

УДК 661.183.2

DOI: 10.15372/KhUR20160305

## Активные угли как важный фактор развития экономики и решения экологических проблем

В. М. МУХИН

ОАО “ЭНПО “Неорганика”,  
ул. К. Маркса, 4, Электросталь, Московская обл. 144001 (Россия)

E-mail: victormukhin@yandex.ru

### Аннотация

Показана роль активных углей и адсорбционных технологий на их основе в решении широкого спектра задач в промышленности, в защите окружающей среды и человека. Описаны новые технологии получения активных углей на каменноугольной основе, в частности, с использованием каменных углей Кузнецкого бассейна. Приведены результаты их испытаний в ряде важных отраслей современной экономики России, в том числе в питьевом водоснабжении, гидрометаллургии золота, в производстве противогазовой техники.

**Ключевые слова:** каменный уголь, активация, карбонизация, активный уголь, адсорбционные технологии, водоподготовка, гидрометаллургия золота

### ВВЕДЕНИЕ

Прогрессирующее загрязнение окружающей среды определило приоритетную позицию экологической безопасности как составляющей национальной безопасности России в целом [1].

Сегодня практически все территории планеты, в особенности районы массового проживания людей, подвержены серьезным экологическим угрозам, главные из которых: радиационное загрязнение территорий, угнетение почв кислотными дождями, загрязнение почв химическими веществами и пестицидами, разливы нефти на суше и на море и разрушение атмосферы.

Проблемы глобального загрязнения окружающей среды поднимались в свое время российским ученым, профессором МХТИ им. Д. И. Менделеева Н. В. Кельцевым, который предложил магистральный путь разрешения ситуации: “В настоящее время, когда вопрос жизни и смерти стоит уже не только перед армией, но и перед всем человечеством, обеспокоенным катастрофическим за-

грязнением биосферы, настало время вновь обратиться за помощью к адсорбции – одному из самых эффективных методов защиты окружающей среды от загрязнений” [2].

Благодаря своим физико-химическим свойствам, углеродные адсорбенты (активные угли, АУ) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, с использованием которых можно решить ряд вопросов обеспечения химической и биологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры. Активные угли – высокопористые твердые вещества, полученные на основе углеродсодержащего сырья с развитой внутренней поверхностью (от сотен до двух тысяч м<sup>2</sup>/г) и высокими поглотительными характеристиками по примесям, которые содержатся в очищаемых средах (воздух, газы, вода, жидкости, почва). Пористая структура АУ обеспечивает поглощение любых типов органических микропримесей за счет адсорбционных сил (сил поверхностного взаимодействия).

Активный уголь – единственный тип сорбента, демонстрирующий высокую адсорбци-

ТАБЛИЦА 1

Использование активных углей в различных отраслях промышленности

Промышленность, направление использования	Производство
Химическая	Химические волокна, синтетический каучук, красители, химические реактивы, йод, бром и их соединения, прочее, в том числе производство пластификаторов
Медицинская	Химические и фармацевтические препараты, антибиотики, витамины, лекарственные средства, прочее
Пищевая	Сахар, масла и жиры, крахмал и патока, вино-водочные напитки и др.
Металлургическая	Флотация руд цветных металлов, цветная и черная металлургия
Газо- и нефтеперерабатывающая	Разделение и очистка технологических потоков, пластификаторов
Очистка газовых выбросов	Рекуперация растворителей, технического углерода, очистка газов, в том числе от ртути
Очистка сточных вод	Химическое, лесное и целлюлозно-бумажное, очистка возвращаемого конденсата на ТЭЦ, другие отрасли промышленности
Очистка питьевой воды	Водоподготовка
Носители катализаторов	Катализаторы

онную способность при извлечении токсичных органических загрязнений из воды. Все питьевое водоснабжение и глубокая (ниже предельных концентраций) очистка сточных вод базируются на использовании порошковых и зерновых АУ. На эти цели расходуется 30 % объемов мирового производства АУ.

Активные угли не снижают своей адсорбционной емкости до влажности паровоздушного потока 90 %. Как следствие, в большинстве реализованных технологических процессов влажность паровоздушных смесей (ПВС), очищаемых АУ, практически не влияет на эффективность извлечения примесей [3].

В настоящее время применение адсорбционных технологий на основе АУ интенсивно развивается во всем мире и в значительной степени обусловлено тремя обстоятельствами: во-первых, они обеспечивают получение в целом ряде производств продукции высокой степени чистоты; во-вторых, способствуют внедрению технологий повышенной интенсивности; в-третьих, что особенно важно, позволяют создавать новые продукты и новые сферы их применения. С их помощью решается широкий спектр вопросов в газодобыче и газопереработке, новой энергетике (суперконденсаторы), золотодобыче и переработке руд цветных металлов, медицине и здравоохранении, обороне страны и освоении космоса, одним словом, во всей экономике России.

В табл. 1 приведены промышленные технологии использования активных углей.

Прогрессивное увеличение численности населения и интенсивное развитие промышленности выдвинули новые задачи, обусловленные загрязнением биосферы антропогенными выбросами и ставшие особенно актуальными к середине XX в. Благодаря своим физико-химическим свойствам АУ позволяют решать практически весь спектр задач защиты окружающей среды: атмосферы, гидросферы, литосферы и самого человека как главного объекта биосферы. По данным ВОЗ (2002 г.), на здоровье человека влияют следующие факторы: питание и образ жизни (51 %), экология (39 %), медицина (10 %). Поэтому смело можно утверждать, что XXI в. станет веком борьбы с экоцидом и ключевая роль в этом будет принадлежать углеадсорбционным технологиям на основе АУ.

В табл. 2 приведены экологические технологии использования АУ.

#### ОБЪЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА АУ

Общий объем производства АУ в мире составляет сегодня 1250 тыс. т/год и характеризуется устойчивым ежегодным ростом в 5 %. Максимальная производительность по АУ четырех основных предприятий СССР достигала

ТАБЛИЦА 2

Экологические технологии использования активных углей

Составляющие биосферы	Углеадсорбционная технология
Атмосфера	Рекуперация растворителей, санитарная очистка отходящих газов, в том числе сероочистка, система газоочистки АЭС, улавливание паров бензина, выделяемых автотранспортом, уничтожение химического оружия, уничтожение твердых бытовых отходов, очистка воздуха, поступающего в жилые и рабочие помещения (кондиционирование воздуха)
Гидросфера	Очистка питьевой воды, обезвреживание сточных вод, переработка жидких радиоактивных отходов, добыча золота и цветных металлов
Литосфера	Защита почв от ксенобиотиков, в том числе пестицидов, ремедиация почв, зоны санитарной охраны водоисточников
Человек	Средства индивидуальной и коллективной защиты фильтрующего типа, производство химфармпрепаратов, витаминов, антибиотиков, энтеро- и гемосорбция, получение экологически чистой пищи

40 тыс. т/год (1989 г.). В настоящее время в РФ производится только 3.0 тыс. т/год на единственном оставшемся заводе. Около 25–30 тыс. т АУ ежегодно закупается в США, Голландии, Франции, Китае и др.

В табл. 3 приведены данные по производству АУ в мире (по регионам).

Оценивая экологическую безопасность и уровень экономики, следует отметить показатели удельного производства АУ в разных странах. Так, в США, Японии, Западной Европе оно составляет 0.5 кг АУ на человека в год, а в России этот показатель в настоящее время равен 0.02 кг АУ/год. Таким образом, наше питьевое водоснабжение в 25 раз уступает мировым показателям. Исходя из этого, в России необходимо производить не менее 70 тыс. т АУ ежегодно для обеспечения устойчивого развития экономики и высокого качества жизни населения.

ТАБЛИЦА 3

Производство активного угля в мире по регионам (данные на 2005 г.)

Регионы	Ежегодное производство, тыс. т	Доля, %
Мир	1250	100.0
Азиатский/Тихоокеанский	770	61.6
Северная Америка	300	24.0
Западная Европа	120	9.6
Другие регионы	60	4.8
Россия	3	0.2

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
УГЛЕАДСОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Отсутствие отечественных (и особенно качественных) АУ приводит к парадоксальным проблемам в таких стратегически важных областях, как газопереработка, производство гелия, очистка воздушных выбросов АЭС, гидрометаллургия золота, питьевое водоснабжение, детоксикация почв сельхозугодий и противогазовая техника.

С другой стороны, обеспечение внутреннего рынка отечественными АУ позволит добиться ряда важных изменений в экономике, экологии и в качестве жизни людей:

- перевод автомобильного транспорта на газонаполненные баллоны, который невозможен без создания производства высокоплотных (0.8–1.0 г/см<sup>3</sup>) АУ с развитой структурой микропор на единицу объема (0.15 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>);

- создание эффективных электромобилей и систем запуска мощных двигателей и т. д., что невозможно без низкочастотных (<0.5 мас. %) АУ с развитой структурой микро- и мезопор (0.4 и 0.4 см<sup>3</sup>/г соответственно) порошковой формы (сейчас закупаются в Голландии);

- создание качественных углеродных высокопрочных носителей катализаторов для различных отраслей промышленности, в том числе нефтехимии и нефтепереработки;

- организация масштабного (5–10 тыс. т/год) выпуска сверхактивных порошковых АУ с применением принципиально новых экономических подходов для развития гидрометаллур-

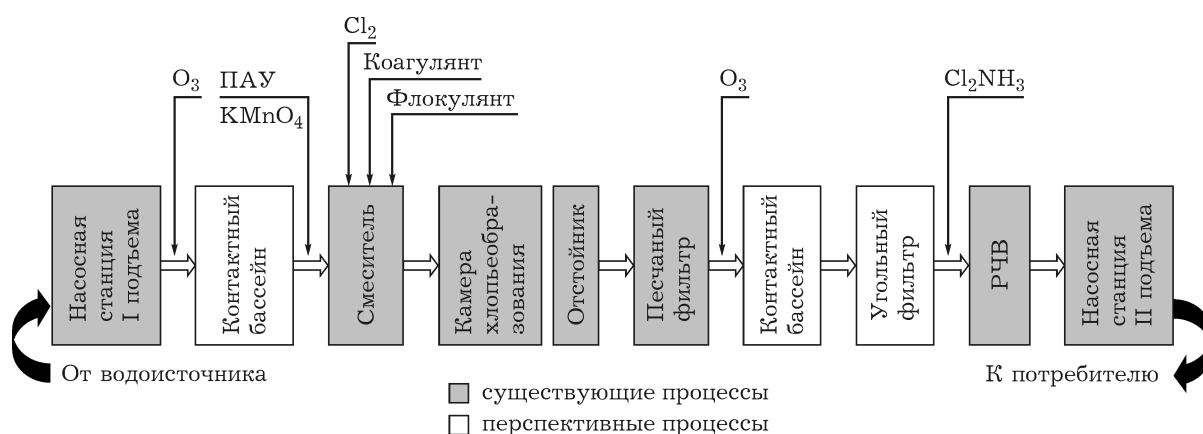


Рис. 1. Технологическая схема озонсорбционной очистки питьевой воды.

гии золота и цветных металлов (особенно при широкомасштабном освоении залежей руд в Сибири).

Концепция устойчивого развития не может быть реализована на территории РФ без вовлечения АУ в связи со значительными загрязнениями воды, почвы и продукции агропромышленного комплекса.

Так, 50 млн га почв сельхозугодий России, на которых выращивается продукция растениеводства (зерновые, овощи, корма), загрязнены остатками пестицидов в количестве, превышающем установленные нормы. Только крайагропром Краснодарского края – региона интенсивного земледелия – запросил для нужд агропромышленного комплекса в 1987 г. 25 тыс. т/год АУ класса “Агросорб” [4].

#### АУ В ВОДОПОДГОТОВКЕ

Поскольку даже реки Сибири небезопасны для питья, не говоря уже о Центральной и Южной России, необходимо оснащать водозаборы городов стадией финишной адсорбции на АУ. На рис. 1 приведена классическая схема озонсорбционной очистки питьевой воды. Видно, что АУ используются на двух этапах: 1) на третьей стадии, когда в смеситель дозируют порошковый активный уголь (ПАУ) в дозах 20–80 мг/дм<sup>3</sup>, в зависимости от степени загрязнения воды; 2) на седьмой стадии, когда идет финишная очистка на гранулированном активном угле (ГАУ) [5]. В этой связи особую актуальность приобретает задача разработки технологий и со-

ТАБЛИЦА 4

Технические характеристики активных углей

Показатели	АГ-3	ДАС	На основе кокоса GSN 830
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	400–500	780	550
Прочность при истирании, %	70–75	75.2	92.0
Содержание золы, %	12–15	2.2	2.4
Объем микропор, V <sub>Σ</sub> :			
см <sup>3</sup> /г	0.20–0.22	0.22	0.34
см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	0.09	0.17	0.19
Адсорбционная активность по йоду:			
мг/г	650–670	600	800
мг/см <sup>3</sup>	297	468	400
Динамическая активность по бензолу, г/дм <sup>3</sup>	40–42	53	72

здания производств АУ для питьевого водоснабжения.

На основе каменных углей марок СС и Т Кузбасса для целей водоподготовки в начале 2000-х годов мы разработали АУ марки “Гидросорб-УК”. Его испытания в Центре водных технологий ДФГВ-ТЦВ (Карлсруэ, Германия) показали, что он имеет лучшие прочностные свойства, несколько уступает эталонному углю ROW 08S (Norit, Голландия), но значительно превосходит требования европейского стандарта к углям такого назначения (DIN-EN 12915) [1].

В настоящее время в ОАО “ЭНПО “Неорганика” (г. Электросталь, Московская область) полностью завершена разработка технологии получения уникального АУ на основе антрацита. В качестве исходного сырья взят антрацит с шахты Обуховская Восточного Донбасса (Ростовская обл.). После дробления кусков антрацита высевали требуемую фракцию 1–3 мм, которую подвергали активации в лабораторной вращающейся электропечи в среде диоксида углерода и водяного пара (соотношение 1 : 3) при температуре 870 °С. Активацию проводили до величины обгара 15 %.

В табл. 4 приведены технические характеристики АУ марки ДАС и промышленных углей АГ-3 (Россия, ОАО “Сорбент”, на основе каменного угля марки СС) и GCN 830 (Нидерланды, фирма Norit, на основе скорлупы кокосового ореха).

Очевидно, что адсорбционные свойства ДАС на единицу объема в среднем в 1.5 раза выше по сравнению с АГ-3, что обусловлено его высоким объемом микропор на единицу объема. При этом по качеству (за исключением прочности) ДАС соответствует лучшему мировому аналогу GCN 830.

На основании расширенных экспериментальных исследований разработана техническая документация на производство АУ марки ДАС на основе антрацита применительно к Опытному заводу ОАО “ЭНПО “Неорганика” в объемах до 20 т/год (ВТР 2568-395-04838763–2011, ТУ 2568-390-04838763–2011).

Опытные партии ДАС переданы большому числу потребителей АУ, испытаны в реальных адсорбционных технологиях и показали положительные результаты.

В НИИКВОВ (Москва) АУ опытно-промышленной партии исследован в процессе

ТАБЛИЦА 5

Эффективность углей по отношению к формальдегиду ( $C_p$ , мг/л)

Марки углей	Исходная концентрация формальдегида, мг/л		
	0.11	0.1	0.06
АГ-3	0.032	0.040	0.016
ТЛ-830	0.042	0.040	0.022
Активированный антрацит	0.033	0.038	0.019

очистки питьевой воды от наиболее плохо сорбируемых органических загрязнителей – формальдегида и фенола. В табл. 5 приведены результаты испытаний активированного антрацита, отечественного АГ-3 и бельгийского ТЛ-830 по эффективности удаления формальдегида. Исследования показали, что активированный антрацит может успешно конкурировать с АГ-3 и ТЛ-830 по степени извлечения формальдегида из воды.

Также проведены испытания по эффективности удаления фенола из воды. Результаты показали (табл. 6), что ДАС не уступает промышленным АУ отечественного и зарубежного производства.

Аналогичные исследования по эффективности извлечения плохо сорбируемого фенола как наиболее распространенного антропогенного загрязнителя сточных и природных вод выполнены в ОАО “НИИ ВОДГЕО” (Москва).

Испытания проводились в одинаковых динамических условиях для двух типов сорбентов ДАС и промышленного активного угля КАД-И (ОАО “Сорбент”, Пермь): 1) высота

ТАБЛИЦА 6

Эффективность углей по отношению к фенолу ( $C_p$ , мг/л)

Марки углей	Исходная концентрация фенола, мг/л		
	0.01	0.02	0.06
АГ-3	0.0083	0.017	0.051
ТЛ-830	0.0077	0.014	0.043
Активированный антрацит	0.0091	0.0182	0.053

*Примечание.* Условия проведения опытов: 1 г угля на 1 л воды, время контакта 0.5 ч.

ТАБЛИЦА 7

Эффективность очистки питьевой воды от фенола активными углями

Показатель	Марка активного угля		Превышение, разы
	ДАС	КАД-И	
Сорбционная емкость до проскока, мл/г:			
при высоте слоя 120 мм	9.40	2.15	3.8
при высоте слоя 520 мм	33.98	8.84	
Сорбционная емкость до насыщения, мл/г:			
при высоте слоя 120 мм	72.20	29.85	2.5
при высоте слоя 520 мм	94.00	38.16	

Примечание. Условия испытания: концентрация сорбата 50 мг/дм<sup>3</sup>, скорость фильтрования 4 м/ч.

слоя – 120 и 520 мм; 2) скорость фильтрования растворов сорбата 2 и 4 м/ч; 3) время контакта раствора сорбата с сорбентом – 1.8 и 7.8 мин; 4) концентрация сорбата в рабочих растворах от 5 до 50 мг/дм<sup>3</sup>.

Результаты испытаний приведены в табл. 7.

Питьевая вода фильтровалась через колонки с АУ и преимущество ДАС по высокому объему микропор на единицу объема ( $V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{см}^3$ ) проявлено в полной мере. Видно, что сорбционная емкость по фенолу сорбента ДАС в 2.5–3.5 раза превышает сорбционную емкость промышленно изготавливаемого сорбента КАД-И на основе каменноугольного полукокса. Благодаря этому сорбент ДАС может эффективно использоваться для очистки фенолсодержащих сточных вод в качестве загрузки в сорбционные фильтры.

По результатам исследования можно сделать вывод, что простая замена песочной или гидроантрацитовой загрузки на активный антрацит (без строительства отдельного блока с АУ) в действующих системах водоснабжения городов позволит сэкономить 150 млрд руб. бюджетных средств, так как насыпная плот-

ность активного антрацита сопоставима с насыпной плотностью кварцевого песка, и он не будет вымываться при обратной промывке фильтрационного блока. В этом случае будет осуществляться как фильтрация механических загрязнений, так и сорбция молекулярных токсикантов. Это обеспечит подачу высококачественной чистой воды городскому населению России, без существенных капитальных затрат.

В настоящее время угольно-сорбционные технологии заняли лидирующие позиции в извлечении золота из руд и хвостов. Объем этого рынка достигает сегодня 2000 т/год, а в перспективе – 5000–10 000 т/год. Испытания ДАС в ведущем научном центре России по добыче золота, ОАО “Иргиредмет” (Иркутск), показали, что он полностью соответствует предъявляемым требованиям и сопоставим с АУ ведущих мировых фирм (табл. 8).

#### ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АУ

Результаты работ по получению активных антрацитов и их испытанию в реальных мно-

ТАБЛИЦА 8

Характеристика отечественных и зарубежных активных углей для извлечения золота

Марки АУ	Прочность (ГОСТ 16188–70), %	Активность по золоту, мг/г	$C_{\text{ост}}^*$ , мг/л
АГ-95	88–90	18.0	1.1
ДАС	87.3	14.8	1.1
Chemviron FFW-A (США)	88.6	14.4	1.3
Norit R-2520 (Голландия)	88.0	25.8	1.3
Жх-102 (Китай)	89.0	13.5	1.2

\*  $C_{\text{ост}}$  – остаточное содержание золота.

ТАБЛИЦА 9

Качественные характеристики ДАС на основе антрацитов различных месторождений

Показатели	Омсукчанский	Донбасс	Кузбасс
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	720	780	798
Прочность при истирании, %	80.0	75.2	75.8
Содержание золы, мас. %	3.1	2.2	3.8
Объем микропор:			
см <sup>3</sup> /г	0.23	0.22	0.21
см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	0.16	0.17	0.17
Динамическая активность по бензолу, мин	54	53	51
Адсорбционная активность по йоду:			
мг/г	600	600	570
мг/см <sup>3</sup>	432	468	455

готоннажных углеадсорбционных технологиях позволяют ставить вопрос о скорейшей организации их промышленного производства в различных регионах страны, поскольку из антрацитов разных месторождений можно получать АУ с близкими качественными характеристиками (табл. 9).

В различных регионах России широко представлены антрациты как ископаемое углеродистое сырье. Потенциальные запасы и объемы этого типа каменноугольного сырья составляют 35 млрд т. Наиболее перспективны антрациты Донецкого, Кузнецкого бассейнов и Магаданской области. Для организации на их основе новых производств АУ ежегодно будет потребляться не более 0.02 % их запасов [6].

Особая роль непосредственно в защите человека принадлежит АУ, используемым в противогазовой технике, которая обеспечивает защиту персонала при технологических катастрофах, авариях и чрезвычайных

ситуациях. Высокая адсорбционная способность ДАС в динамических условиях (см. табл. 4, 9), безусловно, обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики фильтрующих средств индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания. Так, проведенное всестороннее исследование по защите от паров различных токсичных химикатов показало, что катализатор на основе ДАС превосходит существующий тип противогазового катализатора на 60 % и обеспечивает требуемый уровень защиты.

Выпуск нового поколения АУ на основе каменноугольного сырья Кузбасса предполагает использование технологии угольно-пекковой композиции (УПК), которая основана на получении дробленых углей методом брикетирования по технологии, аналогичной Calgon Carbon Corp. (США), с выпуском АУ типа “Фильтросорб”. Суть технологии УПК состоит в том, что в качестве связующего используется не каменноугольная смола с

ТАБЛИЦА 10

Адсорбционные характеристики активных углей на основе брикетированной угольно-пекковой композиции

Образцы	Обгар, %	Прочность, %	Объем пор, см <sup>3</sup> /г		Адсорбционная способность из водных растворов	
			V <sub>микро</sub>	V <sub>Σ</sub>	йода, %	метиленового голубого, мг/г
УПК-1	22	94	0.26	0.47	58	129
УПК-2	34	92	0.33	0.61	75	163
УПК-3	40	90	0.44	0.79	90	204
Зарубежный аналог						
F-400, США	40	81	0.35	0.60	70	120
АГ-3, Россия	40	72	0.25	0.80	55	100

низким выходом кокса, а каменноугольный пек. Благодаря этому получаемые гранулы АУ имеют высокую прочность (более 90 % по ГОСТ 16188–70), что служит главным показателем качества АУ в современных адсорбционных технологиях.

В качестве исходного сырья нами выбран уголь марки Ж Кузбасса и каменноугольный пек ОАО “Алтайкокс” (г. Заринск, Алтайский край). Исходные компоненты в процентном соотношении уголь/пек = 90 : 10 подвергали совместному размолу, брикетировали при давлении 1200 атм, затем брикеты дробили и далее высеивали фракции зерен 1–3 мм. Карбонизацию осуществляли при температуре 450 °С, а прогрессирующую активацию – водяным паром при температуре 870 °С. Характеристика полученного угля УПК приведена в табл. 10.

Видно, что отечественное сырье обеспечивает получение качественных АУ угольно-пекового типа методом брикетирования, которые не уступают по качеству углю F-400 (США) и существенно превосходят основной отечественный промышленный уголь АГ-3 на основе угольно-смоляной композиции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, скорейшая организация новых производств АУ в России на базе отечественного каменноугольного сырья (прежде всего, Кузбасса), безусловно, даст мощный толчок развитию производительных сил и обеспечению высокого качества защиты окружающей среды, а это в полной мере укладывается в концепцию устойчивого развития и обеспечения высокого качества жизни людей.

Этот же подход позволит реализовать поставленную Президентом России В. В. Путиным 30 октября 2015 г. задачу в области совершенствования индивидуальных и коллективных средств защиты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мухин В. М., Клушин В. Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. 308 с.
- 2 Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 511 с.
- 3 Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с нем. Л.: Химия, 1984. 216 с.
- 4 Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н. Активные угли России. М.: Metallurgia, 2000. 352 с.
- 5 Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
- 6 Кизильштейн Л. Я., Шпицглюз А. Л. Атлас микрокомпонентов и петрогенетических типов антрацитов. Ростов-на-Дону: Издательство Северо-Кавказского научного центра высшей школы, 1998. 254 с.