

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ
ІМ. Л.М. ЛИТВИНЕНКА

Сабєрова Вікторія Олександрівна

УДК 552.574; 66.094.7; 661.183.2

**ПЕРЕТВОРЕННЯ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ В НАНОПОРІСТІ
МАТЕРІАЛИ ПРИ ЛУЖНІЙ АКТИВАЦІЇ З ТЕПЛОВИМ УДАРОМ**

02.00.13 — Нафтохімія та вуглехімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі хімії вугілля Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Кучеренко Володимир Олександрович,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
завідувач відділу хімії вугілля

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник
Патриляк Любов Казимирівна,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
ім. В.П. Кухаря НАН України,
завідувач відділу каталітичного синтезу

кандидат хімічних наук
Іваненко Ірина Миколаївна,
Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського,
доцент кафедри технології неорганічних речовин,
водоочищення та загальної хімічної технології

Захист відбудеться "24" вересня 2021 р. о 10:00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.220.01 в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, 02094, Київ-94, вул. Мурманська,1.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України.

Автореферат розісланий "23" серпня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



В.О. Євдокименко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Лужна активація – термоліз вуглецевої речовини з гідроксидом лужного металу МОН є поширеним методом одержання нанопористого активованого вугілля (АВ). Порівняно з темплатним синтезом або хлоруванням карбідів металів, лужна активація значно простіша і застосовується для отримання АВ з майже будь-якої сировини: біомаси, коксу, полімерів, викопного вугілля різного ступеня метаморфізму (СМ). Цим методом синтезовано АВ з розвиненою мікропористістю та питомою поверхнею ($\geq 3000 \text{ м}^2/\text{г}$), електропровідністю і хімічною стійкістю, що обумовлює їх практичне використання. Отримання такого АВ вимагає застосування значних кількостей лугу (в 2-5 разів більших за кількість вихідної речовини), що є головним недоліком лужної активації та істотно ускладнює промислову реалізацію процесу.

В ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України запропоновано новий метод – лужну активацію з тепловим ударом (АТУ-процес), який дозволяє отримувати АВ з розвиненою поверхнею при значно зменшеному співвідношенні МОН/вугілля (Тамаркіна Ю.В., Хабарова Т.В., Шендрік Т.Г., Кучеренко В.О. Патент на корисну модель № 61059, 2010 р). Перспективність методу підтверджено, але залишилися невизначеними закономірності формування молекулярної, просторової і пористої структури та впливу температури теплового удару і СМ вугілля. З огляду на це, детальне вивчення АТУ-процесу отримання нанопористого АВ є актуальним і важливим етапом створення наукових основ конверсії викопного вугілля України на вуглецеві адсорбенти.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота є фрагментом наукових досліджень відділу хімії вугілля, пов'язаних з планами науково-дослідних робіт ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України: тема III-08-14 «Синтез і властивості мікро- і мезопоруватих матеріалів з сумішею низькометаморфізованого вугілля й відходів коксохімії» (№ держреєстрації 0114U003225), тема III-06-17 «Розробка фундаментальних основ процесу одержання нанопоруватих адсорбентів з активованого лугами вугілля різного ступеня метаморфізму» (№ держреєстрації 0117U000022)

Мета й задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи – встановлення основних закономірностей реорганізації молекулярної, надмолекулярної і пористої структури при перетворенні викопного вугілля в нанопористий матеріал в умовах лужної (КОН) активації з тепловим ударом.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- проаналізувати наукові першоджерела стосовно термолізу різних вихідних речовин з лугами і властивостей АВ, отриманого лужною активацією;
- визначити вплив гідроксиду калію на утворення летких продуктів в області основного термічного руйнування вугілля ($\leq 500^\circ\text{C}$);

– на прикладі термолізу бурого вугілля з КОН встановити закономірності формування структури АВ з підвищенням температури до 850°C;

– визначити параметри надмолекулярної і пористої структури АВ, отриманого з викопного вугілля, і встановити вплив ступеня метаморфізму;

– оцінити ефективність теплового удару порівнянням характеристик нового АВ зі зразками, які утворюються при термопрограмованій активації.

Об’єкт дослідження – трансформація молекулярної, надмолекулярної та пористої структури викопного вугілля при його перетворенні на активований вуглецевий матеріал в умовах лужної активації з тепловим ударом.

Предмет дослідження – зразки активованого вугілля та залежності їх структурних характеристик від температури теплового удару і ступеня метаморфізму викопного вугілля.

Методи дослідження – елементний аналіз, дериватографія, рентгенофазовий аналіз (РФА), ІЧ-спектроскопія, низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту, визначення вмісту гуматів калію.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі вперше встановлено основні закономірності структурної реорганізації викопного вугілля при його перетворенні на АВ в АТУ–процесі та кількісно оцінено вплив температури і СМ вугілля на пористу структуру АВ.

Ідентифіковано три основних процеси, які формують структуру АВ при підвищенні температури теплового удару. Це структурна фрагментація вугільного каркасу – термолужне розщеплення С-С і С-О зв’язків з утворенням летких продуктів і гуматів калію ($\leq 400^\circ\text{C}$); утворення вторинного вуглецевого каркасу ($400\text{-}650^\circ\text{C}$); формування мікропористості ($650\text{-}850^\circ\text{C}$). Молекулярна структура АВ формується внаслідок реакцій конденсації, відщеплення $-\text{CH}_2-$ та CH_3 -груп, гетеролізу С-С та С-О-С зв’язків і дегідрування, що ведуть до змін типу заміщення і зниження загального числа замісників в поліаренах.

Вперше виявлено, що надмолекулярна структура АВ формується при $400\text{-}850^\circ\text{C}$ і являє собою тривимірно зшитий каркас з одиничних поліаренів, які просторово розорієнтовані і пов’язані $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}_{\text{ar}}$ та одинарними $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ містковими зв’язками. У каркасі АВ рівномірно розосереджені графітоподібні кристаліти; їх міжшарова відстань, висота і вміст знижуються, а середній діаметр збільшується зі зростанням температури теплового удару.

Вперше встановлено, що спільна дія теплового удару і КОН розвиває пористість АВ тільки при $400\text{-}850^\circ\text{C}$. На підставі залежностей характеристик АВ від вмісту карбону ($\text{C}^{\text{daf}}=70.4\text{-}95.6\%$) визначено, що вугілля утворює мікропористі матеріали, і зі збільшенням C^{daf} частка мікропор зростає від 0.64 до 0.92. Введення теплового удару при активації (800°C) вугілля різного СМ призводить до отримання АВ з меншими виходами (в 1.07-1.30 рази), але збільшеними об’ємом пор (≤ 2.2 рази) та питомою поверхнею (≤ 2.5 рази).

Практичне значення одержаних результатів. Дані роботи істотно розширюють фундаментальні знання про реакційну здатність викопного вугілля України і властивості твердих вугільних продуктів. Результати

досліджень можуть бути практично використані для створення нових і вдосконалення існуючих методів отримання вуглецевих матеріалів, які використовуються в іоністорах, пристроях зберігання водню і природного газу та як адсорбенти екоотоксикантів в процесах очищення водних і повітряних середовищ. Встановлено параметри пористої структури АВ, отриманого з вугілля різного СМ в уніфікованих умовах АТУ–процесу, що визначають здатність будь-якого викопного вугілля утворювати АВ та практичну перспективність його переробки в нанопористі матеріали.

Особистий внесок здобувача. Синтез зразків АВ лужною активацією, експериментальні дослідження та обробку експериментальних даних виконано здобувачем. Аналіз літературних даних, постановка завдань, обговорення результатів досліджень, узагальнення та формулювання висновків дисертаційної роботи проводилися спільно з науковим керівником д.х.н., с.н.с. В.О. Кучеренко. Синтез АВ методом термопрограмованої активації та ІЧ-спектроскопічні дослідження твердих продуктів термолізу вугілля з лугом зроблено у співпраці з к.х.н., с.н.с. Ю.В. Тамаркіною. Вивчення реорганізації надмолекулярної структури кам'яного вугілля при імпрегнуванні гідроксидом калію виконано у співпраці з к.х.н., н.с. І.Б. Фроловою. Спільно з к.х.н., с.н.с. Р.Д. Мисиком виконано дослідження зразків АВ методом РФА та низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту.

Апробація результатів дисертації. Зміст дисертаційної роботи викладено на семи наукових конференціях, а саме: I Міжнародній (XI Українській) конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2018), II Міжнародній (XII Українській) конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2019), Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія поверхні» (Київ, 2019), III Міжнародній (XIII Українській) конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2020), Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2020), IV Міжнародній (XIV Українській) конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2021), XVIII науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2021» (Львів, 2021).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 11 статей у наукових фахових журналах і 7 тез доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 154 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел з 157 найменувань. Робота ілюстрована 27 таблицями та 63 рисунками.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі подано огляд літератури, присвяченої отриманню АВ лужною активацією. Зроблено акцент на формуванні пористості в залежності від природи вихідної речовини і МОН, кількості луку та температури активації. Проведено критичний аналіз впливу умов процесу на властивості АВ, в основному, на розвиток питомої поверхні. Розглянуто термоініційовані реакції з МОН. Наведено приклади унікальної адсорбційної активності АВ по відношенню до адсорбатів різної природи в газових і водних середовищах.

Сформульовано мету та задачі дослідження.

У другому розділі наведено характеристики зразків вихідного вугілля, що охоплюють ряд метаморфізму; критерієм СМ обрано вміст карбону C^{daf} (daf – dry ash free basis). Описано методики лужного імпрегнування вугілля, синтезу АВ та дослідження їх молекулярної, просторової та пористої структури.

У третьому розділі досліджено вплив КОН на деструкцію вугільного каркасу в області основного термічного розкладання (200-500°C).

Вихід летких продуктів при нагріванні вугілля з лугом завжди більший у порівнянні з вугіллям та зі зростанням вмісту карбону зменшується майже лінійно ($R^2=0.953$). Присутність КОН прискорює процеси утворення летких продуктів, що реєструється диференційною термогравиметрією і оцінюється різницею швидкостей $\Delta\omega_{лп} = \omega_{в-кОН} - \omega_{в}$ утворення продуктів з речовини «Вугілля–КОН» ($\omega_{в-кОН}$) і вугілля ($\omega_{в}$). В інтервалі $t \leq 300^\circ\text{C}$ значення $\Delta\omega_{лп}$ максимальні у вугілля низького СМ (рис. 1) з великим вмістом оксигенних і алкільних груп, які легко реагують з МОН. Зі зростанням СМ величина $\Delta\omega_{лп}$ наближається до нуля у вугілля з $C^{daf}=91\%$. При 400°C з лугом взаємодіють менш активні поліарени вугілля, і на залежностях $\Delta\omega_{лп} - C^{daf}$ виникають висхідні ділянки в області вугілля високого СМ.

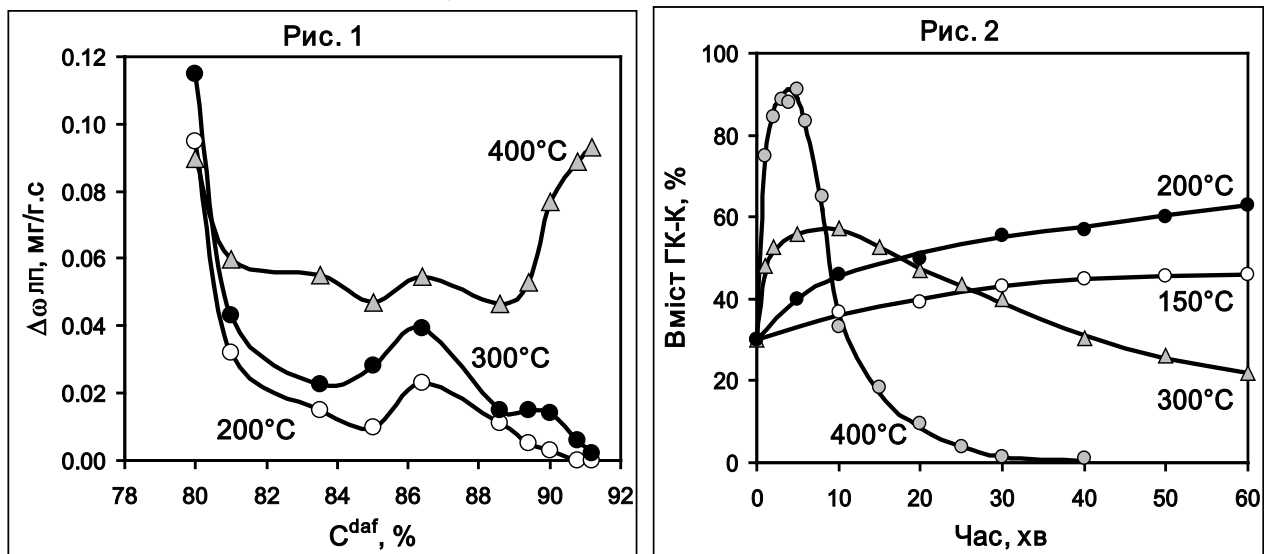
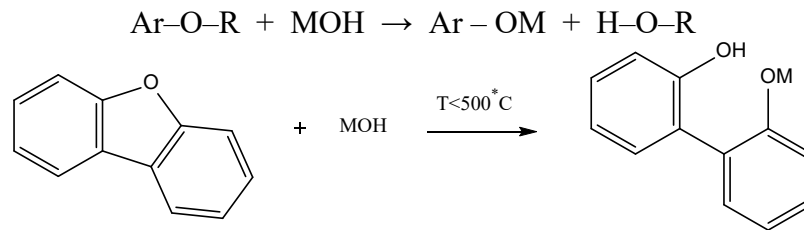


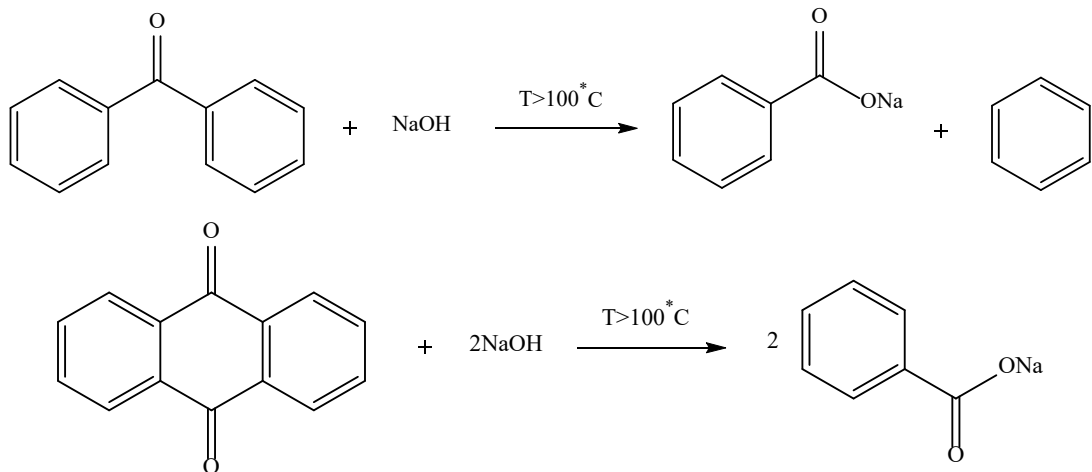
Рис. 1. Залежності різниці швидкостей $\Delta\omega_{лп}$ від вмісту карбону C^{daf}

Рис. 2. Зміни вмісту гуматів калію (ГК-К) при термолізі бурого вугілля з КОН; вагове співвідношення КОН/вугілля – $R_{кОН}=1$ г/г

Загалом, при підвищених температурах ($\leq 500^\circ\text{C}$) луг підсилює термодеструкцію вугільного каркасу, що призводить до підвищення виходу та збільшення швидкостей утворення летких продуктів. Ймовірно, за це відповідають добре відомі термоініційовані реакції лужного розщеплення етерів та гетероциклів:



При $t > 100^\circ\text{C}$ також можливий гетероліз С-С зв'язків вугільного каркасу, аналогічний розщепленню ароматичних кетонів та антрахінону:



Термоініційовані реакції з лугом відповідальні за зростання виходу летких продуктів, зокрема водню та алканів:



Для температур $\leq 500^\circ\text{C}$ характерно утворення гуматів калію (ГК-К) внаслідок гетеролізу С-О і С-С зв'язків. Це структурна фрагментація – «розколювання» вугільного каркасу гідроксидом калію, яка відома давно (Кучеренко В.О., Зубова Т.І. Журн. общ. химии, 1995, т.65, с.1256-1264). В умовах ізотермічного нагрівання вміст ГК-К змінюється в часі (рис. 2). При $250\text{-}400^\circ\text{C}$ зафіксовано кінетичні криві з максимумами, які типові для послідовних реакцій, в яких гумати калію є інтермедіатами. Гумінові кислоти, які отримано при $250\text{-}400^\circ\text{C}$, мають схожі ІЧ спектри, але підвищені вміст фенольних груп (в 1.1-1.4 рази) і концентрацію вільних радикалів (в 4.7-7.2 рази) порівняно з гуміновими кислотами вугілля. Тобто лужне «розколювання» каркасу йде на приблизно однакові структурні фрагменти і початковими перетвореннями речовин «БВ-МОН» при підвищених

температурах управляє фрагментація. На наступних етапах процесу перетворення ГК-К визначають реакції, які ведуть до утворення нового макромолекулярного вторинного каркасу. З підвищенням температури формування каркасу прискорюється, але швидкість фрагментації зростає швидше, що забезпечує майже кількісний вихід ГК-К за 5 хв при 400°C. При лужній активації (800°C) швидко стадію фрагментації зафіксувати не вдалося, але можна постулювати, що і в цих умовах вторинний каркас формується з безлічі імпульсно утворених «уламків» просторового каркасу вихідного вугілля.

Четвертий розділ присвячено дослідженню змін молекулярної, надмолекулярної і пористої структури при перетворенні бурого вугілля в АВ з підвищенням температури теплового удару $t_{\text{ТУ}}$. При кожній температурі в інтервалі 150-850°C отримано тверді продукти термолізу (ТПТ) речовини «БВ-КОН» з $R_{\text{КОН}}=1.0$ г/г, які позначені ТПТ($t_{\text{ТУ}}$).

Зі зростанням температури вихід ТПТ знижується до $15\pm 2\%$ при 850°C, а збільшення питомої поверхні спостерігається тільки при $t_{\text{ТУ}}\geq 400^\circ\text{C}$ (рис. 3). Залежність S від $t_{\text{ТУ}}$ характеризується двома ділянками з різними температурними коефіцієнтами збільшення поверхні: $2.60\text{ м}^2/\text{град}$ для $t_{\text{ТУ}}=400\text{--}650^\circ\text{C}$ та $8.75\text{ м}^2/\text{град}$ для $t_{\text{ТУ}}=650\text{--}850^\circ\text{C}$. Таким чином, в плані впливу температури теплового удару на розвиток питомої поверхні виділяються три області: I) $\leq 400^\circ\text{C}$, II) $400\text{--}650^\circ\text{C}$, III) $650\text{--}850^\circ\text{C}$.

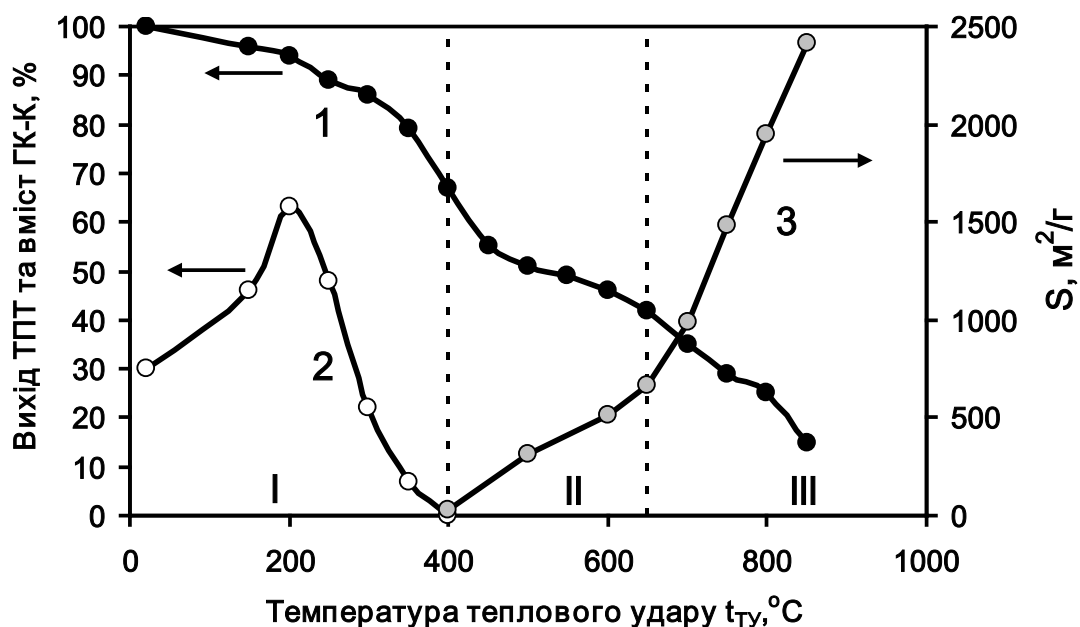


Рис. 3. Залежності виходу (1), вмісту гуматів калію (2) і питомої поверхні (3) твердих продуктів термолізу (ТПТ) від температури теплового удару

В області I поверхня не розвивається. Домінують термоініційовані реакції лужного гетеролізу С-О і С-С зв'язків з утворенням гуматів калію. Вони мають малу поверхню ($S\leq 14.7\text{ м}^2/\text{г}$) та є стартовим матеріалом для формування

вторинного вуглецевого каркасу АВ. В області II продукти ТПТ формуються при конкурентному перебігу пороутворення (за рахунок реакцій з КОН) і термоконденсації без КОН, яка веде до утворення низькопористих фрагментів каркасу. В області III домінує процес формування пористості за рахунок реакцій вугілля з КОН і вторинними продуктами: K_2O , металічний калій.

Надмолекулярна структура ТПТ може бути представлена як аморфний каркас, що включає разорієнтовані в просторі поодинокі поліарени (графени) і кристаліти – агрегати з приблизно паралельною упаковкою поліаренових шарів. Метод РФА фіксує тільки параметри кристалітів (табл. 1). До $650^\circ C$ міжшарова відстань d_{002} змінюється мало, але різко знижується при $t_{TY} \rightarrow 850^\circ C$. Висота кристалітів L_c при $t_{TY} \leq 400^\circ C$ практично не змінюється, а далі знижується на 22%. Середнє число поліаренових шарів в кристалітах варіюється у вузьких межах ($N=2.68-2.95$) і, ймовірно, не залежить від t_{TY} . Середній діаметр L_a не змінюється до $450^\circ C$, а при $t_{TY}=450-850^\circ C$ зростає приблизно в 2.5 рази. Зі зростанням t_{TY} в інтервалі $600-850^\circ C$ загальний вміст кристалітів в аморфному каркасі ТПТ зменшується за рахунок руйнування найменш упорядкованих з них. Як наслідок, в структурі ТПТ залишаються тільки найбільш впорядковані графітоподібні кристаліти, що обумовлює різке зниження інтенсивності I_{002} (табл. 1). Оскільки при термопрограмованій активації подібний ефект не спостерігається, очевидно, що за нього відповідає саме тепловий удар.

Таблиця 1

Структурні параметри кристалітів і вміст ОН-кислотних груп твердих продуктів термолізу бурого вугілля з КОН ($R_{KOH}=1$ г/г)

t, °C	d_{002} , нм	L_c , нм	L_a , нм	N	I_{002} , відн. од.	[-ОН], ммоль/г
20	0.412	0.802	1.46	2.95	7300	5.90
400	0.413	0.792	1.53	2.92	7500	2.15
450	0.410	0.794	1.48	2.94	7900	2.07
500	0.412	0.777	1.93	2.89	7500	1.62
550	0.417	0.749	2.87	2.80	8800	1.14
600	0.414	0.752	3.04	2.82	9300	0.83
650	0.420	0.728	3.01	2.73	8600	0.98
700	0.393	0.735	3.60	2.87	7900	1.21
750	0.396	0.666	3.71	2.68	3200	1.33
800	0.355	0.651	3.73	2.83	2250	1.14
850	0.350	0.624	3.62	2.78	2170	0.89

Молекулярна структура ТПТ змінюється зі зростанням t_{TY} , а ІЧ спектри ТПТ трансформуються в напрямку підвищення оптичної щільності D, зменшення числа і інтенсивності смуг. ІЧ спектри продуктів, отриманих при $t_{TY} \geq 750^\circ C$, є не інформативними через сильне фонове поглинання у всьому діапазоні хвильових чисел і з розгляду виключені. Тільки для деяких смуг поглинання вдалося простежити вплив температури (рис. 4). Інтенсивність

смуги поглинання коливань $C_{alk}-H$ зв'язків (I_{2850}) зі зростанням t_{TU} знижується та в ТПТ(550) вже не спостерігається. Інтенсивність поглинання скелетних коливань $C_{ar}=C_{ar}$ (I_{1600} і I_{1460}) зі зростанням температури демонструє складну картину. У зразків ТПТ, отриманих до $350^{\circ}C$, значення I_{1600} і I_{1460} практично постійні. Зі збільшенням t_{TU} внесок I_{1600} знижується, а внесок другої смуги I_{1460} зростає до максимуму при $\sim 600^{\circ}C$. Співвідношення $(I_{1460})/(I_{1600})$ змінюється від 0.63 (вихідне буре вугілля) до 2.97 у ТПТ(650) і далі до 1.48 у ТПТ(700). Інтенсивність (I_{875}) смуги при 875 см^{-1} , що відповідає ізольованим Н-атомам в поліаренах, демонструє температурну залежність, аналогічну параметру I_{1460} , отже можна припустити однакову причину їх змін. Смуга поглинання карбонільних груп ($\sim 1700\text{ см}^{-1}$) в спектрах ТПТ не спостерігається, за винятком зразків ТПТ(500)-ТПТ(600), для яких вона проявляється як плече. Смуги поглинання зв'язків О-Н (1378 см^{-1}) і С-О (1180 см^{-1}) фенолів непомітні на тлі поглинання інших структурних фрагментів, але фенольні групи присутні у всіх зразках (табл. 1). В інтервалі $t_{TU}=300-500^{\circ}C$ руйнуються майже всі аліфатичні групи та відбувається гетероліз $C_{alk}-C_{alk}$ і С-О зв'язків, етерів, естерів та S- і O-гетероциклів. Це веде до «розколювання» вугілля на гумати калію, які і є «прекурсорами» майбутнього каркасу АВ. Карбоксильні і карбоксилатні групи є термолабільні і до $400^{\circ}C$ руйнуються з виділенням СО і СО₂. Поява СООН-груп ($\sim 1700\text{ см}^{-1}$) в ТПТ(500)-ТПТ(600) є наслідком вторинних процесів, аналогічних деструкції антрахінону до бензойної кислоти при лужному плавленні.

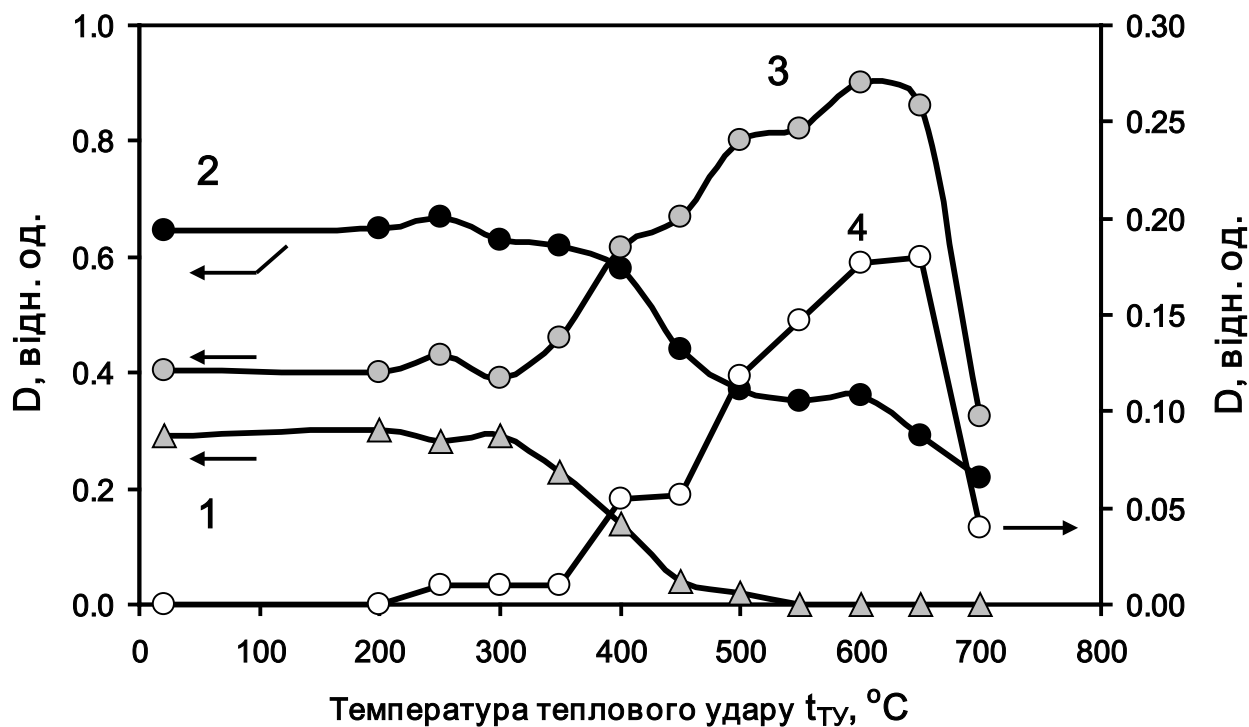


Рис. 4. Температурні залежності інтенсивностей смуг поглинання коливань $C_{alk}-H$ зв'язків при 2850 см^{-1} (1), $C_{ar}=C_{ar}$ зв'язків при 1600 см^{-1} (2) і 1460 см^{-1} (3) та $C_{ar}-H$ зв'язків при 875 см^{-1} (4)

Лужне дегідрування аренів утворює феноляти калію $\text{ArH} + \text{KOH} \rightarrow \text{Ar-OK} + \text{H}_2$. Це пояснює більш високий вміст ОН-груп в ТПТ(600)-ТПТ(800) (табл. 1) і відсутність сусідніх Н-атомів в поліаренах, судячи з відсутності смуг при $800\text{-}825\text{ см}^{-1}$ та 780 см^{-1} . Зростання інтенсивності I_{875} (рис. 4) підтверджує збільшення вмісту ізольованих H_{ar} -атомів, однак при $\geq 650^\circ\text{C}$ їх вміст наближається до нуля. Таким чином, зі зростанням температури теплового удару домінуючими процесами за участі поліаренів вугілля є наступні. 1. Реакції з замісниками (відщеплення $-\text{CH}_2-$ і CH_3 -груп, гетероліз С-О-С зв'язків, дегідрування з утворенням ОН-груп та ін.), що ведуть до змін типу заміщення і зниження загального числа замісників. 2. Конденсаційні реакції, що йдуть за двома основними паралельними маршрутами. Перший пов'язано зі збільшенням розмірів поліаренів (збільшенням L_a) без додаткової агрегації в кристаліти (число шарів N постійне) (табл. 1). Другий маршрут – формування поліариленових структур за рахунок утворення одинарних $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ місткових зв'язків між поліаренами, які просторово розорієнтовані відносно один одного. Результатом спільної дії теплового удару і лужного активатора є тривимірностий пористий каркас АВ.

Пориста структура. Типові ізотерми адсорбції-десорбції азоту наведено на рис. 5. При низьких значеннях відносних тисків p/p_0 спостерігається різке збільшення кількості адсорбованого азоту, що вже саме по собі вказує на домінування мікропористості. За класифікацією IUPAC ізотерми відносяться до типу II з гістерезисом типу H4.

Пористість ТПТ при $t_{\text{ту}}=400^\circ\text{C}$ розвивається тільки за рахунок мезо- і макропор (табл. 2), а питома поверхня формується за рахунок мезопор з $W \geq 4\text{ нм}$, а пори з $W=10\text{-}20\text{ нм}$ майже не розвиваються (рис. 6). При переході до зразку ТПТ(500) найбільш зростає мезопористість при $W=2\text{-}4\text{ нм}$ та помітно формуються пори з $W=1\text{-}2\text{ нм}$. Відповідно зростає поверхня цих пор, а внесок поверхні мезопор з $W \geq 5\text{ нм}$ в величину S є малим і складає 5.7%. Загальна пористість збільшується переважно за рахунок мікропор, об'єм яких зростає від 0 до $0.789\text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 2). Об'єм субнанопор $V_{1\text{nm}}$ також збільшується; їх внесок в мікропористість ТПТ(600)-ТПТ(800) є домінуючим (84-98%).

Таблиця 2

Об'єм і питома поверхня різних видів пор ТПТ, отриманих з бурого вугілля в умовах лужної активації при різних температурах теплового удару

Параметр	Температура теплового удару $t_{\text{ту}}$, $^\circ\text{C}$							
	400	500	600	650	700	750	800	850
V_t , $\text{см}^3/\text{г}$	0.124	0.355	0.322	0.471	0.568	0.867	0.892	1.042
V_{mi} , $\text{см}^3/\text{г}$	0	0.126	0.169	0.197	0.293	0.433	0.547	0.789
$V_{1\text{nm}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0	0.051	0.142	0.180	0.283	0.426	0.526	0.692
S , $\text{м}^2/\text{г}$	14,7	317	515	664	993	1481	1947	2414
S_{mi} , $\text{м}^2/\text{г}$	0	252	478	601	930	1380	1869	2363
$S_{1\text{nm}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	0	166	444	581	917	1365	1840	2230

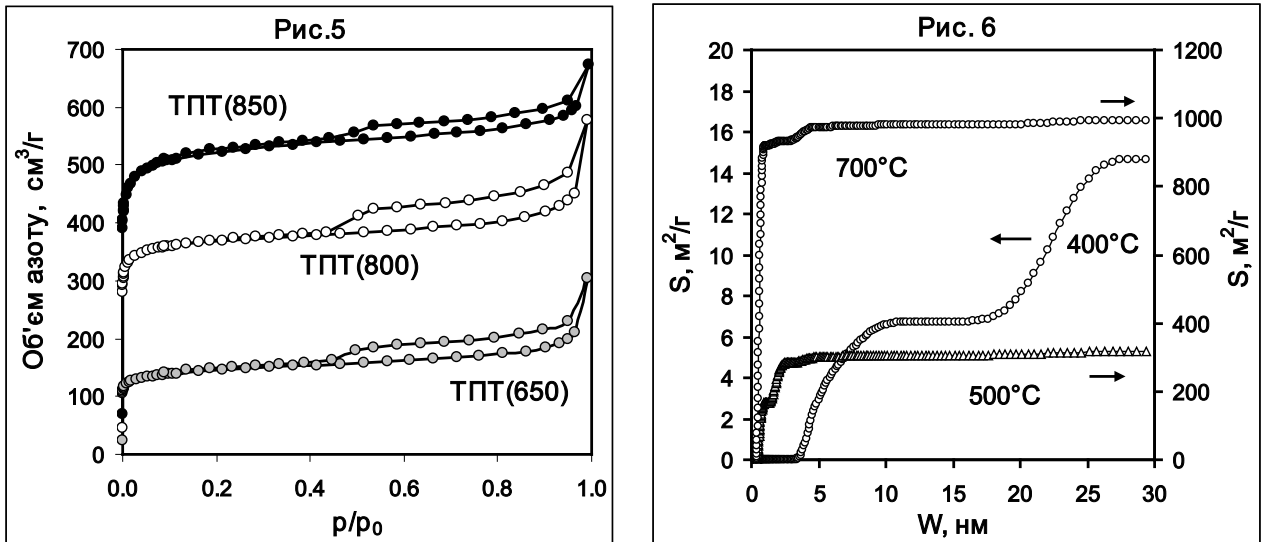


Рис. 5. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту зразків ТПТ з бурого вугілля
Рис. 6. Інтегральні залежності питомої поверхні від ширини пор

Зі зростанням $t_{\text{ТУ}}$ від 400°C до 600°C частки поверхні мікропор $S_{\text{мі}}/S$ та субнанопор $S_{1\text{нм}}/S$ сильно підвищуються (від 0 до ≥ 0.93) на фоні невисокого приросту поверхні ($\sim 20\%$ від максимальної $S=2414 \text{ м}^2/\text{г}$). Тобто, до 600°C активація з тепловим ударом розвиває загальну поверхню не сильно, але якісно змінює домінуючий тип пористості, переводячи тверді продукти з мезопористих матеріалів в мікропористі з домінуванням субнанопористості. Розподіл питомої поверхні за розмірами пор для всіх ТПТ характеризується трьома максимумами величин dS/dW , які відповідають субнанопорам (dS_1), мікропорам з $W=1-2 \text{ нм}$ (dS_2) та мезопорам з $W=3-5 \text{ нм}$ (dS_3) (рис. 7).

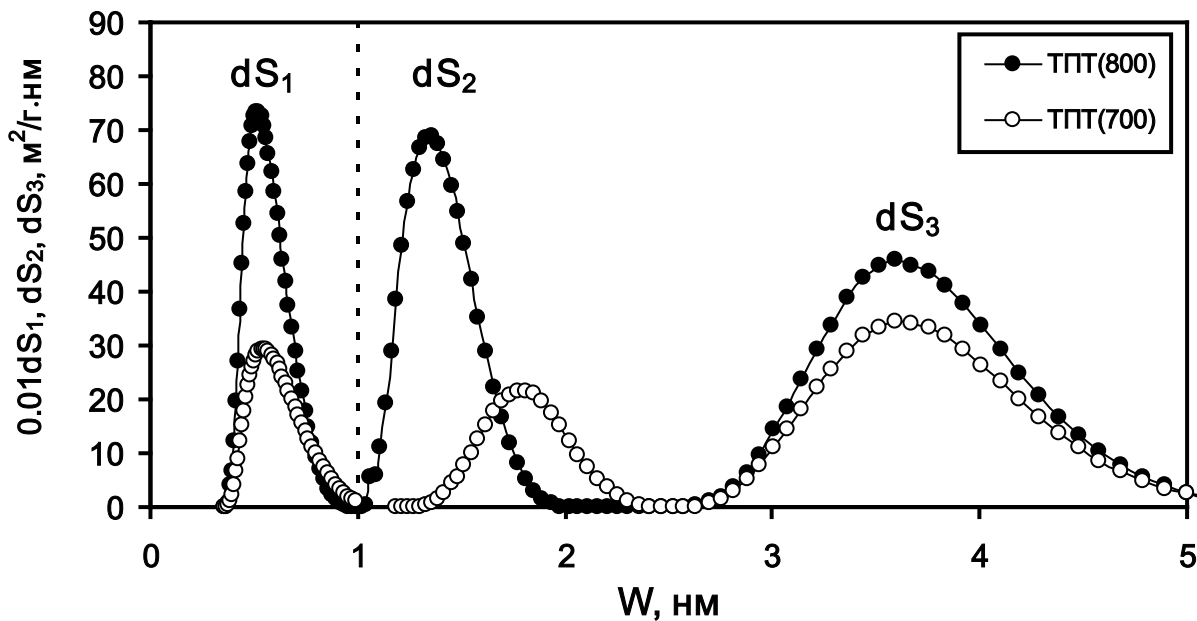


Рис. 7. Розподіл питомої поверхні ТПТ за розмірами пор (значення dS_1 відокремлено пунктирною лінією та зменшено в 100 разів для наочності)

Зі зростанням температури значення dS_1 збільшуються експоненційно (рис. 8). Параметр dS_2 змінюється по кривій з мінімумом ($dS_2=9.2 \text{ м}^2/\text{г}\cdot\text{нм}$), параметр dS_3 – по кривій з максимумом ($dS_3=63 \text{ м}^2/\text{г}\cdot\text{нм}$) для ТПТ(750). Температурна залежність dS_1 лінеаризується в координатах « $\ln dS_1 - T^{-1}$ », що дає можливість розрахувати параметр $E(S_1)=56.7 \text{ кДж/моль}$, який характеризує вплив температури на приріст поверхні субнанопор ($W \leq 1 \text{ нм}$) зі збільшенням їх ширини. За фізичним сенсом параметр $E(S_1)$ не співпадає з енергією активації хімічної реакції E (хоча має ту саму розмірність), оскільки величина E характеризує вплив температури на розвиток процесу в часі, а $E(S_1)$ – вплив температури на розвиток питомої поверхні зі зростанням ширини субнанопор. Але на якісному рівні E та $E(S_1)$ пов'язані між собою: зі зростанням температури збільшується швидкість взаємодії вугілля з КОН відповідно величині E , і збільшується результат цієї взаємодії – питома поверхня $S_{1\text{нм}}$ і швидкість приросту поверхні субнанопор dS_1 згідно величини $E(S_1)$.

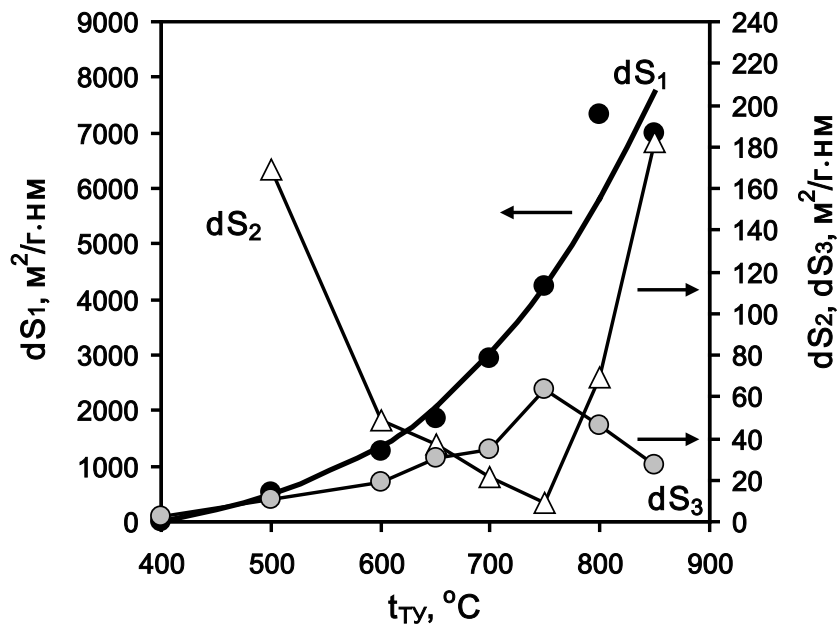


Рис. 8 Параметри dS_1 , dS_2 та dS_3 розподілу питомої поверхні за розмірами пор для зразків ТПТ, отриманих при різних температурах

Таким чином, початковою стадією АТУ-процесу в інтервалі $500-850^\circ\text{C}$ є формування субнанопор, і підвищення температури теплового удару підсилює саме цей процес. Можна припустити, що утворення субнанопор лімітується дифузією активанта (КОН або атомів К як продуктів відновлення іонів K^+) всередині каркаса ТПТ. Наступні трансформації субнанопор під дією луку (збільшення ширини пор W за рахунок видалення поверхневих С- і О-атомів, утворення каналів між порами, злиття) формують пористість ТПТ в цілому.

П'ятий розділ присвячено дослідженню впливу ступеня метаморфізму вихідного вугілля на властивості АВ, яке отримано в АТУ-процесі в однакових умовах: $R_{\text{КОН}}=1.0 \text{ г/г}$, 800°C , ізотермічна витримка – 1 год. Ця серія зразків

позначена АВ(ТУ), а окремі зразки як АВ(марка вугілля), наприклад, АВ(ПС₁) – АВ з кам'яного вугілля ПС₁.

Зі збільшенням СМ вихід АВ зростає від 22.7% (БВ) до 77.2% (антрацит А₅) і описується лінійною залежністю $Y=2.026 \cdot C^{daf} - 121.83$ ($R^2=0.962$). Надмолекулярні структури АВ і вугілля суттєво відрізняються. Міжшарова відстань d_{002} в АВ менше і слабо залежить від СМ ($d_{002}=0.346-0.367$ нм). Висота L_c для АВ збільшується зі СМ приблизно лінійно ($R^2 = 0.910$). Середнє число N графенових шарів зростає в ряду зразків АВ(ТУ) від $N=2.83$ до $N=5.57$. У зразках АВ(ТУ) діаметр кристалітів значно більший, особливо при переході до антрацитового АВ в діапазоні $C^{daf}=90-96\%$. Луг КОН не перешкоджає зростанню розмірів поліаренів і цей ефект більше проявляється при тепловому ударі. Можлива причина – просторова фіксація молекул КОН та йонів K^+ не на периферії графенів (що заважало б зростанню діаметру L_a), а на площині графенового шару за рахунок взаємодії K^+ з π -системою графену.

Залежності об'єму пор V_t від їх ширини W показують, що основна частка V_t припадає на мікропори (рис. 9). Пори з шириною 2-20 нм розвиваються мало, а формування пор з $W \geq 20$ нм помітно лише у буровугільного АВ. Зі зростанням СМ загальний об'єм пор V_t зменшується приблизно в 4 рази, об'єм мікропор – в 2.8 рази, об'єм субнанопор – в 2.4 рази. Найсильніше знижується сумарний об'єм мезо- і макропор – майже в 20 разів (рис. 9).

В ряду зразків від АВ(БВ) до АВ(А₅) частка мікропор збільшується майже лінійно з 0.64 до 0.92 (рис. 10). Аналогічно зростає і частка субнанопор, які є домінуючою частиною загальної мікропористості: $(V_{1nm}/V_{mi})=78-91\%$. Частка мезо- і макропор знижується від 0.36 у АВ(БВ) до 0.08 у антрацитового АВ. Зі збільшенням СМ вихідного вугілля простежується тенденція якісної зміни пористої структури АВ, яка зумовлює перехід від мікро-мезопористого матеріалу до мікропористого.

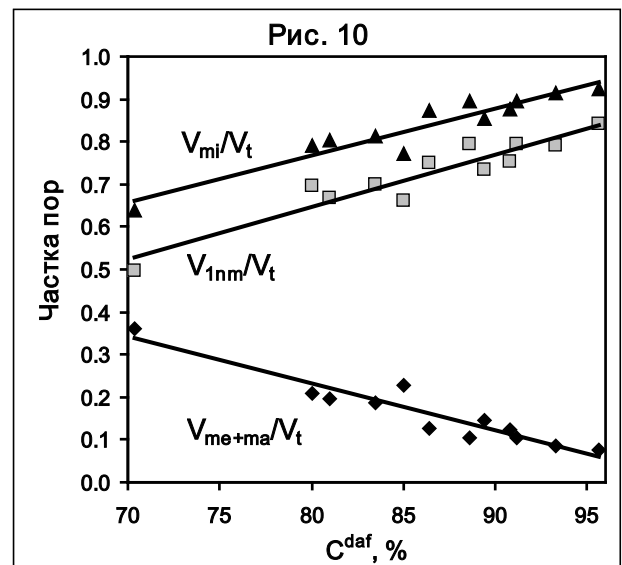
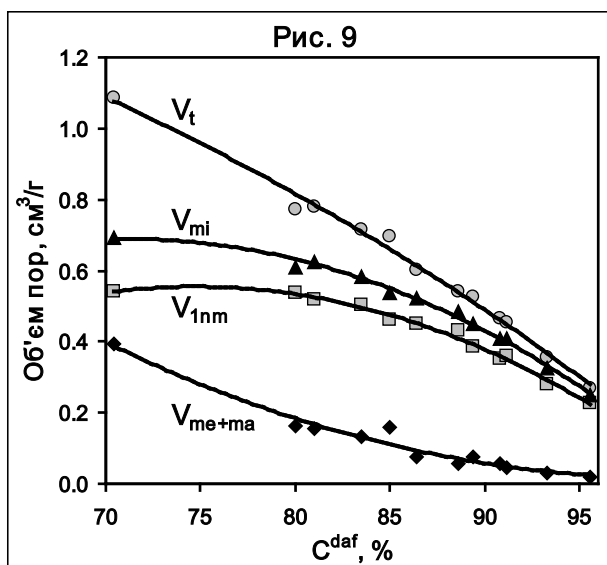


Рис. 9. Залежності об'ємів пор від вмісту карбону вихідного вугілля

Рис. 10. Частки об'ємів пор в загальному об'ємі пор АВ

Практично вся пористість зразків АВ(ТУ) представлена порами з шириною $W \leq 5$ нм. Розподіл пор характеризується трьома максимумами величин dV/dW (рис. 11), що відповідають субнанопорам (dV_1), порам з $W=1.0-2.5$ нм (dV_2) та порам з $W=2.5-5.0$ нм (dV_3). Для кожного АВ значення максимумів зменшуються в ряду $dV_1 > dV_2 > dV_3$ і залежать від СМ вугілля.

Порівняно з монотонним зниженням S зразків АВ(ТУ) зі зростанням S^{daf} вугілля (табл. 3) питома поверхня різних пор змінюється складнішим чином. Поверхня мікропор S_{mi} і субнанопор S_{1nm} у АВ(БВ) нижче ніж у АВ(Д), хоча величина S у АВ(БВ) вище і є максимальною ($S=2012$ м²/г) в серії АВ(ТУ).

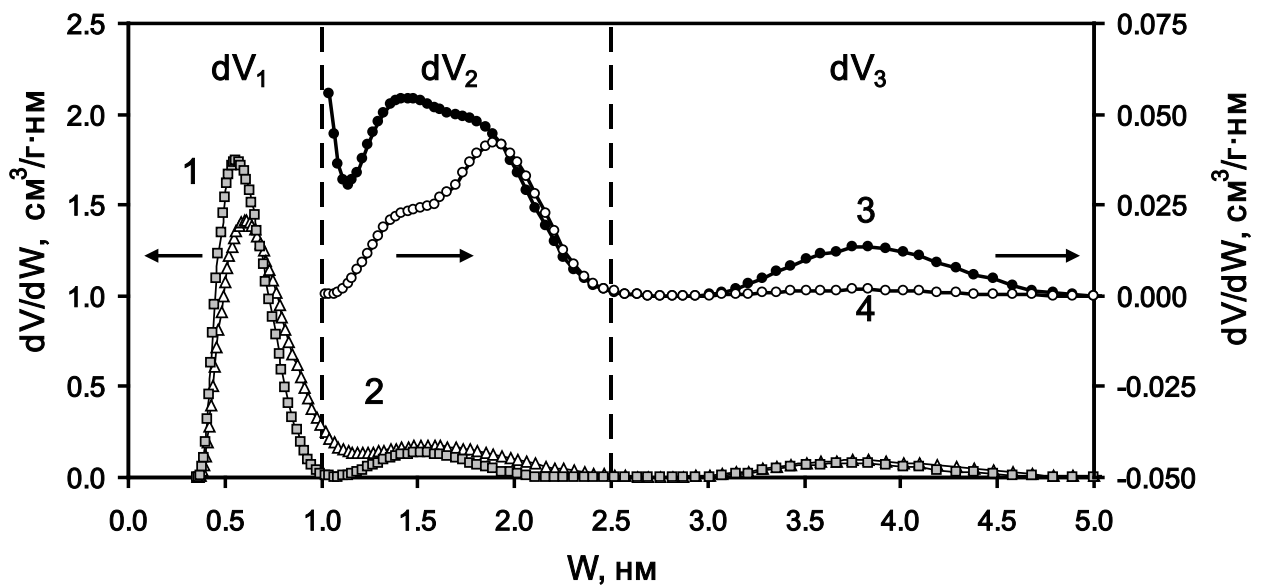


Рис. 11. Розподіл пор за розмірами у зразків АВ(Д) (1), АВ(БВ) (2), АВ(П) (3) і АВ(А₅) (4); для АВ(П) і АВ(А₅) область $W \leq 1$ нм не відображено

Таблиця 3.

Питома поверхня різних пор зразків АВ(ТУ), отриманих в АТУ-процесі

Вугілля		АВ(ТУ)				
Марка	S^{daf} , %	Y , %	S , м ² /г	S_{1nm} , м ² /г	S_{mi} , м ² /г	S_{me+ma} , м ² /г
БВ	70.4	22.7	2012	1688	1807	205
Д	80.0	43.4	1950	1807	1903	47
Г ₁	81.0	41.5	1955	1705	1873	82
Г ₂	83.5	44.5	1728	1557	1683	45
Ж	85.0	46.0	1749	1563	1685	64
К ₁	86.4	54.2	1548	1412	1525	23
К ₂	88.6	55.7	1422	1221	1361	42
ПС ₁	89.4	60.6	1304	1187	1286	18
ПС ₃	90.8	63.2	1255	1102	1209	33
П	91.2	61.5	1237	1156	1222	15
А	93.3	65.1	990	899	954	36
А ₅	95.6	77.2	818	781	808	10

Буре вугілля генетично відрізняється від інших зразків, бо сформовано з іншого палеорослинного матеріалу. Якщо зразок АВ(БВ) виключити з розгляду, то для АВ(ТУ) при $C^{daf}=80.0-95.6\%$ проявляється загальна закономірність – лінійне зниження величин S_{mi} і S_{1nm} відповідно до кореляційних рівнянь $S_{mi} = 7645 - 71.09 \cdot C^{daf}$ ($R^2=0.984$) і $S_{1nm} = 7017 - 65.09 \cdot C^{daf}$ ($R^2=0.983$). Поверхня мезо- і макропор помітно розвивається тільки у АВ(БВ) ($S_{me+ma} = 205 \text{ м}^2/\text{г}$); у іншого АВ вона істотно менша ($\leq 82 \text{ м}^2/\text{г}$) і знижується зі зростанням СМ.

Таким чином, питома поверхня АВ, отриманого в АТУ-процесі, представлена поверхнею мікропор. Частка поверхні субнанопор становить $(S_{1nm}/S)=0.839-0.955$, тобто АВ(ТУ) є мікропористими матеріалами з домінуванням субнанопористості. В цілому, сукупність параметрів пористої структури АВ і їх зіставлення в ряду метаморфізму досить повно характеризує здатність викопного вугілля утворювати нанопористі матеріали при лужній активації з тепловим ударом.

Шостий розділ присвячено оцінці ефективності застосування теплового удару (ТУ) зіставленням властивостей твердих продуктів АТУ-процесу (серія зразків АВ(ТУ)) зі зразками АВ(ТП) в умовах термопрограмованої активації.

Температурні залежності (рис. 12) свідчать, що тепловий удар додатково розвиває поверхню тільки при $t \geq 650^\circ\text{C}$. Об'єм різних пор змінюється з температурою по різному (табл. 4). Режим нагрівання найбільш помітно впливає на утворення субнанопор, які вносять домінуючий вклад в приріст загальної поверхні. Порівняння значень V_{1nm} для двох серій ТПТ показує їх однаковість при $400-650^\circ\text{C}$ і значне зростання при $650-850^\circ\text{C}$. Таким чином, вплив теплового удару на пористість проявляється при $650-850^\circ\text{C}$, посилюється зі зростанням температури та веде до утворення продуктів зі збільшеними величинами S (в 2.2 рази), V_t (в 1.8 рази) і V_{1nm} (в 2.1 рази).

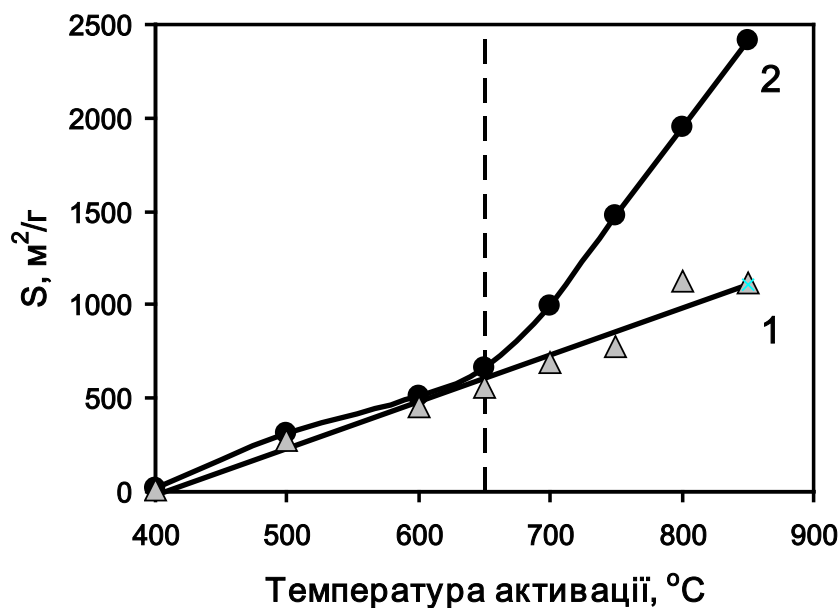


Рис. 12. Температурні залежності питомої поверхні АВ, які утворюються при ТП-активації (1) і в АТУ-процесі (2)

Таблиця 4.

Об'єм різних пор зразків ТПТ, які отримано при термопрограмованому нагріванні (ТП) і тепловому ударі (ТУ)

t, °C	V _t , см ³ /г		V _{lmm} , см ³ /г		V _{mi} , см ³ /г		V _{me+ma} , см ³ /г	
	ТП	ТУ	ТП	ТУ	ТП	ТУ	ТП	ТУ
400	0.095	0.124	0.001	0	0.001	0.001	0.094	0.123
500	0.281	0.355	0.033	0.051	0.086	0.126	0.195	0.229
550	0.262		0.099		0.133		0.129	
600	0.384	0.322	0.130	0.142	0.160	0.169	0.224	0.153
650	0.392	0.471	0.172	0.180	0.199	0.197	0.193	0.274
700	0.496	0.568	0.216	0.283	0.249	0.293	0.247	0.275
750	0.476	0.867	0.240	0.426	0.280	0.433	0.196	0.434
800	0.579	0.892	0.330	0.526	0.410	0.547	0.169	0.345
850	0.578	1.042	0.332	0.692	0.420	0.789	0.158	0.253

Ефективність застосування теплового удару при активації вугілля різного СМ оцінено зіставленням властивостей твердих продуктів АТУ-процесу (серія зразків АВ(ТУ)) зі зразками АВ(ТП) термопрограмованої активації. Всі зразки отримано при однаковому співвідношенні ($R_{\text{кон}}=1.0$ г/г), температурі (800°C) і часі ізотермічної витримки (1 год).

Вихід АВ при ТП-активації лінійно збільшується зі зростанням СМ: $Y_{\text{ТП}} = 2.05 \cdot C^{\text{daf}} - 116.3$ ($R^2=0.973$). Вихід АВ в АТУ-процесі менший, відповідає кореляційному рівнянню $Y_{\text{ТУ}} = 2.03 \cdot C^{\text{daf}} - 121.8$ ($R^2=0.962$). Зразки АВ(ТУ) мають більшу питому поверхню (рис. 13А): максимальні $S=1950-2012$ м²/г у АВ з вугілля низького СМ ($C^{\text{daf}} \leq 81\%$). Загальний об'єм пор зразків АВ(ТУ) знижується в ряду метаморфізму вугілля практично лінійно (рис. 13В).

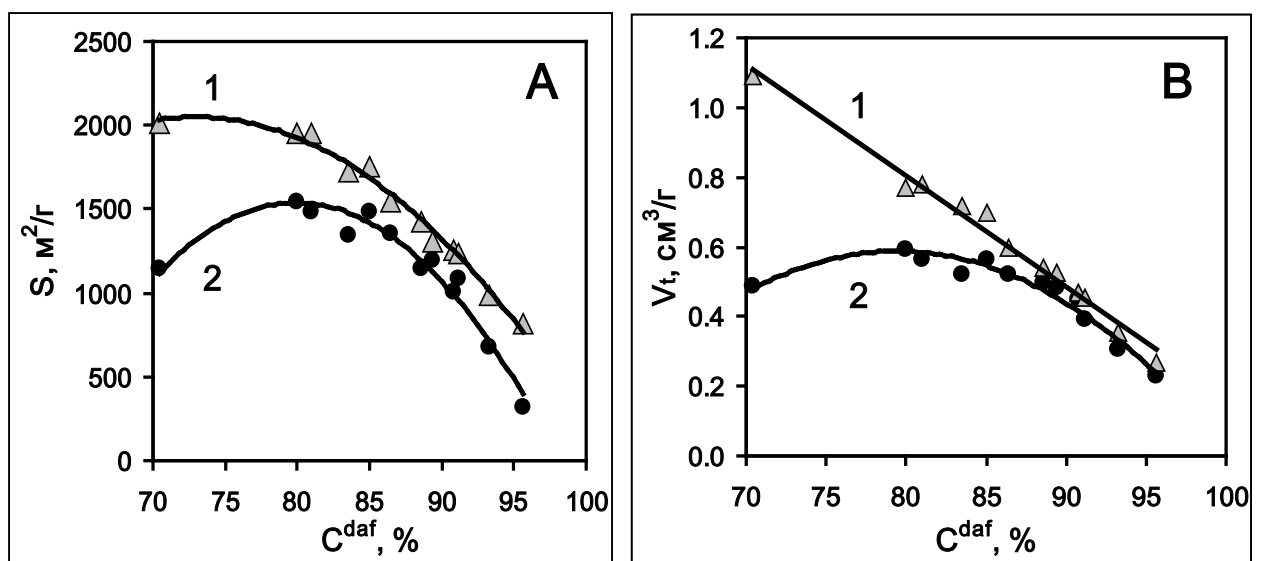


Рис. 13. Питома поверхня (А) та загальний об'єм пор (В) зразків активованого вугілля, що утворюються в АТУ-процесі (1) і ТП-активації (2)

Кількісно оцінити ефективність теплового удару можна за приростом величин $\Delta X = X(TУ) - X(TП)$, де $X - S, V_t, V_{mi}$ або V_{1nm} ; $X(TУ)$ – параметри зразків АВ(ТУ); $X(TП)$ – параметри зразків АВ(ТП).

Приріст загального об'єму пор ΔV_t монотонно зменшується зі збільшенням вмісту карбону (рис. 14А). Приріст ΔS є максимальним ($\Delta S=870 \text{ м}^2/\text{г}$) у АВ(БВ), зменшується зі зростанням $C^{daf} \leq 91\%$. Антрацитове АВ випадає з цієї залежності (рис. 14В), що є наслідком домінування утворення в АТУ-активації антрацитів саме субнанопоп, тоді як при ТП-активації цього не відбувається.

Промотування утворення субнанопоп (пор шириною $\leq 1 \text{ нм}$) є важливим спільним ефектом дії теплового удару і КОН. Такі пори можуть знаходитися як між графеновими шарами в кристалітах АВ, так і безпосередньо в графенових шарах як дефекти пакування. У плані формування субнанопористої системи АВ тепловий удар виявив максимальну ефективність при активації бурого вугілля та антрациту. Найменш сприйнятливим до теплового удару виявилось піснувато-спікливе вугілля ПС₃ ($C^{daf}=90.8\%$).

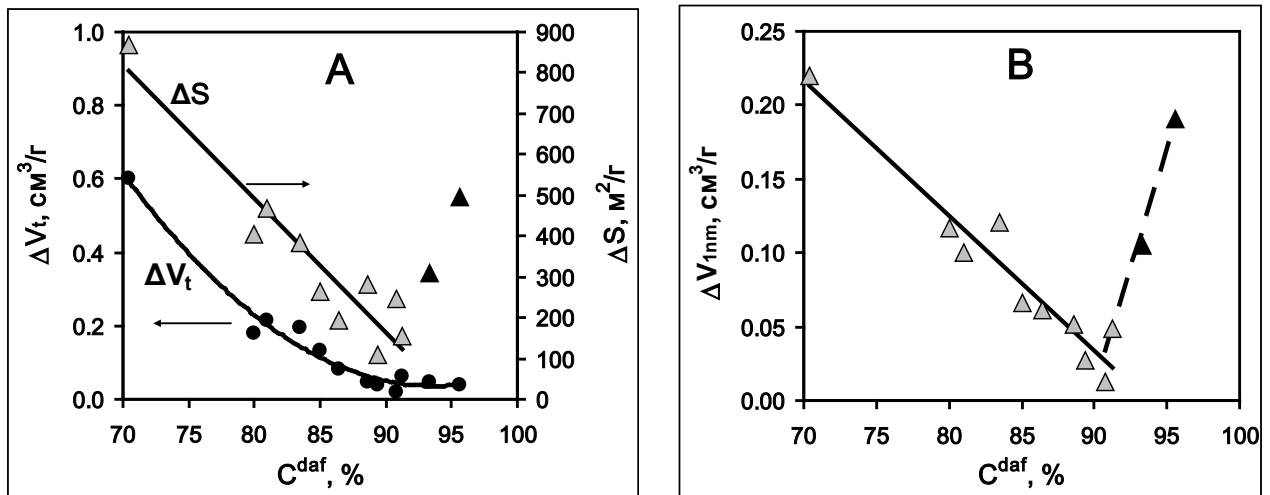


Рис. 14. Залежності приросту питомої поверхні ΔS , об'ємів пор ΔV_t і субнанопоп ΔV_{1nm} від C^{daf} вугілля (чорні трикутники – антрацитове АВ)

Найбільш активними по відношенню до луку є оксигенні функціональні групи вугілля, які забезпечують загальний вміст оксигену O^{daf} . З його зростанням приріст загального об'єму пор ΔV_t збільшується (рис. 15А). Значення ΔV_t для АВ з антрацитів близькі до мінімальних і укладаються в загальну залежність. Параметр ΔS для АВ з бурого і кам'яного вугілля (крім антрацитів) виявляє тенденцію збільшуватися (рис. 15А) зі зростанням O^{daf} : $\Delta S = 41.39 \cdot O^{daf} + 35.56$ ($R^2 = 0.849$). Антрацитове АВ не вкладається в цю закономірність і це пов'язано з аномально великими значеннями ΔV_{1nm} (рис. 15В), що викликано домінуючим утворенням субнанопоп в АТУ-процесі.

Таким чином, при лужній активації оксиген вугілля відповідає за додаткове утворення субнанопоп при тепловому ударі. Саме тому максимальна ефективність теплового удару встановлена при активації бурого вугілля. При активації антрацитів (особливо зразка А₅) спостерігається інша картина.

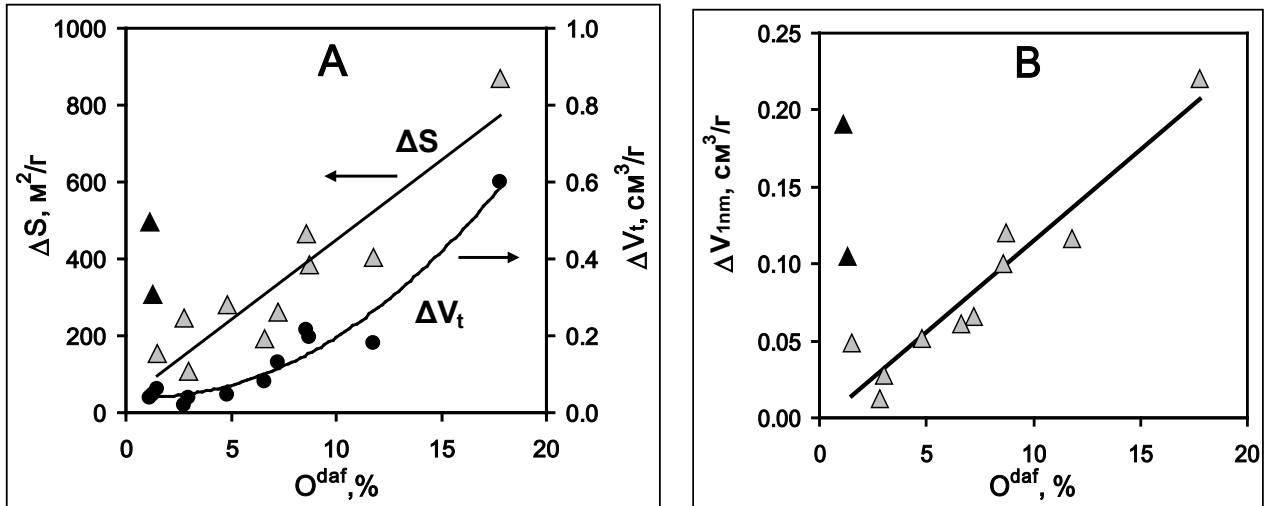


Рис. 15. Параметри ΔS , ΔV_t та ΔV_{1nm} як функції вмісту кисню вихідного вугілля (чорні трикутники – антрацитове АВ)

Для АВ(А₅) приріст питомої поверхні є значним ($\Delta S=496$ м²/г). Він менший, ніж у буровугільного АВ ($\Delta S=870$ м²/г), але більший, ніж у всього іншого АВ. Цей «антрацитовий ефект» обумовлено додатковим розвитком субнанопористої структури. Можна припустити, що при лужній активації антрацитів тепловий удар включає принаймні ще один механізм формування субнанопор, який не пов'язаний з оксигенними групами вугілля. Він поки не ідентифікований і вимагає додаткового дослідження хімічних перетворень антрацитів в умовах лужної активації з тепловим ударом.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено наукову задачу по встановленню основних закономірностей реорганізації молекулярної, надмолекулярної і пористої структури при перетворенні викопного вугілля різного ступеня метаморфізму на активоване вугілля (АВ) в новому процесі – лужній активації з тепловим ударом.

1. На прикладі термолізу бурого вугілля з КОН вперше ідентифіковано три основних процеси, які формують структуру АВ при підвищенні температури теплового удару: структурна фрагментація – «розколювання» вугільного каркасу з утворенням гуматів калію ($\leq 400^\circ\text{C}$); формування вторинного просторового каркасу з гуматів ($400-650^\circ\text{C}$); розвиток мікропористості з домінуванням субнанопор ($650-850^\circ\text{C}$).

2. Показано, що молекулярна структура АВ формується внаслідок двох груп реакцій. Перша включає відщеплення $-\text{CH}_2-$ і CH_3 -груп, гетероліз С-С і С-О-С зв'язків з утворенням гуматів, дегідрування і деалкілування з утворенням ОН-груп, що ведуть до змін типу заміщення і зниження загального числа замісників в поліаренах. Друга група – реакції конденсації, які збільшують розміри поліаренів і утворюють між ними одинарні $\text{C}_{ar}-\text{C}_{ar}$ зв'язки.

3. Виявлено, що надмолекулярна структура АВ формується при 400-850°C і є тривимірною каркасом, що складається з одиничних поліаренів, які просторово розорієнтовані і пов'язані $C_{ar}-O-C_{ar}$ та одинарними $C_{ar}-C_{ar}$ містковими зв'язками. В аморфному каркасі АВ розосереджені графітоподібні кристаліти; їх міжшарова відстань, висота і вміст знижуються, а середній діаметр збільшується зі зростанням температури теплового удару.

4. На прикладі лужного термолізу бурого вугілля вперше встановлено, що спільна дія теплового удару і КОН збільшує пористість АВ тільки в інтервалі 400-850°C і переважно за рахунок мікропор, частка яких зростає з температурою до 0.93.

5. Показано, що в уніфікованих умовах лужної активації з тепловим ударом викопне вугілля ($C^{daf} = 70.4-95.6\%$) утворює мікропористі матеріали. Зі збільшенням вмісту карбону частка мікропор лінійно зростає від 0.64 до 0.92, а питома поверхня знижується. Домінуючою частиною мікропористості є субнанопори, вклад яких збільшується від 78% до 91%.

6. Порівнянням характеристик буровугільного АВ, яке утворено при термопрограмованому нагріванні і тепловому ударі, показано, що основний вплив теплового удару на пористу структуру проявляється в інтервалі 650-850°C і посилюється зі зростанням температури.

7. При активації вугілля різного ступеня метаморфізму введення теплового удару (800°C) призводить до отримання АВ з меншими виходами (в 1.07-1.30 рази), але збільшеними питомою поверхнею (≤ 2.5 рази), загальним об'ємом пор (≤ 2.2 рази) і об'ємом субнанопор (в 1.04-6.3 рази). За додаткове утворення пор відповідає кисень вугілля і зі збільшенням його вмісту ефективність теплового удару зростає.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Реорганизация структуры каменных углей при импрегнировании гидроксидом калия / В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, И.Б. Фролова, М.И. Чернышова, В.А. Саберова // Вуглехімічний журнал. 2017. № 1-2. С. 10-17.

Здобувачем досліджено сорбцію іонів калію вугіллям марок Д і Г₁ при імпрегнуванні гідроксидом калію та отримано зразки імпрегнованого вугілля різного ступеня метаморфізму.

2. Термоліз каменных углей в присутствии гидроксида калия / В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, И.Б. Фролова, В.А. Саберова // Вуглехімічний журнал. 2018. № 4. С. 15-24.

Здобувачем отримано дериватограми вугілля, імпрегнованого гідроксидом калію, і виконано їх розрахунки.

3. Кучеренко В.О., Тамаркіна Ю.В., Саберова В.О. Формування поруватості буровугільних матеріалів при лужній активації з тепловим ударом // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2019. Т. 10. № 1. С. 3-12.

Здобувачем синтезовано буровугільні нанопористі матеріали в умовах лужної активації з тепловим ударом, визначено об'єми пор та розподіл пор за розмірами і встановлено залежності характеристик пористості від температури теплового удару.

4. 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 хімічної технології. 2019. № 1 С. 100-106.

Здобувачем розраховано питомі поверхні різних типів пор і визначено розподіл поверхні за розмірами пор та їх температурні залежності.

5. Sabierova V.A., Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A. Changing the structure of brown coal by alkaline activation with thermal shock // Solid Fuel Chemistry. 2019. Vol. 53. No. 3. P. 135–144.

Здобувачем встановлено температурні залежності параметрів надмолекулярної структури при перетворенні бурого вугілля в нанопористий матеріал при активації з тепловим ударом.

6. Изменение надмолекулярной структуры ископаемых углей при активации гидроксидом калия / Ю.В. Тамаркина, В.А. Сабєрова; Р.Д. Мысык, В.А. Кучеренко // Вуглехімічний журнал. 2019. № 4. С. 4-11.

Здобувачем встановлено зміни параметрів надмолекулярної структури при перетворенні вугілля різного ступеня метаморфізму в нанопористі матеріали при термопрограмованій активації.

7. Тамаркіна Ю.В., Сабєрова В.О., Кучеренко В.О. Утворення гуматів калію при лужній активації бурого вугілля // Питання хімії та хімічної технології. 2019. № 6. С. 221-227.

Здобувачем вивчено кінетику утворення гуматів калію при термолізі бурого вугілля, імпрегнованого гідроксидом калію при співвідношенні KOH/вугілля 18 ммоль/г.

8. Влияние степени метаморфизма на пористую структуру углей, активированных гидроксидом калия / Ю.В. Тамаркина, В.А. Сабєрова; Р.Д. Мысык, В.А. Кучеренко // Вуглехімічний журнал. 2020. № 2. С. 4-11.

Здобувачем встановлено зміни параметрів пористої структури при перетворенні вугілля різного ступеня метаморфізму в нанопористі матеріали при термопрограмованій лужній активації.

9. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Sabierova V.A. Formation of the porous structure of fossil coals upon alkaline activation with thermal shock // Solid Fuel Chemistry. 2020. Vol. 54. No. 2. P. 79–86.

Здобувачем визначено залежності характеристик пористості активованого вугілля, отриманого лужною активацією з тепловим ударом, від ступеня метаморфізму вихідного вугілля.

10. Сабєрова В.О., Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О. Ефективність теплового удару при лужній активації бурого вугілля // Питання хімії та хімічної технології. 2020. № 3. С. 162-169.

Здобувачем зіставлено характеристики пористості активованого бурого вугілля, отриманого термопрограмованою лужною активацією і активацією з тепловим ударом.

11. Sabierova V.A., Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A. Efficiency of thermal shock in the thermal alkaline conversion of fossil coals into nanoporous materials // *Solid Fuel Chemistry*. 2021. Vol. 55. No. 2. P. 110–116.

Здобувачем зіставлено характеристики нанопористих матеріалів, отриманих з вугілля різного ступеня метаморфізму в умовах термопрограмованої лужної активації і активації з тепловим ударом.

12. Sabierova V. O., Tamarkina Ju. V. Nanoporosity formation of brown coal adsorbents during heat-shock alkali activation / I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» ХПС-2018, м. Вінниця, 27–29 березня 2018 р. Вінниця, 2018. С. 333.

13. Сабєрова В.О., Тамаркіна Ю.В. Пориста структура вуглецевих матеріалів, отриманих лужною активацією викопного вугілля // II Міжнародна (XII Українська) конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» ХПС-2019, м. Вінниця, 19–21 березня 2019 р. Вінниця, 2019. С. 207.

14. Sabierova V.O., Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.O. Coal transformation into nanoporous carbon under heat-shock alkali activation // *Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, physics and technology of surface» and Workshop «Metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications»*, Kyiv, March 15–17, 2019. Kyiv, 2019. P. 155.

15. Sabierova V. O. Supramolecular structure of activated carbons prepared by heat-shock alkali activation of coals // *Current chemical problems (CCP-2020): book of abstracts of the III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists*, Vinnytsia, March 25–27, 2020. Vinnytsia, 2020. P. 122.

16. Сабєрова В.О., Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О. Надмолекулярна структура буровугільних нанопористих матеріалів, отриманих лужною активацією // *Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*, м. Житомир, 29 квітня 2020 р. Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І.Франка, 2020. С. 101–103.

17. Сабєрова В.О. Ефективність теплового удару при лужній конверсії вугілля в нанопористі матеріали // IV Міжнародна (XIV Українська) конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» ХПС-2021, м. Вінниця, 23–25 березня 2021 р. Вінниця, 2021. С. 66.

18. Сабєрова В.О., Тамаркіна Ю.В., Кучеренко В.О. Тепловий удар як чинник утворення нанопор при формуванні активованого вуглецю з викопного вугілля // *Збірник наукових праць: XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021»*, м. Львів, 31 травня – 2 червня 2021 р. Львів: Видавництво від А до Я, 2021. С. 38.

АНОТАЦІЯ

Сабєрова В.О. Перетворення викопного вугілля в нанопористі матеріали при лужній активації з тепловим ударом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.13 – Нафтохімія та вуглехімія. – Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ, 2021.

Методами РФА, ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії і низькотемпературної адсорбції азоту встановлено основні закономірності реорганізації структури викопного вугілля при його перетворенні на активоване вугілля (АВ) в процесі лужної (КОН) активації з тепловим ударом. Вперше кількісно оцінено вплив температури теплового удару і ступеня метаморфізму (СМ) викопного вугілля на структуру АВ.

Ідентифіковано три основних процеси, які формують структуру АВ при підвищенні температури: 1) ($\leq 400^\circ\text{C}$) структурна фрагментація вугільного каркасу до гуматів калію за рахунок гетеролізу С-С і С-О-С зв'язків, дегідрування, деалкілування та утворення ОН-груп, які змінюють тип і число замісників в поліаренах; 2) ($400-650^\circ\text{C}$) утворення вторинного вуглецевого каркасу з гуматів внаслідок реакцій конденсації, які збільшують розміри поліаренів і утворюють поліариленові структури, пов'язані $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}_{\text{ar}}$ та одинарними $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ містковими зв'язками; 3) ($650-850^\circ\text{C}$) формування мікропористості. Супрамолекулярна структура АВ формується при $400-850^\circ\text{C}$ і є тривимірно зшитим аморфним каркасом, що складається з одиничних поліаренів, які просторово розорієнтовані і пов'язані $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}_{\text{ar}}$ і одинарними $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ містковими зв'язками. У каркасі АВ статистично рівномірно розосереджені графітоподібні кристаліти, вміст яких знижується, а діаметр збільшується зі зростанням температури. Встановлено, що спільна дія теплового удару і КОН збільшує пористість АВ тільки в інтервалі $400-850^\circ\text{C}$ і переважно за рахунок мікропор. Зі збільшенням СМ вугілля частка мікропор АВ лінійно зростає від 0.64 до 0.92, а питома поверхня знижується. Домінуючою частиною мікропористості є субнанопори, вклад яких збільшується зі зростанням СМ від 78% до 91%. Введення теплового удару замість програмованого нагрівання при лужній активації (800°C) вугілля різного СМ призводить до отримання АВ з меншими виходами (в 1.07-1.30 рази), але збільшеними питомою поверхнею (≤ 2.5 рази), загальним об'ємом пор (≤ 2.2 рази) і об'ємом субнанопор (в 1.04-6.3 рази). Встановлено, що за додаткове утворення пор відповідає оксиген вугілля і зі збільшенням його вмісту ефективність теплового удару зростає. При активації антрацитів виявлено додатковий механізм формування субнанопор, не пов'язаний з оксигеном вугілля.

Ключові слова: викопне вугілля, лужна активація, тепловий удар, активоване вугілля, надмолекулярна структура, пористість.

ANNOTATION

Sabierova V.O. Transformation of coals into nanoporous materials under heat-shock alkali activation. – Qualification scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of a Candidate of Chemical Sciences (Doctor of Philosophy) in specialty 02.00.13 – «Petrochemistry and coal chemistry». – L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The main regularities of reorganization of coal structure during its conversion into activated carbons (ACs) during heat-shock alkaline (KOH) activation (HSA-process) were established by X-ray diffraction method, IR spectroscopy, thermogravimetry and low-temperature nitrogen adsorption. For the first time, the influences of heat shock temperature and the coal rank on the ACs structures were quantified.

The AC structure was identified to be formed by three main processes with increasing temperature: 1) ($\leq 400^\circ\text{C}$) structural fragmentation of coal framework into potassium humates due to heterolysis of C-C and C-O-C bonds, dehydrogenation, dealkylation, and formation of OH-groups that lead to changes in types and number of substituents in polyarenes; 2) ($400\text{-}650^\circ\text{C}$) formation of a secondary carbon framework from humates due to condensation reactions resulting in an increase in the polyarenes sizes and the cross-linking polyarenes into polyarylenes structures due to the formation of single $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ bonds; 3) ($650\text{-}850^\circ\text{C}$) formation of microporosity.

The AC supramolecular structure is formed at $400\text{-}850^\circ\text{C}$ towards a three-dimensionally crosslinked framework consisting of single polyarenes being spatially disoriented and connected by $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}_{\text{ar}}$ and single $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ bridges. Graphite-like crystallites are statistically uniformly distributed in the amorphous AC framework. Their content decreases and the diameter grows with increasing temperature.

The joint action of heat shock and KOH was established to increase the porosity of ACs only in the range of $400\text{-}850^\circ\text{C}$ and mainly due to micropores. With an increase in coal rank, the micropores portion of AC increases linearly from 0.64 to 0.92, The dominant part of the microporosity is subnanopores; their contribution increases from 78% to 91%. Inserting a heat shock stage instead of programmed heating into alkali activation (800°C) of different rank coals leads to forming ACs with smaller yields (1.07-1.30 times), but increased specific surface area (≤ 2.5 times), total pore volume (≤ 2.2 times) and the volume of subnanopores (1.04-6.3 times). The oxygen of coal is established to be responsible for the additional formation of pores and the efficiency of heat shock increases with the increase of oxygen content. Activation of anthracites revealed an additional mechanism of subnanopore formation not related to oxygen of coal.

Key words: fossil coal, alkaline activation, heat shock, activated carbon, supramolecular structure, porosity.