

---

---

Н. Н. Рожкова, М. Овчарек, А. Миановский

## АКТИВАЦИЯ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

### Введение

Наиболее перспективные направления использования шунгитовых пород сводятся к следующим трем: *адсорбент* для процессов водоочистки (Zaidenberg, 1997; Ануфриева и др., 2000), *катализатор* в окислительно-восстановительных и термических реакциях органических соединений (Шунгиты..., 1984; Григорьева, Рожкова, 1998) и высокоэффективный *наполнитель* полимерных композиционных материалов (Рожкова, 1992; Rozhkova, 2001). Перечисленные направления являются традиционными для применения углеродных материалов. Почему же возрастает интерес к новому природному сырью (шунгитовым породам), если можно использовать синтетическое и природное высокоочищенное и высокотехнологичное углеродное сырье, получаемое из нефти и угля? Это обусловлено не только и не столько экономическими проблемами, связанными с ростом цен на природное углеводородное сырье, но и необычностью структуры и свойств шунгитового углерода (ШУ). Кроме того, все перечисленные направления взаимосвязаны, а определенная физико-химическая подготовка используемого углерода, включающая получение заданной дисперсности, удельной поверхности и активных центров поверхности, что является необходимым условием эффективности используемого углерода, как показал опыт, – не тривиальная задача. Таким образом, до настоящего времени не сформулированы пути целенаправленного синтеза универсальных адсорбентов, катализаторов и наполнителей. Решение этой задачи приведет к созданию процессов нового поколения.

В чем же необычность структуры шунгитового углерода? Прежде всего все шунгитовые породы содержат структурно подобный, рентгеноаморфный и метастабильный ШУ, который представлен фуллереноподобными структурными нанобразованиями с размерностью 6–10 нм (Зайденберг и др., 1996; Kovalevski et al., 2001). Наноразмерный углерод широко изучается в последнее время, как высокоактивный в упомянутых процессах (Fullerenes..., 2000). Кроме того, отмечено отличие морфоструктур, образующихся из исходного единичного звена, для ШУ различных месторождений. Обнаружены два типа структурной организации, соответствующие плотным кластерам и цепочкам (Рожкова и др., 2001). Несмотря на структурное подобие, шунгитовые породы различных

месторождений разительно отличаются по физико-химическим свойствам, которые предопределяют их активность в тех или иных процессах (Шунгиты..., 1984; Zaidenberg et al., 1998).

Принимая во внимание двухуровневую организацию ШУ, логично предположить возможность его активации. Характеристическими параметрами, по которым оценивается активность углеродных адсорбентов, катализаторов и наполнителей, являются *дисперсность*, *удельная поверхность* и *pH водной вытяжки*. Если максимально достижимая дисперсность ШУ определяется размером структурного строительного элемента, который сохраняется неизменным для ШУ конкретного месторождения, то удельную поверхность, а также количество и распределение активных центров поверхности можно варьировать, подобрав соответствующие условия обработки. Однако до настоящего времени максимальный достигнутый результат, полученный на шунгите III разновидности после автоклавной кислотной обработки, составлял 85 м<sup>2</sup>/г (Горштейн и др., 1979), а на шунгите I разновидности не превышал 32 м<sup>2</sup>/г после высокотемпературной вакуумной обработки (Касаточкин и др., 1978). Поскольку за последние годы наблюдался значительный прогресс в изучении процессов активации углей (Mianowski, Radko, 1993), а также показана возможность модификации структуры синтетических нанодисперсных материалов (ультрадисперсных алмазов) в атмосфере пара (Байдакова и др., 1994), было предложено опробовать на ШУ подходы, отработанные на других материалах, в частности, на углях.

Недавно польскими учеными был применен критерий определения температурного диапазона для оценки кинетических параметров процесса активации (выгорания) для углей различной стадии метаморфизма. Процесс предложено проводить в термокинетическом режиме при полиизотермических условиях с применением математического анализа (Mianowski, Radko, 1994).

Поэтому в рамках данной работы предполагалось, используя подход, отработанный на углях, *провести активацию ШУ и определить кинетические параметры процесса*.

### Кинетика процесса активации

Подход базировался на предположении, что если степень конверсии *твердой фазы в процессе*

выгорания удовлетворяет соотношению, приведенному в (Mianowski, Radko, 1993):

$$\alpha = \left(1 - \frac{m_f}{m_i}\right) \cdot \left(1 - \frac{A^d}{100}\right)^{-1}, \quad \alpha \in (0,1) \quad (1)$$

то выполняется уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

и процесс активации идет как газообразование при взаимодействии углерода и водяного пара в соответствии с реакцией первого порядка, где  $m_i$ ,  $m_f$  – вес образца до (i) и после (f) активации,  $A$  – константа, характеризующая частоту процесса (мин<sup>-1</sup>),  $A^d$  – содержание золы в образце в сухом состоянии (%),  $E$  – энергия активации (Дж/моль),  $k$  – константа скорости реакции (мин<sup>-1</sup>),  $T$  – температура (К).

Следовательно, уравнение кинетики процесса можно представить как:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E}{RT}} \cdot (1 - \alpha), \quad T = idem. \quad (3)$$

а после интегрирования оно принимает вид:

$$-\ln(1 - \alpha) = A e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \tau + C, \quad (4)$$

где  $\tau$  – продолжительность процесса активации.

Постоянная интегрирования «С» в гетерогенном процессе может принимать два значения:

1) для  $\tau = 0$ ,  $\alpha_0 = 0$  и  $C = 0$  справедливо следующее соотношение (Mianowski, Radko, 1994):

$$\ln \frac{-\ln(1 - \alpha)}{\tau} = \ln A - \frac{E}{RT}, \quad \tau \neq 0 \quad (5)$$

2)  $C \neq 0$ ; если в начале процесса при неустановившихся условиях (нестабильных параметрах процесса) начальная степень конверсии достигнет величины  $\alpha_0 > 0$ , или  $C \neq 0$ , когда эта константа определяется случайными процессами, которые характеризуют начальные стадии активации углей (т. е. активные центры на поверхности). Последнее условие соответствует случаю, не имеющему физического смысла (когда  $\alpha_0 < 0$ ).

Для случая 2)  $C \neq 0$  нами была проведена серия расчетов скорости реакции ( $k$ ) и соответствующих значений констант в уравнении Аррениуса ( $\ln(k)$  vs  $1/T$ ).

#### Условия эксперимента и исследуемые объекты

Для исследований были взяты образцы шунгитов I разновидности двух месторождений: Максво (М) и Шуньга (Ш). Эти образцы характеризуют две группы шунгитов: с низкой удельной поверхностью и пористостью (Ш) и высокой удельной поверхностью и пористостью (М) (Zaidenberg et al., 1998). Шунгитовый углерод этих месторождений детально охарактеризован (Kovalevski et al., 2001). Их основные физико-химические параметры приведены в табл. 1.

Образцы породы, отобранные из жил, были измельчены в шаровой мельнице. В дальнейшем эксперименте была использована отсеянная фракция измельченного материала с размером частиц 3–6 мм.

На основании предварительных экспериментов на ШУ получено, что степень конверсии в процессе пиролиза растет в соответствии с реакцией первого порядка. Термогравиметрический анализ показал, что активация идет в кинетической области для обоих образцов.

Активацию проводили в атмосфере водяного пара, изменяя температуру и время процесса. На рис. 1 приведена схема установки, в которой проводилась обработка. Температуру поднимали с шагом 50 град.: 1073, 1123, 1173, при следующих временах активации – 30, 60, 90 и 120 мин. Интенсивность потока пара составляла:  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

#### Результаты и обсуждение

Получена следующая экспериментальная матрица (время  $\times$  температура), которая позволяет определить степень конверсии каждого образца, а также исходные данные для термокинетического анализа.

$$\text{Шунгит I разновидности (Ш): } \alpha = \begin{vmatrix} 0.075 & 0.134 & 0.327 & 0.438 \\ 0.140 & 0.377 & 0.691 & 0.875 \\ 0.302 & 0.856 & 0.986 & 0.997 \end{vmatrix}$$

$$\text{Шунгит I разновидности (М): } \alpha = \begin{vmatrix} 0.216 & 0.287 & 0.338 & 0.457 \\ 0.420 & 0.615 & 0.672 & 0.784 \\ 0.692 & 0.837 & 0.891 & 0.958 \end{vmatrix}$$

Графическая интерпретация матриц приведена на рис. 2 и 3. Следует отметить отличие между степенью конверсии для ШУ Шуньги и Максво при 1173 К через 90–120 мин активации. Исходя из такой высокой степени конверсии, более 0,98 (для Шуньги), можно предположить значительный вклад гидроактивации, на которую оказывает большое влияние состав золы. Этот момент необходимо принять во внимание при определении погрешности в оценке параметров активации в уравнении Аррениуса (А и Е). Рассчитанные параметры (табл. 2) определены с использованием первого метода расчета (уравнение 5).

Линии регрессии  $y = ax + b$ , полученные при использовании второго подхода  $C \neq 0$ , показаны на рис. 4, 5. Угол наклона этих линий соответствует константе скорости процесса  $k(T)$ , (мин<sup>-1</sup>). Корреляция между  $\ln(k(T))$  и  $1/T$  для полученных значений константы, представлена на рис. 6, 7, где:

$E = R \cdot \text{угол наклона}$  ( $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ) и  $A = \text{пересечение с осью}$  (табл. 2).

Константы, приведенные в табл. 2, далее были использованы для определения изокинетической точки, которая должна указать на оптимальные параметры процесса, т. е. такой температурный интервал, внутри которого пиролиз можно представить в виде кинетической кривой первого

порядка. Этот подход значительно облегчил оценку режимов процесса активации, так как ранее для анализа процесса пиролиза, например, антрацита термогравиметрическую кривую делили на три условных температурных интервала.

Используя общее уравнение, изокинетический эффект можно определить следующим образом:

$$\ln A = \ln k_{iso} + \frac{E}{RT_{iso}}$$

Скорость и температуру реакции для обоих образцов в изокинетической точке определили из рис. 8. Они совпали для двух шунгитов и равны  $k_{iso} = 0,0331$  и  $T_{iso} = 905,4$  °С.

Для анализа полученных результатов провели сравнение кинетических параметров ШУ с ранее опубликованными данными для углей различной стадии метаморфизма (табл. 3) (Mianowski et al., 1998). В настоящее время коксование углей с целью получения дешевых активированных углей со средней пористостью (в данной работе рассматриваются коксующиеся угли, по международной кодовой классификации относящиеся к типам 31, 32) представляет длительный процесс, сопровождающийся частичным выгоранием углерода. Активации всегда предшествует процесс карбонизации. Слабым звеном в оценке результата активации остается невозможность определения влияния окисления угля на параметры активации, т. е. окисление угля при коксовании может привести как к положительным, так и к отрицательным изменениям свойств активируемых углей. Это было показано на шести образцах углей разной степени метаморфизма. Для них были использованы следующие обозначения: 1, 2, 3 – угли низкой стадии метаморфизма, малозольные, 4, 5, 6 – высокой стадии метаморфизма (табл. 3).

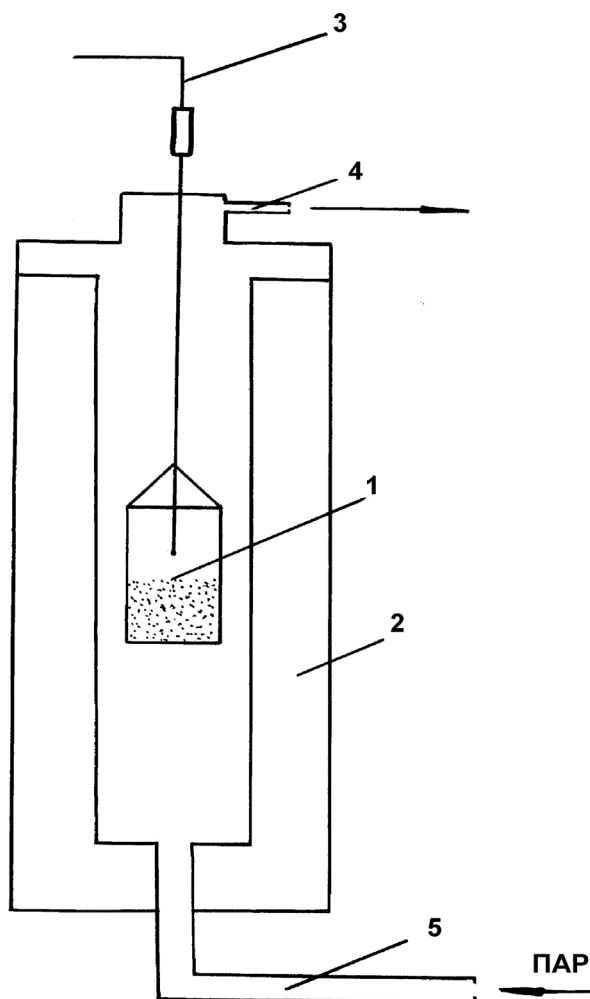


Рис. 1. Схема установки, в которой проводилась активация образцов:

1 – обрабатываемый образец, 2 – нагреватель, 3 – термодатчик, контроль температуры обработки, 4 – отвод продуктов выгорания, 5 – поток пара

Таблица 1

Физико-химические характеристики шунгитового углерода (ШУ) исследуемых месторождений

ШУ	Летучие, %/рН	Откр./закр. пористость, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Ср. размер пор, nm	Микропористость, %
Ш	4,15/6,0	4,7/8,1	2–5	3	67
М	2,65/3,9	18,8/6,6	180–240	2–4	96

Таблица 2

Параметры уравнения Аррениуса шунгитов I разновидности

Образец	Для C = 0		Для C ≠ 0	
	E (кДж/моль)	lnA	E (кДж/моль)	lnA
Шунгит I (М)	172,5	14,2	177,0	14,3
Шунгит I (Ш)	230,3	20,1	248,2	22,7

Таблица 3

Зависимость параметров активации от типа угля и метода расчета

Тип угля	C ≠ 0		C = 0		
	E, кДж/моль	lnA	E, кДж/моль	lnA	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
1	162,3	12,57	170,3	13,27	553–591
2	198,2	16,72	142,3	10,69	737–928
3	281,7	24,93	203,6	16,47	420
4	206,0	17,02	147,7	10,71	873
5	233,9	20,22	174,2	13,86	1083
6	104,6	6,49	124,1	7,87	270

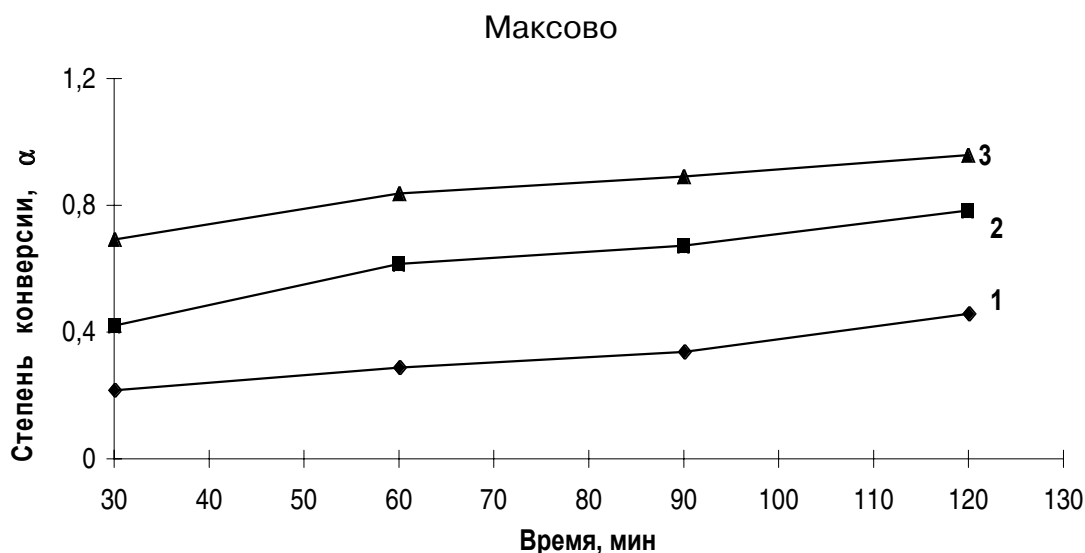


Рис. 2. Степень конверсии для образцов м. Максово:  
при температурах: 1 – 1073 К, 2 – 1123 К, 3 – 1173 К

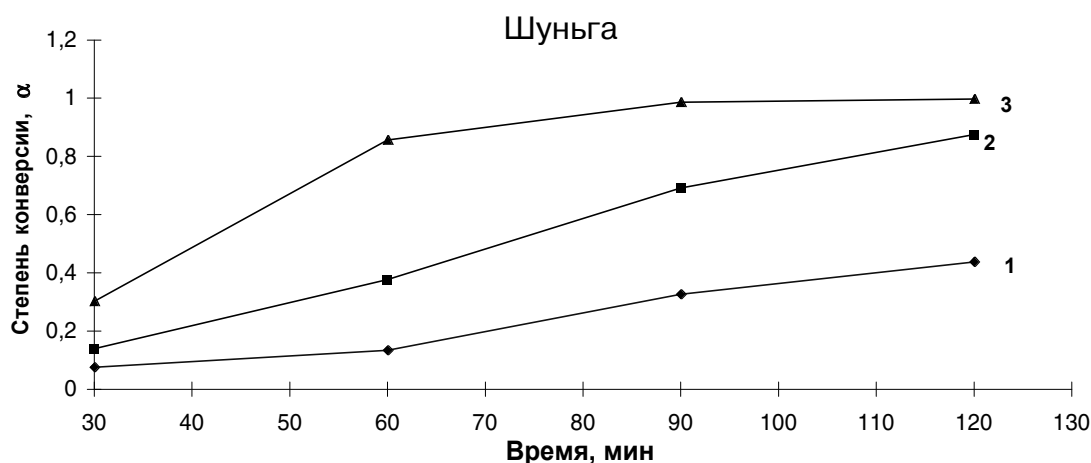


Рис. 3. Степень конверсии для образцов м. Шуньга:  
при температурах: 1 – 1073 К, 2 – 1123 К, 3 – 1173 К

В отличие от ШУ активация углей проводится в две стадии (Sun et al., 1997). На первой стадии все угли были карбонизованы при 800 °С в инертной атмосфере: образцы **1, 2, 4, 5** – в течение 8 часов при скорости нагрева 100 К/мин, а для образцов **3, 6** процесс карбонизации длился 96 часов при скорости нагрева 8,3 К/мин. На этой стадии выход карбонизата составляет 68–72% от веса исходного угля.

На второй стадии образцы **2, 5** подверглись окислению на воздухе при 800 °С в течение 8 часов. Потери карбонизата при окислении составили 20 вес. %.

Далее образцы углей были активированы в условиях, аналогичных рассматриваемым для ШУ. В изокинетической точке для варианта  $C = 0$  получены:  $k_{iso} = 0,08792$  и  $T_{iso} = 862,3$  °С.

При использовании второго варианта расчета  $C \neq 0$  изокинетическая температура выросла до  $T_{iso} = 882–887$  °С. Однако изокинетический эф-

фект был обнаружен только для карбонизатов, не подвергнутых окислению. После окисления карбонизатов наблюдается увеличение кинетических констант.

Можно говорить о некоторой аналогии процесса активации ШУ и только тех углей, карбонизация которых проводилась более длительное время, если все остальные параметры процесса совпадают.

Высказанное ранее предположение о возможном окислении ШУ Максово не подтверждается, так как не наблюдается значительного увеличения кинетической константы (сравнить с обр. **2, 5** табл. 3). Совпадение изокинетической точки для обоих образцов ШУ указывает на возможность проведения их активации при одинаковых условиях. Результаты проведения активации на ШУ представлены в табл. 4. Развитие поверхности в процессе активации, приведенное в табл., определено по сорбции йода.

## Шуныга

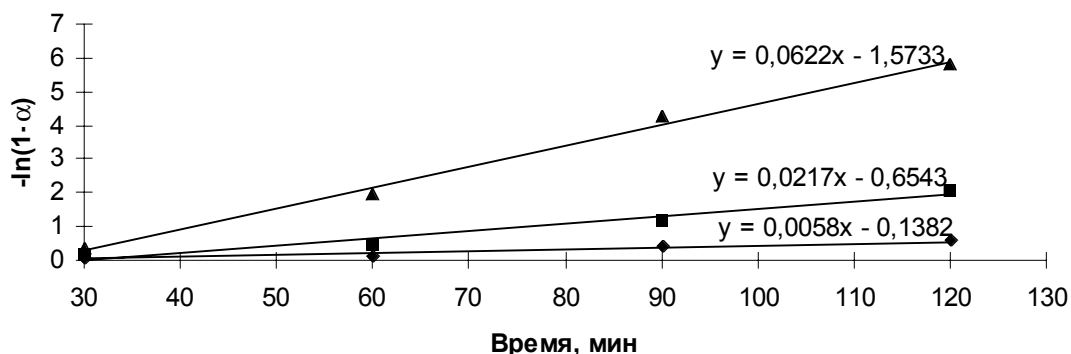


Рис. 4. Зависимость  $-\ln(1-\alpha)$  от времени для ШУ Шуныги

## Максово

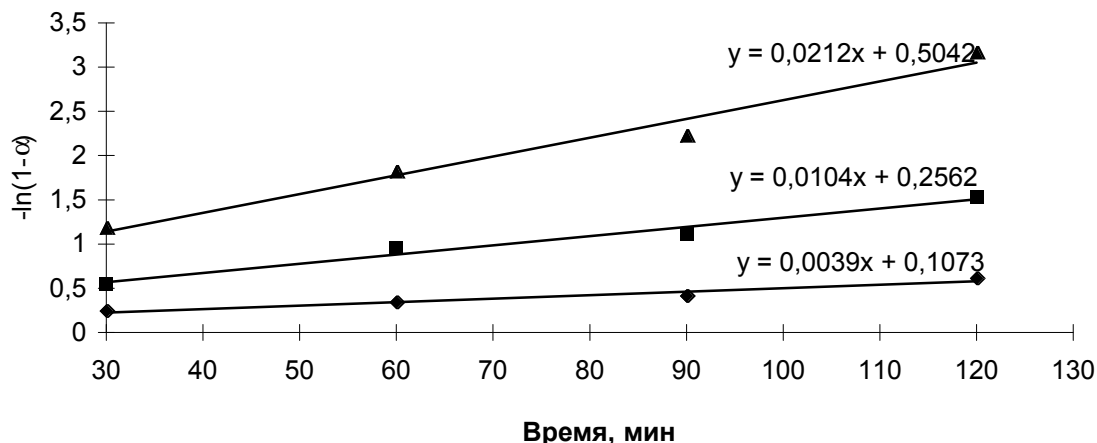


Рис. 5. Зависимость  $-\ln(1-\alpha)$  от времени для ШУ Максово

Таблица 4  
Адсорбционные свойства шунгитов Шуныги и Максово до и после активации

Исследуемый образец/свойства	Исходный	775 °С 300 мин	825 °С* 120 мин	875 °С* 120 мин	925 °С* 120 мин
Ш Выгорание, %		42,8	67,8	12,5	0
Ш Адсорбция йода, м <sup>2</sup> /г	2,7	437,6	370	548	–
М Выгорание, %		46,0	60,5	37,4	5,7
М Адсорбция йода, м <sup>2</sup> /г	186	634,0	504	587	207

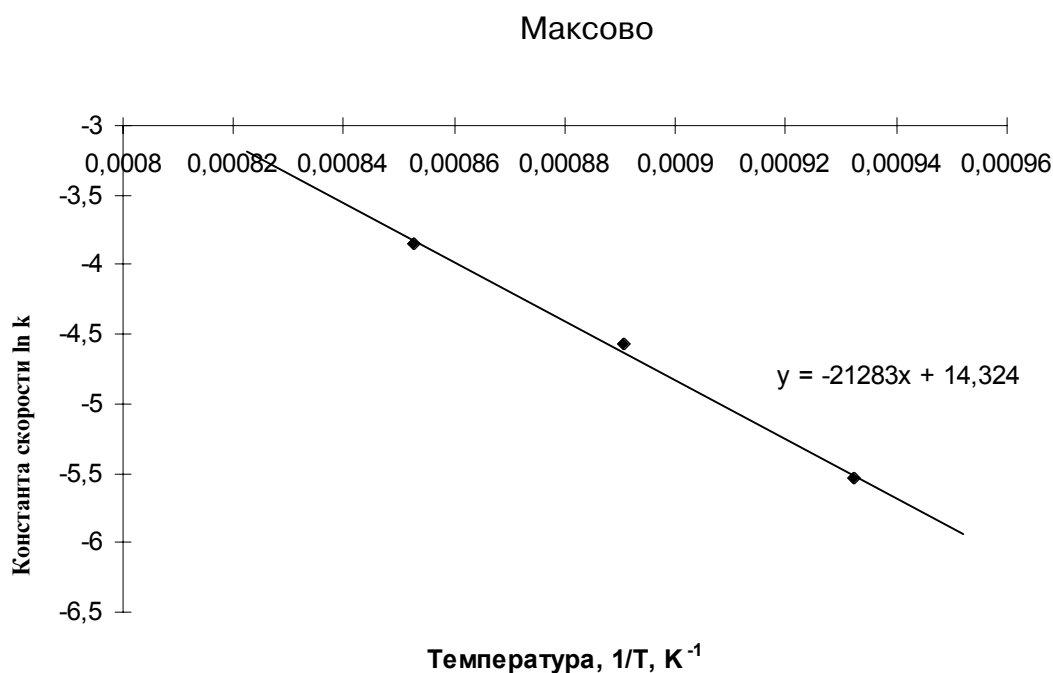
\* Последовательный нагрев одного и того же образца. Наблюдается максимум выгорания ШУ, т. е. активация проводилась в кинетической области.

Видно, что после активации удельная поверхность ШУ Шуныги возрастает на два порядка, тогда как поверхность ШУ Максово выросла всего в несколько раз, максимальные удельные поверхности для ШУ двух месторождений практически совпадают: 548 м<sup>2</sup>/г (Ш) и 587 м<sup>2</sup>/г (М). Величина удельной поверхности, полученная на обоих образцах, сравнима с величиной удельной поверхности ШУ Нигозеро, природные образцы которого имеют максимальную удельную поверхность (450–500 м<sup>2</sup>/г).

При увеличении времени активации и снижении температуры удается получить материал с высокой удельной поверхностью, при этом количество выгоревшего углерода практически совпадает для обоих образцов.

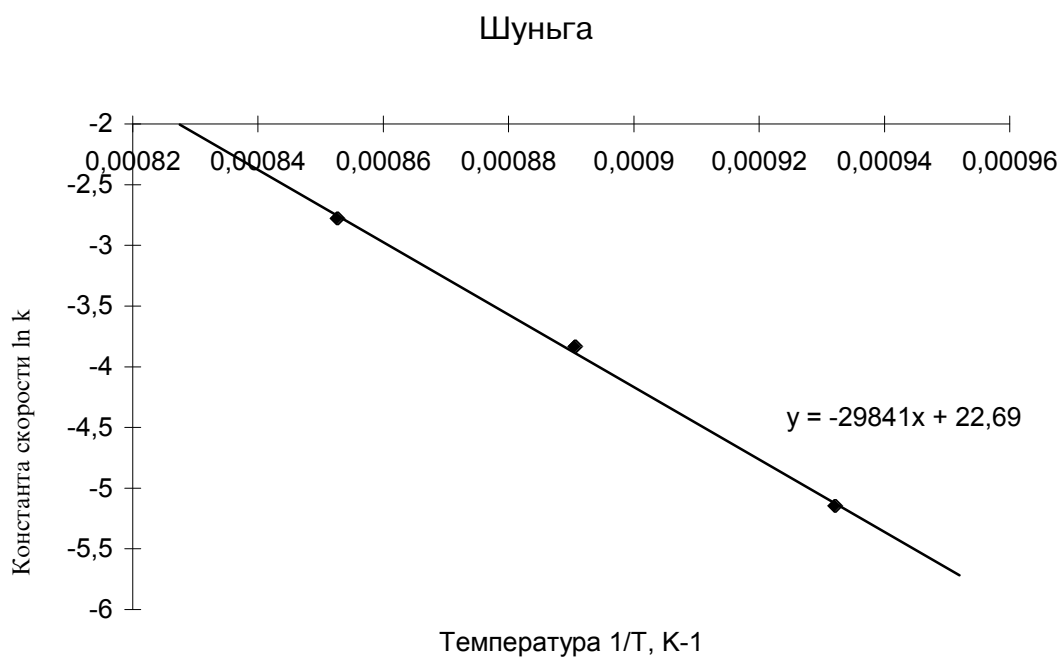
### Выводы

– Активация шунгитового углерода (на примере высокоуглеродистых шунгитов двух месторождений) была проведена в одну стадию благодаря



**Рис. 6. Зависимость  $\ln(k)$  от  $1/T$  для образцов м. Максово**

$\ln(k)$  = угол наклона на рис. 5



**Рис. 7. Зависимость  $\ln k$  от  $1/T$  для образцов м. Шуныга**

$\ln k$  – угол наклона на рис. 4

высокой степени его карбонизации. Возможность одноступенчатой активации является главным отличием высокоуглеродистых шунгитов от углей различной степени метаморфизма.

– Активация, проводимая в одинаковых температурных интервалах, характеризуется практически совпадающими значениями выгорания для обоих высокоуглеродистых шунгитов, отличаю-

щихся физико-химическими свойствами поверхности.

– Изокинетический эффект обнаружен для ШУ, так же как ранее для углей различной степени метаморфизма. Была определена изокинетическая точка, которая совпала для образцов ШУ двух различных месторождений, т. е. оптимальные условия процесса активации этих образцов одинаковы.

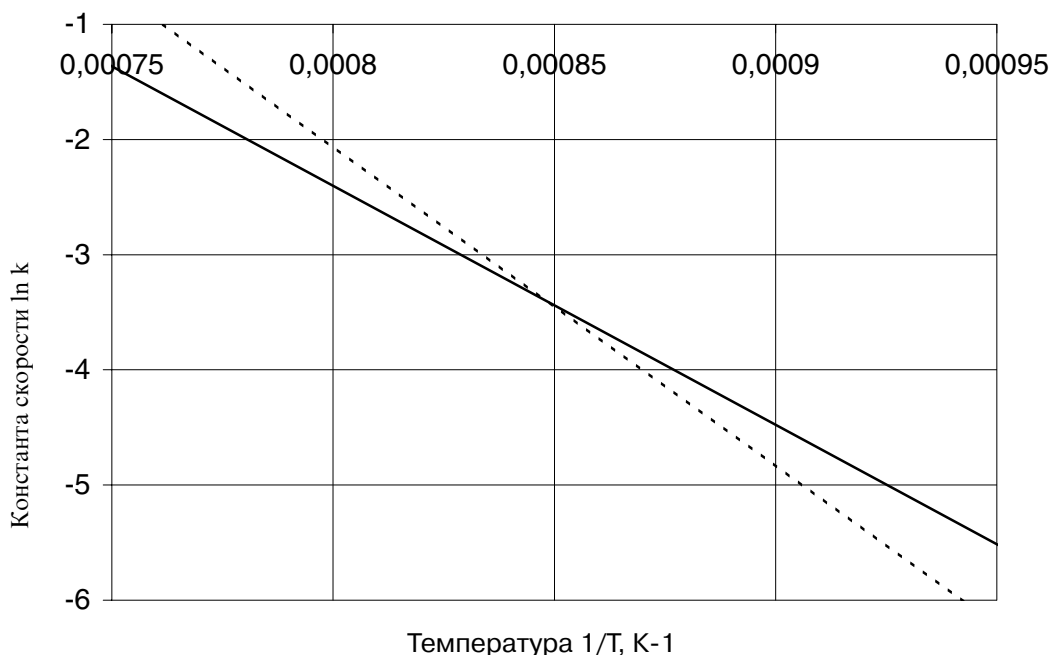


Рис. 8. Интерпретация изокINETического эффекта для МаксОВО (---) и ШунГИТИ (—)

$$1/T_{\text{iso}} = 8,486 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}, \ln(k_{\text{iso}}) = -3,410 \text{ мин}^{-1}$$

– Отличие в значении энергии активации выгорания ШУ двух месторождений может быть связано с различием в составе минеральных примесей.

Исследования выполнены в рамках темы № 35, поддержанной Министерством экономики Республики Карелия.

## ЛИТЕРАТУРА

Ануфриева С. И., Исаев В. И., Лосев Ю. Н. и др. Оценка возможности использования природного материала – шунгита для очистки нефтесодержащих стоков // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тр. междунар. симпозиума (2–7 июня 1998 г., Петрозаводск). Петрозаводск, 2000. С. 156–161.

Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. И., Фалеев Н. Н. Фрактальная структура кластеров нанодисперсного алмаза // ФТТ. 1994. Т. 40, вып. 4. С. 776–780.

Горштейн А. Е., Барон Н. Ю., Сыркина М. Л. Адсорбционные свойства шунгитов // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22, № 6. С. 711–715.

Григорьева Е. Н., Рожкова Н. Н. Поведение шунгитового углерода в реакциях, моделирующих термические превращения угля // ЖФХ. 2000. Т. 73, вып. 4. С. 600–605.

Зайденберг А. З., Ковалевский В. В., Рожкова Н. Н., Туполев А. Г. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // ЖФХ. 1996. Т. 70. С. 107–110.

Касаточкин В. И., Элизен В. М., Мельниченко В. М. и др. Субмикрпористая структура шунгита // ХТТ. 1978. № 3. С. 17–21.

Рожкова Н. Н. Влияние шунгитового наполнителя на физико-механические и проводящие свойства полимерных композиционных материалов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 1992. 20 с.

Рожкова Н. Н., Голубев Е. А., Сиклицкий В. И., Байдакова М. В. Морфологические особенности шунгитового углерода в терминах фрактальной размерности, определенной методами МУРР и электронной микроскопии. Сыктывкар, 2001. С. 197–199.

Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. В. А. Соколова, Ю. К. Калинин, Е. Ф. Дюккиева. Петрозаводск, 1984. 239 с.

Fullerenes-Chemistry, Physics, and Technology / Eds. K. M. Kadish, R. S. Ruoff., Wiley & Sons. New York, 2000. 450 p.

Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study // Carbon. 2001. N 39 (2). P. 243–256.

Mianowski A., Radko T. Isokinetic effect in coal pyrolysis // Fuel. 1993. Vol. 72, N 11. P. 1537–1539.

Mianowski A., Radko T. The possibility of identification of activation energy by means of temperature criterion // Thermochimica Acta. 1994. Vol. 247. P. 389–405.

Mianowski A., Radko T., Owczarek M. Badania nad mozliwoscia wytwarzania wegla aktywnych z karbonizatu powstalego w procesach ciaglych // Weigiel – sorbenty weglowe, Materialy seminarium. Krakow 25–26.06. 1998. P. 45–48.

Rozhkova N. N. Shungite-a carbon-mineral filler for polymeric composite materials // Composite Interfaces. 2001. Vol. 8, N 3, 4. P. 307–312.

Sun J., Hippo E. J., Marsh H. et al. Activated carbon produced from an Illinois basin coal // Carbon. 1997. Vol. 35, N 3. P. 341–352.

Zaidenberg A. Z. Shungite influence on the water chemistry // Extend. Abstracts of 23th Biennial Conference on Carbon (Carbon'97). Pennstate, 1997. II. P. 118–119.

Zaidenberg A. Z., Rozhkova N. N., Kovalevski V. V., Tupolev A. G. Shungite carbons and fullerenes // Fullerene Science and Technology. 1998. Vol. 6, N 3. P. 511–517