

УДК 553.96:66.094.76:661.183

*Ю.В. Тамаркіна, В.О. Сабєрова, В.О. Кучеренко***УТВОРЕННЯ ГУМАТІВ КАЛІЮ ПРИ ЛУЖНІЙ АКТИВАЦІЇ БУРОГО ВУГІЛЛЯ****Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ, Україна**

Мета роботи – встановити закономірності структурної фрагментації бурого вугілля (БВ) до гуматів при середньотемпературній (150–400°C) лужній активації з тепловим ударом. Сполуки БВ-МОН (M=Li, Na, K, Rb, Cs) одержано лужним імпрегнуванням за співвідношень МОН/вугілля $R_{\text{МОН}}=2-18$ ммоль/г і позначено як БВ-МОН($R_{\text{МОН}}$). Термоліз включав швидке введення БВ-МОН в попередньо нагрітий реактор, витримування, охолодження. Отримано кінетичні залежності виходу гуматів. Властивості гуматів і гумінових кислот (ГК) вивчено елементним аналізом, ІЧ- і ЕПР-спектроскопією. Встановлено, що при термолізі БВ-КОН утворюються гумати калію (ГК-К). Кінетичні дані свідчать про початкове накопичення ГК-К і їх подальше руйнування, що типово для послідовних реакцій. Початкові швидкості ($\omega_{\text{ГК-К}}$) утворення ГК-К підпорядковуються рівнянню Арреніуса: $E_{\text{еф}}=41,7$ кДж/моль ($R^2=0,986$). При збільшенні $R_{\text{КОН}}$, величина $\omega_{\text{ГК-К}}$ зростає від негативних значень до позитивних. Нульове значення $\omega_{\text{ГК-К}}$ досягається при $R_{\text{КОН}}=6$ ммоль/г, що є близьким до вмісту ОН-кислотних груп (5,9 ммоль/г), тобто іони K^+ не сприяють фрагментації. При 250–300°C значення $\omega_{\text{ГК-К}}$ зростають лінійно ($R^2=0,954-0,961$) зі збільшенням поляризованості катіона. Одержані ГК мають приблизно однакову структуру, схожу на нативні ГК, але з підвищеним вмістом ОН-груп (в 1,1–1,4 рази) і радикалів (в 4,7–7,2 рази). Зроблено висновок, що утворення гуматів – це результат гетеролізу С–О і С–С зв'язків вугілля. Фрагментація розколює вугілля на приблизно однакові структурні фрагменти. Наступні термодеструктивні і конденсаційні реакції з ГК-К утворюють новий вуглецевий макромолекулярний каркас – попередник нанопоруватих матеріалів.

Ключові слова: буре вугілля, лужне імпрегнування, термоліз з тепловим ударом, утворення гуматів.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-221-227

Вступ

Лужна активація – це перетворення викопного вугілля на високопоруватий матеріал (ВМ) при нагріванні з гідроксидом калію в атмосфері інертного газу (N_2 , Ar) [1]. Процес застосовний до вугілля будь-якої стадії метаморфізму – від бурого вугілля (БВ) до антрацитів – дозволяє одержати ВМ з величиною питомої поверхні $S \geq 2000$ м²/г (при масовому співвідношенні КОН/вугілля ≥ 20 ммоль/г) [2–4]. Звичайною температурою активації є 700–900°C, досягнення якої реалізується в умовах термопрограмованого підвищення температури (2–10 град/хв) [3] або в режимі теплового удару – швидкого введення зразка в попередньо нагріту до температури активації зону реактора [5]. Незалежно від

режиму нагрівання, система «вугілля-КОН» проходить інтервал 100–500°C (так звану ділянку основного термічного руйнування), в якому реалізується набір термодеструктивних реакцій утворення летючих органічних продуктів (ЛОП). Для цього температурного інтервалу є характерним [6] утворення гуматів калію (ГК-К) внаслідок термоініційованого гетеролізу С–О і С–С зв'язків органічної речовини вугілля. Цей процес називається структурна фрагментація – «розколювання» вугільного просторового каркаса гідроксидом калію на фрагменти з меншою молекулярною масою. Раніше [6] утворення ГК-К вивчено для діапазону співвідношень $R_{\text{КОН}} \leq 10$ ммоль/г, при яких матеріали з добре розвинутою поруватою структурою не утворюються.

Подальші дослідження лужної активації БВ показали [7], що застосування теплового удару дозволяє конвертувати БВ у ВМ при відносно невеликому співвідношенні КОН/вугілля. При $R_{\text{КОН}}=1,0$ г/г (18 ммоль/г) і температурі 800–850°C утворюються мікропоруваті матеріали з виходом 17–25%, величинами питомої поверхні 1947–2414 м²/г і загальним об'ємом адсорбуючих пор 0,89–1,04 см³/г [7]. З точки зору розуміння механізму утворення ВМ при активації з тепловим ударом вважалося важливим вивчити лужну фрагментацію буровугільного макромолекулярного каркасу саме в цих умовах.

Мета даної роботи – встановити закономірності структурної фрагментації бурого вугілля до гуматів калію при лужній активації з тепловим ударом.

Методика експерименту

Дослідження виконано на бурому вугіллі (БВ) Олександрійського родовища, яке було попередньо демінералізовано до зольності $0,5 \pm 0,1\%$ обробленням кислотами HCl та HF [8]. Елементний склад органічної вугільної речовини є наступний (%): С 70,6; Н 5,9; S 3,6; N 1,9; О 18,0 (за різницею). Вміст ОН-кислотних груп (5,9 ммоль/г), який визначено іонообмінними методами з використанням Ва(ОН)₂ і Са(СН₃СОО)₂, становить 4,1 ммоль/г (фенольні групи) і 1,8 ммоль/г (карбоксильні групи).

Оброблення БВ гідроксидом калію виконували імпрегнуванням в три стадії: 1) змішування висушеного БВ (10 г) і водного розчину (30%) гідроксиду лужного металу МОН (М=Li, Na, K, Rb, Cs) у кількості, яка забезпечує потрібне вагове співвідношення МОН/вугілля– $R_{\text{МОН}}$ (ммоль/г); 2) витримання 24 год при кімнатній температурі; 3) видалення водної фази при 90–100°C та залишкової води при $120 \pm 10^\circ\text{C}$.

Зразки імпрегнованого вугілля позначено як сполуки БВ-МОН($R_{\text{МОН}}$), наприклад, БВ-КОН(10) – це сполука, яку одержано термолізом з КОН при співвідношенні $R_{\text{КОН}}=10$ ммоль/г. Буровугільний зразок порівняння без луку одержано в тій самій послідовності операцій, але з обробленням водою на першій стадії.

Термоліз зразків проводили в горизонтальному трубчастому реакторі з нержавіючої сталі, який продували сухим аргоном (~2 дм³/ч) та заздалегідь нагрівали до заданої температури t , що варіювалась в межах 150–400°C. Кінетику утворення ГК-К вивчали порівнянням вмісту ГК-К в вугільних зразках, одержаних при варіюванні температури і часу ізотермічного витримання. Вміст ГК-К оцінювали наступним чином.

Зразок БВ або сполуки БВ-МОН (0,2 г) розмішували в скляній кюветі, вводили в нагріту зону, витримували протягом заданого часу, швидко охолоджували в потоці аргону до $t \leq 50^\circ\text{C}$, зважували і кількісно переносили в колбу об'ємом 100 см³, додавали 50 см³ водного розчину КОН (0,1 М), струшували 3 год на приладі Elpan 357 і залишали на наступний день. Суміш фільтрували, відбирали аліквоту 5 см³, доводили водою до 200 см³ і вимірювали оптичну щільність (колориметр КФК-2, кварцова кювета з довжиною оптичного шляху 10 мм, довжина хвилі 540 нм, розчин порівняння 0,1 М КОН). Концентрацію ГК-К визначали за градувальним графіком, який побудовано за результатами вимірювань оптичної щільності розчинів ГК-К, виділених з вихідного вугілля. Вміст ГК-К дорівнює їх виходу $Y_{\text{ГК-К}}$ (%); вихід ГК-К з вихідного бурого вугілля – 30%.

Зразки ГК-К для структурних досліджень одержували окремо наступним чином. Вертикальний трубчастий реактор нагрівали до заданої температури (150–400°C), потім зразок (10 г) сполуки БВ-КОН(10) швидко вводили в нагріту зону, через певний час висипали з реактора, охолоджували, змішували з водою (200 см³), витримували добу, відбирали 100 см³ розчину, випаровували водну фазу і сушили продукт при 110–120°C до постійної ваги. Зразки позначені як ГК-К(t), де t – температура одержання гумітів калію. Відповідні гуматам калію гумінові кислоти (ГК) виділяли обробленням розчину ГК-К соляною кислотою, фільтруванням, відмиванням від KCl водою до негативної реакції на Cl-іони (по AgNO₃) і сушінням (110–120°C).

Елементний аналіз виконано за допомогою приладу Carlo Erba 1106. Молекулярну структуру ГК вивчали аналізуючи ІЧ-спектри, які отримано для таблеток суміші зразка (0,5%) та KBr (99,5%) на приладі Thermo Nicolet IR 300 скануванням 256 сканів в діапазоні 4000–400 см⁻¹ з роздільною здатністю 2 см⁻¹. Спектри ЕПР реєстрували радіоспектрометром Radiopan SE/X 2544 в X-діапазоні ($\lambda=3$ см) при кімнатній температурі. Параметри спектрів визначали порівнянням з дифенілпікрілгідразилом. Еталон концентрації спінів – іони Mn²⁺ в решітці MgO; розрахунок концентрації неспарених електронів [e⁻] виконували за методом [9].

Результати та обговорення

В умовах ізотермічного нагрівання вихід ГК-К змінюється у часі (рис. 1). При 150°C спостерігається монотонне зростання виходу ГК-К (рис. 1, крива 1). За інших умов зафіксовано

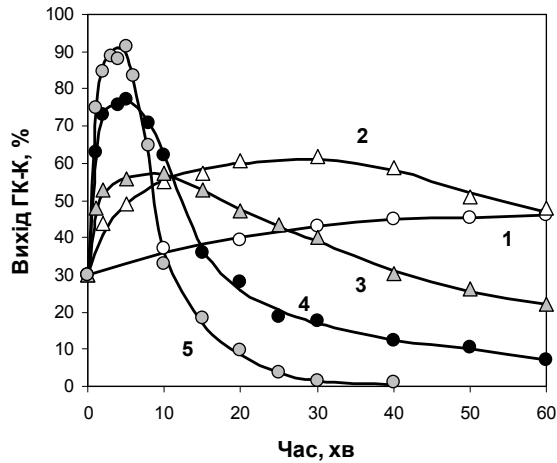


Рис. 1. Кінетика змін виходу гуматів калію в умовах термолізу сполук «БВ-КОН(18 ммоль/г)» при різних температурах: 1 – 150°C; 2 – 250°C; 3 – 300°C; 4 – 350°C; 5 – 400°C

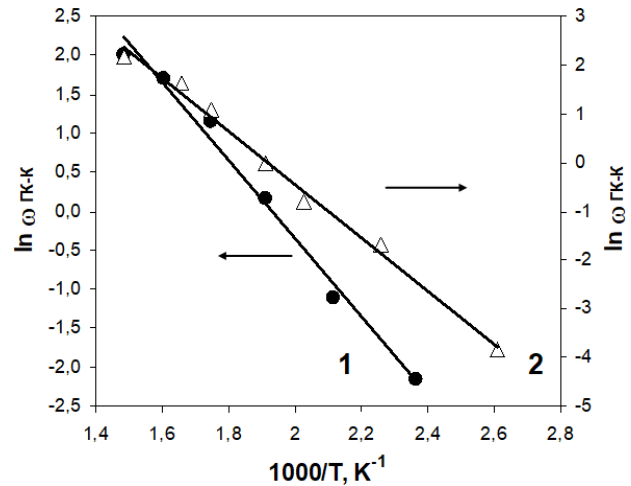


Рис. 2. Залежності, побудовані в координатах рівняння Арреніуса, для утворення гуматів калію при термолізі вугільних сполук: 1 – БВ-КОН(18), 2 – БВ-КОН(10)

екстремальні кінетичні криві з максимумами, час досягнення яких зменшується при підвищенні температури.

Отримані в інтервалі 250–400°C кінетичні залежності показують ділянки накопичення ГК-К і утрату їх виходу, що типово для послідовних реакцій, в яких гумати калію є інтермедіатами. В умовах термолізу при $t \geq 300^\circ\text{C}$ продукти ГК-К накопичуються в короткий початковий (≤ 10 хв) період, після чого їх вихід експоненційно знижується до значень, менших ніж у вихідного вугілля. Можна припустити, що зі збільшенням часу величина $Y_{\text{ГК-К}}$ буде наближатися до нуля, як це експериментально встановлено для термолізу при 400°C (рис. 1, крива 5).

Початкова швидкість ($\omega_{\text{ГК-К}}$) утворення гуматів калію при термолізі сполуки БВ-КОН(18) зі зростанням температури збільшується експоненційно (табл. 1). Для порівняння наведено дані, які отримано раніше [6] для системи БВ-КОН(10).

Таблиця 1

Початкова швидкість утворення гуматів калію ($\omega_{\text{ГК-К}}$) при термолізі бурого вугілля, яке імпрегноване КОН

БВ-КОН(18)		БВ-КОН(10)	
$t, ^\circ\text{C}$	$\omega_{\text{ГК-К}}, \text{мг/г}\cdot\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\omega_{\text{ГК-К}}, \text{мг/г}\cdot\text{с}$
		110	0,022
150	0,115	170	0,185
200	0,33	220	0,45
250	1,17	250	1,00
300	3,18	300	2,72
350	5,50	330	5,10
400	7,50	400	8,83

Температурні залежності початкових швидкостей утворення ГК-К підпорядковуються рівнянню Арреніуса (рис. 3). Для сполук БВ-КОН(18) ефективна енергія активації становить $E_{\text{еф}}=41,7$ кДж/моль ($R^2=0,986$); для БВ-КОН(10) – $E_{\text{еф}}=45,3$ кДж/моль ($R^2=0,994$) [6].

З урахуванням помилок вимірів початкової швидкості утворення гуматів калію можна вважати отримані значення однаковими і близькими до величин $E_{\text{еф}}$ для лужного гетеролізу органічних естерів. В цілому, сполуки БВ-КОН

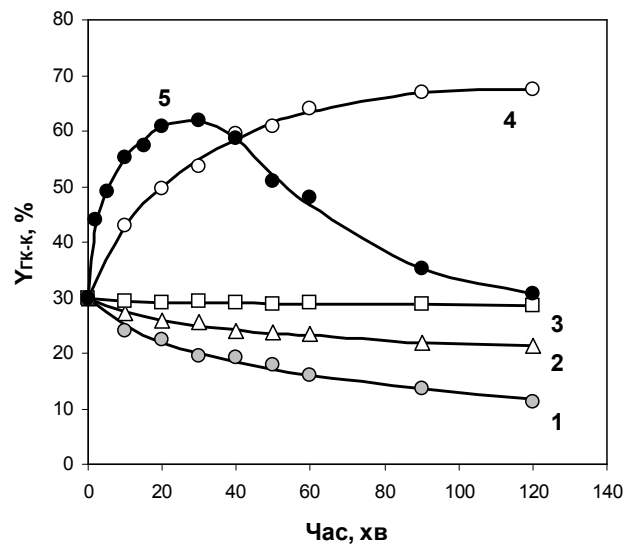


Рис. 3. Кінетика змін виходу гуматів калію при термолізі (250°C) БВ і сполук БВ-КОН при різних співвідношеннях КОН/вугілля: 1 – БВ, 2 – БВ-КОН(2), 3 – БВ-КОН(4), 4 – БВ-КОН(8), 5 – БВ-КОН(18)

поводяться за підвищених температур як псевдогомогенні системи, що є наслідком статистично рівномірного розподілу молекул КОН і іонів K^+ і OH^- при утворенні сполук БВ-КОН в умовах лужного імпрегнування.

Співвідношення $R_{\text{КОН}}$ в сполуках БВ-КОН кардинально впливає на утворення ГК-К, що ілюструють дані, отримані в умовах ізотермічного нагрівання при 250°C (рис. 3). За відсутності луку вихід ГК-К експоненційно знижується, що передається кривою 1 на рис. 3. Це відбувається за рахунок термічного руйнування функціональних груп (в першу чергу, карбоксильних), які забезпечують розчинність ГК у водно-лужних середовищах. Схожа картина спостерігається для сполук БВ-КОН(2), але зниження виходу ГК-К менш інтенсивне. При термолізі БВ-КОН(4) вихід майже не змінюється, тобто в цих умовах швидкості утворення і розпаду ГК-К практично однакові.

При нагріванні зразків з $R_{\text{КОН}} \geq 8$ ммоль/г луг помітно промотує утворення ГК-К, особливо в початковий період термолізу. На кінетичних кривих спостерігаються максимуми виходу ГК-К при часі ~120 хв (при $R_{\text{КОН}}=8$ ммоль/г), ~60 хв (при $R_{\text{КОН}}=10$ ммоль/г, на рисунку не наведено), ~30 хв (при $R_{\text{КОН}}=18$ ммоль/г). Для зразка БВ-КОН(18) вихід ГК-К після максимуму знижується набагато швидше, ніж можна було очікувати виходячи з термічної нестабільності гумінових кислот за відсутності луку (рис. 3, крива 1). Можна вважати, що цей ефект обумовлено конденсаційною дією КОН, що відомо

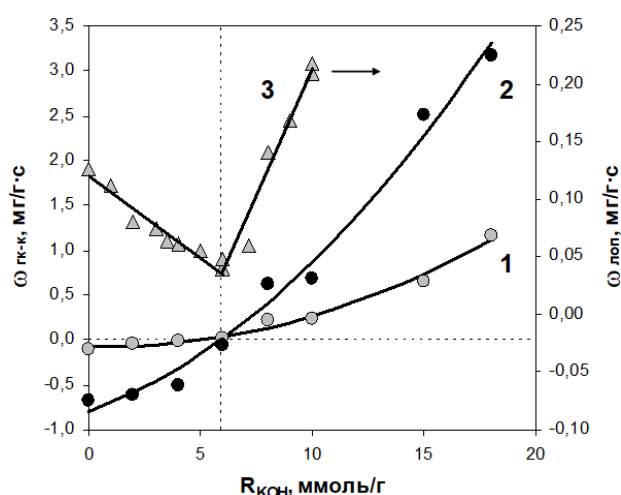


Рис. 4. Залежність початкової швидкості утворення гуматів калію (1, 2) і летких органічних продуктів (3) від співвідношення КОН/вугілля в умовах термолізу при 250°C (1) та 300°C (2, 3)

для реакцій індивідуальних ароматичних сполук, наприклад, для конденсації бензантрону в віолантрон (220–250°C) [10] або нафталіміду в діангідрид перилентетракарбонової кислоти (170–225°C) [11]. Звідси виходить, що структурна фрагментація вугільного каркасу до гуматів викликана виключно дією гідроксиду лужного металу, на користь чого також свідчать наступні результати. При збільшенні співвідношення $R_{\text{КОН}}$ в сполуках БВ-КОН реакції фрагментації стають більш помітними. При температурах 250°C і 300°C початкові швидкості $\omega_{\text{ГК-К}}$ зростають при $R_{\text{КОН}} \rightarrow 18$ ммоль/г (рис. 4).

Підкреслимо важливу обставину. При нагріванні вихідного вугілля або сполук з невеликим вмістом луку спостерігається зниження виходу гуматів калію (рис. 3), що призводить до від'ємних показників швидкості $\omega_{\text{ГК-К}}$ (рис. 4). При термолізі сполук БВ-КОН з $R_{\text{КОН}} \geq 6$ ммоль/г реєструються позитивні значення $\omega_{\text{ГК-К}}$. Точка досягнення перетину нульової лінії ($R_{\text{КОН}} \geq 6$ ммоль/г) однакова для термолізу при обох температурах і близька до вмісту ОН-кислотних груп в БВ (5,9 ммоль/г). Тут також спостерігається і злам на отриманій раніше [8] залежності швидкості виділення летких органічних продуктів $\omega_{\text{ЛОП}}$ від співвідношення $R_{\text{КОН}}$ (рис. 4, крива 3). Оскільки при утворенні сполук БВ-КОН при $R_{\text{КОН}} \leq 6$ ммоль/г луг витрачається в іонообмінних реакціях з фенольними і карбоксильними групами вугілля, можна вважати, що іони K^+ не беруть участі в утворенні ГК-К в початковій стадії термолізу. За мірою заміщення протонів ОН-кислотних груп іонами K^+ (зі зростанням співвідношення $R_{\text{КОН}}$) лінійно знижується і швидкість виділення ЛОП. При термолізі сполук БВ-КОН, одержаних при $R_{\text{КОН}} \geq 6$ ммоль/г, спостерігається інша картина, яка обумовлена присутністю у вугільному каркасі вільного луку. Зі зростанням $R_{\text{КОН}}$ зростають швидкості утворення ЛОП і гуматів калію внаслідок збільшення вкладу термоініційованих реакцій лужного гетеролізу С–О і поляризованих С–С зв'язків вугілля (рис. 4).

Утворення гуматів при термолізі сполук БВ-МОН(10) також залежить від природи катіона. В однакових умовах активність МОН і, як наслідок, початкова швидкість $\omega_{\text{ГК-К}}$ зростає в ряду гідроксидів від $LiOH$ до $CsOH$. Значення $\omega_{\text{ГК-К}}$ лінійно збільшується при зростанні поляризованості (P , нм³) катіонів (рис. 5), що відповідає рівнянням $\omega_{\text{ГК-К}} = 63,8P + 0,926$ ($R^2 = 0,961$) для термолізу при 250°C та $\omega_{\text{ГК-К}} = 139P + 2,801$ ($R^2 = 0,954$) для температури 300°C. Такий же ряд активності

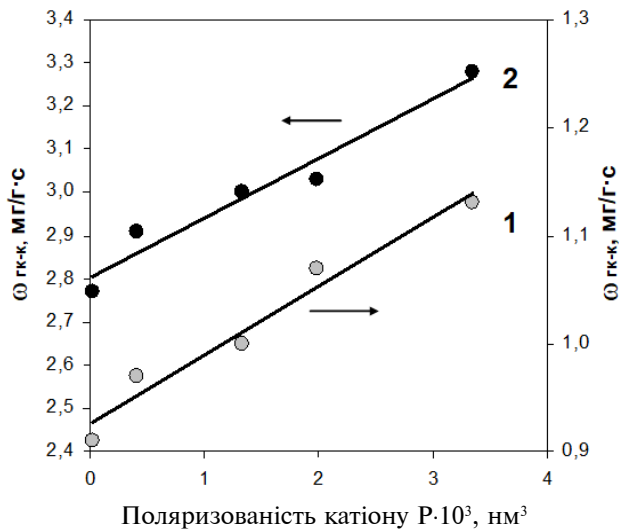


Рис. 5. Початкові швидкості утворення гуматів лужних металів в умовах термолізу сполук БВ-МОН(10) при температурах 250°C (1) і 300°C (2)

МОН встановлено і для реакцій розщеплення С–О–С зв'язків гетероциклічних сполук в розплавах лугів при температурах до 400°C [12].

Вивчено властивості гумінових кислот (ГК), які одержано при нагріванні сполуки БВ-КОН(10) (табл. 2). Співвідношення $R_{\text{KOH}} = 10$ ммоль/г обрано таким, щоб після нагрівання у зразках був відсутній вільний луг. Умови термолізу обрано таким чином, щоб забезпечити максимальний вихід ГК при кожній темпе-

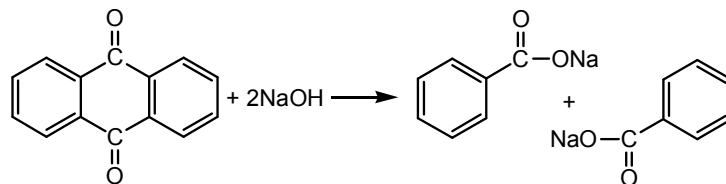
ратурі (рис. 1).

Незважаючи на те, що умови процесу і виходи ГК сильно відрізняються, їх елементний склад варіюється у вузьких межах і близький до вмісту основних елементів у ГК, виділених з вихідного БВ. Вміст фенольних груп вище і зі зростанням температури збільшується, що підтверджує лужний гетероліз С–О і С–С зв'язків вугілля. Вміст карбоксильних груп майже не змінюється з температурою.

З огляду на те, що COOH є термолабільними і декарбоксилуються в інтервалі температур 250–400°C, слід прийняти існування маршруту їх утворення, який компенсує їх термодеструкцію. Це може бути гетероліз етерів $\text{Ar-C(O)-R} + \text{KOH} \rightarrow \text{Ar-COOK} + \text{HO-R}$ або розщеплення хіноїдних циклів, наприклад, при утворенні бензоату натрію при сплавленні з NaOH [10] (Схема).

В зразках ГК, одержаних лужним термолизом, істотно підвищується (в 4,7–7,2 рази) концентрація вільнорадикальних структурних фрагментів, хоча інші парамагнітні характеристики (ΔH і g -фактор) змінюються несуттєво.

За даними ІЧ-спектроскопії у всіх зразках ГК присутні $\text{C}_{\text{alk}}-\text{H}$ фрагменти, судячи з наявності інтенсивних смуг поглинання коливань метильних ($\nu_{\text{as}}=2960 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{sym}}=2860 \text{ cm}^{-1}$) і метиленових груп ($\nu_{\text{as}}=2922 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{sym}}=2850 \text{ cm}^{-1}$). Домінуючими алкільними фрагментами в ГК є $-\text{CH}_2-$ групи, а вміст CH_3- груп малий: інтен-



Схема

Таблиця 2

Характеристики гумінових кислот (ГК), одержаних термолізом сполук БВ-КОН(10)

Параметр	ГК з БВ	ГК, які одержано в умовах термолізу			
		250°C (30 хв)	300°C (10 хв)	350°C (5 хв)	400°C (5 хв)
Вихід, %	30,0	61,9	57,3	77,2	91,3
C^{daf} , %	68,1	67,3	67,0	65,5	65,8
H^{daf} , %	6,3	6,3	6,3	6,9	6,8
N^{daf} , %	3,7	3,8	3,5	3,4	3,5
$\text{S}^{\text{daf}} + \text{O}^{\text{daf}}$, %	21,9	22,0	23,2	24,2	23,9
$[\text{OH}]$, ммоль/г	4,8	5,2	5,5	6,3	6,6
$[\text{COOH}]$, ммоль/г	1,9	2,0	2,0	1,8	1,7
$[\text{e}^-] \cdot 10^{-19}$, спіні/г	0,23	1,12	1,53	1,09	1,66
ΔH , Гс	6,4	6,0	6,0	6,1	5,8
g -фактор	2,0036	2,0036	2,0038	2,0034	2,0031

сивність їх поглинання ($\nu_{as}=2960\text{ cm}^{-1}$) низька і відповідна смуга проявляється лише як плече. Також ідентифікуються смуги поглинання позаплосинних деформаційних коливань $C_{ar}-H$ зв'язків, що свідчать про присутність в поліаренах двох (825 cm^{-1}) і трьох (780 cm^{-1}) сусідніх H-атомів.

Поглинання валентних коливань $C_{ar}-H$ зв'язків (3030 cm^{-1}) не виявляються на тлі широкої смуги з максимумом при $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$. Спостерігається поглинання в діапазоні скелетних коливань $C_{ar}-C_{ar}$ при $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ (де також присутній внесок поглинання води) і $1450-1500\text{ cm}^{-1}$, на яке накладається поглинання деформаційних коливань $C_{alk}-H$ зв'язків. За смугу при $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ відповідають $C=O$ зв'язки карбоксильних і естерних груп. В ІЧ-спектрах ГК присутнє сильне поглинання в інтервалі хвильових чисел $1500-500\text{ cm}^{-1}$, але наявність в ній великої кількості смуг, що накладаються, не дозволяють зробити однозначні віднесення. Зразки ГК, які одержано при різних температурах, мають дуже схожі ІЧ-спектри і таким чином можна припустити, що одержані при різних температурах ГК мають приблизно однакові структурні риси.

Очевидно, що утворення гуматів лужного металу (аж до кількісного переходу вугілля в гумати при 400°C) забезпечується розщепленням $C-O$ і $C-C$ зв'язків буровугільного каркаса. Гумінові кислоти, які утворюються в початковій стадії лужного термолізу, досить близькі за структурою та властивостями. Це означає, що в початковій стадії розколювання вугільного каркаса відбувається на приблизно однакові структурні фрагменти, а процеси термодеструкції і конденсації визначають перетворення ГК-К на наступних етапах процесу. Все це створює складну картину реакційних маршрутів, але початковими перетвореннями сполук БВ-МОН при підвищених температурах керує гетеролітична структурна фрагментація. Зниження виходу ГК-К після максимумів на кінетичних кривих обумовлено конкурентним протіканням вторинних реакцій, що включають полімеризацію, поліконденсацію і відщеплення оксигенних функціональних груп. Сумарний підсумок таких реакцій – утворення нового макромолекулярного каркаса. З підвищенням температури формування вторинного каркаса прискорюється, але швидкість фрагментації зростає швидше, що забезпечує практично кількісний вихід ГК-К ($\geq 95\%$) за 5 хв при 400°C . При лужній активації ($800\pm 100^\circ\text{C}$) швидко стадію фрагментації зафіксувати не вдалося, але можна постулювати, що і

в цих умовах вторинний каркас формується з безлічі імпульсно утворених «уламків» вихідної буровугільної просторової решітки.

Висновки

1. В умовах ізотермічного нагрівання ($250-400^\circ\text{C}$) бурого вугілля з KOH (при співвідношенні луг/вугілля $R_{KOH}=18$ ммоль/г) утворюються гумати калію. Кінетичні залежності показують початкові ділянки накопичення ГК-К і подальшого зниження їх виходу, що типово для послідовних реакцій з ГК-К в якості інтермедіатів.

2. Початкова швидкість утворення ГК-К зі зростанням температури збільшується експоненціально і підпорядковується рівнянню Арреніуса з ефективною енергією активації $E_{ef}=41,7\text{ кДж/моль}$ ($R^2=0,986$). При зниженні R_{KOH} величина $\omega_{ГК-К}$ зменшується до від'ємних значень (при $R_{KOH}\leq 6$ ммоль/г), що свідчить про термодеструкцію ГК-К.

3. Утворення гуматів залежить від природи лугу: початкова швидкість лінійно зростає в ряду лугів $LiOH < NaOH < KOH < RbOH < CsOH$ зі збільшенням поляризованості катіонів ($R^2=0,954-0,961$).

4. За даними елементного аналізу, ЕПР та ІЧ-спектроскопії, гумінові кислоти, які отримано в інтервалі $250-400^\circ\text{C}$, мають приблизно однакові структури, але підвищений вміст фенольних груп (в 1,1–1,4 рази) і концентрацію вільних радикалів (в 4,7–7,2 рази) порівняно з гуміновими кислотами вихідного вугілля.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Tascon J.M.D.* Novel carbon adsorbents. – Amsterdam: Elsevier. – 2012. – 686 p.
2. *Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors* / Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Xie W., Yu J.-L. // *Fuel Process. Technol.* – 2015. – Vol.138. – P.734-742.
3. *KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors* / Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P., Xi S.-C., Wei X.-Y., Kamamoto J., Takarada T. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2014. – Vol.105. – P.116-121.
4. *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. // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – Vol.379. – P.331-337.
5. *Кучеренко В.О., Тамаркіна Ю.В., Попов А.Ф.* Лужна активація з тепловим ударом – новий спосіб отримання на-

нопоруватих вуглецевих адсорбентів // Доповіді НАН України. – 2016. – № 12. – С.74-81.

6. Кучеренко В.А., Бован Л.А., Тамаркіна Ю.В. Образование гуминовых кислот при термоллизе бурого угля с гидроксидом калия // Вопросы химии и хим. технологии. – 2008. – № 2. – С.112-116.

7. Кучеренко В.О., Тамаркіна Ю.В., Сабєрова В.О. Вплив температури на розвиток поверхні буровугільних матеріалів при лужній активації з тепловим ударом // Питання хімії та хім. технології. – 2019. – № 1. – С.100-106.

8. Кучеренко В.А., Тамаркіна Ю.В., Раєнко 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.

9. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975. – 550 с.

10. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. – М.: Химия, 1974. – Книга 2. – 744 с.

11. Бородіна А.В., Мороз О.В. Вдосконалення синтезу перилєнових пігментів з використанням аценафтену кам'яновугільної смоли та взаємозв'язок структури пігментів з колористичними властивостями // Углеким. журнал. – 2017. – № 1. – С.37-46.

12. Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрік Т.Г. Щелочная активация углей и углеродных материалов / Химия твердого топлива. – 2014. – № 3. – С.40-48.

Надійшла до редакції 04.06.2019

FORMATION OF POTASSIUM HUMATES DURING ALKALINE ACTIVATION OF BROWN COAL

Yu. V. Tamarkina*, V. O. Sabierova, V. O. Kucherenko

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

* e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

The aim of the work was to determine the features of structural fragmentation of brown coal (BC) into humates via alkaline activation with a medium-temperature (150–400°C) heat shock. The compounds BC-MOH (where M=Li, Na, K, Rb, and Cs) were prepared by impregnation at the MOH/coal ratios $R_{\text{MOH}}=2-18 \text{ mmol g}^{-1}$; these compound being designated as BC-MOH(R_{MOH}). The thermolysis included rapid introduction of BC-MOH into the preheated reactor, isothermal exposure and cooling. The kinetic data on the humates yield were obtained. The properties of humates and humic acids were studied by elemental analysis, IR and EPR spectroscopies. It was established that potassium humates (HK-K) were formed in the course of BC-KOH thermolysis. The kinetic data testify to the initial HA-K accumulations and their subsequent destruction that is typical of sequential reactions. The initial rates ($\omega_{\text{HA-K}}$) of the HA-K formation obey the Arrhenius equation with the effective activation energy of 41.7 kJ mol⁻¹ ($R^2=0.986$). An increase in R_{KOH} results in an increase of $\omega_{\text{HA-K}}$ from negative values to positive ones. Zero value of $\omega_{\text{HA-K}}$ is achieved at $R_{\text{KOH}}=6 \text{ mmol g}^{-1}$ which close to the content of OH-acid groups (5.9 mmol g⁻¹), i.e. K⁺ ions does not contribute to the fragmentation. At 250–300°C, the values of $\omega_{\text{HK-K}}$ grow linearly ($R^2=0.954-0.961$) with increasing polarizability of the cation. The fabricated humic acids possess approximately the same structures that resemble native humic acids, but have elevated contents of OH-

groups and radicals (by 1.1–1.4 times and 4.7–7.2 times, respectively). The humates formation is due to the heterolysis of C–O and C–C bonds of the coal. The fragmentation splits the coal into approximately identical structural fragments. Subsequent thermodestructive and condensation reactions with HA-K result in the formation of a new carbon macromolecular framework, which is a precursor of nanoporous materials.

Keywords: brown coal; alkali impregnation; heat shock thermolysis; humate; formation.

REFERENCES

1. Tascon J.M.D., *Novel carbon adsorbents*. Elsevier, 2012. 686 p.
2. Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Yu J.-L. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors. *Fuel Processing Technology*, 2015, vol. 138, pp. 734-742.
3. Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P., Xi S.-C., Wei X.-Y., Kamamoto J., Takarada T. KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, vol. 105, pp. 116-121.
4. 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.
5. Kucherenko V.O., Tamarkina Yu.V., Popov A.F. Luzhna actyvatsiya z teplovym udarom – novyi sposib otrymannya nanoporuvatykh vygletsevykh materialiv [Thermal-shock alkali activation as a new method of the preparation of nanoporous carbon adsorbents]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, 2016, no. 12. pp. 74-81. (in Ukrainian).
6. Kucherenko V.O., Bovan L.A., Tamarkina Yu.V. Obrazovanie guminovykh kislot pri termolize burogo uglya s gidroksidom kaliya [Humic acid formation under the thermolysis of brown coal with potassium hydroxide]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2008, no. 2, pp. 112-116. (in Russian).
7. Kucherenko V.O., Tamarkina Yu.V., Sabierova V.O. Vplyv temperatury na rozvytok poverkhni byrovugilnykh materialiv pry luzhni aktyvatsii z teplovym udarom [Influence of temperature on the surface development of brown coal materials under heat shock alkali activation]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 1, pp. 100-106. (in Ukrainian).
8. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Rayenko G.F. Vliyanie gidroksida kaliya na strukturu i razvitie poverkhnosti burogo ugl'ya pri shchelochnoi 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).
9. Wertz J.E., Bolton J.R., *Electron spin resonance: elementary theory and practical applications*. McGraw-Hill, 1972. 497 p.
10. Nesmeyanov A.N., Nesmeyanov N.A., *Nachala organicheskoi khimii* [Fundamentals of organic chemistry]. Khimiya, Moscow, 1974. 744 p. (in Russian).
11. Borodina A.V., Moroz O.V. Vdoskonalennya syntezu perylenovykh pigmentiv z vykorystannyam azenaftena kamyanovugil'noi smoly ta vzaemozvyazok struktury pigmentiv z kolorystuchnumy vlastuvostyamy [Improvement of the synthesis of perylene pigments with the use of coal tar acenaphthene and the relation of pigments structure with its coloristic properties]. *Uglekhimicheskii Zhurnal*, 2017, no. 1-2, pp. 37-46. (in Ukrainian).
12. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Shchelochnaya aktivatsiya uglei i uglerodnykh materialov [Alkali activation of coals and carbon materials]. *Khimiya Tverdogo Topлива*, 2014, vol. 4, pp. 40-48. (in Russian).