

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

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ  
ПРИ ПОМОЩИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ С УЛУЧШЕННЫМИ  
СОРБЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

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

*Обоснована возможность получения новых углеродных сорбентов из антрацитовых углей Донецкого месторождения (Украина). Показано, что их адсорбционная способность зависит от физико-химического состава исходного сырья и способа обработки. Указана возможность получения сорбента, имеющего рациональную структуру пористого пространства, путем его многостадийной активации. Применение таких сорбентов позволяет уменьшить удельный расход активного угля для очистки воды при фильтровании поверхностных вод р. Днепр и биологически очищенных сточных вод г. Киева.*

**Ключевые слова:** активный уголь, антрацит, мезопористая структура, парогазовая активация, очистка воды.

**Введение.** Для решения многих экологических задач, связанных с загрязнением окружающей среды, а также получением качественной питьевой воды, используют углеродсодержащие материалы, в частности активные угли (АУ). Многие производители выпускают АУ, имеющие различные физико-химические характеристики и пористую структуру. Наряду с этим, совокупность их адсорбционных характеристик [1] в должной мере не отвечает задачам извлечения широкого спектра сложных органических соединений, например гуминовых и фульвиновых кислот водного гумуса, содержащихся в большей части вод открытых водоемов Украины. В силу этого угли, не обладающие необходимой пористой структурой и химическим строением поверхностного слоя, способного к иммобилизации биопленки, не всегда достаточно эффективны для глубокой очистки природных и сточных вод.

© Н.А. Клименко, С.В. Гречаник, В.А. Безпояско, Л.А. Савчина, 2013

Предыдущими исследованиями [2, 3] показаны преимущества антрацитов как сырья для производства АУ, используемых при очистке воды. При этом Донецкий угольный бассейн располагает богатыми запасами антрацитов разных стадий метаморфизма, которые используются в энергетических целях и для производства кокса. Однако, по нашему мнению, применение антрацита для получения высококачественных АУ, которые служат для очистки воды от органических соединений, может быть достаточно эффективным, по крайней мере, в Украине.

Цель данной работы – изучение влияния физико-химических характеристик новых углеродных сорбентов на степень очистки природных и сточных вод и обоснование возможности их получения из антрацитов Донецкого месторождения (Украина).

**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования использовали углеродсодержащие материалы на основе антрацитовых углей, отобранных на нескольких Центральных обогатительных фабриках (ЦОФ) Донецкого месторождения (производство ООО "Термоантрацит").

Пропитку активных антрацитов для их последующей активации осуществляли органическими веществами различного химического строения: фенол –  $C_6H_5OH$ ; анионное ПАВ (АПАВ) – додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  (далее – ДДСNa); АПАВ – сульфенол  $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_2Na$ ; неионогенное ПАВ (НПАВ) – смачиватель ОП-10  $(CH_2CH_2O)_nOCH_2CH_2OH$  (далее – ОП-10); краситель – активный ярко-красный 5СХ  $C_3N_3Cl_2-NH-C_{10}H_4(SO_3Na)_2-N=N-C_6H_4SO_3Na$  (далее – АЯК 5СХ).

Для получения образцов активного угля из антрацита Донецкого месторождения применяли несколько методов активации. Так, первая серия образцов была получена при использовании парогазовой активации в кипящем слое материала [4] при температуре водяного пара 700 – 1000°C. Активацию проводили в псевдооживленном слое исследуемого образца угля. Температуру контролировали термопарой типа хромель – алюмель. Точку начала процесса активации определяли по моменту возгорания водорода, полученного в результате реакций, происходящих в слое угля при температуре активации. При контакте выходящей газовой смеси с кислородом воздуха на выходе из реактора наблюдалось возгорание.

Последующие серии образцов углей получены с использованием двухстадийных методов активации, которые включали в себя подготовительную обработку сырья с размером зерен 0,5 – 2,0 мм при фик-

сированной температуре процесса до получения АУ с насыпной плотностью, составляющей 0,6 – 0,7 г/см<sup>3</sup>. Далее этот уголь насыщали в равновесных условиях различными органическими веществами из их водных растворов. Концентрация адсорбирующегося вещества – 0,5 – 1,0%. Согласно [5] пропитанный АУ активировали по вышеописанной схеме в псевдооживленном слое или в неподвижном слое адсорбента газовой смесью, содержащей свободный кислород в количестве 2,5 – 6,0 объем. %. Температура теплоносителя на входе в колонну соответствовала величине, которая необходима для инициирования начала термоокислительной деструкции адсорбированного органического вещества.

Структурно-сорбционные характеристики АУ определяли по изотермадсорбции – десорбции азота при 77 К, измеренным при помощи Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System ("Quantachrome Corporation"). Изотермы были использованы для расчета величин площади поверхности  $S$ , общего объема пор  $V_a$ , объемов микропор  $V_{ми}$ , мезопор  $V_{ме}$  и макропор  $V_{ма}$  сорбента [6]. Все приведенные выше параметры рассчитаны согласно теории функционала плотности (DFT), по  $t$ -методу, а также моделям БЭТ и Дубинина-Радушкевича.

Величину динамической емкости сорбента  $a_{дин}$  по заданному веществу находили согласно [7], величину удельного расхода угля для очистки воды от органических веществ – по методике [8].

Определение насыпной плотности, емкости по бензолу, йодного числа, сорбционной активности по метиленовому голубому образцов АУ осуществляли, соответственно, по стандартным методикам [9 – 12].

**Результаты и их обсуждение.** В первой серии экспериментов были получены образцы АУ из антрацитов с различными характеристиками для дальнейшей оценки эффективности их использования при очистке воды. На структурно-сорбционные характеристики, которые определяют качество АУ, полученного при использовании кипящего слоя угля в атмосфере водяного пара, влияют следующие факторы:

- физико-химический состав исходного сырья;
- предварительная обработка и подготовка угля;
- состав и скорость подачи реакционноспособного газового теплоносителя;
- температура процесса;
- продолжительность активации.

Рассмотрим влияние каждого из этих критериев на управление процессом получения АУ из антрацитов.

Критерием отбора сырья для получения качественного АУ при использовании его в системах водоочистки был установлен, в первую очередь, показатель зольности, составляющий < 10%. Проведен технический и элементный анализ сырья, а также исследован химический состав золы проб антрацитов, отобранных из разных источников (табл. 1, 2).

Таблица 1. Технический и элементный составы антрацитов

Номер образца*	Влажность	Зольность	Концентрация, %					
	%	%	С	О	Н	Н	С	Летучие
1	0,9	5,9	94,3	0,8	0,7	1,9	2,2	2,4
2	0,8	9,3	95,6	1,0	0,6	1,8	1,0	2,7
3	1,1	7,5	95,3	0,8	0,7	2,0	1,2	2,1
4	0,8	4,4	95,7	0,9	0,6	1,7	1,0	2,1
5	1,4	4,2	94,3	О+N=3,3		1,8	0,6	2,7

\* Образцы антрацита из пяти ЦОФ Донецкого месторождения.

Таблица 2. Химический состав золы антрацитов

Номер образца*	Концентрация оксидов, %									
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1	33,8	38,9	16,1	1,8	3,5	0,9	1,1	2,9	0,7	0,1
2	49,9	12,5	22,9	2,0	2,4	0,9	3,6	1,9	0,7	0,1
3	45,2	19,5	20,8	2,3	2,8	1,0	3,4	2,4	0,5	0,2
4	51,3	13,0	22,9	1,6	1,5	1,1	3,2	1,0	0,5	0,1
5	46,3	20,0	17,9	2,1	3,7	—	—	3,4	1,0	0,1

\* Образцы антрацита из пяти ЦОФ Донецкого месторождения.

Данные технического анализа и элементного состава органической массы позволили охарактеризовать исследованные антрациты как высокометаморфизированные и высококонденсированные образцы с относительно небольшим содержанием гетероатомов азота, серы и кислорода. При выборе сырья учитывали фактор присутствия в золе

образцов угля оксидов железа, марганца, алюминия и особенно калия, наличие которых, даже в количестве 0,1%, значительно ускоряет процессы окисления, что искажает получаемые результаты. Исходя из вышеизложенного, парогазовую активацию углеродсодержащего материала в кипящем слое исследовали при использовании антрацита (см. табл. 1, проба №5), имеющего следующие классификационные параметры:

Выход летучих веществ на сухое беззольное состояние угля $V^{daf}$ , % .....	2,7
Толщина пластичного слоя $Y$ , мм .....	0
Пластометрическая усадка $X$ , мм .....	5
Зольность на сухое состояние угля $A^d$ , % .....	4,2
Общая сера на сухое состояние угля $S_t^d$ , % .....	0,6
Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние угля $Q_s^{daf}$ , МДж/кг (ккал/кг) .....	33,65 (8036)
Максимальное влагосодержание $W_{max}$ , % .....	6,0
Хлор на сухое состояние угля $Cl^d$ , % .....	0,06
Фосфор на сухое состояние угля $P^d$ , % .....	0,005
Низшая теплота сгорания угля $Q_i^r$ , МДж/кг (ккал/кг) .....	31,26 (7467)

Получение адсорбента с улучшенными характеристиками еще не определяет однозначно эффективность его применения в сорбционной технологии. В этом аспекте важным фактором является гранулометрический состав полученного продукта, который в значительной степени определяет фильтрующую способность АУ. Сырьевая база исходного антрацита имеет полифракционный гранулометрический состав с максимальным содержанием (46,4%) фракции с размером зерен 2,0 – 3,0 мм.

Для исследований использовали фракцию исходного сырья < 3 мм, которое при термообработке в кипящем слое материала при 880°C в течение 1,5 ч активировали паром. Полученный АУ имеет следующий фракционный состав: 2,0 – 3,0 мм – 44,0; 1,0 – 2,0 мм – 40,5; 0,5 – 1,0 мм – 14,5; < 0,5 мм – 1,0%. Стандартные характеристики фракций представлены в табл. 3.

Из указанной таблицы видно, что максимальную адсорбционную емкость имеют частицы размером 0,5 – 1,0 и 1,0 – 2,0 мм. Частицы < 0,5 и > 2,0 мм имеют менее развитую пористость. Кроме этого, фракция АУ с размером 0,5 – 2,0 мм наиболее приемлема для исполь-

зования в адсорберах с плотным слоем материала (рис. 1, 2). Зависимость удельной потери напора потока и расширения слоя от скорости фильтрования воды соответствует стандартным требованиям [13] на сорбционные материалы. Так как фракции АУ с размерами 2,0 – 3,0 и < 0,5 мм представляют собой балласт при использовании полученного угля в адсорбционных целях, входную пробу сырья рассеивали на ситах для получения целевой фракции с размером 0,5 – 2,0 мм, которая и была использована в последующих экспериментах.

Таблица 3. Характеристики активного антрацита разных фракций

Размер фракции угля, мм	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Емкость по бензолу, см <sup>3</sup> /г	Йодное число, %	Сорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г
2,0 – 3,0	0,65	0,25	45,7	40,5
1,0 – 2,0	0,42	0,35	62,2	75,0
0,5 – 1	0,40	0,38	78,9	85,5
<0,5	0,65	0,30	48,9	35,5

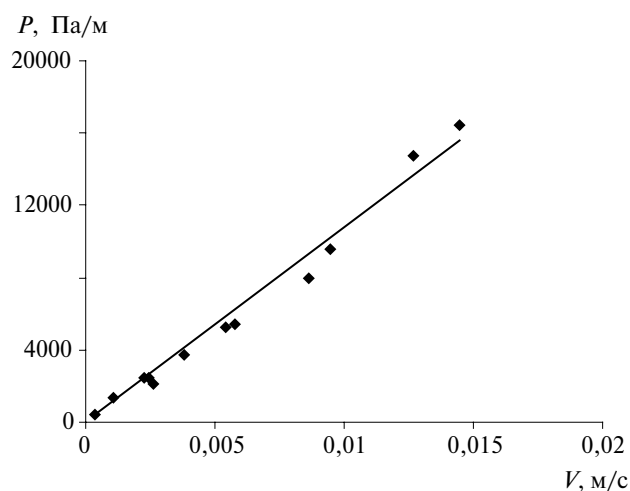


Рис. 1. Зависимость удельной потери напора потока от скорости фильтрования воды сквозь активный уголь (фракция 0,5 – 2,0 мм).

Окислителем углерода на этапе активации антрацитов в кипящем слое материала был выбран водяной пар, обладающий особыми свойствами как активатор [14].

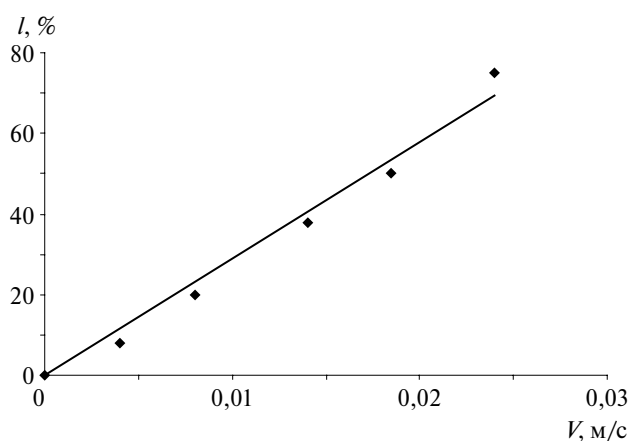


Рис. 2. Зависимость расширения слоя активированного угля ( $l$ ) от скорости фильтрации воды (фракция 0,5 – 2,0 мм).

Следует отметить, что два исследованных фактора (сырье и окислитель) имеют решающее значение в получении качественного АУ. Однако влияние температуры и продолжительности активации на адсорбционные характеристики сорбента не менее важны. Характеристики образцов АУ, полученных при изменении температуры процесса активации в диапазоне 825 – 950°С и его продолжительности (0,5 – 2,0 ч), приведены в табл. 4. Каждому образцу обработанного материала соответствуют конкретные значения температуры и времени активации в кипящем слое при скорости газа-реагента (пара), составляющей 0,33 м/с.

Как видно из указанной таблицы, отношение объема микропор к объему мезопор у полученных простой активацией образцов АУ, при описанных выше условиях, составляет 4,6 – 16,4. Можно отметить, что исследуемый уголь обладает преимущественно микропористой структурой. Несоответствие такой структуры АУ задаче его применения в области глубокой очистки природных и сточных вод, содержащих органические вещества с большими размерами молекул, вызывает необходимость получения сорбента, имеющего рациональную структуру пористого пространства, где отношение объема микропор к объему мезопор минимально при значительной величине суммарного объема пор.

Таблица 4. Параметры пористой структуры образцов активных углей, полученных в кипящем слое, при различных условиях активации

Номер образца	S, м <sup>2</sup> /г	V <sub>ми</sub>	V <sub>ме</sub>	Температура активации, °С	Продолжительность активации, мин
		см <sup>3</sup> /г			
1	435,8	0,17	0,02	860	90
2	503,6	0,20	0,02	825	120
3	534,3	0,22	0,03	850	100
4	542,1	0,24	0,02	850	120
5	570,0	0,22	0,06	950	90
6	576,2	0,23	0,03	875	100
7	635,8	0,28	0,02	850	90
8	695,5	0,28	0,07	875	120
9	704,9	0,29	0,04	900	90
10	850,3	0,33	0,07	925	90

После первой стадии получения АУ методом парогазовой активации в псевдооживленном слое (насыпная плотность – 0,6 – 0,7 г/см<sup>3</sup>; S – 300 – 400 м<sup>2</sup>/г; V<sub>ми</sub> – 0,10 – 0,20; V<sub>ме</sub> – 0,015 – 0,025 см<sup>3</sup>/г; поглощение метиленового синего – 25 – 50 мг/г; йодное число – 30 – 50%; размеры зерен – 0,5 – 2,0 мм) его подвергали пропитке органическими веществами и активации паром в кипящем слое материала. При этом изучали изменение динамической емкости полученных образцов АУ до и после активации. Результаты экспериментов представлены в табл. 5.

Таблица 5. Изменение динамической емкости активного угля при пропитке его органическими веществами с последующей активацией в кипящем слое

Вещество для пропитки угля	a <sub>дин</sub> , мг/г					
	до пропитки	после пропитки и активации АУ по				
		фенолу	ДДСNa	сульфонолу	ОП-10	АЯК 5СХ
Фенол	94,7	100,5	127,5	111,0	90,5	95,5
ДДСNa	63,8	98,0	128,9	95,5	100,5	65,2
Сульфонол	35,5	35,0	250,0	248,0	230,0	125,5
ОП-10	40,0	201,0	490,5	495,5	388,0	32,0
АЯК 5СХ	2,5	1,8	22,5	21,5	12,3	2,3



Полученные данные свидетельствуют, что предварительная адсорбция некоторых органических веществ на АУ перед термической обработкой сорбента способствует повышению его адсорбционной емкости относительно веществ с большими размерами молекул. При этом заметно изменяется структура угля в сторону увеличения доли мезопор, что особенно важно для адсорбционной технологии очистки воды.

Сопоставление удельного расхода нового образца АУ (далее – АА-Н), полученного в две стадии активации (первая – парогазовая активация исходного сырья, вторая – парогазовая активация полученного на первой стадии АУ, насыщенного ДДСNa), с аналогичными показателями углей, которые применяются на станциях водоподготовки при фильтровании речной воды, представлено в табл. 6.

Показано, что пористая структура сорбента АА-Н наиболее приемлема для адсорбционной очистки природных вод по сравнению с другими выбранными адсорбентами. Однако при выполнении активации на второй стадии в кипящем слое наблюдались значительные потери (60 – 70%) исходного сырья. Поэтому в следующей серии экспериментов образцы угля, пропитанные органическим веществом, активировали в неподвижном слое материала теплоносителем с незначительным содержанием кислорода, который подавали сверху вниз на загруженный в колонну материал. Полученные результаты (табл. 7) позволяют утверждать, что данный процесс протекает по зонному принципу. Слой загруженного в колонну сырья, в котором происходят экзотермические реакции окисления адсорбированных органических веществ, следует считать зоной активации.

Сравнивая характеристики активных углей, полученных методами одно- и двустадийной активации, можно отметить, что во втором случае образцы сорбента имеют более развитую мезопористость. Объем мезопор данных углей превышает объем мезопор, полученных методом одностадийной парогазовой активации. Кроме того, необходимо учесть, что при проведении второй стадии активации в плотном слое значительно снижаются потери исходного материала (до 3 – 10%) и расход энергоресурсов (за счет использования тепла экзотермических реакций окисления адсорбированных органических веществ).

По технологии активации в неподвижном слое получены первые образцы новых сорбентов, пористая структура которых соответствует решению задачи их применения в области глубокой очистки природ-

ных и сточных вод. Так, например, для снижения ХПК биологически очищенных сточных вод г. Киева с 42 до 10 мг О/дм<sup>3</sup> расход активного угля марки КАД (Россия) составляет 12,5, микропористого угля – 10,5 – 12,0 кг/дм<sup>3</sup>, а при использовании образцов АУ, полученных по методу многостадийной активации с пропиткой материала органическим веществом, – всего 0,65–0,85 кг/м<sup>3</sup>.

**Выводы.** Создание активного угля на основе антрацита с улучшенными сорбционными свойствами позволит уменьшить удельный расход применяемого для очистки воды адсорбента. Получение углей с сильно развитой мезопористостью и большой удельной поверхностью требует ограничения верхнего предела размеров мезопор величинами, действительно необходимыми для сорбции из воды как низкомолекулярных, так и водорастворимых высокомолекулярных веществ, либо устойчивых мицелл ПАВ, соединений водного гумуса, красителей, большинство которых имеет молекулы с диаметром до 2,5 нм. Данными исследованиями удалось подойти к решению проблемы получения нового сорбента из антрацитов Донецкого месторождения. Структура этого угля оптимально подходит для водоподготовки и очистки сточных вод. При этом средний эффективный радиус пор находится в пограничной зоне широких супермикропор и узких мезопор, а верхний предел радиуса не превышает 4 – 5 нм. Однако угли с такой структурой при использовании метода одностадийной парогазовой активации антрацита в кипящем слое получить оказалось затруднительно, но возможно путем применения многостадийной активации исходного сырья.

**Резюме.** Обґрунтовано можливість отримання нових вуглецевих сорбентів з антрацитового вугілля Донецького родовища (Україна). Показано, що адсорбційна здатність одержуваних активних антрацитів залежить від фізико-хімічного складу вихідної сировини і способу їх обробки. Вказано можливість одержання сорбенту, що має раціональну структуру пористого простору, шляхом його багатостадійної активації. Застосування одержаних сорбентів дозволяє зменшити питому витрату активного вугілля для очищення води при фільтруванні поверхневих вод р. Дніпро та біологічно очищених стічних вод м. Києва.

*N.A. Klymenko, S.V. Grechanik, V.O. Bezpyasko, L.A. Savchyna*

**THE EFFICIENCY IMPROVING OF WATER TREATMENT  
BY USE ACTIVATED CARBON WITH ADVANCED  
SORPTION CHARACTERISTICS**

Summary

The influence of the physicochemical characteristics of the new carbon sorbents on the effectiveness of natural and waste waters is investigated. It is justified the possibility to receive them from the Donets Basin anthracite. It is shown the possibility to reduce the specific consumption of activated carbon for purification of the Dnieper river water and the Kiev biologically treated wastewater. The anthracite activation processes of Donets Basin was explored. It is showed that the adsorption capacity of the resulting active anthracite depends on chemical and physical composition of the starting material and the method of its processing. It is shown the possibility to get a sorbent with a rational structure of pore space via its multi-stage activation.

Список использованной литературы

- [1] *Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ: Новый справочник химика и технолога.* – СПб.: Изд-во "Мир и Семья", 2002. – Ч. 1. – 988 с.
- [2] *Самофалов В.С.* Дис..... канд. техн. наук. – М., 2004. – 174 с.
- [3] *Пат. 95014 Україна, МКІ С 01 В 31/0/ С.В. Гречаник, Н.А. Мешкова-Клименко, В.В. Гончарук, С.В. Дроздович, Л.А. Савчина, І.І. Токареєв, Є.П. Крилов, О.П. Кожан.* – Опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12.
- [4] *Махорин К. Е., Глухоманюк А.М.* Получение углеродных адсорбентов в кипящем слое. – К.: Наук. думка, 1983. – 160 с.
- [5] *Клименко Н.А., Гречаник С.В., Слободян В.В., Тимошенко М.Н.* // Хим. технология. – 1990. – №2. – С. 66 – 69.
- [6] *Клютенко Н.А., Савчина Л.А., Козуатник І.Р., Торкун Ю.В., Polyakova T.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2008. – **30**, N 6. – P. 344 – 350.
- [7] *Шлюгер Е.С., Левченко Т.М., Подлеснюк В.В., Глухоманюк А.М.* // Хим. технология. – 1990. – №2. – С. 99 – 100.

- [8] *Koganovskii A.M., Levchenko T.M., Gora L.N., Savchina L.A.* // J. Water Chem. and Technol. – 1992. – **14**, N 4. – P. 275 – 280.
- [9] *ГОСТ 25927-95 (ИСО 567-74)*. Метод определения насыпной плотности. – Введ. 01.07.1997.
- [10] *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 591 с.
- [11] *ГОСТ 6217-74*. Сорбционная активность по йоду. – Введ. 01.01.1976.
- [12] *ГОСТ 4453-74*. Сорбционная емкость по метиленовому голубому. – Введ. 01.07.1977.
- [13] *СНиП 2.04.03-85*. Канализация, наружные сети и сооружения. – Введ. 01.01.1986 .
- [14] *Малин Н.В.* // Журн. прикл. химии. – 1972. – **42**, №3. – С. 630.

Поступила в редакцию 12.03.2013 г.