

*ternational Journal of ChemTech Research*, 2015, vol. 8, no.7, pp. 111-115.

12. *Materialy i izdeliya ognepurnye. Metody analiza* [Refractory materials and products. Methods of analysis]. State Standard of USSR, no. 2642.0-86. 1986.

13. Zeytaghyan G.M., *The investigation of modified diatomite sorbents*: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Yerevan, 1985.

14. Reznikov V.A., *Khimiya azosoderzhashchikh organicheskikh soedinenii (krasiteli)* [Chemistry of azo-containing organic compounds (dyes)]. Novosibirskii State University Publishers, Novosibirsk, 2006. 130 p. (in Russian).

15. *Poroshok filtrovalnyi diatomitovyy «Masis»* [Diatomite filter powder «Masis»]. Technical Specifications of Republic of Armenia, no. 0380 1865.3820, 2004. (in Russian).

16. Marchenko L.A. Tekhnologicheskie osobennosti polucheniya sorbentov na osnovanii gidroksidov metallov [Technological features of sorbents production based on metal hydroxides]. *Journal of Modern Scientific Technologies*, 2005, vol. 5, pp.43-48. (in Russian).

17. Aripov E.A. *Prirodnye mineralnye sorbenty: ikh aktivirovaniye i modifitsirovaniye* [Natural mineral sorbents: their activation and modification]. FAN Publishers, Tashkent, 1979. 251 p. (in Russian).

18. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberly S.E., *Introduction to Infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press, New York, 1990. 547 p.

19. Al-Degs Y., Khraisheh A.M., Tutunji M.F. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxide modified diatomite. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 3724-3728.

УДК 628.1.033+574.63+66.047.8

С.В. Гречаник, Н.А. Клименко, В.А. Безпояско, Л.А. Савчина

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОГО АНТРАЦИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Исследованы процессы получения активного угля из антрацитового сырья и пути выбора лучшего исходного материала для получения адсорбента, структура которого оптимальна для целей водоподготовки и очистки сточных вод. Определены, поэтапно, условия активации сырья по созданию первичной, преимущественно микропористой, структуры материала и дальнейшее ее развитие и преобразование в структуру пористого пространства активного антрацита с рациональным диапазоном размеров пор. Оценку объема и площади пористого пространства проводили с использованием низкотемпературной адсорбции азота. Результаты предварительной активации (первый этап) выявили три из пяти образцов с наилучшими показателями. Модифицирование этих образцов органическими веществами позволило найти лучший источник исходного сырья, а также определиться с выбором модификатора. Получен активный антрацит с площадью поверхности равной  $1269 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$  и соотношением объемов микропор к мезопорам равным 1,8:1,0. Адсорбент с такими характеристиками эффективен для удаления большинства органических загрязнителей из воды.

**Ключевые слова:** активация, антрацит, параметры активации, пористое пространство, рациональная структура, активный уголь.

Совершенствование технологий подготовки качественной питьевой воды обуславливает необходимость использования новых эффективных углеродных сорбентов для достижения глубокой очистки воды от природных и синтетических органических соединений. Предлагаемые в настоящее время на рынке дорогие и дефицитные активные угли (АУ) для подготовки питьевой воды и очистки сточных вод в перспективе могут быть заменены или дополнены более эффективными и дешевыми адсорбентами.

При определении рациональной структуры АУ для водоочистки, помимо стандартных характеристик (эффективная удельная поверх-

ность, адсорбционный объем пор, объем микро- и супермикропор, доля мезопористого пространства), следует принимать во внимание доступность пористого пространства для эффективной адсорбции крупных молекул или ассоциатов многих органических веществ. Особенно это важно при подготовке питьевой воды из открытых водоемов. Диапазон размеров молекул и их ассоциатов, содержащихся в воде различных категорий водоемов очень широк и охватывает интервал от 0,5 до 10 нм и более. Поэтому лишь небольшая доля адсорбционного объема большинства промышленных АУ доступна для сложных органических веществ, содер-

жащихся в природной и биологически очищенной воде. Из-за несоответствия структуры промышленных адсорбентов задаче их применения в области глубокой очистки воды их удельный расход многократно превышает действительно необходимую величину, которая зависит от рациональной пористой структуры для извлечения данного типа загрязнений. Известно [1], что при адсорбции сложных молекул природных и синтетических органических веществ и продуктов их хлорирования наибольшее значение имеет развитие удельной поверхности мезопор в интервале эффективных радиусов 1,5–4,5 нм. При этом для обеспечения адсорбции низкомолекулярных органических соединений необходимо также наличие значительного количества микропор, т.е. соотношение объемов микропор и мезопор должно обеспечивать избирательность адсорбции как крупных, так и низкомолекулярных органических соединений в очищаемой воде данного источника. Установление закономерностей глубокого извлечения различных типов органических веществ и их смесей, присутствующих в источниках водоснабжения, адсорбентами, полученными из ископаемых углей, является предметом значительного количества научных изысканий [2].

Антрациты, как сырье для переработки в сорбционные материалы различного назначения, от других видов угля отличаются низким содержанием летучих веществ и высоким содержанием связанного углерода они не способны к вспучиванию или спеканию при нагревании, исчезает необходимость в проведении отдельного этапа предварительной карбонизации (карбонизация происходит одновременно с активацией), что упрощает технологическую схему получения АУ из данного сырья и, соответственно, уменьшает расходы. В промышленных масштабах АУ из антрацитов получают методом термической паро-газовой активации. Сорбенты выпускают в порошкообразной, гранулированной и дробленой форме. Активация происходит во вращающихся, многоподовых или печах кипящего слоя. Температура процесса колеблется в пределах 850–1000°C, продолжительность процесса колеблется в пределах 1–4 ч. В среднем для получения 1 т готового продукта, учитывая обгар 50–55% и всевозможные потери при дроблении, отсеивании и др. расходуется 5–7 т сырья. Дробленые АА характеризуются высокой прочностью зерен, поскольку развитие пористого пространства происходит на периферии частицы, а внутреннее ядро обеспечивает высокую прочность сорбента [3,4]. При правильном подходе к созданию специализированного АУ для очистки воды от широкого спектра органических загрязнений антрацит является очень ка-

чественным и доступным материалом.

#### **Цель работы**

Целью настоящей работы было обосновать выбор антрацитового сырья из широкого спектра источников для получения активного антрацита (АА) и установить возможность и рациональные режимы его активации для получения адсорбента с заданными свойствами для очистки воды от специфических органических соединений.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) провести анализ структуры и свойств исходных углей для последующей активации;
- 2) обосновать выбор исходного сырья по параметрам, соответствующим рациональным условиям активации;
- 3) определить поэтапно условия активации сырья по созданию первичной, преимущественно микропористой, структуры материала и дальнейшее ее развитие путем модификации АУ для создания пористой структуры в рациональном диапазоне размеров пор.

#### **Методика работы**

Для получения образцов активированного антрацита (АА) из каменных углей Донецкого бассейна применили несколько методов активации.

Исходное сырье активировали по схеме описанной в [5] на стендовой установке, основным элементом которой является реактор из кварцевого стекла с пористой керамической перегородкой, на которую загружается исходный материал. Перегородка (решетка) разделяет реактор на две части: в нижней части проводили перегревание водяного пара, над решеткой расположена зона активации. Реактор обогревали с помощью спиральных элементов, которые опоясывают стенки реактора. Водяной пар подавали в нижнюю часть реактора от парогенератора. Активацию антрацита проводили при температуре 850–950°C. Отходящие газы выводили в атмосферу. Температуру контролировали термометром ХА, показания которой были выведены на самопишущий прибор. Количество водяного пара на активацию задавали регулирования напряжением, которое подают на парогенератор. Исходное сырье – антрациты №№ 1–5 – выбранного гранулометрического состава и влажности загружали в зону активации, нагревали до заданной температуры, активировали необходимое время и выгружали в приемник готового продукта, который продували азотом, охлаждая АА. Испытанию подвергли антрациты фракции 0,5–2,0 мм. В ходе экспериментов определяли насыпную плотность, параметры пористости, потери массы полученных образцов АА.

Модификацию первичного АА проводили путем пропитки его в равновесных условиях выбранными органическими веществами при концентрации 1,0% из их водного раствора.

Пропитанный АУ реактивировали в кипящем слое по схеме, описанной выше или газовой смесью, содержащей свободный кислород, в неподвижном слое адсорбента [6]. В последнем случае на неподвижный слой насыщенного органическими веществами АУ воздействовали теплоносителем, содержащим кислород в количестве 2,5–4,0 об.%, пропуская его через слой угля сверху вниз. Температура теплоносителя на входе составляла величину, которая необходима для инициирования начала термоокислительной деструкции адсорбированного органического вещества. Этот показатель колебался в диапазоне 280–350°C. Начало процесса активации определяли по уменьшению содержания кислорода в лобовом слое угля до 0%, а окончание – по восстановлению концентрации O<sub>2</sub> в выходящем из реактора теплоносителе до исходного значения. В проведенных исследованиях получения АУ в неподвижном слое адсорбента смесь реакционных газов заданного состава и температуры получали сжиганием природного газа в токе воздуха при коэффициенте избытка воздуха, большем 1, и разбавлением полученной смеси газов паром. Ход процесса активации контролировали измерением температуры в слое угля и анализом состава газовой смеси на входе и выходе из колонки активации. Измерения температуры и отбор проб газа для анализа проводили также в промежуточных точках по высоте слоя материала.

Определение насыпной плотности, емкости по бензолу, йодного числа, числа метиленового голубого образцов АУ осуществляли по стандартным методикам [5]. Определение удельной эффективной поверхности и объема адсорбционного пространства АУ проводили методом низкотемпературной (77 К) адсорбции азота с помощью Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System (Quantachrome Corporation). Изотермы были использованы для расчета величин площади поверхности, объемов микропор и мезопор сорбентов.

#### *Результаты и обсуждение*

Для обоснования выбора исходного сырья для получения АА были изучены структурные характеристики (пористость) и физико-химические характеристики составляющих выбранных антрацитов. Пористость углей характеризуют: объем замкнутых и открытых пор, полная внутренняя поверхность, средний диаметр пор, распределение внутреннего объема и внутренней поверхности по размерам пор, проницаемость, взаимное расположение пор всех размеров, их

связь между собой и с внешней поверхностью – так называемая текстура материала. Особенности порового пространства, в основном, определяются степенью метаморфизма (углефикации) сырья, от которой, в свою очередь, зависят физико-химические и технологические свойства угля, которые определяют возможные и наиболее рациональные направления его использования. Одним из основных показателей степени метаморфизма угля является его удельный вес, чем он выше, тем выше степень метаморфизма, тем менее развито замкнутое пористое пространство исходного антрацита. Следовательно, при прочих равных показателях физико-химических характеристик исходного антрацита, для активации необходимо выбрать уголь с меньшим удельным весом.

Из физико-химических составляющих важнейшими классификационными характеристиками являются: зольность и её состав; содержание серы; содержание летучих соединений; а также содержание элементных азота, кислорода и водорода. Содержание золы в АУ, а следовательно, и в исходном антраците должно быть минимальным, так как приводит к уменьшению адсорбционной емкости сорбента, которая измеряется в единицах массы АУ, а неорганические включения являются не пористыми. Только в отдельных случаях допустимо высокое содержание золы, когда минеральная составляющая может вступать во взаимодействие с металлами. неорганическими и некоторыми органическими синтетическими веществами [7,8,9].

Сера может содержаться в углеродных материалах в форме органических и неорганических соединений, элементарной серы. Содержание серы в антраците в среднем колеблется в пределах 0–2,5%. Соединения серы и углерода чрезвычайно стабильны, даже при нагревании до температуры 1100°C серосодержащие комплексы на поверхности АВ полностью не удаляются. Удалить их можно только при температурной обработке в восстановительной водородной атмосфере [10]. Несмотря на значительное количество исследований установить точный состав и строение серосодержащих поверхностных соединений оказалось сложной задачей. Пури и соавторы [10] установили, что независимо от типа химического соединения содержащего серу, присоединение серы происходит путем взаимодействия с функциональными группами содержащими углерод-кислородные связи, или взаимодействием с ненасыщенными участками графеновых слоев. Реакции замещения с участием хиноновых и фенольных групп приводят к образованию тиохиноновых и тиофенольных групп, в то время как взаимодействие с активными центрами сорбента приводит к

образованию сульфидных и сульфооксидных групп. Присутствие сульфосодержащих функциональных групп на поверхности АУ влияет на его химические свойства, что, в свою очередь влияет на процесс адсорбции, в основном уменьшая адсорбцию органических составляющих из воды и усиливая сорбцию ионов металлов.

Разброс значений количества летучих соединений указывает на протекание различных процессов термодеструкции при образовании антрацитов. Этот разброс можно связать с изменением характера стадий порообразования, что указывает на зависимость объема пористого пространства исходного антрацита от степени метаморфизма угля. Чем выше степень метаморфизма, тем лучше развитие микропористости исходного материала. С другой стороны, чем больше содержание в исходном сырье газообразных продуктов, включая элементарные водород, кислород и азот, тем выше шансы образования хорошей текстуры пористого пространства во время пребывания угля в пластическом состоянии при его активации, как это происходит при деструкции клубков полимерных молекул в явлениях углекислотной природного сырья.

В качестве источников сырья исследованы 5 образцов антрацитов Донецкого бассейна (Украина). Рассмотренные показатели взяты из «Сертификатов технологических и качественных характеристик» каждого образца исходного угля и представлены в табл. 1.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что для получения качественных адсорбентов лучшими свойствами должны обладать: по удельному весу – образцы № 2, № 3 и № 5; по зольности – образцы № 1, № 2 и № 5; по содержанию серы – образцы № 1, № 2 и № 5; по

суммарному содержанию летучих соединений и элементарных водорода, азота и кислорода – образцы № 2, № 3 и № 5. Таким образом, из пяти отобранных в различных географических точках Донецкого бассейна углей, всем критериям качества максимально отвечает образец № 5, а минимально образец № 4.

Таблица 1  
Характеристика антрацитов марки А

Технический анализ антрацитов				
№ образца	Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	Зольность, %	Общая сера, %	Содержание летучих, %
1	1,48	5,1	0,80	1,5
2	1,39	4,2	0,60	2,7
3	1,40	5,9	2,20	2,4
4	1,42	7,5	2,50	2,0
5	1,40	4,4	1,04	2,1
Элементный состав органической массы антрацитов				
№ образца	Содержание углерода, %	Содержание водорода, %	Суммарное содержание кислорода и азота (N+O), %	
1	97,43	1,07	0,62	
2	94,30	1,80	3,30	
3	94,30	1,90	1,50	
4	95,30	2,0	0,70	
5	95,7	1,7	1,50	

Для проверки приведенных соображений по обоснованию выбора рациональных свойств исходного сырья для последующей активации были проведены исследования по первичной активации антрацитов водяным паром в кипящем слое на стендовой установке. Результаты

Таблица 2  
Параметры первичной активации исходных образцов антрацита

№ образца исходного угля	Температура активации, °С	Время активации, мин	Насыпная плотность АА, г/см <sup>3</sup>	Потери массы, %	Удельная площадь поверхности АА, м <sup>2</sup> /г	Поглощение метиленового синего, мг/г	Йодное число
1	850	60	0,70	31,5	324,0	38,1	48,0
	950	60	0,65	39,0	355,0	41,8	50,2
	850	90	0,67	40,5	342,0	40,4	53,3
2	850	60	0,51	39,5	394,0	46,9	58,0
	950	60	0,47	53,8	476,0	58,2	65,7
	850	90	0,49	43,1	436,0	56,9	65,9
3	850	60	0,55	39,0	385,0	41,9	58,5
	950	60	0,48	50,8	455,0	54,7	65,9
	850	90	0,45	40,1	446,0	56,0	71,0
4	850	60	0,66	41,5	333,0	38,4	49,6
	950	60	0,55	50,5	352,0	48,8	50,8
	850	90	0,59	48,5	362,0	40,3	53,4
5	850	60	0,53	38,0	395,0	44,0	58,0
	950	60	0,46	50,1	495,0	57,7	67,9
	850	90	0,44	40,9	486,0	56,0	68,0

проведенных экспериментов представлены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что за 1,0–1,5 ч активации антрацита из различных источников при 850<sup>o</sup>C первичная пористость с удельной поверхностью более 400 м<sup>2</sup>/г развивается у образцов № 2, № 3, № 5. Эти же образцы обладают и более высокими значениями йодного числа и относительного количества поглощенного метиленового синего. По этим показателям, в первом приближении, можно судить о количестве микропор и мезопор в АУ. У образцов № 1 и № 4 эти показатели при данных условиях активации на 20–30% меньше. Повышение температуры активации до 900<sup>o</sup>C значительно не изменяет максимальные показатели пористости исследованных образцов, лишь увеличивая потери массы угля на ~10%. Хотя образец антрацита № 1 обладает, как видно из табл. 1, неплохими техническими характеристиками, однако высокая степень метаморфизма исходного материала и низкое суммарное содержание элементных водорода, кислорода и азота предполагает плохую изначальную текстуру пористого пространства и, соответственно, затрудненность получения необходимого порообразования во время пребывания угля в пластическом состоянии за счет газовыделения. Данные, приведенные в табл. 3, подтверждают это предположение. Можно заключить, что процесс образования пористой структуры в образце № 1 происходит за счет выгорания поверхностных слоев гексагональных элементов кристаллической решетки без существенной диффузии окислителя в поры антрацита. Как и предполагалось, образец № 4, в соответствии с его структурой и характеристиками (табл. 1), является наименее подходящим для активации.

Таким образом, результаты предварительной активации говорят о том, что образцы исходного антрацита №№ 2, 3 и 5 являются наиболее перспективными для получения сорбентов с заданными свойствами.

В табл. 4 приведены параметры активации и некоторые характеристики АА, полученного в интервале температур активации 875–925<sup>o</sup>C и продолжительности активации 90–180 мин из образцов №№ 2, 3 и 5. Как видно, у всех образцов АА достигается достаточно высокое значение объема микропор (особенно в образцах №№ 2 и 3), однако объем мезопор не вполне отвечает задачам селективного извлечения из воды крупных молекул органических веществ, таких как гумусовые соединения, красители, ПАВ, пестициды. У образца № 5, при меньшей потере массы при активации, величина удельной поверхности, объемы микропор и мезопор, поглощение метиленового синего выше, чем у образцов №№ 2 и 3. Поэтому для дальнейших исследований по получению сорбента с более развитой мезопористой структурой и рациональным соотношением объемов микропор и мезопор был выбран образец № 5.

Для решения этой задачи разработана технология модификации АА, основанная на перераспределении отношения объема микро- и мезопор в сторону увеличения количества пор с широким радиусом микропор и узким радиусом мезопор. Изменение текстуры, предварительно полученного АА, реализуется путем пропитки массы сорбента раствором выбранного органического вещества до насыщения и последующей реактивацией в окислительной среде при повышенной температуре [5,6].

Технология, включающая пропитку АА органическим веществом и последующую термообработку материала, является частным случаем создания композиционного углерод-углеродного материала на основе нанодисперсного активированного антрацита в качестве матрицы и армирующего термоокисленного вторичного углерода [11]. По этой технологии создан ряд адсорбентов применительно к процессам водоподготовки и очистки сточных вод от органических примесей. Преимущества созданных адсорбентов перед традиционно используемыми

Таблица 3

**Зависимость характеристик АА, полученного из образца антрацита № 1, от температуры и времени активации**

Температура активации, <sup>o</sup> C	Время активации, мин	Насыпная плотность АА, г/см <sup>3</sup>	Потери массы, %	Удельная площадь поверхности АА, м <sup>2</sup> /г	Поглощение метиленового синего, мг/г	Йодное число, %
850	90	0,67	40,5	342,0	40,4	53,3
875	90	0,65	42,3	357,0	44,4	55,4
900	90	0,58	50,0	388,0	50,7	62,3
925	90	0,55	56,6	380,9	49,8	61,5
950	90	0,56	65,3	379,8	27,4	45,0
900	60	0,65	39,0	355,0	41,8	50,2
900	120	0,55	60,2	395,7	44,6	61,2
900	150	0,52	68,8	377,0	48,7	44,8
900	180	0,54	75,1	355,9	38,6	42,1

Таблица 4

Параметры активации образцов №№ 2, 3, 5 и некоторые характеристики полученного АА

№ образца антрацита	Параметры активации			Характеристики полученного АА						
	Оптимальная температура активации, °С	Время активации, мин	Потери массы исходного антрацита, %	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Поглощение метиленового синего, мг/г	Йодное число, %	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Условная механическая прочность, %
2	900	90	46,8	0,47	496,0	58,9	60,0	0,25	0,012	5,75
	900	150	62,5	0,44	630,5	78,7	59,1	0,28	0,015	6,25
	900	180	64,2	0,53	425,0	46,9	50,2	0,27	0,009	6,95
3	925	90	55,7	0,45	575,0	64,7	75,9	0,26	0,014	6,03
	925	150	63,0	0,41	680,0	58,2	79,1	0,31	0,011	6,70
	925	180	68,7	0,33	525,0	44,0	38,4	0,24	0,011	7,15
5	875	90	48,8	0,46	575,0	79,0	74,0	0,23	0,026	5,57
	875	150	54,8	0,35	695,5	90,2	76,4	0,28	0,068	5,95
	875	180	60,6	0,28	470,0	52,5	62,1	0,25	0,015	6,05

Примечание: \* – за условную механическую прочность принимали суммарные потери фильтрующей загрузки при интенсивности промывки угольного фильтра 15 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с в течение 36 ч (условная механическая прочность песка – 1%; условная механическая прочность угля «Chemvigon F-300» – 9,5%; условная механическая прочность антрацитов – 1,54–3,86).

углями – высокая механическая прочность, термическая устойчивость, стойкость в агрессивных средах, хорошая смачиваемость и, что самое главное, оптимальная пористая структура применительно к очистке конкретного водного объекта.

В качестве органических веществ для пропитки первично активированных образцов антрацита для развития необходимой пористой структуры АА, можно использовать соединения, от которых производится очистка воды, что было показано в [5,6]. Как видно из [5], динамическая активность при реактивации в кипящем слое АА после насыщения ПАВ и фенолом значительно возрастает. Но, как нам кажется, применение таких токсичных веществ для изменения текстуры пористости АА при получении питьевой воды проблематично. Поэтому выбор модификатора для последующей активации проводили по следующим критериям.

Поскольку предполагается применение АА для целей подготовки питьевой воды, используемый модификатор должен быть нетоксичным. Вторым условием должна быть высокая избирательность адсорбции модификатора в первоначальных порах АА (т.е. высокое значение свободной энергии адсорбции) для уменьшения вероятности обратной диффузии адсорбата при тепловой обработке; быть не летучим для предотвращения его отгонки паром или конденсатом. Размеры молекул модификатора должны быть соизмеримы с эффективным диаметром первичных микропор АА. Окисление модифи-

катора на поверхности АА должно протекать с пониженной скоростью. При повышенных температурах высокая скорость окисления адсорбата несомненно приведет к значительному газообразованию и, соответственно, к резкому повышению давления в объеме пор, их взрывному разрыву и новому непредсказуемому порообразованию. Резко разрушаемая таким образом пористая структура увеличивает степень выгорания (безвозвратные потери) конденсированной структуры антрацита до очень больших значений, особенно в кипящем слое материала. Процесс же медленного окисления адсорбата позволяет образующимся газам плавно диффундировать к поверхности контакта «АУ – газ-реагент», а еще более медленно окисляющейся конденсированной структуре углерода развиваться в сторону увеличения размеров микро- и супермикропор до необходимых величин. Наличие ароматических колец в составе вещества-пропитки создает с полимерной структурой антрацита армирующую сетку композиционного наноматериала, что обеспечивает высокую прочность полученного сорбента. Для экспериментального подтверждения вышеизложенного, на АА, полученном из образца антрацита № 5 при температуре и времени активации 875°С и 90 мин соответственно, провели адсорбцию из однопроцентных водных растворов следующих веществ:

– бензоата натрия – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COONa (БН) – пищевая добавка, консервант, мало токсичен, структурная формула содержит бензольное коль-

Данные активации и характеристики АА, полученного из партии антрацита № 5, пропитанного органическими веществами

Пропитка	Время активации, мин	Потери массы при активации, %	Насыщенная плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Поглощение метиленового синего, мг/г	Йодное число, %	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Условная механическая прочность, %
Холостой опыт	15	22,4	0,45	598,0	79,9	77,1	0,27	0,026	6,05
	30	30,0	0,41	695,5	90,2	76,4	0,28	0,068	6,45
	40	44,8	0,40	650,0	57,4	69,2	0,30	0,019	6,55
Додecilсульфат натрия	15	20,4	0,43	788,6	111,3	69,1	0,31	0,105	6,10
	30	38,4	0,38	1055,0	135,0	67,1	0,28	0,155	6,45
	40	44,1	0,52	614,5	42,8	58,2	0,26	0,090	6,95
Цират натрия	15	23,3	0,44	805,2	83,5	75,7	0,26	0,111	6,10
	30	43,2	0,35	937,7	98,4	78,5	0,29	0,149	6,30
	40	49,2	0,48	943,4	61,9	67,2	0,29	0,103	7,10
Бензоат натрия	15	28,2	0,45	990,0	109,5	85,4	0,31	0,150	6,00
	30	38,5	0,38	1075,0	132,5	77,1	0,32	0,159	6,25
	40	50,9	0,32	1269,0	153,1	80,5	0,35	0,183	6,55

цо;

– цитрата натрия –  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (ЦН) – пищевая добавка, консервант, не токсичен, структурная формула не содержит бензольное кольцо;

– додecilсульфата натрия –  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$  (ДДСН) – поверхностно-активное вещество, токсичен, структурная формула не содержит бензольное кольцо.

Насыщенный, указанными веществами, АУ реактивировали в кипящем слое при 875<sup>o</sup>С водяным паром. Параллельно при выбранных параметрах реактивации обрабатывали первичный АА не насыщенный органическими веществами (холостой опыт). Результаты исследований представлены в табл. 5.

Из данных табл. 5, следует, что уже 15 минутная обработка АА, насыщенного представленными соединениями, дает значительное увеличение основных величин, характеризующих качество пористости АУ. При этом отношение объема микропор к объему мезопор изменяется от максимального значения 4,1:1,0 для ненасыщенного АА до 1,8:1,0 для АА, пропитанного ДДСН, до 1,9:1 для АА пропитанного ЦН и 1,9:1,0 для АА, пропитанного БН. Таким образом, можно сказать, что происходит изменение структуры пористого пространства в сторону увеличения доли мезопор при одновременном развитии и микропористости. Отметим, что лучшие показатели наблюдались при применении в качестве пропитки нетоксичного и содержащего ароматическую группу БН. Во всех случаях механическая прочность АА, полученного

после реактивации насыщенного органическими веществами, предварительно полученного сорбента изменяется незначительно по сравнению с результатами холостого опыта, а при применении ароматического БН даже несколько увеличивается. Наилучшие характеристики практически по всем представленным показателям были получены для первично активированного антрацита № 5, насыщенного бензоатом натрия и реактивированном при 875<sup>o</sup>С в течение 40 мин. Это соответствует предварительным выводам, следовавшим из анализа сырьевых источников и пропитки.

При всех отмеченных достоинствах АА, полученного после модификации первично активированного антрацита бензоатом натрия, недостатком процесса является наличие значительных потерь массы при активации. В связи с этим были проведены эксперименты по низкотемпературной активации АА на установке с неподвижным слоем сорбента, которая описана выше. Как показали эксперименты, метод низкотемпературной активации [4] позволяет на 20–25% уменьшить вторичные потери углерода по сравнению с активацией в кипящем слое, но при этом более сложен в реализации. Сравнительные характеристики полученного разными методами АА, при этом, практически совпадают.

#### Выводы

Для получения активного антрацита с улучшенными характеристиками пористости и адсорбционными свойствами для очистки воды от специфических органических соединений про-

ведены исследования свойств исходных антрацитов из пяти источников Донецкого бассейна и обоснован выбор исходного сырья по параметрам рациональных условий активации. На основе полученных данных определена возможность получения нового сорбента из антрацитов Донецкого бассейна, структура которого оптимально подходит для целей водоподготовки и очистки сточных вод.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Новые возможности адсорбционного фильтрования в технике водоподготовки и глубокой очистки сточных вод / Гончарук В.В. Клименко Н.А., Когановский А.М., Тимошенко М.Н. // Химия и технология воды. – 1994. – Т.16. – № 1. – С.37-38.*
2. *Самофалов В.С. Переработка антрацита в сорбционные материалы различного назначения: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.07 / Юж.-Рос. гос. тех. унив. – М. – 2004. – 24 с.*
3. *Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.*
4. *Кинле Х. Бадер Е. Активированный уголь и его промышленное использование. – Л.: Химия, 1984. – 214 с.*
5. *Повышение эффективности очистки воды при помощи активированных углей с улучшенными сорбционными характеристиками / Клименко Н.А., Гречаник С.В., Безпояско В.А., Савчина Л.А. // Химия и технология воды. – 2014. – Т.36. – № 1. – С.470-481.*
6. *Получение активных углей с развитой мезопористой структурой из антрацитов / Гречаник С.В., Безпояско В.А., Мешкова-Клименко Н.А., Савчина Л.А., Кожан А.П. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2013. – № 2. – С.38-45.*
7. *Low temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide and methanethiol using wood and coal fly ash / Kastner J.R., Das K.C., Buquoi Q., Melear N.D. // Environ. Sci. Technol. – 2003. – Vol.37. – № 11. – P.2568.*
8. *Bagreev A., Bandosz T.J. H<sub>2</sub>S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification // Carbon. – 2001. – Vol.39. – № 13. – P.2303-2311.*
9. *Davini P. The effect of certain metallic derivatives on the adsorption of sulphur dioxide on active carbon // Carbon. – 2001. – Vol.39. – № 3. – P.419-424.*
10. *Puri B.R., Jain C.M., Hazra R.S. Studies in formation and properties of carbon-sulphur surface complexes. Part II. Stability of carbonsulphur complexes formed on charcoal // J. Indian Chem. Soc. – 1966. – Vol.43. – P.554-563.*
11. *Суrowикин Ю.В., Суrowикин В.Ф., Цеханович М.С. Новые направления в технологии получения углерод-углеродных материалов. Применение углерод-углеродных материалов // Рос. хим. журн. – 2007. – Т.51. – № 4. – С.111-119.*

Поступила в редакцию 25.08.2016

## PECULIARITIES OF MANUFACTURING THE ACTIVE ANTHRACITE FOR WATER TREATMENT

*S.V. Grechanik, N.A. Klimenko, V.O. Bezpozasko, L.A. Savchina*  
*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

*We investigated the processes of producing activated carbon from anthracite raw materials and the ways to select the best raw material for producing an adsorbent, the structure of which is optimal in terms of water purification and wastewater treatment. The activation conditions for the creation of initial, especially microporous, material structure and its further conversion and transformation into the structure of the pore space of the active anthracite with the rational range of pore sizes were determined step by step. The estimation of pore space and volume classification was performed using low temperature nitrogen adsorption. The results of the pre-activation (first step) were examined. Three of the five samples with the best performance were selected. Modifying these samples by organic compounds allowed us to find the best source of raw material and to choose the modifier. The obtained active anthracite with a surface area of 1269 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> and the ratio of the volume of micropores to mesopores of 1.8:1.0 has been produced. The adsorbent with these characteristics is effective in the removal of most organic pollutants from water.*

**Keywords:** activation; anthracite; pore space; rational structure; activated carbon; activation process.

## REFERENCES

1. *Goncharuk V.V., Klimenko N.A., Koganovskii A.M., Timoshenko M.N. Novye vozmozhnosti adsorbtsionnogo fil'trovaniya v tekhnike vodopodgotovki i glubokoi ochestki stochnykh vod [New abilities in the adsorption filtration technology of water purification and waste water treatment]. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 1994, vol. 16, no. 1, pp. 37-48. (in Russian).*
2. *Samofalov V.S., Pererabotka antratsita v sorbtsionnye materialy razlichnogo naznacheniya [Processing of hard coal into the sorption materials for various purposes]: thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences, Yuzhno-Rossiiskii Gosudarstvennyi Tekhnicheskii Universitet of the NAS of RF, Moscow. 2004. (in Russian).*
3. *Smirnov A.D., Sorbtsionnaya ochestka vody [Sorption water treatment]. *Khimiya*, Leningrad, 1982. 168 p. (in Russian).*
4. *Kinle H., Bader E., Aktivirovannyi ugol' i ego promyshlennoe ispol'zovanie [Activated carbon and its industrial application]. *Khimiya*, Leningrad, 1984. 214 p. (in Russian).*
5. *Klimenko N.A., Grechanik S.V., Bezpozasko V.A., Savchina L.A. Povyshenie effektivnosti ochestki vody pri pomoshchi aktivnykh uglei s uluchshennymi sorbtsionnymi kharakteristikami. [Increasing the efficiency of water purification using activated carbons with improved sorption characteristics]. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 2014, vol. 36, no. 1, pp. 470-481. (in Russian).*
6. *Grechanik S.V., Bezpozasko V.A., Meshkova-Klimenko N.A., Savchina L.A., Kozhan A.P. Poluchenie aktivnykh uglei s razvitoi mezoporisto strukturoi iz antratsitov [Preparation of activated carbons with developed mesoporous structure from anthracite] *Energotekhnologii i Resursosberezhenie*, 2013, vol. 2, pp. 38-45. (in Russian).*
7. *Kastner J.R., Das K.C., Buquoi Q., Melear N.D. Low temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide and methanethiol using wood and coal fly ash. *Environmental Science Technology*, 2003, vol. 37, no. 11, pp. 2568.*
8. *Bagreev A., Bandosz T.J. H<sub>2</sub>S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification. *Carbon*, 2001, vol. 39, no. 13, pp. 2303-2311.*
9. *Davini P. The effect of certain metallic derivatives on the adsorption of sulphur dioxide on active carbon. *Carbon*, 2001, vol. 39, no. 3, pp. 419-424.*
10. *Puri B.R., Jain C.M., Hazra R.S. Studies in formation and properties of carbon-sulphur surface complexes. Part II. Sta-*



bility of carbonsulphur complexes formed on charcoal. *Journal of the Indian Chemical Society*, 1966, vol. 43, pp. 554-563.

11. Surovikin Yu.V., Surovikin V.F., Cehanovich M.S. Novye napravleniya v tekhnologii polucheniya uglerod-uglerodnykh materialov. Primenenie uglerod-uglerodnykh materialov [New trends in the technology of carbon-carbon materials. The use of carbon-carbon materials]. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal*, 2007, vol. 51, no. 4, pp. 111-119. (*in Russian*).