

**В. Е. Діюк¹, О. В. Іщенко¹, О. Б. Логінова^{2,*},
Л. М. Мельник³, Л. Д., Кістерська², В. В. Гаращенко²,
С. О. Лисовенко², О. А. Бєда¹, Н. А. Ткачук³,
О. Ю. Шевченко³, О. В. Турчун³**

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
м. Київ, Україна

³Національний університет харчових технологій,
м. Київ, Україна

*pol@ism.kiev.ua

Відновлення адсорбційних властивостей шунгіту

Стан поверхні природного мезопористого вуглецевого матеріалу – шунгіту, досліджено за допомогою електронної мікроскопії, рентгенофазового і мікрорентгеноспектрального аналізу. Здатність до відновлення адсорбційних властивостей шунгіту щодо вилучення вищих спиртів та інших домішок з водно-спиртових розчинів досліджено методами термогравиметрії та ІЧ-спектроскопії. Основною відмінністю спектрів поглинання відпрацьованого шунгіту від вихідного зразка є відсутність поглинання гідроксильними групами (3380 см^{-1}) та суттєве зменшення вкладу компоненти при 1170 см^{-1} , що відповідає поглинанню фенольних груп. Показано, що термічна обробка в аргоні, водною парою й у середовищі CO_2 приводить до практично повного видалення сорбованих органічних речовин і регенерації адсорбційних властивостей шунгіту, останній спосіб є більш економічно виправданим.

Ключові слова: природні сорбенти, мезопористі матеріали, шунгіт, адсорбційні комплекси, функціональні поверхневі групи.

ВСТУП

Пористі матеріали, їх властивості та способи одержання вже давно знаходяться під пильною увагою як дослідників у галузі фундаментальної науки, так і фахівців з їх практичного застосування. Відповідно до системи найменувань хімічних сполук ІЮПАК (IUPAC), мезопористими матеріалами є такі, діаметр пор яких варіюється в діапазоні 2–50 нм. Хімічний склад таких матеріалів може бути різним: це силкати і алюмосилкати, матеріали на основі титану, цирконію, церію, вуглецеві матеріали і т. д. Перспективні властивості мезопористих матеріалів привертають увагу вчених з різних областей, таких як медицина, хімія, нафтопереробка та ін. Ці матеріали активно застосовуються в якості каталізаторів, носіїв для каталізаторів, адсорбентів, селективних мембран, матриць для отримання однорідних за розміром наноструктур і великої кількості функціональних композитних матеріалів. Крім високої адсорбційної ємності по відношенню до різних речовин

мезопористі матеріали можуть бути використані для тривалого зберігання речовин без порушення їх біологічних властивостей.

В останні роки в науковій літературі з'явилися повідомлення про застосування природних вуглецевих мезопористих матеріалів – шунгітів, для очистки води від органічних і неорганічних речовин [1, 2]. Шунгітові сорбенти здатні видаляти зі стічних вод целюлозно-паперових виробництв органічні речовини широкого спектру, такі як фенол, олеїнова кислота, аміловий спирт, водорозчинні смоли, та очищати виробничі стоки від нафтопродуктів. Очищення води шунгітом виявилось більш ефективним, ніж обробка хлором, коагуляція й електрохімічна обробка. Виявлено здатність шунгітових фільтрів знезаражувати стічні води після біологічного очищення від бактеріальних клітин, тому шунгітові породи активно використовують в побутових фільтрах для підготовки питної води.

Шунгітові породи є складними природними композитами. Вміст карбону в породі Закохінського шунгіту становить близько 30 %¹, силікатні мінерали (кварц, слюди) складають близько 70 %. У складі шунгіту виявлено SiO₂ (57,0 %), TiO₂ (0,2 %), Al₂O₃ (4,0 %), FeO (2,5 %), MgO (1,2 %), K₂O (1,5 %), S (1,2 %). Карбон в породі утворює матрицю, в якій розподілені високодисперсні силікати із розміром частинок 0,5–1,0 мкм. Структура шунгіту є специфічною, її визначають як некристалічну метастабільну, глобулярну, фуллереноподібну, основним елементом якої є багаточарова глобула розмірами 10–30 нм.

Автори [3–5] досліджували адсорбційні властивості природного шунгіту Закохінського родовища у водно-спиртових розчинах. За результатами досліджень встановлено, що шунгіт ефективно адсорбує шкідливі для здоров'я людини домішки, зменшуючи вміст н-пропанолу з 0,41 до 0,14 мг/дм³, і-пропанолу з 1,71 до 1,35 мг/дм³. Вміст метанолу в очищеному шунгітом водно-спиртовому розчині зменшується з 0,0016 до 0,00035 мг/дм³. Шунгіт є також ефективним при очищенні спиртових розчинів від альдегідів. Доведено, що шунгіт є ефективним сорбентом домішок при його п'ятикратному використанні [6], після чого він підлягає утилізації. Проте в результаті термічної обробки при температурі 170 °С адсорбовані комплекси практично повністю розкладаються, що приводить до регенерації та незначного збільшення поверхні й сорбційного об'єму шунгіту. Одержані дані [6] вказують на принципову можливість відновлення адсорбційних центрів на поверхні шунгіту після п'яти циклів сорбції, що подовжить термін його використання як сорбенту. Пошуки способів відновлення адсорбційних властивостей шунгіту з метою подовження його практичного використання є надзвичайно актуальною задачею.

Метою даної роботи було дослідження можливості регенерації активних адсорбційних центрів шунгіту для подальшого використання шляхом ідентифікації комплексів, що утворюються на поверхні, встановлення структури і термодесорбційних властивостей цих комплексів.

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами дослідження були зразки природного шунгіту Закохінського родовища з розміром частинок 2 мм. Після застосування порошоків шунгіту в п'яти циклах сорбції водно-спиртової суміші поверхню відпрацьованих зразків з метою відновлення обробляли водяною парою при 170 °С протягом

¹ Тут і далі склад мінералів наведено у % (за масою).

30 хв, в потоці аргону при 160 °С протягом 120 хв і в атмосфері CO₂ при 300 °С протягом 60 хв.

Стан вихідної поверхні (злам) шунгіту вивчали методами електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу з програмно-цифровою обробкою зображення за допомогою електронного мікроскопу Zeiss EVO 50XVP фірми “Carl Zeiss”, Германия, з роздільною здатністю до 2 нм і можливістю роботи при низькому вакуумі. Мікроскоп укомплектовано енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCAPenteFETx3 для елементного аналізу з похибкою ~ 0,1 % в діапазоні від бору до урану та системою HKL CHANNEL 5 для дифракції електронів з локальної ділянки більше 10 нм фірми “OXFORD”.

Рентгенографічні дослідження поверхні проводили на модернізованому рентгенодифракційному апараті ДРОН-4 з гоніометром ГУР-5. Зйомку проводили в CuK α випромінюванні, монохроматизованому за допомогою β -фільтра. Ширина щілини перед трубкою складала 0,5 мм, перед детектором – 1 мм.

Термічну стійкість і процеси розкладання поверхневих адсорбційних комплексів вивчали методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС) з використанням однополярного квадрупольного мас-спектрометра MX 7304A (АО “Selmi”, м. Суми), як детектора частинок, що десорбуються з поверхні зразків. В роботі було використано мас-спектрометр із наступними параметрами: діапазон мас – 10–200 Да, температура змінювалась від 20 до 800 °С зі швидкістю 10 °С/хв. Досліджуваний зразок шунгіту поміщали у кварцову кювету, яку вакуумували до 10⁻⁴–10⁻⁵ Па. Продукти, що виділялися зі зразка в процесі його нагрівання, відкачували вакуумною системою і одночасно аналізували методом мас-спектрометрії. В мас-спектрометрії при використанні методу електронної іонізації десорбовані з поверхні зразка нейтральні частинки перетворюються на позитивно заряджені іони. Положення іонів в мас-спектрі залежить від значення m/z (відношення маси іону до його заряду). В результаті одного ТПДМС-експерименту отримували групу мас-спектрів, знятих при різних температурах, у вигляді залежності інтенсивності від m/z . Одержані спектри перетворювали на температурні залежності інтенсивності виділення окремих іонів з різними m/z (діапазон m/z – 10–200). Такий експеримент дає можливість забезпечити однозначну ідентифікацію продуктів термічного розкладання і запропонувати надійну інтерпретацію десорбції поверхневих комплексів з поверхні зразків.

Для ідентифікації функціональних груп на поверхні досліджуваних зразків шунгіту використовували також ІЧ Фур’є-спектроскопію. Для дослідження складу функціональних груп і його зміни, в результаті різних типів обробки, використовували метод порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ). Така методика дослідження дозволяє отримувати сигнал безпосередньо з поверхні твердого зразка і не потребує попередньої особливої пробопідготовки. Використання цієї методики вимагає наявності спеціальної приставки для ІЧ Фур’є-спектрометра Nicolet 6700.

Для кожного зразка проводили вимірювання спектру ППВВ для серії з десяти випадково вибраних уламків (шматків). При вимірюванні застосовували одну вимогу для окремих уламків зразка – мати максимально можливу плоску поверхню з будь-якої зі сторін. Така умова пов’язана з методом вимірювання і визначається тим, що чим більша площа дотику зразка до поверхні призми, в якому реалізується ППВВ, тим більше співвідношення сигнал/шум матиме результуючий зареєстрований спектр. На всіх спектрах,

отриманих даним методом, наявні дві області з відносно малим співвідношенням сигнал/шум: в діапазоні хвильових чисел $3500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, ця область пов'язана з наявністю парів води в атмосфері; для широкої області $1800\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ така ситуація обумовлена ґратковим коливаннями в кристалі алмазу, який використано в якості призми в приставці, і газу CO_2 з атмосфери. Так, високе поглинання атмосферних парів чи газів приводить до появи чітко виражених артефактів на спектрах поглинання шунгіту в діапазоні $3550\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ [7].

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження СЕМ-зображення поверхні (зламу) вихідного шунгіту, який було використано в якості сорбенту (рис. 1), показало, що на поверхні знаходяться зерна окремих мінералів, склад яких надано в таблиці. Вміст карбону становить $\sim 41\%$, що є характерним для шунгіту Захохінського родовища [2].

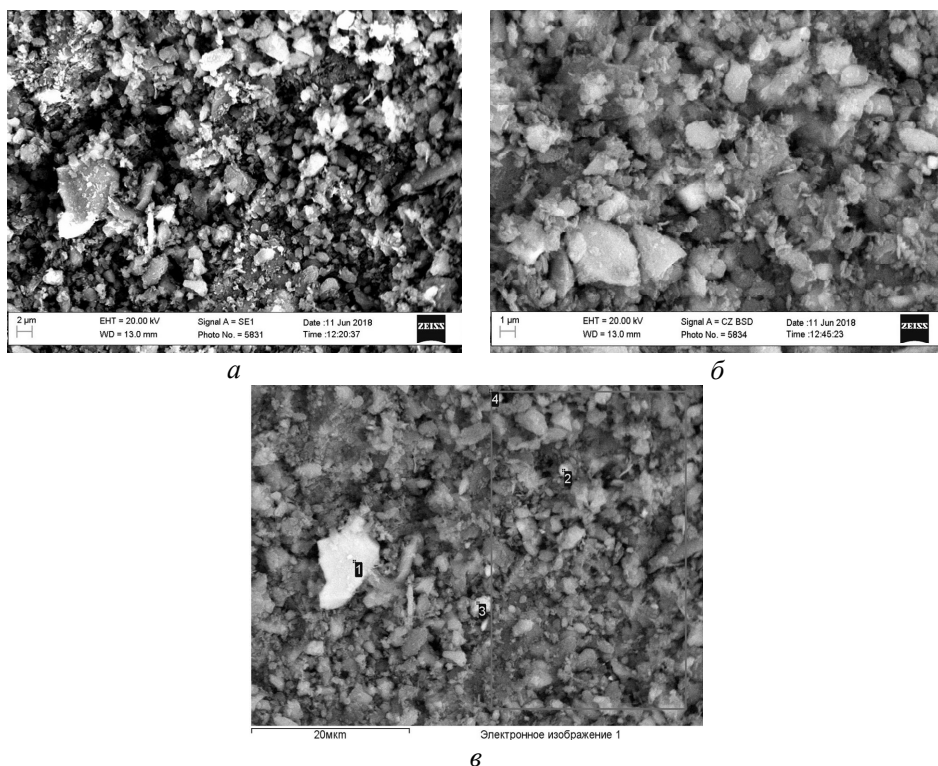


Рис. 1. СЕМ-зображення поверхні шунгіту (*а*, *б*) з позначенням місця проведення рентгеноспектрального аналізу (*в*).

З рентгенограми (рис. 2) видно, що шунгіт, загалом, складається з оксиду кремнію й алюмосилікату калію. Висота піку при $26,64^\circ$, який міг би належати графіту, гармонує з іншими піками, які належать SiO_2 , тобто для даного зразка вуглець виявився рентгеноаморфним. З літератури відомо, що шунгіт містить малу частку фулерену C_{60} , більше містить фулеренів з високою молекулярною масою (кристали фулерену C_{60} проявили б себе на рентгенограмі). Це збігається з даними [8], відповідно до яких графітизація шунгіту починається при температурах більших за 2200°C .

Елементний склад, % (за масою), визначений рентгеноспектральним аналізом в точках 1–4 (див. рис. 1, в)

Елемент		C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
Спектр	1	62,34	16,75	0,66	2,08	14,20	0,79	0,20	2,99
	2	29,23	31,86	0,37	1,82	32,03	0,87	0,07	3,76
	3	35,43	24,84	0,32	1,47	35,46	0,71	0,02	1,74
	4	37,78	26,10	0,59	2,71	24,42	1,61	1,52	5,26
Максимум		62,34	31,86	0,66	2,71	35,46	1,61	1,52	5,26
Мінімум		29,23	16,75	0,32	1,47	14,20	0,71	0,02	1,74

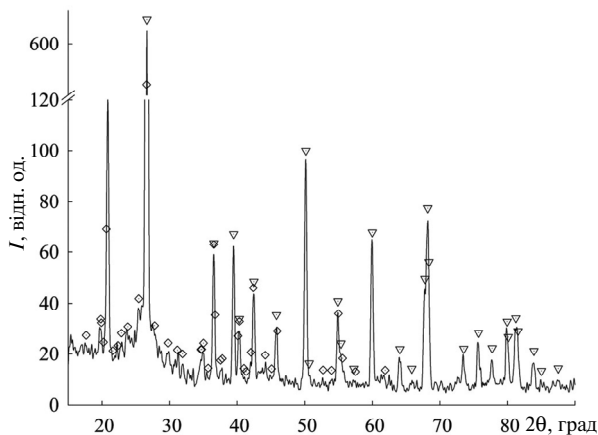


Рис. 2. Рентгенограма шунгіту: SiO_2 (∇), $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (\diamond).

Після проведення обробки шунгіту в потоці CO_2 було одержано частини ТПДМС-спектрів продуктів десорбції з поверхні зразка (рис. 3, б і 4, б). Їх порівнювали з ТПДМС-спектрами шунгіту після п'яти циклів адсорбції (рис. 3, а і 4, а).

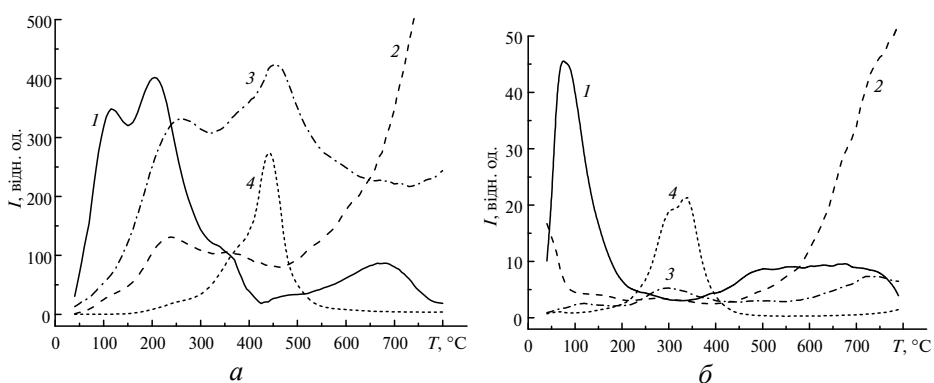


Рис. 3. Частини ТПДМС-спектрів продуктів десорбції з $m/z = 18^*$ (1), 28 (2), 44 (3) і 64 (4) з поверхні шунгіту після п'яти циклів адсорбції (а) і шунгіту після термічної обробки в CO_2 (б); (*інтенсивність виділення води зменшено у 5 разів).

Як видно з порівняння рис. 3, а і б, термічна обробка в CO_2 приводить до суттєвого зменшення виділення CO ($m/z = 28$, CO_2 $m/z = 44$) та H_2O ($m/z = 18$)

при температурах більших за 200 °С. Після термічної обробки на поверхні шунгіту знайдено сорбовану воду і незначну кількість сорбованого CO₂ з максимумами десорбції при 80 і 120 °С відповідно. В температурному інтервалі 200–400 °С спостерігається виділення CO₂ і SO₂ $m/z = 64$, які є продуктами розкладання карбоксильних і сірковмісних груп поверхні шунгіту. За більш високих (> 400 °С) температур в ТПДМС-спектрах помітно виділення води та СО, що пояснюється деструкцією поверхневих гідроксильних і фенольних груп шунгіту.

На рис. 4 наведено частини ТПДМС-спектрів продуктів десорбції, які утворюються на поверхні шунгіту при його використанні для очищення водно-спиртових сумішей. В ТПДМС-спектрах шунгіту після п'яти циклів сорбції (див. рис. 4, а) знайдено фрагменти спиртової серії з $m/z = 31$ (CH₂ = O⁺H) і $m/z = 45$ (CH₂-CH₂ = O⁺H), а також фрагменти алканової з $m/z = 29$ (C₂H₅⁺) і алкенової з $m/z = 27$ (C₂H₃⁺) серій.

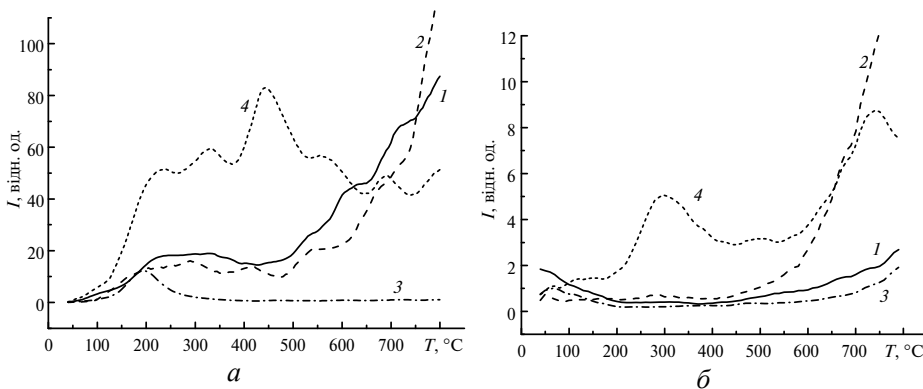


Рис. 4. Частини ТПДМС-спектрів продуктів десорбції з $m/z = 27$ (1), 29 (2), 31 (3) та 45 (4) з поверхні шунгіту після п'яти циклів адсорбції (а) і шунгіту після термічної обробки в CO₂ (б).

Після термічної обробки в CO₂ при 300 °С (див. рис. 4, б) спостерігали такі ефекти. Інтенсивність виділення продуктів, які належать до алканової та алкенової серій значно зменшується, що пояснюється значним видаленням сорбованих форм спиртів, альдегідів та інших органічних сполук під час термічної обробки. Термічну обробку проводили до практично повного видалення форм сорбованих органічних речовин в температурному інтервалі 30–500 °С. Практично єдиними частинками, які десорбуються з поверхні обробленого шунгіту, є частинки з $m/z = 45$. Ціми частинками, імовірно, є іони ⁺COOH, які можуть виникати внаслідок розкладання поверхневих карбоксильних груп в температурному інтервалі 200–400 °С.

Таким чином, термічна обробка шунгіту в CO₂ при 300 °С протягом 1 год приводить до практично повного видалення сорбованих органічних речовин і регенерації його поверхні.

Шунгіт, який використовували у п'яти циклах сорбції водно-спиртової суміші, було також оброблено в потоці аргону при 160 °С протягом 2 год. Для обробки було обрано температуру 160 °С, оскільки за цієї температури практично повністю завершується видалення з поверхні сорбованих речовин [7]. Після проведення термічної обробки було одержано частини ТПДМС-спектрів продуктів десорбції з поверхні зразка (рис. 5). Їх порівнювали з ТПДМС-спектрами шунгіту після п'яти циклів адсорбції (див. рис. 3, а і 4, а).

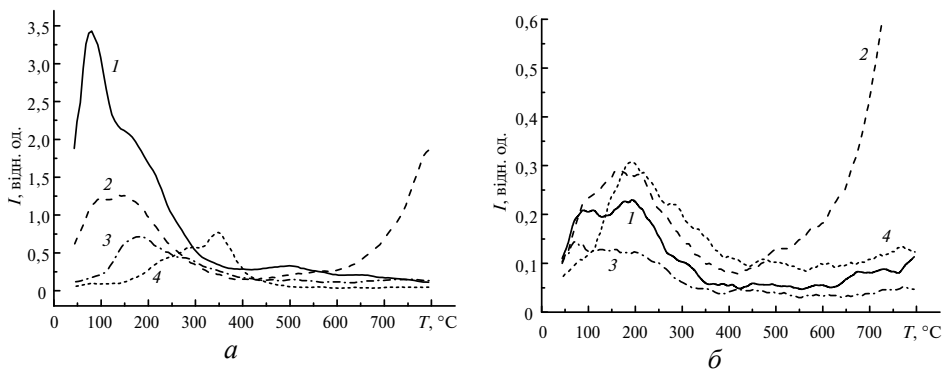


Рис. 5. Частини ТПДМС-спектрів продуктів десорбції з поверхні шунгіту після термічної обробки в аргоні: а – $m/z = 18^*$ (1), 28 (2), 44 (3) і 64 (4); б – $m/z = 27$ (1), 29 (2), 31 (3) і 45 (4); (*інтенсивність виділення води зменшено у 5 разів).

Як видно з рис. 5, а, після термічної обробки на поверхні шунгіту знайдено сорбовані форми H_2O і CO_2 з максимумами десорбції при 80 і 180 °С відповідно. Термічна обробка в аргоні приводить до суттєвого зменшення виділення CO , CO_2 та H_2O при температурах більших за 300 °С. Цей ефект може пояснюватися частковою деструкцією поверхневих груп, які розкладаються з виділенням відповідних продуктів. На рис. 5, б наведено частини ТПДМС-спектрів продуктів десорбції, які утворюються на поверхні шунгіту при його використанні для очищення водно-спиртових сумішей. В результаті термічної обробки в аргоні спостерігаються такі ефекти:

- інтенсивність всіх продуктів стає значно меншою, що пояснюється значним видаленням сорбованих форм під час термічної обробки в аргоні при 160 °С;
- термічна обробка приводить до практично повного видалення високотемпературних (> 400 °С) форм сорбованих органічних речовин;
- в результаті термічної обробки переважає видалення органічних молекул з поверхні шунгіту;
- відношення інтенсивностей виділення органічного фрагменту ($m/z = 45$) і води при 200 °С складає 0,109 для шунгіту після п'яти циклів адсорбції і 0,088 для шунгіту після термічної обробки, при 400 °С вказане співвідношення дорівнює 0,110 і 0,029 відповідно.

Отже, термічна обробка шунгіту в аргоні при 160 °С приводить до регенерації його поверхні.

Якщо порівнювати різні варіанти регенерації поверхні, то обробка за допомогою CO_2 є найбільш ефективною і приводить до повного видалення всіх продуктів адсорбції. В результаті такої обробки на поверхні шунгіту утворюються сорбовані форми CO_2 (карбоксильні групи), що може бути сприятливим для подальшого ефективного застосування регенованого шунгіту. В результаті обробки шунгіту в аргоні видаляється переважна кількість сорбованих продуктів. На поверхні лишається дуже незначна кількість найбільш стійких форм, які мають максимум десорбції при 200 °С.

Результати дослідження серії зразків шунгіту методом Фур'є-спектроскопії в середній ІЧ-області спектру показано на рис. 6. Із загального виду спектрів зрозуміло, що співвідношення сигнал–шум в деяких областях є незадовільним, однак це не заважає аналізувати положення високоінтенсивних смуг поглинання шунгіту.

Типовий спектр поглинання вихідного шунгіту (див. рис. 6, крива 1) характеризується наявністю широкої інтенсивної смуги поглинання поблизу 3380 см^{-1} , яка відноситься до поглинання $\nu(\text{O-H})$. Однак в спектрі відсутнє поглинання поблизу 3500 см^{-1} , що відповідає вільним ОН-групам. Смуга поглинання при 1170 см^{-1} та плече при 1210 см^{-1} відповідає поглинанню $\nu(\text{C-OH})$ фенольних груп. Найбільш інтенсивні смуги поглинання при 1090 і 1020 см^{-1} відповідають поглинанню $\nu_s(=\text{C-O-C})$ і $\nu_a(=\text{C-O-C})$, тобто показують наявність ефірних поверхневих груп.

Основною відмінністю спектру поглинання відпрацьованого шунгіту від даного спектру вихідного зразка є відсутність поглинання гідроксильними групами (3380 см^{-1}) і суттєве зменшення вкладу компоненти при 1170 см^{-1} , що відповідає поглинанню фенольних груп (див. рис. 6, крива 2).

На рис. 6, криві 3–5, видно, що використання різних режимів відновлювальної обробки майже не впливає на форму ІЧ-спектру поглинання таких зразків. Окремо варто зауважити, що інтенсивні смуги поглинання в діапазоні хвильових чисел $3500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 6, всі криві) є артефактами, наявність яких пояснюється спільною дією кількох факторів, а саме низькою інтенсивністю джерела випромінювання спектрометра і наявністю ліній поглинання атмосфери в цьому спектральному діапазоні.

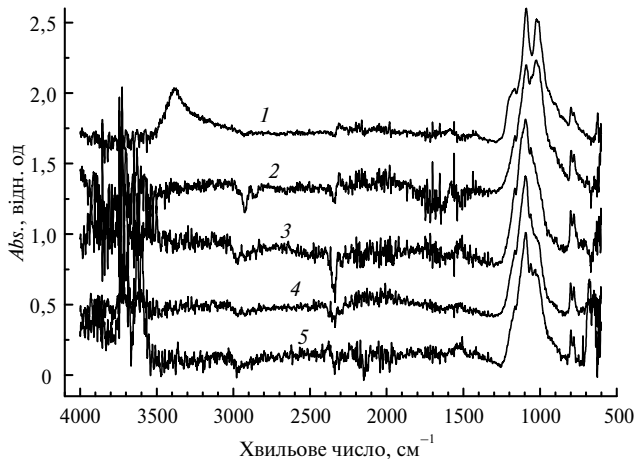


Рис. 6. Спектри ППВВ в середній ІЧ-області спектру ряду зразків шунгіту: природний шунгіт (1), шунгіт після проходження п'яти циклів сорбції (2), шунгіт, відновлений обробкою водяною парою при $170\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв (3), в атмосфері CO_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 60 хв (4), в потоці аргону при $160\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 120 хв (5).

В спектрах ППВВ зразків як відпрацьованого шунгіту, так і відновлених різними способами порошоків зникає лише одна смуга поглинання при 3380 см^{-1} , всі інші смуги залишаються. Можливою причиною є наявність різних типів ОН-груп на поверхні шунгіту – від спиртових до фенольних. Оскільки поверхня шунгіту є малою, вміст цих груп є невеликим. Частина цих груп може видалятися при обробці, а залишаються лише фенольні групи з поглинанням при 1170 і 1210 см^{-1} . Також в шунгіті є ОН-групи, зв'язані з його “неорганічною частиною”, та молекули води, асоційовані з цими групами. В результаті обробки ці групи також можуть видалятися.

Для регенерації шунгіту є важливим збереження (після будь-яких обробок) поглинання при 1170 , 1210 , 1090 і 1020 см^{-1} , що дозволяє говорити про збереження фенольних та ефірних груп, зв'язаних з вуглецем. Тобто власти-

вості вуглецевої матриці шунгіту повинні зберігатися після п'яти циклів сорбції і термічної обробки.

Таким чином, доведено, що термічна обробка в аргоні, водяною парою і в середовищі CO₂ приводить до практично повного видалення сорбованих органічних речовин і регенерації адсорбційних властивостей шунгіту. Для промислового використання можна рекомендувати всі способи регенерації шунгіту, але метод відновлення за допомогою CO₂ є більш економічно виправданий для використання на лікєро-горілчанних підприємствах, де в процесі спиртового бродіння виділяється саме вуглекислий газ. Він є дешевим, не токсичним і його доцільно рекомендувати для регенерації шунгіту в промислових умовах.

З одержаних даних випливає, що модифікування поверхні природного вуглецевого матеріалу з метою формування на поверхні ОН-груп має позитивно позначатися на адсорбційних характеристиках шунгіту і селективності видалення домішок як з водно-спиртових розчинів, так і з інших рідких середовищ. Імовірною причиною широкого спектру адсорбційних властивостей шунгіту є поєднання в його складі вуглецевої і мінеральної складової з мікро- і нанодисперсним розподіленням та наявністю різноманітних функціональних груп, що забезпечує формування адсорбційних центрів різної природи. Мезопориста структура матеріалу і висока адсорбційна ємність по відношенню до різних речовин, яка може бути легко відновлена, дозволяє рекомендувати шунгіт для практичного використання в якості матриці для інкапсуляції наночастинок металів.

Состояние поверхности природного мезопористого углеродного материала – шунгита исследовано с помощью электронной микроскопии, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализ. Способность к восстановлению адсорбционных свойств шунгита относительно сорбции высших спиртов и других примесей из водно-спиртовых растворов исследована методами термogrавиметрии и ИК-спектроскопии. Основным отличием спектров поглощения отработанного шунгита от исходного образца является отсутствие поглощения гидроксильных групп (3380 см⁻¹) и существенное уменьшение вклада компоненты при 1170 см⁻¹, что соответствует поглощению фенольных групп. Показано, что термическая обработка в аргоне, водяных парах и среде CO₂ приводит к практически полному удалению адсорбированных органических веществ и регенерации адсорбционных свойств шунгита, последний способ является более экономически оправданным.

Ключевые слова: природные сорбенты, мезопористые материалы, шунгит, адсорбционные комплексы, функциональные поверхностные группы.

The condition of the surface of natural carbon mesoporous material – shungite has been investigated using electron microscopy, micro X-ray spectroscopy and phase analyses. The ability to restore adsorption properties of shungite in relation to the extraction of higher alcohols and other impurities from aqueous-alcoholic solutions was investigated by methods of thermogravimetric analysis and IR spectroscopy. Main difference of used shungite and initial sample in IR absorption spectra is the absence of hydroxyl group band (3380 cm⁻¹) and a significant decrease of absorption component at 1170 cm⁻¹, corresponds to phenolic groups. It is shown that heat treatment in argon, water vapor and in the CO₂ atmosphere leads to almost complete removal of adsorbed organic substances and regeneration of the adsorption properties of shungite, the latter method is more cost-effective.

Keywords: natural sorbents, mesoporous materials, shungite, adsorption complexes, functional surface groups.

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены / под. ред. Л. Н. Сидорова. Москва: Изд-во “Экзамен”, 2005. 688 с.

2. Рожкова В.С., Кочнева И.В., Ковалевский В.В. Минералогическое исследование процессов взаимодействия шунгитовых пород с водой. *Геология и полезные ископаемые Карелии*. 2008. Вып. 11. С. 243–248.
3. Melnik L., Tkachuk N., Turchun O., Kutz A., Melnik Z. Water-alcohol absorbing cleaning out higher alcohols by shungite. *Ukrainian J. Food Sci.* 2014. Vol. 2, no. 2. P. 312–317.
4. Турчун О.В., Мельник Л.М., Ткачук Н.А., Мельник З.П. Адсорбція альдегідів із водно-спиртових розчинів шунгітом. *Наук. праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2014. Вип. 45, т. 3. С. 30–34.
5. Мельник Л.М., Строй А.Н., Шейко Т.В. Адсорбционная очистка сока столовой свеклы от ионов тяжелых металлов шунгитом. *Food Sci., Eng. Technol. Научни трудове*. Т. LVIII, світязь 2. Пловдив, 2011. С. 537–540.
6. Мельник Л.М., Шейко Т.В., Матко С.В., Мельник З.П. Спосіб регенерації природного вуглецевмісного мінерала шунгіта. *Пат. на корисну модель 94899*. Заявл. 10.12.2014. Бюл. № 23.
7. Мельник Л.М., Ткачук Н.А., Турчун О.В., Діюк В.Е., Іщенко О.В., Беда О.А., Кістерська Л.Д., Логінова О.Б., Лисовенко С.О., Гонтар О.Г., Гаращенко В.В. Адсорбційні властивості шунгіту в процесі очищення водно-спиртових розчинів. *Сверхтв. матеріали*. 2017. № 6. С. 59–66.
8. Холодкевич С.В., Березкин В.И., Давыдов В.Ю. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации. *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41, вып. 8. С. 1412–1415.

Надійшла до редакції 21.06.18

Після доопрацювання 01.02.19

Прийнята до опублікування 04.02.19