

Гречаник С.В.¹, науч. сотр., **Безпояско В.А.¹**, аспирант,
Мешкова-Клименко Н.А.¹, докт. хим. наук, профессор,
Савчина Л.А.¹, канд. хим. наук, **Кожан А.П.²**, канд. техн. наук

¹ **Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, Киев**

бульвар Акад. Вернадского, 42, 03680 Киев-142, Украина,

e-mail: grechanik@gmail.com

² **Институт газа НАН Украины, Киев**

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: ig-secr@i.com.ua

Получение активированных углей с развитой мезопористой структурой из антрацитов

Исследованы процессы получения активированного угля из антрацитов Донецкого бассейна путем их многостадийной активации. На первой стадии активацию исходного сырья проводили водяным паром в кипящем слое материала при фиксированной температуре до получения активированного антрацита с насыпной плотностью 0,6–0,7 г/см³. На второй стадии пропитанный органическими веществами антрацит активировали по двум схемам: в кипящем слое водяным паром и в неподвижном слое газовой смесью, содержащей кислород. Установлены количественные характеристики проведения процесса активации, определяющие качество полученного активированного антрацита. Изучен механизм зонного принципа активации угля в плотном слое материала. Получены образцы активированного антрацита, пористая структура которых соответствует решению задачи их применения при глубокой очистке природных и сточных вод. *Библ. 7, табл. 4, рис. 3.*

Ключові слова: уголь, активированный антрацит, активация, мезопоры, площадь поверхности, адсорбционная емкость.

Эффективность использования активированных углей (АУ) для подготовки питьевой воды и очистки сточных вод в значительной степени зависит от строения их пористой структуры. Она определяет доступность пористого пространства АУ для крупных молекул органических веществ, характерных для природных вод и многих категорий промышленных сточных вод.

Наиболее эффективными сорбентами для этих целей являются мезопористые АУ, селективно адсорбирующие специфические органические молекулы [1]. Исходным сырьем для получения АУ может служить практически любой углеродсодержащий материал и в виде отходов производства, и в виде природных материалов [2]. Угли с высокой механической прочностью и при этом значительной адсорбционной способностью чаще всего получают из скорлупы кокосовых орехов и каменных углей. Последнее более приемлемо для Украины.

При использовании в качестве исходного сырья древесины, кокосовых орехов, полимеров, органических отходов промышленности изготовление АУ состоит из стадий карбонизации и последующей активации материала [3]. В случае выбора в качестве сырьевой базы иско-

паемого антрацита в процессе получения АУ исходный материал претерпевает превращения, близкие к карбонизованному углероду. Это позволяет значительно сократить энергозатраты на переработку антрацитов в сорбенты за счет их непосредственной активации, увеличить производительность процессов получения АУ за счет увеличения выхода готового продукта, значительно уменьшить загрязнение окружающей среды. Однако, АУ, которые получают при одностадийной активации исходного зерненого антрацита, обладают преимущественно микропористой структурой, что ограничивает область их применения для очистки природных и сточных вод. Для развития мезопористой структуры АУ перспективным представляется использование многостадийной активации.

Задача эффективного управления процессом производства активированного антрацита (АА) с развитой мезопористостью решается путем обоснованного выбора каменноугольного сырья, параметров его предварительной активации (1-я стадия) и подбора таких режимов активации на последующих стадиях, чтобы окисление подготовленного антрацита сопровождалось образованием эквивалентного объема микро- и мезопор при относительно небольшом обгаре.

При исследовании процессов термической регенерации активированных углей в плотном слое установлено, что прогрев АУ, насыщенного поглощенными при очистке воды органическими веществами, в диапазоне температур 270–650 °С теплоносителем с пониженным содержанием кислорода приводит к обгару и развитию дополнительной пористости [4, 5]. Однако, эти исследования были проведены на гранулированном активированном угле АГ-3, обладающем другими свойствами по сравнению с антрацитом. Тем не менее, можно ожидать, что такой подход может быть успешно использован для получения АУ из высокоморфинизированных антрацитов. При этом возможно целенаправленное варьирование пористой структурой получаемого АУ.

Цель настоящей работы — изучение возможности получения АУ из антрацитов Донецкого бассейна путем многостадийной активации. При этом первая стадия должна быть подготовительной и осуществляться по традиционной технологии парогазовой активации в кипящем слое [6] с получением преимущественно микропористого сорбента. Процесс активации на последующих стадиях должен быть ориентирован на выявление путей регулирования пористой структурой и на получение АА с развитой супермикро- и мезопористостью.

Материалы и методы исследований

Для активации использовали антрацит марки А от ООО «Термоантрацит» с классификационными параметрами, представленными ниже:

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_{td} , %	–	0,6
Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние угля $Q_{s,daf}$, МДж/кг	–	33,646
Максимальное влагосодержание W_{max} , %	–	6,01
Хлор на сухое состояние угля Cl_d , %	–	0,06
Фосфор на сухое состояние угля P_d , %	–	0,005
Низшая теплота сгорания на рабочее состояние угля Q_{if} , МДж/кг	–	31,263

На первой стадии активацию исходного сырья проводили при фиксированной температуре процесса до получения АА с насыпной плотностью 0,6–0,7 г/см³. Полученный таким образом АА имеет следующие характеристики: удельная поверхность — 300–400 м²/г; объем микропор — 0,1–0,2 см³/г; объем мезопор — 0,015–0,025 см³/г; поглощение метиленового синего — 25–50 мг/г; иодное число — 30–50 %; размеры зерен — 0,5–2,0 мм.

Этот уголь насыщали в равновесных условиях такими органическими веществами: фенолом, додецилсульфатом Na, алкилбензолсульфонатом Na (сульфонолом), алкилфенолэтоксидом (ОП-10), красителем активным ярко-красным 5 СХ при концентрации адсорбирующихся веществ 0,5–1,0 % из их водного раствора.

Пропитанный АУ активировали по схеме, описанной в [6], или газовой смесью, содержащей свободный кислород, в неподвижном слое адсорбента [4]. 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 деградации адсорбированного органического вещества и колебалась в диапазоне 280–350 °С. Начало процесса активации определяли по уменьшению содержания кислорода в лобовом слое угля до 0 %, окончание — по восстановлению концентрации O₂ 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 $\alpha > 1$ 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 удельной эффективной поверхности и объема адсорбционного пространства АУ, а также определение распределения пор по размерам 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, общего объема пор, объема микропор сорбента. Структурно-адсорбционные характеристики сорбента определяли также по адсорбции стандартного вещества из водного раствора [7] построением экспериментальной изотермы адсорбции п-хлоранилина.

Результаты и обсуждение

На величину удельной поверхности, объем и распределение пор по размерам, определяющие качество полученного АУ при парогазовой активации углеродсодержащего материала в не-

сколько стадий, влияют следующие факторы: химико-физический состав исходного сырья и его предварительная подготовка; технология пропитки и состав раствора органических веществ, пропитывающих активный уголь; состояние слоя активируемого материала; состав, направление движения, температура и скорость газа-реагента.

После получения на первой стадии активного антрацита, характеристики которого приведены выше, его подвергали пропитке органическими веществами. В начальной серии экспериментов активацию насыщенного АА осуществляли паром в кипящем слое материала. Результаты экспериментов представлены в табл.1.

На наш взгляд, наиболее приемлемым адсорбентом из вышеприведенных является додецилсульфат натрия (ДДСNa), потому что при его использовании емкость АУ по фенолу увеличилась на 35 %, по красителю — в 6,5 раз, по ОП-10 — в 12 раз, по сульфону — в 7 раз, по ДДСNa — на 100 %. Прирост адсорбционной емкости наблюдался во всех четырех случаях, чего не происходило при применении других видов сорбата. Увеличение емкости образцов АА обусловлено изменением пористой структуры адсорбентов и, очевидно, связано со строением веществ, которые сорбируются. Параметры пористой структуры образца АА, полученного в кипящем слое материала в атмосфере пара при 850 °С в течение 90 мин и с использованием в качестве пропитки ДДСNa имеют следующие величины: предельная адсорбция по п-хлоранилину — 3,9 ммоль/г; удельная поверхность — 1165 м²/г; объем микропор — 0,20 см³/г; объем мезопор — 0,30 см³/г.

Таким образом, предварительная адсорбция на активном антраците перед термической обработкой некоторых органических веществ позволяет повышать адсорбционную емкость этого сорбента относительно веществ с большими размерами молекул, значительно изменяя при этом структуру АУ в сторону увеличения доли мезопор, что особенно важно для адсорбционной технологии очистки воды.

В следующей серии экспериментов образцы угля, пропитанные органическим веществом, активировали также в неподвижном слое материала теплоносителем, который подавали сверху вниз на загруженный в колонку материал. Такой процесс позволяет существенно снизить потери АУ на выгорание, а необходимая пористость достигается при повышении температуры в узком слое угля за счет экзотермических реакций термоокислительной деструкции органических веществ свободным кислородом.

Парогазовая активация в кипящем слое углеродсодержащего материала происходит за счет окисления углерода в основном водяным паром без участия свободного кислорода. Процесс активации в плотном слое, наоборот, требует присутствия в реакционной смеси некоторого количества (2,5–4,0 % (об.)) кислорода при начальной температуре ниже температуры воспламенения антрацита в данной атмосфере.

Смеси реакционных газов заданного количества, состава и температуры можно получать несколькими способами.

Для активации антрацита смесью продуктов сгорания топлива с водяным паром при получении газа-реагента необходимо температуру снизить с 2050 °С до рабочей, а также получить необходимое содержание пара и кислорода в газовой смеси, которое не должно быть меньше стехиометрически необходимого для окисления запланированного количества углерода (то есть обгара угля) и не приводить к его интенсивному выгоранию.

Это достигается разбавлением продуктов горения природного газа: а) холодным воздухом — в плотном слое материала; б) ретурным газом — в плотном слое материала при $\alpha > 1$; в) паром — и в плотном ($\alpha > 1$), и в кипящем слое материала ($\alpha = 1$); г) смесью воздуха и воды — в плотном слое; д) только водой — и в плотном, и в кипящем слое. Коэффициент избытка воздуха $\alpha = V_{вд}/V_{в}^0$ (здесь $V_{вд}$ — действительный объем воздуха, поданного в топку на 1 кг топлива; $V_{в}^0$ — теоретический объем воздуха). Коэффициент избытка воздуха зави-

Таблица 1. Изменение емкости АА в результате пропитки термообработанного АУ органическими веществами с последующей активацией в кипящем слое

Пропитывающие вещества	Предельная емкость перед пропиткой, мг/г	Емкость после активации пропитанного АА, мг/г				
		фенолом	додецилсульфатом натрия	сульфонолом	смачивателем ОП-10	красителем
Фенол	113,6	130,5	153,5	111,0	99,5	9,5
Додецилсульфат натрия	79,8	98,7	159,5	95,5	150,5	22,5
Сульфонол	35,5	37,0	250,0	248,0	230,0	125,5
Смачиватель ОП-10	18,4	101,0	220,5	195,5	188,0	32,0
Краситель	3,5	2,8	22,5	21,5	12,3	2,3

Таблица 2. Характеристики теплоносителя для активации материала в плотном слое при разных вариантах охлаждения топочных газов

Показатель	Холодный воздух	Пар	Ретурный газ	Воздух + вода	Вода
Доля O ₂ в сухом газе при его охлаждении, % (об.)	18,5	5,0	5,0	10,0	5,0
Доля O ₂ во влажном газе при его охлаждении, % (об.)	17,9	0,5	4,9	5,7	2,4
Удельный объем смеси, м ³ /м ³ ПГ	73,0	102,4	77,5	27,9	23,2
Объем кислорода в смеси, м ³	13,1	0,55	3,8	1,6	0,56
Удельный объем балласта, м ³ /м ³ O ₂	4,57	184,1	19,5	17,4	41,4
Количество тепла, выделяющееся при окислении углерода и органических веществ, кДж/м ³ влажной смеси	3894	97	911	1089	430
Температура реакционных газов при окислении угля, °С	1800	60	590	690	275

сит от вида сжигаемого топлива, способа его сжигания, конструкции топки и принимается на основании опытных данных.

Далее приведены результаты расчета и сравнительного анализа разных вариантов получения теплоносителя с температурой ниже получаемой при сжигании природного газа (ПГ). При расчетах принимали объемную долю кислорода в сухом газе 5 %, а в случае использования воздуха концентрацию кислорода определяли из условия получения теплоносителя с температурой 300 °С. При определении удельных объемов газов базовым для расчетов после разных вариантов охлаждения был принят 1 м³ сжигаемого ПГ. Удельный объем балласта показывает, какой объем негорючих газов приходится на 1 м³ кислорода. На нагрев указанного объема газов расходуется выделяемое тепло. Чем больше удельный объем балласта, тем ниже конечная температура нагрева смеси. Результаты расчета приведены в табл.2.

Из сопоставления вариантов охлаждения дымовых газов видно, что охлаждение воздухом неизбежно вызовет возгорание АУ и конечная температура процесса будет около 2000 °С. Это обстоятельство исключает возможность практического использования данного варианта. Разбавление паром приводит к незначительному повышению температуры в результате окисления органических соединений, адсорбированных углем, и с этой точки зрения такой вариант вполне приемлем, но он требует расхода пара в 9 раз превышающего объем дымовых газов. Это вызовет неоправданно высокое сопротивление слоя и скажется на экономичности процесса активации — пар довольно дорог. Вариант охлаждения дыма ретурным газом, как и охлаждение смесью воздуха с водой, оказывается неприемлемым по конечной температуре. Охлаждение только водой является вполне подходящим вариантом. Температура в слое повысится не более чем на 275 °С, и удельный объем газов будет наименьшим. Это значит, что и

сопротивление слоя будет наименьшим из сопоставленных вариантов. При расчете повышения температуры в слое угля не учитывались потери тепла в окружающую среду. Это допущение было сделано для определения максимальных температур.

Режим получения АУ с охлаждением дымовых газов распыленной водой был опробован на пилотной установке, оборудованной циклонной топкой с тангенциальным вводом газо-воздушной смеси. По оси топки была установлена форсунка для распыления охлаждающей воды. Результаты опытов показали, что предложенный режим работы полностью исключает возможность воспламенения угля.

Были проведены эксперименты по выяснению зависимости между сопротивлением слоя АУ и скоростью теплоносителя на входе в реактор с неподвижным слоем сорбента, которая необходима для технологических расчетов при использовании воды в качестве хладагента. Зависимость представлена на рис.1.

Управление температурным режимом в плотном слое активируемого материала непосредственно связано с возможностью оценки

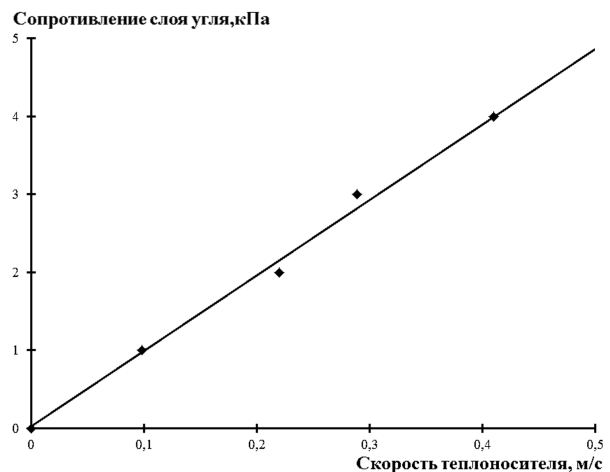


Рис.1. Зависимость сопротивления слоя АУ от скорости теплоносителя на входе в реактор с неподвижным слоем сорбента.

Таблица 3. Количество тепла, выделяемого на 1 м³ O₂ при окислении органических веществ

Углеводороды	Удельное количество тепла, кДж/м ³	Отклонение от среднего арифметического, %
Алифатические	18193	- 0,9
Циклические с пятичленным кольцом	18424	+ 0,4
Циклические с шестиленным кольцом	18383	+ 0,2
Ароматические	18569	+ 1,2
Жидкое топливо	18195	- 0,9
Среднее арифметическое значение удельного количества тепла	18358	-

теплотворной способности пропитывающих АУ органических веществ. Для теоретической оценки теплового эффекта окислительной деструкции этих органических веществ предложено использовать показатель количества тепла, выделяемого в процессе окисления составляющих органических веществ, на единицу израсходованного окислителя — 1 м³ кислорода. Рассчитанные для органических соединений и их смесей (насыщенных углеводородов, ароматических соединений, жидких топлив) усредненные показатели теплового эффекта реакций окисления представлены в табл.3.

Расчет удельного количества тепла выполнен для 30 индивидуальных веществ и пяти видов жидкого топлива. Как видно из представленных данных, удельный тепловой эффект окисления углеводородов остается постоянным для всех классов веществ. Максимальное отклонение от среднего арифметического значения не превышает ± 1,2 %, что является вполне достаточным для технических расчетов, а также математического моделирования процесса активации материала в плотном слое адсорбента.

Последовательность протекания процесса термоокислительной активации в плотном слое материала может быть представлена в соответствии со следующей схемой.

1. На загруженный в колонку влажный уголь, пропитанный каким-либо органическим веществом и имеющий температуру окружающей среды, сверху вниз подается смесь реакционных газов, содержащих необходимое количество кислорода при температуре, не превышающей температуру воспламенения угля и соответствующую началу окисления адсорбированного вещества. Эта температура зависит от содержания свободного кислорода в теплоносителе.

2. Лобовой слой угля вначале нагревается до температуры точки росы, при которой происходит испарение влаги, а образующийся пар конденсируется в нижележащих слоях угля. При этом теплота конденсации используется на

прогрев адсорбента и влаги до температуры точки росы.

3. После завершения сушки лобовой слой угля нагревается до температуры теплоносителя, то есть температуры начала окисления пропитки. При достижении АУ этой температуры начинается экзотермический процесс окисления органического вещества, адсорбированного углем. Концентрация кислорода в реакционном газе падает до 0 % в слое материала, длину которого назвали зоной активации. Выделившееся в зоне активации тепло расходуется на нагрев угля и газов до максимальной температуры процесса и сносится набегающим потоком теплоносителя в глубь слоя материала.

4. После завершения процесса окисления адсорбата лобовой слой охлаждается теплоносителем до температуры набегающего потока газов, концентрация кислорода постепенно восстанавливается до исходной, а полученное тепло расходуется на испарение влаги и прогрев нижележащего угля до температуры получения зоны активации. При этом зона активации как бы перемещается вдоль слоя активируемого материала от начала в конец колонки.

5. Скорость передвижения, температура и длина зоны активации регулируются составом и концентрацией пропитки в слое угля, а также концентрацией кислорода в газе-реагенте.

Для подтверждения предложенной схемы зонного принципа протекания процесса активации был проведен цикл исследований, в ходе которых определяли количественные значения израсходованного при активации кислорода, изменение его концентрации в разных точках колонки, изменение температуры по высоте аппарата, а также влияние этих факторов на структуру полученного АУ и состав отходящих газов. В данной серии экспериментов использовался

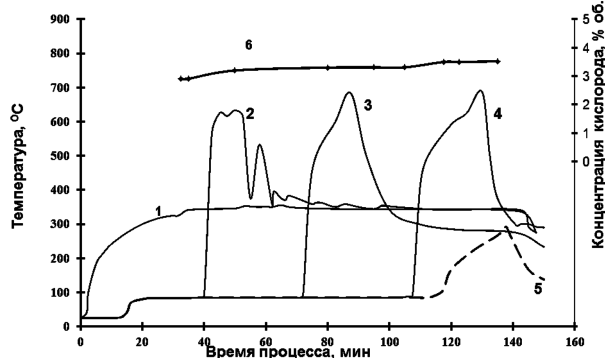


Рис.2. Термограмма процесса активации антрацита, пропитанного органическим веществом: 1 — температура газа-реагента перед слоем угля; 2 — температура верхнего (лобового) слоя угля; 3 — температура среднего слоя угля; 4 — температура нижнего слоя угля; 5 — температура отходящих газов; 6 — концентрация кислорода в газе-реагенте перед входом в слой угля.

ли охлаждение дымового газа паром. Изменение температуры в трех точках слоя активируемого антрацита и содержания кислорода в реакционном газе на входе в слой материала в процессе активации представлено на рис.2.

В данном опыте уголь был пропитан поверхностно-активным веществом (ПАВ) ОП-10. На рис.2 видно, что температура в слое угля за 20 мин увеличивается от начальной около 20 °С до температуры точки росы около 80 °С по всей его длине. Через 40 мин происходит увеличение температуры в лобовом слое сорбента примерно до 630 °С, начинает формироваться зона активации. Процесс формирования этой зоны заканчивается приблизительно на 60-й минуте, после чего она передвигается в нижележащие слои антрацита. Температура ниже зоны активации в среднем и конечном слоях в этот временной промежуток составляет около 80 °С. В момент времени около 75 и 105 мин от начала процесса зона активации достигает точек замера температуры в среднем и конечном слое материала соответственно. В точках замера наблюдается максимальное значение температуры активации – 680 °С (средний слой, кривая 3) и 700 °С (конечный слой, кривая 4). После прохождения зоны активации по всей длине слоя угля температура падает до 300 °С (примерно 135-я минута). Колебания содержания кислорода на входе в слой угля в течение процесса активации происходили в диапазоне 3,2–3,8 % (об.) (кривая 6). При этом скорость теплоносителя составляла 0,50–0,53 м/с, соотношение газ : воздух : пар = 1 : 12 : 8. Потери угля составили 3,0 %.

Начальной стадией активации антрацита в плотном слое является сушка при прогреве его верхней пограничной зоны до температуры начала заметного окисления пропитывающих органических веществ. На этой стадии количество поглощаемого в слое угля кислорода при температуре теплоносителя незначительно и составляет $(3-5) \cdot 10^{-3}$ дм³ O₂ на 1 г угля. Следующая стадия активации сопровождается выгоранием адсорбата и угля в зоне активации. При этом в результате экзотермических реакций окисления органических веществ и частично угля выделяется значительное количество тепла, за счет которого зона активации на короткое время разогревается до максимальной температуры процесса ($t = 680-700$ °С на рис.2). На этой стадии количество поглощенного антрацитом кислорода увеличивается до 0,01–0,12 дм³ O₂ на 1 г угля. Количество израсходованного кислорода заметно выше теоретически необходимого для полного окисления пропитывающих органических веществ и выгорающего угля, то есть происходит поглощение слоем АУ части посту-

пающего с реакционными газами кислорода. Это, возможно, является одним из факторов, влияющих на увеличение адсорбционной активности полученного АУ при очистке воды от органических соединений при протекании в приповерхностном слое каталитических и (или) биохимических процессов.

В процессе активации угля в плотном слое большое значение приобретает величина максимальной температуры в зоне окисления органических веществ, которую теоретически можно определить для различных составов реакционных газов, исходя из данных табл.2. От нее зависит избирательность окисления пропитывающих соединений и угля, а следовательно, и качество получаемого адсорбента. Регулирование температуры в зоне активации (окисления) осуществляется изменением содержания кислорода и начальной температуры теплоносителя. Максимальная температура этой зоны также зависит от концентрации органического вещества в определенной точке слоя материала и практически не зависит от его состава (см. табл.3). Ее величина экспериментально получена в серии опытов по активации антрацита, аналогичных опыту, представленному на рис.2, пропитанного ПАВ, при различном содержании кислорода в реакционном газе для разных слоев загрузки. Замечено, что прирост температуры в зоне активации уменьшается при увеличении начальной температуры теплоносителя и возрастает при ее уменьшении. Это связано с возрастанием поглощения кислорода из входящей газовой смеси лобовым слоем адсорбента при повышен-

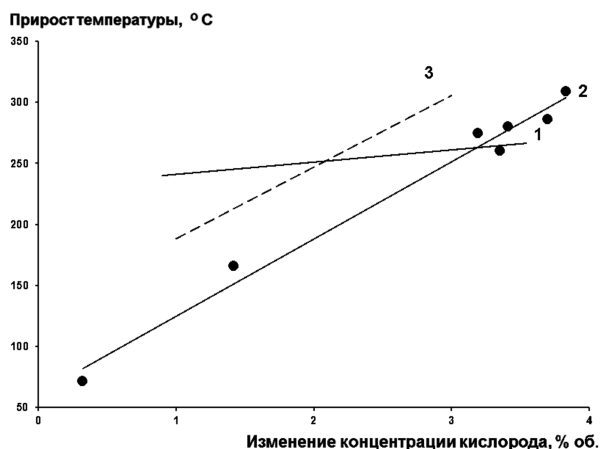


Рис.3. Зависимость максимального увеличения температуры в зоне активации от изменения концентрации кислорода на входе и выходе из зоны окисления: 1 — от количества израсходованного кислорода в лобовом слое угля; 2 — от количества израсходованного кислорода в среднем слое угля; 3 — теоретическая зависимость от количества израсходованного кислорода для среднего слоя, рассчитанная с учетом тепловых потерь в окружающую среду между верхним и средним слоями угля.

Таблица 4. Параметры пористой структуры АУ

Вид обработки АУ	Насыпная плотность, г/см ³	Суммарная пористость, см ³ /г	Предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем макропор, см ³ /г
1-ая стадия активации	0,47	0,43	0,39	0,35	0,045–0,1	0,035–0,042
Пропитка и последующая активации	0,35–0,38	0,54–0,59	0,50–0,55	0,36–0,38	0,14–0,17	0,04

ной температуре и, следовательно, недостатком его в зоне окисления. Экспериментальные данные показывают неодинаковую зависимость максимального прироста температуры в зоне активации от количества поглощенного в ней кислорода для разных точек слоя угля. На рис.3 представлена такая зависимость для двух слоев угля, пропитанного органическим веществом.

Как видно из графика, при увеличении количества кислорода, расходуемого в зоне окисления, максимальная температура в слое увеличивается, причем в среднем слое это увеличение происходит более интенсивно, чем в лобовом. Из этого следует, что для однородной обработки сорбента по всей длине слоя необходимо поддерживать концентрацию поступающего с реакционными газами кислорода в довольно узком интервале между точками пересечения линий 2 и 3 с линией 1.

Толщина зоны активации 20–40 мм в реакторе при выбранных скоростях подачи газовой смеси, температуры и состава теплоносителя, а также скорость передвижения ее вдоль слоя изменяются в течение процесса. Уменьшение длины и увеличение скорости движения зоны окисления по мере перемещения фронта активации от верхнего слоя к нижнему (см. рис.2) можно объяснить тем, что лобовой слой угля подвергается атаке кислородсодержащим газом в момент, когда совпадают процессы обратной диффузии молекул адсорбированного органического вещества на поверхность контакта с кислородом и термоокислительной деструкции молекул, уже находящихся на обрабатываемой поверхности. В нижних слоях происходит предварительная обратная диффузия молекул адсорбата, находящегося некоторое время под воздействием бескислородного теплоносителя и горячей воды, что позволяет молекулам органического вещества в момент поступления кислорода быть подготовленными к термоокислительной деструкции. Выравнивая параметры зоны активации по длине колонки, например, подготовкой лобового слоя угля к началу инициирования термоокислительной деструкции адсорбированных органических веществ его бескислородной обработкой теплоносителем, можно добиться получения однородного высококачественного конечного продукта.

Анализ результатов проведенных исследований процесса активации антрацита в плотном слое предполагает, что изменением количества кислорода в составе реакционных газов, а также комбинаторно температуры входящего теплоносителя можно видоизменить пористую структуру адсорбента. Качество требуемого изменения полностью зависит от выбора критериев управления процессом.

В результате проведенных исследований по активации образцов антрацита получены новые сорбенты, пористая структура которых соответствует решению задачи их применения в области глубокой очистки природных и сточных вод. Так, например, для снижения ХПК биологически очищенных сточных вод Киева с 42 до 10 мг О/дм³ расход активированного угля КАД (Россия) составляет 12,5 кг/м³, микропористого активированного антрацита — 10,5–12,0 кг/дм³, а при использовании образцов АУ, полученных по методу многостадийной активации с пропиткой материала органическим веществом, — всего 0,65–0,85 кг/м³.

При получении активированных антрацитов обработкой исходного сырья парогазовой смесью в кипящем слое без предварительной пропитки органическими веществами и прямого окисления угля свободным кислородом активирование сопровождается образованием значительного объема микропор, поверхность которых составляет подавляющую часть внутренней поверхности АУ. Получение активированного угля с рациональной для очистки воды пористой структурой удастся провести, применив описанные выше многостадийные методы активации (табл.4).

Распределение удельной поверхности по радиусам пор активированного угля приведено ниже:

Радиус пор, нм		S _{БЭТ} , м ² /г
< 1	–	605
1,0–1,5	–	228
1,5–2,5	–	93
2,5–4,5	–	21
> 4,5	–	3

При правильно выбранных критериях увеличивается вероятность получения адсорбента с необходимыми характеристиками для решения

поставленої задачі — очистки природних і сточних вод заданого складу.

Висновки

Отримано зразки нових сорбентів, пориста структура яких відповідає рішення задачі їх застосування в області глибокої очистки природних і сточних вод.

Показано, що для отримання активованих углей з антрацитів з розвинутою мезопористістю цілеспрямовано використовувати двохстадійну технологію з проміжковою пропиткою попередньо активованого матеріалу.

Встановлено зонний принцип протікання процесу активації в щільному шарі матеріалу, що містить кисень, з використанням кислого газу-реагенту.

Список літератури

1. Калинин И.П. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ (Часть I). — СПб. : Мир и семья, 2009.

2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. — Л. : Химия, 1984. — 215 с.
 3. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Химия растит. сырья. — 2000. — № 2. — С. 5–15.
 4. Клименко Н.А., Гречаник С.В., Слободян В.В., Тимошенко М.Н. Зависимость параметров термоокислительной регенерации активных углей от содержания свободного кислорода в регенерационных газах // Хим. технология. — 1990. — № 2. — С. 66–69.
 5. А.с. 822882 СССР, МКИ⁴ В 01 J 20/20, С 01 В 31/08. Способ регенерации активированного угля / Н.А.Мешкова-Клименко, С.В.Гречаник, В.Р.Муравьев и др. — Опубл. 07.12.89, Бюл. № 45.
 6. Махорин К.Е., Глухоманюк А.М. Получение углеродных адсорбентов в кипящем слое. — Киев : Наук. думка, 1983. — 160 с.
 7. Клименко Н.А., Савчина Л.А., Козятник И.П. Влияние различных режимов окисления на изменение структурных характеристик активированного угля // Химия и технология воды. — 2008. — Т. 30, № 5. — С. 478–489.

Поступила в редакцию 21.02.13

Гречаник С.В.¹, *наук. співроб.*, **Безпоясько В.О.¹**, *аспірант*,
Мешкова-Клименко Н.А.¹, *докт. хім. наук, професор*,
Савчина Л.А.¹, *канд. хім. наук*, **Кожан О.П.²**, *канд. техн. наук*

¹ **Інститут колоїдної хімії та хімії води НАН України, Київ**
 бул. Акад. Вернадського, 42, 03680, Київ-142, Україна,
 e-mail: grechanik@gmail.com

² **Інститут газу НАН України, Київ**
 вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: ig-secr@i.com.ua

Отримання активованого вугілля з розвинутою мезопористою структурою з антрацитів

Досліджено процеси отримання активованого вугілля з антрацитів Донецького басейну шляхом їх багатостадійної активації. На першій стадії активацію вихідної сировини проводили водяною парою у киплячому шарі матеріалу при фіксованій температурі до отримання активованого антрациту з насипною щільністю 0,6–0,7 г/см³. На другій стадії просочений органічними речовинами антрацит активували за двома схемами: у киплячому шарі водяною парою та у нерухомому шарі газовою сумішшю, яка містить кисень. Встановлено кількісні характеристики проведення процесу активації, що визначають якість отриманого активного антрациту. Вивчено механізм зонного принципу активації вугілля у щільному шарі матеріалу. Отримано зразки активного антрациту, пориста структура яких відповідає вирішенню задачі їх застосування при глибокому очищенні природних та стічних вод.

Ключові слова: вугілля, активований антрацит, активація, мезопори, площа поверхні, адсорбційна ємність.

Grechanik S.V.¹, Research Associate, **Bezpozasko V.O.¹**, PhD Student,
Meshkova-Klimenko N.A.¹, Doctor of Chemical Science,
 Professor, **Savchina L.A.¹**, Candidate of Chemical Science,
Kozhan A.P.², Candidate of Technical Science

¹ **Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, Kiev**

42, bul. Akademik Vernadskii, 03680 Kiev-142, Ukraine, e-mail: grechanik@gmail.com

² **The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine, Kiev**

39, Degtjarivska St., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: ig-secr@i.com.ua

Production Process of Activated Carbon with the Developed Mezoporistoy Structure from the Anthracites

The production process of activated carbon from Donetsk Basin anthracites by their multi-stage activation was studied. In the first stage the feedstock activation was carried out by using of water steam in a fluidized bed of feedstock at a given temperature to obtain an activated anthracite (AA) with apparent density of 0.6–0.7 g/cm³. In the second stage AA, which was impregnated by organic matter, has been activated through two schemes: in fluidized bed by water steam and in dense bed by gas mixture with oxygen. The results showed that the adsorption capacity of the resulting active anthracite depends on chemical and physical composition of the raw materials and its preparation, composition and flow rate of reactive gas coolant, process temperature and time activation. The quantitative characteristics of activation process which are defined the quality of AA, were estimated. The mechanism of principle zone of activation process in dense bed is studied. The AA samples were produced. The porous structure of AA is corresponding to the problem solution of AA application for advanced purification of natural and waste waters.

Key words: coal, activated anthracite, activation mesopores, surface area, adsorption capacity.

References

1. Kalinkin I.P. (2002). New Handbook of chemical and process engineer. Raw materials and industrial products of organic and inorganic substances (Part I). — Sankt-Peterburg : Mir i semia. (Rus.)
2. Kinle H., Bader Je. (1984). Activated carbons and their industrial application. — Leningrad : Himija, 215 p. (Rus.)
3. Beljaev E.Ju. (2000). The creation and application of wood activated carbon for ecological purposes. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, (2), pp. 5–15. (Rus.)
4. Klimenko N.A., Grechanik S.V., Slobodjan V.V., Timoshenko M.N. (1990). Dependence of parameters of thermooxidative regeneration of activated carbons on the content of free oxygen in the regenerative gases. *Himicheskaja tehnologija*, (2), pp. 66–69. (Rus.)
5. A.s. 822882 SSSR, SU 1526814, B 01 J 20/20, C 01 B 31/08. Method of regenerating activated carbon / N.A.Meshkova-Klimenko, S.V.Grechanik, V.R. Murav'ev, M.N.Timoshenko, V.V.Slobodjan, S.V. Drozdovich, V.V.Chernyj, G.E.Matjuevich, M.N. Gapon (1989). — Application № 4181819. Issue date: 07.12.89. (Rus.)
6. Mahorin K.E., Gluhomanjuk A.M. (1983). Obtaining carbon adsorbents in a fluidized layer. — Kiev : Naukova dumka, 160 p. (Rus.)
7. Klimenko N.A., Savchina L.A., Kozjatnik I.P. (2008). Influence of various oxidation regimes of to change the structural characteristics of the activated carbon. *Himija i tehnologija vody*, 30 (5), pp. 478–489. (Rus.)

Received February 21, 2013