

ВОЗМОЖНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В ИССЛЕДОВАНИИ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД КАРЕЛИИ

Луговская И.Г.

ВИМС, Москва

Шунгитовые породы Карелии представляют собой перспективный в отношении сорбционно-каталитических свойств, редкий по составу природный материал, сформированный в основном кварцем и шунгитовым углеродом. В подчиненном количестве в шунгитовых породах (ШП) могут присутствовать карбонаты (кальцит, сидерит, доломит) слоистые алюмосиликаты (каолинит, иллит), сульфиды и гидроксиды железа (пирит, гетит, гидрогетит).

Согласно ранее полученным данным ШП проявляют каталитическую активность в реакциях дегидратации спиртов (реакции кислотно-основного типа) [1], разложения пероксида водорода [2], окисления СО [3], могут успешно использоваться в качестве сорбционных материалов в процессах очистки сточных вод от нефтепродуктов и фенола [4,5]. В последнее время проводятся работы по исследованию каталитических свойств термоактивированной шунгитовой породы в реакциях окисления СО и окислительного дегидрирования этилбензола в стирол, а также по использованию шунгитового сорбента в процессах разложения особо токсичного и реакционноспособного соединения -1,1-диметилгидразина (НДМГ) [6].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможного использования современных минералого-аналитических методов для оценки технологических свойств шунгитовой породы в реакциях окисления СО, окислительного дегидрирования этилбензола в стирол и разложения НДМГ.

Изучалась порода Ш разновидности Зажогинского месторождения с содержанием около 30% мас. углерода, 55% оксида кремния, 5% оксида алюминия, 1-2% соединений железа и широкого спектра примесей. Для исследований породу измельчали до крупности -2,5+0,5 мм. При исследовании каталитических свойств ШП проводилась ее термическая активация при температуре 500° С, а также термоокислительная и термовосстановительная активация катализаторов на ее основе в токе воздуха (3 или 6 ч) или водорода (6 ч) соответственно. Активированная ШП показала каталитическую активность во всех изученных реакциях.

Специфические особенности состава и строения шунгитовых пород, а также продуктов получаемых на их основе (тесное срастание главных породообразующих фаз: шунгита и кварца, их микроструктурные особенности, переменное количество, присутствие нескольких разновидностей этих минералов) предопределило комплексный подход к их изучению.

Качественный минералогический анализ исходной шунгитовой породы и сорбционно-каталитических материалов на ее основе проводится методами оптической микроскопии (стереоскопический микроскоп Leica MZ 12,5В, световой микроскоп Leica RD-DM, фирма Leica, Германия). Он позволяет определить главные породообразующие минералы и выявить характер их взаимоотношения.

Шунгитовые породы (рис.1) имеют массивную, реже пятнистую текстуры. Структура пород скрытокристаллическая. Достаточно широко развиты наложенные (вторичные) текстуры – вкрапленность – гнездо, – линзовидная) и прожилковая, обусловленные развитием вторичных минералов, прежде всего, кварца и пирита.

Иногда обломки породы имеют прожилковую текстуру; прожилки выполнены средне-, мелкокристаллическим кварцем, в ассоциации с которым иногда встречается пирит. В незначительном количестве (до 5%) в пробе присутствуют сростки, в которых количественно преобладает кварц (рис.2).



Рис.1. Обломок шунгитовой породы. Увел.8.



Рис.2. Обломок шунгитовой породы (богатый сросток кварца, цвет белый). Увел.10.

По существу такие сростки являются фрагментами прожилков. Средне-крупнокристаллический кварцевый агрегат сложен плотно прилегающими кристаллами призматической и шестоватой формы.

Порода неравномерно пиритизирована, наряду с тонко-рассеинным пиритом, отмечаются достаточно крупные идиоморфные кристаллы и их скопления, обычно тесно ассоциирующиеся с поздним кварцем (рис.3).

Особенностью шунгитовых пород, формирующих данную пробу, является резко меняющееся количественное соотношение главных породообразующих минералов: шунгита и кварца. В целом, в пробе преобладают обломки пород существенно шунгитового состава, что подтверждено рентгеномографическим анализом, но в тоже время отмечается значительное количество обломков пород, в которых содержание кварца и шунгита близко одинаковое, либо кварц доминирует.

Минеральный состав и характер срастания минералов исследовали комплексов методов: рентгенографическим, оптико-геометрическим и рентгеновской микротомографии.

По минеральному составу определенному рентгенографическим методом (табл. 1) главными породообразующими минералами являются кварц, шунгит. В подчиненном количестве присутствуют полевой шпат (альбит и микроклин), карбонаты (доломит, кальцит) и слоистые алюмосиликаты (гидрослюда, хлорит). Рентгенографический анализ позволил установить все породообразующие фазы, включая акцессорные (содержание менее 1%). Однако, этим методом невозможно надежно идентифицировать и количественно оценить фазу шунгита, так как она является рентгеноаморфной. С этой целью был использован метод рентгеновской микротомографии. Необходимо отметить, что для шунгитового сырья данный метод использовался впервые.

Содержание породообразующих минералов определено рентгеномографическим и оптико-геометрическими методами (в отдельных обломках). Количество шунгита в породе варьирует от 14,49% до 86,98%, кварца от 12,47% до 85,51%. Содержание пирита в отдельных случаях достигает 11,8%. В незначительном количестве присутствуют карбонаты.

Шунгит и кварц присутствуют в породе в тесном срастании, что четко видно на рентгеномограммах (рис.4). По данным оптико-геометрического анализа изображения, основная масса зерен шунгита (92,56%) имеет размер менее 0,074 мм. Средний размер зерен шунгита 0,032 мм.

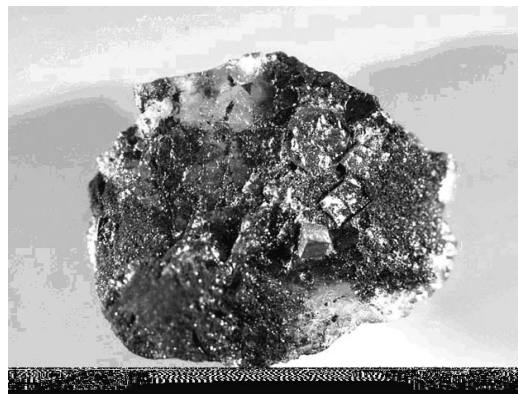


Рис. 3. Обломок шунгитовой породы (полиминеральный агрегат; кварц – белое, пирит). Увел. 10.

Таблица 1

Минеральный состав шунгитовой породы по данным количественного рентгенографического анализа

Минеральная фаза	Содержание минералов в%
Кварц	41
Гидрослюда	2,5
Альбит	3,0
Микроклин	1,5
Доломит	0,7
Кальцит	0,6
Пирит	0,8
Хлорит	0,5
Р/а фаза	49

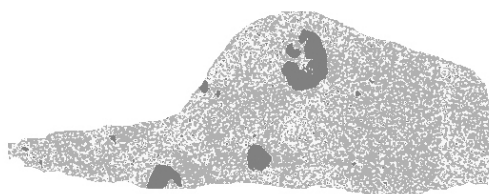
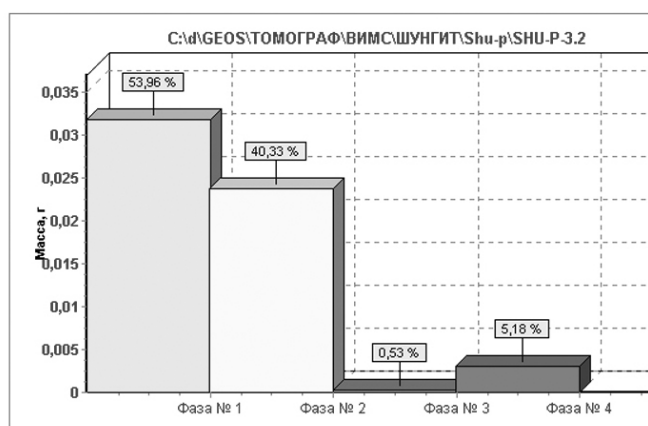


Рис.4. Томограммы обломков шунгитовой породы: шунгит (светло-серый цвет), кварц (белый цвет), пирит (темно-серый цвет), кальцит

Изучение ШП подвергшейся термоокислительной обработке показало, что наряду с уменьшением доли углеродистой составляющей наблюдается ее концентрирование (в результате миграции) во внешней периферийной зоне зерен и в зонах внутренних разломов (рис. 5).

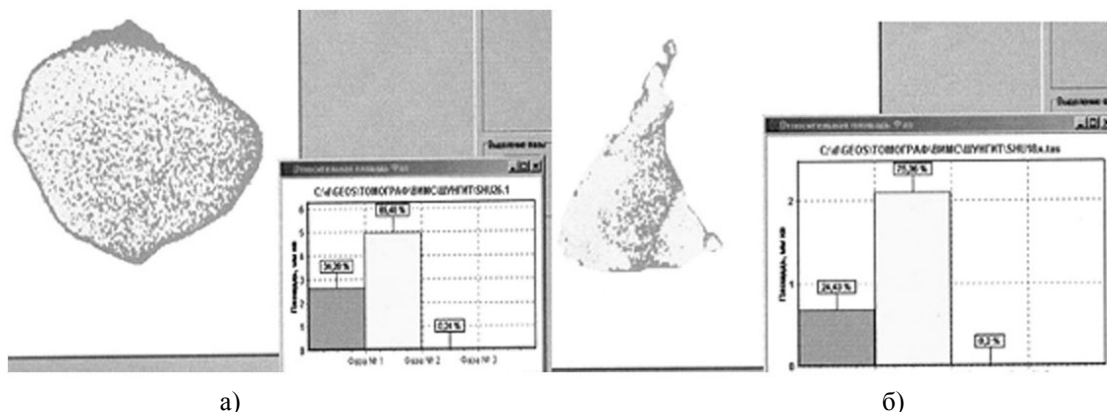


Рис.5. Томограммы ШП, подвергшейся термоокислительной обработке: шунгит (темно-серый цвет), кварц (белый цвет), гетит.

а) температура обработки – 400° С; б) температура обработки – 500° С.

Отмечается также подобное концентрирование в периферийной зоне зерен железосодержащей минеральной фазы (минералы группы гетита – гидрогетит). Таким образом, концентрация углерода и железосодержащей фазы на поверхности термоактивированной ШП оказывается выше их среднего содержания в породе.

Изменяя условия окислительной активации можно регулировать среднее содержание углерода в ШП, содержание углерода и железосодержащей фазы на поверхности и, соответственно, сорбционные характеристики материала. Установлено, что активация ШП в муфельной печи на воздухе при 400° С в течение 8 ч вызвала уменьшение содержания углерода до 28%, увеличение удельной поверхности от 9 до 28 м²·г⁻¹, возрастание объема пор более, чем на порядок, а среднего радиуса пор – в 45 раз. Активация при 500° С в течение 1 ч приводила к уменьшению содержания углерода до 22%, увеличению S_{уд} до 29 м²·г⁻¹, объема пор в 7 раз, а среднего радиуса пор в 8 раз [7]. При этом, как показало изучение адсорбции паров бензола, в образцах происходило развитие микропористой структуры.

ИК- спектроскопический анализ исходной ШП, а также образца подвергнутого термоокислительной активации (рис.6) показал, что в спектре исходного образца (спектр 1) присутствует несколько полос в области 1200 – 400 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям Si-O. В высокочастотной области обнаружена широкая полоса 3500 см⁻¹, обусловленная присутствием воды или гидроксильных групп, связанных с поверхностью водородной связью. Термоокислительная обработка ШП (спектр 2) повышает интенсивность полос, что связано с выгоранием части углерода, и улучшает их разрешение, что обычно свидетельствует об уменьшении дефектности решетки.

Термовосстановительная обработка (рис.7) почти не изменяет вид спектра в области валентных колебаний Si-O (спектр 1), однако вызывает повышение интенсивности полосы 3450-3500 см⁻¹ и появление полосы 1630 –1640 см⁻¹(ср. спектр 1на рис. 1), соответствующей деформационным колебаниям НОН, что свидетельствует об образовании воды, вероятно, вследствие частичного восстановления примесных оксидов металлов, присутствующих в ШП.

Термоокислительно-восстановительная активация (спектр 2) приводит к возрастанию интенсивности всех полос по сравнению со спектром 1, что связано с выгоранием части углерода. При этом интенсивность полос 3500 и 1640 см⁻¹ свидетельствующих, как предполагалось выше, о присутствии воды увеличивается в результате восстановления примесных оксидов металлов.

Таким образом, термоокислительная активация ШП способствует уменьшению содержания в ней углерода, уменьшению дефектности структуры, развитию пористости и росту удельной поверхности, а также обогащению приповерхностных слоев зерен углеродом и железосодержащей минеральной фазой. При термовосстановительной активации ШП основным эффектом является частичное восстановление примесных оксидов металлов. При термоокислительно-восстановительной активации эффекты, обусловленные термоокислительной и термовосстановительной обработками, сочетаются.

Основными катализаторами обезвреживания выхлопных газов в настоящее время являются дорогостоящие многокомпонентные системы на основе благородных металлов (Pd, Pt, Rh). Интенсивно продолжаются поиски альтернативных катализаторов с использованием, в частности, оксидов переходных металлов.

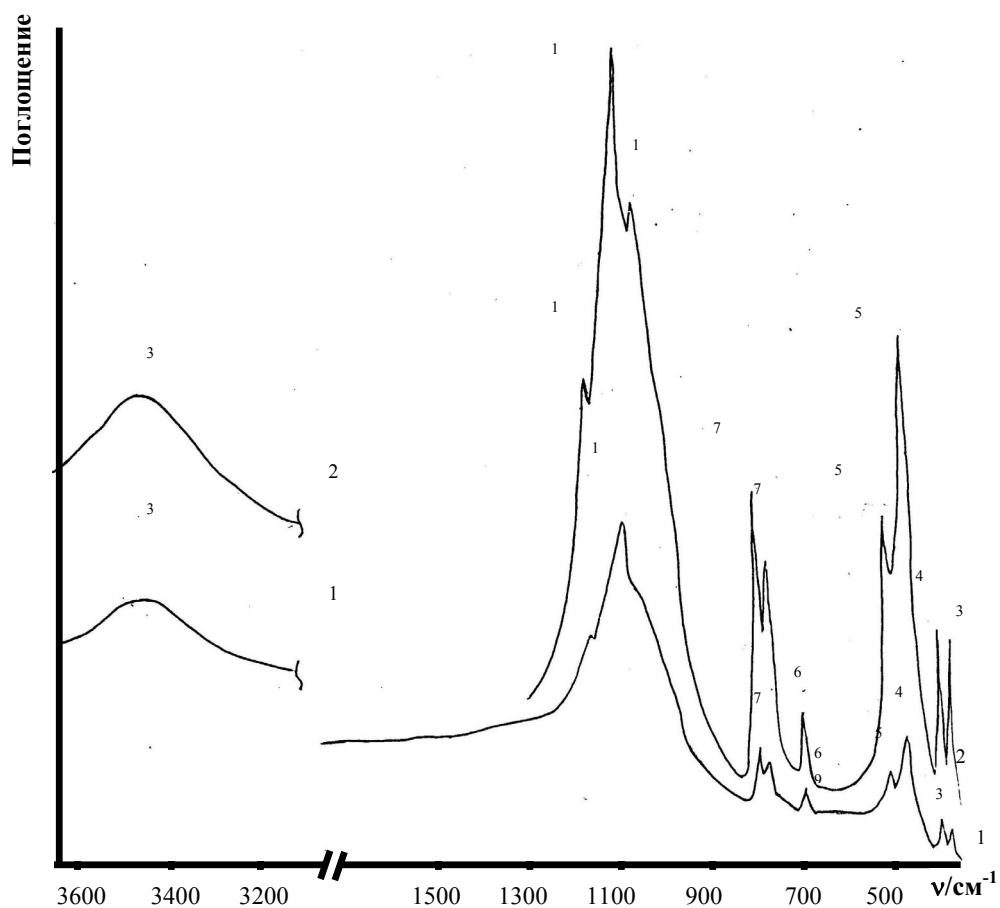


Рис. 6. ИК-спектры исходной (1) и термоактивированной в течение 6 ч при 500° С на воздухе (2) ШП

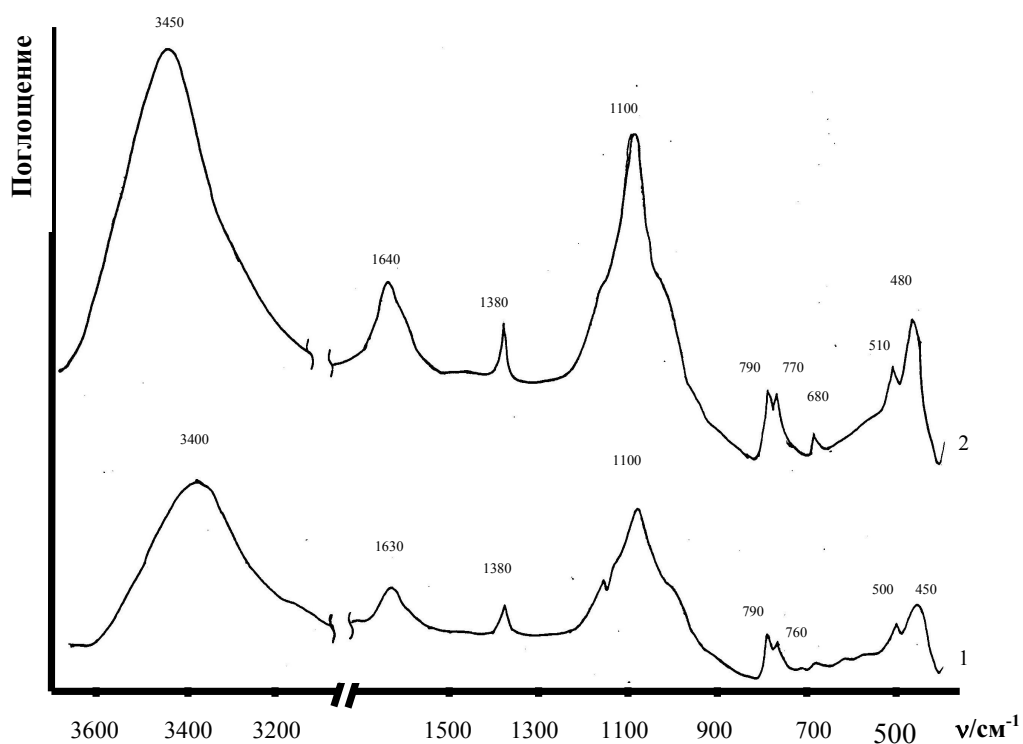


Рис. 7. ИК-спектры ШП после термовосстановительной активации в течение 6 ч (1) и термоактивации в течение 6 ч при 500° С в токе воздуха с последующим восстановлением водородом в течение 6 ч при 500° С (2)

На рис. 8 показано, как влияет способ термоактивации ШП на каталитическую активность, характеризуемую зависимостью конверсии СО от температуры. Кривая 1 указывает на низкую активность ШП после термовосстановительной активации (6 ч): конверсия СО при 400° С составляет около 20%. Термоокислительная активация в течение 3 или 6 ч позволяет достичь 100%-ной конверсии СО при температурах около 500 и 400° С соответственно. Термоокислительно-восстановительная активация еще больше повышает активность ШП (кривая 4): конверсия 100% достигается при 370-380° С.

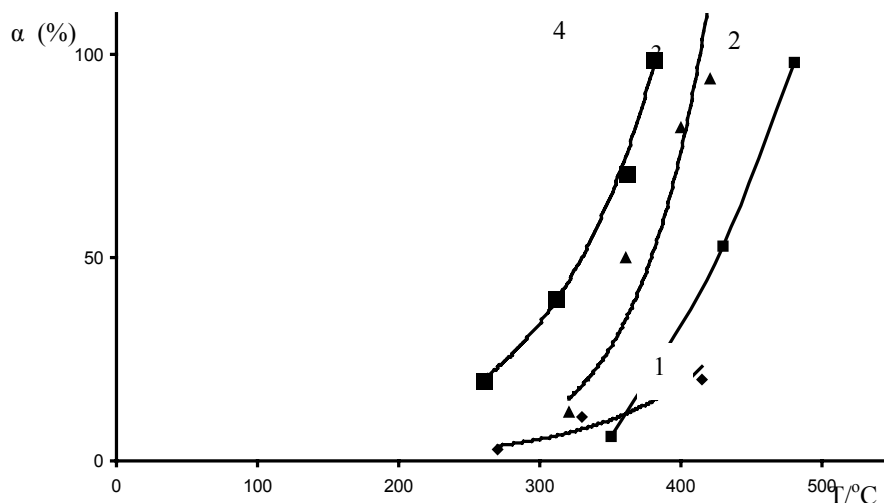


Рис.8. Температурная зависимость конверсии СО (α) для ШП, термоактивированной различными способами:

термовосстановительная активация в течение 6 ч (1); термоокислительная активация в течение 3 (2) и 6 ч (3); термоокислительно-восстановительная активация (4).

Рост каталитической активности в результате термоокислительной активации ШП можно объяснить увеличением доступности для реагентов активных центров – оксидов примесных переходных металлов. Это происходит вследствие удаления части экранирующего их углерода и диффузии ионов железа и других примесных ионов (в отношении железосодержащей минеральной фазы это подтверждено методами минералогического анализа и РВМТ) в приповерхностные слои зерен. Последующая термовосстановительная обработка может привести к дальнейшему повышению активности в результате частичного восстановления оксидных центров на поверхности породы, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Промышленный синтез стирола в основном осуществляется путем дегидрирования этилбензола при температурах 550-650° с использованием катализаторов на основе Fe₂O₃, содержащих карбонат калия, оксиды церия и молибдена, а в последних поколениях катализаторов также оксиды V, W, Li, Mg, Ca, Ti, Zr, Ni и Co.

Исходная ШП не обнаруживала заметной активности в реакции окислительного дегидрирования этилбензола в стирол, в то время как конверсия и селективности достигаемые на термоактивированной ШП при относительно низкой температуре (при 360° С, конверсия этилбензола составила около 50%, а селективность по стиrolу 80%) вполне сравнимы со средними показателями работы промышленных катализаторов (при 650° С, конверсия 50-60%, а селективность по стиrolу до 90%). Относительно низкие температуры окислительного дегидрирования стирола на ШП указывают на вероятную активность углеродной составляющей ШП в этой реакции.

Активными катализаторами окислительного дегидрирования, наряду с оксидами металлов и благородными эталлами (450-700° С), являются углеродсодержащие материалы, в частности оксид железа, нанесенный на активированный уголь, и сам активированный уголь [8]. Температура реакции на угле составляет всего 350-400° С. Полученные результаты показали, что в этой реакции оптимальная температура катализа (360° С) соответствует наблюдаемой на угле, что указывает на вероятную активность углеродной составляющей ШП.

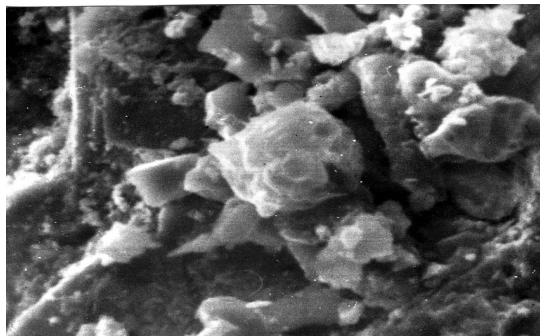
На примере изученных реакций показано, что активность в катализе могут проявлять как углеродная составляющая, так и примесные оксиды ШП. Формирование активной поверхности происходит при термоактивации ШП. Варьируя условия термоактивации, можно регулировать содержание углерода в породе, степень концентрирования углерода и оксидных примесей на поверхности, величину удельной поверхности, размер и структуру пор, что открывают перспективы управления свойствами каталитических систем на основе шунгитовой породы.

Учитывая, что современные промышленные катализаторы синтеза стирола и обезвреживания выхлопных газов многокомпонентны и сложны в изготовлении, а последние, кроме того, содержат в своем составе дорогие благородные металлы, можно сделать вывод о целесообразности развития исследований по разработке катализаторов для этих реакций с использованием природного материала – шунгитовой породы.

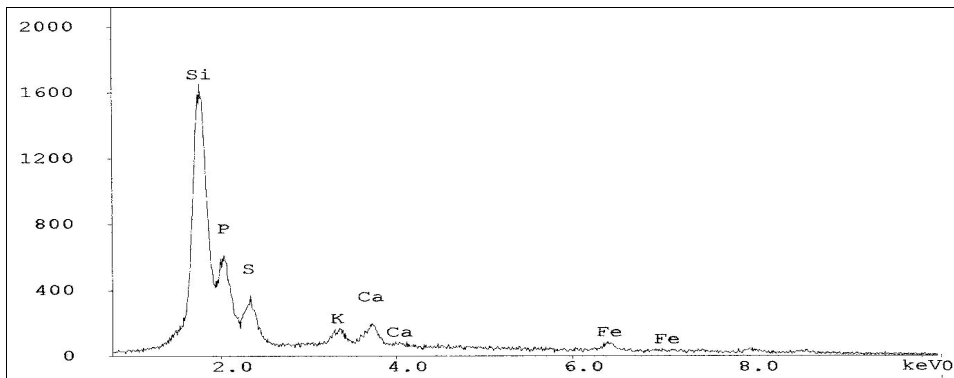
Важным моментом в использовании любого сорбционно-каталитического материала считается его регенерация. При использовании шунгитового сорбента в процессах очистки загрязненных грунтов от технологических проливов жидкостей, содержащих 1,1-диметилгидразин (НДМГ) последующую его регенерацию проводят отмывкой раствором фосфатного буфера. Поведение шунгитового сорбента после обработки его раствором НДМГ и последующей отмывки фосфатным буфером исследовалось методом электронной микроскопии. Основной задачей являлось определение взаимодействия соединений фосфора с главными породообразующими минералами ШП.

Установлено, что кварц-шунгитовая матрица весьма неоднородна по составу. На рентгеноспектральных спектрах отмечаются кремний, кальций, калий, алюминий, железо, сера, которые входят в состав породообразующих минералов. Содержание фосфора в матрице существенно шунгитового состава незначительно (менее 0,01%) и, по-видимому, связан он исключительно с шунгитом.

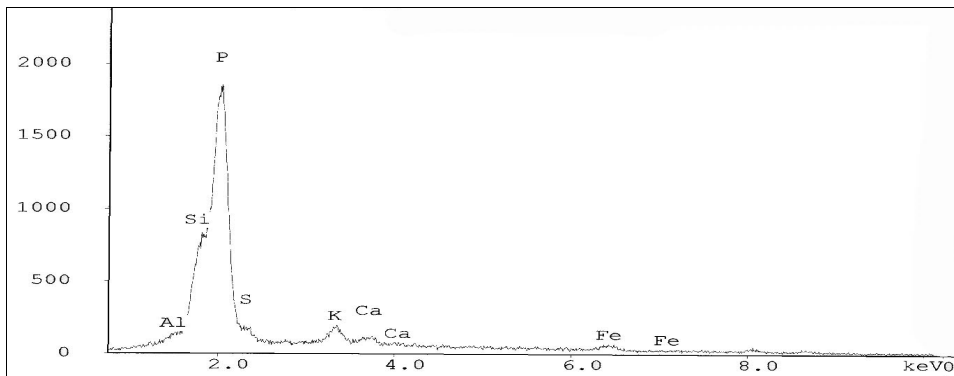
Относительно крупные кристаллы кварца размером 15-85 мкм имеют в основном идиоморфную (призматическую, таблитчатую) и панидиоморфную форму. Отдельные зерна характеризуются блочным микростроением (рис.9). Иногда отмечаются агрегаты кварца размером менее 5 мкм, состоящие из зерен размером менее 0,5 мкм. Рентгеноспектральным анализом установлено, что зерна кварца наряду с алюминием, который, видимо, изоморфно входит в его структуру, содержат фосфор (до 1%), а иногда и серу (рис.9).



а)



б)



в)

Рис.9. а) – кварц идиоморфного, панидиоморфного и блочного микростроения,увел. x3000;б, в) – рентгеноспектральные спектры, снятые с кварца.

Значительное количество фосфора в данном случае связано с использованием при обработке пробы фосфатного буфера. Отмечается различный характер распределения сорбированного вещества в кварце. В отдельных случаях наблюдается на поверхности зерен кварца пленка (с высоким содержанием фосфора), которая «дышит» под электронным пучком, о чем свидетельствует изменение со временем рисунка поверхности зерна. Иногда пленка, покрывающая зерна кварца, неоднородная. На спектре (рис.9) содержание фосфора настолько высоко в центре зерна кварца, что даже вуалирует количество пороодообразующего кремния.

Таким образом, при исследовании методом электронной микроскопии проб ШП загрязненной НДМГ и регенерированной фосфатным буфером, установлено отсутствие влияния реагента и загрязнителя на химический состав и структуру шунгитовой матрицы, зафиксирована способность кварцевой составляющей концентрировать фосфатный буфер. Регенерированная таким способом ШП может быть использована повторно для разложения НДМГ, а наличие адсорбированных фосфатов при смешении ШП с грунтом позволяет рассматривать ее как удобрение пролонгированного действия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия, 1984. – 124 с.
2. Дюккиев Е.Ф., Туполев А.Г. Шунгитовые породы Карелии. Карелия. Петрозаводск. 1981. – 182 с.
3. Луговская И.Г., Сладкова Г.А., Крылов И.О. и др. Активность горной породы – шунгита и нанесенных на шунгит оксидных катализаторов в реакции окисления СО // Журн. прикл. химии, 1999, Т.72. №11. – С.1518-1524.
4. Ануфриева С.И., Исаев В.И., Лосев Ю.Н. и др. Оценка возможности использования природного материала – шунгита для очистки нефтесодержащих стоков // Труды международного симпозиума. Петрозаводск, 2000. – С. 156-161.
5. Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Герцева Н.Д., Крылова А.В. Глубокая очистка водных растворов от фенола с использованием шунгитовой породы // Журн. прикл. химии, 2003, 76, – С.791-796.
6. Манышев Д.А., Попов О.В., Островская В.М. и др. Способ обезвреживания технологических проливов жидкостей, содержащих 1,1-диметилгидразин. 2005, №16. Патент RU 2253520.
7. Крылов И.О., Луговская И.Г., С.И.Ануфриева С.И., Крылова А.В. Влияние термической обработки на состав и физико-химические свойства шунгитового сорбента // Журн. прикл. химии. 2003. Т.76. – С.1273-1277.
8. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводов. Москва: Химия, 1980. – 239с.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Тяганова В.И., Заверткин А.С.

Институт геологии Карельского НЦ РАН

Поведение шунгитовых пород (ШП) в процессе нагрева при различных термических режимах определяется их термической стойкостью (ТС). Комплексное изучение ШП позволило обозначить основные направления их использования в электротермических процессах, в частности, при выплавке ферросилиция, силикомарганца, металлургического карбида кремния, в качестве карбюризатора при получении синтетического чугуна и др. [1]. Перспективным сырьем для производства ферросплавов являются ШП группы – III А (классификация Ю.К.Калинина) с содержанием углерода 30-33%, кремнезема 52-58%, плотности 2300-2400 кг/м³ [2]. Ограничивающим фактором использования в этих процессах ШП может стать их разрушение при нагреве, т.е. нетермостойкость, о чем свидетельствуют заводские испытания. При выплавке ферросилиция с применением в составе шихты добавки шунгитовой породы было отмечено увеличение содержания фр.1-10 мм при использовании исходного кускового материала 20-50 мм в результате его разрушения, что способствовало уплотнению шихты, снижению газопроницаемости и, в конечном счете, к увеличению расхода электроэнергии, снижению производительности печи и удорожанию процесса получения готовой продукции [3]. Ранее в лабораторных условиях были предприняты попытки оценки термостойкости ШП, основанные на визуальном наблюдении. Были исследованы миграционные шунгиты месторождений Шуньга, Максого, Нигозеро, Чеболакша, а также большое количество образцов ШП других проявлений [4].

В настоящей работе в качестве примера приведены результаты изучения ТС проб ШП различных месторождений отличающихся, как по составу минеральной основы, так и по содержанию углерода (табл.1). Термическая стойкость определялась на кусковом материале. Средний размер образцов составлял 50х30х20 мм. Образцы с воздуха вносились в печь с определенной температурой. Время обработки – 30 мин. Образцы считались ТС, если в результате нагрева не разрушались. Одновременно с определением ТС определялась декрепитационная активность этих пород на декрепитографе Д-1 с автоматической записью в интервале 20 – 800⁰ С. Декрепитационный метод дает информацию о термическом разрушении породы в широком интервале температур [5].