

## ОБРАЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ БУРОГО УГЛЯ С ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Исследовано образование гуминовых кислот (ГК) при термоллизе Александрийского бурого угля, импрегнированного гидроксидом калия. Получены зависимости выходов ГК от времени при варьировании температуры (100–400°C) и массового соотношения КОН/уголь в интервале  $R_{\text{KOH}} \leq 10$  моль/кг. На основании сопоставления данных кинетики, термо-гравиметрии и ЭПР-спектроскопии установлено, что ГК формируются вследствие щелочного гетеролиза ковалентных связей угольного каркаса и промотируемого щелочью термоиницируемого гомолиза с образованием угольных радикалов.

Изотермическое нагревание (700–900°C) бурого угля (БУ), импрегнированного гидроксидом щелочного металла (МОН), приводит к трансформации органического вещества угля в трехмерный макромолекулярный каркас, пронизанный системой пор преимущественно наноразмеров: диаметром до 0,4 нм (субмикропоры), 0,4–2,0 нм (микропоры), 2,0–50 нм (мезопоры) [1,2]. Мезопоры и макропоры (>50 нм) выполняют функцию каналов транспортировки адсорбатов к поверхности материала. Получаемые таким методом материалы являются нанопористыми активированными углями (АУ) [3].

Присутствие щелочи в буром угле при более низких температурах термоллиза (100–400°C) вызывает обратный эффект – деструкцию исходного угля с образованием органических веществ с меньшей молекулярной массой [4–6]. Они определены как гуминовые кислоты (ГК) и образуются вследствие термоиницируемого щелочного гетеролиза ковалентных связей буроугольного каркаса [5,7,8]. Таким образом, доминирование реакций конденсации (ведущих к АУ) либо щелочной деструкции (ведущей к ГК) определяется температурой процесса.

Для термоллиза ископаемых углей со щелочами известен еще один эффект. При небольших соотношениях щелочь/уголь ( $R_{\text{МОН}}$ , моль/кг) нагревание (700–900°C) вызывает образование непористых углеродных карбонизатов с более высоким (по сравнению с исходным углем) выходом, что используют для повышения выхода кокса [9]. При больших значениях  $R_{\text{МОН}} \geq 10$  моль/кг и  $t=700-900^\circ\text{C}$  образуются высокопористые материалы, а при  $t=100-400^\circ\text{C}$  доминирует щелочная деструкция органического вещества угля до ГК [10]. Присутствие МОН в угле не препятствует кон-

денсации с образованием трехмерной решетчатой системы АУ, но влияет на характеристики пористой системы [11].

На основании сопоставления вышеизложенных данных возникает предположение, что при конверсии импрегнированного щелочью бурого угля в высокопористые материалы (начальная стадия которой происходит в режиме подъема температуры со скоростью 2–5 град/мин) буроугольная решетка вначале расщепляется до солей ГК, а уже потом (при более высоких температурах) из них формируется новый пористый каркас АУ.

С целью выяснения механизма формирования пористого каркаса АУ, который всегда образуется при нагревании Александрийского бурого угля с МОН [11, 12], представлялось целесообразным изучить образование ГК при невысоких (до 400°C) температурах термоллиза. Факт образования ГК при термоллизе этого угля качественно установлен в работе [13].

Цель настоящей работы – установить количественные закономерности образования ГК при среднетемпературном (до 400°C) термоллизе Александрийского бурого угля, импрегнированного гидроксидом калия.

### Экспериментальная часть

Исследования выполнены на образце БУ (разрез Константиновский, Александрия) со следующими характеристиками:  $W^a$  12,4%;  $A^d$  11,7%;  $V^{daf}$  57,6%; элементный состав (% daf): С 70,4%; Н 6,0%; S 3,8%; N 2,0%;  $O_{dif}$  17,8%; дисперсность частиц 0,16–0,25 мм.

Процедура импрегнирования угля такова. Навеску БУ (20 г) приводили в контакт с 50% раствором КОН, выдерживали 24 ч при комнатной температуре и сушили. Объем щелочного раствора выбирали таким, чтобы обеспечить заданное соот-

ношение  $\text{KOH/БУ} - R_{\text{KOH}}$  (моль/кг). Импрегнированный щелочью образец условно обозначали как соединение “БУ-KOH”.

Термолиз выполняли следующим образом. Размещенную в кварцевой лодочке навеску образца ( $1\text{ г} \pm 0,5\text{ мг}$ ) помещали в кварцевый трубчатый (диаметром 16 мм) реактор, гибко соединенный с системой подачи сухого аргона. Через 10 мин продувки ( $\sim 2\text{ дм}^3/\text{ч}$ ) реактор горизонтально вводили в нагретую до заданной температуры ( $t \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) зону термостата (аппаратура описана в работе [14]). По истечении заданного времени термолиза  $t$  реактор извлекали из термостата, охлаждали в токе аргона и определяли выход твердого продукта термоллиза угля или соединения “БУ-KOH”. Потерю массы относили за счет органического вещества угля.

Выход ГК определяли фотоколориметрическим методом. Образец (0,1 г) приводили в контакт с  $100\text{ см}^3$  0,1 М водного раствора гидроксида калия на период 24 ч (первые 6 ч смесь непрерывно встряхивали на приборе Еран 357). Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр, отбирали аликвоту ( $1\text{ см}^3$ ), доводили объем дистиллированной водой до  $10\text{ см}^3$  и измеряли оптическую плотность с помощью фотоэлектронного колориметра КФК-2 (кварцевая кювета с длиной оптического пути 10 мм, зеленый светофильтр, длина волны 540 нм, раствор сравнения — 0,1 М KOH). Концентрацию гуматов щелочного металла в разбавленной аликвоте определяли по градуировочному графику. График построен по данным измерений оптической плотности растворов ГК, выделенных из исходного БУ. Концентрации ГК в растворах определены весовым методом по ГОСТ 9514-94 (ИСО 5073-85).

Дифференциальный термический анализ образцов выполнен с помощью дериватографа Q-1500D. Условия получения дериватограмм унифицированы: масса навески —  $300 \pm 3$  мг, скорость подъема температуры — 10 град/мин, диапазон температур —  $20 - 1000^\circ\text{C}$ , тигель керамический высотой 15 мм и диаметром 5 мм.

Спектры ЭПР регистрировали радиоспектрометром РЭ-1306 при комнатной температуре в контакте образцов с воздухом. Концентрацию неспаренных электронов  $[e^-]$  (ошибка  $\pm 10$  отн.%) рассчитывали по методу [15]. Эталон концентрации  $[e^-]$  — ионы  $\text{Mn}^{2+}$  в решетке оксида маг-

ния.

### Результаты и обсуждение

Выходы твердых продуктов термоллиза (ТПТ) из исходного угля и соединений “БУ-KOH” различаются достаточно сильно (таблица). В присутствии KOH они, как правило, выше, что свидетельствует о промотировании щелочью конденсационных процессов. Исключение составляет соединение “БУ-KOH” при  $R_{\text{KOH}}=10$  моль/кг, из которого выход ТПТ до  $400^\circ\text{C}$  примерно такой же, как из исходного БУ, а в интервале  $500 - 900^\circ\text{C}$  — существенно ниже. В целом, в области температур  $t \leq 400^\circ\text{C}$  взаимодействие KOH с органическим веществом БУ не приводит к дополнительному образованию газообразных и летучих веществ.

На кривых дифференциальной термогравиметрии (ДТГ-кривых) прослеживаются три температурные области выделения летучих продуктов (рис. 1): область I дегидратации ( $\leq 250^\circ\text{C}$ ), область II основного термического разложения (ОТР) в интервале  $250 - 500^\circ\text{C}$  и область III взаимодействия KOH с ТПТ ( $> 500^\circ\text{C}$ ) с максимумом скорости около  $670^\circ\text{C}$ . В области I температура максимума скорости дегидратации линейно возрастает с увеличением соотношения  $R_{\text{KOH}}$  (рис. 2, линия 1), что передается уравнением  $t_1 = 0,85R_{\text{KOH}} + 140$  ( $R^2 = 0,97$ ). Это обусловлено большей прочностью удерживания воды соединениями “БУ-KOH”.

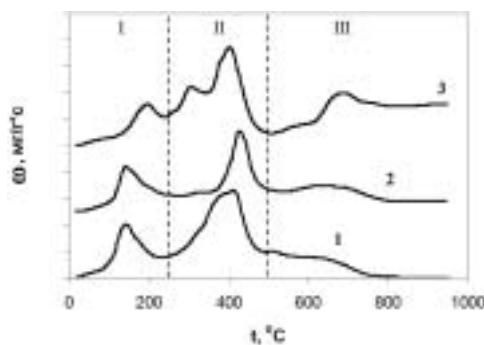


Рис. 1. ДТГ-кривые термоллиза БУ (1) и соединений “БУ-KOH” при  $R_{\text{KOH}}=3,57$  моль/кг (2) и 10 моль/кг (3). Масштаб по оси Y — 0,1 мг/г·с

Температура начала термического разложения с ростом  $R_{\text{KOH}}$  сдвигается в высокотемпературную область, примерно с  $250 \pm 10^\circ\text{C}$  до  $360 \pm 10^\circ\text{C}$ ,

### Выход твердых продуктов термоллиза бурого угля и соединений “БУ-KOH” в условиях неизотермического нагревания (10 град/мин)

Вещество	$R_{\text{KOH}}$ , моль/кг	Выход (%) ТПТ при нагревании до температуры						
		$300^\circ\text{C}$	$400^\circ\text{C}$	$500^\circ\text{C}$	$600^\circ\text{C}$	$700^\circ\text{C}$	$800^\circ\text{C}$	$900^\circ\text{C}$
БУ	0	86,9	71,5	55,4	49,7	46,0	45,0	45,0
	3,57	89,7	85,1	71,5	66,2	59,9	56,0	54,3
БУ-KOH	7,14	93,6	89,9	75,5	72,5	65,8	58,1	51,9
	10,0	87,9	70,7	53,9	50,2	40,8	29,3	15,7

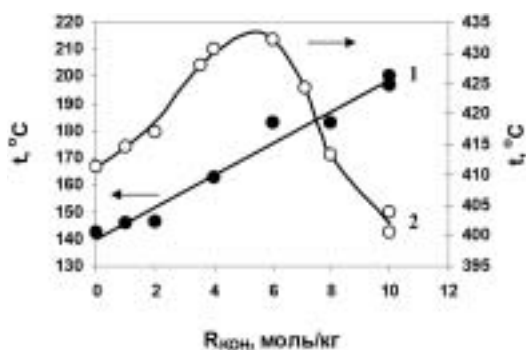


Рис. 2. Температуры максимумов скоростей дегидратации (1) и выделения летучих веществ (2) в области основного термического разложения как функции соотношения КОН/уголь

а затем при  $R_{\text{KOH}} \rightarrow 10$  моль/кг, обратно к  $250^\circ\text{C}$ . Это согласуется с тем, что в случае малых значений  $R_{\text{KOH}}$  при высокотемпературном ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ) термоллизе в соединениях “БУ-КОН” доминируют конденсационные процессы, а когда в объеме угля появляются молекулы КОН, то доминируют деструктивные процессы [4,5]. При  $R_{\text{KOH}} \rightarrow 10$  моль/кг в области ОТР регистрируются два максимума скорости — около  $300$  и  $400^\circ\text{C}$  (рис. 1, линия 3). Температура максимума в области ОТР изменяется с  $R_{\text{KOH}}$  экстремально (рис. 2, линия 2): возрастает с  $411^\circ\text{C}$  до  $432^\circ\text{C}$  (при  $R_{\text{KOH}}=6$  моль/кг), а затем снижается до  $400^\circ\text{C}$ . Примерно с температуры максимальной скорости разложения в области ОТР ( $400\text{--}430^\circ\text{C}$ ) начинается заметное развитие поверхности ТПТ [13], причем ГК в них отсутствуют.

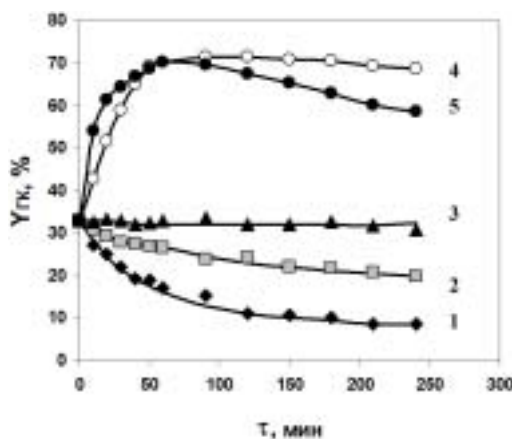


Рис. 3. Кинетика изменения выхода ГК при термоллизе ( $220^\circ\text{C}$ ) бурого угля (1) и соединений “БУ-КОН” при  $R_{\text{KOH}}=2$  моль/кг (2), 4 моль/кг (3), 8 моль/кг (4) и 10 моль/кг (5)

Гуминовые кислоты обнаружены только в ТПТ, полученных при температурах до  $400^\circ\text{C}$ . Выход ГК ( $Y_{\text{ГК}}$ , %) зависит от времени и температуры термоллиза, а для соединений “БУ-КОН” — еще и от соотношения  $R_{\text{KOH}}$ . Термоллиз

исходного БУ всегда сопровождается снижением выхода нативных ГК (рис. 3, линия 1), поскольку буроугольные ГК — термолabile соединения [16]. В тех же условиях гуматы калия, присутствующие при  $R_{\text{KOH}} \leq 4$  моль/кг, разрушаются в меньшей степени (рис. 3, линия 2). Для соединений “БУ-КОН” ( $R_{\text{KOH}}=4$  моль/кг) разрушение ГК компенсируется их образованием за счет щелочной деструкции, и выход меняется мало: с  $33\%$  до  $31\%$  за 4 ч изотермического нагревания при  $220^\circ\text{C}$  (рис. 3, линия 3). При термоллизе соединений “БУ-КОН” с достаточно большим содержанием щелочи ( $R_{\text{KOH}}=8\text{--}10$  моль/кг) скорость образования ГК существенно выше скорости их термодеструкции, и на кинетических кривых наблюдается быстрое увеличение выхода ГК до максимальных значений (рис. 3, линии 4 и 5).

Влияние температуры на выход ГК изучено для соединений “БУ-КОН” с  $R_{\text{KOH}}=10$  моль/кг и показано на рис. 4 и 5. С ростом температуры начальная скорость накопления ГК ( $\omega_{\text{ГК}}$ ) возрастает, что видно из следующих данных:

$t, ^\circ\text{C}$	110	170	220	250	300	330	400
$\omega_{\text{ГК}}, \text{мг/г}\cdot\text{с}$	0,022	0,190	0,450	1,000	2,700	5,100	8,800

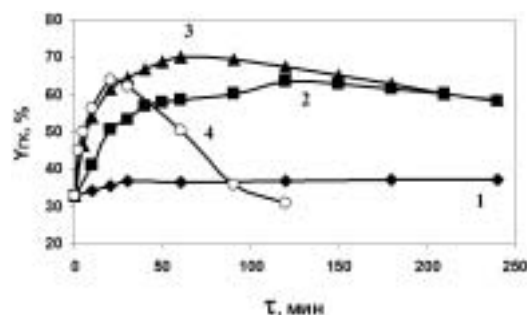


Рис. 4. Кинетика изменения выхода ГК из соединения “БУ-КОН” ( $R_{\text{KOH}}=10$  моль/кг) при температурах термоллиза  $110^\circ\text{C}$  (1),  $170^\circ\text{C}$  (2),  $220^\circ\text{C}$  (3) и  $250^\circ\text{C}$  (4)

При  $400^\circ\text{C}$  значения  $\omega_{\text{ГК}}$  в 400 раз выше, чем при  $110^\circ\text{C}$ , что обеспечивает практически количественную конверсию органического вещества угля в ГК за первые 4–6 мин термоллиза, но затем происходит их быстрое разрушение, и выход падает до  $Y_{\text{ГК}}=2\%$  при  $\tau=30$  мин и далее — до  $Y_{\text{ГК}} \leq 0,5\%$  при  $\tau=1$  ч.

Следует отметить, что кинетическая кривая для  $400^\circ\text{C}$  (рис. 5) почти идентична кривой, полученной для термоллиза БУ Канско-Ачинского месторождения в присутствии КОН [10] и для БУ с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [4]. Можно предполагать, что щелочная деструкция органического угольного каркаса до гуминовых кислот — общее явление при термоллизе углей, импрегнированных щелочами.

Зависимость начальной скорости накопления ГК ( $\omega_{\text{ГК}}$ ) от температуры подчиняется уравнению Аррениуса ( $\ln \omega_{\text{ГК}} = -5422/T + 10$ ,  $R^2=0,989$ ).

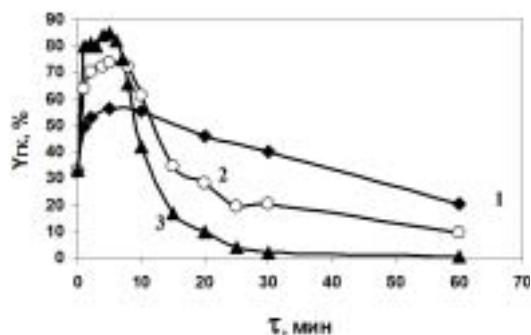


Рис. 5. Кинетика изменения выхода ГК из соединения “БУ-КОН” ( $R_{\text{КОН}}=10$  моль/кг) при температурах термоллиза 300°C (1), 330°C (2) и 400°C (3)

Экстраполируя зависимость на термоллиз при 500°C, можно оценить, что в этом случае величина  $\omega_{\text{ГК}} \approx 30$  г/кг·с, то есть полная конверсия БУ в ГК, завершится в первые 20 с термоллиза, что трудно зарегистрировать в принятых экспериментальных условиях.

Помимо щелочного гетеролиза ковалентных связей угольного каркаса при термоллизе также наблюдается гомолитическое расщепление, о чем свидетельствуют измерения методом ЭПР (рис. 6). С ростом температуры концентрация  $[e^-]$  в продуктах термоллиза БУ возрастает, причем при 250°C заметен локальный максимум величины  $[e^-]$ . Для соединения “БУ-КОН” ( $R_{\text{КОН}}=1$  моль/кг) температурная зависимость концентрации  $[e^-]$  совпадает с таковой для исходного БУ. Видно, что ионы  $K^+$ , распределенные в угольной матрице, мало влияют на образование радикалов. Для соединений “БУ-КОН” с большим содержанием щелочи ( $R_{\text{КОН}}=10$  моль/кг) ситуация существенно иная (рис. 6, линия 3). Во-первых, уже при импрегнировании величина  $[e^-]$  возрастает в 4 раза (с  $2 \cdot 10^{18}$  до  $8 \cdot 10^{18}$  г<sup>-1</sup>), что наблюдается для веществ (низкометаморфизованные угли [17], ГК, эмодин, алканин [18]), содержащих структурные фрагменты хинонов, сопряженных с фенолами. При щелочной обработке эти фрагменты переходят в семихинонные анион-радикалы, что является причиной возрастания  $[e^-]$ , например, в 22500 раз для ализарина [18]. Во-вторых, с повышением температуры величина  $[e^-]$  возрастает до максимальной при 250°C, затем убывает к 350°C и далее резко возрастает к 400°C (рис. 6, линия 2). Монотонный рост величины  $[e^-]$  до 250°C совпадает с областью дегидратации на ДТГ-кривых (рис. 1). Снижение  $[e^-]$  в интервале с 250°C до 350°C, когда доминирует рекомбинация радикалов, обусловлено процессами, отвечающими за пик при 300°C в области ОТР. Последующий рост  $[e^-]$  симбатен росту скорости выделения летучих продуктов при  $t \rightarrow 400^\circ\text{C}$  (рис. 1, линия 3).

Поскольку непосредственное участие щелочи в радикальных реакциях представить трудно, можно предположить, что влияние щелочи обусловлено

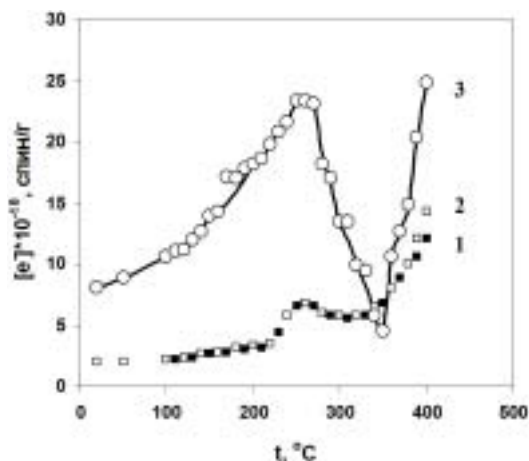


Рис. 6. Температурные зависимости концентрации неспаренных электронов при термоллизе БУ (■) и соединений “БУ-КОН” при  $R_{\text{КОН}}=1$  моль/кг (□) и 10 моль/кг (○)

стерическими препятствиями, которые создают молекулы КОН и ионы  $K^+$  непосредственному контакту малоподвижных угольных радикалов, что затрудняет их рекомбинацию и повышает концентрацию  $[e^-]$  (рис. 6, линия 3).

Анализ данных показывает, что при термоллизе соединений “БУ-КОН” щелочь выполняет две основные функции. Первая — расщепление органического угольного каркаса на структурные фрагменты, подобные калиевым солям гуминовых кислот. Можно предполагать, что и при температурах 500–900°C щелочная деструкция бурогоугольного каркаса до ГК является начальной стадией термоллиза, но ее скорость очень велика, и процесс быстро переходит в стадию конденсационных реакций, ведущих к АУ. Вторая функция состоит в том, что щелочь является стерическим препятствием, предотвращающим образование дополнительных ковалентных связей вторичного каркаса.

Формирующийся до 400°C новый макромолекулярный каркас обладает низкой пористостью и плохо развитой удельной поверхностью (до 7 м<sup>2</sup>/г) [13]. Но он является тем материалом, который при последующем взаимодействии с КОН (500–900°C) образует нанопористый адсорбент.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Durie R.A., Schafer H.N.S. The production of active carbon from brown coal in high yields // *Fuel*. — 1979. — Vol.58. — P.472-476.
2. Physical properties of activated carbons derived from alkali treated Victorian brown coal / Guy P.J., Verheyen T.V., Heng S., Felber M.D., Perry G.J. // *Coal Science: Proc. 1989 Int. Conf.* — Tokyo: IEA. — 1989. — Vol.1. — P.21-24.
3. Pokonova Yu.V. Production of carbon adsorbents from brown coal // *Carbon*. — 1996. — Vol.34. — № 3. —

Р.411-415.

4. Ганкина Л.В., Сухов В.А., Луковников А.Ф. Особенности термической деструкции модифицированных бурых углей // Химия твердого топлива. — 1980. — № 1. — С.105-112.

5. Кучеренко В.А., Зубова Т.И. Образование и термолит соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов // Журн. общ. химии. — 1995. — Т.65. — Вып.8. — С.1256-1264.

6. Кучеренко В.А., Зубова Т.И., Сапунов В.А. Термодеструкция импрегнированного щелочами бурого угля до гуминовых кислот // Химия твердого топлива. — 1991. — № 1. — С.86-90.

7. Utz B.R., Novak M.A., Fouth D.J. Nucleophilic properties of molten hydroxides in the desulfurization properties / Proc. of Int. Conference on Coal Science, Tokyo, Japan. — 1989. — Vol.1. — P.197-200.

8. Zubova T.I., Kucherenko V.A. Formation and thermolysis of "brown coal — alkali metal hydroxide" intercalation compounds / CARBON'94: Ext. Abstracts Int. Conference. — Granada, Spain. — 1994. — P.626-627.

9. А.с. 1175958 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 10 5/00. Способ получения агломерированного бездымного твердого топлива из буроугольной пыли / В.А. Тамко, В.И. Саранчук, Л.Ф. Бутузова (СССР). — Опубл. 01.05.85, Бюл. №33. — 12 с.

10. Humic acids by heat treatment of alkali-impregnated brown coal at elevated temperatures / Kucherenko V.A., Khabarova T.V., Gooz V.D., Driga V.V., Agibalov Ju.N. // Prospects for Coal Science in the 21<sup>st</sup> Century. — Taiyuan: Shanxi Science & Technology Press. — 1999. — Vol.II. —

Р.969-972.

11. Тамаркина Ю.В. Конверсия Александрийского бурого угля в адсорбенты путем химической активации / Углекимический журн. — 2005. — № 5-6. — С.32-36.

12. Маслова Л.А., Тамаркина Ю.В. Високоэффективні адсорбенти з бурого вугілля / Машиностроение и техно-сфера XXI века: Сб. тр. — Донецк: ДонНТУ, 2007. — Т.3. — С.22-25.

13. Получение активированных углей при термолит бурого угля, импрегнированного гидроксидом натрия или калия / Ю.В. Тамаркина, Л.А. Маслова, Т.В. Хабарова, В.А. Кучеренко // Вопр. химии и хим. технологии. — 2007. — № 5. — С.193-197.

14. Чуприна В.С., Сапунов В.А., Кучеренко В.А. Методические вопросы исследования процесса газофазного окисления углей // Химия твердого топлива. — 1982. — № 3. — С.67-71.

15. Верту Дж., Болтон Жд. Теория и практические приложения метода ЭПР. — М.: Мир, 1975. — 548 с.

16. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. Термохимическая деструкция бурых углей. — К.: Наук. думка, 1993. — 224 с.

17. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. — М.: Недра, 1975. — 159 с.

18. Steelink C. Electron paramagnetic resonance studies of humic acid and related model compounds // Coal Science. — Washington: ACS, 1966. — P.88-90.

19. Термолит импрегнированного щелочами бурого угля / В.А. Кучеренко, В.А. Сапунов, Т.И. Зубова, В.С. Чуприна // Химия твердого топлива. — 1992. — № 4. — С.96-101.

Поступила в редакцию 08.01.2008