



УДК 541.183

## Модифицирование шунгитового материала для применения в сорбции и мембранной технологии

Полунина И.А., Гончарова И.С., Высоцкий В.В., Петухова Г.А.,  
Полунин К.Е., Ульянов А.В., Буряк А.К.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Поступила в редакцию 03.03.2016 г.

Изучено влияние модифицирования минерального шунгита-III (Карелия, РФ) на его химический состав и физико-химические свойства. Предложен способ модификации шунгита, позволяющий получать нанодисперсный сорбент с концентрацией углерода выше 75%. Показано, что термоактивация высокоуглеродистого шунгита паром  $H_2O$  сопровождается полным выгоранием углерода при одновременном повышении дисперсности порошка и его пористости. Нагревание шунгита-III до  $500^\circ C$  приводит к выгоранию 10% углерода и увеличению его удельной поверхности в 2 раза.

**Ключевые слова:** шунгит, модифицирование, химический состав, дисперсность, сорбция, термоактивация

## Modification of a shungite material for the application in sorption and membrane technologies

Polunina I.A., Goncharova I.S., Visotskii V.V., Petukhova G.A., Polunin  
K.E., Ulyanov A.V., Buryak A.K.

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow*

Shungites are perspective materials for the application in manufacturing industries. They evoke interest as adsorbents and catalysts for water purification devices, as well as the materials with unique properties for various branches of chemical industry, pharmacology, medicine, ecology. Shungites are characterized by a variety of elementary composition and mineral bases – aluminosilicates, siliceous, carbonates, and the number of carbon materials. This paper describes the effect of physical and chemical modification procedures of crude mineral shungite-III (Karelya, Russia) on its elementary composition and different properties. Shungite is a solid dispersion system where micro regions observed with different elementary composition up to almost individual micro phases of Si, C, Fe, S. The mechanochemical modification procedure of shungite was proposed that permits to obtain nanodispersed powder with carbon content up to 75%, which was confirmed by scanning electron microscopy and EDAX. The properties of natural sorbents depend on their porosity and specific surface. The heating of shungite-III well over  $500^\circ C$  results in the loss of 10% of carbon content, but the powder dispersivity is twice as much. The thermoactivation of ultradispersed shungite powder with water vapor results in the increase of powder dispersivity and porosity, as well as the carbon content decreases up to zero.

**Keywords:** shungite, modification, elementary composition, dispersivity, thermal activation

## Введение

Шунгит – уникальный углеродный материал, содержащийся в древней породе осадочного происхождения, мировые залежи которой в основном сосредоточены в Карелии. [1, 2]. Шунгитовые породы содержат шунгитовый углерод (от 99 до 5%), минералы (кварц, полевошпат, алюмосиликаты, карбонаты, пириты), небольшие количества битумоидной органики и воды. По данным [2–4], шунгитовое вещество в составе пород представляет собой природный углерод–углеродный композит, в котором замкнутые многослойные углеродные частицы объединены посредством менее организованного мостикового углерода. В зависимости от содержания углерода различают пять разновидностей шунгитовых пород, из которых наиболее ярко выраженной адсорбционной способностью обладает шунгит-III, содержащий 20–40% углерода. Особенности этого минерального сырья являются дешевизна и большие природные запасы, химическая и каталитическая активность, возможность использования в процессах очистки и обезвреживания жидких и газообразных продуктов, бактерицидные свойства [1, 2]. Наличие комплекса гидрофильных и гидрофобных, кислотных и основных сорбентов в составе шунгитового материала [5, 6] облегчает процессы его физического и химического модифицирования. Обогащение и модифицирование минерального шунгита, повышение содержания в нем целевых компонентов, комбинирование процессов сорбции, катализа и мембранной технологии позволит оптимизировать его сорбционные свойства, а также фильтрационные свойства мембранных сорбентов, получать новые экологически безопасные продукты и материалы для использования в различных областях химической и металлургической промышленности, медицины и фармакологии. Цель работы – исследование процессов физико-химического модифицирования минерального шунгита-III, а также изучение влияния модифицирования на химический состав и физико-химические свойства шунгитового материала.

## Эксперимент

В качестве объекта исследования был выбран минеральный шунгит-III из месторождения Жагоино (Карелия, РФ). Образцы шунгитового материала, отобранные из разных партий породы (№ 1-3), представляли собой грубодисперсные порошки черного цвета с размерами частиц 3-6 мм, которые на первом этапе подвергались механическому измельчению в размольной мельнице со стальными шарами [1]. Размолот в агатовой ступке и просеиванием на сите гранулометрический состав породы доводился до размера менее 0.3 мм. В дальнейшем порошки шунгита подвергались воздействию различных дезинтегрирующих устройств (образцы № 2-4), прокаливанию при 500°C на воздухе (образец № 1), обработке паром H<sub>2</sub>O при 800°C (образец № 5) и модифицированию органическими веществами (образцы № 3, 4).

Дисперсность порошков шунгита определялась методом лазерной дифракции с помощью прибора Malvern Mastersizer 2000 и методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano S (Malvern Instrument Ltd., Великобритания). Удельная поверхность порошков определялась по низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ). Исследование химического состава, текстуры и геометрических параметров поверхности шунгита проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 650 FEG с полевым катодом (FEI, Нидерланды), оснащенного энергодисперсионным датчиком рентгеновского излучения (метод EDAX).

## Обсуждение результатов

Необработанные шунгиты имеют небольшую удельную поверхность, слабо развитую пористость и, соответственно, низкую адсорбционную емкость. По данным гранулометрического анализа, большую часть порошка минерального шунгита (образец № 1) составляют частицы размером 0.1-0.2 мм. Удельная поверхность порошка – 2 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор – 0,046 см<sup>3</sup>/г, массовая доля воды – 1%, рН водной суспензии – 3.4. Это типичные физико-химические характеристики шунгита-III Зажогинского месторождения [4-6].

На рис. 1 и в табл. 1 приведены результаты EDAX анализа элементного состава образца шунгитовой породы № 1, который представляет собой твердую дисперсную систему с различным содержанием микрофаз, вплоть до почти индивидуальных C и SiO<sub>2</sub>. Микростроение агрегатов кварц – шунгитовый углерод тонкозернистое, размер зерен колеблется от долей до десятков микрон. Частицы шунгита имеют анизотропную форму, их размер меняется в широком диапазоне, что характерно для порошков, полученных помолом в шаровой мельнице [1, 7]. В составе образца № 1 были идентифицированы кварц (41%), полевой шпат (альбит 3% и микроклин 1,5%), карбонаты (доломит, кальцит 5%), слоистые алюмосиликаты (гидрослюда 2,5%, хлорит 0.1-0.2%), пирит и другие сульфиды (2%), марганец и вольфрам (0,05 %), а также микропримеси Cr, V, Ba, Co, Ga, Mo, Hg (0.001-0.0001%)[5].

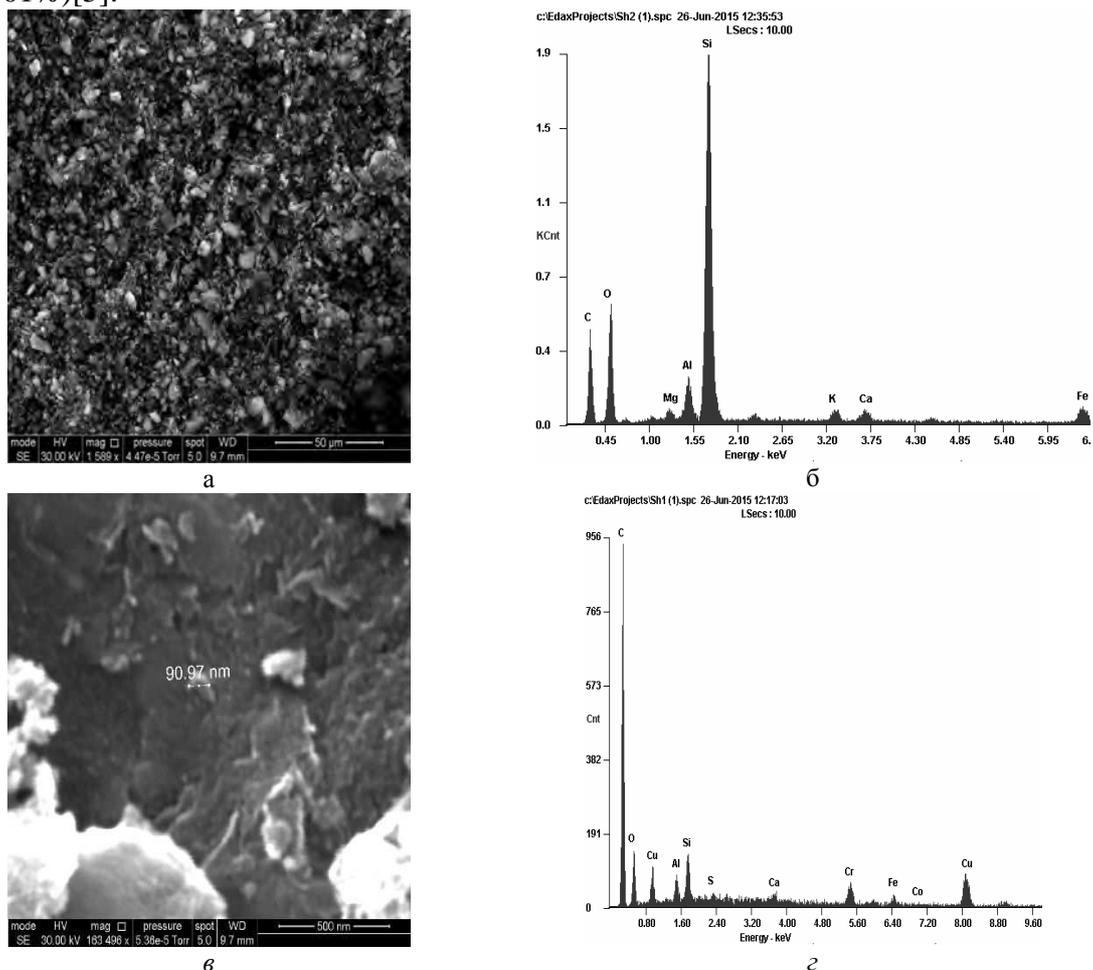


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности образцов шунгита № 1 (а) и № 4 (в), а также их энергодисперсионные рентгеновские спектры (б) и (г), соответственно.

В табл. 1 приведены результаты исследования элементного состава и других образцов шунгита, взятых из разных партий шунгитовой породы (№ 2–3) или отличающихся дисперсностью (№ 2, 4, 5).

Таблица 1. Элементный состав исследованных порошков шунгита-III

Элемент	Концентрация, % масс.				
	Образцы шунгита				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
C	32.4	39.5	35.5	75.5	0
Si	23.3	23.4	22.4	3.1	45.5
O	28.7	25.1	31.6	12.4	41.8
Al	2.5	1.2	3.5	1.4	3.9
Fe	1.5	0.8	2.7	0.9	0
Ca	0.3	0.3	2.2	0.5	0
Mg	0.6	0.5	0.7	0	0
K	1.2	0.6	0.9	0	0
S	0.4	0.6	0.2	0	0

Как показывают данные дисперсионного анализа, приведенные на рис. 2, образец № 3 преимущественно содержит частицы шунгита размером 2-20 мкм, образец № 4 – частицы размером 0.1-0.5 мкм, образец № 5 – частицы размером 0.8-5 мкм. Получить образец шунгита № 3 удалось в результате помола грубодисперсного порошка минерала в шаровой, а затем в бисерной мельнице Phoenix (Saijie Chemical Equipment, КНР) со стеклянным бисером при скорости перемешивания 2000 об./мин. Ультрадисперсные образцы № 4-5 были получены путем дополнительного помола порошка № 2 (размер частиц 0,3–0,5 мм) в планетарной шаровой мономельнице Pulverisette 6 (Fritsch, ФРГ) при скорости вращения 300 об./мин., последующего отсева на ситах крупных частиц, измельчения при 40°C в бисерном диспергаторе Dyno-Mill (Multi Lab, Испания) по технологии мокрого размолла с гранулами циркония при скорости 700 об/мин. и дезинтеграции в ультразвуковом диспергаторе Ultrasonic Homogenizers (Hielscher Ultrasonics, ФРГ). Использование поверхностно-активных модификаторов (этанола или акрилата натрия, BASF) значительно повышает долю высокодисперсных частиц шунгита и уменьшает их разброс по размерам (рис. 2 а, в).

Сравнение результатов EDAX анализа элементного состава образцов шунгита № 1-3, приведенных в табл. 1, позволяет заключить, что качественный и количественный состав образцов, взятых из разных партий породы Зажогинского месторождения, практически одинаков, причем содержание Si и C является преобладающим. По данным РЭМ (рис. 1 в), образец шунгита № 4 после дезинтеграции стал более однородным, чем исходный образец № 2, благодаря чему появилась возможность различать наноразмерные объекты на его поверхности. Сопоставление данных об элементном составе образцов № 2 и 4 (табл. 1), наглядно показывает изменения, произошедшие в результате механохимического модифицирования шунгита – концентрация углерода в образце № 4 составила 76%, что более, чем в 2 раза, превышает концентрацию углерода в образце № 2. При тонком размолле шунгита открылись ранее недоступные закрытые макро- и мезопоры поры [3], характерные для шунгита, а удельная поверхность образца № 4 увеличилась до 20 м<sup>2</sup>/г.

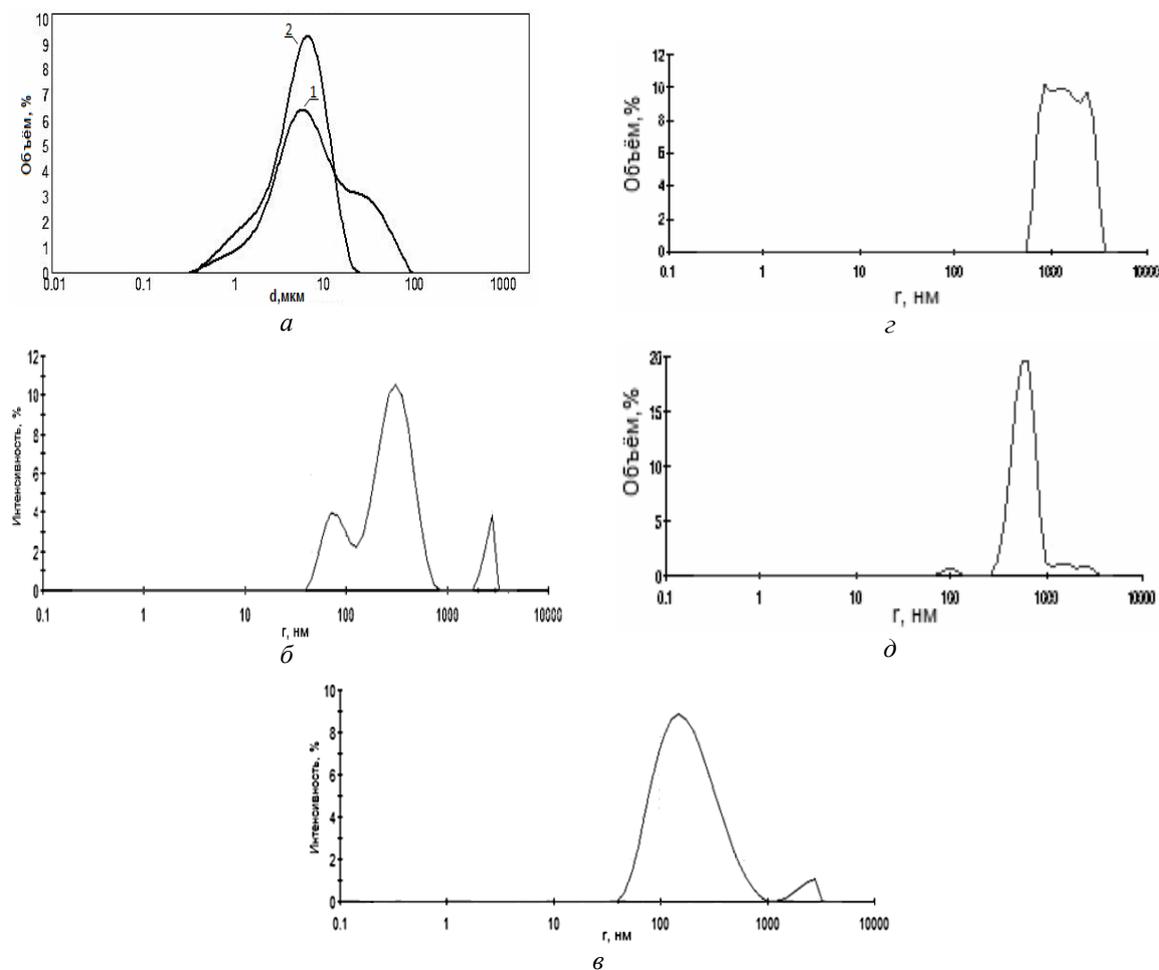


Рис. 2. Распределение по размеру частиц шунгита: *а* – суспензии образца № 3 в воде (1) и в 30% растворе этанола в воде (2); *б, в* – суспензии образца № 4 в воде и в воде с добавкой 0,1% акрилата натрия, соответственно; *г, д* – суспензии образца № 5 в воде до и после его термообработки водяным паром при 800°C, соответственно.

Нагревание шунгита, способствующее десорбции воды, газов и паров с его поверхности, тоже должно освободить поры и увеличить сорбционную емкость адсорбента. С этой целью образец № 1 прокаливали на воздухе при 500°C в течение 1 ч, в соответствии с данными о его регенерации [8]. В результате такой термообработки, содержание углерода в образце, по данным EDAX, уменьшилось на 10%, а его удельная поверхность увеличилась в 2 раза – с 2 до 4 м<sup>2</sup>/г. Как видно в табл. 2, увеличение дисперсности шунгита сопровождается увеличением его пористости (измеренной по воде) и сорбционной емкости по отношению к стандартным адсорбтивам – йоду и красителю метиленовому голубому.

Для увеличения сорбционной емкости и пористости ультрадисперсного порошка шунгита № 4 его активировали по методике, разработанной для углей [9] – обработали водяным паром при 800°C, и получили образец № 5. Сравнение элементного состава образцов № 4 и 5, приведенных в табл. 1, показало, что в результате обработки водяным паром углерод и сера практически полностью исчезли. Визуально это привело к обесцвечиванию шунгита. По-видимому, углерод и сера испарились в виде летучих продуктов окисления, хотя в литературе имеются сведения, что состав шунгита-III мало меняется при нагревании на воздухе до

1000°C и только после 1500°C наблюдается термическая деструкция наиболее слабых углерод-углеродных и углерод-кислородных связей [1–3]. Однако активация шунгита привела к увеличению доли высокодисперсной фракции 0,4–0,8 мкм образца № 5 в воде и повышению степени однородности суспензии (рис. 2 д).

Таблица 2. Влияние дисперсности порошка шунгита № 1 на его адсорбционные свойства

№	Размер частиц, г·10 <sup>3</sup> , м	Объем пор, V·10 <sup>5</sup> , м <sup>3</sup> /кг	Адсорбция, А·10 <sup>3</sup> , кг/кг	
			йод	метиленовый голубой
1	0.3-0.5	10.5	5.33	19.57
2	0.5-2.5	9.8	2.67	19.04
3	>2.5	6.3	2.54	11.27

Таким образом, в результате многократной дезинтеграции шунгита-III и сепарации трудноизмельчаемых минералов удалось получить обогащенный углеродом нанодисперсный порошок шунгита № 4 (рис. 2 б). Однако попытка увеличить его пористость и сорбционную емкость по схеме активации углей привела к полному выгоранию углерода шунгита и превращению ценного сорбента в дешевый минеральный продукт. Вероятной причиной пониженной термостойкости нанодисперсного образца № 4 может быть его необычно высокая для шунгита-III дисперсность, поскольку механохимическое разрушение силикатного каркаса шунгита и связей углеродной матрицы с минералами приводит к появлению большого количества несвязанного углерода, дефектных структур и активных центров, повышает химическую и поверхностную активность шунгита. По данным метода электронной микродифракции [1], степень упорядоченности углерода резко снижается при повышении его доли в составе шунгита. Неупорядоченный и несвязанный углерод легко окисляется до СО и СО<sub>2</sub> и удаляется при более низких температурах, чем углерод структурированный в глобулы и связанный с минеральными компонентами шунгита. В результате, окисление высокодисперсного шунгита паром Н<sub>2</sub>О приводит к полному выгоранию всего углерода уже при 800°C, тогда как в обычном низкодисперсном шунгите-III текстурированный углерод обнаруживается даже при термообработке до 2000°C.

Таким образом, обнаружено, что термообработка шунгита способствует увеличению его поверхности и объема пор за счет десорбции воды, паров и газов, выгорания органических загрязнений в порах и несвязанного свободного углерода. Причем процессы окисления нанодисперсного шунгита идут значительно интенсивнее и при меньших температурах, чем окисление грубодисперсного шунгита.

### Заключение

Предложен способ получения нанодисперсных порошков шунгита-III, обогащенных ценным углеродным компонентом. Термообработка шунгита приводит к увеличению его дисперсности и пористости, а также выгоранию углерода. Процессы окисления нанодисперсного шунгита идут значительно интенсивнее и при меньших температурах, чем окисление грубодисперсного шунгита.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 15-08-08006 и 14-08-00780).*

## Список литературы

1. Шунгиты – новое углеродистое сырье. Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина, Е.Ф. Дюккиева. Петрозаводск: Карелия, 1984, 182 с.
2. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина. Петрозаводск: Карелия, 1975, 246 с.
3. Березкин В.И. Углерод. Замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. С-Пб.: Издательство «АтрЭрго». 2013. С. 280-330.
4. Ершов В.А., Пименов С.Д. // *Журн. прикладной химии*. 1996 Т. 69. С. 1227-1230.
5. Голуб С.Л., Ульянов А.В., Буряк А.К., Луговская И.Г. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6. № 5. С. 748-763.
6. Шалимов А.С., Ковалевский В.В., Обрезков О.Н., Ярославцев А.Б. // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40. № 4. С. 430-434.
7. Королев Ю.М., Колесников Б.Я., Ефремова С.В., Ефремов С.А. // *Химия твердого топлива*. 2000. № 2. С. 88-92.
8. Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Герцева Н.Д., Крылова А.В. // *Журн. прикладной химии*. 2003. Т. 76. Вып. 5. С. 791-794.
9. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. Ленинград: «Химия». 1972. 57 с.

## References

1. Shungity – novoe uglerodistoe syr'e, Ed. V.A. Sokolov, Ju.K. Kalinin, E.F. Djukkiev. Petrozavodsk: Karelija, 1984, 182 p.
  2. Shungity Karelii i puti ih kompleksnogo ispol'zovanija, Ed. V.A. Sokolov, Ju.K. Kalinin. Petrozavodsk: Karelija, 1975, 246 p.
  3. Berezkin V.I. Uglerod. Zamknutyje nanochasticy, makrostruktury, materialy. S-Pb.: Izdatel'stvo «AtrJergo», 2013, pp. 280-330.
  4. Ershov V.A., Pimenov S.D., *J. Appl. Chem.*, 1996, Vol. 69, No 7, pp. 1227-1230.
  5. Golub S.L., Ulyanov A.V., Buryak A.K., Lugovskaja I.G. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2006, Vol. 6, No 5, pp. 748-763.
  6. Shalimov A.S., Kovalevskij V.V., Obrezkov O.N., Jaroslavcev A.B., *Neorganicheskie materialy*, 2004, Vol. 40, No 4, pp. 430-434.
  7. Korolev Ju.M., Kolesnikov B.Ja., Efremova S.V., Efremov S.A., *Himija tverdogo topliva*, 2000, No 2, pp. 88-92.
  8. Lugovskaja I.G., Anufrieva S.I., Gerceva N.D., Krylova A.V., *J. Appl. Chem*, 2003, Vol. 76, No 5, pp. 791-794.
  9. Kolyshkin D.A., Mihajlova K.K. Aktivnye ugli. Svoystva i metody ispytaniij. Leningrad: «Himija», 1972, 57 p.
- Полунина Ирина Александровна** – к.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва
- Буряк Алексей Константинович** – профессор, д.х.н., заведующий лабораторией, ИФХЭ РАН, Москва, (495) 955-46-85
- Гончарова Ирина Сергеевна** – аспирантка ИФХЭ РАН, Москва, (495) 955-44-57
- Высоцкий Владимир Владимирович** – к.х.н., ведущий научный сотрудник, ИФХЭ РАН, Москва, 119991, (495) 955-44-76
- Петухова Галина Анатольевна** – к.х.н., заведующая лабораторией, ИФХЭ РАН, Москва, 119991, (495) 955-44-19
- Полунин Константин Евгеньевич** – к.х.н., старший научный сотрудник, ИФХЭ РАН, Москва (495) 955-46-90
- Ульянов Алексей Владимирович** – к.х.н., ведущий научный сотрудник, ИФХЭ РАН, Москва, (495) 330-19-29
- Polunina Irina A.** – Ph.D. (chemistry), senior researcher, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, (IPCE RAS), Moscow, [polunina@phyche.ac.ru](mailto:polunina@phyche.ac.ru)
- Buryak Alexei K.** – prof., Dr.Sci. (chemistry), head of laboratory, IPCE RAS, Moscow, [AKBuryak@ipc.rssi.ru](mailto:AKBuryak@ipc.rssi.ru)
- Goncharova Irina S.** – the postgraduate student, IPCE RAS, Moscow, [kolom@phyche.ac.ru](mailto:kolom@phyche.ac.ru)
- Visotskii Vladimir V.** – Ph.D. (chemistry), senior researcher, IPCE RAS, Moscow, [Visotskii@phyche.ac.ru](mailto:Visotskii@phyche.ac.ru)
- Petukhova Galina A.** – Ph.D. (chemistry), head of laboratory, IPCE RAS, Moscow, [petukhova@phyche.ac.ru](mailto:petukhova@phyche.ac.ru)
- Polunin Konstantin E.** – Ph.D. (chemistry), senior researcher, IPCE RAS, Moscow, [polunina@phyche.ac.ru](mailto:polunina@phyche.ac.ru)
- Ulyanov Alexei V.** – Ph.D. (chemistry), senior researcher, IPCE RAS, Moscow, (495) 330-19-29, [uleanov@ipc.rssi.ru](mailto:uleanov@ipc.rssi.ru)