

УДК 661.183

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО ШУНГИТА, ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ

© 2019 г. М. К. Казанкапова^{1,*}, М. К. Наурызбаев^{2,**}, С. А. Ефремов^{2,**}, Б. Т. Ермагамбет^{1,*},
Н. У. Нургалиев^{1,*}, С. В. Нечипуренко^{2,**}

¹ ТОО “Институт химии угля и технологии”, 010000 Астана, Казахстан

² Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 050000 Алматы, Казахстан

*e-mail: coaltech@bk.ru

**e-mail: nauryzbaev@cfhma.kz

Поступила в редакцию 03.10.2018 г.

После доработки 05.03.2019 г.

Принята к публикации 02.04.2019 г.

Приведена методика получения активированного шунгита путем стадии карбонизации и активации шунгитовой породы месторождения “Бакырчик”, предварительно подвергшейся флотационному обогащению. Определен элементный состав и изучена морфология поверхности исследуемого образца, выявлен тип модификации шунгитового углерода, приведена его структурно-функциональная характеристика и определены основные физико-химические характеристики образца. Выявлено, что в результате флотационного обогащения шунгита и его последующей термической активации можно получить углеродные материалы с более развитой и упорядоченной поверхностной структурой, и повышенной пористостью. Методом БЭТ установлено, что термическая и парогазовая активация шунгита приводит к существенному увеличению удельной поверхности образца и удельного объема пор и уменьшению среднего размера пор.

Ключевые слова: *шунгит, карбонизация, активация, химический состав, адсорбционные характеристики, сорбент*

DOI: 10.1134/S002311771904008X

Перспективным углеродсодержащим сырьем многоцелевого использования могут быть шунгитовые породы – природные композиционные материалы. Разнообразные по вещественному составу и генезису, времени формирования, форме проявлений, агрегатному и структурному состоянию минерального и углеродного компонентов. В шунгитовой породе содержится аморфный углерод, характеризующийся метастабильностью молекулярной структуры, не склонной к графитации [1]. Надмолекулярная структура шунгитового углерода – это многослойное образование размером до 10 нм с порами во внутреннем объеме. Шунгитовый углерод образует в породе матрицу, в которой равномерно распределены дисперсные силикаты со средним размером ~1 мкм. Свойства шунгитовой породы зависят от свойств шунгитового углерода, специфики самой структуры, взаимосвязей углерода и силикатов [2–5].

Основной характеристикой адсорбционной способности материалов при адсорбции газов, пара, твердых и жидких веществ является развитость поверхности, общий объем пор, распределение пор по размерам, высокая удельная поверх-

ность, что придает им ряд уникальных свойств, поэтому в химической технологии шунгит, обладающий одновременно свойствами углеродных и силикатных материалов, представляет интерес как комплексный сорбент, природный катализатор или носитель катализатора [6–9]. В качестве сорбционного материала шунгит может использоваться для очистки газов, жидких сред, в том числе сточных вод от нефтепродуктов, фенолов и солей тяжелых металлов [10–12].

Шунгитовые породы с силикатной минеральной основой, в которых находится основная масса шунгитового углерода, наиболее разнообразны и сложны по структуре, в связи с чем к ним проявляется наибольший практический интерес. К таким породам относятся шунгитовые породы, добываемые на месторождении “Бакырчик”, Восточно-Казахстанской области (Республика Казахстан).

Цель настоящей работы – исследование физико-химических и адсорбционных свойств активированного шунгита (АШ) месторождения “Бакырчик”, полученного путем термической акти-

Таблица 1. Результаты флотационного обогащения

Расход флотореагентов, см ³ (на 1 кг породы)		Выход, концентрат/хвосты	Содержание углерода, концентрат/хвосты	Извлечение углерода из исходного шунгита
собиратель	пенообразователь			
керосин	<i>Flotol-5219</i>	мас. %		
2	1	40.2 / 59.8	40.1 / 1.1	93.8

вазии “острым” водяным паром углеродного концентрата шунгита.

В качестве углерод-минерального сырья для получения АШ использовали шунгитовую породу (далее – исходный шунгит), находящейся в качестве контактной руды, при добыче полиметаллической руды на месторождении “Бақырчик”.

Активированный шунгит получали в две стадии. На первой стадии для обеспечения равномерного распределения углерода были проведены работы по стабилизации состава шунгитовых материалов путем их флотационного обогащения, которое проводили на машине *ФМ-2М*. Предварительно исходный шунгит дробили фракции до 0.3 мм, затем обогащали методом пенной флотации по углероду. Процесс флотации проводили в водной среде в одну стадию. Навеску исходного шунгита массой 1 кг помещали в камеру флотомашинки емкостью 3 дм³, наполненную водой и в течение 10 мин проводили интенсивное перемешивание пульпы без подачи воздуха. Далее в пульпу вводили флотореагенты (*Flotol-5219* – пенообразователь, керосин осветленный в качестве собирателя) и также перемешивали в течение 10 мин, для равномерного распределения флотореагентов в объеме, затем осуществляли подачу воздуха со скоростью 250 см³/мин. С момента подачи воздуха проводили съем пены в течение 25–30 мин, в начале процесса пузырьки пены были малого размера и очень плотные в объеме, после истечения 25–30 мин выход пены резко снижался, пузырьки становились большими в объеме, с малым натяжением, лопались и цвет пульпы менялся от черного к серому. В табл. 1 приведены результаты флотационного обогащения.

Полученный углеродный концентрат шунгита (УКШ) подвергали сушке при $105 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 3 ч при периодическом перемешивании, в результате влажность составляла не более 3.0% и затем углеродный концентрат брикетировали. В качестве связующей массы использовали лесохимическую и каменноугольную смолы, диаметр фильеры экструдера составлял 1.7 мм. На второй

стадии полученный УКШ подвергали процессам дополнительной сушки, карбонизации (в среде аргона) при температурах 700–750°C и активации “острым” водяным паром при температурах 850–900°C.

Элементный анализ исследуемых шунгитов проводили на оптико-эмиссионном спектрометре (*ISP-OES, Optical Emission Spectrometer, Optima 4300 PV*). Микроэлементный анализ на содержание элементов С, Н, N, S определяли методом сжигания на приборах *TruSpec CHN Macro* и *TruSpec Add-On Module S*. Подготовку проб проводили в микроволновой печи *MarsXpress* с использованием метода кислотного разложения, который основан на окислительном воздействии азотной кислоты, находящейся под высоким давлением при СВЧ-нагреве, что вызывает их деградацию.

Исследование структуры и размерности шунгитов проводили на сканирующем растровом электронном микроскопе *Quanta 200i 3D*. Для проведения исследования образцы закрепляли на медном держателе с помощью проводящей клейкой бумаги. Предварительно на поверхность образцов в специальной вакуумной установке наносили тонкий проводящий слой углерода для лучшего прохождения зарядов. Энергия возбуждающего пучка электронов при анализе составляла 15 кэВ, рабочее расстояние 15 мм.

Для определения структурных характеристик шунгитов использовали рентгенографический фазовый анализ. Измерения проводили на приборе *Ultima IV X-Ray Diffractometer*.

Применение ИК-спектроскопии позволяет получить дополнительную информацию о качественном составе функциональных групп на поверхности образца шунгита. Измерения проводили на ИК-фурье-спектрофотометре *Spectrum 65*. Для подготовки твердых образцов прессовали таблетки КВг, содержащие тонкодисперсный образец исследуемого материала.

Изучение типа модификации углерода шунгитов проводили с помощью Рамановской спектро-

скопии с использованием метода комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС образцов записывали на зондовом сканирующем микроскопе *Integra Spectra*, с использованием лазера с длиной волны излучения 473 нм. Спектры регистрировали с 20-секундным накоплением. Образцы наносили в виде тонкой реплики на стеклянной подложке. При анализе использовали спектральный детектор *CCD3*, длина волны $K = 632/8$ нм (20 мВ), ширина спектральной линии составляла 2.08 см^{-1} .

Влажность, зольность и летучесть образцов шунгита определяли на термогравиметрическом анализаторе "*Thermoster Eltra*" (согласно *ASTM D7582-12 "Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis"*).

Насыпную плотность, рН водной вытяжки, адсорбционные активности по йоду и метилоранжу для образцов шунгита определяли в соответствии с [13, 14].

Адсорбционные характеристики (удельная площадь поверхности, объем и средний размер пор, распределение пор по размерам) шунгитов изучали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по низкотемпературной адсорбции жидкого азота на анализаторе сорбции газов "*Micromeritics ASAP 2010*", позволяющем измерять сорбцию различных газов твердофазными материалами. Исследование сорбции проводилось при температуре кипения жидкого азота (в качестве адсорбата) в диапазоне давлений от минимально возможного до давления насыщенных паров при данной температуре. Программное обеспечение (*ASAP 2010 V5.02*), подключенное к данному прибору, применяли для комплексной обработки экспериментальных данных.

В табл. 2 приведены результаты элементного анализа исследуемого шунгита, из приведенных данных видно, что после флотационного обогащения исходного шунгита происходит существенное повышение содержания углерода и его снижение уже в активированном шунгите, в котором фактически отсутствуют сера, водород и азот.

По сравнению с исходным шунгитом в АШ снижаются (помимо углерода) доли оксидов SiO_2 и Na_2O и заметно увеличивается содержание оксидов металлов K, Ca, Fe, Al, Ti.

Исследование морфологии поверхности исследуемых шунгитов с использованием растровой электронной микроскопии показывает, что поверхность скола образцов характеризуется неоднородностью структуры и представлена хлопьевидными включениями в углеродной матрице, несмотря на наличие повышенного содер-

Таблица 2. Элементный состав исследуемых шунгитов месторождения "Бақырчик"

Компонент	Исходный шунгит	Углеродный концентрат шунгита	Активированный шунгит
C	17.7	40.1	22.5
S	0.2	0.7	—
N	0.3	0.5	—
H	0.02	0.6	—
SiO_2	52.0	35.2	40.1
Na_2O	1.4	0.4	0.7
MgO	2.2	1.4	1.9
K_2O	0.1	0.1	4.7
CaO	1.1	0.7	2.5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	6.0	5.4	10.3
Al_2O_3	16.3	13.8	16.4
TiO_2	0.7	0.5	0.9

жания минеральной составляющей. Микрофракционные картины подобных скоплений частиц представлены на рис. 1.

Образец исходного шунгита (рис. 1,а) представлен плотными образованиями с прочными агломератами. Анализ микроснимков исходного шунгита и его углеродного концентрата (рис. 1,б) показал схожесть морфологической картины поверхности скола — пластинчато-ступенчатая. При этом форма и размеры пластин шунгитов были весьма разнообразны — от чешуйчатых до остроугольных. Хотя торцы пластин чаще всего ровные и прямые, отмечаются и зазубренные края с трехугольными зубцами. Слои представлены как субпараллельными рядами пластинчатой формы, так и веерообразно расходящимися.

Полученные данные показывают, что в результате термической активации углеродного концентрата шунгита происходит изменение поверхностной структуры материала (рис. 1,в). При этом получаются углеродные материалы с более развитой поверхностной структурой и повышенной пористостью. Анализ микроснимка при наибольшем увеличении (рис. 1, в; $\times 10000$) позволил установить, что в данном образце присутствуют мезопоры с размерами 20–50 нм (согласно классификации пор, принятой Международным союзом по теоретической и прикладной химии (*IUPAC*)).

В результате рентгенографического фазового анализа исследуемых образцов установлено, что полученные рентгенограммы аналогичны, что указывает на близость их состава, и представлены суммой углеродистого вещества и ряда минераль-

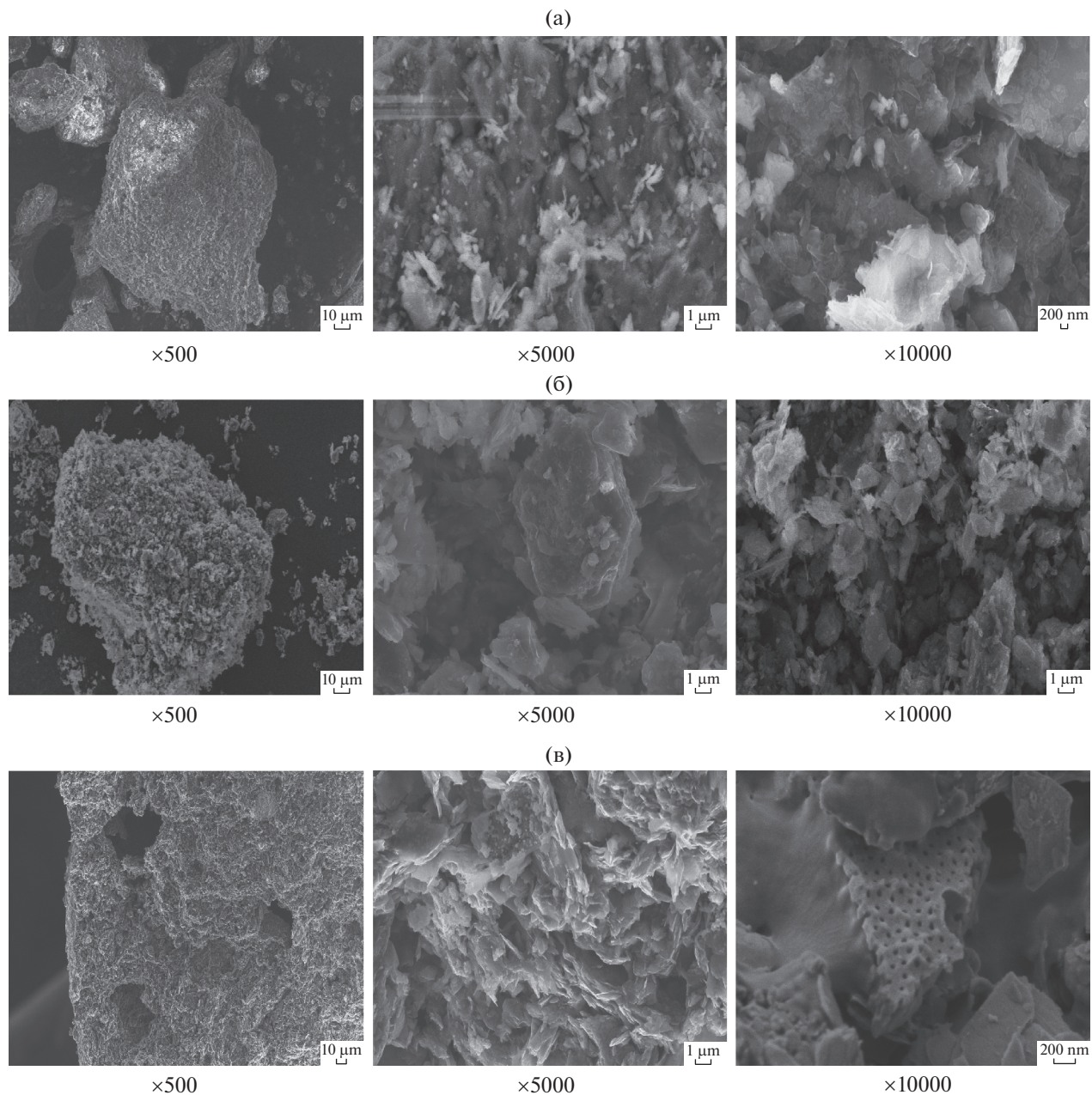


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки исходного шунгита (а), его углеродного концентрата (б) и активированного (в) шунгита месторождения “Бакырчик”.

ных компонентов. В составе минеральной части содержатся гидрослюда типа гидромусковита (иллита). Кроме связанного в гидрослюдах оксида кремния обнаруживается кварц, мусковит, бассанит и бургерит. Установлено, что существенных изменений структурных параметров графитоподобной компоненты при использовании указанных выше приемов флотационного обогащения и термической активации практически не происходит.

На рис. 2 представлен ИК-спектр активированного шунгита, на котором наблюдаются характерные полосы поглощения от колебаний связей C=O (1628.57 см^{-1}), C—OH (1082.87 см^{-1}), дизамещенного бензола (797.17 ; 768.59 см^{-1}), связанных OH-групп (3436.13 см^{-1}).

Наблюдаемые на спектре полосы поглощения в области $1100\text{--}400\text{ см}^{-1}$ вызваны симметричными валентными и деформационными колебаниями

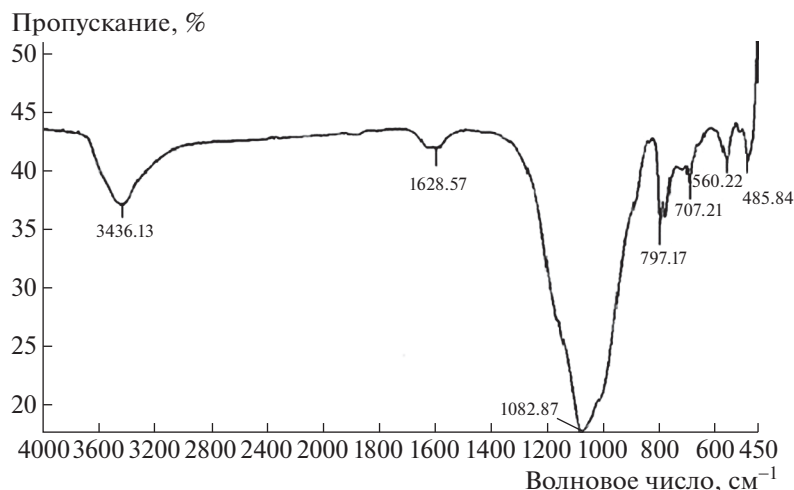


Рис. 2. ИК-спектр активированного шунгита месторождения “Бакырчик”.

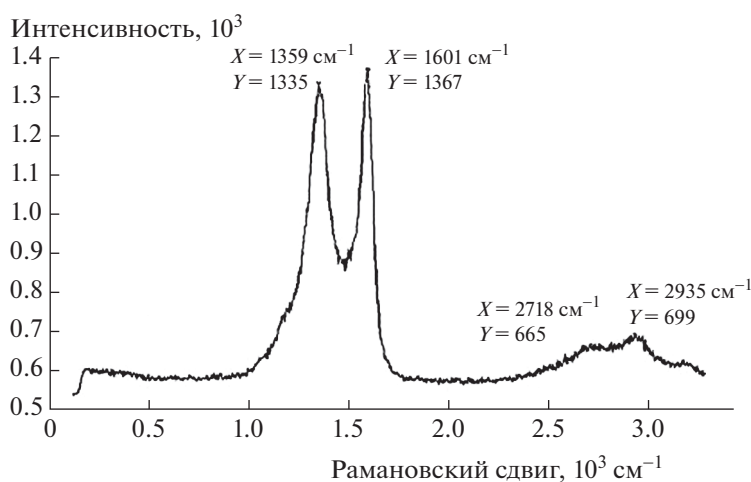


Рис. 3. Спектр КРС активированного шунгита месторождения “Бакырчик”.

ми структурных групп алюмо-кремний-кислородного каркаса присутствующих в рассматриваемом образце силикатных минералов.

На рис. 3 приведен спектр КРС активированного шунгита в интервале волн 200–3200 cm^{-1} , содержащий два наиболее интенсивных пика в области 1359 и 1601 cm^{-1} , которые соответствуют полосам *D* (*diamond*) и *G* (*graphite*), соответственно, обусловленные sp^2 -связями [15]. *G*-полоса обусловлена растяжением пар sp^2 -связей в углеродных кольцах и цепях, а *D*-полоса — изменчивостью значений кристаллографических осей L_a , L_c в углеродных цепях. Интенсивность полосы *D* яв-

ляется в известной степени мерой структурной разупорядоченности углерода [14]. Также в спектре КРС присутствуют пики в областях 2718 и 2935 cm^{-1} .

Полученный спектр (с данными частотами волн) характерен для аморфного состояния шунгитового углерода, так как близок с аналогичным спектром аморфного углерода (с частотами волны около 1350 и 1560 cm^{-1}) [15], что свидетельствует о хаотичной ориентированности кристаллитов. Сопоставление раман-спектра исследуемого образца с раман-спектрами для различных форм аморфного углерода [16] выявляет сходство

Таблица 3. Физико-химические характеристики активированного шунгита месторождения “Бакырчик”

Показатель	Значение
Насыпная плотность, г/см ³	0.74
Влажность, %	0.15
Зольность, %	68.72
Летучесть, %	4.03
Адсорбционная активность, %:	
по йоду	45.43
по метилоранжу	33.75
pH водной вытяжки	8.89

(по структурной близости) спектра шунгитового углерода со стекловидным углеродом.

Аналогичные спектры КРС были получены для исходного шунгита и его углеродного концентрата. Анализ показал, что по сравнению со спектрами последних образцов спектры активированного шунгита обладают значительно большей интенсивностью, что свидетельствует о более упорядоченных структурных особенностях.

В табл. 3 представлены физико-химические характеристики активированного шунгита. Вы-

сокое содержание золы в АШ обусловлено природой происхождения шунгитовых пород, в состав которых входят преимущественно алюмосиликаты: SiO₂, Fe₂O₃ и Al₂O₃.

Адсорбционно-структурный анализ исследуемых шунгитов проводили с применением метода БЭТ. На рис. 4 приведена изотерма адсорбции и десорбции активированного шунгита. Изотерма имеет петлю гистерезиса (между изотермами адсорбции и десорбции), нижняя ветвь которой описывает адсорбцию при последовательном добавлении газа в систему, а верхняя ветвь – десорбцию при его последовательном убавлении. Данная изотерма характеризуется небольшим подъемом при относительно малых давлениях (P/P_0) и увеличенной крутизной при повышенном относительном давлении, что свидетельствует об однородности пор по размерам, что они тонки и заполняются в первом акте адсорбционного процесса. Это указывает на соответствие ее к IV типу, ассоциирующемуся с капиллярной конденсацией в мезопорах (при высоких относительных давлениях), согласно классификации изотерм адсорбции С. Брунауэра–Л. Деминга–У. Деминга–Э. Теллера. При этом форма мезопор (согласно Де Бэру) имеет тип В и относится к щелевидным порам.

Для определения зависимости удельного объема пор от их диаметра для исследуемых образцов применяли модель ВЛН (метод Баррета–Джойнера–Халенды). Как видно из рис. 5, наличие тон-

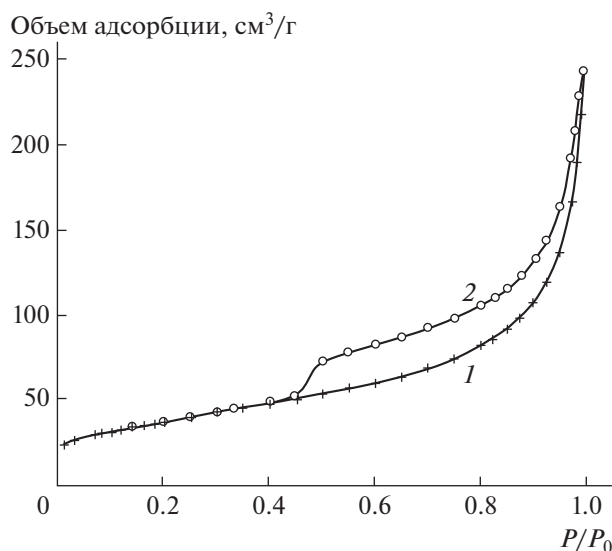


Рис. 4. Изотерма адсорбции–десорбции активированного шунгита месторождения “Бакырчик”: 1 – адсорбция, 2 – десорбция.

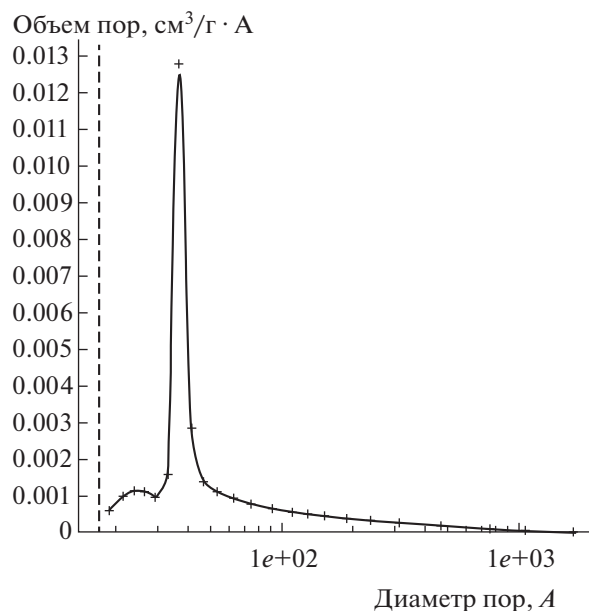


Рис. 5. График распределения пор по размерам активированного шунгита месторождения “Бакырчик”.

Таблица 4. Адсорбционные свойства исследуемых шунгитов месторождения “Бакырчик”

Наименование	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Исходный шунгит	9.36	0.01	6.93
Углеродный концентрат шунгита	15.45	0.03	8.18
Активированный шунгит	238.27	0.32	1.72

кого пика указывает на узкое распределение пор по размерам.

Для сравнения аналогичные измерения адсорбционных характеристик были проведены для исходного шунгита и его углеродного концентрата. В табл. 4 представлены результаты обработки экспериментальных данных для исследуемых образцов. Как видно, флотационное обогащение приводит к некоторому повышению адсорбционных характеристик исходного шунгита, что характеризуется некоторым увеличением удельной поверхности (с 9.36 до 15.45 м²/г), удельного объема (с 0.01 до 0.03 см³/г) и относительно малым изменением среднего размера пор (с 6.93 до 8.18 нм). Более существенное улучшение адсорбционных свойств происходит после термической активации углеродного концентрата шунгита, сопровождающейся значительным увеличением удельной поверхности образца и удельного объема пор соответственно в ~9 и более ~20 раз, а также уменьшением среднего размера пор в ~5 раз.

Таким образом, предварительным флотационным обогащением шунгитовой породы и последующей термической активацией получен и исследован активированный шунгит месторождения “Бакырчик” Восточно-Казахстанской области. Модифицирование поверхности исходного шунгита приводит к существенным изменениям физико-химических и адсорбционно-структурных характеристик образцов. Данные, полученные методом БЭТ, подтверждают результаты электронно-микроскопических исследований, которые показывают, что АШ обладает более развитой поверхностной структурой и повышенной пористостью по сравнению с исходным шунгитом, что свидетельствует о более высокой адсорбционной способности АШ. Вследствие этого данный материал представляется перспективным в качестве ПУМ, в частности как адсорбент, носитель катализатора для современных адсорбционно-каталитических технологий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научно-технической программы № ИРН BR05236359 “Научно-технологическое обеспечение переработки углей и производство продуктов углехимии высокого передела”, финансируемой Комитетом науки МОН РК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Ломоносов В.А.* // Литье Украины. 2015. № 2. С. 11.
2. *Efremov S.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. № 1. P. 23.
<https://doi.org/10.1134/S1070427210010052>
3. *Tamburri E., Carcione R., Politi S., Angjellari M., Lazarini L., Vanzetti L., Macis S., Pepponi G., Terranova M.L.* // Inorg. Chem. 2018. № 57 (14). P. 8487.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01164>
4. *Yefremov S.A., Kabulov A.T., Atchabarova A.A., Tokpayev R.R., Nechipurenko S.V., Naurzybayev M.K.* // XVIII Intern. Coal Preparation Congress. Springer, Cham. 2016. P. 1193.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-40943-6_187
https://doi.org/10.1007/978-3-319-40943-6_187
5. *Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V., Lorents D.C., Chevallier J.* // Phys. chem. model of fullerene-like shungite carbon. Mol. Mat. 1996. V. 8. P. 107.
6. *Рафиенко В.А.* Технология переработки шунгитовых пород. М.: ГЕОС, 2008. 214 с.
7. *Смирнов А.Д.* Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
8. *Ермагамбет Б.Т., Нургалиев Н.У., Абылгазина Л.Д., Касенов Б.К., Касенова Ж.М.* // ХТТ. 2017. № 2. С. 36 [Solid Fuel Chemistry. 2017. V. 51. № 2. P. 101. DOI: 10.3103/S0361521917020033]
<https://doi.org/10.7868/S0023117717020037>
9. *Ярцев С.Д., Милошкин А.Л., Хесина З.Б., Ревина А.А., Суворова О.В., Рёсснер Ф., Петухова Г.А., Буряк А.К.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 2. С. 212.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/373>

10. Кабулов А.Т., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А. // Тр. Кольского научн. центра РАН. 2015. № 5(31). С. 527.
11. Калинин Ю.К., Калинин А.И., Скоробогатов Г.А. Санкт-Петербург: "ВВМ", 2008. 229 с. ISBN: 978-5-9651-0280-8.
12. Melezhik V.A., Filippov M.M., Romashkin A.E. // Ore Geology Reviews, January. 2004. 24(1-2). P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2003.08.003>
13. Frakowiak E., Beguin F. // Carbon. 2001. V. 39. № 6. P. 937. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
14. Ременюк А.Д., Звонарева Т.К., Захарова И.Б., Толмачев В.А., Беляков Л.В., Перова Т.С. // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 7. С. 947 [Semiconductors. 2009. V. 43. № 7. P. 915. doi: 10.1134/S1063782609070173]
15. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 20. P. 14095. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
16. Knight D.S., White W.B. // J. Mater. Res. 1989. V. 4. № 2. P. 385. <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0385>