УДК 552.573: 544.723.21:661.183.2 DOI 10.26456/vtchem2022.3.13

## УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ АНТРАЦИТА ДОНЕЦКОГО РЕГИОНА

# В.В. Кравченко<sup>1</sup>, Н.В. Алемасова<sup>1</sup>, М.В. Савоськин<sup>1</sup>, В.В. Бурховецкий<sup>2</sup>, И.К. Носолев<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк
 <sup>2</sup> ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк

Исследованы свойства исходных антрацитов Донецкого бассейна и полученных из них парогазовой активацией пористых материалов. Определены факторы, влияющие на выбор антрацитов как сырья для изготовления активированного угля. Изучены гранулометрический состав после измельчения и распределение золы в зависимости от размера частиц угля. Оптимальный размер частиц антрацита, обеспечивающий как хорошие показатели эффективности активации, так и низкую зольность получаемого сорбента, составляет 0,63 – 1 мм. Установлено, что антрациты шахт Донецкой области близки по результатам технического анализа, но кардинально различаются по минералогическому составу и морфологии поверхности, что сказывается на характере развития их пористой структуры при парогазовой активации. Получены активированные антрациты с высокой удельной поверхностью (S<sub>BET</sub> 450 и 550 м<sup>2</sup>/г). Их сорбционные свойства по отношению к бензолу не уступают, а по отношению к метиленовому голубому превышают в 2-2,5 раза эти показатели для коммерческого активированного угля БАУ-А. Активированные антрациты после дополнительной кислотной модификации продемонстрировали высокую эффективность при удалении соединений ряда металлов из сточных шахтных вод.

**Ключевые слова:** антрацит, парогазовая активация, адсорбция, органические соединения, ионы металлов.

Потребность в эффективных сорбционных материалах, особенно с заданными адсорбционными и физико-механическими свойствами, в настоящее время постоянно растет. Сферы применения сорбентов разнообразны – водоподготовка и водоотведение, извлечение редких и драгоценных элементов, а также токсичных компонентов в химической, коксохимической, нефтегазохимической и авиационной промышленности. Их можно использовать в изделиях оборонного назначения и сфере промышленной безопасности (как наполнители для средств индивидуальной и коллективной защиты) и пр. Для решения

© Кравченко В.В., Алемасова Н.В., Савоськин М.В., Бурховецкий В.В., Носолев И.К., 2022 разнообразных экологических и технологических задач такого плана хорошо зарекомендовали себя активированные угли [1].

Тралиционно для производства активированных vглей используют растительное сырьё. Ископаемые угли также становятся все для привлекательной сырьевой базой производства более активированных углей. Роль антрацита как энергетического актива в будущем станет менее значимой. Целесообразнее получать из него товары более высокого передела – сорбенты, метанол, бензол и пр. Донецкий и Луганский регионы располагают значительными залежами антрацита, поэтому здесь рационально развивать производства по глубокой переработке углей в другие продукты, например, материалы с развитой поверхностью.

Классическая схема получения активированных углей из каменноугольного сырья обычно состоит из следующих стадий: измельчение, смешивание со связующим, экструдирование с получением гранул и их карбонизацию и активацию. Применение углей высокой стадии метаморфизма (антрацитов) с высокой степенью карбонизации и низким выходом летучих веществ позволяет сократить количество и длительность технологических стадий, а тем самым и затраты на получение из них сорбентов [1, 2].

При парогазовой активации угля с использованием перегретого пара, углекислого газа или их смесей отсутствует необходимость удаления значительного (3 – 4-кратного по отношению к массе угля [3, 4]) избытка активирующих агентов, тем самым устраняется проблема очистки существенных количеств высокоминерализованных сточных вод щелочного или кислого характера. Из преимуществ парогазовой активации следует отметить доступность, дешевизну и экологичность активирующих агентов, особенно, если в качестве такого агента выступает водяной пар. Недостатками являются более низкий выход готового продукта и большая длительность процесса вследствие более низкой, по сравнению с другими углями, реакционной способностью антрацитов [2].

Области применения активированных углей определяются их сорбционными и техническими характеристиками. Целью представленной работы является исследование морфологических, текстурных и сорбционных характеристик сорбентов, полученных методом парогазовой активации антрацитов из различных месторождений Донецкого региона.

#### Методы и методики

В работе использовали антрациты ГП «Торезантрацит» шахт «Шахтерская-Глубокая» (г. Шахтерск, пласт *h*8, класс П, обозначен А) и «Прогресс» (г. Торез, 3-я лава СП №3, пласт *h*8, класс П, обозначен В). Полученные из них активированные антрациты обозначены соответственно A<sub>act</sub> и B<sub>act</sub>.

Эффективность активированных антрацитов как сорбентов оценивали при очистке воды, откачиваемой водоотливным комплексом ликвидированной шахты «Миусская» (г. Снежное).

Антрациты предварительно измельчали с помощью электрической ударно-дисковой мельницы (Тип 214, VEB Spezialmaschinenbau, ГДР) и рассеивали по классам крупности с использованием вибрационного грохота (ANALYSETTE 3 PRO, Fritsch, Германия).

Технический анализ проводили согласно стандартным методикам: влага аналитической пробы W<sup>a</sup> [5], зольность в пересчете на сухое состояние A<sup>d</sup> [6], выход летучих веществ в пересчете на сухое беззольное состояние V<sup>daf</sup> [7], содержание общей серы в пересчете на сухое состояние St<sup>d</sup> [8]. Насыпную плотность образцов исходного и антрацита активированного определяли согласно [9]. Гранулометрический состав образцов определяли ситовым методом [10]. Зольность отдельных классов крупности антрацита определяли согласно [6] после дополнительного измельчения проб до размера частиц менее 0,2 мм (шаровая мельница DDR-GM 9458, VEB NARVA, ГДР), т.е. до приведения их к требованиям, предъявляемым к аналитической пробе.

Исследование морфологии поверхности исходного антрацита и сорбента на его основе проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа **JSM-6490LV** (Япония) С (OXFORD энергодисперсионной приставкой INCA Penta FETx3 Instruments, Великобритания).

Исследования пористой структуры образцов проводили на (3AO «Мета», г. Новосибирск) установке СОРБИ-МЅ по низкотемпературной (-196°С) адсорбции – десорбции азота. Перед измерениями проводили термотренировку образцов при температуре 140°С в течение 30 мин при продувке инертным газом. Удельную поверхность S<sub>BET</sub> определяли по многоточечному методу БЭТ (Брунауэра – Эммета – Теллера), внешнюю удельную поверхность  $S_{STSA}$ , объём микропор  $V_{{}_{MИКрo}}$  – сравнительным методом де Бура – Липпенса (STSA – statistical thickness surface area), полный объём пор V<sub>5</sub>, распределение пор по размерам – по методу Барретта – Джойнера – Халенды. Характеристики пористости исследуемых сорбентов сравнивали с таковыми для коммерческого активированного угля марки БАУ-А («БиоЭнергия», Россия).

Элементный состав золы антрацита и шахтной воды до и после сорбционной очистки активированными антрацитами определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой согласно [11, 12] (спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo, Thermo Electron Corporation, США). Антрацит вначале озоляли в муфельной печи при 815±10°С. Полученную золу растирали в агатовой ступке и растворяли в смеси соляной, плавиковой и азотной кислот в полипропиленовой пробирке с закручивающейся пробкой на водяной бане при температуре 90°С. После связывания непрореагировавшей плавиковой кислоты в комплекс с борной кислотой, в полученных минерализатах определяли содержание Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Ti и P. В качестве внутреннего стандарта применяли кадмий (аналитические линии 214,438 и 228,802 нм).

Показатель pH шахтной воды определяли потенциометрическим методом [13] (иономер Orion 720A+, Thermo Electron Corporation, США).

Активацию антрацита осуществляли в сконструированной нами лабораторной установке – вертикальном трубчатом реакторе. Схема установки и ее описание приведены ранее в [14]. Условия активации: реагент-активатор – перегретый водяной пар, объемная скорость подачи воды – 2 см<sup>3</sup>/мин, температура – 950°C (В) и 900°C (А), продолжительность стадии активации – 3 часа.

Активированный антрацит очищали от неорганических примесей и дополнительно модифицировали путем кипячения его в течение 1 часа в 1 М растворе азотной кислоты, с последующей многократной промывкой дистиллированной водой и высушиванием при 130°С.

Сорбционную очистку шахтной воды проводили в динамических условиях. В исследовании применяли колонки диаметром 40 мм, высота слоя засыпки сорбента составляла 40 мм (соотношение высоты слоя к диаметру 1:1), средняя скорость пропускания воды через слой сорбента составляла 3 см<sup>3</sup>/мин.

Предельную адсорбционную ёмкость углей к парам бензола определяли эксикаторным методом. Для этого бюксы с навесками углей предварительно высушивали при 105°С в течение 2 ч, охлаждали в эксикаторе, взвешивали. После этого бюксы с углем помещали в эксикатор, на дно которого наливали бензол в количестве, обеспечивающем P/P<sub>0</sub>=1. Эксикатор герметично закрывали и помещали в термостатирующий шкаф (30°С), длительность сорбции – 24 часа. Затем бюксы взвешивали и определяли массу бензола, сорбированного углями.

Адсорбционную активность углей по метиленовому голубому определяли спектрофотометрическим методом [15] (ФЭК-2).

## Результаты и обсуждение

В представленной работе сорбент на основе антрацита производили согласно схеме, приведенной на рис. 1. Антрацит как сырьё для производства активированных углей привлекателен высоким содержанием углерода, что позволяет значительно сократить количество операций в схеме получения.



Рис. 1. Схема получения активированного угля из антрацита

Данные технического анализа исходных антрацитов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные технического анализа аналитических проб антрацитов

05	Найдено, %							
Ооразец	$\mathbf{W}^{\mathrm{a}}$	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	$S_t^{d}$				
А	1,4	6,9	2,3	0,60				
В	1,3	6,1	3,2	0,55				

Исследуемые антрациты относятся к малосернистым и среднезольным углям, что делает их привлекательным сырьём для производства из них угольных сорбентов.

Согласно схеме (рис. 1) антрацит перед активацией проходит стадии измельчения и рассева. Был определен гранулометрический состав образцов после их измельчения (у) и определена зольность ситовых фракций (А<sup>а</sup>). Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

					~ ~	-						
		Класс крупности, мм										
Образец	-0,2 +0		-0,63 +0,2		-1 +0,63		-2 +1		-3 +2			
	антрацита	γ	A <sup>a</sup>	γ	$A^{a}$	γ	$A^{a}$	γ	$A^{a}$	γ	$A^{a}$	
	А	9,2	6,1	22,1	4,3	28,7	4,1	32,4	7,3	6,9	6,9	
	В	10,3	8,3	23,4	5,3	26,5	5,3	31,4	5,3	7,3	2,3	

Массовые доли ситовых фракций антрацита и их зольности, %

Видно, что зольность частиц разных классов крупности для исследуемых антрацитов различна. Так, для образца В наибольшая зольность наблюдается для класса крупности с размером частиц менее 0,2 мм. Минимальная зольность характерна для размера частиц антрацита 2–3 мм. Для антрацита А бо́льшее содержание золы наблюдается для частиц самых крупных (более 1 мм) и самых мелких (менее 0,2 мм) классов крупности.

Зольность остальных классов крупности почти не зависит от размера частиц. Эти фракции с относительно низкой зольностью активации водяным паром. В предварительных подвергали исследованиях выяснилось, что при активации антрацита с размером частиц 0,2 – 0,63 мм наблюдается значительное уменьшение количества получаемого сорбента как вследствие химического окисления, так и за счет выноса мелких частиц из реактора вместе с газообразными продуктами. При активации антрацита В с размером частиц 1 – 2 мм для достижения подобных средним фракциям характеристик необходимо увеличивать время активации. Поэтому для получения сорбентов был выбран антрацит с промежуточным размером частиц 0,63 – 1 мм, т.к. именно он отвечал двум требованиям – низкая зольность и высокая эффективность активации.

Следует отметить, что минеральная часть угля может влиять как процесс активации, оказывая катализирующее на сам или пассивирующее действие, так и на технологические параметры процесса, приводя, например, к эрозии оборудования, к шлакованию поверхностей нагрева или к различной эффективности кислотной обработки полученных материалов. Поэтому кроме обобщенной характеристики – зольность угля – был определен химический состав золы антрацита. Состав золы углей принято характеризовать усредненным содержанием оксидов –  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO_3$ , MgO,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $MnO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ . Результаты определения элементного состава золы частиц углей класса крупности (-1 +0,63) мм приведены в табл. 3.

При близких значениях зольности аналитических проб исследуемых антрацитов A и B (см. табл. 1), результаты химического анализа их золы разительно отличаются по содержанию всех элементов. Это свидетельствует о различии их минералогического состава. По количеству  $Al_2O_3$  в золе антрацит A относится к среднеглиноземным углям, антрацит B относится к малоглиноземным углям [16]. По показателю соотношения основных компонентов золы (отношение суммы массовых долей SiO<sub>2</sub> и  $Al_2O_3$  к сумме массовых долей CaO и MgO) [16] антрацит A относится к алюмосиликатному типу.

Таблица 3

Химический состав золы антрацитов (класс крупности -1 +0,63 мм) в пересчете на уголь, %

Образец	угля	$Al_2O_3$	CaO	$\mathrm{Fe_2O_3}$	$ m K_2O$	OgM	$MnO_2$	$Na_2O$	SiO <sub>2</sub>	$TiO_2$	$P_2O_5$
A		0,67	0,14	1,42	0,10	0,08	0,02	0,06	0,58	0,02	0,02
В		0,16	0,50	3,39	0,004	0,40	0,06	0,03	0,37	0,003	0,03

Низкое значение этого показателя для образца В свидетельствует о преобладании карбонатных пород в этом угле. При этом для обоих образцов характерно значительное количество железа, особенно большое в антраците В.

Адсорбционные свойства активных углей зависят от характера их поверхности, а также текстурных характеристик – удельной поверхности, размера и распределения пор по размерам. Установлено, что морфология поверхности как исходных, так и активированных антрацитов различается. На рис. 2 представлены электронные фотографии исходных углей при различном увеличении.



Рис. 2. Представительные СЭМ-изображения исходных антрацитов A (a, б) и В (в-е), полученные при различном увеличении

Видно, что структура исходных антрацитов слоистая. Причем в частицах антрацита В присутствуют два типа областей – слоистая (рис. 2 д, е) и губчатая (рис. 2 в, г). Возможно, это связано с меньшей, по сравнению с антрацитом А, степенью зрелости данного антрацита, что согласуется с более высоким значением выхода летучих веществ для образца В (см. табл. 1).

После парогазовой активации в угле формируется развитая система пор. Представительные СЭМ-изображения демонстрируют слоистую структуру получаемых сорбентов со щелевидными макропорами размером 20 – 50 мкм (рис. 3). Выяснилось, что в сорбенте В<sub>аст</sub> имеется также другой тип макропор, которые стали видны после его измельчения в шаровой мельнице. Выходы этих пор имеют круглую или овальную форму с размерами до 5 мкм, что очевидно связано со структурой исходного антрацита В. Кроме того, сорбент А<sub>аст</sub> имеет большую хрупкость по сравнению с В<sub>асt</sub>, что видно по меньшим размерам частиц, получаемым после их измельчения в шаровой мельнице в течение одинакового времени.



Рис. 3. Представительные СЭМ-изображения поверхности активированных антрацитов без измельчения A<sub>act</sub> (a, б) и B<sub>act</sub> (г, д) и после измельчения в шаровой мельнице A<sub>act</sub> (в) и B<sub>act</sub> (е)

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции и десорбции азота активированными антрацитами при температуре кипения азота.



Рис. 4. Изотермы адсорбции (■) и десорбции (○) азота А<sub>act</sub> (а) и В<sub>act</sub> (б)

113

На начальном участке изотермы адсорбции, соответствующем области малых значений относительного давления, отмечается крутой подъём, что характерно для сорбентов, содержащих микропоры. Форма изотерм адсорбции полученных активированных антрацитов относится к IV типу согласно классификации ИЮПАК [17].

На изотермах наблюдается гистерезис адсорбции и десорбции, что свидетельствует о наличии в сорбентах незамкнутых мезопор. Для образца A<sub>act</sub> присутствие горизонтального участка на десорбционной ветви кривой позволяет отнести ее к типу Н4 по классификации ИЮПАК. Такой тип гистерезиса характерен для комбинации микропор и мезопор. Но наблюдается особенность – гистерезис простирается до давлений близких к давлению насыщенного пара Р<sub>0</sub>. Объяснение подобного можно предположить, основываясь на морфологии активных углей – в гранулах углей углеродная масса между плоскостями, имеющими размер мезопор и макропор, пронизана микропорами близкой к щелевидной формы [17]. Дубинин М.М. [18] методом электронной микроскопии высокого разрешения получил изображение углеродных слоев и кристаллитов, а также микропор между ними, которые либо имели вид изогнутых параллельных щелей, либо сужение у одного из краев. Крутой подъем обусловлен, вероятно, капиллярной конденсацией в мезо- и макропорах при проникновении пара в них по механизму многократных процессов конденсации – испарения. После заполнения всех пор адсорбат в них оказывается «запертым», поэтому при снижении давления блокированный в крупных порах адсорбат не может десорбироваться [17].

Форма гистерезисной петли на изотерме адсорбции азота на образце В<sub>аст</sub> также неоднозначна по типу: в области низких давлений она близка к типу H2, которая характерна для губчатых структур, в области высоких – к типу H3, которая характерна для сорбентов со щелевидными порами [17]. Вероятно, макрокартина, которая наблюдается на СЭМ-изображениях этого образца, повторяется и на микроуровне.

В табл. 4. приведены некоторые свойства полученных сорбентов: значение зольности, насыпной плотности, характеристики пористой структуры и сорбционные характеристики. Для сравнения приведены некоторые свойства исходных антрацитов.

Активация антрацита сопровождается значительным уменьшением насыпной плотности образцов. Получаемые сорбенты обладают высокими значениями удельной поверхности, ИХ характеристики превосходят аналогичные для коммерческого древесного угля БАУ-А. Среди двух исследованных антрацитов лучшими текстурными характеристиками обладает B<sub>act</sub>.

Полученные активированные антрациты относятся к сорбентам смешанного типа, со значительным количеством микропор (их объем составляет около 30% от общего объема пор).

Характеристики соросптов, получаемых из аптрацитов									
Образец	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	A <sup>a</sup> , %	S <sub>BET</sub> , m²/γ	$S_{\substack{\text{STSA},\\ \text{M}^2/\Gamma}}$	$V_{\sum_{cM^{3}/\Gamma}}^{***},$	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	Предельная ёмкость к парам C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , <sub>MГ/Г</sub>	Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	
A <sub>act</sub>	$0,32 \\ 0,78^{*}$	8,4 4,7 <sup>**</sup>	450	260	0,283	0,086	280 менее 2 <sup>*</sup>	87 14 <sup>*</sup>	
B <sub>act</sub>	$0,38 \\ 0,80^{*}$	8,6 3,9 <sup>**</sup>	550	340	0,294	0,088	250 менее 2 <sup>*</sup>	80 25*	
БАУ-А	0,22	5,4	360	207	0,268	0,068	290	34	

Характеристики сорбентов, получаемых из антрацитов

Таблица 4

\* – данные для антрацита до активации;

\*\* – активированный антрацит после кипячения в течение 1 часа в 1М растворе HNO3;

\*\*\* - объем пор с радиусом меньшим 19,4 нм

Дифференциальные гистограммы распределения пор по размерам, приведенные на рис. 5, позволяют сделать вывод, что формирование мезопористого пространства исследуемых активированных антрацитов происходит в основном за счет мелких мезопор с диаметром менее 4 нм, что особенно ярко выражено для образца B<sub>act</sub>. В образце A<sub>act</sub> присутствуют мезопоры с диаметром 10 – 20 нм, отсутствующие в образце B<sub>act</sub>.



в образцах  $A_{act}$  (а) и  $B_{act}$  (б)

Наличие различных типов пор в активированных антрацитах делает их универсальными сорбентами, эффективно сорбирующими как небольшие молекулы (модельная молекула бензол), так и крупные органические молекулы (модельная молекула метиленовый голубой). Данные о сорбционных свойствах полученных сорбентов приведены в табл. 4, причем, по адсорбционной способности к крупным органическим молекулам полученные активированные антрациты в 2 – 2,5 раза превосходят коммерческий активированный уголь БАУ-А.

Хотя активация антрацита приводит к существенному увеличению зольности получаемого сорбента (табл. 4), полученные активированные антрациты удовлетворяют требованиям,

115

предъявляемым к применяемым при водоочистке угольным сорбентам – их зольность не превышает 15% [2].

Однако было обнаружено, что при сорбционной очистке воды активированными антрацитами происходит увеличение ее pH от 7,4 до 9,2. Также содержание железа в воде увеличивается в 1,5 раза, при этом содержание других определяемых элементов практически не изменяется. Поэтому активированный антрацит подвергли дополнительной химической модификации раствором азотной кислоты. Эта процедура привела к двум эффектам. Во-первых, была снижена зольность сорбента почти в 2 раза (табл. 4). Причем эффективность удаления золы несколько выше для образца В<sub>аст</sub>. Связано это с доминированием соединений железа, кальция, магния и марганца в составе золы антрацита В, которые легко растворяются в азотной кислоте по сравнению с соединениями алюминия и кремния, характерными для антрацита А (см. табл. 3).

Во-вторых, обнаружено существенное снижение концентрации тяжелых металлов в воде при очистке ее полученным модифицированным адсорбентом. При этом кислотность очищенной воды практически не изменяется (pH 7,7).

Донецкий регион всегда отличался нехваткой водных ресурсов. При закрытии шахт водоотливные комплексы откачивают огромное количество шахтных вод. Например, объем вод, откачиваемых только водоотливным комплексом ликвидированной шахты «Миусская» (г. Снежное) составляет 600 – 1100 м<sup>3</sup>/час. Однако содержание ионов марганца и общего железа в них, вследствие происходящих в подземных водных горизонтах после закрытия шахт геохимических процессов, существенно превышает значения ПДК для питьевой воды [19] (данные табл. 5).

Полученные модифицированные сорбенты использовали для очистки шахтной воды. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

	Ко	ПДК для			
Элемент	до	после с	питьевой воды,		
	очистки	A <sub>act</sub> B <sub>act</sub>		мг/дм <sup>3</sup> [19]	
Fe	1,1	0,15	0,10	0,20	
Mn	0,30	менее 0,005	0,01	0,05	
Ca	51,5	8,4	4,8	—	
Mg	39,2	15,3	8,8	—	
Zn	0,02	менее 0,001	0,006	1,0	

Концентрации элементов в воде ш. «Миусская» до и после ее очистки активированными антрацитами Наблюдается существенное снижение концентраций железа, марганца, кальция, магния и цинка в шахтной воде после пропускания ее через слой активированного антрацита. Полученные парогазовой активацией и модифицированные азотной кислотой сорбенты позволяют эффективно очищать воды ликвидированных шахт от ионов некоторых металлов до значений, не превышающих ПДК для питьевой воды.

#### Выводы

Таким образом, антрациты Донецкого региона являются перспективным сырьём для производства из них пористых материалов. Для оценки пригодности антрацитов в качестве сырья необходим комплекс исследований, включающих не только проведение технического анализа, но и исследование химического состава минеральной части угля, исследование морфологии поверхности исходного антрацита. В процессе активации в антрацитах в зависимости от исходных морфологических характеристик может формироваться несколько типов пористой структуры (щелевая, губчатая). Активированные антрациты эффективно сорбируют органические соединения различной природы, а после кислотной модификации эффективными сорбентами, удаляющими соединения становятся железа, марганца, кальция, магния и цинка из высокоминерализованных шахтных вол.

#### Список литературы

- 1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активированные угли России / Под общей ред. А.В. Тарасова. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
- 2. Мухин В.М., Учанов П.В. Получение активного угля на основе антрацита. Исследование его пористости и адсорбционных свойств // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 9 (149). С. 35-40.
- 3. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of High Porous Carbons Prepared by the Alkaline Activation of Anthracites // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2009. Vol. 2. № 1. P. 3-10.
- Boujibar O., Ghamouss F., Ghosh A., Achak O., Chafik T. Activated carbon with exceptionally high surface area and tailored nanoporosity obtained from natural anthracite and its use in supercapacitors // Journal of Power Sources. 2019. Vol. 436. P. 226882 – 226892. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226882.
- 5. ГОСТ Р 52911-2013. Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги. М.: Стандартинформ, 2014. 9 с.
- 6. ГОСТ Р 55661-2013. Топливо твердое минеральное. Определение зольности. М.: Стандартинформ, 2014. 7 с.

- 7. ГОСТ Р 55660-2013. Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ. М.: Стандартинформ, 2015. 11 с.
- 8. ГОСТ 8606-2015. Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка. М: Стандартинформ, 2016. 11 с.
- 9. ГОСТ 32558-2013. Уголь. Определение насыпной плотности. М.: Стандартинформ, 2014. 7 с.
- ГОСТ 2093-82 Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава. М: ИПК Издательство стандартов, 2001. 19 с.
- ГОСТ Р 54237-2010. Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. М.: Стандартинформ, 2012. 16 с.
- ГОСТР 57165-2016. Вода. Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. М.: Стандартинформ, 2019. 30 с.
- 13. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (ФР.1.31.2007.03794). Методические рекомендации по применению методики выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом. М., 2016. 16 с.
- 14. Кравченко В.В. Алемасова Н.В., Зозуля М.А. и др. Получение активированного антрацита методом парогазовой активации в плотном слое // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2021. № 1. С. 70-77.
- ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1993. 21 с.
- Федорова Н.И., Исмагилов З.Р. Характеристика химического состава золы сапропелитовых углей различных месторождений // Вестник КузГТУ. 2020. № 3. С. 27 – 32. DOI: 10.26730/1999-4125-2020-3-27-32.
- 17. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
- Characterization of Porous Solids / Ed. by S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli // Society for Chemical Industry, London, 1979. 392 p.
- СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. 103 с.

Об авторах:

КРАВЧЕНКО Виолетта Владимировна – аспирант, младший научный сотрудник, ГБУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70); e-mail: kravchenko.violettka@gmail.com

АЛЕМАСОВА Наталья Витальевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ГБУ «Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л.М. Литвиненко» (83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70); e-mail: alemasova.nv@gmail.com

САВОСЬКИН Михаил Витальевич – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, ГБУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70); e-mail: <u>m-savoskin@yandex.ru</u>

БУРХОВЕЦКИЙ Валерий Викторович – научный сотрудник, ГБУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» (83114, Донецк, ул. Р.Люксембург, 72); e-mail: <u>val-bur@ukr.net</u>

НОСОЛЕВ Игорь Константинович – научный сотрудник, ГБУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» (83114, Донецк, ул. Р.Люксембург, 72); e-mail: nosolev@ukr.net

### CARBON SORBENTS FROM DONETSK REGION ANTHRACITE

## V.V. Kravchenko<sup>1</sup>, N.V. Alemasova<sup>1</sup>, M.V. Savoskin<sup>1</sup>, V.V. Burkhovetskiy<sup>2</sup>, I.K. Nosolev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk <sup>2</sup>Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk

The properties of the initial anthracites of the Donetsk basin and the porous materials obtained from them by steam-gas activation were investigated. The factors influencing the anthracites choice as raw materials for the manufacture of activated carbon were determined. The granulometric composition after grinding and the distribution of ash depending on the size of coal particles were studied. The optimal size of anthracite particles, which provides both good sorption properties and low ash content of the resulting sorbent, is 0.63 -1 mm. It has been established that anthracites of mines in Donetsk region are similar according to the technical analysis results, but radically differ in mineralogical composition and surface morphology, which affects the nature of the development of their porous structure during steam-gas activation. Activated anthracites with a high specific surface area ( $S_{BET}$  450 and  $550 \text{ m}^2/\text{g}$ ) were obtained. Their sorption properties in relation to benzene are not inferior, and in relation to methylene blue exceed by 2-2.5 times these indicators for commercial activated carbon BAU-A. Activated anthracites after additional acid modification demonstrated high efficiency in removing compounds of a number of metals from mine waste waters.

*Keywords*: anthracite, steam-gas activation, adsorption, organic compounds, metal ions.