

В. И. КАСАТОЧКИН, К. УСЕНБАЕВ, В. М. ЖДАНОВ, К. САБЫРАЛИЕВ,
М. РАСУЛБАЕВ, К. ЖУМАЛИЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ШУНГИТА И АНТРАЦИТА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 16 I 1974)

В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментного исследования температурной зависимости удельной теплоемкости c_p образцов природного углерода шунгита и антрацита, а также продуктов их термической обработки. Кроме того, для сравнения были изучены продукты карбонизации фенолформальдегидной смолы и полифурфурона.

Изученная нами I-разновидность шунгита, месторождения близ с. Шуньга Карельской АССР, представляет собой почти чистый элементарный углерод (98,1%) и является самым древним ископаемым углеродом, возраст которого по геологическим оценкам порядка двух миллиардов лет. Цвет черный, блестящий, излом стекловидный.

Таблица 1

Мольная теплоемкость шунгита и антрацитов и продуктов их термической обработки

Т, °К	c_p , кал/град-г-атом														
	Ш-0	Ш-600	Ш-1000	Ш-1500	Ш-2000	Ш-2800	Ат _т -0	АЛ _т -0	А _т -0	А _т -1600	ФФС 800 °С	ФФС 650° 330 кг/см ²	ПФ 520 °С	ПФ 650 °С	
50	0,259	0,171	0,161	0,150	0,138	0,132	0,303	0,282	0,243	0,164	0,215	0,217	0,393	0,22	
60	0,334	0,229	0,216	0,198	0,186	0,181	0,377	0,364	0,307	0,210	0,293	0,270	0,482	0,28	
70	0,409	0,288	0,274	0,248	0,237	0,232	0,455	0,429	0,374	0,262	0,341	0,327	0,571	0,35	
80	0,487	0,351	0,333	0,304	0,292	0,287	0,536	0,505	0,445	0,318	0,401	0,389	0,661	0,42	
90	0,570	0,415	0,396	0,363	0,351	0,346	0,618	0,584	0,518	0,378	0,470	0,458	0,752	0,49	
100	0,657	0,484	0,464	0,427	0,414	0,408	0,701	0,666	0,594	0,441	0,544	0,534	0,845	0,56	
110	0,751	0,558	0,534	0,496	0,480	0,473	0,787	0,751	0,672	0,508	0,622	—	0,941	—	
120	0,851	0,634	0,607	0,566	0,551	0,543	0,876	0,836	0,754	0,579	0,700	—	1,037	—	
130	0,960	0,715	0,686	0,642	0,625	0,618	0,965	0,927	0,840	0,654	0,781	—	1,133	—	
140	1,092	0,798	0,767	0,721	0,704	0,698	1,058	1,021	0,938	0,732	0,865	—	1,230	—	
150	1,228	0,884	0,850	0,801	0,785	0,778	1,149	1,117	1,023	0,812	0,950	—	1,331	—	
160	1,368	0,972	0,936	0,884	0,869	0,861	1,242	1,215	1,116	0,896	1,036	—	1,437	—	
170	1,510	1,063	1,025	0,968	0,955	0,945	1,336	1,314	1,211	0,980	1,124	—	1,543	—	
180	1,657	1,156	1,116	1,055	1,042	1,033	1,430	1,416	1,307	1,066	1,215	—	1,648	—	
190	1,809	1,251	1,210	1,144	1,132	1,123	1,525	1,518	1,405	1,153	1,308	—	1,754	—	
200	1,960	1,345	1,300	1,235	1,222	1,212	1,620	1,621	1,503	1,240	1,404	—	1,857	—	
210	2,102	1,438	1,392	1,325	1,310	1,299	1,715	1,723	1,602	1,328	1,499	—	1,969	—	
220	2,216	1,532	1,483	1,415	1,398	1,386	1,811	1,825	1,700	1,418	1,593	—	2,082	—	
230	2,300	1,625	1,576	1,505	1,487	1,474	1,906	1,927	1,799	1,507	1,688	—	2,196	—	
240	2,356	1,718	1,670	1,594	1,575	1,564	1,998	2,029	1,896	1,595	1,783	—	2,309	—	
250	2,426	1,811	1,760	1,684	1,663	1,653	2,092	2,131	1,993	1,680	1,878	—	2,423	—	
260	2,506	1,903	1,850	1,773	1,753	1,741	2,184	2,232	2,088	1,767	1,972	—	2,536	—	
270	2,588	1,996	1,937	1,861	1,840	1,828	2,278	2,333	2,186	1,855	2,067	—	2,651	—	
280	2,672	2,088	2,026	1,950	1,929	1,917	2,373	2,434	2,282	1,942	2,161	—	2,767	—	
290	2,756	2,181	2,116	2,039	2,020	2,007	2,469	2,535	2,380	2,031	2,254	—	2,881	—	
298,15	2,826	2,257	2,188	2,112	2,094	2,082	2,548	2,618	2,459	2,104	2,332	—	2,975	—	
300	2,843	2,274	2,205	2,128	2,111	2,099	2,566	2,637	2,476	2,119	2,350	—	2,997	—	
H _{298,15} —	386	282	273	259	256	253	345	344	318	261	—	—	402	—	
H ₅₀															
S _{298,15} —	2,07	1,50	1,45	1,37	1,34	1,33	1,91	1,89	1,73	1,38	—	—	2,25	—	
S ₅₀															

Три изученных образца донецких антрацитов (m_9^2 , L_6^H , h_8) имеют серовато-черный цвет, обладают металлическим блеском. Содержание углерода колеблется от 96% для m_9^2 до 98% для h_8 в зависимости от степени метаморфизма.

Мольная теплоемкость c_p измерялась на калориметрической установке типа КУ-300 методом вакуумного адиабатического калориметра (1-3). Относительная ошибка измерения теплоемкости не превышает 0,5-0,7%. Значения c_p исследованных образцов приведены в табл. 1 и на рис. 1. Для сравнения на рис. 1 приводятся температурные зависимости c_p природного графита с о. Шри Ланка, алмаза, а также неочищенной от черного углерода синтетической новой аллотропной формы углерода (карбина) по данным (4-6). При низких температурах измерения кривая температурной зависи-

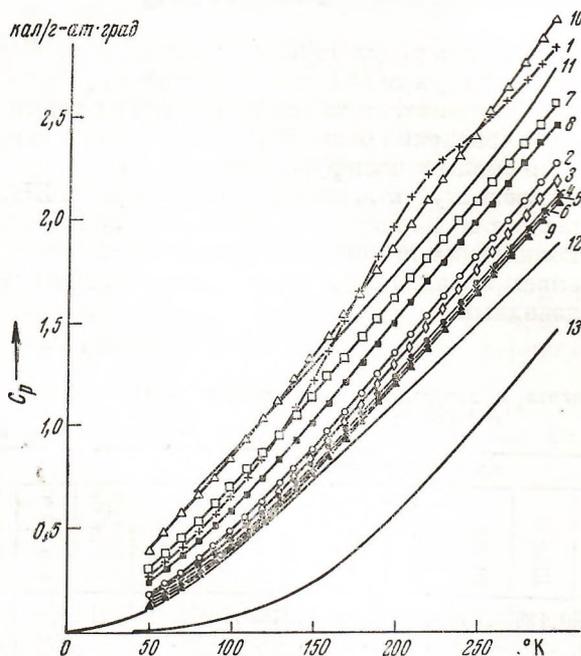


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры: 1 — исходный шунгит I-разновидность (Ш-0), 2 — шунгит, термообработанный при 600° С (Ш-600), 3 — при 1000° (Ш-1000), 4 — 1500° (Ш-1500), 5 — 2000° (Ш-2000), 6 — 2800° (Ш-2800), 7 — исходный антрацит (Am_9^2-0), 8 — исходный антрацит (Ah_8-0), 9 — антрацит, термообработанный при 1600° (Ah_8-1600), 10 — полифурфурол, термообработанный при 520°, 11 — карбин, 12 — графит, 13 — алмаз

при 1600° С (Ah_8-1600) также приводит к резкому понижению теплоемкости по сравнению с исходным антрацитом.

Теплоемкость продуктов карбонизации полифурфурола при 520° С лежит выше теплоемкости всех углеродных веществ. Увеличение температуры термообработки полифурфурола (ПФ) приводит к снижению теплоемкости. Термическая обработка фенолформальдегидной смолы (ФФС) под давлением (330 кг/см²) приводит к уменьшению c_p (табл. 1).

Для выяснения структурных особенностей изученных образцов нами параллельно было проведено рентгеноструктурное исследование.

Как показывают результаты исследований (рис. 2), исходный шунгит характеризуется средним межслоевым расстоянием d_{002} , равным 3,497 Å и средними размерами блока когерентного рассеяния: $L_a=67$ Å и $L_c=18$ Å. Из этих данных следует, что область когерентного рассеяния

мности $c_p=f(T)$ исходного шунгита располагается между антрацитами m_9^2 и h_8 . В области температур измерения 110-220° К наблюдается более крутой ее подъем и при более высоких температурах (>240° К) c_p монотонно возрастает. Термическая обработка шунгита от 600 (Ш-600) до 2000° С (Ш-2000) приводит к резкому понижению теплоемкости. Дальнейшая термическая обработка в интервале от 2000 до 2800° (Ш-2800) не приводит к существенному снижению теплоемкости и к изменению хода кривой $c_p=f(T)$, почти совпадающей с кривой для типично неграфитирующего стеклоуглерода (7).

Кривые $c_p=f(T)$ антрацитов m_9^2 и L_6^H располагаются выше, чем предельно метаморфизованного h_8 . Термическая обработка антрацита h_8

основной структурной единицы — плоского атомного слоя углерода — вносятся вклад колебаний периферийных атомных групп, за счет чего следует объяснить крутой подъем c_p , начиная от 110° К. Наблюдаемые термические преобразования шунгита и антрацита при относительно невысоких температурах вблизи 1400° С, могут быть объяснены термической деструкцией наиболее слабых углерод — углеродных и углерод — кислородных связей в периферийной части структуры. В процессах метаморфизма, а также термической обработки ликвидируются структурные дефекты и увеличиваются размеры углеродных слоев за счет деструкции менее термостойких атомных групп в периферийной части структуры. Это обуславливает уменьшение мольной теплоемкости.

На рис. 2 точками отмечены соответствующие значения d_{002} , L_a и L_c для стеклоуглерода, термически обработанного при 3000° С. Сравнение внешнего признака, а также температурной зависимости мольной теплоемкости и рентгенографических характеристик подтверждает близкое сходство шунгита со стеклоуглеродом.

Полученные результаты приводят к общему заключению о глубоких различиях шунгита и антрацита, связанных с особенностями межатомных связей в периферийной части структуры. В отличие от антрацита, углеродное вещества шунгита более обогащено периферийными концевыми атомными группами и большей степенью замещения ароматического водорода.

Кроме того, природа боковых связей между углеродными слоями соседних блоков отличается большей степенью дегидрирования вплоть до полииновых или кумуленовых цепочек.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроугольных изделий
Электроугли Московской обл.
Фрунзенский
политехнический институт

Поступило
14 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, Б. Н. Самойлов, ЖФХ, т. 28, 459 (1954). ² Е. А. Горгараки, А. К. Мальцев, В. А. Турдакин, Тр. Московск. хим.-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, в. 49, 16 (1965). ³ А. К. Мальцев, А. Ф. Демиденко, Приборы и техн. эксп., № 4, 18 (1966). ⁴ W. J. De Sorbo, Am. Chem. Soc., v. 77, 4713 (1955). ⁵ Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, М., 1972. ⁶ И. Б. Рабинович, Б. В. Лебедев и др., ДАН, т. 168, № 3, 599 (1966). ⁷ Y. Takahashi, E. F. Westrum, J. Chem. Thermodynamics, v. 2, 847 (1970). ⁸ R. Franklin, Proc. Roy. Soc. A, v. 209, 196 (1951). ⁹ В. И. Касаточкин, А. Т. Каверов, ДАН, т. 117, № 5, 837 (1955). ¹⁰ В. И. Касаточкин, Структурная химия углерода и углей, «Наука», 1969. ¹¹ В. И. Касаточкин, К. Усенбаев, Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 11 (1959). ¹² K. Kammerer, M. Nakatizo, P. L. Walker, II Conf. on Carbon, June, U.S.A., 1973.