

ИОНООБМЕННЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАРЕЛЬСКИХ ШУНГИТОВ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ВОДОЙ

Г. А. Скоробогатов^а, Г. Н. Гончаров^б, Ю. А. Ашмарова^а

^а Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия
e-mail: skorgera@mail.ru

^б Санкт-Петербургский государственный университет, Геологический факультет,
Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 190034 Россия
e-mail: ggontcharov@mail.ru

Поступило в редакцию 22 февраля 2012 г.

Экспериментально определена кинетика выщелачивания карельских шунгитов (1-го, 2-го и 3-го типов) дистиллированной водой. Исследована кинетика адсорбционно-каталитического удаления фенола из водных растворов, контактирующих с мелкодисперсным шунгитом в атмосфере кислорода, либо в инертной атмосфере (аргона).

Ключевые слова: карельские шунгиты, электронная микроскопия, выщелачивание водой, каталитическое окисление.

Шунгиты – специфические углеродсодержащие породы [1], в которых углеродная составляющая тесно связана с алюмосиликатами и другими минералами. Шунгит отличается от графита отсутствием кристаллической решетки, от углей и битумов – двумерной структурой и малым содержанием летучих компонентов. Шунгитовые породы подразделяют на разновидности в зависимости от содержания в них углерода: $\geq 98\%$ и 35–75% – высокоуглеродистые породы, или собственно шунгитовые (тип I и II соответственно); 20–35% – среднеуглеродистые, или шунгитистые (тип III); 10–20% и менее 10% – малоуглеродистые, или шунгитосодержащие (тип IV и V).

При доступе атмосферного кислорода и достаточном времени контакта (часы) с водой, содержащей органические загрязнители (пропанол, бутанол, толуол, бензол, хлороформ, хлорфенолы и др.), шунгит катализирует окисление последних до диоксида углерода [1, 2]. На этой основе за последние 20 лет были предложены устройства и конструкции для химической очистки сточных вод и доочистки или кондиционирования водопро-

водной воды [1, 3, 4]. Ионообменные, адсорбционные и каталитические свойства различных типов шунгитов при их контакте с водными системами более глубоко изучены в работах [5–8].

Тем не менее, остаются невыясненными многие особенности поведения шунгитов, контактирующих с водными системами. Так, водные растворы органических микропримесей после обработки шунгитом приобретают кислую реакцию (см. [2] и рис. 71 в [1]). Такой эффект почти очевиден, поскольку углерод после окисления превращается в карбонат-анион, а хлор из хлорорганического соединения – в соляную кислоту. Но как ведет себя чистая вода, контактирующая с шунгитом? Далее, кинетика элюирования из шунгита-III различных элементов была количественно определена в [5] масс-спектрометрическим методом, однако конкретная химическая форма и валентные состояния каждого элемента, оказавшегося в водной фазе, остаются предметом догадок и предположений. Наконец, не выяснен принципиальный вопрос о механизме воздействия шунгитов на водные растворы органических веществ, ибо не ясно, то ли шунгит катализирует их окисление до карбонат-

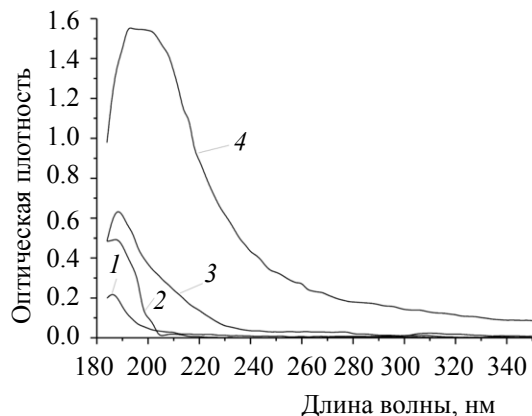


Рис. 1. Спектры поглощения воды до (1) и после растирания с шунгитами: I (2), II (3) и III (4) типов.

аниона, как утверждается в [2], то ли происходит физическая адсорбция органических молекул на развитой поверхности шунгита [9, 10].

Взаимодействие шунгитов с водой

Были исследованы шунгиты трех разновидностей:

I – содержание углерода равно 95–98 масс. % (месторождение Шуньга),

II – содержание углерода равно 70 масс. % (месторождение Шуньга),

III – содержание углерода равно 30–35 масс. % (месторождение Жагоино).

Для определения pH образцов воды использовали портативный микропроцессорный pH/mV/C-метр (HI-8314) фирмы “HANNA”, позволяющий производить измерение в течение 1 мин с погрешностью ± 0.03 . Калибровку pH-метра выполнили на фиксанах с pH 1.68 (калия тетраоксалат), pH 4.01 (калий фталевокислый), pH 6.86 (калий фосфорнокислый однозамещенный).

Для исключения попадания в воду посторонних примесей, имеющих в обычной фильтровальной бумаге, перед снятием спектров поглощения воды, контактировавшей с шунгитами, воду отфильтровывали через трековую мембрану, приготовленную на ускорителе тяжелых ионов в ОИЯИ в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова (Дубна). Размер пор 0.4 мкм при толщине мембраны 20 мкм. Спектры снимали на приборе СФ-46 в области длин волн 184–350 нм. С помощью литературных данных [11] обнаружен-

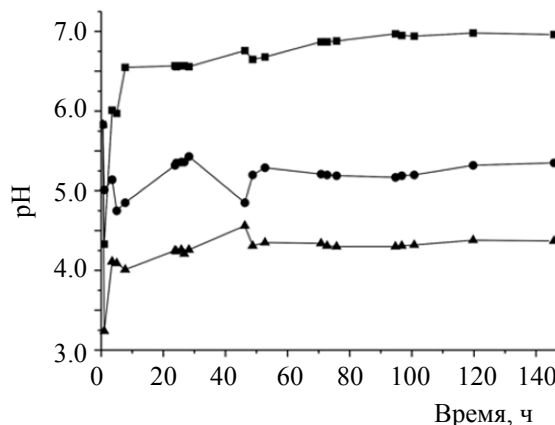


Рис. 2. Изменение pH воды, контактирующей с зернистыми шунгитами: I (квадраты), II (треугольники) и III (кружки) типов в статических условиях.

ные пики поглощения в области 190–195 нм, 200–210, 240 и 260–290 нм были приписаны, соответственно, комплексу $[\text{SO}_4]^{2-}$, аниону Cl^- и продуктам гидролиза Fe(III). В экспериментах использовали бидистиллированную воду, имевшую величину pH равную 5.83.

В 10 мл дистиллированной воды в течение 10 мин растирали 1 г шунгита, после чего воду отделяли на трековой мембране и измеряли ее спектр поглощения. Результаты измерений представлены на рис. 1, из которого видно, что наибольшее количество сульфат аниона (полоса 190–195 нм) переходило в воду из шунгита-III, что согласуется с данными, полученными масс-спектрометрически [5]. Из шунгита-III в воду переходят также в значительных количествах анион Cl^- (полоса 200–210 нм) и продукты гидролиза Fe(III) (полоса 215–220 нм), что также хорошо согласуется с данными масс-спектрометрии [5]. В спектре поглощения дистиллированной воды имеется полоса поглощения малой интенсивности 188–190 нм, принадлежащая OH^- -аниону.

В две порции по 10 мл дистиллированной воды помещали по 1 г зернистого шунгита-I, еще в две порции помещали шунгит-II, и еще в две порции – шунгит-III. Затем половину проб держали в статическом режиме, а другую половину – в динамическом режиме, в котором шунгитовую крошку (размер зерен 0.5–2.0 мм) с водой перемешивали электромеханической мешалкой. Через определенные промежутки времени во всех

шести пробах измеряли рН водной фазы на границе с шунгитовым осадком (в динамических экспериментах перед измерениями перемешивание прекращали на время измерения). Результаты измерений представлены на рис. 2 и 3.

Из рис. 2 и 3 видно, что в первые минуты и часы вода, контактирующая с шунгитами, сильно подкисляется, что объяснимо, ибо шунгиты являются твердыми кислотами [12]. Однако, спустя несколько часов и десятков часов, кислотность воды уменьшается, что обусловлено постепенным выходом в раствор щелочных ионов K^+ и Na^+ [5]. При наличии в воде микропримесей органических и, особенно, хлорорганических соединений наблюдается заметно более сильное (примерно на единицу) понижение рН воды, контактирующей с шунгитом [2]. Статические эксперименты были повторены с шунгитами (по 1 г), растертыми также в 10 мл воды. Результаты измерений рН практически не отличались от результатов, представленных на рис. 2 для зернистых фракций шунгитов.

В динамических экспериментах (рис. 3) рН воды над шунгитами II и III в течение десятков часов держится на уровне ≤ 4.5 , поскольку эти шунгиты, в отличие от шунгита I, имеют слоистую текстуру. Это приводит к тому, что у них постоянно раскрываются новые плоскости, позволяющие поддерживать низкий уровень рН, несмотря на выход щелочных катионов в раствор. Во всех случаях самый низкий водородный показатель зарегистрирован в воде, контактирующей с шунгитом-II, что связано с наибольшим содержанием в нем ионов $[SO_4]^{2-}$ [1].

Определение содержания ионов $[SO_4]^{2-}$ и Cl^- в воде, контактировавшей с шунгитами, выполняли методами аналитической химии [13]. Для определения ионов Cl^- к 0.5 мл HNO_3 (1.4 н.) добавляли 10 мл воды, контактировавшей с шунгитом, после чего проводили титрование

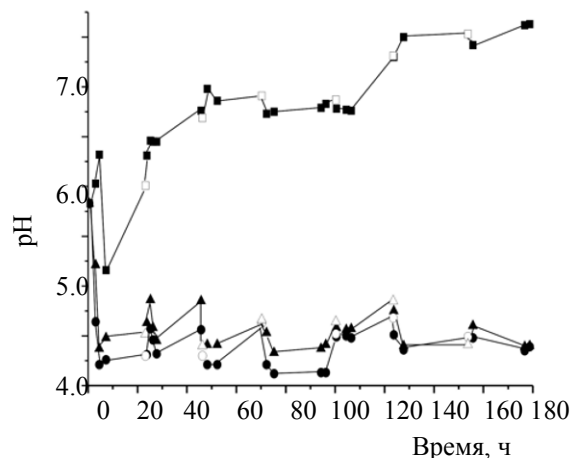


Рис. 3. Изменение рН воды, контактирующей с шунгитами: I (квадраты), II (треугольники) и III (кружки) типов в динамических условиях. Светлые значки отвечают завершающим моментам временных отрезков статического режима.

2%-ным раствором $AgNO_3$. По выпавшему осадку $AgCl$ вычисляли содержание ионов Cl^- . Для определения содержания ионов $[SO_4]^{2-}$ к 0.5 мл HCl (1.2 н.) добавляли 10 мл воды, контактировавшей с шунгитом, после чего титровали 5%-ным раствором $BaCl_2$. По выпавшему осадку $BaSO_4$ вычисляли содержание ионов $[SO_4]^{2-}$. Полученные результаты приведены в таблице.

Учитывая то, что шунгит-IIIА, использованный в [5], заметно отличался от наших образцов шунгита-III, совпадение данных настоящей работы с данными [5] по вымыванию сульфат-аниона можно считать очень хорошим. Данные же для вымывания хлор-аниона явно расходятся, причем предпочтение следует отдать настоящей работе, поскольку при масс-спектрометрическом анализе [5] на стадии пробоподготовки мы вполне могли потерять большую часть хлора.

Содержание (мг/л) ионов в воде, контактировавшей с шунгитом

Ион	Шунгит-I	Шунгит-II	Шунгит-III	
			настоящая работа	данные [5] ^a
$[SO_4]^{2-}$	23.0	130	52.5	150±50
Cl^-	39.3	38.4	90.8	1±0.5

^a В работе [5] использован шунгит III-A, содержащий (27±7)% углерода.

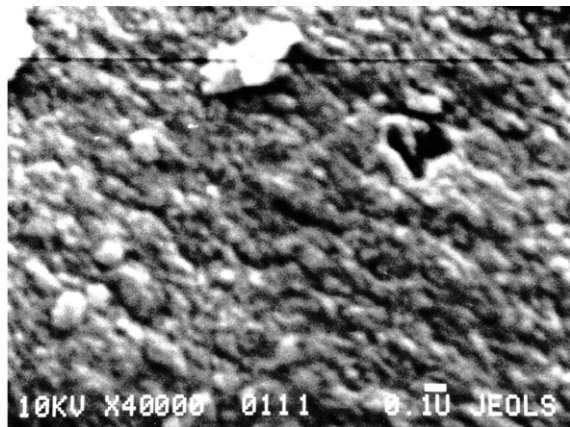


Рис. 4. Микрофотография поверхности исходного шунгита-I (увеличение 40000).

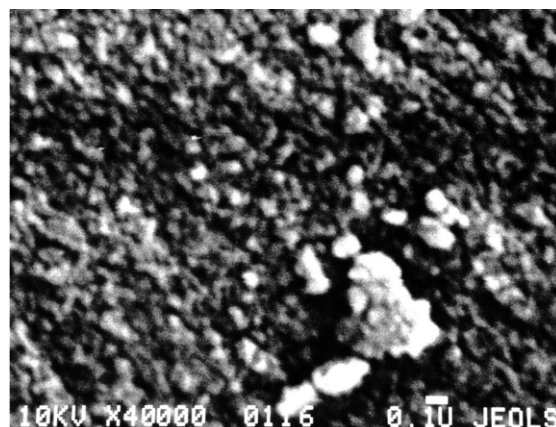


Рис. 5. Микрофотография поверхности шунгита-I после обработки его дистиллированной водой (увеличение 40000).



Рис. 6. Микрофотография поверхности исходного шунгита-III (увеличение 6000).

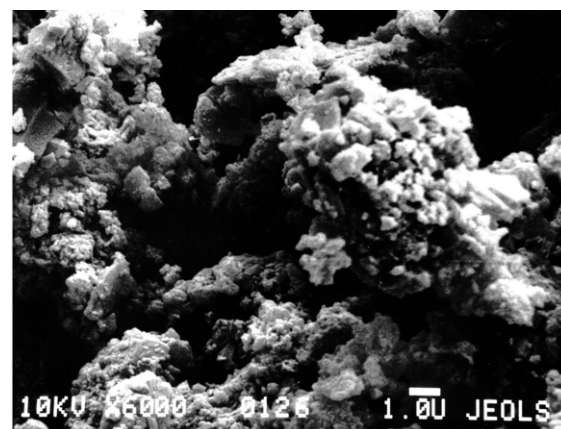


Рис. 7. Микрофотография поверхности шунгита-III после обработки его дистиллированной водой (увеличение 6000).

Электронная микроскопия шунгитов, обработанных водой

Образцы шунгитов до и после обработки водой были исследованы с помощью электронного сканирующего микроскопа GSM-35C (Japan-Jeols) при напряжении 10 кВ. При очень сильном увеличении (от 6000 до 40000 раз) были выявлены локальные изменения на поверхности образцов (рис. 4–7).

У шунгита-I после обработки водой рельеф поверхности становится более пористым и более изломанным (см. рис. 4 и 5). На обоих рисунках просматривается глобулярное строение шунгита-I. Что касается шунгита-III (рис. 6 и 7), то его поверхность после обработки водой изменяется катастрофически: размеры пор увеличиваются

десятикратно, углеродная составляющая рассеивается, поверхность становится более рельефной с заметным выделением силикатной составляющей (белый цвет на рис. 7). Там, куда проникла вода и идет депротонирование, уменьшается сила сцепления между частицами, вследствие чего они рассеиваются, измельчаются (<0.4 мкм) и могут просачиваться через трековый фильтр, что приводит к уменьшению доли углеродного вещества.

Адсорбционно-каталитические свойства шунгитов, контактирующих с водой

Ранее была показана высокая эффективность мелкодисперсного шунгита-III в окислении органических примесей в жидкой воде [2, 6]. Измельченный за 24 ч до начала эксперимента шунгит за 8 ч контакта понижает концентрацию

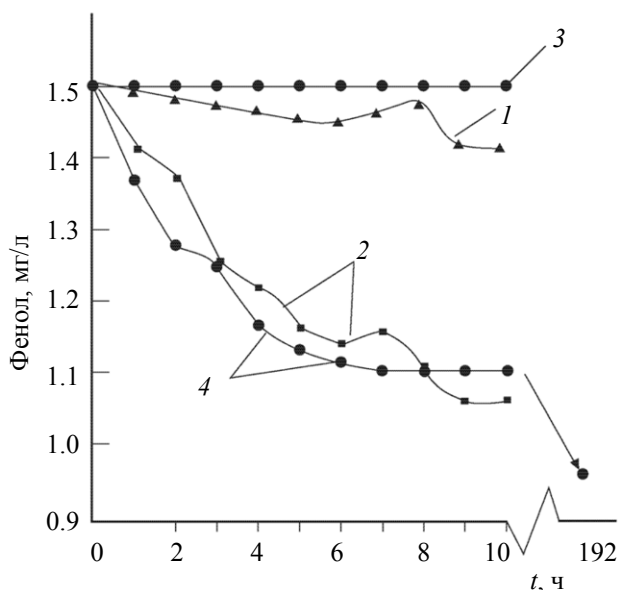


Рис. 8. Изменение во времени кажущейся концентрации фенола в воде над мелкодисперсным шунгитом в статическом эксперименте. (1) концентрация фенола в чистой воде, продуваемой кислородом; (2) кажущаяся концентрация фенола в водной суспензии шунгита, взмучиваемого барботированием кислорода; (3) концентрация фенола в чистой воде, продуваемой аргоном; (4) кажущаяся концентрация фенола в водной суспензии шунгита, взмучиваемого барботированием аргона.

фенола с 30 до 6 мг/л [6]. Активированный перекисью водорода шунгит за 7 часов контакта снижает содержание *n*-хлорфенола с 1.5 до 0.15 мг/л [6]. Согласно же данным [2], после 7-часового контакта шунгита с водой, содержащей 25 мг/л бензола или толуола, в воде остается не более 3% первоначальной концентрации органической примеси, которая на 90% окисляется до аниона CO_3^{2-} . В перечисленных работах, однако, нет доказательств того, что органические микропримеси воды под действием шунгита именно окисляются до более простых веществ (вплоть до CO_3^{2-}), а не удаляются из воды по чисто-адсорбционному механизму. Поэтому в настоящей работе эксперименты [2, 6] были воспроизведены, но с тем отличием, что половина опытов была проведена в атмосфере кислорода, а другая половина — в атмосфере чистого аргона.

В качестве шунгитового сорбента-катализатора (ШСК) использовали шунгит типа III, измельченный до зерен размером 0.5–2.5 мм и

освобожденный от более мелких фракций методом взмучивания-декантации. За 24 часа до эксперимента порошок ШСК промыли крепкой соляной кислотой, затем отмыли дистиллированной водой до pH 5. Концентрацию фенола и продуктов его трансформации, не потерявших фенольных свойств, определяли спектрофотометрически на длине волны 500 нм по окрашиванию с 4-ААП [13]. Для того чтобы не исказить кинетическую кривую, используемый для анализа раствор отбирали каждый раз в количестве не более 2% от общего объема. Чтобы исключить адсорбцию фенола и продуктов его окисления на фильтровальной бумаге, частицы ШСК удаляли из взятой пробы центрифугированием.

Результаты экспериментов представлены на рис. 8. Из кинетических кривых видно, что процесс удаления фенолов из воды в присутствии кислорода протекает быстрее и глубже, чем в атмосфере Ar. Следовательно, ШСК обладает окислительно-каталитической активностью по отношению к органическим веществам, растворенным в воде. Под действием ШСК фенолы исчезают из воды и в атмосфере аргона. Но использованный ШСК дробили, хранили и промывали соляной кислотой в атмосфере воздуха, а потому он, несомненно, содержал на поверхности зерен активный кислород.

Кривые 2 и 4 на рис. 8 имеют немонотонный ход, что наблюдалось и ранее [6]. Это не следствие погрешностей измерения, а объективный факт, поскольку при окислении фенола получается гидрохинон и прочие ди- и три-гидроксibenзолы, которые также дают окрашивание с 4-ААП, причем с коэффициентом экстинкции более высоким, чем у фенола. При этом продукты окисления фенола частично десорбируются с поверхности шунгита и поступают в водную фазу в соответствии со своей изотермой адсорбции. В результате, кривые 2 и 4 на рис. 8 дают временной ход суммы экстинкций всех гидроксibenзолов, способных давать окрашивание с 4-ААП, и находящихся в водной фазе. Окрашивание с 4-ААП прекращается лишь после раскрытия бензольного кольца, когда образуется последовательность неароматических окси- и гидроксикислот, последней из которых является щавелевая кислота.

Итак, основным механизмом удаления органических примесей в воде при контакте с

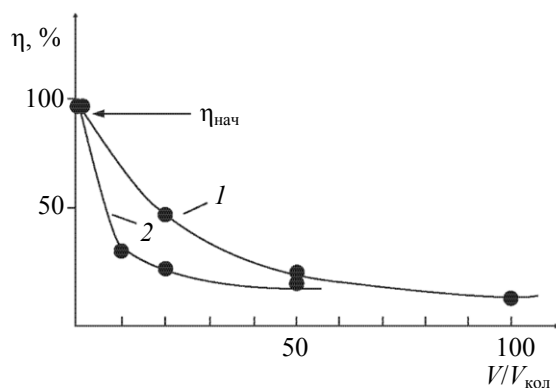


Рис. 9. Эффективность сорбции (η , %) фенола (1) и хлороформа (2) из водного раствора, пропускаемого через колонку (объемом $V_{\text{кол}}$) с крошкой шунгита-III, в зависимости от объема (V) пропущенного раствора. Размер частиц шунгита от 0.12 до 0.25 мм; высота набивки 10 см; линейная скорость потока 1 мм/мин.

порошком ШСК является окисление органических молекул под каталитическим действием ШСК. С другой стороны, в работах [9, 10] убедительно показано, что шунгитовая крошка, помещенная в водный раствор фенола, удаляет последний по механизму физической адсорбции. Но противоречия с нашими данными нет, ибо в работах [9, 10] была использована очень высокая концентрация фенола (1 г/л). При столь высокой концентрации фенола активные центры шунгита блокируются или просто не успевают конкурировать по скорости с физической адсорбцией.

Для проверки этого предположения были выполнены эксперименты с промежуточными значениями начальной концентрации фенола (100 мг/л) и хлороформа (100 мг/л). Концентрацию фенола до и после прохождения через шунгитовую колонку измеряли на ионном хроматографе. Концентрацию хлороформа в аналогичном модельном растворе (100 мг/л) до и после прохождения через шунгитовую колонку измеряли путем высаливания сульфатом натрия, экстракцией диэтиловым эфиром и последующим определением на газовом хроматографе. Результаты экспериментов представлены на рис. 9 и 10.

Адсорбционную способность шунгитовой набивки по отношению к компоненту X можно характеризовать либо эффективностью сорбции (1):

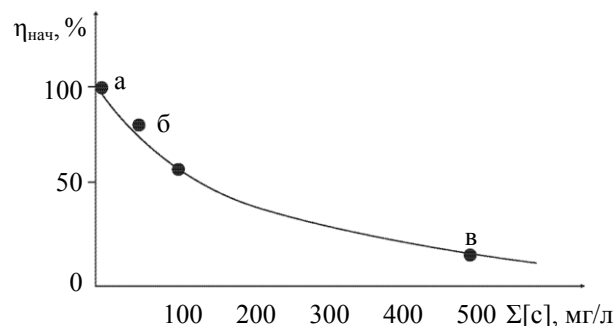


Рис. 10. Начальная эффективность сорбции ($\eta_{\text{нач}}$) фенола из водного раствора, пропускаемого через колонку с крошкой шунгита-III, в зависимости от суммарной концентрации катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (1:1). Размер частиц шунгита от 0.12 до 0.25 мм; высота набивки 10 см; линейная скорость потока 1 мм/мин. Точка “а” – соответствует дистиллированной воде; точка “б” – соответствует воде реки Невы; точка “в” соответствует воде реки Москва.

$$\eta = \frac{[X]_{\text{нач}} - [X]_{\text{кон}}}{[X]_{\text{нач}}} \quad (1)$$

либо коэффициентом очистки (2):

$$K_{\text{оч}} = \frac{[X]_{\text{нач}}}{[X]_{\text{кон}}} \quad (2)$$

Здесь $[X]_{\text{нач}}$ – начальная концентрация компонента до очистки; $[X]_{\text{кон}}$ – концентрация компонента после очистки. Из формул (1) и (2) следует зависимость

$$K_{\text{оч}} = \frac{1}{1 - \eta} \quad (3)$$

так что, если растет η , то растет и $K_{\text{оч}}$. Величина η меняется в пределах от 0 до 1; при этом величина $K_{\text{оч}}$ варьирует от 1 до ∞ .

Из рис. 9 видно, что после пропускания через колонку объема раствора (V), равного 100 объемам колонки, и эффективность адсорбции (η), и коэффициент очистки ($K_{\text{оч}}$) падает на порядок. Это характерно для механизма физической адсорбции. Однако затем вплоть до значений $V = 1000 \times V_{\text{кол}}$ очистительная способность шунгита остается заметной, поскольку включается более медленный процесс каталитического окисления адсорбированного органического соединения. Но это становится заметным лишь при концентрациях органических веществ не выше 100 мг/л. При еще более низких

концентрация (ниже 10 мг/л) каталитический механизм окисления становится превалирующим.

Из рис. 10 видно, что при наличии в очищаемой воде неорганических солей в концентрации выше 200–300 мг/л шунгит теряет способность очищать воду от органических примесей (по крайней мере, исследованных – фенола и хлороформа).

Авторы выражают свою признательность Е.Ю. Батраковой за участие в проведении ряда измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин, Ю.К., Калинин, А.И., Скоробогатов, Г.А., *Шунгиты Карелии – для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине*, СПб.: УНЦХ СПбГУ, ВВМ, 2008.
2. Скоробогатов, Г.А., Калинин, А.И., Калинин, Ю.К., *Журн. органич. хим.*, 1995, Т. 31, С. 947.
3. Скоробогатов, Г.А., Калинин, А.И., *Осторожно! Водопроводная вода*, СПб.: Изд. СПбГУ, 2003.
4. Калинин, А.И., Семкович, М.Я., Пат. РФ 2027828, МКИ 6 E 03 B 11/02.
5. Гончаров, Г.Н., Калинин, А.И., Скоробогатов, Г.А., *Журн. общ. хим.*, 1994, Т. 64, С. 203.
6. Мейлахс, А.Г., Скоробогатов, Г.А., Новикайте, Н.В. *Экологическая химия*, 2001, Т. 10, С. 198.
7. Скоробогатов, Г.А., Бахтиаров, А.В., Калинин, А.И., Савилова, Л.М., *Экологическая химия*, 2007, Т. 16, С. 182.
8. Скоробогатов, Г.А., Калинин, А.И., *Экологическая химия*, 2010, Т. 19, С. 109.
9. Горштейн, А.Е., Барон, Н.Ю., *Журн. прикл. хим.*, 1979, Т. 52, С. 1279.
10. Горштейн, А.Е., Барон, Н.Ю., Сыркина, М.Л., *Изв. вузов. Хим. и хим. технол.*, 1979, Т. 22, С. 711.
11. Томилова, Н.С., Гончаров, Г.Н., Сахаров, А.Н., *Тезисы докл. IV Междунар. конф. "Новые идеи в науках о земле,"* 2002, Т. 4, S–XXIX, С. 140.
12. Танабе, К., *Твердые кислоты и основания*, Москва: Мир, 1973.
13. Лурье, Ю.Ю., *Аналитическая химия промышленных сточных вод*, Москва: Химия, 1984.

Ionic Exchange and Adsorption Properties of Karelian Shoongites Contacting to Water

G. A. Skorobogatov^a, G. N. Goncharov^b, and Yu. A. Ashmarova^a

^a St. Petersburg State University, Chemical Faculty,
Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia
e-mail: skorgera@mail.ru

^b St. Petersburg State University, Geological Faculty,
Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg, 190034 Russia
e-mail: ggontcharov@mail.ru

Abstract—The kinetics of leaching of Karelian shoongites (1st, 2nd and 3rd types) by the distilled water was experimentally defined. Kinetics adsorption-catalytic removal of phenol from the water solutions contacting with the fine-dispersion shoongite in atmosphere of oxygen, or in inert atmosphere (argon) was investigated.

Key words: Karelian shoongites, electron microscopy, solid-water extraction, catalytic oxidation.