.

4. *Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites* // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2009. – Vol.2. – No. 1. – P.3-10.

5. *Effect of pore structure on the electrochemical performance of coal-based activated carbons in non-aqueous electrolyte* / Zhang C., Zhang R., Xing B., Cheng G., Xie Y., Qiao W., Zhan L., Liang X., Ling L. // *New Carbon Materials*. – 2010. – Vol.25. – No. 2. – P.129-133.

6. *Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation* / Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H. // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol.379. – P.331-337.

7. *Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Раенко Г.Ф. Влияние гидроксида калия на структуру и развитие поверхности бурого угля при щелочной активации* // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2017. – Т.8. – № 2. – С.133-142.

8. *Di Blasi C., Branca C., Galgano A. Influences of potassium hydroxide on rate and thermicity of wood pyrolysis reactions* // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol.31. – No. 6. – P.6154-6162.

9. *Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Фролова И.Б. Реорганизация структуры антрацитов при импрегнировании гидроксидами щелочных металлов* // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2017. – № 2. – С.79-85.

10. *Скляр М.Г., Шустиков В.И., Вирозуб И.В. Исследование кинетики термического разложения углей* // *Химия твердого топлива*. – 1968. – № 3. – С.22-32.

11. *Справочник химика*. Под ред. Б.П.Никольского. – М.-Л.: Химия, 1982. – Т.1. – 1072 с.

Поступила в редакцию 13.02.2018

#### ТЕРМОЛІЗ АНТРАЦИТІВ У ПРИСУТНОСТІ ГІДРОКСИДІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

*В.О. Кучеренко, Ю.В. Тамаркіна, І.Б. Фролова*

*Досліджено термоліз (≤500°C) п'яти антрацитів АН (С 94,6–95,6%), імпрегнованих гідроксидами МОН (М=Li, Na, K, Rb, Cs) при співвідношеннях МОН/АН R<sub>МОН</sub> ≤ 20 ммоль/г. Методом термопрограмування (5 град/хв, дериватограф ОД-103 МОМ) гравіметрії визначено втрату ваги Δm як вихід летких продуктів і швидкості їх утворення ω<sub>м</sub>. Встановлено, що при нагріванні АН та сполук «АН-МОН» спостерігається термодегідратація (≤200°C) та утворення (>250°C) летких органічних продуктів (ЛОП) у результаті паралельного перебігу термічної та лужної деструкції. Термодегідратація не залежить від типу АН але залежить від МОН та проявляється трьома піками при 82–92°C, 138–147°C і 158–160°C, віднесеними до H<sub>2</sub>O асоційованої з: (1) органічною вугільною речовиною, (2) молекулами МОН та (3) комплексами «M<sup>+</sup>–π-система поліарену». Для усіх антрацитів для МОН спостерігається при 250–500°C (R<sub>МОН</sub> ≤ 2 ммоль/г) і приводить до підвищення виходу ЛОП (з 1% до 5–6%) і зниження ефективної енергії активації (від 230–250 до 110–170 кДж/моль). Для оцінювання внеску лужної термодеструкції запропоновано використовувати різницю швидкостей Δω<sub>м</sub> = ω<sub>м</sub>(АН-МОН) – ω<sub>м</sub>(АН). Отримані дані показали наступне: (1) луг протіє термодеструкцію, (2) максимум величини ω<sub>м</sub> та початок утворення ЛОП знижується на 50–80°C, (3) реакційна здатність лугів зростає в ряду*

$LiOH < NaOH < KOH < RbOH < CsOH$ . Пришвидшення деструкції зі збільшенням розмірів і поляризованості  $M^+$  пояснено посиленням структурного розупорядкування антрациту та підвищенням досяжності внутрішньокаркасних реакційних центрів для лужного реагування.

**Ключові слова:** антрацит, гідроксид лужного металу, імпрегнування, термоліз, леткі органічні продукти.

## THERMOLYSIS OF ANTHRACITES WITH ALKALI METAL HYDROXIDES

V.A. Kucherenko, Yu.V. Tamarkina, I.B. Frolova

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, Kyiv, Ukraine

The thermolysis ( $\leq 500^\circ\text{C}$ ) of five anthracites ANs (C 94.6–95.6%) impregnated with hydroxides MOH ( $M = \text{Li, Na, K, Rb, and Cs}$ ) at MOH/AN ratios of  $R_{\text{MOH}} \leq 20 \text{ mmol/g}$  was investigated. Using the thermoprogrammed gravimetry (5 deg/min, OD-103 MOM derivatograph), the weight loss ( $\Delta m$ ) was determined as the yield of volatile products and the rate of their formation ( $\omega_m$ ) was estimated. It has been established that the thermal dehydration ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) and the formation ( $> 250^\circ\text{C}$ ) of volatile organic products (VOPs) are observed as a result of parallel thermal and alkaline destruction when heating AN and «AN-MOH» compounds. The thermodehydration does not depend on the AN type, but is influenced by MOH and manifested by three peaks at  $82\text{--}92^\circ\text{C}$ ,  $138\text{--}147^\circ\text{C}$  and  $158\text{--}160^\circ\text{C}$  related to  $\text{H}_2\text{O}$  associated with the following: (1) organic coal substance, (2) MOH molecules, and (3) complexes « $M^+$ - $\pi$ -system of polyarene». For all ANs, the effect of MOH is observed at  $250\text{--}500^\circ\text{C}$  ( $R_{\text{MOH}} \leq 2 \text{ mmol/g}$ ) and results in an increase in the VOPs yield (from 1% to 5–6%) and a decrease in the effective activation energy (from 230–250 to 110–170 kJ/mol). It was proposed to estimate the alkaline thermal destruction contribution as the following difference in rates:  $\Delta\omega_m = \omega_m(\text{AN-MOH}) - \omega_m(\text{AN})$ . The obtained data allowed drawing the following conclusions: (1) the alkali promotes thermal destruction, (2) the maximum of  $\Delta\omega_m$  value and the beginning of the VOP formation decrease by  $50\text{--}80^\circ\text{C}$ , and (3) the alkali reactivity increases in the range:  $LiOH < NaOH < KOH < RbOH < CsOH$ . The acceleration of destruction with increasing size and polarizability of  $M^+$  was explained by amplification in the anthracite spatial structure disorder and an increase in the availability of intra-framework reaction centers for alkaline reaction.

**Keywords:** anthracite; alkali metal hydroxide; impregnation; thermolysis; volatile organic products.

## REFERENCES

- Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. *Carbon*, 2001, vol. 39, pp. 741-749.
- Perrin A., Celzard A., Albiniak A., Kaczmarczyk J., Mareche J.F., Furdin G. NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability. *Carbon*, 2004, vol. 42, pp. 2855-2866.
- Nowicki P., Pietrzak R., Wachowska Y. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons. *Fuel*, 2008, vol. 87, pp. 2037-2040.
- Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2009, vol. 2, no. 1, pp. 3-10.
- Zhang C.-X., Zhang R., Xing B.-L., Cheng G., Xie Y.-B., Qiao W.-M., Zhan L., Liang X.-Y., Ling L.-C. Effect of pore structure on the electrochemical performance of coal-based activated carbons in non-aqueous electrolyte. *New Carbon Materials*, 2010, vol. 25, pp. 129-133.
- Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H. Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 379, pp. 331-337.
- Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Rayenko G.F. Vliyanie gidroksida kaliya na strukturu i razvitie poverkhnosti burogo ugl'ya pri schelochnoi aktivatsii [Influence of potassium hydroxide on the brown coal structure and surface area development under alkali activation]. *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, 2017, vol. 8, no. 2, pp. 133-142. (in Russian).
- Di Blasi C., Branca C., Galgano A. Influences of potassium hydroxide on rate and thermicity of wood pyrolysis reactions. *Energy & Fuels*, 2017, vol. 31, pp. 6154-6162.
- Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Frolova I.B. Reorganizatsiya struktury antratsitov pri impregnirovani gidroksidami schelochnyh metallov [Reorganization of anthracites structures under impregnation by alkali metal hydroxides]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, no. 2, pp. 79-85. (in Russian).
- Sklyar M.G., Shystikov V.I., Vyrozub I.V. Issledovaniye kinetiki termicheskogo razlozheniya uglei [Investigation of thermal destruction of coals]. *Khimiya Tverdogo Topliva*, 1968, no. 3, pp. 22-32. (in Russian).
- Nikol'skii B.P., *Spravochnik khimika* [Chemical handbook]. Khimiya, Moscow, 1982, vol. 1, pp. 382-383. (in Russian).