

УДК 662.6(06);622.335(06)

СОРБЕНТЫ И ФИЛЬТРАНТЫ ИЗ АНТРАЦИТА

© 2019 г. М. А. Передерий^{1,*}, Ю. И. Кураков^{2,**}, Н. П. Коновалов^{3,***}, П. Н. Коновалов^{3,****}

¹ ФГУП Институт горючих ископаемых — научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых (ФГУП ИГИ), 119071 Москва, Россия

² Шахтинский автодорожный институт (филиал) ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, 346500 Шахты Ростовской обл., Россия

³ Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074 Иркутск, Россия

*e-mail:perederi@mail.ru

**e-mail:phisycs@yandex.ru

***e-mail:knk@istu.edu

****e-mail:isknp@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.04.2019 г.

После доработки 27.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Рассмотрено использование антрацитов Восточного Донбасса как технологического сырья для производства фильтрантов и сорбентов, нашедших широкое применение во многих отраслях промышленности и народном хозяйстве (очистка промышленных и сточных вод, очистка от разливов нефти и нефтепродуктов, извлечение золота и серебра из пульпы горнообогачительных комбинатов и т.д.).

Ключевые слова: сорбенты, очистка, антрациты, вода, нефть, нефтепродукты

DOI: 10.1134/S0023117719060082

В России все большее внимание уделяется глубокой переработке углей, в том числе и антрацитов, с целью рационального использования природных ресурсов. Разнообразие физико-химических свойств антрацитов предопределяет его как сырье для различных видов углеродсодержащей продукции.

Антрациты — наиболее высокометаморфизованные каменные угли (выход летучих веществ менее 8%, показатель отражения витринита более 2.5%, содержание углерода 92–97%, водорода 1–3%, теплота сгорания 34–35 МДж/кг; при содержании углерода более 97% угли относятся к метаантрацитам). Российская Федерация по количеству ресурсов антрацитов (33866 млн т) занимает ведущее место в мире. Балансовые запасы и прогнозные ресурсы сосредоточены преимущественно (97%) в трех угольных бассейнах: Донецком (в пределах Ростовской области; по суммарным запасам Донецкий бассейн превосходит все запасы антрацитов России) — 15.7 млрд т (46%), Кузнецком — 11 млрд т (33%) и Горловском — 6.0 млрд т (18%). В Печорском бассейне и Полтаво-Брединском районе Урала определены только прогнозные ресурсы. За счет запасов Галимовского месторождения (51 млн т) удовлетворяются потреб-

ности в энергетическом топливе Омсукчанского района Магаданской области.

Переход от каменных углей к антрацитам происходит постепенно, в связи с чем граница между этими разновидностями ископаемых углей в достаточной мере условна, поэтому верхнюю границу антрацитов согласно ГОСТ 25543-2013, проводят по весовому выходу летучих веществ 8% (международная классификация углей принимает за эту границу 10% летучих).

Антрацит и продукты его термической обработки — это главное технологическое сырье, используемое при производстве разнообразных углеродных материалов, основные из которых: углеграфитовые катодные блоки, электроды для производства алюминия, ферросплавов и кремния; графитированные электроды для электроплавильных печей; доменные блоки для выплавки чугуна; футеровочные материалы при производстве кислот и удобрений; электродная масса для производства ферросплавов, фосфора, карбида кальция; термографиты, используемые в качестве твердых и жидких антифрикционных материалов в самолетостроении, космонавтике и т.д. В последние годы антрацит используют для производства фильтрантов, сорбентов, углеродных молекулярных сит. Фильтранты и углерод-

ные сорбенты применяются для очистки промышленных, канализационных стоков и т.п. [4–10].

Проблемы эффективного использования различных марок, групп, подгрупп углей рассмотрены в монографиях Еремина И.В., Татаркина С.Г., Щадова М.И., Щадова В.М., Артемьева В.Б., в которых на основе представлений о природном потенциале органической массы углей как совокупного энергетического, металлургического, углеродного и химического потенциалов обоснованы рекомендации по наиболее эффективному их использованию в народном хозяйстве страны.

Одним из наиболее перспективных направлений нетопливного использования углей является их переработка в сорбционные материалы различного назначения, что позволяет получать товарную продукцию, пользующуюся повышенным спросом, стоимость которой значительно превышает стоимость исходного сырья. Такие материалы могут иметь самое широкое использование для технологических и экологических целей в различных областях применения. Для проведения природоохранных мероприятий в развитых странах производится и используется до 300–400 г сорбентов на человека в год, причем создаются обязательные резервы на случай экологических катастроф. Потребность России в углеродных адсорбентах исчисляется сотнями тысяч тонн, но существующее отечественное производство активных углей не удовлетворяет эти потребности ни по объему, ни по ассортименту производимой продукции [7].

Угольные сорбенты (УС) широко применяются в химической промышленности, в частности в процессах синтеза органических и неорганических материалов [8, 9]. Благодаря высокой стойкости к агрессивным средам и воздействиям температуры они выдерживают длительные сроки эксплуатации, включая регенерацию и повторное использование. Способность сорбентов поглощать токсичные соединения широко применяется для очистки промышленных стоков и газовых выбросов, очистки пищевых продуктов, крови и кишечного-пищевого тракта человека в процессах гемо- и энтеросорбции [10].

Большой вклад в развитие теории и практики переработки углей в УС внесли исследования Института горючих ископаемых (ИГИ), которые позволили значительно расширить сырьевую базу их производства, создать новые уникальные процессы получения широкого ассортимента пористых углеродных материалов для различных направлений использования [6, 10]. Были разработаны процессы переработки низкометаморфизованных бурых и длиннопламенных углей, битуминозных слабоспекающихся углей средней стадии метаморфизма, и углей самой высокой

степени метаморфизма – антрацитов в сорбенты для различных областей применения [11].

Антрациты в процессе метаморфизма претерпевают превращения, подобные тем, которым подвергаются угли более низких стадий метаморфизма при карбонизации. Следовательно, при переработке антрацитов в адсорбенты отпадает необходимость проведения энергоемкой, длительной стадии карбонизации; процесс получения УС на их основе целесообразно осуществлять путем одностадийной термоокислительной обработки – активации. При этом получают высокопрочные тонкопористые сорбенты с развитым объемом микропор при практическом отсутствии пор других размеров. Перспективность получения УС из антрацитов обусловлена высоким качеством отечественных антрацитов и простотой технологии их переработки в адсорбенты, что обеспечивает экологическую чистоту и малоотходность процесса, высокий выход и качество конечного продукта.

Несмотря на явные преимущества антрацита как сырья для получения углеродных сорбентов, промышленный их выпуск отсутствует, имеются только опытно-промышленные установки. Объяснением этому может служить научно-техническая инертность в области создания и развития сорбционной техники, использование давно устаревших, традиционных технологий и сырья, принятого в качестве сырьевой базы много десятилетий назад, отсутствие эффективных новых технологий переработки антрацитов в углеродные сорбенты для приоритетных направлений использования.

Россия обладает большими запасами антрацитов разных стадий метаморфизма, переработка которых в углеродные сорбенты позволит решить многие технологические, экологические проблемы, в том числе экономические проблемы угледобывающих регионов страны. Учитывая, что стоимость углеродных сорбентов на мировом рынке достигает 5 тыс. долл. США за тонну, можно говорить об экономической эффективности этого направления нетопливного использования антрацитов.

Для разработки технологии производства сорбентов и фильтрантов из антрацитов были отобраны образцы из пластов действующих шахт Восточного Донбасса (Россия и Украина). Шахтный фонд Российского Донбасса в настоящее время представлен 15 шахтами, четыре из которых работают, четыре находятся в различных стадиях банкротства, три – в режиме консервации, две – в режиме поддержания жизнедеятельности, одна шахта проектируется, одна – строится. Пробы антрацита были взяты в следующих шахтах: Восточная (пласт l_6 , Алмазный), Алмазная (пласт l_6 , Алмазный), Замчаловская (пласт k_2), Шерлов-

Таблица 1. Характеристика проб антрацитов

Шахта	A^d , %	S_t^d , %	$\lg \rho$	d^{daf} , г/см ³	V_v^{daf} , см ³ /г	C^{daf} , %	H^{daf} , %
Восточная	8.0	0.3	1.01	1.65	110	94.6	1.8
Алмазная	9.4	4.7	1.82	1.71	107	92.6	1.69
Замчаловская	2.4	0.9	0.65	1.72	78	94.5	1.6
Шерловская-Наклонная	3.5	0.2	1.90	1.64	75	95.0	1.3
Несветаевская	2.8	0.6	1.05	1.73	62	96.3	1.1
Должанская-Капитальная	4.7	0.9	2.03	1.86	109	94.8	1.6
Тернопольская	7.7	0.5	—	1.34	11.4%	93.0	3.3

ская-Наклонная (пласт k_2), Несветаевская (пласт i_3 , Степановский), Должанская-Капитальная (пласт l_6 , Атаман), Тернопольская (пласт k_3 , полуантрацит). Две последние шахты находятся на Украине. Данные технического и элементного анализа приведены в табл. 1.

Характеристики шахт, пробы которых представлены в табл. 1:

Восточная. Шахтное поле на востоке граничит с ш. Алмазная, на западе — с ш. Должанская-Капитальная. В пределах шахтного поля залегают два рабочих пласта l_6 и l_6^H .

Алмазная. Шахта отрабатывала пласты l_6 и l_6^H на северном крыле Должано-Сулино-Садкинской синклинали Гуково-Зверевского района.

Замчаловская. Шахта отрабатывала пласты k_4^{2H} и k_2 северного крыла Должано-Сулино-Садкинской синклинали Гуково-Зверевского района.

Шерловская-Наклонная. Шахта отрабатывает пласт k_2 в Красносулинском районе Ростовской области. Выработки подходят к технической границе шахтного поля ш. Обуховская № 1.

Несветаевская. Разрабатываемые пласты: Степановский верхний i_3^B , Степановский средний i_3^H . Шахта расположена в Шахтинско-Несветаевском геолого-промышленном районе Ростовской области.

Должанская-Капитальная. Расположена вблизи г. Свердловска Луганской области Украины, входит в ООО “ДТЭК Свердловантрацит”. На балансе шахты пять угольных пластов. В настоящее время ведется отработка Восточного блока (пласт Атаман, l_6 , низкосернистый, высокоплотный).

Тернопольская. Шахта входит в состав шахтоуправления “Благовещенское” Донецкой обла-

сти Украины, разрабатывает два угольных пласта — k_3 и k_7 ; уголь марки Т (тощий). Пробу по физико-химическому составу можно отнести к полуантрацитам.

Из представленных в табл. 1 проб наиболее метаморфизован антрацит ш. Несветаевской: пласт Степановский, объемный выход летучих 62 см³/г и самое высокое содержание углерода — 96.3%. Низкое содержание серы (менее 1%) наблюдается почти во всех пробах, кроме пробы ш. Алмазная — 4.7%. Минимальная зольность в пробах антрацитов пласта k_2 (ш. Замчаловская — 2.4%, ш. Шерловская-Наклонная — 3.5%) и пласта i_3 (ш. Несветаевская — 2.8%).

С целью изучения поведения антрацита при термообработке в процессе получения сорбентов выполнены термогравиметрические исследования его термодеструкции в инертной среде и в среде водяного пара при нагревании до 1000°C. Фракционный состав определяли по ГОСТ 4790-2017 “Топливо твердое. Метод фракционного анализа” и ГОСТ 2093-82 “Топливо твердое. Ситовой метод определения гранулометрического состава”. Контроль качества сорбентов проводили по величине общей пористости и объемам сорбирующих пор, удельной поверхности, механической прочности на истирание, насыпной плотности и адсорбционной способности по отношению к веществам с различными размерами молекул.

Определение суммарного объема пор по воде (V_{Σ} , см³/г) осуществляли по влагоемкости — ГОСТ 17219-71. Объемы сорбирующих пор по сумме микро- ($V_{\text{ми}}$, см³/г) и мезопор ($V_{\text{ме}}$, см³/г) для сорбентов, получаемых в процессе обработки технологических параметров, измеряли ускоренным весовым эксикаторным методом при насыщении пористого объема образца парами бензола

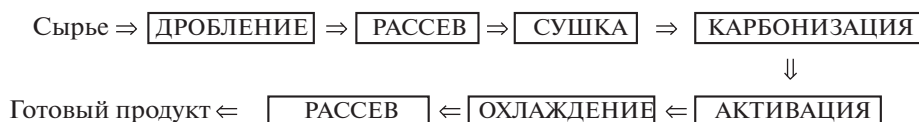


Рис. 1. Схема получения дробленых сорбентов.

при постоянной температуре 77 К, что осуществлялось на автоматической вакуумной гравиметрической установке “Gravimat-4303” с коромысловыми микровесами чувствительностью 1 мкг при навеске тестируемого материала до 1 г.

Механическую прочность на истирание определяли по ГОСТ 16188-70 на приборе МИС-8, прочность на сжатие — по ГОСТ 21289-75, ударную прочность — по ГОСТ 21289-75, насыпную плотность — по ГОСТ 16190-70, действительную и кажущуюся плотности — по ГОСТ 2160-2015.

Получаемые углеродные сорбенты исследовали на адсорбционную способность по отношению к разным адсорбатам. Оценку осуществляли путем их тестирования методом “молекулярных щупов”, заключающимся в измерении адсорбционной емкости исследуемого сорбента по отношению к веществам с различным размером молекул. Использовали типовой набор веществ — от фенола с небольшим размером молекул до метилового голубого, состоящего из крупных глобул; все используемые вещества являются стандартными в определении качества сорбентов и имитируют типичные категории органических загрязнений, присутствующих в промышленных сточных водах.

Сорбционную емкость по йоду определяли методом титрования по ТУ 6-16-2345-79, по метиленовому голубому — по ГОСТ 4453-74.

Контроль качества воды при адсорбционной очистке проводили по показателям, принятым, согласно ГОСТ 2874-82, за стандартные показатели качества воды, используемой на водозабор для бытовых нужд. Анализ воды до и после очистки проводили по принятым в производственной практике методикам [12].

В связи с низкой зольностью используемого в работе антрацита и карбонизата на его основе степень обгара, принятую за условную величину активации адсорбента, рассчитывали по изменению насыпной плотности при переходе от карбонизованного антрацита к сорбенту:

$$a = \frac{\chi_k - \chi_{ад}}{\chi_k} \times 100\%,$$

где χ_k — $\chi_{ад}$ — насыпная плотность карбонизата и адсорбента, г/см³; a — степень обгара при активации, %.

Получение адсорбентов на основе антрацитов. Дробленые сорбенты — наиболее дешевая разновидность зерненных (дробленых, гранулированных) сорбентов, которые получают по рациональным технологическим схемам без глубокого предварительного измельчения сырья, разрушающего природную структуру угля, и без использования дорогостоящих связующих веществ. Такие технологии, в отличие от большинства промышленных процессов получения активных углей, можно считать энерго- и ресурсосберегающими, что обуславливает их невысокую стоимость и делает целесообразным производство этого типа сорбентов для решения экологических проблем [13].

Дробленые сорбенты характеризуются разветвленной пористой структурой и находят широкое применение в различных процессах сорбции из растворов, например для очистки технологических растворов, производственных и коммунально-бытовых сточных вод и являются прекрасными поглотителями различных веществ из газовой и водной сред [13, 14].

Классическая схема получения промышленных дробленых сорбентов из различного углеродсодержащего сырья — это двухстадийная схема (стадийность в данном случае определяется по количеству высокотемпературных стадий обработки), включающая высокотемпературную карбонизацию предварительно дробленого, классифицированного и высушенного сырья с последующей парогазовой активацией полученного карбонизата [15] (рис. 1).

Данная технологическая схема переработки считается наиболее целесообразной с позиций получения прочных, высокопористых дробленых сорбентов, позволяет на первой стадии термообработки заложить прочностные свойства будущего сорбента и создать первичную пористую структуру. В результате на второй стадии — активации, окислительной парогазовой обработке подвигается прочный, высокореакционный карбонизованный материал, что позволяет получать достаточно прочный дробленый сорбент с развитой системой пор [14, 16, 17].



Рис. 2. Принципиальная схема получения сорбентов из антрацита.

В промышленном производстве процессы карбонизации и активации проводятся в отдельных аппаратах, каждая из стадий имеет свой температурный и скоростной режимы термообработки, поэтому их объединение в одну стадию трудно осуществимо как технологически, так и аппаратно.

Одностадийная обработка материала активацией при высоких температурах включает в себя нагрев до температуры активации и собственно активацию в изотермических условиях, т.е. фактически материал проходит одновременно и стадию карбонизации. Антрацит в процессе метаморфизма претерпевает превращения, подобные тем, которым подвергаются при карбонизации угли более низких стадий метаморфизма, причем, чем выше стадия метаморфизма антрацита, тем более глубоким превращениям он подвергался. При этом он приобретал свойства, характерные для карбонизатов: высокую степень обуглероживания, первичную пористую структуру, низкую пирогенетическую влажность, прочность. Это позволило предположить, что при получении адсорбентов из высокометаморфизованных антрацитов не требуется проведения дополнительных стадий сушки и энергоемкой высокотемпературной карбонизации. Получение адсорбентов из таких антрацитов можно осуществлять по одностадийной технологической схеме путем активации предварительно дробленного и фракционированного материала (рис. 2).

Эта рабочая гипотеза рассматривалась на первой стадии разработки технологии получения сорбентов из антрацита, для чего два образца угля различной степени метаморфизма: ш. Тернопольская, пл. k_7 и ш. Шерловская-Наклонная, пл. k_2 с показателями качества, приведенными в табл. 1, перерабатывали в адсорбенты по схеме, приведенной на рис. 2.

Пробы исследовали по параметрам, характеризующим пригодность материала как сорбента, для чего определяли прочность, насыпную плотность, реакционную способность и пористость фракции 1.0–3.0 мм (табл. 2).

Минеральная часть сорбента оказывает негативное влияние на его качество, снижая прочность и ограничивая его области применения, так как при работе сорбента в жидких средах зольные

компоненты могут вымываться, загрязняя раствор. При термообработке в процессе переработки угля в сорбенты зольная часть увеличивается в несколько раз, поэтому для процессов получения углеродных сорбентов используют низкзолное сырье.

Сорбенты из антрацита получали в электрообогреваемом реакторе с автоматическим регулированием температуры и расхода активизирующего агента, в качестве которого использовали смесь инертного газа азота и водяного пара в объемном соотношении 1:2, проходящую снизу вверх сквозь стационарный слой материала. Прогрессирующую активацию осуществляли при 900°C, постоянном расходе активизирующего агента и варьировании времени активации. Предел активации определяли временем обработки антрацита, позволяющим получать сорбент с наиболее благоприятным сочетанием достаточно высокой прочности и максимально возможного объема сорбирующих пор. В табл. 2 представлены результаты активации фракции 1.0–3.0 мм углей ш. Шерловская-Наклонная (I) и ш. Тернопольская (II).

Таблица 2. Условия активации и показатели качества сорбентов (a – степень обгара (по убыли веса); $\chi_{\text{нас.}}$ – насыпная плотность; P – прочность; V_{Σ} – суммарный объем пор; W_S – предельный объем сорбционного пространства ($V_{\text{ма+ме}}$); $V_{\text{ма}}$ – объем макропор)

№ опыта	τ , мин	a , %	$\chi_{\text{нас.}}$, г/см ³	P , %	Объем пор, см ³ /г		
					V_{Σ}	W_S	$V_{\text{ма}}$
I–0	0	0	0.92	92.8	0.041	0.021	0.020
I–1	120	26.1	0.68	86.3	0.306	0.229	0.077
I–2	180	42.4	0.53	78.7	0.403	0.301	0.102
II–0	0	0	0.89	86.1	0.043	0.010	0.033
II–1	120	33.7	0.59	80.0	0.348	0.226	0.122
II–2	180	48.3	0.46	74.4	0.421	0.290	0.131

Как видно из данных табл. 2 менее метаморфизованный уголь ш. Тернопольская (II–0), имеющий меньшую прочность и насыпную плотность, но больший объем макропор, что и обуславливает его более высокую реакционную способность, чем у антрацита ш. Шерловская-Наклонная (I–0), активируется с большей скоростью обгара с образованием больших объемов макропор, что приводит к значительной потере прочности. При одинаковых условиях активации из антрацита высокой степени метаморфизма ш. Шерловская-Наклонная получается сорбент, обладающий лучшими структурными и прочностными показателями.

Получение сорбента из антрацита ш. Тернопольская осуществляется по двухстадийной технологической схеме путем карбонизации дробленого, фракционированного материала при температуре 900°C со скоростью подъема температуры <10°C/мин с последующей активацией при этой температуре в течение 180 мин (по режиму опыта II–2). Такая технология переработки антрацита низкой стадии метаморфизма позволила получить адсорбент, близкий по характеристикам сорбенту (I–2) одностадийной обработки антрацита ш. Шерловская-Наклонная.

Следовательно, переработка антрацитов низких стадий метаморфизма по двухстадийной схеме получения УС позволяет получить адсорбент с показателями качества, характерными для продукта одностадийной переработки высокометаморфизованных антрацитов в сорбенты.

По результатам проведенных исследований можно утверждать, что антрациты высоких стадий метаморфизма могут перерабатываться в УС по рациональной энергосберегающей одностадийной технологии с получением прочных сорбентов с развитой структурой пор, что позволяет рекомендовать их как перспективное сырье для промышленной реализации процесса получения сорбентов для технологических и экологических направлений применения.

По результатам исследований был разработан временный технологический регламент на процесс получения сорбентов из антрацита, проведены опытно-промышленные испытания технологии, наработана и исследована опытно-промышленная партия (ОПП) дробленых сорбентов в количестве 100 кг. Исследования показали, что сорбент ОПП по показателям качества соответствует качеству сорбента, получаемого в лабораторных и стендовых условиях. Это дает основания утверждать, что разработанная одностадийная технологическая схема производства антрацитовых сорбентов может быть реализована в промышленности.

Сорбенты ОПП были испытаны для адсорбционной очистки хозяйственно-питьевой воды

(ХПВ), используемой для бытовых нужд на ш. Садкинская ООО “Южная угольная компания” и Новочеркасском электродном заводе (табл. 3).

Показатели качества хозяйственно-питьевой воды, прошедшей адсорбционную очистку на сорбентах из антрацита, удовлетворяют требованиям ГОСТа, предъявляемым к питьевой воде, по всем контролируемым показателям, т.е. адсорбционная очистка позволяет получить из ХПК высококачественную питьевую воду.

Антрацит как сырье для получения фильтранта. Фильтрование — это физико-химический процесс, основанный на адгезии взвешенных и коллоидных примесей воды к зернам фильтрующего материала. Фильтровальные системы применяются в различных областях промышленности для снижения количества взвешенных частиц и мутности воды. В качестве фильтрующих материалов используются химически инертные вещества (кварцевый песок, дробленый антрацит), которые применяются для задержания взвешенных частиц [13, 18].

В настоящее время в качестве фильтрантов (верхнего слоя двухслойных скорых фильтров) при подготовке воды на электростанциях России и других стран довольно широко применяются антрациты. Значительно меньше они используются для очистки природных вод в системе хозяйственно-питьевого водоснабжения. Антрацитовые фильтранты не обладают вредными для человека свойствами, не образуют в воде и воздушной среде токсичных соединений, химически стойки, нерастворимы в нейтральных, щелочных и кислотных водных средах. Они могут быть использованы в качестве загрузки фильтров при водоподготовке для задержания механических примесей, снижения цветности, запаха, содержания органических загрязнений.

В фильтровальных сооружениях коммунального хозяйства дробленый антрацит применяется только в качестве верхнего слоя двухслойных скорых фильтров, при этом антрацитовый слой фильтрующей загрузки имеет высоту 0.4–0.5 м, а слой находящегося под ним кварцевого песка — 0.7–0.8 м при крупности зерна 0.5–1.2 мм.

Двухслойная загрузка применяется для того, чтобы в нисходящем фильтровании, используемом в скорых фильтрах, мог быть реализован прогрессивный принцип фильтрования в направлении убывающей крупности зерен фильтрующей среды. Для этого и применяется антрацит, имеющий по сравнению с кварцевым песком меньшую плотность зерен, что позволяет использовать частицы с большим размером по сравнению с кварцевым песком и таким образом обеспечивать повышенную грязеемкость фильтров. К фильтрующему слою, выполняемому из антраци-

Таблица 3. Результаты сорбционной очистки ХПВ на дробленном сорбенте ОПП

Показатель	ГОСТ 2874-82	Величина показателя		Степень очистки, %
		исходная ХПВ	очищенная ХПВ	
Цветность, град	20	15	2	86.7
Прозрачность	30	30	30	—
ХПК, мг О ₂ /л	15.0	25.6	2.6	89.9
БПК, мг О ₂ /л	3.0	2.1	1.0	52.4
Содержание, мг/л:				
СПАВ	0.1	0.12	0.03	75.0
сухой остаток	25	25	10.5	58.0
взвешенные вещества	18.5	12.5	1.5	88.0
нефтепродукты	0.05	0.15	0.03	80.0
азот (нитритный)	3.3	0.02	0.011	45.0
сульфаты	500	28.1	15.0	46.2
хлориды	350	4.1	2.2	46.3
железо	0.3	0.21	0.10	52.4
алюминий	0.5	0.25	0.13	48.0
медь	1.0	0.003	0.001	66.7
Жесткость, мг-экв/л	7.0	3.04	1.12	63.2

та, предъявляются весьма жесткие требования по гранулометрическому составу. В соответствии со СНиП 2.04.02-84 “Водоснабжение. Наружные сети и сооружения” дробленный антрацит должен иметь крупность в пределах 0.8–1.8 мм, при этом эквивалентный диаметр антрацитовый крошки должен находиться в пределах 0.9–1.1 мм, а коэффициент неоднородности зерен — составлять 1.6–1.8. Довольно жесткие требования предъявляются к зерновой загрузке фильтров по механической прочности и химической стойкости, а также к форме зерна фильтрующего материала.

Применение антрацитовых фильтрантов в водоподготовительных устройствах для загрузки осветительных фильтров, в системах подготовки питательной воды для котлов электростанций (ТЭЦ, ТЭС, ГРЭС, АЭС), в системах очистки воды и промышленных стоков в механических фильтрах на предприятиях химической, пищевой и других отраслей промышленности, в напорных фильтрах в системе оборотного водоснабжения черной и цветной металлургии позволяет дости-

гать более качественного и эффективного очищения воды по сравнению с ранее применяемой технологией [10, 18]. Помимо всего антрацитовый фильтрант стоек к воздействию агрессивных сред, что позволяет использовать его для фильтрации промежуточных продуктов в химическом производстве.

Фильтры из антрацита имеют преимущества перед традиционными фильтрами из кварцевого песка, а именно: в 2 раза ниже насыпная масса загрузки; в 1.5 раза меньше расчетная интенсивность промывки восходящим потоком воды; на 20% выше расчетная грязеемкость фильтров; срок работы увеличивается в 2.5 раза. В качестве исходного сырья для организации производства фильтрующего материала исследовалась крошка антрацита ш. Шерловкая-Наклонная и ш. Замчаловская. Крупность зерен угольной крошки — 1–3 мм. Крупность зерен фильтрующего материала, используемого для очистки воды (в зависимости от типа фильтров и скорости фильтрации), отличается большой разнообразностью.

Таблица 4. Механическая прочность и химическая стойкость антрацитов

Показатель	Величина показателя для шахты	
	Замчаловская	Шерловская-Наклонная
Химическая стойкость по приросту сухого остатка, мг/л:		
водопроводная вода	9.5	5.0
NaOH	5.0	3.6
NaCl	4.0	4.2
Перманганатная окисляемость, мгО ₂ /л:		
водопроводная вода	0.4	0.32
NaOH	2.6	2.1
NaCl	1.6	1.8
Измельчаемость, %	3.82	3.14
Истираемость, %	0.18	0.15

В промышленном производстве фильтрантов из антрацита исходный антрацит подвергается дроблению, сушке и рассеvu на фракции в соответствии с требованиями к фильтранту определенного назначения.

Лабораторную пробу антрацита ш. Шерловская-Наклонная сушили при температуре 105 ± 5°С до постоянного веса и исследовали по основным показателям качества, характеризующим пригодность материала к использованию в качестве фильтранта. Исследования проводили в соответствии с техническими условиями ТУ 0321-001-54874681-01 – Фильтрующий материал “Фильтроантрацит”.

Одно из основных требований к фильтрующим материалам для механической очистки воды на ТЭС – это их высокие прочностные показате-

ли, гарантирующие сохранение узкого фракционного состава в течение длительного времени работы фильтра. В настоящее время в качестве единственных нормативных показателей, позволяющих в некотором приближении наиболее достоверно оценить прочностные свойства, являются истираемость и измельчаемость. Механически прочным считается материал, если его измельчаемость не превышает 4.0%, а истираемость – 0.5%.

Существуют достаточно высокие требования к химико-технологическим свойствам антрацитов, применяемых в качестве фильтрантов. Фильтрующие материалы работают порой в крайне жестких условиях, поэтому помимо прочности установлено требование химической стойкости фильтрантов. В угольных зернах должны отсутствовать загрязняющие очищаемую воду ионы тяжелых металлов и кремнекислых соединений, способных вызвать изменение рН растворов от 1 до 14. Химически стойким называется материал в тех случаях, когда прирост сухого остатка не превышает 20 мг/л, а прирост окисляемости – до 10 мг/л.

Результаты тестирования образцов по названным показателям представлены в табл. 4. Химическая стойкость в данном случае оценивалась по приросту “сухого остатка”, т.е. остатка после выпаривания раствора, получающегося после обработки испытуемого образца в водопроводной воде, растворе щелочи или хлористого натрия, а также по приросту перманганатной окисляемости соответствующего раствора.

Из табл. 4 следует, что фильтрант из антрацита ш. Шерловская-Наклонная, так же как и ранее признанный пригодным к использованию в качестве фильтранта антрацит ш. Замчаловская, соответствует требованиям химической стойкости и механической прочности, предъявляемым к зернистым фильтрующим материалам. При этом фильтрант из антрацита ш. Шерловская-Наклонная имеет более высокие показатели прочности и химической стойкости, что может быть объяснено более высокой микротвердостью этого антрацита (табл. 5) и меньшим содержанием в нем минеральных компонентов по сравнению с антрацитом ш. Замчаловская. Прочностные свойства

Таблица 5. Физико-механические свойства антрацитов

Проба антрацита	Микротвердость, МПа	Число хрупкости, %	Удельная микротрещиноватость, мм ⁻¹
ш. Замчаловская	970	5	0.8
ш. Шерловская-Наклонная	1010	4	0.5

Таблица 6. Показатели предварительной очистки воды на фильтранте из антрацита ш. Шерловская-Наклонная

№	Определяемый показатель	ПДК, мг/дм ³	Содержание, мг/дм ³		Степень очистки, %
			до очистки	после	
1	Мутность	1.50	13.60	0.93	93.0
2	pH	6–9	6–9	5–7	—
3	Нитраты	45.00	7.20	6.85	—
4	Нитриты	3.00	0.60	0.57	5.0
5	Алюминий	0.50	1.55	0.15	90.3
6	Железо	0.30	1.50	0.28	81.4
7	Медь	1.00	0.49	0.25	49.0
8	Никель	0.10	0.17	0.16	5.9
9	Цинк	5.00	5.12	4.58	10.6
10	Свинец	0.03	0.09	0.06	33.3
11	Нефтепродукты	0.10	0.33	0.09	72.7
12	CCl ₄	0.006	0.14	0.043	69.3
13	1,2-Дихлорэтан	0.03	1.05	0.28	73.3

антрацитов, определяющие качество фильтрующих материалов, во многом зависят от трещиноватости: размеров, протяженности, частоты трещин и их происхождения, величины горного отжима (глубина разработки пл. k_2 ш. Шерловская-Наклонная 700 м, пл. k_2 ш. Замчаловская — 1400 м). Знание трещиноватости дает возможность прогнозировать получение фильтранта требуемого фракционного состава при заданной механической прочности, определять оптимальные режимы размола и отсева углей при производстве фильтрующих материалов. Для получения фильтрующего материала фракционного состава 3–5 мм пригодны антрациты с трещиноватостью менее 15 трещин на 5 см длины.

Степень метаморфизма и петрографический состав углей также влияют на эффективность его использования в качестве сырья для получения фильтрующих материалов [2, 14, 19]. Фюзенизированные угли более устойчивы к воздействию кислых и щелочных сред. Для комплексной оценки пригодности антрацита ш. Шерловская-Наклонная в качестве основы для получения фильтранта изучали такие прочностные показатели, как микротвердость, число хрупкости и удельная микротрещиноватость. Для сравнения по этим показателям исследовали антрацит ш. Замчаловская. Результаты исследования приведены в табл. 5.

Как видно из результатов табл. 5, антрацит шахты Шерловская-Наклонная имеет по сравнению с принятым аналогом лучшие показатели по микротвердости и удельной микротрещиноватости. Результаты очистки воды с использованием фильтранта на основе антрацита ш. Шерловская-Наклонная приведены в табл. 6.

Таким образом, выполненный комплекс испытаний специально подготовленного антрацита ш. Шерловская-Наклонная убедительно показывает его пригодность для применения в качестве фильтранта в фильтрах механической очистки воды для различных нужд.

Результаты исследований по получению из антрацита дробленых и гранулированных сорбентов позволяют говорить о технологической осуществимости, эколого-экономической эффективности и перспективности этого направления нетопливного использования антрацита с получением новых углеродных адсорбентов для актуальных направлений применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Посыльный В.Я., Шип-Стафурин В.В.* Антрациты Восточного Донбасса. Ростов-н/Д.: Ростов. книжн. изд-во. 1971. 71 с.

2. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГУ, 2003. 556 с.
3. Русьянова Н.Д. Углекимия. М.: Наука, 2003. 316 с.
4. Еремин И.В., Иванов В.П. // ХТТ. 1968. № 3. С. 9.
5. Селезнев А.Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности. М.: Профиздат, 2000. 232 с.
6. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. М.: Недра, 1978. 215 с.
7. Передерий М.А., Кураков Ю.И., Самофалов В.С. // ХТТ. 2004. № 3. С. 21.
8. Durand F., Pouby D., Fantozzi G., Allard B., Dunas D. // Carbon. 1994. V. 30. № 6. P. 857.
9. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 218 с.
10. Передерий М.А. // ХТТ. 2005. № 1. С. 76.
11. Передерий М.А., Скрябин А.В. Способ получения сорбентов для очистки от нефтепродуктов твердой и водной поверхностей. Пат. 2160632 РФ // Б.И. 2000. № 35. С. 43.
12. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1992. 168 с.
13. Передерий М.А., Кураков Ю.И., Маликов И.Н. Адсорбенты на основе углеродсодержащих материалов. М.: Metallurgizdat, 2013. 309 с.
14. Самофалов В.С., Передерий М.А., Кураков Ю.И. // ХТТ. 2004. № 3. С. 21.
15. Махорин К.Е., Глухоманюк А.М. Получение углеродных адсорбентов в кипящем слое. Киев: Наук. думка, 1983. 160 с.
16. Brunauer S., Emmett P., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
17. Dubinin M.M. // Carbon. 1983. V. 21. № 4. P. 359.
18. Самофалов В.С., Передерий М.А., Кураков Ю.И. // Изв. вузов Сев.-Кав. региона. Естеств. науки. 2004. № 1. С. 92.
19. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования. Каталог-справочник / Под общей редакцией В.М. Щадова. М.: НТК Трек, 2007. 292 с.