

STRUCTURAL AND REACTIVITY CHANGES OF SHUNGITE CARBONS IN HYDROGEN AND OXYGEN ATMOSPHERE

Grigorieva E.N.*, **Jasienko-Halat M.**⁽¹⁾, **Kaczmarczyk J.**⁽¹⁾, **Jankowska A.**⁽¹⁾

Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences

Izhorskaya St., 13/19, Moscow 127412, Russia

⁽¹⁾Wroclaw University of Technology, Institute of Chemistry and Technology of Petroleum and Coal, Laboratory for Lignite and Carbon Adsorbents, Gdanska st., 7/9, 50-344 Wroclaw, Poland

Introduction

Natural shungites were had been formed under tectonic activity and shift deformations with periodic magma influence under water in reducing medium [1]. It is known well that such conditions especially made for fullerene and nanotube synthesis.

Some quantities of fullerenes and carbon particles of nano-range were founded in shungites.

The main structural unit of shungite carbon is empty multi-layer globular which size may be 6-10 nm [2] or even greater [3]. Water and gases are inside it. One-type orientated particles give the association provided the anisotropy of shungite carbon properties.

Shungites as complex natural objects were subdivided conditionally into five types according their carbon concentration. The best shungites of I-III type contain C > 20%. They form independent geological bodies.

Carbons of all types described are amorphous non-gratified to 2200 – 2800°C objects [3].

Shungite carbon composition calculated according data [3] may be represented as C₆₉₀₋₂₃₀₀H₁₀₀ N₅₋₁₄O₅₋₁₆S₁₋₁₂.

Experimental and discussion

It was chosen 2 samples of shungite carbon with different properties from deposits Shun'ga (N1) and Maksovo (N2), Table 1 [3]. Particle size was about 0.05 mm. Sample N3 was the same for N2, but the particle size was below 0.5-1.0 mm.

Adsorption measurements were performed by static technique, in a vacuum gravimetric apparatus using quartz springs (McBain balances). Amounts adsorbed at corresponding pressures of the adsorptive were taken after the adsorption equilibrium was attained. Calculations were made according methods for crystalline and amorphous carbon materials [4].

Shungite carbon reactivity was tested in reaction of benzyl phenyl ether destruction. Experiments of benzyl phenyl ether destruction in hydrogen medium in tetralin excess were carried out according [5] in kinetic regime.

Data of oxygen action upon shungite carbon were taken from [6].

Table 1 [3]

Physical chemical properties of shungite carbon N1 and N2

Parameter	Maksovo	Shun'ga
Density, g·cm ⁻³	1.97	1.92
Surface area, BET, m ² ·g ⁻¹	180-240	2-5
Pores size, nm	3	4-6
Electrical chemical capacity, m ² ·g ⁻¹	200-500	10-50
Burning temperature, Maximal, °C	550	620
Interval, °C:	420-620	480-650
H/C, at.	0.102-0.110	0.034-0.062

It was shown (Fig. 1, 2) that shungite carbons had different type adsorption isotherms and quantitative characteristics for benzene and carbon dioxide sorption.

Characteristics of porous surface for samples investigated are represented in Table 2 and 3.

The main part of all sample surfaces was formed by micropores of 0.4-2 nm. Mesopores formed 50% of non-porous carbon surface, and only 10% of high-porous shungite carbon.

Mechanic chemical treatment changed porous structure of shungite carbon especially little pores decreasing their quantity (Table 4).

The low-angle diffusion method confirmed data received and shown changes of the value of inter-plane size after treatment.

It was shown that all shungite carbon additives had the same action in the test reaction imitating initial stages of coal liquefaction. They increased a conversion and decreased activation energy. Radical reaction mechanism was the same for all shungite carbons and without them.

The surface area had the main role in shungite carbon oxidation.

Shungite carbons after partial oxidation had the best characteristics as additives in liquefaction.

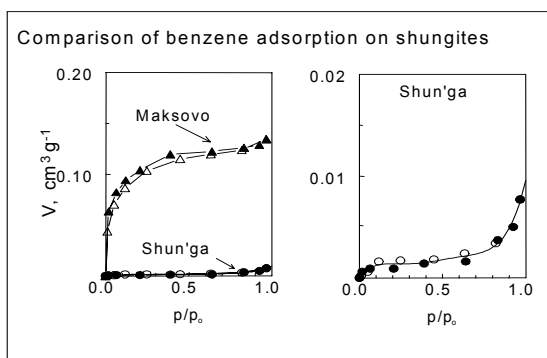


Fig 1. Adsorption isotherms of benzene at 25°C, on shungite carbons, Maksovo and Shun'ga deposits (adsorption - empty points, desorption - full points)

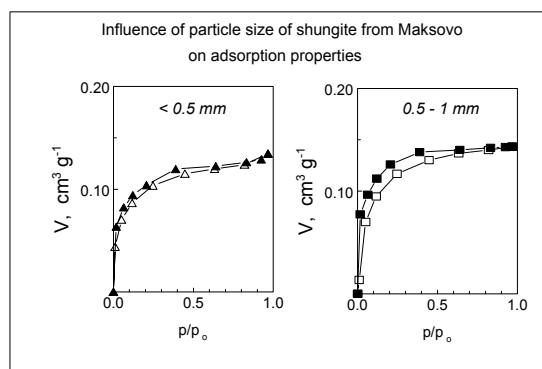


Fig 2. Adsorption isotherms of benzene at 25°C, on shungite carbon, Maksovo, different grain size (adsorption - empty points, desorption - full points)

Table 2
Parameters of the porous structure, V , (cm^3/g)

№№	$V_{\text{micro}}, <2 \text{ nm}$	$V_{\text{meso}}, 2-50 \text{ nm}$	Gurvitch volume	$V_{\text{m, BET}}$
№1	0.001	0.005	0.006	0.002
№2	0.090	0.044	0.134	0.083
№3	0.110	0.033	0.143	0.107

Table 3
Surface area for groups of different porosity, S , (m^2/g)

№№	$S_{\text{micro}}, <2 \text{ nm}$	$S_{\text{meso}}, 2-50 \text{ nm}$	Sum	S_{BET}
№1	2	1.1	3	6
№2	249	25.4	274	229
№3	303	24.3	327	296

Table 4
Parameters of the porous structure for particles of different size

№№	V , (cm^3/g), for pores of size, nm			
	2-3	3-5	5-10	10-50
№2	0.023	0.008	0.004	0.009
№3	0.024	0.006	0.002	0.001
№№	S , m^2/g , for pores of size, nm			
	2-3	3-5	5-10	10-50
№2	249	23.5	1.1	0.8
№3	303	23.7	0.5	0.1

Conclusions

Mechanic chemical treatment and oxidation modify shungite carbon structure.

Shungite carbons and shungite carbons modified may be used as effective additives in coal liquefaction.

Acknowledgment

Authors are grateful to Karelian Research Center RAN for samples of shungites given.

This work was made according Polish-Russian Cooperation Program.

References

- Galdobina L.P., Kovalevskii V.V., Rozhkova N.N. Shun'ga deposit: geology, geochemistry, mineralogy. In: Carbonaceous formations in geological history. Petrozavodsk: Karelian Research Centre, 2000. p. 66-72.
- Kovalevskii V.V. Shungite carbon structural state. J. Inorganic Chemistry. 1994; 39 (1): 31-34.
- Sokolov, V.A., Kalinin, Yu.K., Dukkiyev, E.F.: Shungites - New Carbonaceous Materials. Petrozavodsk, Karelian Research Centre, 1984. 184 p.
- Jankowska A., Siemieniowska T., Tomkow K., et al. The pore structure of activated chars of brown humic acids obtained in increased rate of carbonization. Carbon, 1993; 31 (6): 871 - 880.
- Grigorieva E.N., Panchenko S.S., Fedorova T.L. et al. Tetralin pyrolysis under H_2 pressure, between 350 and 510°C. Fuel Process. Tech., 1994; 38: 85-97.
- Gorlenko L.E., Emel'anova G.I., Lunin V.V. et al. Catalytic activity of shungites for green-house effect. Proceedings, Int. Conf. Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection, Kudowa, Poland, 2002. p. 277-284.

СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ШУНГИТОВЫХ УГЛЕРОДОВ В СРЕДЕ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

Григорьева Е.Н., Ясенко-Галат М. ⁽¹⁾, Качмарчик Я. ⁽¹⁾, Янковска А. ⁽¹⁾

Институт высоких температур РАН,
Ижорская ул., 13/19, Москва 127412, Россия ⁽¹⁾Вроцлавский технологический университет,
Институт химии и технологии нефти и угля,
Лаборатория лигнинов и углеродных адсорбентов, Гданьска ул., 7/9, 50-344 Вроцлав,
Польша

Введение

Природные шунгиты образовались в восстановительной среде под действием периодических подводных влияний магмы [1] в условиях сдвиговых деформаций. Как известно, близкие к данным условия создаются искусственно для синтеза углеродных нанотрубок и фуллеренов.

Действительно, в шунгитах были найдены небольшие примеси фуллеренов и углеродные образования нанодиапазона.

Основной структурной единицей углерода шунгитов является пустотелая многослойная глобула размером 6 – 10 нм [2] и более [3], внутри нее содержатся вода и газы. Однотипно ориентированные скопления частиц упорядочены настолько, что проявляется анизотропия свойств углерода.

Сложные природные объекты, шунгиты условно разделены на 5 разновидностей по содержанию углерода (наиболее ценные, С > 20 %, слагают самостоятельные геологические тела).

Углероды всех разновидностей аморфны и стойки к графитизации: процесс заканчивается лишь при 2200 – 2800^oС [3].

Состав углеродной части шунгитов, вычисленный по сводкам [3], можно описать формулой C₆₉₀₋₂₃₀₀H₁₀₀ N₅₋₁₄O₅₋₁₆S₁₋₁₂.

Шунгитовый углерод интересен как потенциальный катализатор, адсорбент и природный наноматериал.

Эксперимент и его обсуждение

Для исследования были выбраны наиболее отличающиеся по свойствам (Табл. 1) [3] представительные образцы углеродов размером <0.05 мм месторождений Шуньга (№1) и Максово (№2). Образец Максово №3 отличался степенью дисперсности: 0.5-1.0 мм.

Адсорбционные измерения проводили статическим методом в вакуумной гравиметрической установке с использованием весов Мак-Бена. Расчеты проводили по методикам, разработанным для аморфных и кристаллических углеродных материалов [4].

Таблица 1

Физико-химические свойства шунгитового углерода месторождений Максово и Шуньга

Параметр	Максово	Шуньга
Плотность, г·см ⁻³	1.97	1.92
Удельная поверхность, ВЭТ, м ² ·г ⁻¹	180-240	2-5
Средний размер пор, нм	3	4-6
Электрохимическая емкость, м ² ·г ⁻¹	200-500	10-50
Температура горения, максимальная, ^o С	550	620
интервал, ^o С:	420-620	480-650
Н/С, ат.	0.102-0.110	0.034-0.062

Реакционную способность углеродов в реакции деструкции бензилфенилового эфира в тетралине в атмосфере водорода определяли по методике [5]. Сравнительные данные по окислительной способности углеродов определены в [6].

Из рис. 1, 2, видно, что образцы имеют разные по типу и количественным характеристикам изотермы сорбции бензола и углекислого газа. Параметры пористой поверхности образцов приведены в табл. 2 и 3.

Основная часть поверхности пор всех образцов приходится на микропоры размером 0.4-2 нм. Доля мезопор составляет 50% для непористого материала и 10% для пористого.

Механохимическая обработка при измельчении образцов изменяла параметры пор, уменьшая число пор малого радиуса (Табл. 4).

Полученные данные подтверждены методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Показано, что в условиях, имитирующих ожигание угля, одинаково эффективны добавки шунгитовых углеродов с разной удельной поверхностью: увеличивается конверсия и уменьшается энергия активации процесса при сохранности радикального механизма реакций, а при окислении величина поверхности играет определяющую роль.

Таблица 4

Характеристика распределения пор в образцах разной дисперсности

№№	V, см ³ /г, пор размером, nm			
	2-3	3-5	5-10	10-50
№2	0.023	0.008	0.004	0.009
№3	0.024	0.006	0.002	0.001
№№	S, м ² /г, пор размером, nm			
	2-3	3-5	5-10	10-50
№2	249	23.5	1.1	0.8
№3	303	23.7	0.5	0.1

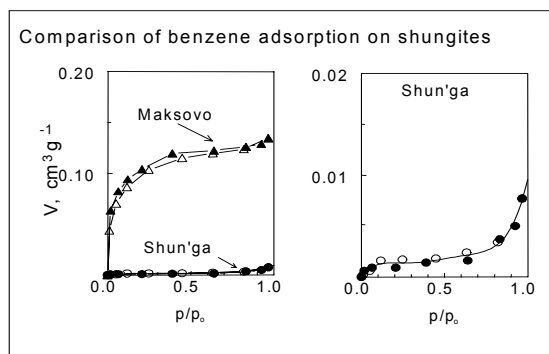


Рис. 1. Изотермы сорбции С₆Н₆ при 25°С на углеродах Шунги и Максова (светлые точки – адсорбция, темные – десорбция).

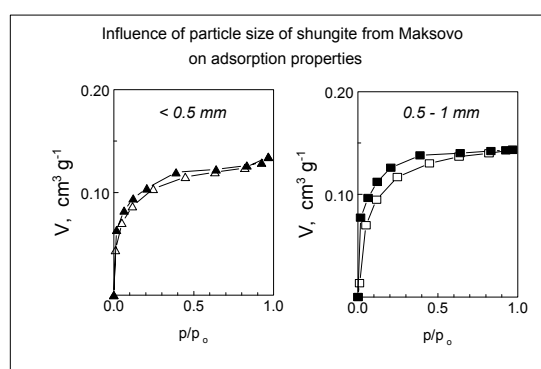


Рис. 2. Изотермы сорбции С₆Н₆ при 25°С на углероде Максова различной степени помола (светлые точки – адсорбция, темные – десорбция).

Таблица 2

Объем пор образцов, V, (см³/г)

№№	V _{микро} , <2 nm	V _{мезо} , 2-50 nm	Объем Гурвича	V _м , БЕТ
№1	0.001	0.005	0.006	0.002
№2	0.090	0.044	0.134	0.083
№3	0.110	0.033	0.143	0.107

Таблица 3

Удельная поверхность образцов, S, (м²/г)

№№	S _{микро} , <2 nm	S _{мезо} , 2-50 nm	Сумма	S _{БЕТ}
№1	2	1.1	3	6
№2	249	25.4	274	229
№3	303	24.3	327	296

Выводы

Механохимическая обработка и окисление модифицируют структуру шунгитовых углеродов.

Модифицированные шунгитовые углероды могут быть использованы как активные добавки при переработке углей.

Благодарность

Авторы благодарят Карельский научный центр РАН за предоставленные образцы. Работа проведена в рамках Российско-Польской программы сотрудничества.

Литература

- Galdobina L.P., Kovalevskii V.V., Rozhkova N.N. Shun'ga deposit: geology, geochemistry, mineralogy. Carbonaceous formations in geological history. Proceedings, Petrozavodsk, 2000. p. 66-72.
- Ковалевский В.В. Структурное состояние шунгитового углерода. ЖНХ. 1994. Т.39. №1. С.31-34
- Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. Шунгиты – новое углеродистое сырьё. Петрозаводск: Кар. науч. центр, 1984. 184с.
- Jankowska A., Siemieniowska T., Tomkow K., et al. The pore structure of activated chars of brown humic acids obtained in increased rate of carbonization. Carbon, 1993; 31 (6): 871 – 880.
- Grigorieva E.N., Panchenko S.S., Fedorova T.L. et al. Tetralin pyrolysis under H₂ pressure, between 350 and 510⁰ C. Fuel Process. Tech., 1994, V. 38, P. 85-97.
- Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Лунин В.В. и др. Каталитическая активность шунгитов в природосберегающих технологиях. Int. Conf. Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection. Kudowa, Poland, 2002, p. 277-284.