

Установленные проявления вулканогенного пепла, в виде примеси в горючих сланцах нижнего эоцена, представлены вулканическими стеклами (чисто разложенными в зоне гипергинеза до цеолитов) свидетельствуют о массовой гибели ихтиофауны и водорослевой флоры обитателей лагуны. В среднеэоценовое время перегнивший сапропель, взмученный приливными течениями наступающими с запада на юг морской трансгрессии, с обломками каллафанита-фосфотизированных фрагментов береговых роющих организмов, служили субстратом собственно фосфоритовых пластов, локализованных стратиграфически выше горизонта размываемых горючих сланцев нижнего эоцена. Перегнивший сапропель водорослей, фосфор костей вымершей ихтиофауны, рыбий жир - перерабатывались кишечнополостными, о чём свидетельствует ходы роющих организмов и их копролиты, выполненные коллофанитом (франколитом) с высокими содержаниями  $P_2O_5$ , зафиксированные в большом количестве в пласте горючих сланцев нижнего эоцена. Ортофосфат кальция, содержащий фтор и примеси РЗЭ имеет как хемогенную, так и биогенную природу. Франколит (или карбонат-фторопатит) осаждаются на поверхности песчаных или мергельных бурожелезняковых сегрегаций, содержащих от 1,5 до 2,5% фтора, является также носителем не только РЗЭ, но и экологически опасных элементов (ВХВ), связанных с органикой. Мы отмечали выше уран и торий (хотя практически все месторождения фосфоритов состоят из уранилфосфатов), в совокупности с редкими землями (La, Ce, Eb, Gd, Y, Nd), суммарно достигающими значений до 400 г/т, а также стронций - со средними значениями 1,5 и максимальными 5,2 кг/т, селен и молибден (от первых г/т до 24 г/т) и другие.

Таким образом, оценку минерально-сырьевых ресурсов зернистых фосфоритов Кызылкума, содержащих редкие земли, желателно при дальнейшем углубленном их изучении возможности попутного извлечения ценных компонентов (кремний, фтор, уран и РЗЭ) при переработки фосфоритовых концентратов. Желателно сопровождать минерально-технологическим картированием природных содержаний  $P_2O_5$  и различных ВХВ примесей, с их допустимыми значениями в конечных продуктах удобрений – аммофосе и суперфосфате.

#### POTENTIAL USES OF NATURAL ZEOLITES FOR THE DEVELOPMENT OF NEW NANOMATERIALS

E. N. Kolobova<sup>1</sup>, M. A. Hernández Espinoza<sup>2</sup>, F. Chávez Rivas<sup>3</sup>

Scientific adviser professor A. N. Pestryakov<sup>1</sup>, scientific adviser professor V. Petranovskii<sup>4</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050, Russia

<sup>2</sup>Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, 72570, México

<sup>3</sup>Instituto Politécnico Nacional, Mexico Distrito Federal, 07738, México

<sup>4</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, 22800, México

**Abstract.** Zeolites stand apart among the many families of porous materials. Due to their structure, they have a number of important practical properties such as a high adsorption capacity and the ability to cation exchange. However, the main feature distinguishing them from other porous bodies and inherent only for zeolites is the ordering of the pores in their size, orientation, and mutual locations. Pore diameters for the crystalline structures of various zeolites may vary from 0.25 to about 1.5 nanometers. The crystalline arrangement of these pores in space converts zeolites in the naturally existing nanostructured materials.

**Keywords:** natural zeolites; nanoparticles; semiconductor nanomaterials; metal clusters.

#### Introduction.

In countries such as Cuba, Japan and the USA, many studies have been conducted that have led to new and innovative applications of natural zeolites. Other countries, such as Russia and Mexico, where zeolites are found in abundance, have the potential to become an industry leader of zeolitic materials. Innovative research work is needed to find new ways in which zeolites can be used to benefit people and the environment.

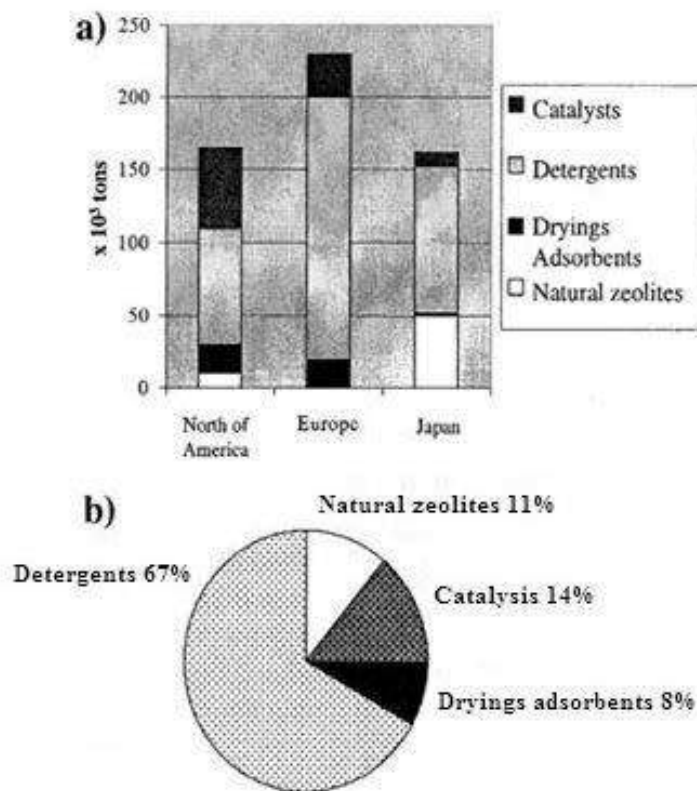
Although, there are no certain figures on the total amount of zeolites in the world, it is well known that they are present on all the continents with varying mineral contents and kinds. World production of natural zeolites was estimated in the year 2004 to be between 2.5 and 3 million metric tons based on reported production by some countries. Estimates for individual countries were China, 1,500,000 to 2,000,000 t; the Republic of Korea, 150,000 t; Japan, 160,000 t; the United States, 57,400 t; Cuba, 37,500 t; Hungary, 30,000 t; Slovakia, 25,000 t; South Africa, 15,000 t; New Zealand, 5,000 t; Canada, Italy, and the Commonwealth of Independent States (Russian Commonwealth), 4,000 t each; Greece, 3,000 t; and Ecuador, 2,070 t [9]. The major fields of applications of zeolites in the world were in animal feed, pet litter, water purification, and odor control, in decreasing order by tonnage. Some details of zeolite consumption [8] are shown in the Fig. 1.

Less than ten deposits are exploited at present in Russia, between others the Holinsk deposit (clinoptilolite) and Mukhor-Tala deposit (mordenite) in the Republic of Buryatia, and "Priargunskoe" Mining and Chemical Association [5]. Evaluation of the Mukhor-Tala deposit was reported in Ref. [7]. Such a small amount of produced zeolite (between 3000 and 5000 t for all countries of Russian Commonwealth) contradicts to huge reserves of known deposits, and mainly is due to the few research dedicated to the use of natural zeolites in industry and agriculture.

#### Most important properties of zeolites.

The ion exchange property is one of the main features that zeolites exhibit. This feature is important from two points of view. First, cations introduced in zeolite matrices by ion exchange treatment allow subsequent development of materials for catalytic, medical and antibacterial applications, between many others [3,6]. Secondly, one of the most important applications is the processes of removing of pollutants such as heavy metals from the wastewater of industrial

plants, soil, and other sources [1,2]. Cheap and abundant natural zeolites are very suitable material for harmful ions removal, because polymetallic cation mixture inherent to natural zeolitic rock, mineral impurities, and as a rule several zeolitic phases presenting in the raw natural mineral do not hinder their use for accumulation of undesired cations in the ambient. Cation exchange properties are very important applications, for example in environment protection to trap radioactive cations. It is well known that after Chernobyl catastrophe "permeable reactive barriers" made from natural zeolites were applied to prevent diffusion of the radionuclides [4].



**Fig. 1. Consumption ( $10^4$  tons) (a) and distribution in vol. % of the use of zeolitic materials (b) (adapted from Ref. [8]). According to reports, the 11 % of total consumption of zeolites came from natural resources, and the rests from synthetics, such as A, X, Y, and ZMS-5.**

Future applications of zeolites.

All of the above-mentioned applications of zeolites are based on the fact what they are naturally existing nanostructured materials. Advances of modern preparative chemistry and materials engineering allow improving existing materials, and to give them some new properties. Two main features of zeolites allow synthesize on their base new modern materials - their regular pore structure and ion exchange properties. Method of creating hybrid materials composed of nanoparticles deposited on nanostructured supports also exploits the ion exchange properties of zeolites. In recent years, zeolites have gained importance for their capacity to accommodate clusters of other materials in their void space (regular channels and cavities, as well as irregular mesoporosity existing due to defects of crystalline structure) and on the surface. This facility to insert clusters allows one to create new composites with desirable properties for photocatalysis [7].

Concluding remarks.

Zeolites represent a class of well-known minerals and materials with a high potential for industrial utilization. Classical fields are detergent additives, catalysts in cracking processes of the petroleum refining industry and as molecular sieves in environmental applications, soil improvement and nuclear waste treatment. Recent innovative applications of zeolites regard their use as host matrices for a large variety of guests. These hybrid materials can be exploited in several research fields, as devices for solar energy harvesting, processing/storing of information, and advanced sensing technology for analytics and diagnostics on the nanoscale. Many microporous heteropolyhedral compounds, containing metals such as Mo, V, Sn, Zr, Ti, Ca and lanthanides, with a wide number of distinct structural types, have been reported and their potential applications in the areas of catalysis, separation of molecular species, ion exchange and optical and magnetic devices have been evaluated.

## References

1. Babel S., Kurniawan T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review // J. Hazard. Mater. – 2003. – vol. 97. – pp. 219 – 243.
2. Colella C. Environmental applications of natural zeolitic materials based on their ion exchange properties, in: Natural microporous materials in environmental technology / P. Misaelides, F. Macasek, T.J. Pinnavaia, C. Colella – Eds. Book Series: NATO ASI Series, Series E, Applied Sciences, 1999. – vol. 362. – pp. 207 – 224.
3. Hrenovic J., Milenkovic J., Ivankovic T. and Rajic N. Antibacterial activity of heavy metal-loaded natural zeolite // J. Hazard. Mater. – 2012. – vol. 201 – 202. – pp. 260 – 264.
4. Nesterenko A., Nesterenko V., Yablokov A. Chernobyl: Consequences of the catastrophe for people and the environment // Ann. NY Acad. Sci. – 2009. – vol. 1181. – pp. 287 – 327.
5. Overview of market of natural zeolites in the Russian Commonwealth, INFOMINE Research Group, [http://www.infomine.ru/files/catalog/76/file\\_76\\_eng.pdf](http://www.infomine.ru/files/catalog/76/file_76_eng.pdf); Last accessed at February 24, 2016.
6. Petranovskii V., Pestryakov A., Kazantseva L., Cruz J., Kryazhov A. Formation of catalytically active copper and nickel nanoparticles in natural zeolites // Stud. Surface Sci. Catal. – 2008. vol. 174. – pp. 513-516.
7. Prihodko V.I. "The problems of exploration of zeolite-rich tuff from Mukhor-Tala combined perlite-zeolite deposit", in: New technologies for production and processing of raw materials in terms of environmental restrictions, Ulan-Ude, 2004, pp. 72 – 74.
8. Soler-Illia G.J. de A.A., Sanchez C., Lebeau B. and Patarin J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures // Chem. Rev. – 2002. – vol. 102. – pp. 4093 – 4138.
9. Virta R.L. Zeolites, in: U.S. Geological survey minerals Year Book. – Reston, VA, 2004, pp. 83.1-83.3.

### РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ, ЛИГОСУЛЬФОНАТОВ И ГИДРОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

О. О. Конончук

Научный руководитель, профессор А. И. Алексеев

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург, Россия

Вовлечение угольных отходов в сферу промышленного потребления позволяет увеличить сырьевой потенциал угольной отрасли за счет комплексного размещения брикетных предприятий на базе многочисленных предприятий, потребляющих энергетическое топливо. Отходы углебогащения характеризуются более стабильным составом и большими возможностями его усреднения, что делает их перспективным топливным сырьем для брикетирования углесодержащего материала.

Цель работы: создание технологии брикетирования углеотходов с получением экологически чистых топливных брикетов базируется на основе использования компонентов: уголь (отходы углебогащения в виде низкосортных и высокозольные углей) – связующее (лигносульфонат – ЛСТ) – отвердитель (гидроалюминат кальция – ГАК). Для повышения потребительского качества брикеты дополнительный зажигательный слой, приготовленный из горючего и восстановителя.

Разработанный технологический процесс брикетирования может быть организован по непрерывной технологии или периодическим методом в зависимости от мощности проектируемого предприятия. Технологический модуль может быть размещен в производственных помещениях ангарного типа. Исходным сырьем для экспериментальных брикетов являются углеотход фабрики Кузнецкого бассейна, содержащего в мас.% C<sup>r</sup> - 73,0; H<sup>r</sup> - 4,6; N<sup>r</sup> - 2,4; O<sup>r</sup> - 19,5; S<sup>r</sup> - 0,5; Сумма - 100. Рабочая масса углеотхода равна W<sup>p</sup>-25; A<sup>p</sup>-26,2; сумма (S<sup>p</sup><sub>к</sub>+S<sup>p</sup><sub>о</sub>) - 0,3; C<sup>p</sup>58,7; H<sup>p</sup>-4,2; N<sup>p</sup> -1,9; O<sup>p</sup>-9,7. Углеотход имеет следующие значения низшей теплоты сгорания равное 4550 мДж/кг. Молярный состав золы углеотхода после сжигания в моль % представлен: двукальциевый феррит – 19,22; двукальциевый силикат – 19,2; каолинит – 31,0; оксид кремнезема – 41,7.

В качестве связующего в процессе получения топливных брикетов используются технические лигносульфонаты, содержащие натриевые, аммониевые или кальциево-натриевые соли лигносульфоновых кислот с примесью редуцированных и минеральных веществ. Лигносульфонаты выпускаются в жидком, твердом и порошкообразном виде по техническим условиям ТУ 2455-028-00279580-2004 на целлюлозно-бумажных комбинатах. Для исследований использован лигносульфонатовый отход Сясьского ЦБК. Лигносульфоновые кислоты представляют полидисперсные коллоидные системы с широким диапазоном молекулярных весов (20000-10000)-нитевидной структуры. Определенный элементный состав мас.% C-53,46; H-5,37; OCH<sub>3</sub>-12,01; S - 5,02. Высшая теплотворная способность лигнина составляет 5300 ккал/кг. Выполненная термообработка лигносульфоната показала, что при температуре 20-250 °С происходит удаление воды и разрушение его структуры, при повышении температуры до 750 °С происходит окисление углерода до CO<sub>2</sub>. Исследование химического состава газовой выделения об.%: O<sub>2</sub> – 10; N<sub>2</sub> – 5,0; H<sub>2</sub> – 2; CO – 60,0; CO<sub>2</sub> – 12,0; CH<sub>4</sub> – 7,0; H<sub>2</sub>O – 2,0; NO – 2,0. Показывает, что она состоит главным образом на 80 % из горючих компонентов.

На основании исследований в качестве отвердителя для топливной композиции предложено использовать гидроалюминаты кальция, которые можно либо синтезировать, либо использовать гидроалюминатный шлам. Например, на Ачинском глиноземном предприятии, на 1т Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получают 0,6-1т шлама, содержащего 80-85% гидрограната кальция. Более эффективным методом является получение на основе гидроалюмината кальция отвердителя с заданными физико-механическими и минералогическими свойствами.

Управление физико-механическими свойствами отвердителя основано на способности ряда гидроалюминатных соединений образовывать твердые растворы состава: 3CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>xSiO<sub>2</sub> (6-2x)H<sub>2</sub>O, где x