

УДК 542.97 : 553.9 + 662.75

**И.О. Крылов, И.Г. Луговская,  
Н.И. Чистякова, В.Т. Дубинчук**

## **ПОВЕДЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ШУНГИТОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Даны сведения об изменении химического и минерального состава при термическом и химическом модифицировании шунгитовых сорбционных материалов. Приведены примеры использования шунгитовых сорбентов и катализаторов в различных процессах и реакциях.*

*Ключевые слова: углеродные материалы, шунгитовая порода, термомодифицирование, химическое модифицирование.*

---

Углеродные материалы представляют собой важнейший класс сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов, промышленное производство которых измеряется многими сотнями тысяч тонн и непрерывно увеличивается из-за расширения областей использования. Среди них можно выделить процессы короткоциклового безнагревного адсорбционного разделения газов, наполнителей контейнеров для хранения природного газа, тепловые машины, гидрометаллургию, гемосорбцию, наполнители фильтров для очистки воды, носители каталитически активных компонентов и многое другое.

Особый интерес представляют современные пористые углеродные, а также металлуглеродные пористые материалы, обладающие развитой поверхностью, содержащей активные центры. Практически весь спектр известных каталитических реакций может быть осуществлен на таких системах.

Однако создание таких материалов, связанное с использованием дорогостоящего оборудования, сопровождается образованием отходов и приводит к загрязнению окружающей среды. Так, пористые углеродные материалы, получают высокотемпературным пиролизом (карбонизацией) твердого углеродсодержащего сырья (древесина, природные угли, полимерные материалы) с последующей обработкой продукта карбонизации парами воды, двуокисью углерода и другими веществами, окисляющими углерод. Системы металлуглеродных катализаторов образуются при закоксовывании металлов подгруппы железа или их сплавов с углеродами.

Шунгитовая порода Карелии является уникальным по составу и свойствам, природным углерод-минеральным сырьем. В зависимости от содержания углерода различают 5 разновидностей шунгитовой породы. В нашей работе для исследования была выбрана наиболее широко изученная порода III разновидности Зажогин-

ского месторождения со средним содержанием углерода 30 %, в состав которой входят также, главным образом, оксид кремния, в меньшей степени оксид алюминия и примеси оксидов других металлов, в основном железа. Ранее было найдено, что порода III разновидности такого состава обладает адсорбционной и каталитической активностью [1—3].

В последнее время показано, что удаление части углерода при термической обработке шунгитовой породы на воздухе, приводит к росту адсорбционной [4—5] и к появлению или росту каталитической активности [6] шунгитовых материалов в ряде окислительно-восстановительных реакций, что может быть связано с усилением активности, как силикатной составляющей, так и микропримесей металлов подгруппы железа. В настоящей работе исследовано поведение микропримесей металлов в составе шунгитовой породы, подвергнутой термическому и химическому модифицированию.

Шунгитовую породу (ШП) дробили и использовали фракцию 0,5—2,5 мм. Химический состав ШП определяли в Аналитическом сертификационном испытательном центре Всероссийского института минерального сырья (ВИМС). Содержание углерода — газометрическим методом, оксида кремния — фотометрическим методом, оксида алюминия и металлов примесей методами — ICP-MS, ICP-AES.

Изучение состава исходного и модифицированных образцов шунгитовой породы проведено методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе Tesla

BS-540, а также микрорентгеноспектральным (микронзондовым) методом.

Модифицирование образцов шунгитовой породы проводили двумя способами: термическим и комбинированным, который включал термомодифицирование и кислотное модифицирование.

Термомодифицирование осуществляли при температуре 500° С в муфельной печи в течение 1 ч с целью удаления части углерода и примеси серы. Скорость нагрева образцов составляла 5° мин. При этом наблюдалось уменьшение веса образцов ШП более чем на 30 % и изменение цвета от черного до красного и коричневого.

По комбинированному способу ШП подвергали термомодифицированию при 500 °С в муфельной печи в течение 1 ч, затем породу обрабатывали 0,1 М раствором азотной кислоты для удаления части примесных оксидов и промывали дистиллированной водой. В дальнейшем обработанные азотной кислотой образцы высушивали в муфельном шкафу. Крупность фракции образцов модифицированной шунгитовой породы составляла не менее 1 мм, поэтому модифицированные образцы тщательно отсеивали от пылевой фракции.

Анализ химического состава термомодифицированной шунгитовой породы в сравнении с исходной (табл. 1) показал, при термообработке происходит уменьшение доли углерода с 32,48 % до 26,22 % с одновременным увеличением содержания кремнезема с 56,55 % до 60,92 %. Снижается содержание серы. Изменение содержания остальных компонентов незначительно.

Таблица 1

**Содержание основных компонентов в исходной**

**и модифицированной шунгитовой породе**

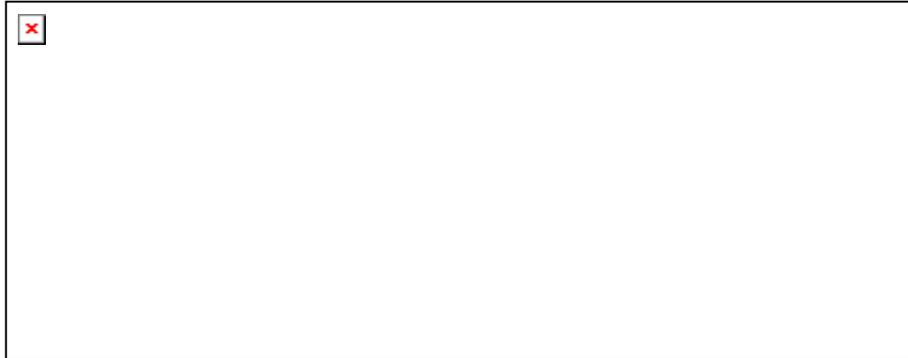
Элемент, компонент	Наименование породы		
	исходная	термомодифицированная	комбинированная
Содержание %, масс.			
C	32,48	26,22	27,08
SiO <sub>2</sub>	56,55	60,92	57,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,96	4,79	5,05
MgO	0,67	0,69	0,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,18	1,72	0,69
K <sub>2</sub> O	2,38	2,08	1,54
Ni	<0,02	<0,02	<0,02
Собщ	0,1	<0,05	—

Комбинированная обработка вызывает снижение содержаний практически всех компонентов минеральной составляющей. В 2 раза уменьшается содержание оксидов железа, теряется, очевидно, с тонкой фракцией материала незначительное количество кремнезема. Содержание углеродной составляющей при комбинированной обработке остается без изменения.

Электронно-зондовый микроанализ в настоящее время является наиболее распространенным методом изучения химического строения вещества в малых объемах. Он позволяет проводить качественный и количественный анализ химического состава исследуемого материала на широкий спектр элементов от бора ( $Z=5$ ) до урана ( $Z=92$ ) с объемной локальностью в несколько кубических микрон. Изучение химического состава и микростроения проводилось на приборе IXA-8100, оснащенный энерго-дисперсионным спектрометром «Inca». Состав основных элементов определялся с помощью энерго-дисперсионного спектрометра, содержание примесных элементов измерялось кристалл-дифракционным методом.

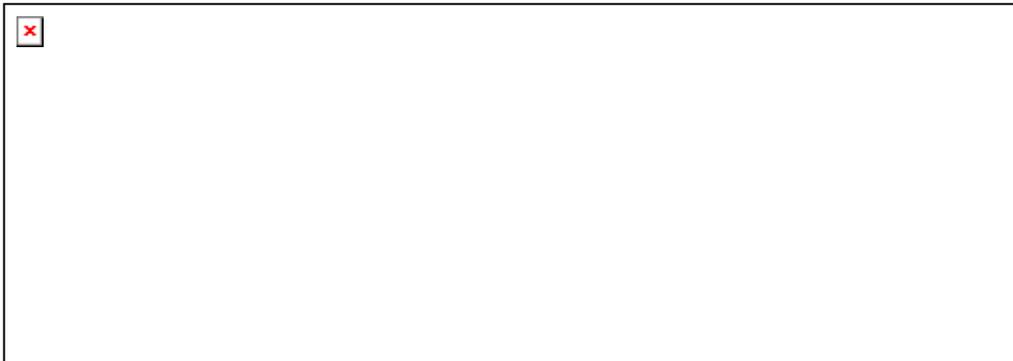
Проведенные исследования показали, что основными породообразующими минералами исходной шунгитовой породы являются кварц (SiO<sub>2</sub>) и шунгит (C). Установлено, что кремнисто-шунгитовая матрица весьма неоднородна по составу. Отмечается присутствие соединений магния, алюминия, серы, калия, кальция, железа, никеля (рис. 1).

Процесс термомодифицирования шунгитовой породы сопровождается выгоранием углеродной составляющей и увеличением массы кремнезема. Как и в исходной породе, отмечается присутствие соединений магния, алюминия, серы, калия, кальция, железа, никеля (рис. 2, а). Обнаружено также присутствие марганца и фосфора. При комбинированной обработке содержание кремнезема еще более увеличивается. Элементный состав породы остается прежним. Отмечается присутствие алюминия, калия, кальция, титана, железа, никеля, серы. Для модифицированных проб характерно более равномерное распределение металлсодержащих фаз, чем в исходной шунгитовой породе. Поверхность материала сглаживается (рис. 2, б).



**Рис. 1. Анализы в отдельных точках (спектр 1—5). Примесные фазы металлов в составе исходной шунгитовой породы. Изображение в обратно отражённых электронах:** а — Ув. 850. Никель-содержащая фаза (спектры 1—2); кварц, содержащий фазу железа (спектры 3—5); кварц, содержащий фазу никеля (спектр 4); б — Ув. 1700. Фаза гематита (спектр 1); выделение кварца (спектр 2); гидрослюда (биотит) (спектр 3); кварц с пиритом (спектр 4); Элементный состав никель-содержащей фазы в точках спектров 1 и 2 рис. 1 а

№ п.п.	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Σ
Спектр 1	5.23	0.00	0.53	8.97	0.79	0.00	1.12	0.25	2.09	78.24	97.21
Спектр 2	15.07	0.46	1.38	15.29	2.12	0.79	0.00	0.16	7.39	34.73	77.40



**Рис. 2. Характер распределения элементов и внешний вид зерна модифицированной шунгитовой породы:**

а — Ув. 150. Элементный состав в точках спектров термомодифицированной шунгитовой породы. Равномерное распределение алюмосиликатной составляющей и соединений железа; б — Поверхность зерна шунгитовой породы, модифицированной термическим и химическим способом

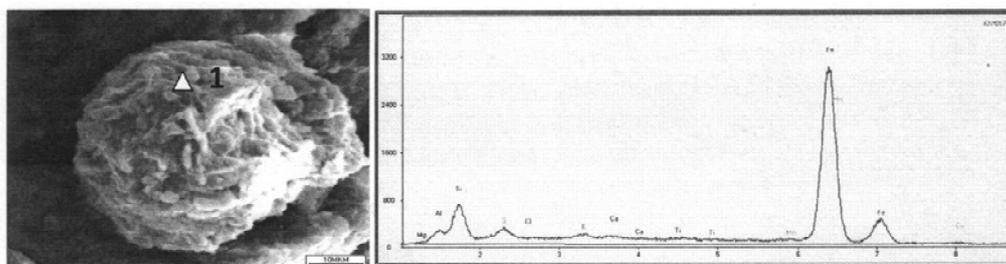
№ п.п.	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	V	Fe	Ni	O	Σ
Спектр 3	0.36	0.58	1.98	14.11	4.40	0.82	18.1	0.11	0.09	14.59	0.05	38.7	93.9
Спектр 5	0.08	1.68	5.33	31.78	0.48	2.49	0.07	0.00	0.00	12.68	0.18	48.8	103.6
Спектр 6	0.00	1.21	4.49	28.53	0.58	2.06	0.00	0.00	0.19	13.28	0.00	44.4	94.7
Спектр 7	0.27	0.38	1.45	28.83	0.61	0.74	0.12	0.17	0.00	15.11	0.00	42.2	89.9

По данным электронной микроскопии железо в исходной шунгитовой породе встречается как в оксидной, так и в сульфидной форме. На рис. 3 представлена фаза железа. Спектр в точке показывает преобладание железа, наличие кремния, однако, здесь же присутствует и сера. Термомодифицирование, вызывающее выгорание углерода, некоторое разрушение силикатной составляющей, разрушает также и сульфидные минералы, распределяя оставшееся железо по всему объему материала.

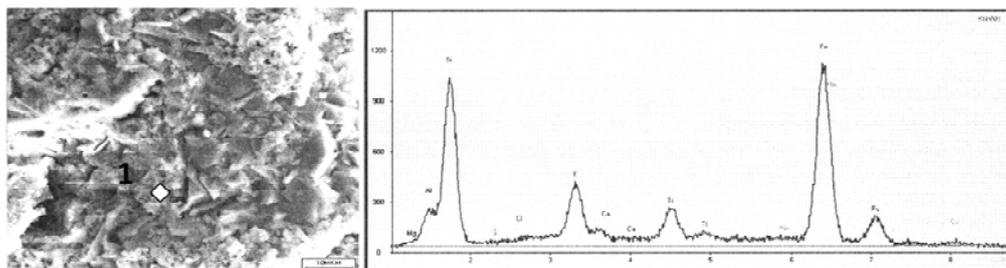
Комбинированное модифицирование, позволяющее сначала удалить

некоторое количество углерода и серы, очищает силикатный каркас породы и перераспределяет металлосодержащие соединения более равномерно, создавая тем самым силикатно-углеродный композит импрегнированный металлами. На рис. 4 приведен модифицированный материал, выполненный кристаллами кварца и комковатым веществом, продуктом кислотного выщелачивания. Спектр подтверждает, что в материале отсутствует сера, но сохраняется железо и титан.

Каталитические свойства породы исследовались на примере модельной



**Рис. 3. Фаза железа и спектр в точке, показывающий наличие кремния и серы**



**Рис. 4. Шунгитовая порода после комбинированного модифицирования и спектр в точке, показывающий присутствие железа и отсутствие серы**

Спектр 1	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu
	0.00	23.29	53.63	0.00	0.10	3.00	0.29	1.67	0.23	17.76	0.00	0.00

Открытое акционерное общество  
"ВСЕРОССИЙСКИЙ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ  
ПО ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ"  
ОАО "ВНИИПН"  
111116 Москва, ул. Авиамоторная, д. 6  
Тел.(495) 261-52-02, факс:(495) 361-12-85  
E-mail:omsvniipn@inetm.ru

№ 1-46 от 15.01 2007 г.  
На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2007 г.

**Протокол  
испытаний образцов бензина**

Для испытаний были представлены образцы исходного бензина и бензина, прошедшего обработку с применением шунгита.

Методом масс-спектрометрии по методике ВНИИПН определялся групповой углеводородный состав указанных образцов бензина (% отн.).

В таблице представлены результаты испытаний:

Наименование	Исходный бензин	Температура, °С		
		280	300	320
н-Парафины	32,4	26,4	25,3	25,0
изо-Парафины	31,8	35,8	38,8	38,8
Нафтены	28,7	31,4	31,0	31,0
Алкилбензолы	7,0	6,4	5,9	5,0
Октановое число	66	70	72	74

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что углеводородный состав исходного бензина изменяется в зависимости от температуры проведения испытаний.

Заметно снижается содержание нормальных парафинов и одновременно повышается содержание изопарафинов.

Содержание нафтеновых и ароматических углеводородов изменяется незначительно.

Октановое число повышается с 66 пунктов в бензине до 74 пунктов в продукте.

Таким образом, эффект имеет место быть.

Главный инженер



**Рис. 5. Протокол испытаний образцов бензина с использованием модифицированной шунгитовой породы**

реакции превращений узкой и широ-

тает на

кой фракций реальных углеводородных смесей — прямогонного бензина. Было обнаружено, что модифицированная шунгитовая порода III разновидности Жабогинского месторождения при определенных условиях является активным катализатором реакций изомеризации углеводородов без, или, с незначительным образованием ароматических соединений, что обеспечивает повышение октанового числа и экологической безопасности моторных топлив.

Установлено, что при 350 °С в присутствии модифицированной шунгитовой породы с высокой активностью происходят процессы изомеризации углеводородов, образования ароматических соединений не наблюдается, уменьшается содержание нафтенов, октановое число (ОЧ) бензина возрастает на 23,53 единицы.

Таблица 2

**Продукты превращения прямогонного бензина на модифицированной шунгитовой породе**

	Групповой состав, % масс					ОЧ
	Н-арафины	Изо-парафины	Арены	Нафтены	Олефины	
Бензин исх.	38,66	32,89	0,00	27,3	1,16	39,51
Продукты превращения при 350 °С	43,02	55,57	0,00	0,07	1,35	63,04

Данные лабораторных исследований, полученные во Всероссийского института минерального сырья, подтверждены стендовыми испытаниями

(рис. 5), проведенными во Всероссийском научно-исследовательском институте по переработке нефти (ОАО «ВНИИ НП»).

---

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шунгиты — новое углеродистое сырье. Петрозаводск. «Карелия». 1984. 182 с.
2. Ануфриева С.И., Исаев В.И., Луговская И.Г., Остроумов Г.В. // Разведка и охрана недр, 2000. № 11. С. 28.
3. Калинин Ю.К. Автореф. дисс. докт техн. наук. М.: НИИ графит. 2002.
4. Крылов И.О. Автореф. дисс. канд. техн. наук. М.: Ин-т проблем комплексного освоения недр РАН. 2003.
5. Крылов И.О., Крылова А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 10. С.1.
6. Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Голубцов Н.В., Крылова А.В. // Изв. АН. Сер.хим. 2004. С. 1555.

---

#### КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Крылов И.О. — кандидат технических наук.

Луговская И.Г. — доктор геолого-минералогических наук.

Чистякова Н.И. — кандидат геолого-минералогических наук.

Дубинчук В.Т. — доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник по специальности минералогия, кристаллография.

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, e-mail: vims-kio@mail.ru



---

#### ВТОРАЯ КНИГА ПАМЯТИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «ГОРНАЯ КНИГА» БУДЕТ ПОСВЯЩЕНА ДЕТЯМ



В рамках единого издательского проекта сохранения памяти жертв политических репрессий готовится к выпуску Книга памяти «Дети Гулага». Книга является уникальным источником рассекреченных документальных материалов, впервые представляющих неизвестные фактологические сведения в виде очерков, фотографий, воспоминаний участников событий. Проект направлен на сохранение истории страны и памяти жертв репрессий, на осмысление одной из крупнейших гуманитарных катастроф XX века. Материалы для книги группа энтузиастов собирала в семьях репрессированных, в районных, государственных, ведомственных архивах.

Первая Книга памяти была выпущена в 2009 году. Презентации книги состоялись 2 июня в Центральном доме журналиста и 10 июня в Доме культуры г. Мытищи. Книга была высоко оценена членами Международного историко-просветительского, благотворительного и правозащитного общества «Мемориал» и представителями музея истории ГУЛАГа. По общему мнению собравшихся, попытка издать документальную книгу о жертвах политических репрессий значительным тиражом в высокохудожественном оформлении была предпринята впервые и оказалась успешной.