



**ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

В. Г. Литвиненко¹, К. К. Размахнин²

¹ПАО Приаргунское производственное горно-химическое объединение им. Е. П. Славского
E-mail: LitvinenkoVG@ppgho.ru, просп. Строителей 11, г. Краснокаменск 674673, Россия

²Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, E-mail: igdranchita@mail.ru,
Красный проспект 54, г. Новосибирск 630091, Россия

Представлены результаты исследования очистки газов от окислов азота и серы природными цеолитами, получены соответствующие зависимости. Показано, что наиболее эффективным сорбентом для очистки газов является железосодержащий модифицированный цеолит Шивыртуйского месторождения. Определена сорбционная емкость природных цеолитов, установлены параметры модифицирования.

Природные цеолиты, модифицирование, очистка, окислы азота и серы

**NATURAL ZEOLITES IN TECHNOLOGIES TO ENSURE
ENVIRONMENTAL SAFETY OF MINING INDUSTRIES**

V. G. Litvinenko and K. K. Razmakhnin

¹Priargunsky Industrial Mining and Chemical Association named after E.P. Slavsky
E-mail: LitvinenkoVG@ppgho.ru, pr. Builders 11, Krasnokamensk 674673, Russia

²Chinakal Institute of Mining, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
E-mail: igdranchita@mail.ru, Krasny pr. 54, Novosibirsk 630091, Russia

The results of studying gas purification from nitrogen and sulfur oxides by natural zeolites are presented, the corresponding dependences are obtained. It is shown that the most effective sorbent for gas purification is the iron-containing modified zeolite of the Shivyrtuisky deposit. The sorption capacity of natural zeolites is determined, the modification parameters are found.

Natural zeolites, modification, purification, nitrogen and sulfur oxides

В настоящее время технологии обеспечения экологической безопасности горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятий на основе использования природных сорбентов получают все более широкое распространение. Такие сорбенты как природные цеолиты применяются при очистке сточных и оборотных вод от тяжелых металлов, нефтепродуктов и радионуклидов, при захоронении токсичных отходов и рекультивации хвостохранилищ. Вместе с тем цеолиты могут эффективно применяться при очистке отходящих газов от окислов серы и азота. Данный подход позволит повысить эффективность очистки газов ТЭЦ горнопромышленных предприятий за счет применения доступного и недорогостоящего сырья [1–7].

В процессе проведения научных исследований изучена возможность очистки газов от окислов азота и серы модифицированными цеолитсодержащими породами Шивыртуйского месторождения с применением ионов поливалентных металлов. Схема экспериментальной лабораторной установки представлена на рис. 1. Установка смонтирована на стационарном щите и включает в себя параллельно запитанные съемные колонки, ротаметры для замера скоростей потоков и контроля расхода газа, термометр и систему колб с воронкой для приготовления газовой смеси [8, 9].

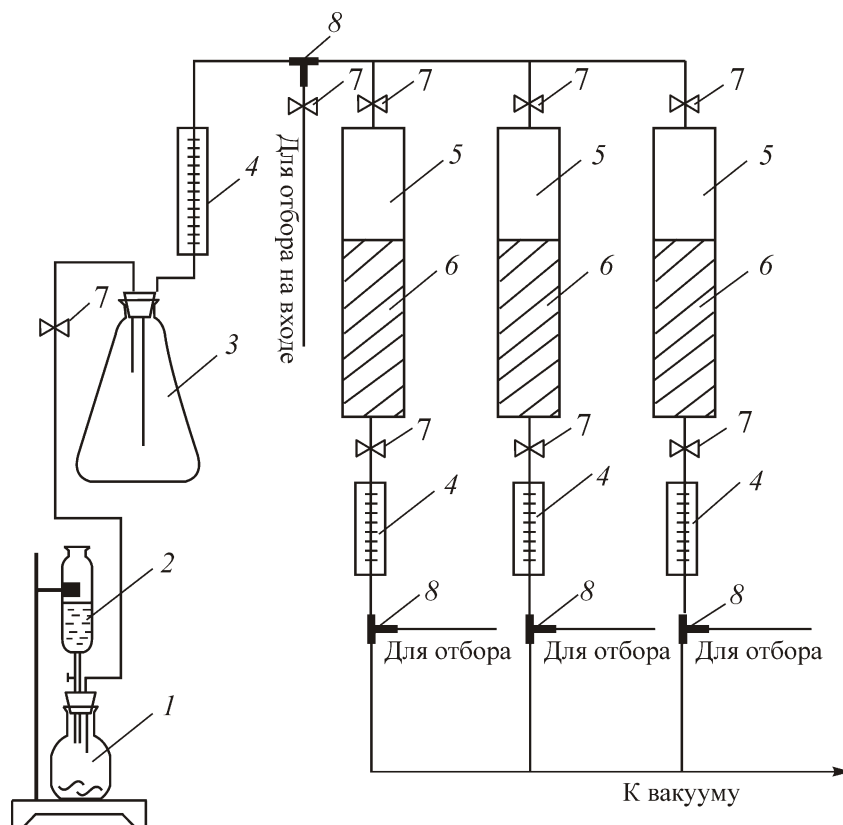


Рис. 1. Схема лабораторной установки для проведения эксперимента (1 — колба с отводом для газа; 2 — делительная воронка (капельница); 3 — емкость для донасыщения газа; 4 — ротаметр; 5 — сорбционная колонка; 6 — слой адсорбента; 7 — зажим; 8 — тройник)

В процессе эксперимента газ в колонку подавался сверху вниз, при этом напор потока поддерживался с помощью вакуума. Концентрация окислов измерялась по установленным методикам [10]. Отбор газа на анализ проводился с помощью воздуходувки. С целью изучения индивидуальных характеристик каждого из подготовленных образцов цеолитов сорбционную емкость определяли на монокомпонентных газах. Концентрации ингредиентов поддерживали в пределах, соответствующих концентрациям в дымовых газах ТЭЦ.

Эксперименты по изучению сорбционных параметров цеолитов осуществлялись в три этапа. В качестве эталона сравнения использовались пробы природного цеолита с предварительной подготовкой (модифицированием) или без нее. Моногаз получали путем дозировки в атмосферный воздух диоксида серы, выделенного при взаимодействии сернисто-кислого натрия и серной кислоты



Концентрация SO_2 на входе колонки (рис. 1) поддерживалась на уровне $1.0 - 2.2 \text{ г/мм}^3$. Эксперимент считался законченным, если в течение $1 - 2 \text{ ч}$ на выходе из колонки регистрировалась концентрация газа, равная входной. Изучение процесса извлечения окислов серы из монокомпонентного газа проводили на восьми пробах фракции $-5 + 3 \text{ мм}$. Экспериментальные данные (рис. 2) позволили установить, что природный цеолит в естественном виде (№ 1) и оба импрегнированных образца, полученных путем пропитки их с последующей сушкой (№ 4, 5), работали в режиме насыщения около 3 ч . При этом расход газа составлял $1.2 \text{ м}^3/\text{с}$, масса навески — $m = 100 \text{ г}$. Вместе с тем проба, содержащая железо, показала более высокую степень очистки $\alpha = 40 - 70 \%$, а объем очищаемых газов составил $3 - 4$ тыс. объемов на один объем фильтра. В ходе научных исследований установлено, что абсолютно инертным по отношению к диоксиду серы является цеолит, модифицированный серной кислотой (№ 3).

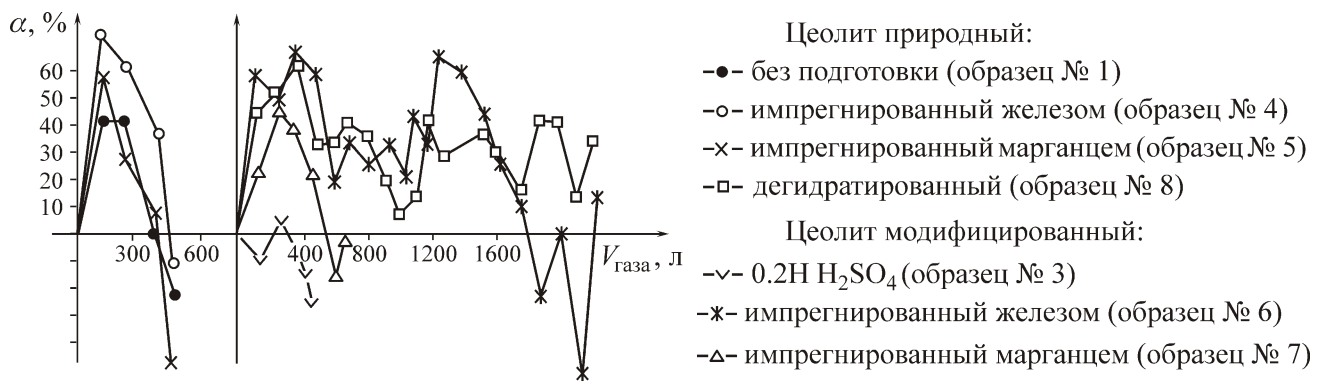
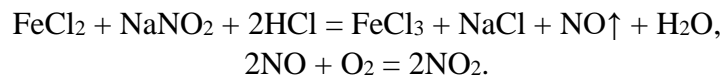


Рис. 2. Степень очистки газа от диоксида серы

Во второй серии опытов в качестве эталона использовался природный цеолит, дегидратированный в течение 1 ч при 150°C. При этом в параллельные колонки загружали пробы № 6 и 7, прошедшие полную обработку, т. е. активированные 0.2 моль-экв/л серной кислотой и пропитанные соответственно растворами железа и марганца. Содержание металлов в пробах составило 3.3 % железа (№ 6) и 2.4 % марганца (№ 7). Полученные данные позволили установить, что самой низкой адсорбционной способностью по диоксиду серы обладает проба № 7 (модифицированный цеолит, импрегнированный марганцем). Необходимо отметить, что пробы дегидратированного (№ 8) и импрегнированного железом цеолита (№ 6) имеют равнозначную сорбционную емкость по диоксиду серы (14.8 г/кг). Вместе с тем импрегнированный железом цеолит (HFe — модифицированный цеолит) способен обеспечить более глубокую степень очистки газа в течение 12–16 ч — $\alpha \sim 44\%$.

В процессе проведения эксперимента изучалась также возможность очистки отходящих газов от окислов азота. Исследование процесса извлечения окислов азота из монокомпонентного газа осуществляли на восьми пробах фракции – 5 + 3 мм. Окислы азота для приготовления газовой фазы получали путем взаимодействия хлористого железа, нитрита натрия и соляной кислоты.



На рис. 3 представлены зависимости насыщения окислами азота цеолитовых проб № 1, 4, 5, работавших параллельно. Расход газа поддерживался на уровне 2 м³/с, концентрация окислов азота колебалась от 0.1 до 2.7 г/нм³ и составила в среднем за опыт 0.65 г/нм³. Наибольшим сходством с исследуемым компонентом обладает природный цеолит, насыщенный марганцем (№ 5), динамическая емкость которого на 20 % выше, чем для двух других проб. При этом глубина очистки моногаза в течение 50–60 ч колебалась на уровне 50–80 %, в то время как образцы цеолита, пропитанного раствором железа (№ 4), и природного цеолита без обработки (№ 1) обеспечивали 30–60 %-ю степень очистки.



Рис. 3. Зависимость динамической емкости сорбентов от количества очищенного от окислов азота многокомпонентного газа (условия эксперимента: расход газа 120 л/ч; концентрация NO_x исходная 0.2–1.8 г/нм³; масса цеолита m₁ = m = 100 г, m₂ = 90 г, m₄ = 50 г)

Время насыщения цеолитов ограничивалось 50 ч. Емкость образцов по истечении данного времени продолжала увеличиваться и лишь после 90 ч работы наблюдался резкий спад показателей и потеря поглощенного вещества. Эксперимент проводился при следующих параметрах: расход газа 2 л/мин, масса образца № 1 (цеолит в естественном состоянии) $m_1 = 100$ г, масса образца № 4 (цеолит, пропитанный раствором соли железа) $m_4 = 50$ г, масса образца № 5 (цеолит, пропитанный раствором соли марганца) $m_5 = 100$ г.

Во второй серии экспериментов изучен процесс адсорбции на модифицированных серной кислотой пробах № 3, 6, 7. Содержание железа и марганца в 7 и 6 пробах определено на уровне 3 и 4 % соответственно. В ходе исследований стабильными значениями характеризовалась проба природного H-модифицированного цеолита № 3: глубина очистки газа в течение 10 ч держалась на уровне 80–90 %, затем постепенно снижалась до 20 %. Средний показатель за 64 ч — 45 % при насыщении 4 % массовых долей.

Самые низкие показатели получены на H-Mn-модифицированном цеолите (№ 7): степень очистки за время проведения эксперимента составила в среднем 33 %, насыщение — 3.6 мас.%. Третья проба (№ 6) модифицированного цеолита, насыщенного железом, в течение 30 ч обеспечивала степень очистки в среднем на 77 %, насыщение окислами азота в это время составляло 40.1 г/кг цеолита, т. е. вдвое больше насыщения H-модифицированной и в 1.6 раза H-Mn-модифицированной проб. При дальнейшей эксплуатации данных проб качественные показатели процесса адсорбции пришли в равновесие, насыщение образцов № 3 и 7 выровнялось и стало сопоставимо соответствующим параметрам для Mn-модифицированной пробы № 5: 39.7–36.4 и 37.3 г/кг цеолита. В отличие от Fe-содержащей пробы № 4 H-Fe-модифицированный цеолит (№ 6) обладает емкостью по окислам азота на уровне 6 мас.%, т. е. почти в два раза выше.

На третьем этапе исследований в качестве сорбента испытывались необогащенный шабазит Талан-Гозагорского месторождения и дегидратированный цеолит Шивыртуйского месторождения. При этом масса образцов составила 50 г, расход газа — 2 л/мин. Необходимо отметить, что по сравнению с цеолитом Шивыртуйского месторождения, шабазит является менее эффективным адсорбентом по степени очистки газа от окислов азота (23 %).

ВЫВОДЫ

В процессе проведения научных исследований определено, что наиболее эффективным для очистки отходящих газов от окислов азота является железосодержащий модифицированный цеолит (№ 6): средняя степень очистки за 64 ч работы 58.6 %, сорбционная емкость по отработываемому ингредиенту 58.4 г на 1 кг пробы. При этом соблюдались следующие параметры эксперимента: образец № 3 — H-модифицированный цеолит; образец № 7 — H-Mn-модифицированный цеолит; № 6 — H-Fe-модифицированный цеолит; расход газа 2 л/мин; масса образцов 50 г. Вместе с тем модифицированный железом цеолит (HFe — цеолит) обеспечивает достаточно глубоко степень очистки газа от диоксида серы ($\alpha \sim 44$ %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. **Shushkov D. A. and Shuktomova I. I.** Sorption of radioactive elements by zeolite-containing rocks, *Izvestia of the Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences*, 2013, issue 1 (13), pp. 69–73. [Шушков Д. А., Шуктомова И. И. Сорбция радиоактивных элементов цеолитсодержащими породами // Изв. Коми научного центра УрО РАН. — 2013. — Вып. 1(13). — С. 69–73.]
2. **Shushkov D. A., Kotova O. B., and Kapitanov V. M.** Timan's analcime-containing rocks as a promising type of minerals, *Scientific recommendations for the national economy, Syktyvkar, Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences*; 2006, issue. 123, 40 pp. [Шушков Д. А., Котова О. Б., Капитанов В. М. Анальцимсодержащие породы Тимана как перспективный вид полезных ископаемых // Научные рекомендации – народному хозяйству. — Сыктывкар: КНЦ УрО РАН, 2006. — Вып. 123. — 40 с.]

3. **Li H., Watson J., Zhang Y., Lu H., and Liu Z.** Environment-enhancing process for algal wastewater treatment, heavy metal control and hydrothermal biofuel production: A critical review, *Bioresource Technology*, 2020, vol. 298, 122421.
4. **Manouchehri H. R., Rao K. H., and Forsberg K. S. E.** Review of electrical separation methods. Parts 1, 2, Fundamental aspects and practical considerations, *Minerals and Metallurgical Processing*, 2000, vol. 17, no. 1, 3. February, August.
5. **Yusupov T. S.** Methods for concentrating and isolating zeolites from rocks // Methods for diagnostics and quantitative determination of the content of zeolites in rocks, Novosibirsk, Institute of Geology and Geophysics, Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences, 1985, pp. 161–168. [**Юсупов Т. С.** Способы концентрирования и выделения цеолитов из горных пород // Методы диагностики и количественного определения содержания цеолитов в горных породах. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1985. — С. 161–168.]
6. **Khatkova A. N. and Razmakhnin K. K.** Rational technologies for processing zeolite-containing rocks of the Eastern Transbaikalia. Monograph. Chita, Transbaikalia State University, 2012, 274 pp. [**Хатькова А. Н., Размахнин К. К.** Рациональные технологии переработки цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья. Монография. — Чита: ЗабГУ, 2012. — 274 с.]
7. **Milyutin V. V., Razmakhnin K. K., Khatkova A. N., and Nekrasova N. A.** Natural Zeolites of Eastern Transbaikalia in Technologies for Mining Enterprises Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Research, Engineering and Management*, 2020, vol. 76, no. 3, Kaunas University of Technology, pp. 62–70.
8. **Litvinenko V. G. and Mukminov V. V.** The main directions of using zeolites in industry, Prospects for the use of zeolite-containing tuffs in Transbaikalia, Chita, 1990, pp. 66–71. [**Литвиненко В. Г., Мукминов В. В.** Основные направления использования цеолитов в промышленности // Перспективы применения цеолитсодержащих туфов Забайкалья. — Чита, 1990. — С. 66–71.]
9. **Litvinenko V. G., Chupretov V. M., and Mukminov V. V.** The use of zeolite of the Shivyrtsuisky field for cleaning the flue gases of thermal power plants, funds of the Central Scientific Research Laboratory, 1989. [**Литвиненко В. Г., Чупретов В. М., Мукминов В. В.** Использование цеолита Шивыртуйского месторождения для очистки дымовых газов ТЭЦ, фонды ЦНИЛ, 1989.]
10. **Collection** of methods for determining the concentration of pollutants in industrial emissions, Leningrad, Goskomgidromet, 1978, 272 pp. [**Сборник** методик по определению концентрации загрязняющих веществ в промышленных выбросах. — Ленинград, Госкомгидромет, 1978. — 272 с.]