

Новый природный минерал шунгит в водоподготовке

«Поиск новых недорогих фильтрующих минералов природного происхождения является важным этапом на пути создания новых российских фильтров очистки воды и наноматериалов будущего.»

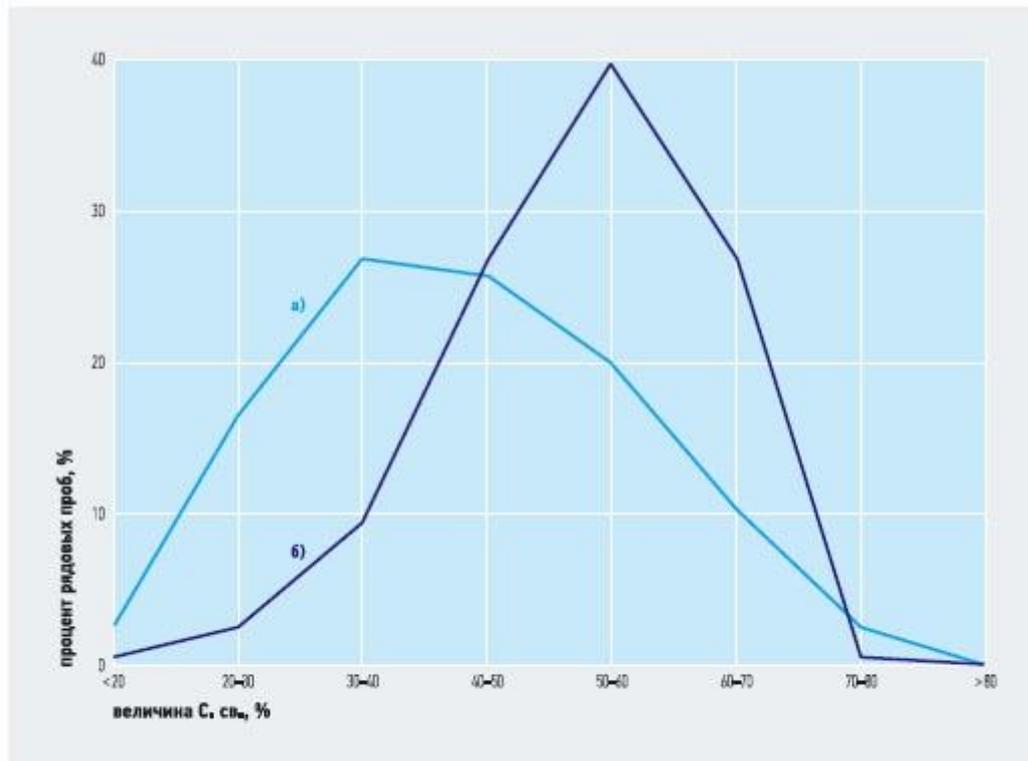


Автор публикации:
доцент, к.х.н. *Мосин О.В.*

Среди наиболее известных отечественных природных минералов большие перспективы имеет добываемый в Карелии (РФ) шунгит — аморфный, некристаллизирующийся, фуллереноподобный (содержание фуллеренов до 0,01 масс. %) углеродсодержащий минерал, обладающий высокой адсорбционной, каталитической и бактерицидной активностью. Эти уникальные свойства шунгита позволяют использовать его в различных процессах; в производстве высококремнистого чугуна и ферросплавов, тонкодисперстных красок и порошков, в т.ч. в очистке воды. В этой статье приводится информация по перспективам использования шунгита в качестве сорбента в водоподготовке и водоочистке и данные о наноструктуре и свойствах этого минерала.

Шунгит (по названию карельского поселка Шуньга) — минерал нового поколения природных минеральных сорбентов (ПМС), промежуточный продукт между аморфным углеродом и графитом, содержащий углерод (30 масс. %), кварц (45 масс. %) и силикатные слюды (около 20 масс. %) [1]. Кроме углерода в состав шунгита, добываемого из Зажогинского месторождения в Карелии, входят также SiO₂ (57,0 масс. %), TiO₂ (0,2 масс. %), Al₂O₃ (4,0 масс. %), FeO (2,5 масс. %), MgO (1,2 масс. %), MnO (0,15 масс. %), K₂O (1,5 масс. %), S (1,2 масс. %) (табл. 1). В продукте, полученном при термическом обжиге шунгита (шунгизит), содержатся небольшие количества V (0,015 масс. %), B (0,004 масс. %), Ni (0,0085 масс. %), Mo (0,0031 масс. %), Cu (0,0037 масс. %), Zn (0,0067 масс. %), Co (0,00014 масс. %), As (0,00035 масс. %), Cr (0,0072 масс. %), Zn (0,0076 масс. %) и др. [2]. Физико-химические свойства шунгита достаточно хорошо изучены [3]. Плотность шунгита составляет 2,1–2,4 г/см³; пористость — до 5 %; прочность на сжатие — 1000–1200 кгс/см²; коэффициент электропроводности — 1500 сим/м; коэффициент теплопроводности

— 3,8 Вт/(м²·К), адсорбционная емкость — до 20 м²/г. Шунгиты различаются по составу минеральной основы (алюмосиликатной, кремнистой, карбонатной) и количеству шунгитового углерода. Шунгитовые породы с силикатной минеральной основой подразделяются на малоуглеродистые шунгитсодержащие (до 5 % С), среднеуглеродистые шунгитистые (5–25 % С) и высокоуглеродистые шунгитовые (25–80 % С) [4]. Сумма (С + SiO₂) в шунгитах Зажогинского месторождения находится в пределах 83–88 % (рис. 1).

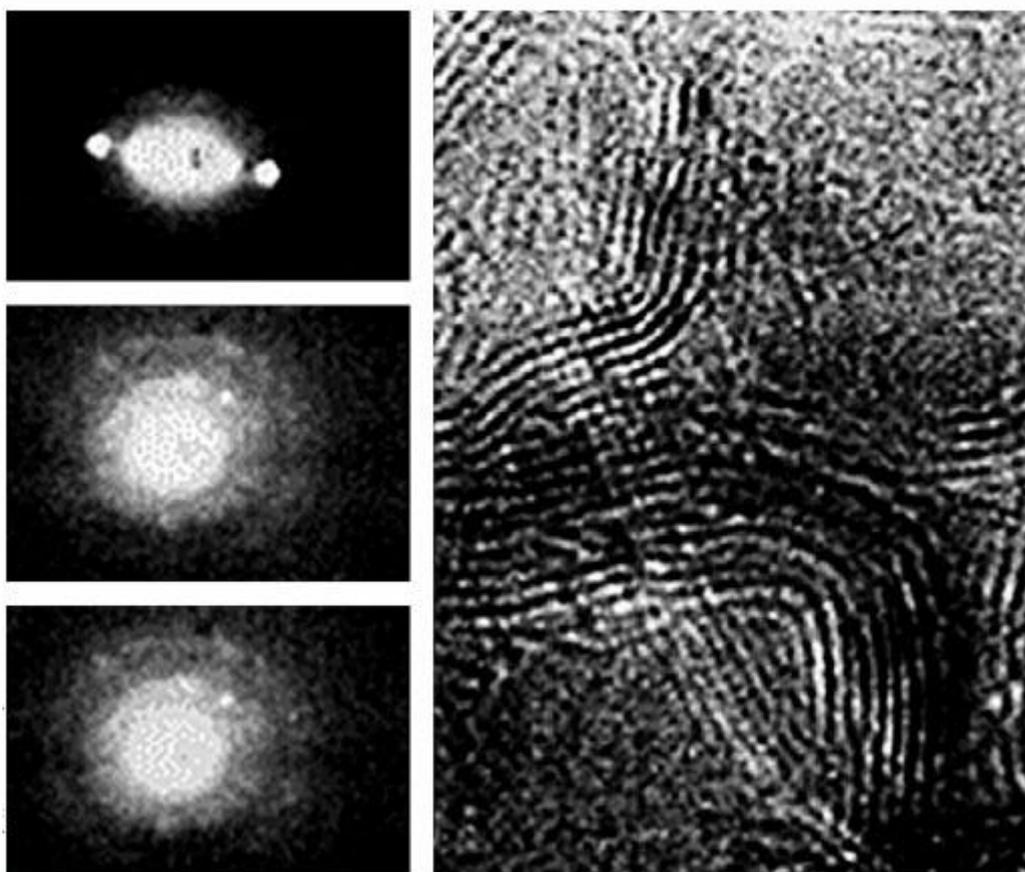


:: Рис. 1. Распределение углерода С (а) и диоксида кремния SiO₂ (б) в шунгитах Зажогинского месторождения

Кристаллы дробленого, тонкомолотого шунгита обладают выраженными биполярными свойствами. Результатом этого является высокий уровень адгезии и способность шунгита смешиваться практически со всеми веществами. Кроме этого, шунгит обладает широким спектром бактерицидных свойств; он адсорбционно активен по отношению к некоторым бактериальным клеткам, фагам, патогенным сапрофитам [5]. Способность шунгита очищать воду известна давно. Фильтры для очистки воды на основе шунгита разрабатываются с 1995 г. Сейчас на рынке отечественных производителей фильтров функционирует несколько фирм, задействованных в производстве бытовых и промышленных фильтров на основе природного минерала шунгита. Ранее установлено, что вода, пропущенная через шунгит, обладает общим оздоравливающим воздействием на организм, уменьшает раздражения кожи, зуд, сыпи, эффективна при вегетососудистой дистонии, при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, камнях в

почках и др. [6]. Механизм взаимодействия шунгита с водой окончательно не изучен. Предполагается, что шунгит способен поглощать кислород, активно взаимодействуя с ним как сильный восстановитель в воде и на воздухе [7]. В этом процессе образуется атомарный кислород, являющийся сильнейшим окислителем и окисляющий адсорбированные на шунгите органические вещества до CO_2 и H_2O , освобождая поверхность шунгита для новых актов адсорбции. Длительное воздействие шунгита по отношению к растворенным в воде металлам объясняется тем, что металлы переводятся шунгитом в форму нерастворимых карбонатов за счет процесса окисления органических веществ до CO_2 [8].

Уникальные свойства шунгита определяются структурой и составом образующих его элементов. Шунгитовый углерод образует в породе матрицу, в которой равномерно распределены высокодисперсные силикаты со средним размером около 1 мкм [9] (рис. 2). Основу шунгитного углерода представляет многослойная фуллереноподобная глобула диаметром 10–30 нм (рис. 3). Фуллерены впервые были открыты в 1985 г. при лазерном облучении твердого графита [10]. Позже фуллереноподобные структуры были обнаружены не только в графите, но и в образующейся в дуговом разряде на графитовых электродах саже, а также в природном минерале шунгите (0,001 масс. %) [11]. Кристалл, образованный молекулами фуллеренов (фуллерит), является молекулярным кристаллом, переходной формой между органическим и неорганическим веществом. Плотность фуллерита составляет 1,7 г/см³, что несколько меньше плотности и шунгита (2,1–2,4 г/см³) и графита (2,3 г/см³).



:: Рис. 3. Нанодифракционная микрофотография шунгитового углерода (зонд 0,3–0,7 нм) [9]

Характерной особенностью структуры фуллеренов является то, что атомы углерода расположены в вершинах правильных шести и пятиугольников, покрывающих поверхность формирующейся графитовой сферы или эллипсоида, и составляют замкнутые многогранники, состоящие из четного числа трехкоординированных атомов углерода, находящихся в состоянии SP^2 гибридизации. Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой ковалентной $C-C$ -связью, длина которой в пятиугольнике — 0,143 нм, в шестиугольнике — 0,139 нм [12]. Молекулы фуллеренов могут содержать 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70 и т.д. атомов углерода (рис. 4). Фуллерены с количеством углеродных атомов $n < 60$ являются неустойчивыми. Высшие фуллерены, содержащие большее число атомов углерода ($n < 400$), образуются в незначительных количествах и часто имеют довольно сложный изомерный состав. Благодаря сетчатосферообразному строению природные фуллерены и их синтетические производные являются идеальными сорбентами и наполнителями [13]. Толщина сферической оболочки молекулы фуллерена C_{60} — 0,1 нм, радиус — 0,357 нм [14]. Помещая внутри углеродных кластеров разные атомы и молекулы, можно создавать различные материалы и сорбенты с широким спектром физико-химических свойств. В настоящее время на основе фуллеренов

синтезировано более трех тысяч новых соединений [15]. Перспективы развития синтеза фуллеренов связаны с особенностями строения молекул фуллеренов и наличием большого числа двойных сопряженных связей на замкнутой углеродной сфере. Комбинация фуллерена с представителями множества известных классов веществ открывает для химиков-синтетиков возможность получения многочисленных производных этих соединений, которые могут найти применение в различных отраслях промышленности и техники. Фуллерены могут использоваться в нанотехнологии, электронике, медицине, в производстве технической продукции, стали, сплавов, огнеупорных материалов, красок, тонкодисперстных порошков, водоочистке и др. Учитывая радиопротекторные и антиоксидантные свойства фуллеренов, обсуждается идея создания лекарственных носителей на основе фуллеренов, введение которых в организм позволит избирательно воздействовать на пораженные раковой опухолью клетки, препятствуя их дальнейшему размножению [16]. Основным препятствием использования искусственно синтезированных фуллеренов является их высокая стоимость, которая варьируется от 100 \$/г до 900 \$/г в зависимости от их качества и степени чистоты. Поэтому перспективным направлением науки и техники является поиск новых природных фуллереносодержащих минералов, каким является отечественный шунгит.

Наличие в шунгите фуллереноподобных молекул открывает перспективы для его дальнейшего использования в различных отраслях промышленности. Лимитирующим фактором при этом остается чрезвычайно низкий процент содержания фуллеренов в шунгите (до 0,001 масс. %) [17]. Шунгит, благодаря своей структуре и многокомпонентным составам образующих его элементов, обладает высокой активностью в окислительно-восстановительных процессах, широким спектром сорбционных и каталитических свойств. Это позволяет эффективно использовать этот минерал в различных окислительно-восстановительных процессах: в т.ч. в металлургии, в доменном производстве литейных высококремнистых чугунов (тонна шунгита заменяет 1,3 т кокса), в производстве ферросплавов, фосфора, карбида и нитрида кремния и др. [18]. Электропроводные свойства шунгитовых пород и способность снижать уровни электромагнитных излучений с частотой 10 кГц – 30 ГГц и электрических полей с частотой 50 Гц [19] позволили создать новые электропроводные материалы на основе шунгита, обладающие радиоэкранирующими и радиопоглощающими свойствами; электропроводные краски, бетоны, асфальты, отделочные материалы, штукатурные растворы и др. На основе этих материалов из шунгита разработаны электронагреватели, созданы материалы, экранирующие электромагнитные излучения, показана возможность создания новых перспективных строительных материалов и др.

При размалывании шунгитов получают тонкодисперстные порошки, хорошо смешивающиеся с органическими и неорганическими веществами. Это свойство шунгитовых порошков позволяет использовать их в качестве черного пигмента красок на различной основе (масляных и водных), наполнителей полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена, фторопласта), заменителей технического углерода в составе резин, а также в качестве сорбента. Широкие перспективы открываются для использования шунгита в водоподготовке и водоочистке в качестве фильтрующего материала. Шунгит, уступая активированному углю лишь низкой пористостью и внутренней поверхностью, как сорбент характеризуется рядом положительных свойств: высокой адсорбционной способностью и технологичностью ввиду малого сопротивления напора жидкости; механической прочностью и малой истираемостью; коррозионной устойчивостью; способностью к сорбции многих веществ, как органических (нефтепродуктов, бензола, фенола, пестицидов и др.) так и неорганических (хлор, аммиак, тяжелые металлы); каталитической активностью; сравнительно низкой стоимостью; экологической чистотой и безопасностью. По данным исследований, выполненных во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского, по эффективности шунгит проигрывает активированному углю на первом этапе фильтрации в течение первых двадцати пяти часов, в дальнейшем шунгит начинает очищать воду с более высокой и постоянной скоростью. Это объясняется каталитическими свойствами шунгита, способностью каталитически окислять сорбируемые на его поверхности органические вещества [20]. Эти вышеперечисленные качества позволяют использовать шунгит в качестве материала фильтра для очистки сточных вод от органических и хлорорганических веществ (нефтепродуктов, пестицидов, фенолов, поверхностно-активных веществ, диоксинов и др.). При этом шунгит способен очищать воду от нефтепродуктов до ПДК сброса воды в водоемы. Этот эффект используется в шунгитовых фильтрах, установленных на МКАД и новых автотрассах. Шунгит абсорбирует на своей поверхности до 95 % загрязнителей, включая хлорорганические соединения, фенолы, диоксины, тяжелые металлы, радионуклиды и др., устраняет мутность и цветность воды, придает воде хорошие органолептические качества, одновременно насыщая ее микро и макроэлементами (табл. 2). Адсорбционная активность шунгита по фенолу составляет 14 мг/г; по термолизным смолам — 20 мг/г; по нефтепродуктам — более 40 мг/г. В модельных экспериментах показано, что в воде, содержащей тяжелые металлы, бор, фенол и бензол в концентрациях, в 10–50 раз превышающих ПДК, после обработки шунгитом в стационарных либо динамических условиях на фильтровальных установках из шунгита содержание этих

загрязнителей снижается ниже установленных нормативными документами уровней [20]. При этом в воду не поступает какихлибо токсичных элементов из шунгитовых сорбентов.

:: Химический состав шунгитов Зажогинского месторождения (Карелия)

табл. 1

№ п/п	Элемент и химическая формула	Содержание, масс. %
1	Оксид кремния SiO ₂	57,0
2	Оксид титана TiO ₂	0,2
3	Оксид алюминия Al ₂ O ₃	4,0
5	Оксид железа (II) FeO	2,5
6	Оксид магния MgO	1,2
7	Оксид марганца MnO	0,15
8	Оксид кальция CaO	0,3
9	Оксид натрия Na ₂ O	0,2
10	Оксид калия K ₂ O	1,5
11	Сера S	1,2
12	Углерод C	30,0
13	Влажность H ₂ O	1,7

:: Показатели эффективности минеральных фильтров на основе шунгита

табл. 2

№ п/п	Вид загрязнения	% очистки
1	Железо	95
2	Цинк	80
3	Хлорорганические соединения	85
5	Фенолы	90
6	Цезий	90
7	Стронций	97
8	Яйца гельминтов	90
9	Диоксин	97
10	Фтор	80
11	Аммиак	90
12	Свинец	85
13	Медь	85
14	Радионуклиды	90
15	Запах	85
16	Мутность	95

Исследования антиоксидантных свойств шунгита по отношению к хлорорганическим соединениям и свободным радикалам, выполненные в Московском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева и Военно-медицинской академии им. С.М. Кирова, показали, что шунгит выводит свободные радикалы из воды в 30 раз эффективнее, чем активированный уголь [21]. Это является очень важным обстоятельством, поскольку свободные радикалы, образующиеся при обработке воды хлором, оказывают негативное влияние на организм человека и являются причиной многих

заболеваний (сердечнососудистых, онкологических и др.). Кроме этого, шунгит, благодаря сорбционной активностью по отношению к патогенной микрофлоре, имеет выраженные бактерицидные свойства, что позволяет проводить эффективное обеззараживания питьевой воды этим минералом в водоподготовке и водоочистке. Отмечена его активность по отношению к патогенным сапрофитам и простейшим.

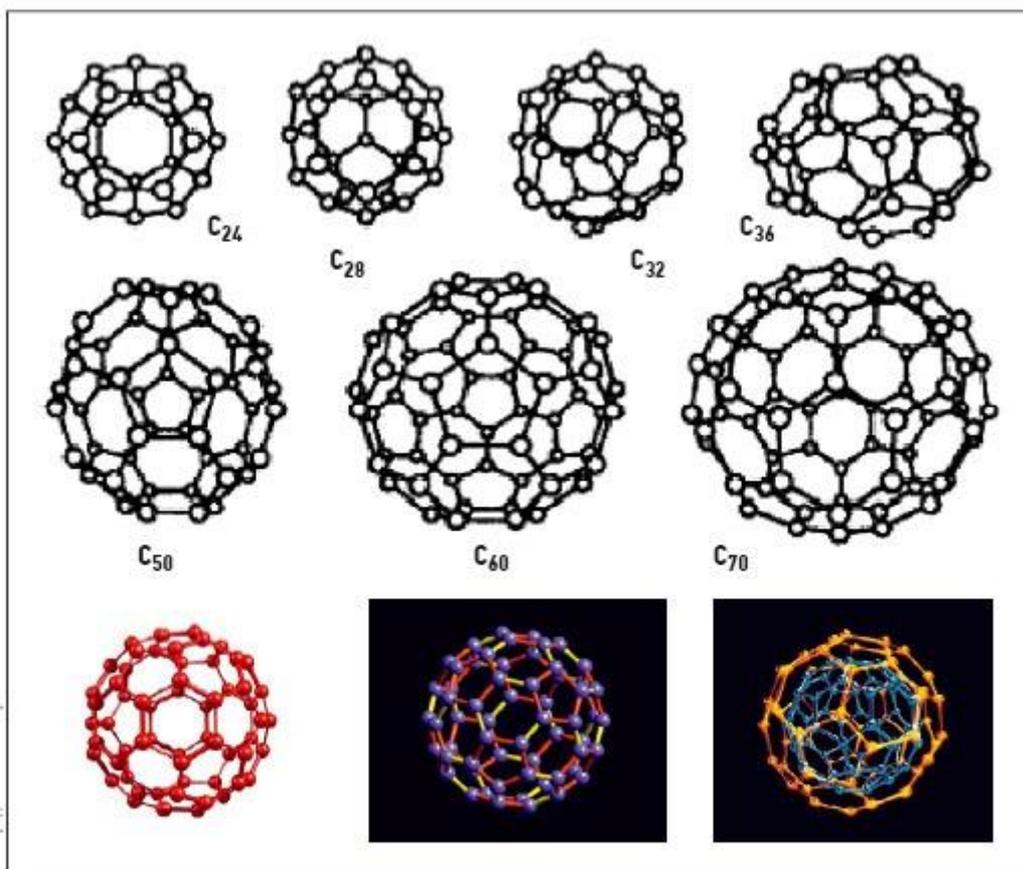
Имеются данные, что после пропускания воды, содержащей кишечную палочку, через шунгит наблюдается почти полное удаление последней (колииндекс изменяется от 2300 кл/л до 3 кл/л) [22]. Из 1785 кл/л простейших (инфузории, коловратки, ракообразные) в исходной воде после обработки шунгитом наблюдались лишь единичные экземпляры (5 кл/л). Дополнительно к этим качествам шунгит обладает биологической активностью. Благодаря всем этим вышеперечисленным свойствам шунгит можно использовать в подготовке питьевой воды в проточных системах любой производительности, а также в колодцах с целью улучшения качественных характеристик воды и для придания воде полезных свойств. Особенно эффективным и технологически оправданным является применение в фильтрующих системах смесей на основе шунгита с активированным углем или с цеолитом с возможной последующей регенерацией сорбентов [23]. При добавлении в схему очистки к шунгиту других природных сорбентов (кремень, доломит, глауконит) очищаемая вода обогащается до физиологически оптимальных значений кальцием, магнием, кремнием и гидрокарбонатами.

Выводы:

Таким образом, шунгит может рассматриваться как альтернативный активированному углю отечественный природный минеральный сорбент, с помощью которого можно просто и экономично решить проблему водоснабжения и водоочистки во многих проблемных регионах; в очистке городских, бытовых, промышленных сточных вод от нефти и нефтепродуктов, хлорорганических соединений и тяжелых металлов, в подготовке воды ТЭЦ, бассейнов, колодцев, в обеззараживании воды и др. Большим преимуществом, открывающим широкие перспективы использования шунгита, является то, что шунгит — природный экологически чистый материал с широким спектром полезных свойств. Запасы отечественного шунгита достаточно велики (35 млн т), уровень добычи шунгита — 120 тыс. т в год, а стоимость его существенно ниже по сравнению с аналогичными сорбентами, что способствует поиску и выработке новых путей дальнейшего использования этого ценного отечественного природного минерала в водоподготовке и водоочистке.

При этом положительными моментами использования шунгита

является экологичность, наличие обширной отечественной сырьевой базы, высокая эффективность устранения загрязнений воды различной природы, кондиционирование воды (обогащение полезными элементами), невысокая стоимость фильтрующих устройств и технологий, использующих шунгит, по сравнению с мембранными и другими современными методами очистки воды.



:: Рис. 4. Разновидности природных и синтетических фуллеренов с различным количеством атомов углерода (C_{24} , C_{28} , C_{32} , C_{36} , C_{50} , C_{60} , C_{70})

1. Минеральное сырье Карелии. — Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР, Институт геологии, 1977.
2. Филиппов М.М. Шунгиты Карелии: термины и определения // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 4. — Петрозаводск: 2001.
3. Земцов В.А. Магнитные свойства высокоуглеродистых шунгитов // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 6. — Петрозаводск: 2003.
4. Rozhkova N.N., Gribanov A.V. Structural modification of shungite carbon // International conference on Carbon at the Robert Gordon University. Aberdeen, Scotland: 2006. Extended abstract CD1P71.
5. Покровский Б. Шунгит — минерал здоровья. — М.: ООО «АССЦентр», ООО «ИКТЦ «ЛАДА», 2007.
6. Куликова В. Лечение шунгитом. — М.: Центрполиграф, 2006.

7. Калинин Ю.К. Экологический потенциал шунгита / Сб. «Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека». Мат. I-й Всерос. науч.практ. конф. (3–5.10.2006) / Под ред. Ю.К. Калинина — Петрозаводск: Карельский науч. центр РАН, 2007.
8. Рожкова Н.Н. Изменение свойств шунгитов, обусловленное взаимодействием с водой. Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека: Мат. первой всероссийской научно-практической конференции (3–5.10.2006) / под ред. Ю.К. Калинина — Петрозаводск : Карельский науч. центр РАН, 2007.
9. Юшкин Н.П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии. — ДАН. Т. 337, №6/1994.
10. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., et. al. "C60: Buckminsterfullerene" // Nature, 1985.
11. Резников В.А., Полеховский Ю.С. Аморфный шунгитовый углерод — естественная среда образования фуллеренов. — Письма в ЖТФ, Т. 26, Вып. 15, 2000.
12. Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф. Фуллерены и фуллереноподобные структуры // Инженерно-физический журнал, Т. 76, №6/2001.
13. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структура углерода // Успехи физических наук, №9/1995.
14. Пиотровский Л.Б. Фуллерены в биологии и медицине: проблемы и перспективы // Фундаментальные направления молекулярной медицины. Сб. статей. — СПб.: Росток, 2005.
15. Стельмах В.Ф., Стригуцкий Л.В., Шпилевский Э.М., Жуковский П., Карват Ч. Фуллерены и фуллереноподобные структуры. — Минск: 2000.
16. Andrievsky G.V., Bruskov V.I., Tykhomyrov A.A., Gudkov S.V. Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C60 fullerene nanostructures in vitro and in vivo // Free Radical Biology & Medicine, 2009.
17. Рожкова Н.Н., Андриевский Г.В.. Фуллерены в шунгитовом углероде / Сб. науч. трудов межд. симп. «Фуллерены и фуллереноподобные структуры» (5–8.06.2000). — Минск: БГУ, 2000.
18. Мосин О.В. Новый природный минеральный сорбент — шунгит // Сантехника, №3/2011.
19. Парфеньева Л.С. и др. Электропроводность шунгитового углерода. — ФТТ, Т. 36, №1/1994.
20. Панов П.Б., Калинин А.И., Сороколетова Е.Ф., Кравченко Е.В., Плахотская Ж.В., Андреев В.П. Использование шунгитов для очистки питьевой воды. — Петрозаводск: Карельский науч. центр РАН, 2007.
21. Калинин Ю.К. Экологический потенциал шунгита / Сб. «Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека». Мат. I-й Всерос. науч.практ. конф. (3–5.10.2006) / Под ред. Ю.К. Калинина. — Петрозаводск: Карельский науч. центр РАН, 2007.
22. Хадарцев А.А., Туктамышев И.Ш. Шунгиты в медицинских технологиях // Вестник новых медицинских технологий, 2002.
23. Подчайнов С.Ф. Минерал цеолит — множитель полезных свойств шунгита / Сб.

«Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека». Мат. I-й Всерос. науч.практ. конф. (3–5.10.2006) / Под ред. Ю.К. Калинина. — Петрозаводск: Карельский науч. центр РАН, 2007.