

УДК 622.7, 553, 556, 622.353.4.004

**ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД
В ТЕХНОЛОГИЯХ ОБОГАЩЕНИЯ**

К. К. Размахнин^{1,2}, И. С. Курошев², А. В. Бондарев³, И. Б. Размахнина¹

¹Читинский филиал Института горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,
E-mail: igdranchita@mail.ru, ул. Александро-Заводская, 30, 672032, г. Чита, Россия

²ФГАУ НИИ "Центр экологической и промышленной политики",
пер. Стремянный, 38, 115054, г. Москва, Россия

³НИУ Белгородский государственный университет,
ул. Победы, 85, 308015, г. Белгород, Россия

Рассмотрены вопросы гидрохимической модификации свойств цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья. Установлена возможность использования кислотной модификации природных цеолитов для повышения их адсорбционной способности. Разработана технология обогащения и химической модификации цеолитовых пород с учетом проведенных исследований по применению обработки ультразвуком, ускоренными электронами и мощными электромагнитными импульсами. Установлена зависимость степени деалюминирования и кремниевого модуля природных цеолитов Восточного Забайкалья от концентрации серной кислоты. Представлены результаты компьютерного моделирования цеолитовых минералов, основанного на квантово-химическом взаимодействии частиц. Определены параметры использования высококачественной цеолитовой продукции в технологиях управления горнопромышленными отходами.

Цеолитсодержащие породы, обогащение, гидрохимическая модификация, водная подготовка, серная кислота, адсорбционная способность, перспективы использования

DOI: 10.15372/FTPRPI20220513

Наиболее эффективные инструменты многоцелевого назначения при реализации природоохранных мероприятий — сорбенты, обладающие набором необходимых свойств, в первую очередь адсорбционных [1]. Такие сорбенты природного происхождения, как цеолитсодержащие породы (ЦСП), представляют собой доступное сырье по ресурсам и стоимости. Уникальные сорбционные свойства природных цеолитов могут эффективно использоваться в системах управления горнопромышленными отходами [1, 2].

В настоящее время ЦСП в горной промышленности используются ограниченно: при закладке выработанного пространства (шахт, карьеров) в смеси с пустыми породами и минеральным сырьем хвостохранилищ, а также при отсыпке автодорог технического назначения [1]. Уникальные свойства и потенциал природных цеолитов позволяют определить эффективные подходы к их применению в системах обращения с отходами горного производства для решения задач существенной минимизации и предотвращения негативного влияния техногенных образований на окружающую среду. К числу таких задач следует отнести очистку отходящих газов,

сточных и оборотных вод, рекультивацию и консервацию хвостохранилищ и отвальных пород, а также захоронение токсичных и радиоактивных отходов. Основная причина ограниченности масштабного применения ЦСП — низкое качество минерального сырья, содержащего 35–60 % минералов цеолита. Необходима разработка эффективных технологий обогащения и модификации ЦСП с целью получения высококачественных цеолитовых продуктов и существенного расширения направлений использования природных цеолитов, в том числе в мероприятиях по утилизации, обезвреживанию, рекультивации и захоронению отходов горного производства.

В качестве объектов исследований использованы породы Шивыртуйского месторождения, содержащие монтмориллонит и клиноптилолит, а также Холинское, имеющие в составе клиноптилолит. Моделирование цеолитовых минералов ЦСП Восточного Забайкалья выполнялось для наиболее распространенных типов: шабазита (Талан-Гозагорское месторождение), клиноптилолита (Холинское и Шивыртуйское) и морденита (Бадинское).

Установлено, что технологии обогащения и модификации ЦСП должны базироваться на сочетании классических методов удаления примесей [1–5]. К таким методам следует отнести магнитную и электрическую сепарации в комбинации с направленной рудоподготовкой: акустическое (ультразвуковое) воздействие, обработка ускоренными электронами, мощными электромагнитными импульсами, термическое воздействие (обжиг). Комбинирование методов направленного воздействия, обогащения и модификации обуславливают значительное повышение контрастности разделяемых минералов и эффективность их раскрытия. Глубокая очистка природных цеолитов от таких примесей, как монтмориллонит, окислы железа, кварц, кальцит и микроклин, не обеспечивает в полной мере эффективное управление физико-химическими свойствами. В результате существенно снижается потенциал широкого применения природных цеолитов в адсорбционных технологиях, в том числе при обращении с отходами горной промышленности. В этой связи возникает необходимость исследования возможности химической модификации их свойств как дополнительного способа повышения адсорбционной способности.

Управление физико-химическими свойствами цеолитов может осуществляться посредством деалюминирования с целью получения продукции с повышенной адсорбционной способностью [6–8]. Модификация природных цеолитов деалюминированием позволяет существенно расширить возможности их применения, в том числе в мероприятиях по защите окружающей среды от воздействия горнопромышленных комплексов; повысить срок их безопасного использования в сорбционных процессах, а также гарантировать их устойчивость при захоронении за счет снижения скорости десорбции поглощенных элементов.

Проведены исследования по применению операции деалюминирования ЦСП Восточного Забайкалья в сочетании с традиционными методами обогащения. Разработана принципиальная схема обогащения ЦСП, включающая рудоподготовку, акустическую обработку, электромагнитную и электростатическую сепарации с контрастной электризацией парами салициловой кислоты ($C_7H_6O_3$), а также операцию деалюминирования серной кислотой 5 %-й концентрации (рис. 1).

Методика проведения исследований по предложенной принципиальной схеме обогащения ЦСП заключалась в следующем. Породы измельчались в стержневой мельнице и разделялись по классам крупности ($-0.1 + 0.044$ мм). Далее применялось обесшламливание с удалением минеральных частиц размером менее 0.05 мм. Акустическое воздействие на ЦСП проводилось с помощью ультразвукового низкочастотного диспергатора УЗДН-1 при частоте волн 40 кГц в течение 5 мин.

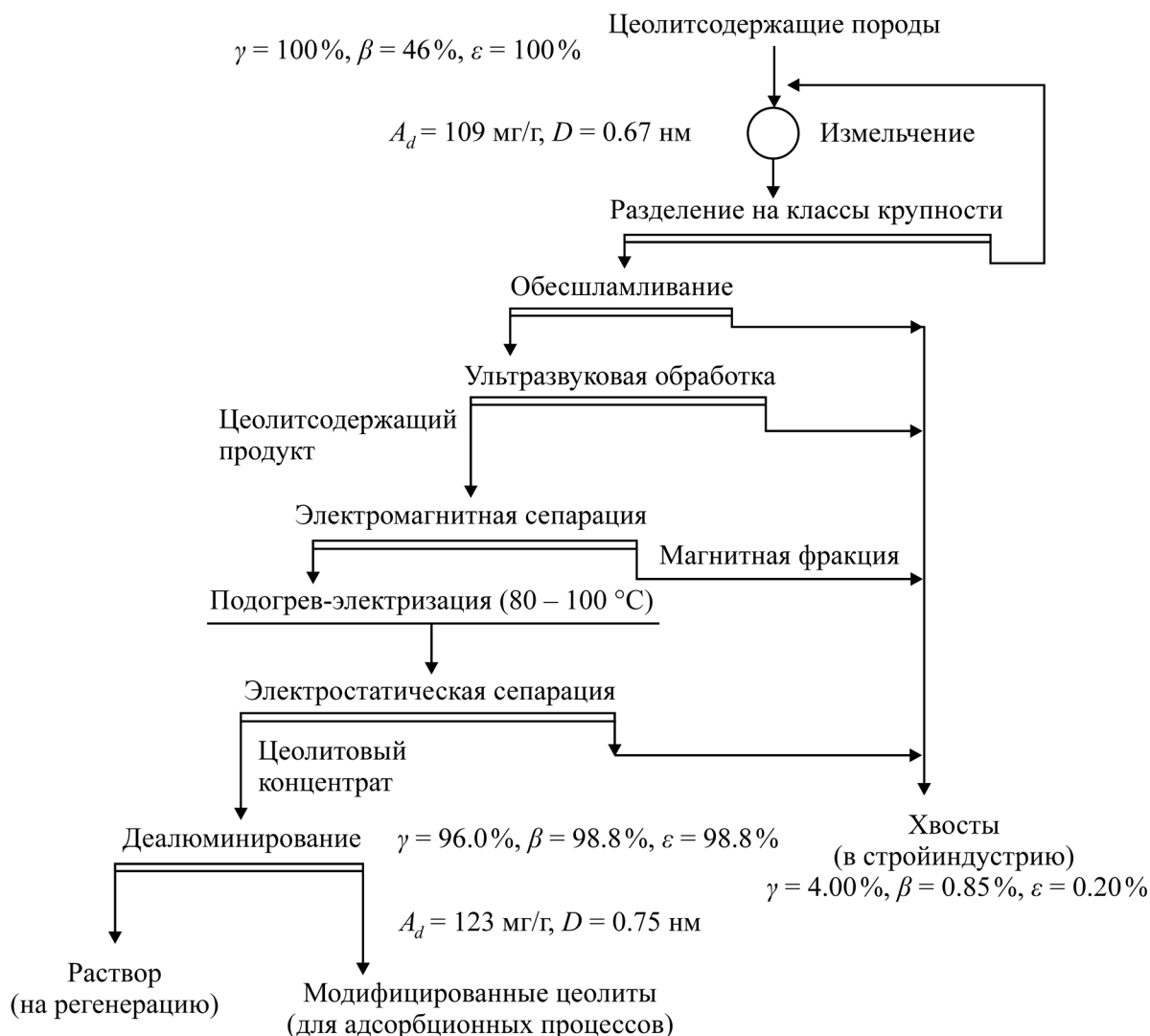


Рис. 1. Принципиальная схема обогащения и химической модификации ЦСП: γ — выход продукта от исходного; β — содержание полезного компонента в продукте; ε — извлечение полезного компонента; A_d — адсорбционная способность; D — диаметр входных окон

Осадок высушивался и отправлялся на электромагнитную сепарацию в изодинамическом поле, с применением которой извлекались Fe-содержащие примеси (гематит, оливин). Продукт, получаемый при отмучивании, объединялся с продуктом обесшламливания. Немагнитный продукт поступал на электростатическую сепарацию с предварительной обработкой парами салициловой кислоты (концентрация $0.2 \cdot 10^{-3} - 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ кг/см}^3$), в результате чего извлекались минералы кварца и полевых шпатов. Непроводящий продукт электростатической сепарации объединялся с продуктами отмучивания и обесшламливания. Полученная электростатической сепарацией проводящая фракция является цеолитовым концентратом, который можно подвергнуть направленному деалюминированию посредством 5–20 %-го раствора серной кислоты (альтернативный вариант 5–20 %-й раствор HCl) при температуре процесса $70 - 75^\circ\text{C}$. Для комплексного использования ЦСП в рамках предлагаемой технологии продукты отмучивания, обесшламливания и непроводящая фракция могут также подвергаться деалюминированию и найти практическое применение, в частности, при закладке выработанного пространства.

Установлено, что разработанная технология обеспечивает получение высококачественных цеолитовых продуктов с содержанием цеолитовых минералов 98.8 %, обуславливая эффективность последующего деалюминирования. За счет деалюминирования природных цеолитов возрастает их адсорбционная способность, увеличивается диаметр входных окон D цеолитов до $\sim 0.6 - 0.75$ нм и существенно повышается модуль Si / Al .

Результаты исследований позволили определить, что сернокислотная модификация не нарушает параметры кристаллической решетки цеолитовых минералов Шивыртуйского и Талан-Гозагорского месторождений (клиноптилолит и шабазит соответственно). В результате кислотной модификации наблюдается появление переходных пор и увеличение количества микропор, что существенно повышает адсорбционную емкость природных цеолитов.

Проведена кислотная активация ЦСП Восточного Забайкалья в режиме кипения. Химический состав исходных и кислотоактивированных цеолитов Восточного Забайкалья в режиме кипения представлен в табл. 1. Показано, что при кислотной модификации происходит переход катионов металлов в раствор деалюминирования.

ТАБЛИЦА 1. Зависимость степени деалюминирования и кремниевого модуля природных цеолитов Восточного Забайкалья от концентрации серной кислоты

Концентрация H_2SO_4 n , моль·экв/л	ЦСП Шивыртуйского месторождения		ЦСП Холинского месторождения	
	Al_2O_3 , %	Si / Al	Al_2O_3 , %	Si / Al
—	13.61	4.62	12.21	5.37
0.25	11.22	5.60	8.31	7.90
0.50	9.74	6.45	6.74	9.74
1.00	6.21	10.13	6.42	10.22
2.00	2.05	29.26	2.15	32.00

В результате кислотной обработки минералов клиноптилолита Шивыртуйского и Холинского месторождений наблюдается частичное деалюминирование, частичное удаление катионов и декатионирование, что обуславливает увеличение диаметра входных окон клиноптилолита до $\sim 0.6 - 0.75$ нм. Кислотная обработка шабазита $((\text{Na}_2\text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, входящего в состав ЦСП Талан-Гозагорского месторождения, увеличивает размеры входных окон с $0.37 - 0.50$ до $0.6 - 0.7$ нм, морденита $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ с $0.67 - 0.70$ до 0.75 нм.

Декатионирование с ростом концентраций серной кислоты от 0.25 до 2.00 n в природных цеолитах месторождений Восточного Забайкалья приводит к повышению значений кремниевого модуля Si / Al (табл. 1). При увеличении концентрации кислоты происходит разрушение кристаллической решетки и образование аморфной фазы.

При помощи компьютерного моделирования ЦСП Восточного Забайкалья, основанного на квантово-химическом взаимодействии частиц, получены данные о структуре цеолитов до и после кислотной модификации (деалюминирования), а также определены параметры их входных окон (рис. 2), для чего использовалась база данных типов цеолитовых каркасов, разработанная в рамках международной цеолитной ассоциации [9].

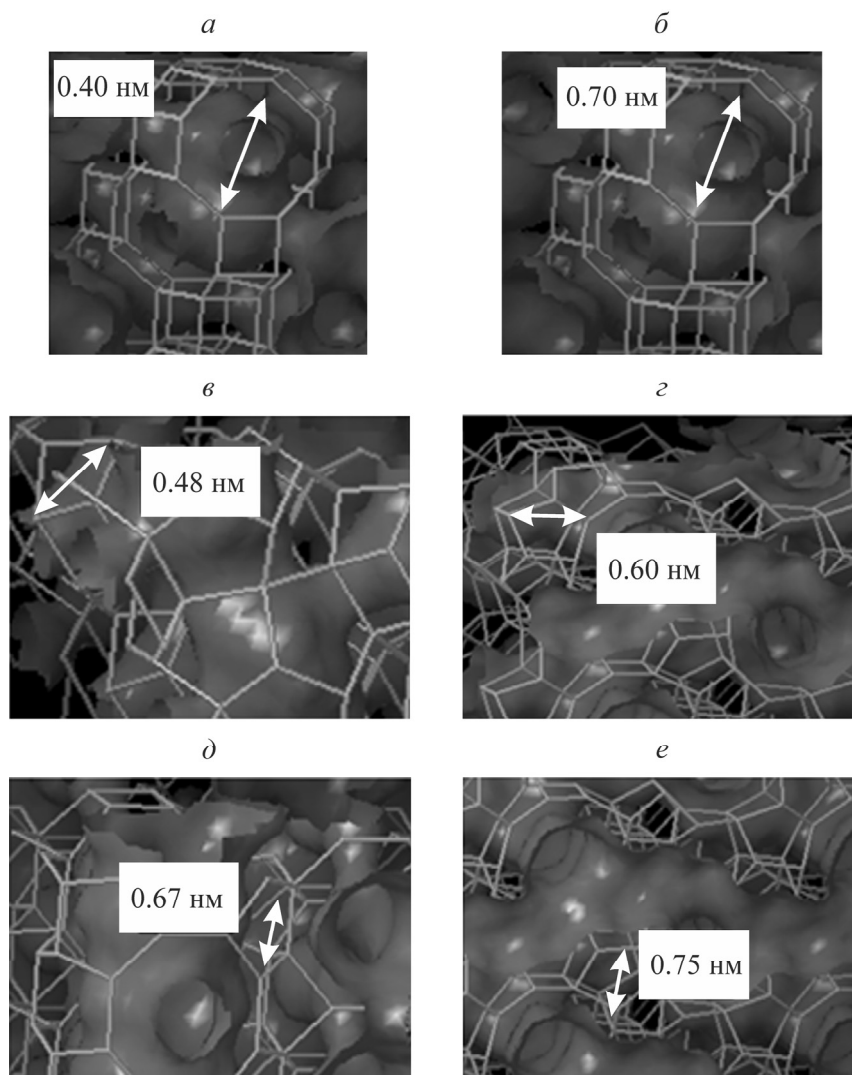


Рис. 2. Шабазит ЦСП Талан-Гозагорского месторождения до (а) и после (б) кислотного деалюминирования; клиноптилолит ЦСП Шивыртуйского и Холинского месторождений до (в) и после (з) кислотного деалюминирования; морденит ЦСП Бадинского месторождения до (д) и после (е) кислотного деалюминирования

Моделирование цеолитовых минералов показало, что кислотное деалюминирование содержащегося в ЦСП Шивыртуйского и Холинского месторождений клиноптилолита, способствует увеличению диаметра его входных окон до ~ 0.6 нм, шабазита ЦСП Талан-Гозагорского месторождения — с $0.37–0.50$ до $0.6–0.7$ нм, морденита ЦСП Бадинского месторождения — с $0.67–0.70$ до 0.75 нм. Таким образом, подтверждается возможность применения цеолита для сорбции компонентов жидких и газообразных отходов: радионуклидов (цезий, стронций, торий), мышьяка, тяжелых нефтепродуктов, диоксида серы и т. д. (табл. 2). Установлено, что получаемая в результате реализации разработанных технологий процессов кислотной модификации ЦСП продукция соответствует предъявляемым требованиям для использования при управлении горнопромышленными отходами путем их селективной очистки и обезвреживания, а также посредством применения цеолитов в качестве материала для рекультивации и захоронения техногенного сырья.

ТАБЛИЦА 2. Параметры использования высококачественной цеолитовой продукции в технологиях управления горнопромышленными отходами

Основной цеолитовый минерал	Размер входных окон, нм	Сорбируемые вещества
Клиноптилолит	0.60–0.75	Cs ¹³⁷ , Sr ⁹⁰ , мышьяк, торий, нефтепродукты
Шабазит	0.60–0.70	
Морденит	0.75	

Процесс создания технологий переработки ЦСП зависит от выявления рациональных условий проведения процессов их химической модификации. Химические методы модификации ЦСП Восточного Забайкалья базируются на избирательном растворении железо- и алюмосодержащих минералов в водных растворах кислот с последующим выделением извлекаемого компонента из раствора. Установлено, что для наиболее эффективного деалюминирования в технологическом процессе необходимо использовать серную кислоту. Применение серной кислоты схоже с традиционным обогащением минерального сырья в части необходимости проведения рудоподготовки и извлечения заданного количества компонентов из ЦСП.

Схема цепи аппаратов для реализации технологии химической модификации природных цеолитов Восточного Забайкалья включает (рис. 3): обработку серной кислотой в емкости для деалюминирования 1 с мешалкой, фильтрацию перекачанных насосом 2 растворов в фильтр-прессе 4 с дальнейшим извлечением из них алюминия в электролизере 5. Осадок фильтрования направляется в сушилку 6 для сушки и последующим получением гранул силиката в грануляторе 7. Насыщение растворов деалюминирования осуществляется в емкости 3.

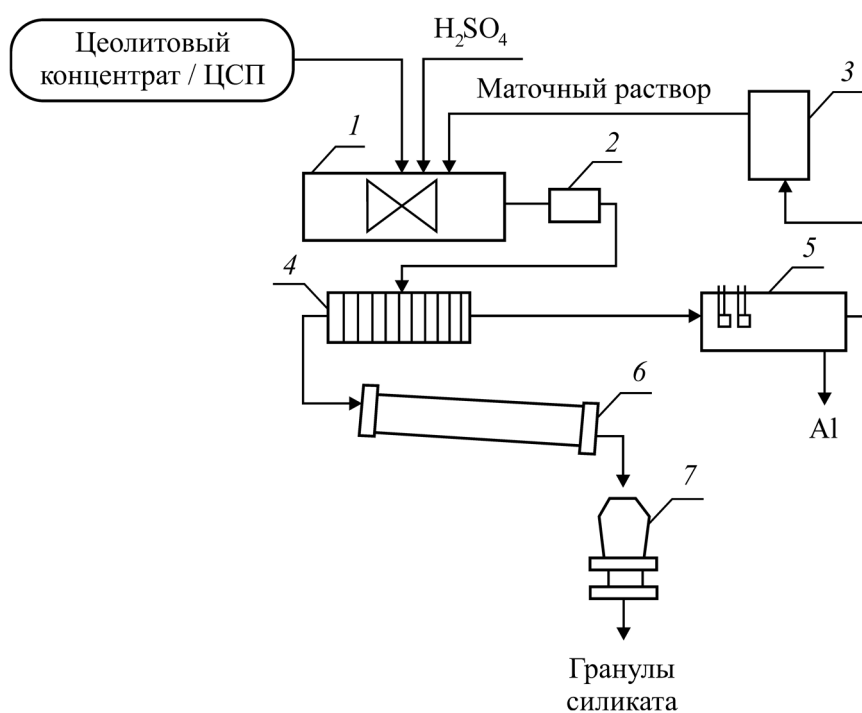


Рис. 3. Схема цепи аппаратов для реализации технологии химической модификации цеолитов: 1 — емкость с мешалкой; 2 — поршневой насос; 3 — емкость для насыщения раствора; 4 — фильтр-пресс; 5 — электролизер; 6 — сушилка; 7 — гранулятор

Одно из основных преимуществ химической модификации ЦСП — возможность извлечения необходимых компонентов в раствор без затрат на измельчение для полного раскрытия зерен минералов. Химическая модификация измельченных (тонкодисперсных) ЦСП протекает с более высокой скоростью за счет увеличения активной части поверхности минералов. На определение необходимой крупности ЦСП для эффективного ведения процесса химической модификации влияет заданная степень деалюминирования, расход кислоты, а также микроструктура пород. Степень измельчения ЦСП в этом случае должна обеспечивать частичное вскрытие минералов, содержащих извлекаемый компонент, с целью доступа к ним кислоты. Негативным фактором высокой степени измельчения ЦСП является возникновение эффекта сцепления частиц между собой, что приводит к увеличению их размеров (агрегации) и отсутствию изменений удельной поверхности.

Алгоритм создания технологии химической модификации ЦСП основан на выполнении следующих требований:

- направленные акустические (ультразвуковая обработка), термические (обжиг), радиационные (обработка ускоренными электронами) и энергетические воздействия (МЭМИ) при химической модификации ЦСП обеспечивает не только диспергирующий эффект и повышение контрастности свойств, но и увеличивает степень воздействия модифицирующих растворов и глубину их проникновения в объем минеральных компонентов за счет наличия микроскопических трещин и каналов, образованных в том числе направленной рудоподготовкой;
- химическая модификация (деалюминирования) ЦСП с применением предварительного обжига проводится при температуре от 400 до 600 °С, продолжительности термического воздействия 60 мин и концентрации серной кислоты от 5 до 20 масс %.
- реагент деалюминирования выбирается исходя из экономических параметров, селективности действия, влияния на скорость реакции, продолжительности воздействия, а также коррозионного действия на применяемое оборудование;
- выбор способов модификации определяется результатами исследований минералогического и вещественного состава ЦСП, физическими, химическими и текстурно-морфологическими свойствами цеолитовых и вмещающих минералов, невысоким содержанием в них оксида алюминия, близостью свойств разделяемых компонентов, а также степенью химической устойчивости, входящих в состав пород минералов;
- наибольший эффект кислотной модификации (деалюминирования) ЦСП Восточного Забайкалья достигается при крупности частиц 0.1 мм, концентрации серной кислоты от 3 до 5 %, температуре процесса 70 °С и продолжительности воздействия 100 мин;
- полученные при кислотной модификации ЦСП растворы необходимо подвергать очистке (регенерации) от железа, кремния и от окиси кальция для повторного использования с целью достижения необходимого уровня рентабельности производства;
- технологические и экономические показатели химической модификации ЦСП определяются соотношением SiO_2 и Al_2O_3 ;
- следует учитывать возможность извлечения входящих в состав ЦСП примесей путем предварительного обогащения пород традиционными методами (электромагнитная и электростатическая сепарации), что позволяет предотвратить попадание в раствор оксидов железа, кремния и кальция;
- рациональными параметрами кислотной модификации ЦСП Восточного Забайкалья являются: применение емкостей с механическими мешалками, содержание твердого 70 %, температура процесса до 60 °С;

- рекомендуется использование оборудования, трубопроводной арматуры и отдельных деталей из кислотостойких материалов (нержавеющая и высоколегированная сталь), в частности марки $X_{10}CrAl_{18}$ и др.;
- альтернатива емкостям с механической мешалкой при химической модификации ЦСП — кислотное перколяционное деалюминирование в колоннах, рентабельность которого определяется значительным энергосбережением за счет высокой пористости пород, а также отсутствия необходимости измельчения пород и перемешивания в емкости;
- технологические показатели химической модификации в перколяционных колоннах зависят от крупности ЦСП, их вещественного состава, типа взаимосвязи минеральных компонентов, удельной поверхности минеральных частиц, температуры и концентрации кислотного раствора, а также продолжительности и гидродинамических условий процесса;
- для модификации ЦСП Восточного Забайкалья рекомендуется использовать серную кислоту, производство которой обеспечено ПАО Приаргунским производственным горно-химическим объединением (г. Краснокаменск), что в значительной степени определяет экономическую целесообразность процесса для цеолитного кластера, локализованного в регионе;
- извлечение компонентов из кислотных растворов модификации ЦСП осуществляется по технологии упаривания с последующим фильтрованием и грануляцией.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили установить эффективность применения гидрохимических воздействий для модификации свойств цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья с целью расширения направлений использования природных цеолитов, в том числе в технологиях снижения негативного влияния горнопромышленных отходов на окружающую среду. Применение качественных природных цеолитов с высокой адсорбционной способностью базируется на высокой ресурсоэффективности и относится к наилучшим доступным технологиям (НДТ) управления техногенным сырьем. Согласно информационно-техническому справочнику по наилучшим доступным технологиям (ИТС НДТ), модификация ЦСП имеет потенциал для внедрения при рекультивации и консервации хвостохранилищ, очистке сточных вод (ИТС НДТ 8-2015), захоронении токсичных и радиоактивных отходов, обращении с отходами производства и потребления (ИТС НДТ 17-2021), очистке отходящих газов (ИТС НДТ 20-2017), а также в процессах горнодобывающей промышленности (ИТС НДТ 16-2017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хатькова А. Н. Минералого-технологическая оценка цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья. — Чита: ЧитГУ, 2006. — 243 с.
2. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Иванова Т. А., Хатькова А. Н. Влияние мощных электромагнитных импульсных воздействий на технологические свойства цеолитсодержащих пород // ГИАБ. — 2004. — Семинар № 21. — С. 311–313.
3. Пат. 2229342 РФ. Способ обогащения цеолитсодержащих туфов / А. Н. Хатькова, В. П. Мязин, Е. А. Никонов, К. К. Размахнин // Опубл. в БИ. — 2004. — № 24.

4. Хатькова А. Н., Ростовцев В. И., Размахнин К. К. Влияние воздействия ускоренными электронами на цеолитсодержащие породы Восточного Забайкалья // ФТПРПИ. — 2013. — № 6. — С. 167–174.
5. Размахнин К. К. Обоснование и разработка технологий обогащения и модификации цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья // ФТПРПИ. — 2021. — № 3. — С. 148–157.
6. Юсупов Т. С., Шумская Л. Г. Новая концепция производства алюминия и его соединений из нетрадиционного алюмосиликатного сырья // ФТПРПИ. — 2009. — № 2. — С. 96–100.
7. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1984. — 592 с.
8. Черняк А. С. Химическое обогащение руд. — М.: Недра, 1987. — 224 с.
9. Европейская цеолитная ассоциация [сайт]. URL: asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php.

Поступила в редакцию 30/VI 2022

После доработки 12/IX 2022

Принята к публикации 21/IX 2022