

УДК 628.542.61

*С.О. Кирий, І.В. Косогіна, І.М. Астрелін, Л.С. Ободенко***ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ,
МОДИФІКОВАНОГО ВІДХОДАМИ ГЛИНОЗЕМНИХ ВИРОБНИЦТВ****Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Досліджено модифікацію поверхні активованого вугілля продуктами кислотної обробки «червоного шламу». Встановлено, що при модифікуванні активованого вугілля марки F300 методом просочування активні компоненти «червоного шламу» потрапляють всередину пор вугілля, в той час як при модифікації методом термічно-кислотної активації – закріплюються на його поверхні. Встановлено структурно-сорбційні характеристики одержаних сорбційних матеріалів. Визначено електродкінетичний потенціал адсорбентів в широкому діапазоні рН водного середовища. Для визначення ефективності адсорбції досліджено концентрацію природних органічних речовин спектрофотометрично до і після адсорбції. Встановлено високий ступінь видалення натрієвої солі гумінової кислоти: 98% для СМ1 при дозі 4 г/дм³ та 95% для СМ2 при дозі 6 г/дм³.

Ключові слова: червоний шлам, природні органічні речовини, модифікація, адсорбент, дзета-потенціал, водоочищення.

Вступ

Природні органічні речовини (ПОР) (органічні гумінові та фульвокислоти) – це складні органічні сполуки, які завжди присутні в поверхневих водах. Вони становлять значну проблему для водоочисних станцій не лише через те, що впливають на органолептичні показники води (запах, колір і смак), а й, головним чином, внаслідок присутності ПОР у воді – на стадії знезараження утворюються побічні продукти дезінфекції (наприклад, хлороформ, бромодихлорметан тощо), які є небезпечними канцерогенними речовинами, спричиняють ріст мікроорганізмів у трубопроводах, викликають обростання (фоулінг) мембран тощо. Так, концентрація ПОР у р. Дніпро становить 8 мг/дм³, що призводить до непривабливого темно-коричневого кольору річки. І хоча самі по собі ПОР не є небезпечними, проте через супряжене утворення низки небезпечних речовин задача видалення з води є актуальною.

Зазвичай, для видалення ПОР використовують мембранні технології, коагуляцію або сорбцію. Мембранні технології мають як переваги (високу ефективність, компактність), так і низка недоліків (необхідність частої заміни мембранних модулів через обростання мембран, яке

спричиняють ПОР, та високу вартість такого очищення). Коагуляція допомагає видалити приблизно до 95% ПОР, проте після такого очищення утворюється велика кількість осадів (шламів) з супутніми проблемами дообробки, транспортування тощо. Перспективним рішенням є сорбція, адже ефективність адсорбційного очищення досить висока, хоч і залежить від природи сорбенту, його структури та величини питомої поверхні сорбенту. В технології водоочищення використовують в якості сорбентів різні штучні та природні матеріали, які мають розвинену чи специфічну поверхню: активоване вугілля, зола, торф, силікагель, алюмогель, активовані глини, пінополістироли тощо.

Нерідко, в технології водоочищення використовують активоване вугілля, до основних переваг якого можна віднести доступність, наявність достатніх сировинних ресурсів для його одержання, нетоксичність тощо, що, певною мірою, компенсує не надто високий ступінь поглинання деяких поллютантів. Зважаючи на це, доцільним є пошук способів модифікації активованого вугілля зі збереженням його високої питомої поверхні з метою підвищення універсальності та ефективності його використання [1].

Активоване вугілля можна модифікувати

різними способами з націленістю на покращення характеристик його поруватого простору. Зокрема, досліджено використання розчинів хлороводневої та нітратної кислот з наступним тепловим ударом [2], HClO_4 з наступною активацією оксидом (IV) карбону в інертній атмосфері [3,4], лужні реагенти типу NaOH , KOH , Na_2CO_3 [5,6] тощо. Відомо, що високоефективними матеріалами для модифікації є також солі та оксиди металів (оксид алюмінію, оксиди заліза), які володіють схильністю до гідратації, утворюють колоїдні частинки з високорозвиненою поверхнею і можуть бути привиті до активованого вугілля, в результаті чого підвищується сорбційна здатність останнього. В екологічному, економічному і технологічному аспектах раціональним є залучення до джерел модифікуючих компонентів вторинної сировини, наприклад, «червоний шлам», який в низці країн є багатотоннажним відходом при переробці бокситів у глинозем. Зокрема, в Україні на Миколаївському глиноземному заводі (МГЗ) та Запорізькому алюмінієвому комбінаті (ЗАК) накопичено мільйони тонн «червоного шламу» і загальна площа шламосховищ становить близько 380 га на МГЗ та 50 га на ЗАК відповідно. Накопичення і зберігання у шламосховищі «червоного шламу» економічно обтяжливо, екологічно небезпечно і внаслідок постійної і форс-мажорної вітрової дефляції призводить навіть до екологічного лиха в національному масштабі (як, наприклад, в Угорщині в 2010 році).

В залежності від якості вихідного бокситу і особливостей його переробки у глинозем, вміст основних компонентів у «червоному шламі» коливається у межах, мас. %: 40–55 Fe_2O_3 , 14–18 Al_2O_3 , 5–10 CaO , 5–10 SiO_2 , 4–6 TiO_2 , 2–4 Na_2O .

Метою даної роботи є модифікація поверхні активованого вугілля з встановленням адсорбційно-структурних характеристик та перевірка ефективності застосування одержаних сорбційних матеріалів у технології очищення вод від органічних природних речовин.

Методика експерименту

В дослідженнях були використані зразки активованого вугілля марки Filtrasorb F300 (F300) – гранули чорного кольору, розмір зерен 0,80–1,00 мм, питома площа поверхні 950 m^2/g . В якості модифікатора поверхні активованого вугілля використовували «червоний шлам» (ЧШ) МГЗ з фракцією частинок менше 10 μm , питомою площею поверхні від 10 до 30 m^2/g та густиною близько 2800 kg/m^3 . У роботі досліджувались сорбційні матеріали, синтезовані з відходів

глиноземних виробництв («червоного шламу») та активованого вугілля марки F300.

Структурні характеристики та ефективність застосування сорбційних матеріалів перевірялись на модельній воді, що містить натрієву сіль гумінової кислоти ($\text{Na}(\text{HA})$) (Alfa Aesar, Powder, tech. 50–60% (as humic acid), LOT: T27C026) з концентрацією, що відповідає концентрації ПОР у р. Дніпро (8 mg/dm^3), та *p*-хлоранілін з концентрацією 20 mmol/dm^3 .

Модифікування поверхні АВ здійснювали двома методами:

1. Модифікацію активованого вугілля для сорбційного матеріалу 1 (СМ1) здійснювали наступним чином: наважку просушеного «червоного шламу» обробляли 12%-вим розчином хлоридної кислоти і кип'ятили одержану суміш протягом 2 год. Фільтрат відділяли від нерозчинного залишку та з метою просочення вносили до наважки активованого вугілля. Тривалість просочення – 24 год. Після відділення розчину хлоридів металів вугілля промивали дистильованою водою з наступним обробленням 10%-вим розчином аміачної води. На заключній стадії вугілля обробляли водяною парою за температури 320°C.

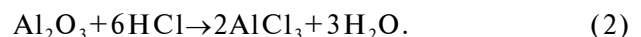
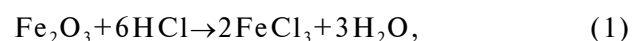
Склад рідкої фази кислотної переробки ЧШ Миколаївського глиноземного заводу надано в табл. 1.

Таблиця 1
Склад рідкої фази кислотної переробки ЧШ
Миколаївського глиноземного заводу

Елемент	Fe, г/дм ³	Al, г/дм ³	Ca, г/дм ³	Cr, мг/дм ³	Mn, мг/дм ³	Na, г/дм ³
Вміст	44	2,3	5,7	400	160	28

Хімізм модифікування поверхні АВ цільовими компонентами можна надати реакціями за наступними стадіями:

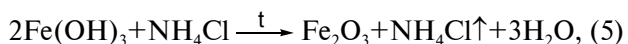
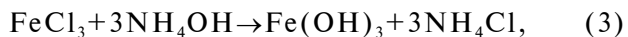
I. Розчинення компонентів «червоного шламу»:



Оксид титану (IV) (TiO_2) та оксид силіцію (IV) (SiO_2) не взаємодіють з розбавленою хлоридною кислотою.

II. Просочування активованого вугілля розчином одержаних солей, тривалістю просочення 24 год.

III. Оброблення 10%-вим розчином аміачної води та термічна активація поверхні АВ:



2. Одержання сорбційного матеріалу 2 (СМ2) виконували за наступною методикою: наважку «червоного шламу», висушеного до постійної маси за температури 105°C, завантажували у термостійкий порцеляновий реактор, туди ж вносили розрахований об'єм 12% хлоридної кислоти та розраховану наважку висушеного активованого вугілля марки F300. Тривалість активації в печі складала 60 хв за температури 150°C. Одержаний продукт охолоджували і просіювали до фракції <0,8 мм.

Для сорбційних процесів важливим є визначення заряду поверхні одержаних сорбційних матеріалів методом встановлення дзета-потенціалу попередньо підготовлених зразків. Перед проведенням вимірювання, сухі зразки сорбентів подрібнювали в ступці, додавали деіонізовану воду та піддавали 10-хвилинному осадженню для відділення великих і легко осідаючих частинок.

Після декантації супернатант аналізували на Zetasizer Nano (Malvern Instruments, England). Концентрація суспензії сорбентів складала близько 0,1 мг/см³.

Сорбційні дослідження здійснювали в статичних умовах за кімнатної температури. До конічної колби додавали наважку сорбенту з різною дозою (2–20 г/дм³) до 100 см³ модельної води, закручували кришкою та струшували на орбітальному шейкері (PSU-20i, Biosan) зі швидкістю 200 об./хв впродовж різного часу (15–300 хв). Після сорбційних випробувань усі зразки фільтрували на швидкому фільтрі з розміром пор фільтру 1,2 мкм (Watman) та визначили залишкову колірність (мг Pt/дм³) (HachLange DR3900) та UV₂₅₄ спектрофотометрично за довжини хвилі 254 нм.

Питому площу поверхні визначали низькотемпературною сорбцією азоту на аналізаторі сорбції газів NOVA Quntachrome 4200e (USA).

Для вивчення морфології та рельєфу одержаних сорбційних матеріалів здійснювали мікроскопічні дослідження на стереомікроскопі Leica DFC320 (United Kingdom) зі збільшенням у 8 разів.

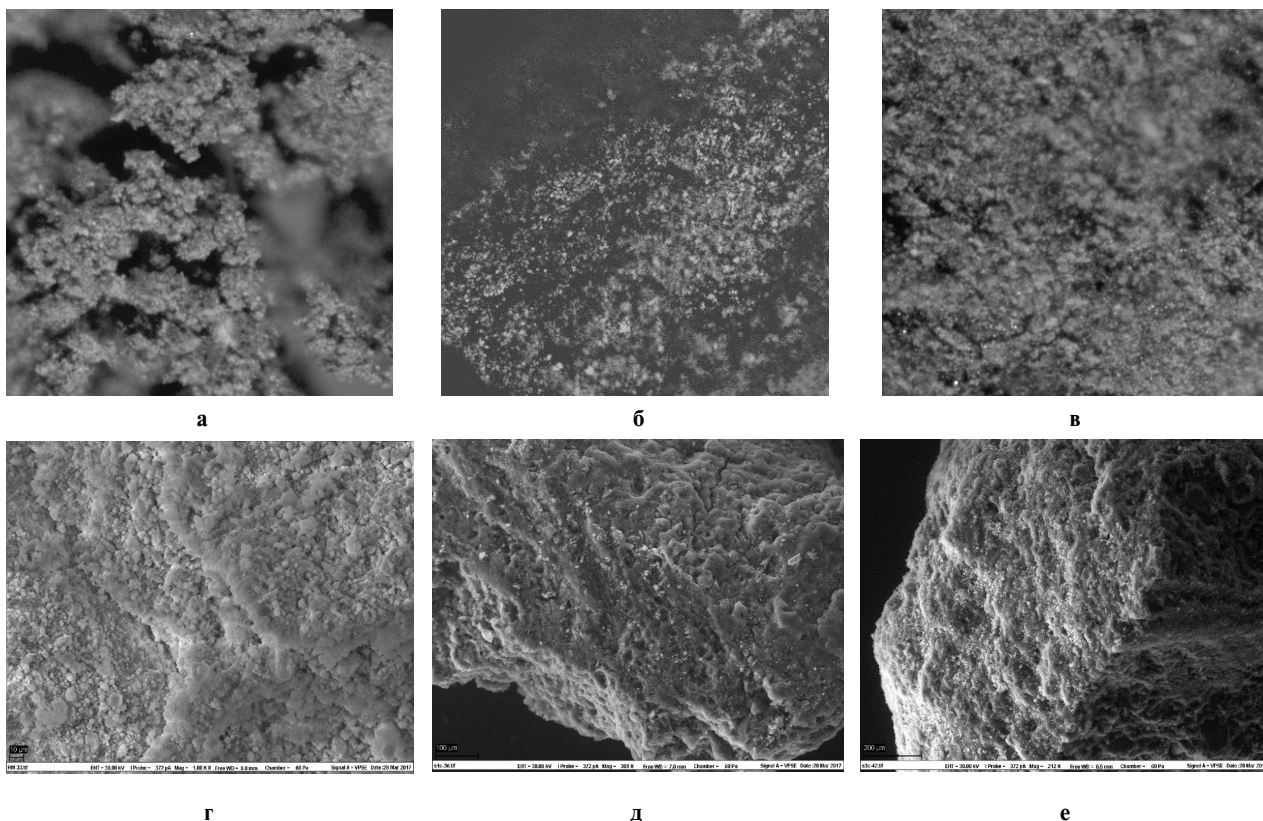


Рис. 1. Стереофотографії (а–в) та СЕМ зображення (г–е) червоного шламу та сорбційних матеріалів а, г – для ЧШ; б, д – для СМ1, в, е – для СМ2

Результати та їх обговорення

Проаналізувавши отримані на стереомікроскопі стереофотографії «червоного шламу» та сорбційних матеріалів (рис. 1) встановили, що у СМ1 при модифікуванні «червоним шламом» активні компоненти (Fe_2O_3 та Al_2O_3) потрапляють всередину пор активованого вугілля, в той час як для СМ2 закріплюється на його поверхні. Для підтвердження таких результатів для «червоного шламу» та модифікованих сорбентів СМ1 та СМ2 були отримані СЕМ зображення (рис. 1) на сканувальному електронному мікроскопі EVO 50XVP (Carl Zeiss) з системою INCA Energy 350 (Oxford Instruments) зі збільшенням у 1000 разів і кількісний склад досліджуваних матеріалів (рис. 2).

Отримані дані кількісного складу досліджуваних матеріалів підтверджують наявність сполук феруму в оксидній або хлоридній формах в отриманих сорбентах СМ1 та СМ2, які володіють схильністю до гідратації, утворюють колоїдні частинки з високорозвиненою поверхнею, в результаті чого підвищується сорбційна здатність СМ1 та СМ2 (рис. 2). Оскільки масова частка феруму в зразку СМ1 сягає 50%, в той час як у СМ2 не перевищує 5%, що може бути пояснено недостатнім закріпленням активних компонентів на поверхні сорбента, СМ1 є більш перспективним сорбентом, ніж СМ2.

Досліджено структурно-сорбційні характеристики СМ1 в порівнянні з вихідним АВ F300. В результаті здійснення сорбції–десорбції азоту встановлена питома площа поверхні АВ F300 – $1490 \text{ м}^2/\text{г}$ та СМ1 – $1664 \text{ м}^2/\text{г}$. Однак, зважаючи на те, що сорбційні процеси проводяться з водного розчину, отримані дані за азотом можуть бути завищені, оскільки може бути неврахована

наявність води у складі сорбційних матеріалів. Тому стандартною речовиною для встановлення структурно-сорбційних характеристик сорбентів обрано п-хлоранілін. На рис. 3 та 4 наведено ізотерми адсорбції п-хлораніліну на АВ F300 і СМ1, відповідно, та математично оброблені і надані у графічному вигляді рівняння Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радускевича.

Розраховані величини граничної адсорбції a_∞ , питомого адсорбційного об'єму V_a , питомої площі поверхні сорбційного матеріалу СМ1 S , константи рівнянь Ленгмюра – K_L та Фрейндліха – K_F і $1/n$ у порівнянні з активованим вугіллям F300 надано у табл. 2.

Питому площу поверхні визначали за формулою: $S = a_\infty \cdot w \cdot N_A$, де: w – посадкова площа, яка для п-хлораніліну складає $0,49 \text{ нм}^2$; N_A – стала Авогадро; a_∞ – величина граничної адсорбції.

Незначне зростання величин a_∞ (на 4–8%) та S (на 1–3%) для модифікованого вугілля Filtrasorb 300, можливо, обумовлено збільшенням кількості активних центрів на поверхні сорбенту внаслідок наявності, окрім оксидів заліза, інших домішок.

Досліджено зміну заряду поверхні $\text{Na}(\text{HA})$ концентрацією $8 \text{ мг}/\text{дм}^3$ від значення рН середовища розчину в широкому діапазоні від 2 до 10 (рис. 5). Встановлено, що значення дзета-потенціалу має негативний заряд на всьому проміжку рН, що свідчить про відсутність зміни заряду поверхні гумінових речовин у водного розчину без використання сорбційних матеріалів.

Досліджено дані впливу рН середовища на електрокінетичний потенціал досліджуваних матеріалів (активовані «червоний шлам» і акти-

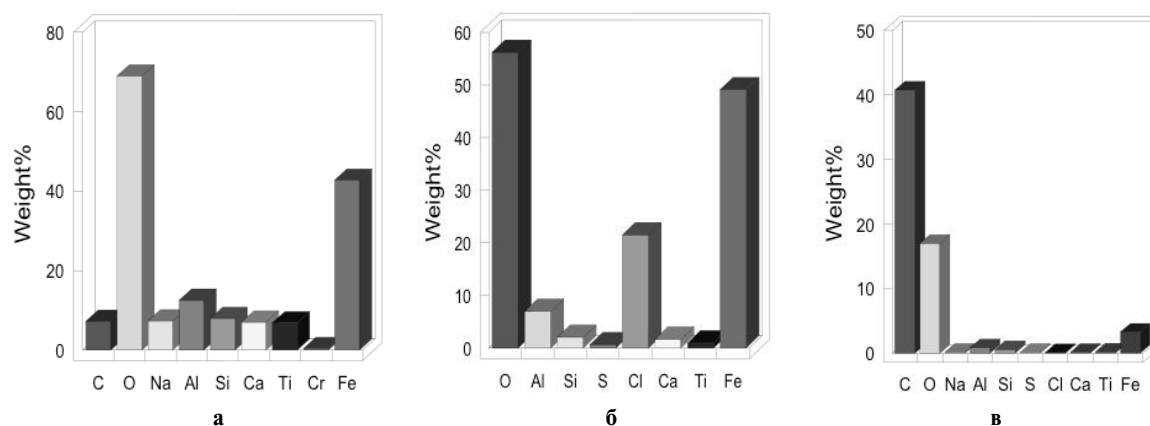


Рис. 2. Кількісний склад досліджуваних матеріалів: а – ЧШ; б – СМ1; в – СМ2

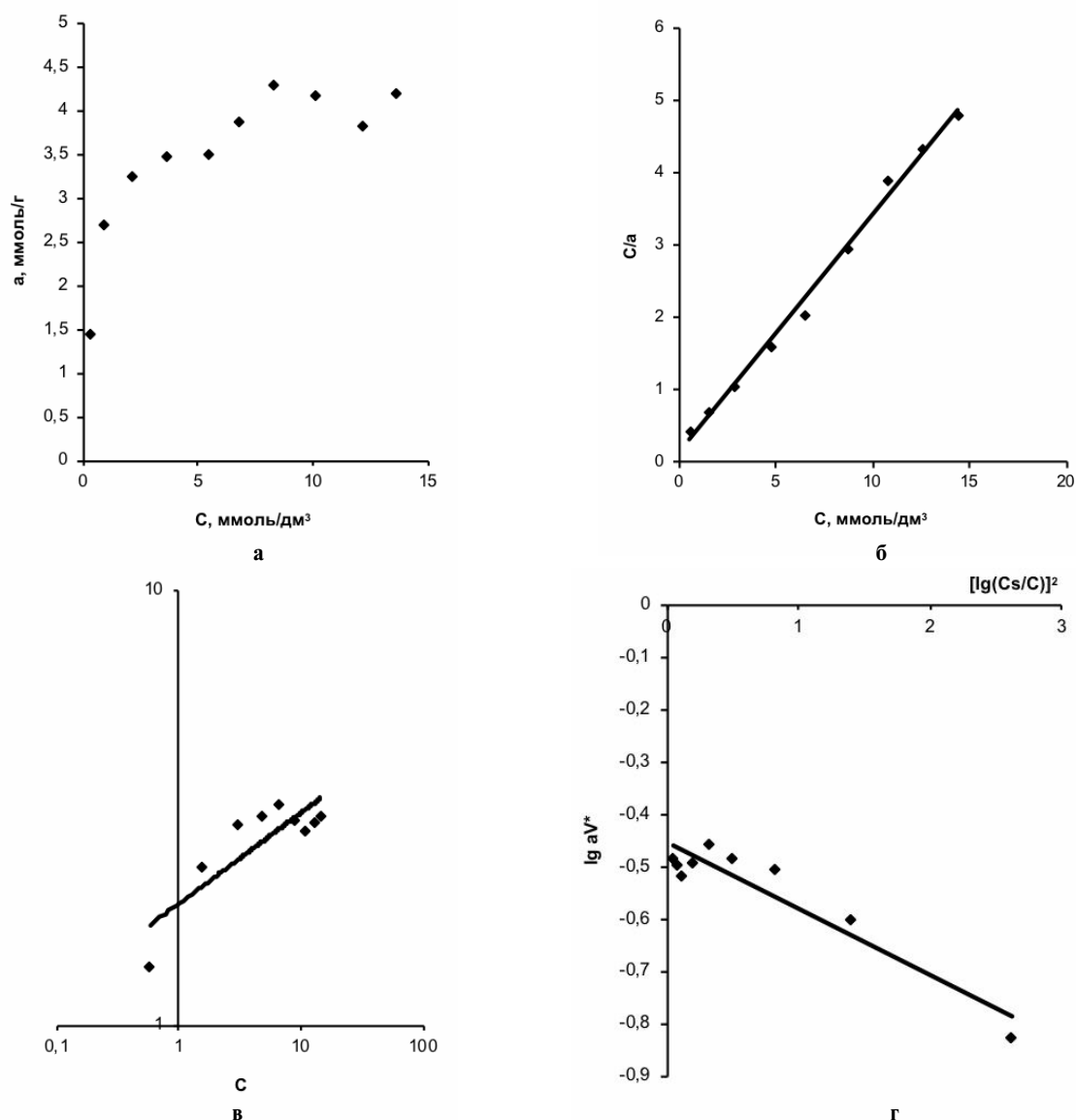


Рис. 3. Ізотерми сорбції п-хлораніліну для АВ F300 за різними моделями: а, б – модель Ленгмюра; в – модель Фрейндліха; г – модель Дубініна-Радушкевича

Таблиця 2

Структурно-сорбційні характеристики зразків за моделями Ленгмюра, Дубініна-Радушкевича та Фрейндліха

Тип сорбційного матеріалу	Структурно-сорбційні характеристики							
	ізотерма Ленгмюра			ізотерма Дубініна-Радушкевича			ізотерма Фрейндліха	
	K_L , дм ³ /ммоль	a_{∞} , ммоль/г	S_s , м ² /г	V_a , см ³ /г	a_{∞} , ммоль/г	S_s , м ² /г	K_F	1/n
F300	1,40	4,31	1272	0,47	4,28	1263	2,34	0,25
СМ1	1,42	4,65	1372	0,48	4,43	1307	2,62	0,23

воване вугілля F300; СМ1 та СМ2) (рис. 6). Електрокінетична провідність для «червоного шламу» складала від 0,02 до 5,3 мкСм/см, від 0,01 до 4,54 мкСм/см для активованого вугілля F300, від 0,007 до 5,09 мкСм/см для СМ1, від 0,01 до 5,13 мкСм/см для СМ2 в залежності від рН роз-

чину.

Аналіз результатів вказує на те, що дзета-потенціал активованого «червоного шламу» в досліджуваному діапазоні рН складає від +22 до -31 мВ, отже досягнення ізоелектричної точки (0), може бути при рН 5,2. Електрокінетичний

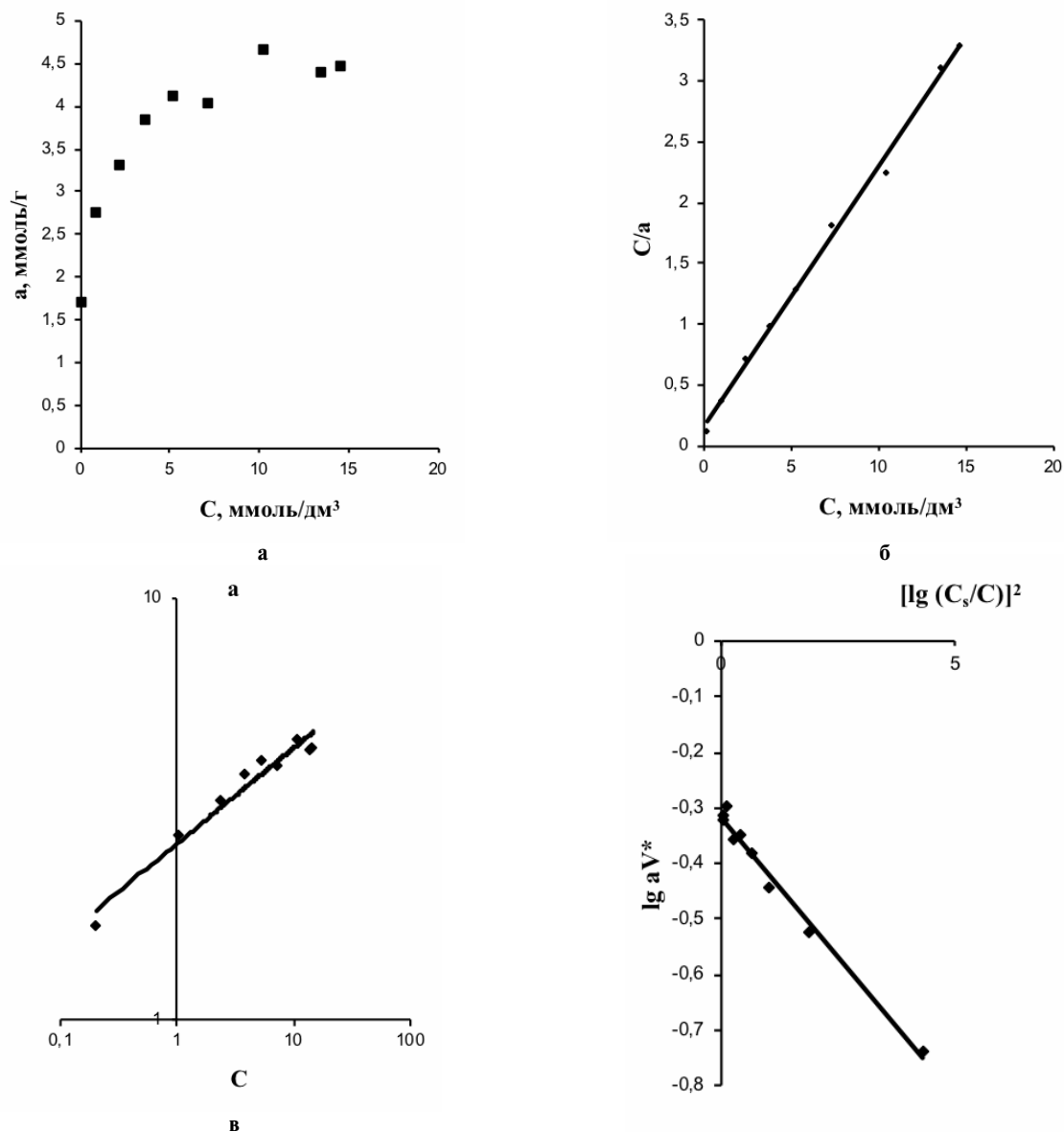


Рис. 4. Ізотерми сорбції п-хлораніліну для СМ1 за різними моделями: а, б – модель Ленгмюра; в – модель Фрейндліха; г – модель Дубініна-Радушкевича

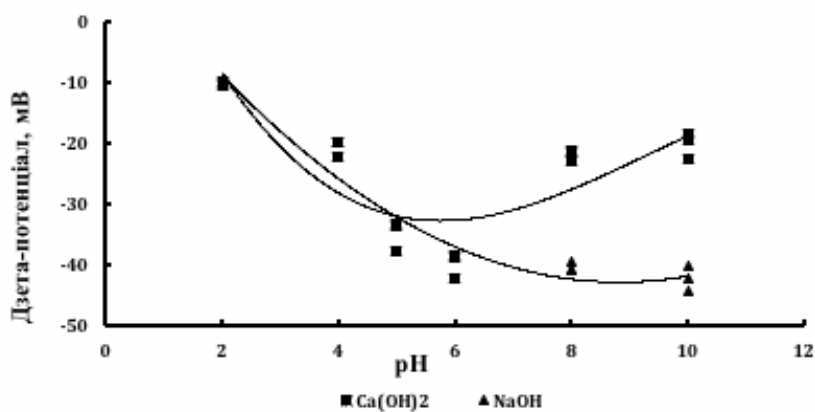


Рис. 5. Вплив рН водного середовища на дзета-потенціал Na(HA) з концентрацією 8 мг/дм³ при 293 К. рН регулювали за допомогою розчинів Ca(OH)₂ та NaOH

потенціал активованого вугілля F300 складає від +13,2 до -39 мВ, досягнення ізоелектричної точки може відбуватися за рН середовища 3,3. Дзета-потенціал СМ1 складає від +6,9 до -47 мВ, досягнення ізоелектричної точки відбувається за рН середовища 3,2. Дзета-потенціал СМ2 складає від +16,8 до -33,2 мВ, досягнення ізоелектричної точки може бути при рН 4,1.

Це означає, що поверхня активованого «червоного шלאму» при $\text{pH} > 5,2$ має надлишок негативного заряду, а в кислому середовищі (при $\text{pH} < 5,2$) – надлишок позитивного заряду. Таке розподілення електричного заряду характерне для гідрофобних поверхонь або поверхонь, що мають як негативні, так і позитивні центри [7].

Наявність від'ємних карбоксильних груп на поверхні АВF 300 можливе за проведення сорбції при $\text{pH} > 3$, на що вказує величина дзета-потенціалу.

На рис. 7 надано результати дослідження зміни електрокінетичного потенціалу в процесі адсорбції Na(НА) на одержаних сорбційних матеріалах для встановлення впливу рН на ефективність сорбції. Значення рН в процесі сорбції

визначає стан дисоціації функціональних груп та поверхневий характер сорбенту.

Визначено, що максимальний ступінь видалення натрієвої солі гумінової кислоти досягається при значенні рН, що відповідає ізоелектричним точкам сорбентів. При рН середовища нижче ізоелектричних точок, в якому сорбенти мають негативний електрокінетичний потенціал, ефективність сорбції знижується. Так, наприклад, для СМ1 ізоелектрична точка знаходиться в межах значення рН 4,1, при якому досягається максимальний ступінь видалення гумінових речовин (93,5%) (рис. 8). Видалення Na(НА) відбувається за рахунок адсорбції гідрофобних груп на поверхні АВ та гумінових речовин. При підвищенні рН збільшуються сили електростатичного відштовхування поверхні адсорбенту та адсорбату, що призводить до зменшення ефективності сорбційних процесів.

Оскільки на ефективність очищення води, крім рН середовища, впливає доза сорбенту, досліджено вплив дози сорбентів при контролі рН на рівні 6,5, що відповідає рН реальних поверхневих водних об'єктів. Отримані зразки ви-

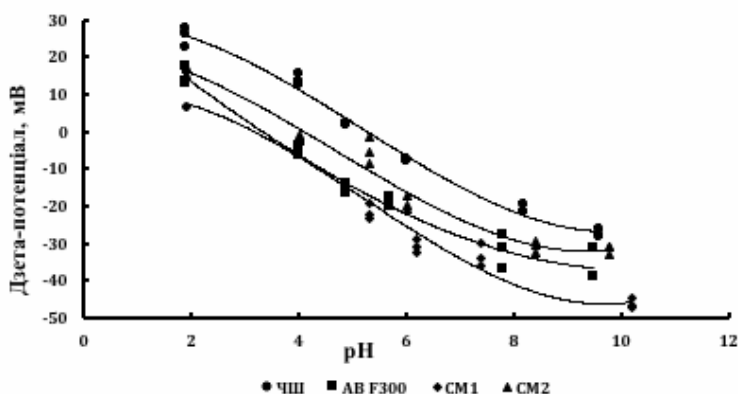


Рис. 6. Вплив рН середовища на дзета-потенціал сорбентів з концентрацією $0,1 \text{ мг/см}^3$ при температурі 293 К. Корикування рН здійснювали за допомогою додавання NaOH

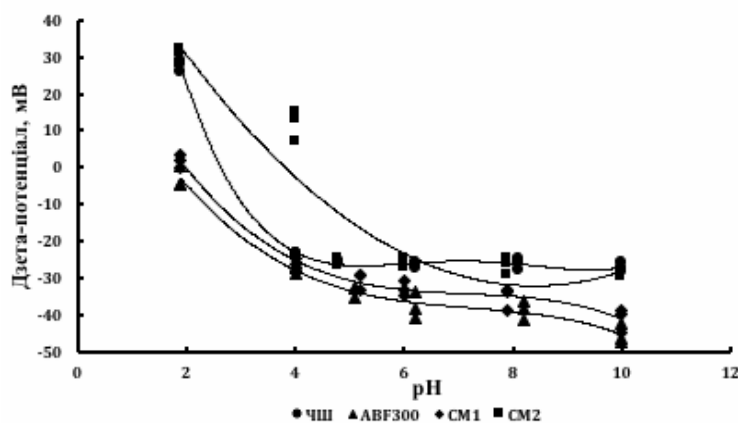


Рис. 7. Зміна дзета-потенціалу розчину Na(НА) після проведення адсорбції з різними сорбентами при температурі 293 К, дозі сорбентів 1 г/дм^3 , тривалості сорбції 150 хв, швидкості обертання шейкера 200 об./хв

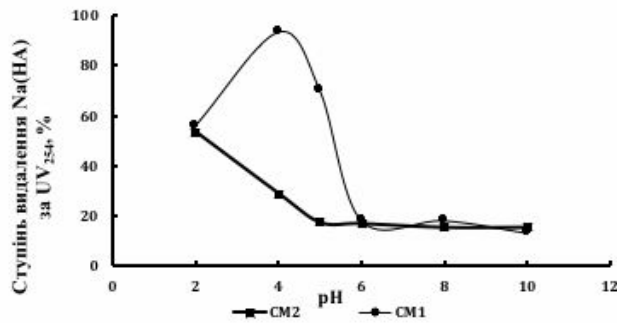


Рис. 8. Вплив рН середовища на ступінь видалення Na(HA) при температурі 293 К, дозі сорбентів 1 г/дм³, тривалості сорбції 150 хв, швидкості обертання шейкера 200 об./хв та концентрації Na(HA) 8 мг/дм³

явили високу ефективність (до 98% для CM1 та до 91% для CM2) при раціональній дозі 4 г/дм³, в порівнянні з активованим вугіллям (37% при дозі 12 г/дм³) (рис. 9). Це пов'язано з очікуваною зміною хімії поверхні модифікованих сорбентів та, ймовірно, за рахунок каталітичного окиснення органічних речовин оксидами металів присутніми в структурі активованого вугілля після просочення кислим розчином після нейт-

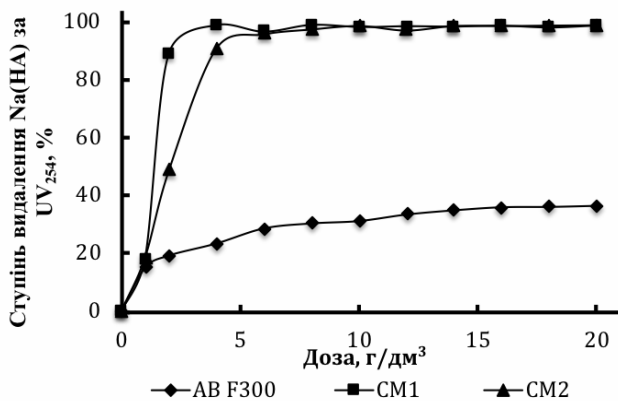


Рис. 9. Вплив дози сорбентів на ступінь видалення Na(HA) при температурі 293 К, рН вихідного розчину 6,5, тривалості сорбції 150 хв, швидкості обертання шейкера 200 об./хв та концентрації Na(HA) 8 мг/дм³

ралізації розчину «червоного шламу».

Висновки

Здійснено модифікацію поверхні активованого вугілля марки F300 та встановлено, що за методом одержання CM1 активні компоненти «червоного шламу» потрапляють вглиб пор, тоді як за методом держання CM2 активні компоненти закріплюються на поверхні вугілля.

Визначено, що максимальний ступінь видалення натрієвої солі гумінової кислоти досягається за значення рН, що відповідає ізоелектричним точкам сорбентів. При рН середовища нижче ізоелектричних точок, де сорбенти мають негативний електрокінетичний потенціал, ефективність сорбції знижується.

Виконано математичну обробку ізотерм рівноважної адсорбції п-хлораніліну з метою встановлення питомої площі поверхні CM1, розміру та об'єму пор. Встановлено, що модифікування компонентами «червоного шламу» АВ F300 сприяє збільшенню ефективності вилучення Na(HA) з 37% при дозі 12 г/дм³ АВ F300 до 98% для CM1 та до 91% для CM2 при дозі 4 г/дм³, ймовірно, за рахунок каталітичного окиснення адсорбованих вугіллям гумінових речовин оксидами заліза, що наявні у відходах глиноземних виробництв.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Utilization of «red mud» being a part of new effective adsorbent in water treatment* / S. Kyrii, I. Kosogina, I. Astrelin, V. Mosiuk. // *Water & Water Purification Technologies. Scientific and Technical News.* – 2017. – Vol.1(121). – P.3-11.
2. *Vangelatos I., Angelopoulos G., Boufounos D. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement* // *Journal of Hazardous Materials.* – 2009. – Vol.168. – P.473-478.
3. *Zhang P.X. Red mud making tile black granular materials* // *Multipurpose Utilization of Mineral Resources.* – 2000. – Vol.3. – P.41-43.
4. *Xing G., Jiao Z.Z. The development of non-autoclaved brick made of red mud and fly ash* // *Rare Metals and Cemented Carbides.* – 1993. – Vol.6. – P.154-163.
5. *Exfoliation and textural modification of anthracites* / A. Albinak, G. Furdin, D. Begin et al. // *Carbon.* – 1996. – Vol.34. – P.1329-1334.
6. *Influence of anthracite pretreatment in the preparation of activated carbons* / C. Daulan, S. Lyubchik, J. Rouzaud, F. Beguin // *Fuel.* – 1998. – Vol.77. – P.495-502.
7. *Anielak A., Grzegorzuk-Nowacka M. Significance of zeta potential in the adsorption of fulvic acid on aluminum oxide and activated carbon* // *Polish Journal of Environmental Studies.* – 2011. – Vol.6. – P.1381-1386.
8. *Тарковская И.А. Окисленный уголь.* – К.: Наукова Думка, 1981. – 200 с.

Надійшла до редакції 19.10.2017

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON MODIFIED BY WASTES OF ALUMINA PRODUCTION

S.O. Kyrii, I.V. Kosogina, I.M. Astrelin, L.S. Obodenko

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine

The modification of the surface of activated carbon by the products of acid treatment of «red mud» was investigated in this work. It was established that the active components of «red mud» get inside the pores of carbon when the modification of the activated carbon of F300 brand is performed by the impregnation method, whereas these components are fixed on its surface when the modification is carried out by the method of thermal-acidic activation. The structurally-sorption characteristics of the obtained sorption materials were established. The electrokinetic potentials (zeta potentials) of adsorbents and adsorbate in a wide range of pH of the aqueous medium were determined. To determine the adsorption efficiency, the concentration of natural organic matter was investigated by means of spectrophotometric method before and after adsorption. A high degree of the removal of sodium salt of humic acid was stated, it reaches 98% for the sorption material SM1 at a dose of 4 g L⁻¹ and 95% for the sorption material SM2 at a dose of 6 g L⁻¹.

Keywords: red mud; natural organic matter; adsorbent; modification; zeta potential; water purification.

REFERENCES

1. Kyrii S., Kosogina I., Astrelin I., Mosiyuk V. Utilization of «red mud» being a part of new effective adsorbent in water treatment. *Water & Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*, 2017, vol. 1(21), pp. 3-11. Available at: <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/20301>.
2. Vangelatos I., Angelopoulos G.N., Boufounos D. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 168, pp. 473-478.
3. Zhang P.X. Red mud making tile black granular materials. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2000, vol. 3, pp. 41-43. (in Chinese).
4. Xing G., Jiao Z.Z. The development of non-autoclaved brick made of red mud and fly ash. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 1993, vol. 6, pp. 154-163.
5. Albinak A., Furdin G., Begin D., Mareche J.F., Kaczmarczyk J., Broniek E. Exfoliation and textural modification of anthracites. *Carbon*, 1996, vol. 34, pp. 1329-1334.
6. Daulan C., Lyubchik S.B., Rouzaud J.-N., Beguin F. Influence of anthracite pretreatment in the preparation of activated carbons. *Fuel*, 1998, vol. 77, pp. 495-502.
7. Anielak A.M., Grzegorzczuk-Nowacka M. Significance of zeta potential in the adsorption of fulvic acid on aluminum oxide and activated carbon. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2011, vol. 6, pp. 1381-1386.
8. Tarkovskaya I.A., *Okislennyi ugol'* [Oxidized coal]. Naukova Dumka Publishers, Kiev. 1981. 200 p. (in Russian).