



**Л. Г. Колесникова, С. В. Ланкин,
В. В. Юрков**

ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Благовещенск 2007

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное агентство по образованию
Благовещенский государственный педагогический
университет

Л. Г. Колесникова, С. В. Ланкин, В. В. Юрков

ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Благовещенск
Издательство БГПУ
2007

УДК 549.67+537.222.2+544.431.134
ББК 22.379.3.+24.583.4
К 60

Печатается по решению редакционно-издательского совета Благовещенского государственного педагогического университета

Колесникова Л. Г., Ланкин С. В., Юрков, В. В. Ионный перенос в клиноптилолите: монография. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2007. – 113 с.: ил.

Монография посвящена электрическим и ионообменным свойствам цеолитов Амурской области. Основное внимание уделено влиянию модифицирования на электропроводность и ионообменные свойства клиноптилолита, а также проблеме регенерации цеолитов как ионообменников. Рассмотрены вопросы определения знака носителей заряда, их концентрации, подвижности, диффузии, влияния температуры и степени гидратации на электропроводность и кинетику обмена ионов тяжелых металлов.

Книга рассчитана на научных сотрудников и аспирантов, специализирующихся в области физики конденсированного состояния и физической химии, а также инженерно-технических работников, занимающихся вопросами практического использования минерального сырья.

Рецензенты: Н. С. Костюков, главный научный сотрудник НИИ наукоемких технологий АмГУ, д. т. н., профессор, чл.-кор. АТН РФ;
В. Х. Рыженко, директор НИИ строительства и природоустройства ДальГАУ, к. т. н., доцент;
В. А. Кашина, доцент кафедры химии БГПУ, к. геол.-мин. н.

© Колесникова Л. Г., Ланкин С. В., Юрков В. В., 2007
© Изд-во БГПУ, 2007

ISBN 978-5-8331-0164-3

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОСТАВ, СТРУКТУРА И ОБЩИЕ СВОЙСТВА КЛИНОПТИЛОЛИТА.....	8
Общие сведения.....	8
1.1. Образование цеолитов в природе.....	10
1.2. Состав, структура и основные свойства клиноптилолита.....	11
1.3. Цеолиты Амурской области.....	18
ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛИНОПТИЛОЛИТА.....	27
2.1. Электропроводность цеолитов.....	27
2.2. О связи электрических свойств монокристаллических и поликристаллических образцов клиноптилолита.....	32
2.2.1. Общие закономерности.....	32
2.2.2. Связь между коэффициентами электропроводности для моно- и поликристалла цеолита типа клиноптилолита.....	38
2.3. Перенос заряда в клиноптилолите.....	44
2.4. Определение знака носителей заряда, их концентрации и подвижности.....	47
2.5. Влагопоглощение и его влияние на электропроводность клиноптилолита.....	52
2.6. Электропроводность клиноптилолита в процессе термической дегидратации.....	55
2.7. Электропроводность дегидратированного клиноптилолита.....	58
ГЛАВА 3. ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КЛИНОПТИЛОЛИТА.....	64
3.1. Ионный обмен в клиноптилолите.....	64
3.2. Обмен некоторых ионов щелочных металлов.....	73
3.3. Обмен ионов железа (III).....	78
3.4. Ионный обмен некоторых тяжелых металлов на клиноптилолите.....	85

3.5. Регенерация клиноптилолита.....	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	101
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	102

ВВЕДЕНИЕ

Основное содержание монографии составляют результаты экспериментальных исследований электрических и ионообменных свойств кристаллов клиноптилолита, полученных главным образом методами обогащения природного цеолитового сырья Вангинского месторождения Амурской области.

Микропористые каркасные алюмосиликаты – цеолиты – представляют собой важные в технологическом отношении минералы. Из-за целого ряда характерных свойств – ионообменных, сорбционных, каталитических и др., обусловленных особенностями их кристаллической структуры, они, бесспорно, заслуживают называться «минералом XXI века». Благодаря этим свойствам цеолиты находят всё большую сферу применения и являются эффективно используемым, доступным и относительно дешёвым минеральным сырьём.

Несмотря на то, что природные цеолиты открыты 250 лет тому назад, справедливо следует отметить, что как объекты физики конденсированного состояния они исследованы крайне слабо. К настоящему времени довольно хорошо изучены физико-химические и технологические свойства, такие как химический состав, структурные параметры, адсорбционные, ионообменные, каталитические и ряд других специфических особенностей. К сожалению, ряд существующих вопросов до конца не выяснен. Например, нет единой точки зрения на ионообменные и поляризационные процессы, отсутствуют детальные данные о диффузии, электропроводности, теплопроводности, термоЭДС и т. д.

Запасы цеолитового сырья в России сосредоточены главным образом в Забайкалье и на Дальнем Востоке. Значительная их часть находится в Амурской области, где основные месторождения представлены преимущественно клиноптилолитом. Технологическими испытаниями установлена высокая эффективность применения местных цеолитов в различных сферах человеческой деятельности. Однако цеолитсодержащие породы изучены слабо и малоизвестны за пределами области. Недостаточность предварительных исследований нуждается в дальнейшем детальном изучении физических и физико-химических

свойств и выяснении возможностей их практического использования.

Вопросами, связанными с переносом заряда, тепла, массы в цеолитах, до недавнего времени занимались сравнительно мало. Существует несколько причин, объясняющих, почему возникло такое положение. Основная причина заключается в большой трудности осуществления точных измерений, особенно при высоких или очень низких температурах, когда наблюдаются наиболее интересные явления. Трудности экспериментального исследования объясняются очень малыми размерами монокристаллов цеолитов (5 – 100 мкм), наличием молекул воды в каналах и полостях, различием в катионном составе, поляризационными явлениями в этих высокоомных диэлектриках при наложении электрического (температурного) поля. Другая причина заключается в больших теоретических трудностях: даже в настоящее время теория явлений переноса для алюмосиликатных кристаллов находится лишь в начальной стадии развития.

В первой главе монографии рассматриваются особенности состава, структуры и общие свойства клиноптилолита. Эта глава носит главным образом обзорный характер.

Во второй главе излагаются электрические свойства клиноптилолита. Приведены экспериментальные исследования электропроводности гидратированных и дегидратированных кристаллов в интервале температур 293 – 750 К. Определены параметры носителей заряда: концентрация, подвижность, коэффициент диффузии, энергия активации. На основе феноменологической теории приведены формулы коэффициентов переноса для моно- и поликристаллов. Рассматриваются возможные модели ионной проводимости.

Третья глава посвящена ионообменным свойствам клиноптилолита. В ней приводятся экспериментальные результаты исследования обмена некоторых ионов тяжелых металлов на клиноптилолите, а также его регенерации как ионообменника.

В книге нет исчерпывающего обзора литературы по тому или иному вопросу. Ряд из них, связанных с явлением ионного переноса, не рассматривается вовсе или излагается очень кратко. Ссылки даются в основном на статьи и монографии, где сформулированы существенные теоретические положения, а

также на работы, где изложение какого-то раздела близко к тому, которое приводится в книге. Наконец, во многих случаях достаточно известные факты даются вообще без ссылок.

Авторы выражают признательность за действенную помощь сотрудникам института геологии и природопользования ДВО РАН, рецензентам.

Авторы будут благодарны за все замечания и пожелания, касающиеся содержания монографии и способа изложения.

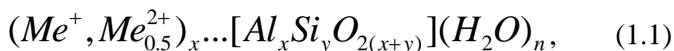
ГЛАВА 1

СОСТАВ, СТРУКТУРА И ОБЩИЕ СВОЙСТВА КЛИНОПТИЛОЛИТА

1.1. Общие сведения

Цеолиты – каркасные алюмосиликаты, образуемые при сочленении через общие вершины тетраэдров AlO_4 и SiO_4 . Каркасы имеют регулярную систему полостей, сообщающихся между собой каналами. Специфической особенностью их являются калиброванные размеры окон каналов (от 0,3 до 1 нм), которые определяются строением элементарной ячейки каждого типа кристалла. Различают трёх-, двух- или одномерную систему каналов, параллельных определённому кристаллографическому направлению [1]. Так как алюминий и кремний имеют неодинаковые валентности, в состав цеолитов входят катионы: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и другие (обычно первой и второй группы главной подгруппы Периодической системы), которые размещаются не в кристаллической решетке, а на внутренней поверхности каналов и полостей (около алюмокремнекислородных тетраэдров). Они подвижны, могут по ним мигрировать и в той или иной степени замещаться одни другими. Внутрикристаллические полости и каналы при обычных условиях заполнены водой, смачивающей их стенки и определенным образом связанной с каркасом. Число молекул воды, приходящееся на элементарную ячейку, может быть различным и зависит от внешних условий. Удаление воды из каркаса цеолита (дегидратация) происходит при нагревании или вакуумной откачке, это приводит к резкому увеличению его сорбционных свойств. Большинство цеолитов сохраняют способность к регидратации.

Состав цеолитов можно описать следующей эмпирической формулой [1]:



где Me – катион металла, величины x и y определяют число атомов кремния, алюминия и кислорода в элементарной ячейке, отношение x/y в зависимости от типа цеолита принимает значения обычно от 1 до 5, n – число молекул воды.

Цеолиты в целом относятся к группе нестехиометрических кристаллогидратов, с характерным статистическим распределением катионов и молекул воды по внекаркасным позициям, что определяет изменчивость в их составе и свойствах [2]. Они представляют обширную группу, включающую в себя около 40 природных и более 200 синтетических минералов, идентифицированных по структуре, химическому составу и ряду свойств [2]. Практически все кристаллохимические классификации цеолитов строятся на структурных сходствах кристаллов и их физико-химических характеристиках [3]. В существующих классификациях цеолитов в качестве классификационных используются обычно морфологические признаки или химический состав минералов [3-5]. Наиболее удачной в кристаллохимическом отношении является классификация Д. Брека [1], согласно которой все цеолиты разделены на семь групп, в каждую из которых входят структуры с одинаковым характером сочленения тетраэдров (Al, Si)O₄ в структурные элементы.

Каждой группе (по Бреку) дается название по ее номеру (от 1 до 7) [1], так как нельзя признать один из входящих в группу минералов более типичным, чем другие. Для минералов, входящих в каждую из семи групп, определен её типичный состав, тип системы каналов и размеры входных окон главных каналов, свободный внутрикристаллический объём и другие параметры [1].

Классификация цеолитов осложнена их способностью к ионному обмену. Поэтому отнесение изоструктурных минералов к различным видам представляется достаточно условным и требует детального изучения зависимости структурного состояния, ионообменных и сорбционных свойств, термической и химической устойчивости от состава цеолитов [1]. Систематизация природных цеолитов в зависимости от относительного содержания кремния и алюминия (Si/Al), размера входных окон и величины свободного внутрикристаллического пространства (пористости), а также оценка области их применения в качестве адсорбентов и ионообменников проведена Н. Ф. Челищевым с соавторами [6].

1.2. Образование цеолитов в природе

Наиболее хорошо развитые кристаллы цеолитов (до нескольких сантиметров) встречаются в полостях и пустотах изверженных пород, в основном в базальтах [1, 7-9], где они образуются из гидротермальных растворов.

Цеолиты также развиваются и в осадочных породах (вулканитах, риолитах и т. п.) [1, 7-9]. В таких породах их кристаллы имеют мелкие размеры (до нескольких мкм), что затрудняет их идентифицировать на принадлежность к тому или иному минеральному виду. Поэтому целесообразно использование одновременно несколько методов диагностики в комплексе, что повышает достоверность полученных результатов.

Горные породы, в которых цеолиты являются породообразующими минералами, широко распространены, что послужило причиной выделения их в специальную группу [1]. Наряду с полевыми шпатами, слюдами и глинами они являются наиболее распространенными минералами земной коры [11]. Генетическая классификация цеолитов позволяет сделать вывод о различных условиях их образования в природе [6]. Наиболее распространённые цеолиты осадочных пород – клиноптилолит, морденит, реже эрионит, шабазит и филлипсит [5].

Цеолитовым сырьем обычно являются цеолитизированные туфы, где цеолиты развиваются в результате низкотемпературных (до 300°C) гидротермальных преобразований вулканического стекла. Отечественные суммарные запасы и прогнозные ресурсы цеолитов (около 50 выявленных месторождений и рудопроявлений) составляют несколько миллиардов тонн. Из них на богатые руды (с содержанием цеолитов >70%) приходится 11%, на рядовые (40-70%) – 82% и на бедные (до 40%) – 6%. Большинство из этих месторождений благоприятно для открытой разработки [11]. По минеральным типам цеолитизированных пород их запасы распределяются следующим образом: клиноптилолитовые (67%), клиноптилолит-морденитовые (20%), морденитовые (12%) и около 1% все остальные. По другим данным, 85% общих суммарных запасов прогнозных ресурсов представлено клиноптилолитовыми породами. Данные об отечественных балансовых запасах цеолитового сырья приведены в таблице 1.1 [12]. Их основные запасы сосредоточены в Си-

бири и на Дальнем Востоке. Только некоторые минеральные типы природных высококремнистых ($\text{Si}/\text{Al} > 3$) цеолитов удовлетворяют существующим требованиям использования их на практике, а именно характеризуются определенными полезными свойствами: сорбционной и ионообменной способностью, каталитической активностью, стойкостью к ионизирующим излучениям, высокой температуре, агрессивным средам. К цеолитам, имеющим в настоящее время практическую ценность (промышленным), относятся ранее названные виды и в первую очередь клиноптилолит.

1.3. Состав, структура и основные свойства клиноптилолита

Клиноптилолит – один из наиболее распространенных высококремнистых цеолитов, впервые был описан в 1890 г. [13]. Дальнейшие исследования позволили установить рентгеновскую идентичность его каркаса с каркасом гейландита. Оба минерала относятся к 7-й группе (по Бреку) и имеют вторичную структурную единицу $\text{T}_{10}\text{O}_{20}$. Однако существующее мнение об их структурном сходстве не позволяет объяснить значительное различие их ионообменных свойств [6]. Исследования кристаллических структур клиноптилолита и гейландита Бойлсом [13] и Алиетти [14] показали, что эти минералы несколько отличаются по топологии каркаса, а именно у клиноптилолита $\text{Si}/\text{Al} > 4$ (~82% тетраэдров, занятых Si), тогда как для гейландита характерно $\text{Si}/\text{Al} \leq 3,5$ (~76% тетраэдров, занятых Si). Благодаря относительно высокому Si/Al кристаллический каркас первого более термостоек (на воздухе до 700°C), а также устойчив к агрессивным веществам и ионизирующим излучениям [1]. В структуре гейландита алюмокремнекислородные тетраэдры группируются в 4-, 5- и 6-членные кольца, а в структуре клиноптилолита – в 3-, 4- и 5-членные. Размеры каналов, образованных тетраэдрическими кольцами, у клиноптилолита также несколько больше, чем у гейландита. В структуре клиноптилолита имеется структурная позиция C3, отсутствующая в гейландите (рис. 1.1). Вероятно, различия в распределении локальных электростатических зарядов в структурах этих минералов, как и геометрические факторы, оказывают существенное влияние на способность

компенсирующих катионов к ионному обмену [6]. Изоструктурные цеолиты ряда клиноптилолит-гейландит характеризуются субслоистым характером каркаса, их двумерная система каналов формируется на стыке слоев. Структура природных и большинства ионозамещенных соединений реализуется в топологической симметрии каркаса $C/2m$ [15].

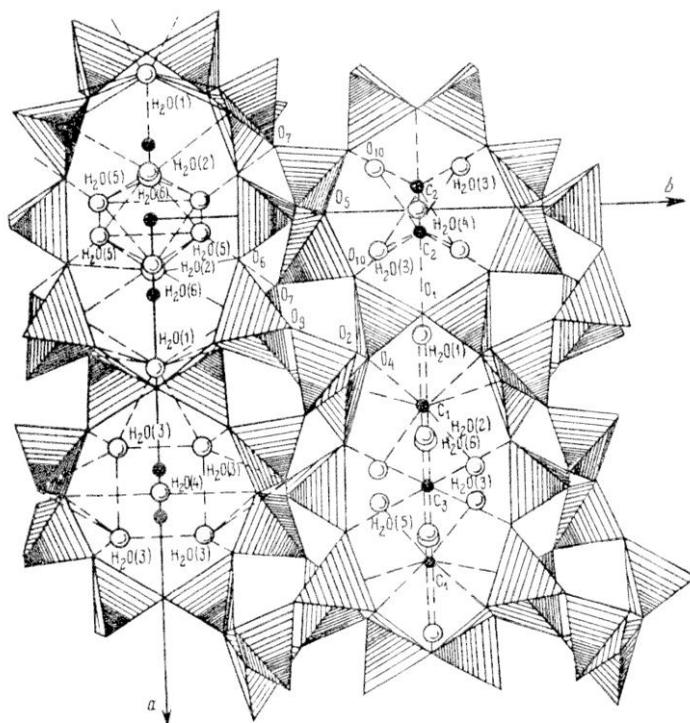


Рис. 1.1. Фрагмент каркаса клиноптилолита [5].

Внутрикристаллическая система клиноптилолита характеризуется наличием достаточно открытых каналов, образованных десяти- и восьмичленными тетраэдрическими кольцами, расположенными в трех направлениях: каналы, параллельные оси c , имеют относительные размеры $0,705 \times 0,425$ нм и $0,46 \times 0,395$ нм соответственно (рис. 1.3). Восьмерные каналы, ориентированные параллельно оси a и под углом 50° к этой оси, имеют диа-

метры $0,54 \times 0,39$ нм и $0,52 \times 0,39$ нм [6]. Для локализации катионов имеется три типа мест – два на стенках каналов и один в пересечении 8-членных колец. Молекулы воды в каналах координируются с обменными катионами [6]. Клиноптилолит имеет параметры a , c и β больше, чем гейландит. Однако до настоящего времени дискуссионным является вопрос о пределах возможного изменения его химического состава. Основные сведения о составе и структуре клиноптилолита приведены в таблице 1.2.

По объему свободного внутрикристаллического пространства клиноптилолит относят к среднепористым цеолитам, его общая пористость составляет в среднем 30%, а удельная поверхность достигает порядка 10^5 см²/г. Плотность минерала изменяется в пределах $2,11 - 2,2$ г/см³. Размеры внутрикристаллического пространства клиноптилолита в сравнении с некоторыми другими цеолитами приведены в таблице 1.3.

Вода, заполняющая внутрикристаллическое пространство клиноптилолита, обладает способностью обратимо удаляться в широком диапазоне температур (от комнатной до 650°C), при этом не разрушая его структуры (дегидратация) [16]. Процесс протекает по схеме [17]:



где A_1 – цеолит, содержащий воду массой m , A_2 – цеолит, содержащий воду в количестве $(m - m_0)$, B – вода, перешедшая в газовую фазу массой m_0 . Данный процесс характеризуется невысокими значениями тепловых эффектов и энергией активации ($10^4 - 10^5$ Дж/моль) [6, 17]. При выдерживании обезвоженных кристаллов во влажной атмосфере происходит их регидратация [6, 19]. Подобная картина наблюдается только в цеолитах с достаточно большими размерами полостей (0,35 – 0,5 нм), где молекулы воды энергетически однородны, а вода проявляет типичные свойства цеолитовой воды (1.2) [6].

Клиноптилолит – один из эффективных сорбентов, обнаруживает молекулярно-ситовое действие к различным газообразным и жидким веществам (в особенности к полярным молекулам) [1, 6]. Этот минерал обладает высокими значениями скоростей поглощения и адсорбционной ёмкости, уступая только синтетическим цеолитам. Основная часть адсорбционной ёмко-

сти приходится на внутрикristаллический объём, а на внешней поверхности кристаллов цеолита адсорбируется около 1% вещества [6]. Общепринятым считается, что центрами адсорбции в цеолитах выступают обменные катионы. Предполагается, что чем слабее связан катион с решеткой, тем сильнее он взаимодействует с адсорбирующимися молекулами [20]. Это имеет место в промышленных цеолитах, к которым относится и клиноптилолит. Благодаря упорядоченной системе внутренних каналов и полостей, адсорбция в них удовлетворяет изотермам I типа по классификации Брунауэра [21] или изотермам Ленгмюра [22]. Изотермы адсорбции на цеолитах не имеют гистерезиса, характерного для аморфных микропористых адсорбентов. Так что в силу обратимости процессов адсорбции и десорбции описывающие их кривые совпадают между собой [23, 24]. Исследования адсорбционных свойств клиноптилолита выполнялись Р. М. Баррером [25], М. М. Дубининым [26], В. Т. Быковым [27-29], Г. В. Цицишвили [30, 31], Н. Ф. Челищевым [6] и др. Установлено, что тип преобладающих обменных катионов оказывает значительное влияние на сорбционные свойства данного цеолита. В частности, присутствие крупных катионов (Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Va^{2+} и т. д.) существенно снижает его адсорбционную емкость.

Важное практическое значение имеет адсорбция водяных паров. При их невысоких концентрациях цеолиты вообще являются более эффективными осушителями, чем другие адсорбенты. Как отмечалось выше, это объясняется тем, что полости и каналы внутри цеолитов имеют калиброванные размеры и содержат внекаркасные катионы металлов, поэтому значительно увеличивается ион-дипольное взаимодействие между молекулами сорбата и сорбента [6]. Кроме этого, сама величина адсорбции мало изменяется с ростом температуры, что является важным технологическим фактором [32]. Различия величины адсорбции паров воды, вероятно, связаны с особенностями фазового и химического состава основного минерала и присутствующих примесей, а ее увеличение в области высоких относительных давлений ($P/P_s=1$) связано с капиллярной конденсацией в макропорах.

Данные по адсорбции паров воды клиноптилолитами различных месторождений приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.1

**Географическое размещение балансовых запасов и добычи
цеолитов в тыс. тонн [12]**

Федеральный округ, субъект Федерации	Количество месторождений с балансовыми запасами	Запасы на 01.01.2002 г.					Добыча из недр за 2001 г.	
		А + В	А+В+С ₁			С ₃	всего	% к добыче по Российской Федерации
			всего	% к запасам Российской Федерации	утвержденные ГКЗ, ТКЗ (остаток)			
Приволжский Республика Татарстан	1	-	75701	11.7	75701	-	-	
Сибирский Кемеровская область	4	85278,7 3394	483749,7 5917	74,5 0,9	483749,7 5917	718841 -	10,9 -	97,3
Читинская область	3	81884,7	477832,7	73,6	477832,7	718841	10,9	97,3
Дальневосточный Республика Саха (Якутия)	9	22490,9	90009,9	13,8	64793,9	79790	0,3	2,7
Чукотский АО	1	2833	11462	1,8	11462	-	-	
Камчатская область	1	-	6507	1,0	-	891	-	
Амурская область	1	-	7292	1,1	7292	12438	-	
Хабаровский край	2	2438	15078	2,3	-	-	-	
Приморский край	1	5577	20545	3,2	20545	31648	-	
Сахалинская область	1	10734,9	20689,9	3,2	20689,9	-	0,3	2,7
Всего по Российской Федерации	2	908	8436	1,3	4805	35013	-	
Всего по Российской Федерации	14	107789,6	649460,6	100	624244,6	798631	11,2	100

А, В, С - категории разведанности месторождений

Таблица 1.2

Сведения о составе и структуре природного клиноптилолита

№ п/п	Состав элементарной ячейки клиноптилолита	Si/Al	Сингония	Параметры элементарной ячейки, нм	Система каналов в гидратированной структуре	Свободный объем (объем H ₂ O на ед. объема кристалла) см ³ /см ³			Ссылка на источник
						размерность, п	K ₂	Размер сечения, нм	
1	Na ₆ [Al ₆ Si ₃₀ ·O ₇₂]·24H ₂ O Na, K >> Ca	4,25–5,25	Моноклинная I2/m	a = 0,74 b = 1,78 c = 1,58 β = 91°29'	–	–	–	0,34	[1]
2	(Na, K) ₄ Ca[Al ₆ Si ₃₀ ·O ₇₂]·24H ₂ O	4–5,4	Моноклинная C2/m	a = 1,76 b = 1,79 c = 0,74 β = 116°10'	–	–	–	0,28–0,34	[30]
3	(Na, K) ₄ Ca[Al ₆ Si ₃₀ ·O ₇₂]·24H ₂ O	–	Моноклинная C2/m	a = 1,777 b = 1,784 c = 0,746 β□ = 116°20'	–	–	–	–	[7]
4	(Na, K) ₄ Ca[Al ₆ Si ₃₀ ·O ₇₂]·24H ₂ O Na > K > Ca	4,0–5,4	Моноклинная C2/m	a = 1,76 b = 1,79 c = 0,74 β = 116°10'	2	810	4 4×0,30 7 9×0,35	0,28–0,34	[6]
5	(Na, K) ₄ Ca[Al ₆ Si ₃₀ ·O ₇₂]·24H ₂ O	4–5,4	Моноклинная C2/m	a = 1,762–1,773 b = 1,786–1,805 c = 0,739–0,743 β□ = 116°15'3"–116°25'9"	–	–	–	0,21–0,22	[13]

Таблица 1.3

**Объем внутрикристаллического пространства некоторых
цеолитов
(в см³ воды, приходящейся на см³ цеолита) [1, 6]**

Морденит	0,27 – 0,32	Эрионит	0,36
Филлипсит	0,36	Шабазит	0,45 – 0,46
Клиноптилолит	0,28 – 0,34	Цеолит А	0,47
Цеолит Х	0,5	Цеолит Y	0,48

Таблица 1.4

**Адсорбция паров воды (в ммоль/г) клиноптилолитами раз-
личных
месторождений**

Относи- тельное давление паров, P/P _s	Месторождение				
	Тетзами Дзегви, Грузия	Холинское, Забайкалье	Шивыр- туйское, Забайкалье	Чугуевское, Приморье	Лютог- ское, Сахалин
	Адсорбция паров воды, ммоль/г				
0,4	7,3	8,6	8,1	5,7	4,1
1	10,4	13	10,3	8,7	10,9

Как уже ранее нами отмечалось, клиноптилолит, подобно другим цеолитам осадочных пород, образуется в виде мелких кристаллов, находящихся в тонком срастании с минералами примеси. По этой причине даже в лабораторных условиях, ис -

пользуя современные методы разделения, практически невозможно получить образец с содержанием клиноптилолита 100%. На практике мономинеральными считаются образцы, содержащие 95 – 98% клиноптилолита, которые могут выступать как эталонные. Однако для решения ряда задач, в том числе связанных с исследованиями ионообменных свойств, материал, содержащий 90% цеолита, вполне можно считать мономинеральным. Так как среди сопутствующих примесей ионообменные свойства проявляют только глинистые минералы, другие же (кварц, полевые шпаты и т. д.) при температурах, близких к комнатной, таких свойств не обнаруживают и могут рассматриваться как инертный наполнитель [6]. Следует отметить, что в силу различных условий образования в природе один и тот же минерал может иметь различный химический состав. Такой важный для цеолитов параметр, как отношение Si/Al , может варьировать в значительных пределах от 4 до 5,5 (табл. 1.2). Преобладающий тип обменных катионов, который определяется химическим составом грунтовых вод, также может существенно меняться даже в пределах одного проявления цеолитовой минерализации. Условия образования цеолитов выступают и причиной различного количества содержащейся в них воды. Кристаллы клиноптилолита из различных месторождений могут включать в себя от 15 – 18 до 28 и даже 34 молекул воды на элементарную ячейку [16]. Это неполный ряд трудностей экспериментального характера, по причинам которых его физические и физико-химические свойства так мало изучены.

1.4. Цеолиты Амурской области

Амурская область богата природными цеолитами [33]. Суммарные прогнозные ресурсы цеолитового сырья составляют около 100 млн. тонн [34]. Они сосредоточены в основном в двух крупных разведанных месторождениях – Куликовском и Вангинском, запасы которых учтены и поставлены на государственный баланс [12]. Кроме того, имеется ряд проявлений цеолитовой минерализации (таблица 1.5).

Куликовское месторождение цеолитов расположено в Бурейском районе, в 10 км от районного центра пгт. Новобурейский, в пределах Правобуреинской зоны Долдыкано-

Буреинского цеолитного узла, Монголо-Охотской цеолитоносной провинции. Месторождение приурочено к отложениям солонечной свиты и залегает в гидротермально-измененных вулканитах кислого состава. Цеолитовая минерализация развита по витрориолитам, их лавобрекчиям, витрокластическим туфам и представлена морденитом. Клиноптилолитовые породы развиты эпизодически и самостоятельных рудных тел не образуют [34].

По минеральному составу выделяют сорта морденитовых (66%), клиноптилолит-морденитовых (30%) и существенно клиноптилолитовых (4%) руд. По результатам разведки, проведенной на месторождении в 1991-93 гг., выявлены три продуктивные пластообразные субгоризонтальные залежи средней мощностью 16,8 – 20,7 м [98, 100, 101]. Кроме Куликовского месторождения в пределах этой же зоны существуют еще несколько проявлений цеолитов: Самсоновское, Пасечное, Иркунское и др. [11, 37, 38], представленные в основном клиноптилолитом.

Вангинское месторождение расположено в Зейском районе, в верхнем течении р. Ванга, в 25 км к северо-западу от поселка Береговой. Оно приурочено к Вангинскому цеолитоносному узлу, пространственно совпадающему с одноименной вулканотектонической депрессией в центральной части Дамбукинского блока Становой складчатой системы. Месторождение сложено нижнемеловыми вулканогенными и вулканогенно-осадочными образованиями Вангинской свиты.

Продуктивные цеолитизированные породы локализуются в двух пластообразных пологопадающих залежах (западной и восточной) мощностью до 20 м и протяженностью около 5 км. Западная залежь месторождения представлена преимущественно гейландитом и промежуточными минералами изоморфного ряда клиноптилолит-гейландитом, а восточная — в основном клиноптилолитом. По результатам определения присутствия цеолита в отобранных пробах, проведенного термохимическим методом, на Вангинском месторождении выделяют три сорта цеолитизированных пород: богатые, с содержанием цеолитов более 70% (около 1% запасов), рядовые, с содержанием цеолитов 50 – 70% (более 50 % запасов), и бедные, с содержанием цеолитов менее 50%. Восточная залежь характеризуется более

высоким содержанием цеолита в породе, где преобладают богатые и рядовые породы [36-38].

Таблица 1. 5

Запасы цеолитов Амурской области [38]

№ п/п	Месторождения и проявления	Запасы по материалам В.И. Савинкова и Н. И. Баракова (1994), в млн. т					
		балансовые		забалансовые			общие
		A+B+C	C+C ₁	P ₁	P ₂	P ₃	
Зейский район							
1	Вангинское			6			6
2	Резниковское	-	-	-	8,60	-	8,60
Бурейский район							
3	Куликовское	14,20	31,20	-	-	43,80	89,20
4	Самсоновское	-	1,05	2,29	-	4,47	7,81
5	Пасечное	-	-	16,10	-	-	16,10
6	Иркунское	-	-	-	1,20	-	1,20
7	Боновое	-	-	-	1,20	8,80	10,00
8	Долдыканское	-	-	-	-	3,00	3,00
9	Верхнеиркунское	-	-	-	-	2,00	2,00

Цеолитизированные породы представлены спекшимися витро- и литовитрокластическими девитрифицированными туфами кислого состава. Продуктами девитрификации являются цеолиты, гидрослюды, глинистые минералы и т. д. Цеолиты практически полностью замещают обломки вулканического стекла в туфах. Количество их варьирует в значительных пределах (от 30 до 90%), в среднем 55 – 60%, размеры выделений 0,01 – 1 мм. Цеолиты в породе образуют призмы, гнезда и линзы. По показателю преломления соответствуют клиноптилолиту [39, 40]. Основная масса породы пепловая с участками спекания.

Цеолитизация этой цементирующей массы также может достигать до 90% (в среднем 40 – 50%). Она представлена перекристаллизованным вулканическим стеклом, а также тонкодисперсными минералами с размерами кристаллов менее 1 мкм, среди которых преобладает клиноптилолит. Минерал практически изотропный, разность показателей преломления $n_g - n_p = 0,007$, что говорит о его низкой анизотропии.

Электронно-микроскопическими исследованиями выявлено, что образцы цеолитизированных туфов в основном имеют сложный рельеф микроповерхности, образованный микрокристаллами и агрегатами различных минеральных фаз. Мономинеральные агрегаты цеолитов представлены в большинстве случаев слабораскристаллизованной массой либо микрокристаллами. Агрегаты микрокристаллов концентрируются в микрожеодах и микротрещинах, достаточно однородно распределенных по поверхности образца. Кристаллы клиноптилолита имеют пластинчатую форму (рис. 1.2).

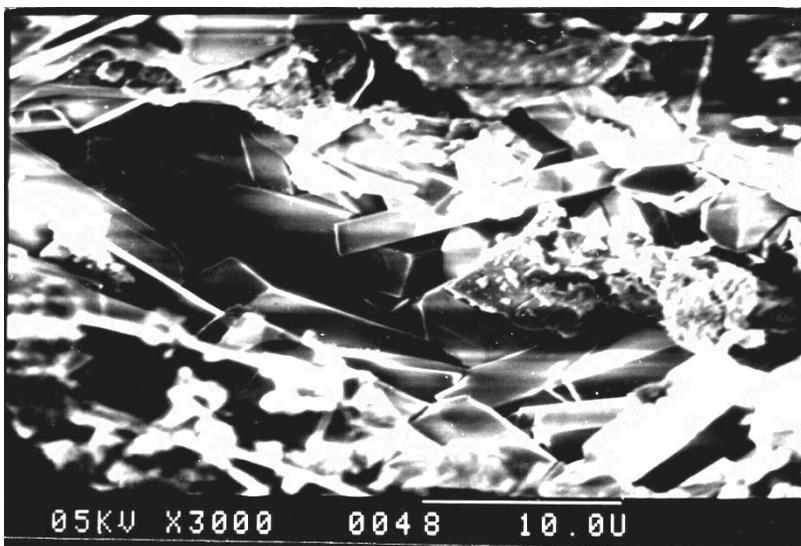


Рис. 1.2. Пластинчатые агрегаты клиноптилолита.

Они особенно сильно развиты по обломочному материалу. На поверхностях исследуемых образцов часто наблюдаются скопления образований, по морфологии напоминающие сферолиты. Вероятно, они являются зародышами кристаллов клиноптилолита в цементирующей массе туфа. Подобное строение характерно и для цеолитизированных пород осадочного и вулканогенно-осадочного происхождения.

Установлена идентичность клиноптилолита в породах Амурских месторождений с аналогичным минералом из других месторождений. В качестве диагностических рентгенодифракционных максимумов были выбраны максимумы с межплоскостными расстояниями (d): 0,85 – 0,9; 0,396 – 0,399 и 0,296 –

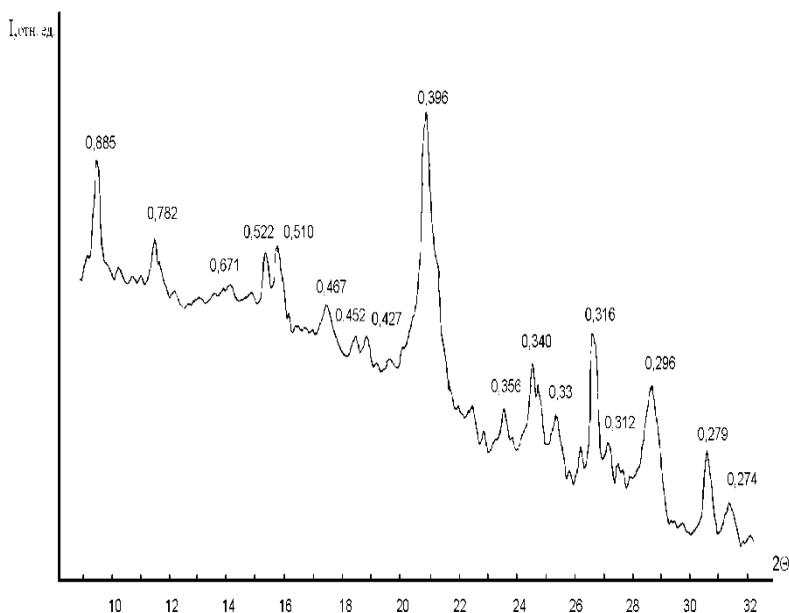


Рис. 1.3. Обзорная рентгенограмма клиноптилолита Вангинского месторождения (клиноптилолит 95%).

0,298 нм, характерными для клиноптилолита (рис. 1.3). Определенные методом рентгеноструктурного анализа параметры его элементарной ячейки в гидратированном состоянии составили:

$a = 1.761$ нм, $b = 1,780$ нм, $c = 0,741$ нм, $\beta = 116^\circ$. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [41 - 47].

Анализ термических кривых показывает, что они наиболее характерны в интервале $20 - 700^\circ\text{C}$. На всех полученных линиях ДТА регистрируется один широкий, относительно симметричный эндотермический эффект в интервале температур $20 - 350^\circ\text{C}$ с минимумом около 140°C , характерный для данного минерала (рис. 1.4). При этом удаляется до 90% от всей содержащейся в цеолите воды. Нагретый до 500°C клиноптилолит содержит в среднем около 1 масс % воды. Удаление оставшейся, в том числе и структурно связанной с кристаллическим каркасом воды происходит при более высоких температурах, вплоть до $600 - 700^\circ\text{C}$. Этот процесс иногда может сопровождаться слабым эндотермическим эффектом при температуре около 500°C [32, 48, 49]. Средняя потеря массы образцов при непрерывном постепенном нагревании составляет 14 – 16 масс. %.

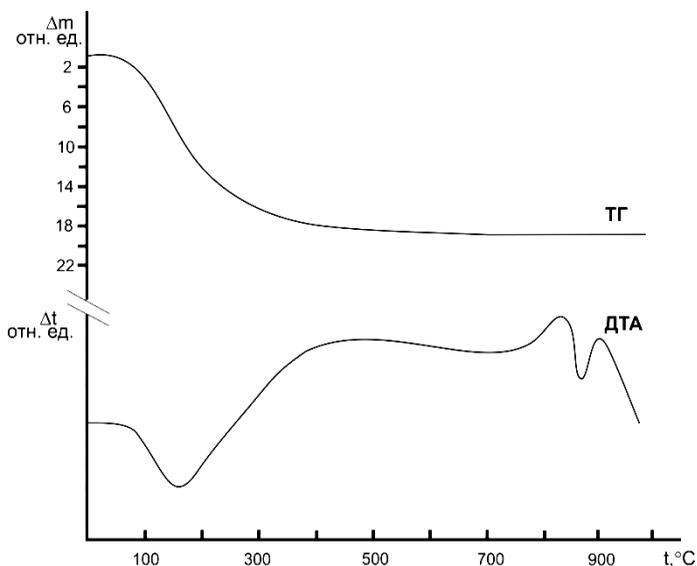


Рис. 1.4. Кривые ДТА и ТГ клиноптилолита Вангинского месторождения (клиноптилолит 95%).

Экзотермические эффекты на кривой ДТА показывают разрушение каркаса цеолита, его аморфизацию или образование новых фаз [50]. У исследованных образцов клиноптилолита экзоэффекты регистрируются при температурах свыше 800°C. ИК-спектры показывают присутствие характерных полос пропускания 480 и 1060 – 1120 см^{-1} , относящихся к колебаниям внутри алюмокремнекислородных тетраэдров (валентные колебания связей Al–O–Si). Они слабо чувствительны к изменению структуры цеолита, а также к влиянию типа обменного катиона. Полоса 1640 – 1650 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям связей O–H молекулярно сорбированной воды. Колебания гидроксильных групп во внутрикристаллических полостях (максимум при 3620 – 3630 см^{-1}) и молекулярной воды (максимум при 3300 – 3460 см^{-1}) наблюдаются в виде размытых сорбированных молекул воды (рис. 1.5).

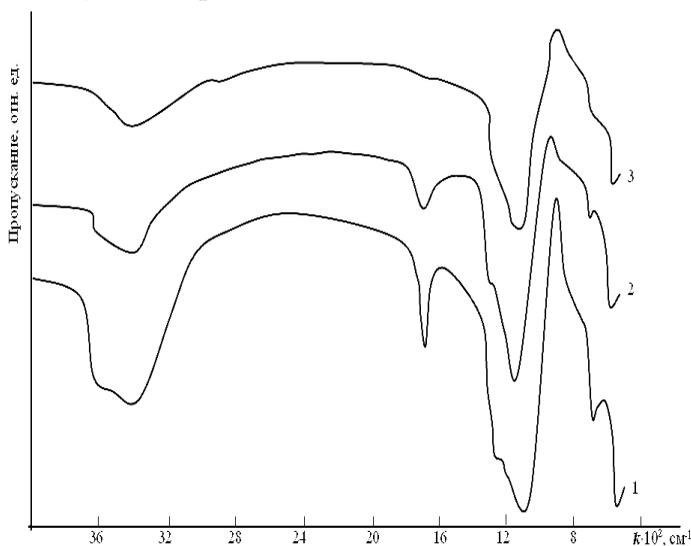


Рис. 1.5. ИК-спектры клиноптилолита Вангинского месторождения (клиноптилолит 95%): 1 – гидратированный, 2 – прокаленный при 350°C, 3 – прокаленный при 500°C.

Таблица 1.6

Основные физико-химические и технологические свойства
цеолитов Амурской области [37]

Месторождение		Проявления Правобуреин- ской площади	Куликовское	Вангинское
Тип цеолита		Клиноптило- лит, морденит	Морденит, реже клинопти- лолит	Клиноптило- лит, гейлан- дит
Среднее содержание в породе, %		от 30 до 52	40	56
Si / Al		4,2 – 8,5	5,8 – 6,6	4,8 – 6,8
Емкость поглощения по NH ₄ ⁺ , мг·экв/г		0,5 – 0,9	0,5 – 0,9	1,2 – 1,6
Ряд обменных катионов в порядке убывания		Ca–K–Mg–Na	K–Na–Ca –Mg	Ca–Mg–K–Na
Средняя плотность, кг/м ³		2300	2400	2300
% микропор от общей пористости		63 – 80	63 – 68	44 – 66
Адсорбция по парам воды, ммоль/г	P/P _S =0,4	2,63 – 3,91	2,80 – 3,95	2,56 – 5,31
	P/P _S =1	4,23 – 6,28	3,42 – 5,27	5,77 – 8,01
Средняя пористость, %		25 – 35	30	30 – 35
Влагосодержание, %		14 – 16	9 – 15	11 – 17
Механическая проч- ность, МПа		20 – 50	24,5 – 53,9	До 50
Термическая стойкость при 400°С, %		До 90	92 – 93	75 – 80
Химическая стойкость в 1н HCl, %		До 90	92	80 – 85
Содержание вредных примесей		не превышает ПДК	не превышает ПДК	не превышает ПДК

Практически для всех образцов характерно высокое со-
держание SiO₂ (около 70%) и Si/Al ≥ 5, что указывает на присут-

ствие высококремнистых цеолитов (клиноптилолита, морденита). Исключение составляют некоторые пробы, отобранные на Вангинском месторождении, где кремнистый модуль изменяется от 4,0 до 5,5 и преобладает промежуточный минерал изоморфного ряда клиноптилолит-гейландит. В цеолитах Вангинского месторождения отмечается понижение содержаний Na, K и повышение Ca по сравнению с цеолитами Куликовского. Таким образом, по катионному составу первые можно характеризовать как кальциевые, а вторые — как калий-натриевые.

В результате исследования цеолитов установлено, что в нижнемеловых эффузивах Зейского района развиваются преимущественно Ca-K цеолиты, а в верхнемеловых Бурейского преобладают Na-K, вероятно, это связано с характером регионального метасоматоза. Они относятся к гейландит-клиноптилолиту (Вангинское), мордениту (Куликовское) и преимущественно клиноптилолиту (Самсоновское).

Высокий кремнистый модуль ($Si/Al \geq 5$) указывает на стойкость исследуемых цеолитов к агрессивным веществам и высоким температурам, что удовлетворяет существующим требованиям к применению цеолитов с использованием их уникальных полезных свойств: низкой плотности, большим свободным внутрикристаллическим объемом, стабильностью кристаллической структуры при дегидратации. Следствием этого является выраженная сорбционная способность (молекулярно-ситовой эффект), селективность к ионам тяжелых металлов, каталитическая активность и т. д.

Несмотря на то, что в ходе геолого-технологической типизации цеолитов Амурской области изучались их некоторые физико-химические свойства, в целом они изучены слабо. Сведения об основных свойствах цеолитов Амурской области приведены в таблице 1.6.

Недостаточность исследований подтверждает необходимость детального изучения целого ряда физических и физико-химических свойств местного цеолитового сырья и разработки рекомендаций для их практического использования.

ГЛАВА 2 ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛИНОПТИЛОЛИТА

2.1. Электропроводность цеолитов

Перенос электрического заряда в цеолитах в постоянном электрическом поле можно моделировать как электроперенос в дисперсных системах. Он может осуществляться за счет ионной, электронной и молионной проводимостей. Вклад этих составляющих различен и зависит от свойств компонентов, входящих в систему.

Наличие раздела фаз в малой мере предполагает электронную проводимость за счет как инжектируемых электронов, так и возникающих в материале из-за теплового, электромагнитного воздействий.

Для существования ионной проводимости требуется выполнение ряда условий. В первую очередь необходимо наличие свободных ионов, возникновение которых может быть обусловлено диссоциацией и внешними воздействиями. Это возможно в том случае, когда флуктуация энергии иона будет не меньше разности энергий между связанным и свободным состояниями иона. Кроме этого, на некотором расстоянии l_1 должен находиться новый центр локализации иона. Работа внешнего электрического поля по перемещению иона в новое положение равна qEl_1 . Ион будет перемещаться по этим локализованным центрам, для чего необходимо преодолеть некоторый потенциальный барьер W и затратить работу на его перемещение l_1 . Часть ионов – носителей заряда застревают в ловушках, и в образце возникает объемный заряд. Напряженность электрического поля в локальных объемах образца различна и определяется разностью

$U - P$, где U – энергия диссоциации, P – высоковольтная поляризация. Число ловушек и проводимость будут определяться существованием границ раздела фаз с различной проводимостью.

Из-за наличия в цеолитах развитой сети водородных связей ионная проводимость увеличивается, так как возрастает вероятность перемещения протонов в электрическом поле.

Молионная проводимость обусловлена существованием электрических зарядов у ассоциатов или отдельных макромолекул в результате диссоциации или сорбции.

Цеолит условно можно рассматривать как систему, состоящую из твердой фазы – алюмокремнекислородного каркаса, пронизанного капиллярами внутрикристаллических каналов, ориентированных определенным образом относительно линий напряженности внешнего электрического поля и внекаркасной подсистемы (обменные катионы и вода). Очевидно, что проводимость каркаса ничтожно мала по сравнению с проводимостью водно-катионной подсистемы. Это обусловлено высокой миграционной способностью образующих внекаркасных катионов и молекул воды.

Таким образом, общая проводимость цеолита $\sigma_{общ}$ складывается из проводимостей слабо проводящей матрицы – каркаса σ_m и водно-катионной подсистемы (каналов) σ_k , т. е.:

$$\sigma_{общ} = \sigma_m + \sigma_k.$$

Вследствие хорошо развитой внутренней поверхности проводимость цеолитов носит объемный характер [1]. Объемную электропроводность плоского образца рассчитывают по формуле:

$$\sigma_V = \frac{4l}{\pi d^2 R_V}, \quad (2.1.1.)$$

где l – толщина образца, R_V – объемное сопротивление образца, d – величина, определяемая как: $d = (d_1 + d_2)/2$, где d_1 – диаметр измерительного электрода, d_2 – внутренний диаметр охранного кольца [51]. Однако при изучении электропроводности в атмосферных условиях вкладом поверхностной проводимости пренебрегать нельзя. Этот факт наблюдается в опытах с заземленным охранном кольцом.

Первые исследования электропроводности цеолитов относятся к первой половине XX века [1]. На основании этих исследований возникло представление об обменных катионах как основных носителях заряда, а также о различном влиянии воды на электроперенос в них [52]. Подтверждение ионной природы

электрических токов было получено при исследованиях различных форм синтетических цеолитов А, X и Y [1]. Дальнейшее изучение электропроводности различных ионообменных форм синтетических цеолитов [53 - 64] подтвердило типичность характера их температурных зависимостей (рис. 2.1), а концепция об определяющей роли катионов в процессе переноса заряда в кристаллах цеолитов стала общепринятой [65].

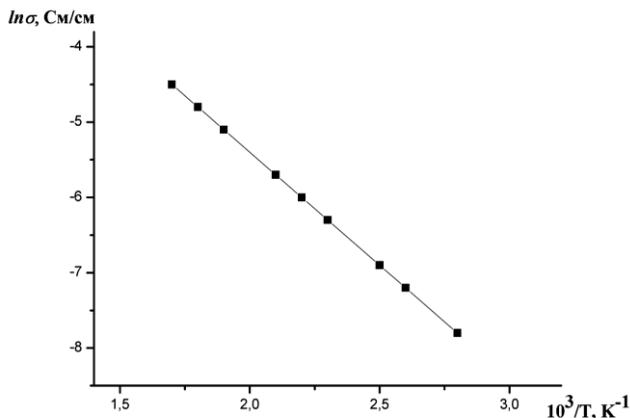


Рис. 2.1. Температурная зависимость электропроводности цеолита типа X [60].

О роли протонов в электропереносе в различных формах цеолита X на определенных стадиях процесса гидратация↔дегидратация указывалось в работах М. М. Дубинина, Г. Р. Карагедова и других авторов [53, 54, 56]. Вероятно, что протонная проводимость – результат протолиза, который происходит в ходе вышеуказанных процессов [57].

Использование электропроводности как физического метода изучения состояния молекул воды и их местоположения в структуре цеолита также получило подтверждение в ряде работ [53 - 56]. Обнаружена высокая чувствительность проводимости цеолита к изменению степени его гидратации, а также показана возможность изучения процесса гидратации ↔ дегидратации

путем измерения электропроводности как функции заполнения полостей каркаса цеолита молекулами воды.

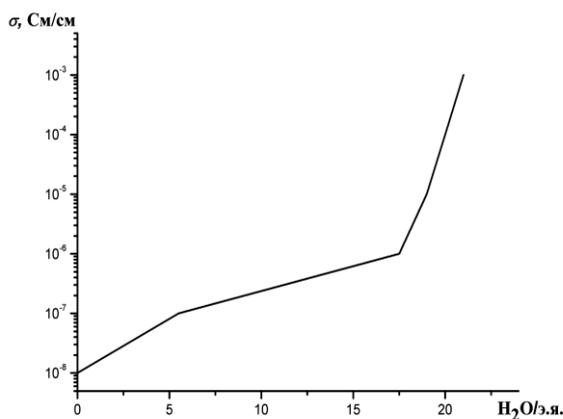


Рис. 2.2. Зависимость электропроводности цеолита типа А от числа молекул воды в его элементарной ячейке [1].

Влагопоглощение обезвоженными кристаллами ведет к ярко выраженным изменениям электропроводности с преобладающим вкладом протонов при больших степенях гидратации свободного внутрикристаллического объема цеолита [57]. Характер зависимости проводимости цеолитов от количества содержащейся в них воды на разных стадиях заполнения каркаса различен. С увеличением степени гидратации при комнатной температуре электропроводность синтетических цеолитов типа А и X возрастает на четыре порядка. В случае цеолита типа А (рис. 2.2) электропроводность растет нелинейно, что говорит о предпочтительной гидратации катионов одного типа [1].

Способность катионов диффундировать во внутрикристаллическом пространстве цеолитов дает возможность получения в них высокой ионной проводимости и использования их в качестве твердых электролитов в электрохимических устройствах [66]. В обзоре Брека [1] со ссылкой на более ранние работы было высказано предположение, что вода и катионы в гидра-

тированных кристаллах цеолитов проявляют свойства электролита.

Таким образом, электропроводность цеолитов в зависимости от степени их гидратации может быть либо ионной, либо ионной и протонной одновременно. Причем в полностью гидратированном цеолите проводимость определяется главным образом протонным переносом. Вклад электронной составляющей проводимости пренебрежительно мал.

Поскольку перенос зарядов в цеолитах осуществляется обменными катионами, то температурная зависимость электропроводности может подчиняться экспоненциальному закону. Рядом исследователей показано, что температурный ход удельной электропроводности цеолитов может быть описан следующим уравнением [67]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (2.1.2)$$

где σ_0 – постоянная величина, W – энергия активации процесса, k – постоянная Больцмана, T – температура.

В большинстве исследований измерения проводимости осуществлялись при постоянном токе, что связано с простотой объяснения происходящих процессов. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) целого ряда цеолитов в интервале напряжений 1 – 100 В носят степенной характер и, как показано [57, 67, 68], подчиняются закономерности:

$$I = CU^n, \quad (2.1.3)$$

где показатель степени $n \geq 1$, причём для синтетических цеолитов типа А, X он приблизительно равен единице [57, 67], тогда как для типа М $n > 1$, т. е. имеет место отклонение от закона Ома [67, 68]. Эти и другие физические закономерности, связанные с переносом заряда в цеолитах, нашли свое подтверждение в ряде современных работ отечественных и зарубежных авторов [66, 68 - 72].

Большинство исследований, опубликованных за последние три десятилетия, были направлены на рассмотрение, как правило, природы и возможных механизмов ионного переноса в синтетических цеолитах в силу их однородности и чистоты. Ра-

боты выполнены либо на отдельных монокристаллах, либо на спрессованных из порошка поликристаллических образцах. И те, и другие сопряжены с трудностями проведения эксперимента: малые размеры монокристаллов, наличие молекул воды в каналах, поляризационные явления и т. д. Эти исследования главным образом посвящены влиянию температуры, содержанию воды, природы катионного состава и других факторов на миграцию носителей заряда в цеолитах во внешнем электрическом поле.

Однако до настоящего времени многие вопросы, связанные с механизмом и природой электропроводности этих минералов, полностью не решены.

2.2. О связи электрических свойств монокристаллических и поликристаллических образцов клиноптилолита

2.2.1. Общие закономерности

Цеолитизированная порода кроме цеолита одного или нескольких видов включает в себя и другие минералы: монтмориллонит, слюды, полевые шпаты, кварц и т. д. Она представляет собой многокомпонентное твердое образование, фазы которого имеют границы раздела. Многие ее составляющие содержат макро- и микропоры, каналы, пустоты. По этой причине описание явлений переноса представляет собой сложную задачу как в теоретическом плане, так и в лабораторных испытаниях. Кроме этого, проблема усложняется очень мелкими размерами самих кристаллов, образующих породу, наличием нескольких видов носителей заряда, тепла и массы, различными видами связей, неоднородностью по составу, присутствием молекул воды и газов, неоднородностью концентраций носителей зарядов и массы, физическими процессами на границе раздела фаз и т. п.

Общая картина температурной зависимости электропроводности с минимальной затратой труда может быть выяснена при исследовании поликристаллических образцов. Существует большое количество экспериментальных работ, в которых исследуются электрические свойства анизотропных металлов и полупроводников на поликристаллах.

Цель настоящей главы сводится к тому, чтобы получить и обсудить связи электрических и термоэлектрических свойств монокристаллов и поликристаллов с единой точки зрения и показать их выполнение с учетом анизотропии минерала.

Исследование переноса заряда связано с тем, что монокристаллы цеолита с заданными параметрами кристаллографических осей получить очень трудно. Естественно возникает вопрос, всегда ли зависимость электрических свойств от различных параметров такая же, как и на монокристаллах? Опыт показывает, что это не всегда так. Очевидно, резкое различие получается в том случае, если размеры зерна поликристалла соизмеримы с длиной свободного пробега носителя заряда. Это следует ожидать при низких температурах у веществ с большой их подвижностью. Резкое различие получается также в том случае, когда поверхность вещества играет активную роль в изменении концентрации носителей заряда. Во многих случаях упомянутые факты в поликристаллах существенной роли не играют, и тогда поликристаллы дают правильную общую картину явлений переноса.

В таком случае результаты, полученные на поликристаллах, связаны между собой. Если эта связь установлена, то для детального изучения электрических свойств клиноптилолита можно значительно сократить работу на монокристаллах, так как последние по размерам очень малы.

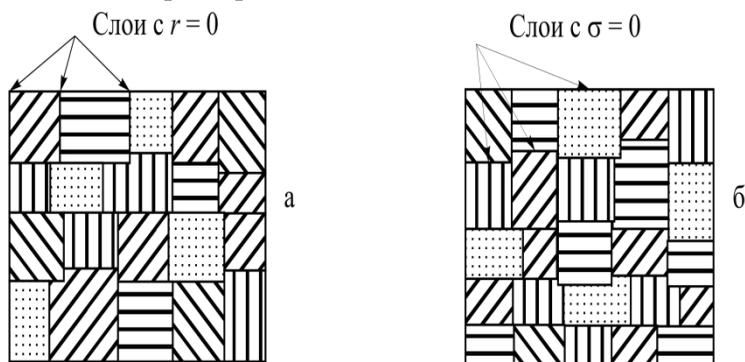


Рис. 2.3. Схематическое изображение моделей поликристалла:

а) $\vec{E} = const(\nabla T = const)$, б) $\vec{j} = const(Q = const)$.

Для своих расчетов будем рассматривать «идеальные» поликристаллы, т. е. для которых:

- 1) отдельные монокристаллы расположены беспорядочно;
- 2) монокристаллы в сравнении с размерами образца малы настолько, что суммирование при усреднении можно заменить интегрированием;
- 3) при этом размеры монокристаллов достаточно велики, чтобы можно было пренебречь изменением длины свободного пробега носителей заряда в образце из-за границ зерен;
- 4) процессы на границах зерен не существенны.

Рассмотрим два крайних случая контакта между кристалликами. Допустим, что в каждой точке любого кристалла, лежащего в плоскости, перпендикулярной приложенному электрическому полю (∇T), электрическое поле $\vec{E}(\nabla T)$ постоянно по величине и направлению. Этому соответствует простая физическая модель (рис. 2.3 а). Результаты для этой модели в дальнейшем будут даваться с индексами 1. Во второй физической модели (рис. 2.3 б) плотность тока \vec{j} (теплого потока) в кристаллических образцах, лежащих в сечении, перпендикулярном току (поток тепла), постоянна по величине и направлению.

В реальном поликристалле в зависимости от величины, формы, расположения характера контактов с соседями и расположения последних плотность тока и напряженность электрического поля будут иметь значения, лежащие между значениями, характерными для моделей 1 и 2. Если различие между этими моделями будет иметь относительную разницу меньше относительной ошибки эксперимента, то с равным успехом можно будет пользоваться любой из установленных связей. Это нужно установить.

2.2.2. Связь между коэффициентами электропроводности для моно- и поликристалла цеолита типа клиноптилолита

Используя методы тензорного исчисления и интегрирования, легко получить средние значения интересующих нас коэф-

эффициентов электропроводности (термоЭДС) для первой и второй моделей. Формально рассмотрение процесса переноса носителей заряда в анизотропных кристаллах типа клиноптилолита можно сделать на основе обобщенного закона Ома [73, 74]:

$$\vec{j}_i = \sigma_{ik} E_k, \quad (2.2.1)$$

где \vec{j}_i – плотность тока, σ_{ik} – тензор удельной электропроводности, E_k – напряженность электрического поля. Вместе с тем, используя тензор удельного сопротивления ρ_{ik} , можно выразить компоненты напряженности поля через компоненты плотности тока в виде:
$$E_i = \rho_{ik} j_k. \quad (2.2.2)$$

Матрица удельного электрического сопротивления является обратной матрице удельной электрической проводимости. В моноклинной системе (типа клиноптилолита) в кристаллографической системе координат тензор удельной электропроводности имеет вид [73, 74]:

$$|\sigma_{ij}| = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & 0 & \sigma_{13} \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ \sigma_{13} & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix}. \quad (2.2.3)$$

Уравнения электропроводности для этих случаев можно получить, пользуясь методом Фогта [74], исходя из симметрии кристалла моноклинной сингонии.

Первая модель. Если $\vec{E} = const$, то для монокристалла (поликристалла) закон Ома запишем в виде:

$$\vec{j}_g = \sigma_g E, \quad (2.2.4)$$

где σ_g - удельная проводимость, рассматриваемого кристалла в направлении поля E , g - угол между осью симметрии и электрическим полем,

$$\sigma_g = \sigma_{11} \sin^2 g + \sigma_{33} \cos^2 g. \quad (2.2.5)$$

Поэтому средняя плотность тока

$$\langle j \rangle = \langle \sigma \rangle E, \quad (2.2.6)$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\sigma) \sin g dg d\psi d\varphi, \quad (2.2.7)$$

где ψ, ϑ, φ - углы Эйлера (ψ – угол прецессии, ϑ – угол нутации, φ – угол чистого вращения). После преобразований для первой модели получим

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_1 \rangle &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sigma_{\vartheta} \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi = \\
&= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\sigma_{11} \sin^2 \vartheta + \sigma_{33} \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi = \\
&= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\sigma_{11} \sin^3 \vartheta + \sigma_{33} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta) d\vartheta d\psi d\varphi = \\
&= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sigma_{11} \sin^3 \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi + \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sigma_{33} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi = \\
&= \frac{1}{8\pi^2} \sigma_{11} \int_0^\pi \sin^3 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{2\pi} d\varphi + \frac{1}{8\pi^2} \sigma_{33} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{2\pi} d\varphi = \\
&= \frac{4\pi^2}{8\pi^2} \sigma_{11} \int_0^\pi \sin^3 \vartheta d\vartheta + \frac{4\pi^2}{8\pi^2} \sigma_{33} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \\
&= \frac{1}{2} \sigma_{11} \int_0^\pi (1 - \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta + \frac{1}{2} \sigma_{33} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta d(1 - \cos \vartheta) = \\
&= \frac{1}{2} \sigma_{11} \left(\int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta - \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \right) + \frac{1}{2} \sigma_{33} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta d(1 - \cos \vartheta) = \\
&= \frac{1}{2} \sigma_{11} (-\cos \vartheta) + \int_0^\pi \cos^2 \vartheta d(\cos \vartheta) + \frac{1}{2} \sigma_{33} \left(-\frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \right) = \\
&= \frac{1}{2} \sigma_{11} \left(-\cos \pi + \cos \vartheta + \frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \right) - \frac{1}{6} \sigma_{33} (\cos^3 \pi - \cos^3 \vartheta) = \\
&= \frac{1}{2} \sigma_{11} \left(-(-1) + 1 + \frac{1}{3} (\cos^3 \pi - \cos^3 \vartheta) \right) - \\
&= -\frac{1}{6} \sigma_{33} \left((-1)^3 - (-1)^3 \right) = \\
&= \frac{\sigma_{11}}{2} \left(2 + \frac{1}{3} (-2) \right) + \frac{1}{3} \sigma_{33} = \sigma_{11} - \frac{\sigma_{11}}{3} + \frac{\sigma_{33}}{3} = \frac{2}{3} \sigma_{11} + \frac{\sigma_{33}}{3} = \frac{1}{3} (2\sigma_{11} + \sigma_{33}).
\end{aligned}$$

Таким образом, проводимость

$$\langle \sigma_1 \rangle = \frac{1}{3} (2\sigma_{11} + \sigma_{22}). \quad (2.2.8)$$

С учетом того, что $\langle \sigma \rangle = \frac{1}{\langle \rho \rangle}$, запишем для удельного сопротивления

$$\langle \rho_1 \rangle = \frac{3\rho_{11}\rho_{33}}{2\rho_{33} + \rho_{11}}. \quad (2.2.9)$$

Вторая модель. Если $\vec{j} = const$, то для некоторого кристалла составляющая $E_g = \rho_g j$. Среднее значение напряженности электрического поля для этой модели равно (аналогично, как и по первой)

$$\langle E \rangle = \langle \rho \rangle j, \quad \rho_g = \rho_{11} \sin^2 \vartheta + \rho_{33} \cos^2 \vartheta. \quad (2.2.10)$$

Применяя формулу Фогта [74], найдем $\langle \rho \rangle$.

$$\begin{aligned} \langle \rho_2 \rangle &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\rho_{11} \sin^2 \vartheta + \rho_{33} \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi = \\ &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\rho_{11} \sin^3 \vartheta + \rho_{33} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta) d\vartheta d\psi d\varphi = \\ &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \rho_{11} \sin^3 \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi + \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \rho_{33} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi = \\ &= \frac{1}{8\pi^2} \rho_{11} \int_0^\pi \sin^3 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{2\pi} d\varphi + \frac{1}{8\pi^2} \rho_{33} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= \frac{4\pi^2}{8\pi^2} \rho_{11} \int_0^\pi \sin^3 \vartheta d\vartheta + \frac{4\pi^2}{8\pi^2} \rho_{33} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \\ &= \frac{1}{2} \rho_{11} \int_0^\pi \sin^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta + \frac{1}{2} \rho_{33} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \\ &= -\frac{1}{2} \rho_{11} \int_0^\pi (1 - \cos^2 \vartheta) d \cos \vartheta - \frac{1}{2} \rho_{33} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta d \cos \vartheta = \\ &= -\frac{1}{2} \rho_{11} \left(\cos \vartheta - \frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \right) - \frac{1}{2} \rho_{33} \left(\frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \right) = \\ &= -\frac{1}{2} \rho_{11} \left(-2 + \frac{2}{3} \right) + \frac{1}{2} \rho_{33} \frac{2}{3} = \frac{1}{3} (2\rho_{11} + \rho_{33}). \end{aligned}$$

Таким образом, удельное сопротивление:

$$\langle \rho_2 \rangle = \frac{1}{3} (2\rho_{11} + \rho_{22}), \quad (2.2.11)$$

$$\text{а удельная электропроводность } \langle \sigma_2 \rangle = \frac{3}{(2\rho_{11} + \rho_{33})}. \quad (2.2.12)$$

2.2.3. Связь между коэффициентами дифференциальной термоЭДС моно- и поликристалла цеолита типа клиноптилолита

При оценке коэффициента дифференциальной термоЭДС рассматривались две модели:

Первая модель. Если градиент температуры постоянен $\nabla T = const.$ (Вывод аналогичен проводимости).

$$\alpha_\vartheta = \alpha_{11} \sin^2 \vartheta + \alpha_{33} \cos^2 \vartheta. \quad (2.2.13)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{8\pi^2} \alpha_{11} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^3 \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi + \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \alpha_{33} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi = \\ \langle \alpha_1 \rangle &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \alpha_\vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\alpha_{11} \sin^2 \vartheta + \alpha_{33} \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi = \\ &= \frac{1}{8\pi^2} \alpha_{11} \int_0^\pi \sin^3 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{2\pi} d\varphi + \frac{1}{8\pi^2} \alpha_{33} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= \frac{4\pi^2}{8\pi^2} \alpha_{11} \int_0^\pi \sin^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta - \frac{4\pi^2}{8\pi^2} \alpha_{11} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta d(\cos \vartheta) = \\ &= -\frac{1}{2} \alpha_{11} \left(\int_0^\pi d(\cos \vartheta) - \int_0^\pi \cos^2 \vartheta d(\cos \vartheta) \right) - \frac{1}{2} \alpha_{33} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta d(\cos \vartheta) = \\ &= -\frac{1}{2} \alpha_{11} \left(\cos \vartheta - \frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \right) - \frac{1}{2} \alpha_{33} \left(\frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \right) = \\ &= \frac{1}{2} \alpha_{11} \int_0^\pi (1 - \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta - \frac{1}{2} \alpha_{33} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta d(\cos \vartheta) = \\ &= -\frac{1}{2} \alpha_{11} \left(\cos \pi - \cos 0 - \frac{1}{3} \cos^3 \pi + \frac{1}{3} \cos^3 0 \right) - \frac{1}{2} \alpha_{33} \left(\frac{1}{3} \cos^3 \pi - \frac{1}{3} \cos^3 0 + \frac{1}{3} \cos^3 0 \right) - \\ &= -\frac{1}{2} \alpha_{33} \left(\frac{1}{3} \cos^3 \pi - \frac{1}{3} \cos^3 0 \right) = \\ &= -\frac{1}{2} \alpha_{11} \left(-2 + \frac{2}{3} \right) - \frac{1}{2} \alpha_{33} \left(-\frac{2}{3} \right) = \frac{2}{3} \alpha_{11} + \frac{1}{3} \alpha_{33} = \frac{1}{3} (2\alpha_{11} + \alpha_{33}). \end{aligned}$$

$$\text{Таким образом, } \langle \alpha_1 \rangle = \frac{1}{3} (2\alpha_{11} - \alpha_{33}). \quad (2.2.14)$$

Из последнего соотношения видно, что коэффициент термоЭДС поликристалла клиноптилолита связан с компонентами тензора термоЭДС α_{11} и α_{33} . В силу малых размеров монокристалла указанные компоненты определить экспериментально очень трудно. Поэтому в эксперименте измерялось среднее значение коэффициента термоЭДС $\langle \alpha \rangle$.

Вторая модель. Считаем постоянным поток тепла $Q = const$. В связи с этим изменяться от кристалла к кристаллу будет $\nabla T = Qr$, где r – тепловое сопротивление (величина обратная теплопроводности χ).

Положив для простоты $Q = 1$, запишем:

$$\begin{aligned}
 \langle \alpha_2 \rangle \langle r \rangle &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \left[\alpha_{11} (\cos^2 \psi + \sin^2 \psi \cos^2 \vartheta) + \alpha_{33} \sin^2 \psi \sin^2 \vartheta \right] \times \\
 & \left[r_{11} (\cos^2 \psi + \sin^2 \psi \cos^2 \vartheta) + r_{33} \sin^2 \psi \sin^2 \vartheta \right] \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi = \\
 &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \left[\alpha_{11} r_{11} (\cos^2 \psi + \sin^2 \psi \cos^2 \vartheta) (\cos^2 \psi + \sin^2 \psi \cos^2 \vartheta) + \right. \\
 &+ \alpha_{11} r_{33} (\cos^2 \psi + \sin^2 \psi \cos^2 \vartheta) (\sin^2 \psi \sin^2 \vartheta) + \\
 &+ \alpha_{33} r_{11} (\cos^2 \psi + \sin^2 \psi \cos^2 \vartheta) \sin^2 \psi \sin^2 \vartheta + \\
 &+ \alpha_{33} r_{33} \sin^4 \psi \sin^4 \vartheta \left. \right] \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \alpha_{11} r_{11} \cos^4 \psi \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi + \\
 &+ \frac{2}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \alpha_{11} r_{11} \sin \vartheta \cos^2 \vartheta \cos^2 \psi \sin^2 \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi + \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \alpha_{11} r_{11} \sin^4 \psi \cos^4 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi + \\
 &+ \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \alpha_{33} r_{11} \sin^2 \psi \cos^2 \psi \sin^3 \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi + \frac{1}{8\pi^2} \alpha_{33} r_{11} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^4 \psi \sin^3 \vartheta \cos^3 \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi + \\
 &+ \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \alpha_{11} r_{33} \cos^2 \psi \sin^2 \psi \sin^3 \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi + \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \alpha_{11} r_{33} \cos^2 \vartheta \sin^3 \vartheta \sin^4 \psi d\vartheta d\psi d\varphi + \\
 &+ \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \alpha_{33} r_{33} \sin^4 \psi \sin^5 \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi. \tag{2.2.15}
 \end{aligned}$$

Окончательно соотношение (3.3.3) имеет вид:

$$\begin{aligned} \langle \alpha_2 \rangle \langle r \rangle &= \frac{3}{8} \alpha_{11} r_{11} + \frac{1}{12} \alpha_{11} r_{11} + \frac{3}{40} \alpha_{11} r_{11} + \frac{1}{20} \alpha_{11} r_{33} + \frac{1}{12} \alpha_{11} r_{33} + \frac{1}{12} \alpha_{33} r_{11} + \frac{1}{20} \alpha_{33} r_{11} + \frac{3}{15} \alpha_{33} r_{33} = \\ &= \frac{1}{15} [2\alpha_{11} (4r_{11} + r_{33}) + \alpha_{33} (2r_{11} + 3r_{33})] . \end{aligned} \quad (2.2.16)$$

Из соотношения (2.2.16) с учетом того, что $\langle r \rangle = \frac{1}{3}(2r_{11} + r_{33})$, получаем

$$\langle \alpha_2 \rangle = \frac{1}{5} \left[2\alpha_{11} \frac{4r_{11} + r_{33}}{2r_{11} + r_{33}} + \alpha_{33} \frac{3r_{33} + 2r_{11}}{2r_{11} + r_{33}} \right]. \quad (2.2.17)$$

Проведем анализ формул 2.2.8; 2.2.9; 2.2.11; 2.2.12; 2.2.14 и 2.2.17. Для этого введем обозначения: анизотропия удельного сопротивления $a = \frac{\rho_{33}}{\rho_{11}}$, анизотропия теплопроводности (тепло-

вого сопротивления) $c = \frac{r_{33}}{r_{11}} = \frac{\chi_{11}}{\chi_{33}}$, анизотропия коэффициен-

та термоЭДС $b = \frac{\alpha_{33}}{\alpha_{11}}$.

Тогда полученные формулы 2.2.8; 2.2.9; 2.2.11; 2.2.12; 2.2.14 и 2.2.17 можно представить так:

Первая модель

$$\langle \rho_1 \rangle = \frac{3a}{2a+1}, \quad (2.2.18)$$

$$\langle \alpha_1 \rangle = \frac{b}{3} + \frac{2}{3}. \quad (2.2.19)$$

Вторая модель

$$\langle \rho_2 \rangle = \frac{a}{3} + \frac{2}{3}, \quad (2.2.20)$$

$$\langle \alpha_2 \rangle = \frac{2c+8}{5c+10} + \frac{b(3c+2)}{5c+10}. \quad (2.2.21)$$

Наиболее простыми являются формулы (2.2.18) и (2.2.20), зависящие только от анизотропии самой измеряемой величины. Как указывалось выше, использование этих формул возможно,

если относительная экспериментальная ошибка больше относительной разницы, даваемой формулами двух моделей.

Рассмотрим, как нарастает относительная разница между формулами (2.2.18) и (2.2.20) с ростом анизотропии удельного сопротивления a .

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_2} = \frac{\rho_2 + \rho_1}{\rho_2} = \frac{2(a-1)^2}{(2a+1)(a+2)} \quad (2.2.22)$$

Относительная разница (в процентах), вычисленная по формуле (2.2.22), представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1

a	0,1	0,6	0,8	1,1	1,2	1,3	1,5	1,8	2,0	2,5	10
$\frac{\Delta\rho}{\rho_2}, \%$	64,4	5,6	1,1	0,02	0,73	1,5	3,6	7,3	10,0	6,6	64,4

Подавляющее большинство металлов имеют анизотропию в пределах 0,8–1,5, и относительная разница оказывается меньше экспериментальной ошибки при определении удельного сопротивления для поликристалла, так как трудно получить поликристаллические образцы без повышенного сопротивления между зёрнами и текстуры. При правильном учете этих эффектов значения удельного сопротивления ρ поликристаллических образцов лежат между значениями ρ_1 и ρ_2 (таблица 2.2).

Таблица 2.2

a	0,1	0,6	0,8	1,1	1,2	1,3	1,5	1,8	2,0	2,5	10,0
ρ_1	0,25	0,82	0,92	1,03	1,05	1,08	1,12	1,17	1,20	1,25	1,42
ρ_2	0,69	0,86	0,92	1,03	1,06	1,09	1,15	1,25	1,32	1,48	3,96

Единицы ρ и a безразмерные.

Нанесем на один график все полученные результаты ρ в зависимости от анизотропии a (рис. 2.4). В интервале значений

$a = 0,5 - 1,6$ относительная разница меньше ошибки эксперимента (5 – 7%). При отсутствии значительных переходных сопротивлений между зернами или при правильном учете этих эффектов значения удельного сопротивления (проводимости) поликристаллических образцов лежат между значениями, рассчитанными по моделям 1(2). Зная значение эффекта для поликристалла, можно оценить результаты и для монокристаллов.

Наши экспериментальные исследования показали, что для клиноптилолита анизотропия сопротивления при комнатной температуре равна 1,2. Исходя из вышесказанного, можно с уверенностью проводить исследования общих закономерностей электрических свойств на поликристаллических образцах клиноптилолита. Конечно, если составляющие зерна поликристалла – мономинеральные, хорошо очищенные.

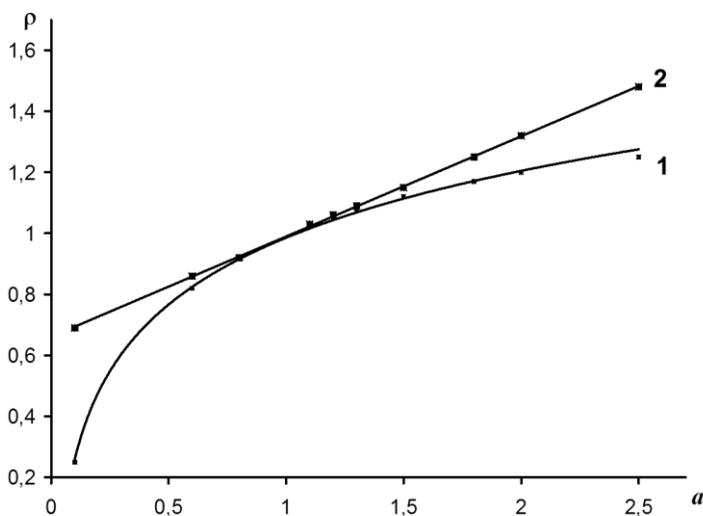


Рис. 2.4. Зависимость удельного сопротивления ρ поликристаллических образцов от значения анизотропии a кристаллов (1 – ρ_1 , 2 – ρ_2). Единицы ρ и a безразмерные.

Рассмотрим изменение относительной разницы для приведенной дифференциальной термоЭДС между формулами (2.2.19) и (2.2.21). Как нетрудно убедиться, это будет равно:

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha_2} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\alpha_2} = \frac{0,8(c-1)(b-1)}{(2+c)(2+b)}. \quad (2.2.23)$$

Для многих анизотропных кристаллических материалов анизотропия термоЭДС (b) в широком температурном интервале (77 – 623 К) изменяется слабо и составляет 1,2 – 1,8; анизотропия теплопроводности (c) лежит в пределах 1,2 – 1,6. Вычисленная относительная ошибка для термоЭДС по формуле (2.2.23) для разных значений c приведена в таблице 2.3.

Таблица 2.3

b		1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	10
$\frac{\Delta\alpha}{\alpha_1}, \%$	$c = 1,2$	0,3	0,6	0,8	1,1	1,2	1,4	1,6	1,8	3,8
	$c = 1,4$	0,6	1,1	1,5	1,9	2,3	2,7	2,9	3,3	7,1
	$c = 1,6$	0,8	1,6	2,2	2,8	3,3	3,8	4,2	4,6	13,3

Как видно из приведенных данных таблицы 2.3, относительная ошибка дифференциальной термоЭДС меньше экспериментальной ошибки (5%) и находится в пределах анизотропии $b = 1,2 - 2,6$. При правильной подготовке поликристаллических образцов к проведению эксперимента значения α для поликристалла должны находиться между расчетными α_1 и α_2 (таблица 2.4).

Таблица 2.4

b	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	10
α_1	1,06	1,12	1,19	1,25	1,32	1,39	1,45	1,52	3,96
α'_2	1,07	1,14	1,21	1,28	1,35	1,42	1,49	1,56	4,15
α''_2	1,03	1,11	1,18	1,26	1,33	1,41	1,48	1,56	4,4

Единицы α и b – безразмерные.

Вычисленные значения α'_2 , α''_2 приведены для $c = 1.2$ и $1,6$ соответственно.

На рисунке 2.5 нанесены полученные результаты α_1 и α'_2 в зависимости от анизотропии термоЭДС b . Как видно из рисунка, разброс значений приведенных дифференциальных термоЭДС меньше экспериментальной ошибки в пределах анизотропии 1,2 – 2,6.

Экспериментально полученные значения α должны лежать между α_1 и α_2 . К сожалению, из-за малых размеров зерен ($\leq 0,2$ мм) оценить анизотропию термоЭДС, в отличие от сопротивления ($a = 1,2$), не удалось.

Анализируя вышеизложенную теорию, вычисления, графики, можно уверенно использовать поликристаллические образцы для проведения экспериментальных исследований.

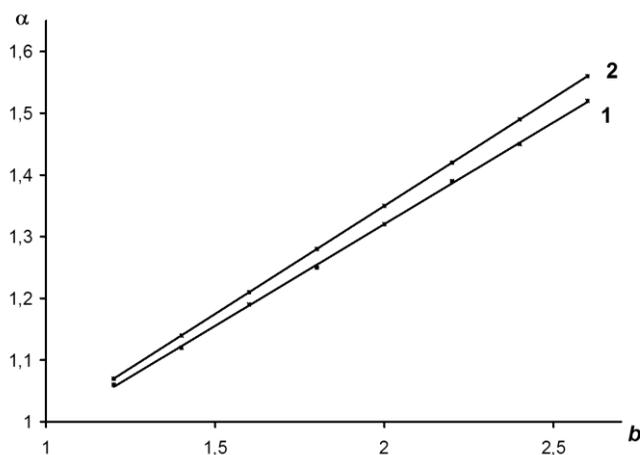


Рис. 2.5. Зависимость дифференциальной термоЭДС α поликристаллических образцов от значений анизотропии b кристаллов (1 – α_1 , 2 – α'_2). Единицы α и b – безразмерные.

Обе расчетные модели работают практически одинаково в указанных пределах анизотропии (a, b, c). Несколько завышенные результаты могут дать гидратированные поликристалличе-

ские образцы клиноптилолита, что связано с объемно-градиентной термоЭДС.

2.3. Перенос заряда в клиноптилолите

Электрофизические свойства клиноптилолита как природного многофазного материала представляют вполне определенный интерес для целого ряда вопросов физики конденсированного состояния. Однако сведений о переносе электрических зарядов в таких системах пока очень мало. Изучение их находится на начальном этапе и сильно осложняется необходимостью проводить исследования на микрокристаллах до 100 мкм. В проводимых нами экспериментах использовались прессованные образцы из гранулированного клиноптилолита фракции не более 0,1 мм. Целесообразность использования такого класса материала обоснована следующим: 1) хорошим качеством сцепления микрокристаллов при сухом прессовании и относительно невысоких давлениях (20 МПа); 2) максимальным ионным обменом на фракциях этого класса при прочих равных условиях; 3) соразмерностью монокристаллов и зерен во фракциях этого класса, позволяющей считать поликристаллы однородными; 4) теоретические расчеты, выполненные на основе феноменологической теории, показывают (§ 2.2.2), что отклонения значений коэффициентов проводимости поликристаллов от монокристаллов клиноптилолита незначительны.

Результаты наших электрических измерений на таких образцах свидетельствуют о несущественных различиях (менее 10%), что указывает на одинаковый характер процессов электропереноса на постоянном токе при неизменной методике измерения. Сопротивления образцов, измеренные тераомметром Е6-13А с помощью прижимных электродов, имеют, вероятно, завышенные результаты за счет вклада междозеренных границ. Вклад приэлектродных эффектов может быть значительным и постоянным, однако маловероятно, что они играют определяющую роль в электропереносе. Можно предполагать, что на границе электрод – цеолит происходит процесс частичного проникновения материала электрода в приповерхностный слой образца. Величины сопротивления образцов клиноптилолита раз-

ной толщины (2 – 4 мм) различаются не более чем на 18%. Следовательно, потенциально возможные быстрые ($< 0,1$ с) поляризационные процессы не вносят существенного вклада в сопротивление образца, и падение напряжения происходит в самом образце, а не в приэлектродных слоях.

В ходе работы на гидратированных образцах была экспериментально установлена зависимость величины тока I , протекающего через образец, от времени τ , при постоянных напряжениях U , температуре и влажности.

Как видно из графика на рисунке 2.6, стабильное значение тока устанавливается спустя время $\sim 10^3$ с после завершения поляризационных процессов.

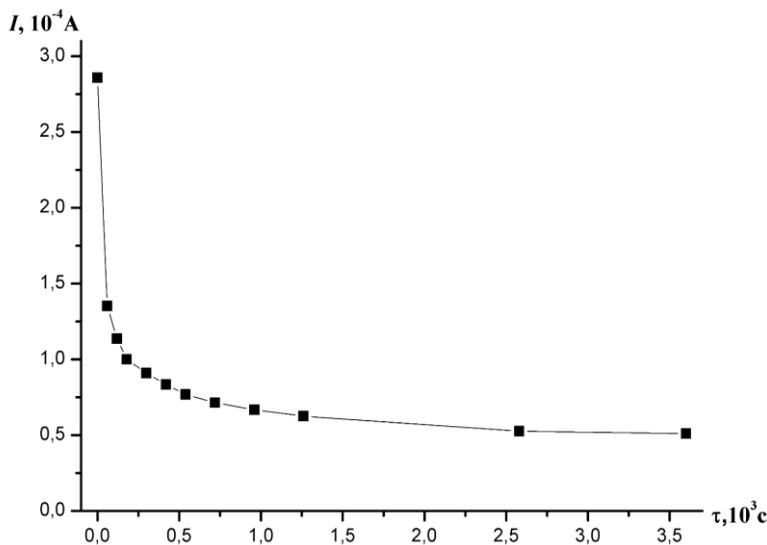


Рис. 2.6. Зависимость тока, протекающего через гидратированный образец от времени ($U = 10$ В, $T = 293$ К).

Уменьшение величины тока связано с процессами, происходящими в цеолите, а не с контактными явлениями в приэлектродных слоях. Исчерпывающего объяснения этому эффекту в

настоящее время пока нет. Вероятно, это связано с тем, что в постоянном электрическом поле в результате направленного движения катионов переносится не только электрический заряд, но и масса вещества. По этой причине величина тока зависит от времени, т. к. концентрация носителей заряда в объеме образца постепенно меняется. В дегидратированном образце за время проведения эксперимента подобного эффекта обнаружено не было, стабильное значение тока $\sim 10^{-9}$ А устанавливается практически сразу после подачи на него постоянного напряжения. Для определения проводимости образцов во всех случаях использовались значения остаточного тока, который устанавливается в образце спустя время $\tau \sim 10^3$ с.

В ходе экспериментов выяснилось, что зависимость тока от напряжения носит степенной характер (уравнение 2.1.3). Полученные вольт-амперные характеристики (ВАХ) вполне удовлетворяют закону Ома. На рисунке 2.7 а приведена ВАХ дегидратированного образца клиноптилолита при постоянной температуре 293 К в интервале напряжений 1 – 100 В. Линейная зависимость ВАХ ($n = 1$) наблюдалась до 15 В (рис. 2.7 б). В области напряжений выше 15 В ход ВАХ не линейный ($n > 1$). Среднее значение остаточного сопротивления образца клиноптилолита составляет $(2,1 \pm 0,39) \cdot 10^{10}$ Ом при доверительной вероятности 95%. Разный характер ВАХ можно связать с увеличением подвижности носителей заряда.

2.4. Определение знака носителей заряда, их концентрация и подвижности

Экспериментальным доказательством ионного характера тока в цеолитах может служить опыт Губандта [75], так как во внешнем электрическом поле кроме электрического заряда происходит еще и перенос массы вещества. Поэтому согласно закону Фарадея для электролиза масса вещества m , переносимая в объеме образца, будет пропорциональна величине электрического заряда q прошедшего в образце за какой-либо промежуток времени t :

$$m = kq, \quad (2.4.1)$$

где k – электрохимический эквивалент равный $k=M_{\text{э}}/ZF$, где $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента, Z – заряд иона, F – постоянная Фарадея. При прохождении через систему образцов клиноптилолита ионы переносят заряд $q=It$ и соответственно некоторую массу вещества. В нашем случае наблюдалось увеличение массы той части образца, которая прилежала к катоду. Из этого эксперимента следует вывод, что электрический заряд в клиноптилолите переносится преимущественно положительными ионами.

С учетом того, что $q = Ne$, где N – число носителей заряда, e – элементарный заряд, рассчитывали концентрацию носителей заряда n (число частиц N в единице объема образца V) по формуле $n=It/eV$.

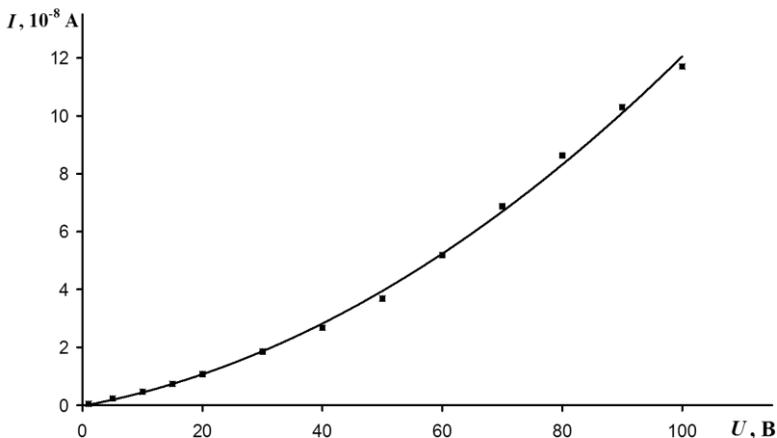


Рис. 2.7 а. Вольт-амперная характеристика дегидратированного образца клиноптилолита в интервале напряжений 1–100 В ($T = 293$ К).

Таким образом, рассчитанные концентрации носителей заряда для различных образцов клиноптилолита изменялись в пределах $1,25 \cdot 10^{17} - 7 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ (табл. 2.5).

В природном клиноптилолите обычно присутствуют обменные катионы нескольких типов, поэтому в процессе электропереноса участвуют несколько типов носителей заряда.

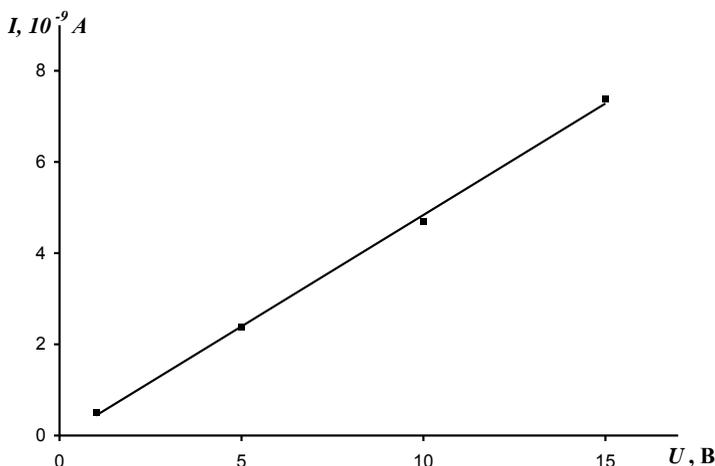


Рис. 2.7 б. Вольт-амперная характеристика дегидратированного образца клиноптилолита в интервале напряжений 1–15 В ($T = 293$ К).

В этом случае плотность тока может быть представлена суммой [76]:

$$j = \sum_i j_i = \sum_i n_i q_i \bar{v}_i, \quad (2.4.2)$$

где n_i – концентрация носителей заряда, q_i – заряд, \bar{v}_i – средняя скорость носителей заряда i -го типа.

С учетом определения дрейфовой подвижности $b = \bar{v} / E$ и обобщенного закона Ома в дифференциальной форме можно получить общую формулу для удельной объемной проводимости [76]:

$$\sigma = \sum_i n_i q_i b_i. \quad (2.4.3)$$

Используя уравнение (2.4.2) и экспериментально определенные значения удельной объемной проводимости и концентрации носителей заряда, рассчитывают их подвижности. Дрейфовые подвижности носителей заряда, определенные из уравнения для суммарной ионной электропроводности (2.4.3), с учетом ранее определенных концентраций носителей заряда составили соответственно: для немодифицированного образца $2,9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а для ионозамещенных форм $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

В электрическом поле при наличии градиента концентрации носителей заряда в объеме образца, где наряду с дрейфовым током могут возникать и так называемые диффузионные токи, связь между дрейфовой подвижностью b и коэффициент диффузии носителей заряда D выражается с помощью уравнения Эйнштейна [76]:

$$D = b \frac{kT}{e} . \quad (2.4.4)$$

Это уравнение является универсальным соотношением, т. е. применимо к свободным носителям заряда любого типа. Оно справедливо как для равновесных, так и для неравновесных носителей заряда в полупроводниках и диэлектриках. Рассчитанные с его помощью коэффициенты диффузии D изменялись в интервале $7,3 \cdot 10^{-11} - 9,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Определенные нами параметры основных носителей заряда для различных образцов клиноптилолита приведены в таблице 2.5.

Как видно из таблицы 2.5, в ионозамещенных образцах клиноптилолита значения дрейфовых подвижностей и коэффициентов диффузии носителей заряда выше по сравнению с исходным (немодифицированным) образцом. Это связано с тем, что одновалентные ионы натрия и калия обладают большими подвижностями, а также коэффициентами диффузии по сравнению с двухвалентным кальцием. Катионы с одинаковыми зарядами и большими ионными радиусами в электрическом поле имеют более высокие подвижности и величины диффузии. Ана-

логичная закономерность имеет место и при ионообменных процессах.

Таблица 2.5

Параметры носителей заряда в дегидратированном клиноптилолите

Образец	$n, м^{-3}$	$b, \frac{м^2}{В \cdot с}$	$D, \frac{м^2}{с}$
немодифицированный	$1,25 \cdot 10^{17}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^{-11}$
Na ⁺ форма	$2,50 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
K ⁺ форма	$7,00 \cdot 10^{17}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$9,6 \cdot 10^{-10}$

Таким образом, проводимость клиноптилолита обусловлена дрейфом положительных ионов (катионов). Этот факт экспериментально подтверждается и температурным ходом дифференциальной термоЭДС, температурная зависимость которой в интервале 293 – 573 К приведена на рисунке 2.6.

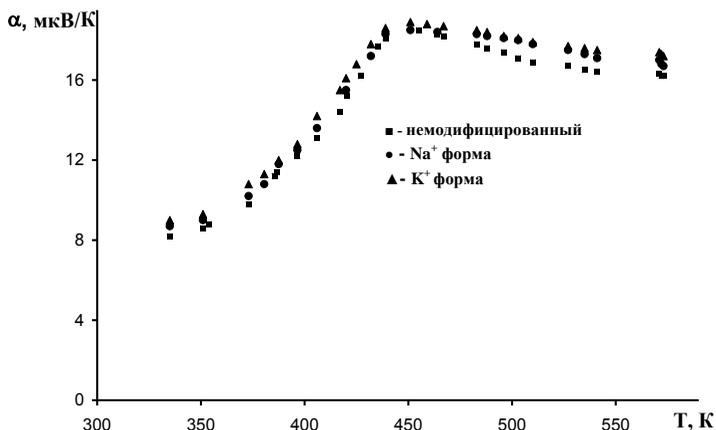


Рис. 2.6. Температурная зависимость дифференциальной термоЭДС дегидратированного клиноптилолита.

У исследованных образцов обнаружен незначительный термоэлектрический эффект. Величина дифференциальной термоЭДС в указанном интервале температур в среднем составила 8,5 – 18,5 мкВ/К. Ее возникновение можно объяснить тем, что при создании разности температур между основаниями образца подвижные обменные катионы перемещаются от горячего конца образца к холодному. При этом возникает диффузионный ток. Так как исследованный нами материал – клиноптилолит – имеет свободные заряды только положительного знака, то их диффузия происходит в направлении холодного конца образца, который вследствие этого заряжается положительно. При этом горячий конец из-за недостатка положительных зарядов заряжается отрицательно. Возникающая разность потенциалов описывается уравнением $U = \alpha(T_2 - T_1)$.

Экспериментально определенный знак коэффициента термоЭДС α – положительный, что подтверждает наше предположение: основными носителями заряда в клиноптилолите являются положительные ионы.

2.5. Влагопоглощение и его влияние на электропроводность клиноптилолита

Детальное изучение электропроводности клиноптилолита от степени гидратации с использованием постоянного тока подтвердило возможность исследования механизм процесса гидратации ↔ дегидратации, т. к. электропроводность является функцией заполнения полостей каркаса цеолита водой.

Удельная электропроводность предварительно обезвоженных прессованных образцов клиноптилолита при комнатной температуре изменяется в пределах $9,2 \cdot 10^{-10} - 8,7 \cdot 10^{-11}$ См/м. Катионозамещенные Na^+ и K^+ формы при тех же условиях обладают большей проводимостью, соответственно $6,5 \cdot 10^{-10} - 9,2 \cdot 10^{-10}$ См/м и $4,3 \cdot 10^{-9} - 5,5 \cdot 10^{-9}$ См/м.

Типичные кривые зависимости электропроводности σ от количества воды m в поликристаллических образцах клиноптилолита приведены на рисунке 2.7. Экспериментально установлен факт роста проводимости по мере поглощения воды «безводным» цеолитом и наличие двух стадий в процессе его гидра-

тации. Как видно из экспериментальных зависимостей (рис. 2.7), ее резкий рост происходит на начальном этапе адсорбции водяных паров (в течение одного часа), при этом количество воды, заполнившей свободный объем образца, может достигать около 2% от его массы. Дальнейшее влагопоглощение до $\sim 10\%$ в течение всего остального времени эксперимента сопровождается монотонным ростом проводимости. Это характерно как для немодифицированного клиноптилолита, так и для ионозамещенных форм (рис. 2.7).

Наблюдаемую зависимость $\sigma = f(m)$ можно качественно объяснить следующим образом. Обменные катионы в отсутствие молекул воды закреплены на внутренних стенках каналов и прочных связей с решеткой не образуют [6]. Поэтому даже в слабых электрических полях они будут являться основными носителями заряда. Благодаря ион-дипольному взаимодействию, катионы являются активными центрами адсорбции в процессе поглощения молекул воды, которое тем интенсивнее, чем слабее связь иона с кристаллической решеткой [6]. В первую очередь в координацию с водой входят ионы щелочных, а затем щелочноземельных металлов, ослабляя при этом свою связь с алюмосиликатным каркасом [6]. Этим объясняется первоначальный рост проводимости в области малых заполнений водой каркаса цеолита, где она возрастает на два порядка.

Дальнейший рост проводимости при продолжающемся влагопоглощении, вероятно, связан с взаимодействием вода – вода, характерным для широкопористых цеолитов [15]. Результатом этого является образование протонов, которые в силу высокой энергии гидратации ($\sim 1,3 \cdot 10^3$ кДж/моль при 298 К [77]) существуют непродолжительное время ($\sim 10^{-12}$ с [78]), а соединяясь к молекулами воды, образуют ионы гидроксония (H_3O^+), непосредственно участвующие в электропереносе. Вторая стадия гидратации (рис. 2.7) может быть обусловлена протонной проводимостью в полислое физически связанной воды, которая, по-видимому, характеризуется пороговой зависимостью от толщины, так как начинается после формирования сплошного слоя воды на поверхности канала и обусловлена туннелированием протонов по сетке водородных связей [79].

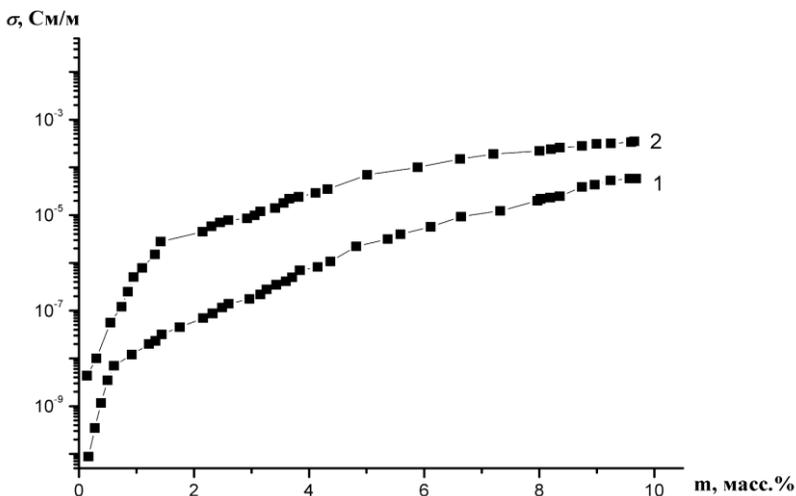
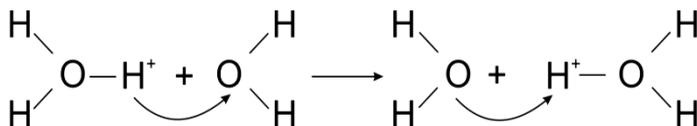


Рис. 2.7. Зависимость электропроводности клиноптилолита от количества воды в образце (m), выраженного в процентах от общей массы образца

(1 – немодифицированный образец, 2 – K^+ форма), $T = 293$ К.

В этом случае миграция H_3O^+ происходит прыжками, от одной молекулы воды к другой [77]:



Считаем, что перенос заряда при этом происходит главным образом вдоль стенок каналов и полостей. В процессе гидратации в первую очередь заполняются наиболее глубокие потенциальные ямы, а вакансиями для перехода зарядов являются менее глубокие потенциальные ямы. Как было ранее замечено [1], при больших степенях гидратации проводимость цеолитов в

значительной мере является результатом протонного переноса, а их водно-катионная система может рассматриваться как раствор электролита.

Таким образом, возрастание удельной электропроводности клиноптилолита в процессе заполнения его внутрикристаллического пространства водой имеет две основные причины. Первая из них – это увеличение подвижности обменных катионов в результате того, что дипольные молекулы воды, располагаясь вокруг них, ослабляют их связь с каркасом цеолита. Второй причиной можно назвать рост концентрации свободных носителей заряда за счет появления катионов H_3O^+ , обладающих большей подвижностью по сравнению с другими одновалентными ионами и обуславливающих высокую проводимость. Так, например, в растворах подвижности протона и ионов Na^+ и K^+ составляют $3,62 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $5,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $6,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно [80].

2. 6. Электропроводность клиноптилолита в процессе термической дегидратации

Температурная зависимость удельной электропроводности гидратированного клиноптилолита имеет сложный характер [81]. Характерные зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$ приведены на рисунке 2.8. Видно, что с ростом температуры проводимость образца сначала возрастает (первый участок), а затем, достигнув максимума около 330 К, резко уменьшается (второй участок), после чего, около 430 К, медленно увеличивается (третий участок). Наблюдается корреляция графика с дифференциальной термической кривой минерала в данном интервале температур (рис. 1.4), а именно вблизи 430 К отмечается пик, связанный с дегидратацией цеолита.

Сам же процесс выхода воды происходит в интервале 330 – 630 К, при этом уходит основная ее масса (рис. 1.4). Сходное поведение электропроводности было отмечено ранее рядом исследователей у цеолитов типа М (морденит), Y и ZSM [67 - 69].

Зависимость, построенная в координатах Аррениуса (рис. 2.8), не является прямой, а имеет изломы, что говорит о

различии механизмов проводимости и величины активационной энергии носителей заряда W .

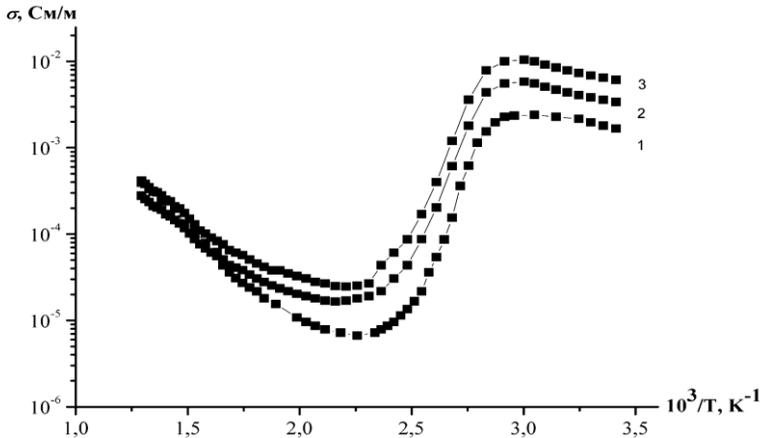


Рис. 2.8. Температурная зависимость электропроводности клиноптилолита в процессе его термической дегидратации (1 – немодифицированный образец, 2 – Na^+ форма, 3 – K^+ форма).

Область температур, соответствующая дегидратации клиноптилолита на кривой ДТА (рис. 1.4), вероятно, характеризуется непрерывным распределением энергии активации и зависимостью ее от температуры. Так, если в выражении для нее учитывать члены высокого порядка, например, $W = W_0 + AT + BT^2$, то связь между $\ln \sigma$ и $1/T$ изображается кривой, и поэтому нельзя считать наклон при температуре T равным W_0/k . В этом легко

убедиться, так как $\frac{\partial \ln \sigma}{\partial (T^{-1})} = -\frac{W_0}{k} + \frac{B}{k}T$. Кроме этого в интервале 330 – 430 К множитель перед экспонентой в уравнении

$\sigma = \sigma_0 \exp(W/kT)$ существенно зависит от температуры по сравнению с самой экспоненциальной зависимостью. Величины

энергии активации, рассчитанные по формуле $W = kTg\alpha$, для участков экспериментальных кривых $\sigma = f(1/T)$ в интервале 293 – 330 К равна 0,1 эВ, а в интервале 450 – 750 К изменялась от 0,5 до 0,7 эВ. Они сравнимы с энергией активации дегидратации клиноптилолита, которая составляет около 0,48 эВ [82]. Температурный ход электропроводности клиноптилолита позволяет предположить, что молекулы воды, заполняющие его свободный внутрикристаллический объем, удаляясь, поразному влияют на перенос электрического заряда. С ростом температуры в гидратированном образце увеличивается подвижность молекул воды, а вместе с ними и обменных катионов, что приводит к первоначальному росту проводимости. Очевидно, что существенный вклад в электропроводность клиноптилолита на начальной стадии процесса термической дегидратации (293 – 330 К) вносят протоны (ионы H_3O^+), концентрация которых значительна и, вероятно, превосходит концентрацию обменных катионов. В этой области температур водно-катионная подсистема цеолита ведет себя подобно раствору электролита, где с ростом температуры возрастает электропроводность.

Уменьшение проводимости при нагревании в интервале температур 330 – 430 К (рис. 2.8) одновременно с выходом воды из цеолита не является характерной закономерностью для диэлектриков и, вероятно, имеет сложную физическую природу. Авторы [67, 68] со ссылкой на более ранние работы объясняют этот факт тем, что катионы рассеиваются на молекулах воды, удаляющихся из внутрикристаллического пространства при дегидратации. Однако такое поведение проводимости связано и с зависимостью концентрации носителей заряда от температуры, так как за счет удаления цеолитной воды при нагревании уменьшается и число протонов, а часть уже дегидратированных обменных катионов, закрепившись на стенках полостей и каналов, уменьшают свою подвижность, что также снижает вероятность их участия в электропереносе. Это подтверждает установленная авторами [16] зависимость числа молекул воды в элементарной ячейке цеолита N от температуры при непрерывном постепенном нагревании. Эта зависимость описывается уравне-

нием вида [16, 83]: $N = N_0 / [1 + AT \exp(-\Delta E / RT)]$, где N_0 – максимально возможное число молекул воды в элементарной ячейке, A – постоянная величина, определяющая термическую стабильность структуры цеолита, R – универсальная газовая постоянная, ΔE – разница между энергиями активации гидратации и дегидратации.

При дальнейшем повышении температуры около 500 К из цеолитового каркаса уходит до 90 % всей воды (рис. 1.4). С этого момента и далее проводимость продолжает непрерывно возрастать на всем исследуемом интервале температур. По-видимому, в отсутствие большей части воды это происходит только за счет тепловой активации обменных катионов, т. е. их подвижность с ростом температуры увеличивается. В связи с этим понятно увеличение энергии активации при дальнейшем нагревании образца на участке от 430 К и выше.

Таким образом, на различных этапах термической дегидратации клиноптилолита существуют, по крайней мере, два механизма проводимости. Это подтверждают два значения энергии активации. Основным из них можно считать так называемый прыжковый механизм, потому как обменные ионы большую часть времени находятся в локализованном состоянии и лишь незначительную часть времени тратят на перескок с одной позиции на другую. Этот механизм работает главным образом при более высоких температурах, от 430 К и выше. Вторым механизмом переноса заряда является диффузионный, который реализуется за счет изменения концентрации носителей заряда в объеме образца. Этот механизм реализуется на различных стадиях процессов гидратация↔дегидратация вследствие уменьшения концентрации протонов во внутрикристаллическом пространстве цеолита и преобладает при относительно низких температурах (до 430 К).

2.7. Электропроводность дегидратированного клиноптилолита

В случае дегидратированного клиноптилолита, когда отсутствует большая часть молекул воды, электропроводность непрерывно растет во всем исследованном температурном ин-

тервале (293 – 750 К) по экспоненциальному закону согласно уравнению (2.1.2). Характерные зависимости проводимости от температуры, построенные в координатах Аррениуса (рис. 2.9), отличаются постоянным наклоном и не имеют изломов, что говорит о постоянстве энергии активации и как следствие преобладании одного механизма проводимости. Определенные по формуле Аррениуса величины энергии активации изменялись в пределах 0,5 – 0,7 эВ, достигая максимального значения в немодифицированных образцах (0,69 эВ). Ионозамещенные Na^+ и K^+ формы клиноптилолита имеют низкие значения энергий активации, соответственно равные 0,54 и 0,64 эВ.

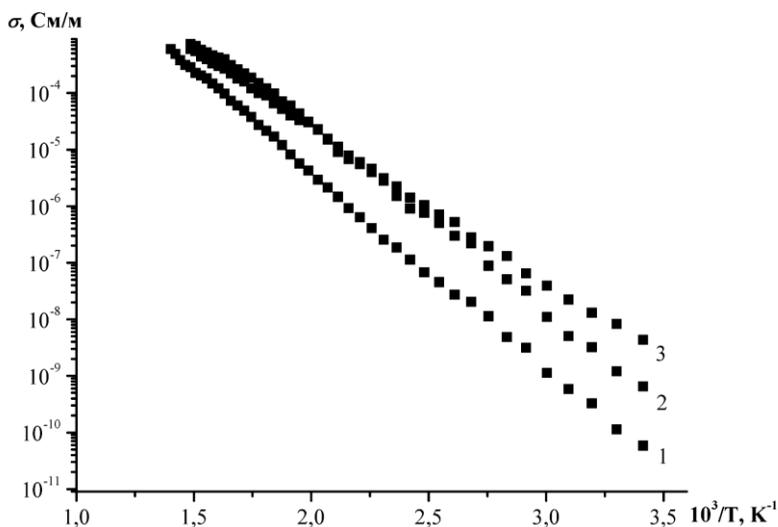


Рис. 2.9. Температурная зависимость электропроводности дегидратированного клиноптилолита (1 – немодифицированный образец, 2 – Na^+ форма, 3 – K^+ форма).

Этот факт объясняется более слабой связью одновалентных катионов натрия и калия с алюмосиликатным каркасом в дегидратированном цеолите по сравнению с двухвалентным кальцием и магнием.

Как было показано Д. Бреком [1] со ссылкой на более ранние исследования, перенос заряда в дегидратированных цеолитах осуществляют слабо связанные с каркасом обменные катионы, которые способны перемещаться по внутрикристаллическим полостям и каналам.

Наряду с ними вклад в общую проводимость на первом этапе могут вносить еще и протоны, так как даже в «безводных» кристаллах присутствует некоторое количество молекул воды. Однако этот вклад незначителен из-за их низкой концентрации (до 1% от массы образца). В случае, когда образец практически дегидратирован, его проводимость обусловлена главным образом катионным переносом во внутрикристаллических каналах и полостях, т. е. является преимущественно ионной. В отсутствие молекул воды обменные катионы координированы с кислородом каркаса [6] и только в результате тепловой активации способны совершать перескоки от одного положения равновесия к другому. Считаем, что в исследованном нами интервале температур преобладающий механизм проводимости – прыжковый. Основными носителями заряда будут те катионы, которые имеют наименьший размер при одинаковой величине заряда. При близких ионных радиусах r преобладающими носителями будут катионы с меньшими зарядами. Так, например, в Na^+ клиноптилолите это будут ионы натрия ($r = 0,098$ нм), которые соответственно имеют меньшие размеры в сравнении с K^+ ($r = 0,133$ нм) и меньший заряд по отношению к близкому по размерам Ca^{2+} ($r = 0,104$ нм).

В области более высоких температур, свыше 700 К, незначительный вклад в проводимость цеолита, вероятно, вносит его алюмокремнекислородный каркас, так как подвижности в этом случае меньше подвижностей внекаркасных (обменных) катионов [84].

Проводимость дегидратированных цеолитов в первом приближении может быть объяснена с позиции образования дефектов по Френкелю, т. е. дрейфа междоузельных ионов вследствие их перескоков от одного положения равновесия к другому [85]. В этом случае суммарная ионная электропроводность

определяется по формуле $\sigma = \sum_i n_i q_i b_i$. В кристаллах цеолитов отрицательный заряд алюмосиликатного каркаса компенсируют положительно заряженные обменные катионы, располагающиеся в полостях и каналах [1]. Поэтому обменный катион можно рассматривать как ион в междуузлии. Следовательно, для расчета электропроводности поликристаллического образца клиноптилолита, обусловленной дефектами по Френкелю, в первом приближении можно использовать уравнение [86, 87]:

$$\sigma = \sqrt{\beta} \frac{q^2 a^2 v n}{kT} \exp\left(-\frac{U + W}{kT}\right), \quad (2.7.1)$$

где q – заряд иона, a – расстояние между соседними положениями равновесия иона, v – частота колебаний ионов, находящихся в положении равновесия, n – число ионов в единице объема, k – постоянная Больцмана, U – энергия диссоциации (перехода иона из узла в междуузлие), W – энергия активации, T – температура, β – число положений равновесия в междуузлиях, приходящихся на один узел решетки.

Проведенные с помощью уравнения 2.7.1 расчеты удельной проводимости клиноптилолита показывают, что удовлетворительные результаты, согласующиеся с экспериментом, наблюдаются в том случае, если в исследуемом образце преобладает один тип обменных катионов.

Следовательно, это уравнение в первом приближении объясняет проводимость ионозамещенных Na^+ и K^+ форм клиноптилолита, в которых имеет место максимальное преобладание именно этих катионов.

Как уже отмечалось выше, в общем случае расчет удельной электропроводности нужно проводить с учетом носителей зарядов различных типов $\sigma = \sigma_{(\text{Na}^+)} + \sigma_{(\text{K}^+)} + \dots$. Присутствие в клиноптилолите разнотипных обменных катионов затрудняет вычисление электропроводности по формуле (2.4.2), так как необходимо учитывать концентрации и подвижности всех типов носителей заряда. В случае, когда образец содержит преимуще-

ственно один тип катионов, можно считать, что суммарная проводимость состоит лишь из одного слагаемого.

Величина ионной проводимости, связанная с диффузией обменных катионов D , определяется по формуле Эрнста – Эйнштейна:

$$\sigma = nq^2 D / (kT), \quad (2.7.2)$$

где n – концентрация носителей заряда, q – величина заряда, D – коэффициент диффузии носителей заряда, k – постоянная Больцмана, T – температура. Расчеты показали, что ее значения лежат в пределах $5,6 \cdot 10^{-11} - 4,2 \cdot 10^{-9}$ См/м, в зависимости от типа образца.

Таким образом, «безводный» клиноптилолит является диэлектриком с ионной проводимостью и невысокими значениями активационной энергии носителей заряда. Прыжковый ее механизм в первом приближении может быть объяснен с точки зрения дефектов по Френкелю и описан уравнением 2.7.1. Значения удельной электропроводности, рассчитанные по формуле 2.7.1, максимально близки к экспериментальным значениям в случае преобладания катионов одного типа.

ГЛАВА 3

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КЛИНОПТИЛОЛИТА

3.1. Ионный обмен в клиноптилолите

Ионный обмен – одна из характерных особенностей цеолитов замещать собственные катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др., находящиеся во внутренних каналах и полостях кристаллической решетки, на другие ионы из контактируемого раствора или расплава. Это происходит благодаря наличию сильной ковалентной связи кислорода с кремнием и алюминием и слабой, преимущественно ионной, связи обменных катионов с алюмокремнекислородным каркасом [6]. Кроме этого, наличие в их структуре открытых полостей и широких каналов, в которых располагаются обменные катионы, способствует легкости протекания ионообменных реакций даже при низких температурах. Обменные ионы в широкопористых цеолитах обнаруживают значительную подвижность уже при комнатной температуре, сравнимые скорости диффузии наблюдаются в них при температурах на 400 – 700°C ниже, чем в полевых шпатах [16].

Избирательность по отношению к отдельным катионам, которую проявляют цеолиты, не согласуется с закономерностями, установленными для других ионообменников [1]. Она определяется полным изменением свободной энергии, соответствующей взаимодействию ионов с фазами цеолита и раствора [6]. Как показано рядом авторов, селективность зависит и от ряда других факторов: гидратационной способности катиона, его заряда и строения электронной оболочки, концентрации катионов в растворе, pH раствора, температуры и т. д. [1, 9, 88 - 96]. Кроме этого, большое влияние на ионообменные свойства цеолитов оказывают условия их образования в природе и лаборатории [90]. Обмен катионов в цеолитах может резко изменять их термическую и химическую стабильность, адсорбционные характеристики, каталитическую активность и другие физико-химические свойства [96]. Ионообменные свойства цеолитов характеризуются обменной емкостью, которая определяется способностью цеолита обменивать внекаркасные ионы на ионы из раствора солей [6]. Различают максимальную (предельную) обменную емкость и обменную емкость, реализующуюся при

определенных физико-химических условиях [6]. Максимальная обменная емкость соответствует полному замещению одного иона на другой во всех кристаллохимических позициях цеолита. Значения ее определяют либо по содержанию алюминия в тетраэдрической координации, либо по содержанию обменных катионов в данном цеолите. Обменная емкость в данных условиях соответствует частичному замещению одного иона на другой, и она всегда меньше предельной обменной емкости. Степень обмена выражается в ионных долях или процентах. Ионообменная емкость, степень обмена, преобладающий тип обменных катионов – важные технологические параметры цеолита, которые могут являться диагностическими при разведке, а также при детальных минералогических исследованиях.

Гетерогенный ионообменный процесс, имеющий место как в природных, так и в синтетических цеолитах, и вне зависимости от того, происходит он на поверхности частиц или во всем их объеме, протекает по схеме [88]:



где Z_A и Z_B – заряды обменивающихся ионов A и B , индексы P и $Ц$ относятся к раствору и цеолиту соответственно.

Для данного процесса справедливо уравнение изотермы обмена ионов, которое в общем виде выглядит следующим образом [97]:

$$\left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \lg a_A^{\frac{1}{Z_A}}} \right)_{a_B} = \left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \lg a_B^{\frac{1}{Z_B}}} \right)_{a_A}, \quad (3.1.2)$$

где Γ_A – обменная способность иона (ионообменная емкость), a_A и a_B – активности соответствующих ионов в растворе. Общее решение этого уравнения имеет следующий вид [97]:

$$\Gamma_A = f \left(\frac{a_A^{\frac{1}{Z_A}}}{a_B^{\frac{1}{Z_B}}} \right) \text{ или } \frac{a_A^{\frac{1}{Z_A}}}{a_B^{\frac{1}{Z_B}}} = f'(\Gamma_A). \quad (3.1.3)$$

Из общего уравнения (1.4.2) следует, что обменная способность ионообменника по отношению к одному из ионов есть функция не абсолютной концентрации ионов в растворе, а отношения активностей пары ионов, участвующих в обмене, в степенях, обратных валентностям. При обмене ионов с одинаковой валентностью состав твердой фазы не изменяется с разбавлением раствора, если соотношение концентраций (активностей) ионов в растворе остается постоянным. При обмене ионов с одинаковой валентностью относительное количество ионов более высокого заряда в твердой фазе будет возрастать с разбавлением раствора. Вышеприведенные уравнения (3.1.2) и (3.1.3) справедливы для любых типов ионообменников, в том числе и природных цеолитов. Из уравнения (3.1.3) следует, что a_A , a_B и Γ_A должны быть связаны между собой соотношением [97]:

$$\lg a_B = \left(\frac{Z_B}{Z_A} \right) \lg a_A + \varphi(\Gamma_A), \quad (3.1.4)$$

где $\varphi(\Gamma_A)$ – некоторая функция от Γ_A .

Для случая, когда происходит обмен ионов одного вида по схеме (3.1.1), уравнение 3.1.3 может быть записано следующим образом [97]:

$$K_a = \frac{\Gamma_A^{\frac{1}{Z_A}} a_B^{\frac{1}{Z_B}}}{\Gamma_B^{\frac{1}{Z_B}} a_A^{\frac{1}{Z_A}}}, \quad (3.1.5)$$

где K_a – константа равновесия реакции ионного обмена.

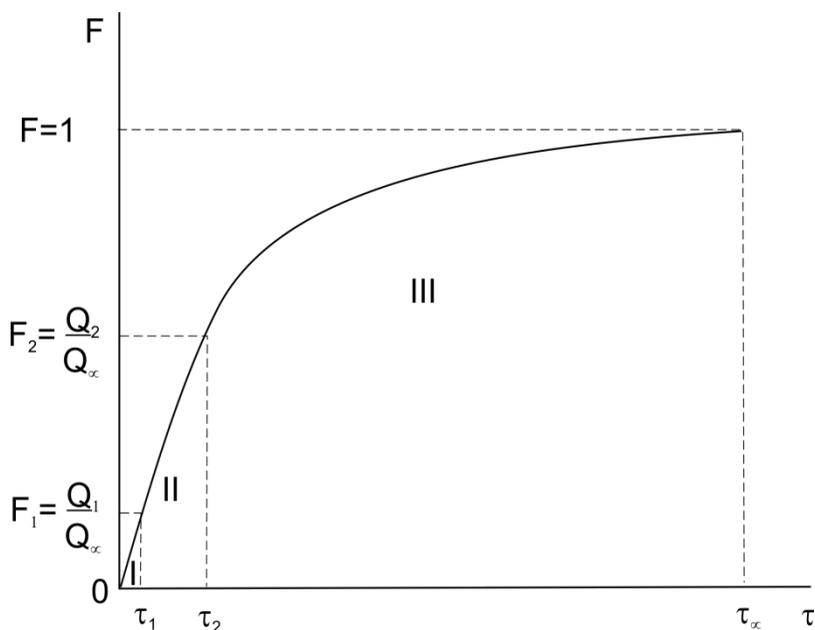


Рис. 3.1. Кинетическая кривая гетерогенного ионообменного процесса [88]:

(I – внешнедиффузионная область, II – переходная область, III – внутридиффузионная область, величина F – степень поглощения входящего катиона представляет собой отношение удельных обменных емкостей цеолита в данный момент времени Q_t и при бесконечно большом времени Q_∞ соответственно, τ – время контакта цеолита с раствором).

Кинетическая кривая гетерогенного ионообменного процесса (3.1.1) представлена на рисунке 3.1.

Как видно из рисунка 3.1, в ходе ионного обмена в интервале времени от 0 до τ_∞ , где τ_∞ – время установления равновесия обмена между раствором и цеолитом, действуют два механизма: внешне- и внутридиффузионный. Благодаря наличию достаточно большого числа обменных центров на поверхностях кристал-

лов, очевидно, что в интервале от 0 до τ_1 , при $\tau_1 \rightarrow 0$ количество поглощенного катиона $A_p^{Z_A^+}$ будет определяться только обменом, протекающим на поверхности частиц цеолита, т. е. внешнедиффузионным механизмом. Скорость поглощения входящего катиона $\frac{dQ}{d\tau}$ определяется из уравнения [98]:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{3D^l C}{r\Delta r_0}, \quad (3.1.6)$$

где Q – удельная обменная емкость, D^l – коэффициент диффузии катиона $A_p^{Z_A^+}$ в растворе, C – исходная концентрация входящего катиона в растворе, r – средний радиус гранулы цеолита, Δr_0 – толщина диффузионного слоя пленки жидкости окружающей частицу.

Константа скорости ионообменного внешнедиффузионного процесса P определяется по уравнению [99]:

$$P = \frac{3D^l}{r\Delta r_0 K}, \quad (3.1.7)$$

где K – равновесный коэффициент распределения, показывающий отношение равновесных концентраций обменивающегося катиона в цеолите и в растворе.

В силу того, что время τ_1 очень мало, концентрация исходного раствора в этом интервале времени остается практически постоянной, таким образом, уравнение (3.1.7) применимо для обработки данных, полученных как в динамических, так и в статических условиях. В интервале от τ_1 до τ_2 , где τ_2 – время установления равновесия между ионами $A_p^{Z_A^+}$ и $B_{Ц}^{Z_B^+}$ на поверхности гранулы цеолита, количество поглощенного катиона $A_p^{Z_A^+}$ будет определяться отношением скоростей обмена на поверхности и внутри объема гранулы цеолита. В интервале меж-

ду τ_2 и τ_∞ количество поглощенного катиона $A_p^{Z_A^+}$ определяется только обменом во внутрикристаллическом пространстве цеолита, т. е. внутридиффузионным механизмом [88, 100].

На практике скорость поглощения входящего катиона можно определять графическим способом как тангенс угла наклона касательной к кривой $Q = f(\tau)$, выходящей из начала координат, а не из уравнения (3.1.6) ввиду сложности определения Δr_0 . Как показано авторами [99], константа скорости, характеризующая внешнедиффузионный механизм P , рассчитывается из уравнения:

$$P = \frac{1}{CK} \frac{dQ}{d\tau}, \quad (3.1.8)$$

где C – исходная концентрация входящего катиона в растворе, K – равновесный коэффициент распределения, который, в свою очередь, определяется как отношение [101]:

$$K = \frac{C^S}{C^l}, \quad (3.1.9)$$

где C^S и C^l – равновесные концентрации входящего катиона в цеолите и в растворе соответственно.

Константа скорости внутридиффузионного механизма обмена B , согласно [98], определяется из уравнения:

$$B = \frac{\pi^2 D}{r^2}, \quad (3.1.10)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии обменивающихся катионов, величина которого определяется в соответствии с равенством [88]:

$$D = \pi r^2 \frac{F^2}{36\tau}. \quad (3.1.11)$$

Энергия активации ионообменного процесса описывается уравнением Аррениуса [101]:

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{B_2}{B_1}, \quad (3.1.12)$$

где R – универсальная газовая постоянная, B_1 и B_2 – константы скорости обмена соответственно при температурах T_1 и T_2 .

Применимость вышеприведенных уравнений для расчета кинетических параметров ионообменных процессов в природных цеолитах показана авторами [88].

Клиноптилолит – один из наиболее эффективных природных ионообменников с резко выраженной селективностью к крупным катионам одно- и двухвалентных металлов, а также комплексным ионам [88]. В природе существуют три основные ионообменные формы клиноптилолита – натриевые, калиевые и кальциевые, в которых преобладают соответственно ионы натрия, калия и кальция [6]. Замещение одних внекаркасных ионов на другие приводит к изменению ряда физических свойств минерала. Так, например, формы с преимущественным содержанием натрия и калия более устойчивы к высоким температурам, чем кальциевые, тогда как последние частично разрушаются уже после нагревания при 500°C [102].

Ионный обмен на природном клиноптилолите изучали Р. М. Баррер [98, 103 - 106], Г. В. Цицишвили [30, 107], Н. Ф. Челищев [6, 88, 108 - 111] и др. Анализ результатов экспериментального исследования ионообменных свойств клиноптилолита позволяет выяснить общие закономерности и индивидуальные особенности его ионообменного взаимодействия с водно-солевыми растворами. Значения максимальной обменной емкости клиноптилолита, полученные разными исследователями, хорошо согласуются, однако экспериментальные результаты ниже теоретически рассчитанных [96]. Вероятно, это связано с завышением значения содержания цеолита в породе, присутствием нераскристаллизованного вулканического стекла или с резким замедлением скорости ионообменных реакций при при-

ближении к равновесию. Кроме этого, применяемые в настоящее время уравнения лишь приблизительно описывают ионообменные процессы в цеолитах. Поэтому большинство исследователей уделяют большее внимание выявлению общих закономерностей ионного обмена, а не числовым значениям получаемых величин. Наиболее полные данные по исследованиям ионообменных свойств клиноптилолита приведены в работе [88], а также в более поздних публикациях ряда иностранных авторов [92, 94 - 96, 112, 113].

Клиноптилолит характеризуется слабой связью катионов с каркасом и в силу этого высокой селективностью к крупным слабо гидратированным ионам, а также одинаковым типом изотерм ионного обмена [6]. Так, при обмене $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Me}^+$ он проявляет постоянную селективность к одному иону во всём интервале изменения его концентрации в растворе и цеолите, тогда как при обмене $\text{Na}^+ \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{Me}^{2+}$ селективность изменяется на обратную при достижении определенной концентрации двухвалентного катиона в твёрдой фазе. По избирательности клиноптилолит превосходит большинство природных цеолитов. При этом наибольшее различие имеет место при низких содержаниях противоиона в твердой фазе. Наиболее важным его свойством является резко выраженная селективность к крупным катионам одно- и двухвалентных металлов (Cs^+ , Rb^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} и др.), обусловленная в основном соотношением размеров обменивающихся ионов и размерами полостей в структуре цеолита [88, 108]. Наличие крупных полостей и больших эллиптических окон в структуре клиноптилолита, а также величина свободного внутрикристаллического объема (таблица 1.2) определяют его групповую селективность к катионам одно- и двухвалентных металлов со слабовыраженной зависимостью от их размера [103]. В отличие от других высококремнистых цеолитов клиноптилолит обладает постепенным понижением селективности с увеличением содержания в нём двухвалентного катиона. Ряд селективности для клиноптилолита, полученный сопоставлением термодинамических параметров обмена (постоянная обмена, свободная энергия обмена и т. д.) некоторых катионов, имеет вид: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Pb} > \text{Ag} > \text{Ba} > \text{Na} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Li} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$ [6]. Согласно этим данным катионы можно разделить на несколько

групп по близости их физико-химических свойств, а именно Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ ; Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . В этих группах имеет место прямолинейная зависимость логарифма термодинамических параметров обмена от радиуса противоиона [88].

Таким образом, селективность клиноптилолита к различным катионам определяется также их физико-химическими свойствами, и для каждой группы с близкими свойствами она прямо пропорциональна ионному радиусу. Поведение катионов NH_4^+ , а также Li^+ в ионообменных реакциях на клиноптилолите не подчиняется вышеуказанным закономерностям [88, 90]. Вероятно, это обусловлено отсутствием у клиноптилолита узких каналов или закрытых полостей, в которых данный катион мог бы задерживаться. Наличие каналов и полостей достаточно большого размера в его структуре и значительной гидратной оболочки, окружающей ион Li^+ , приводит к его слабому электростатическому взаимодействию с алюмосиликатным каркасом цеолита [88]. Экспериментально установлено, что селективность клиноптилолита по отношению к иону аммония ниже, чем это можно ожидать, исходя из его ионного радиуса и сильной гидратационной способности [93]. При вхождении этого катиона в каркас клиноптилолита происходит не уменьшение гидратной оболочки, как в случае с другими катионами, а изменение формы и соответственно уменьшение радиуса поперечного сечения [88].

Изучение кинетики ионного обмена на цеолитах играет важную роль для объяснения ионообменных реакций в природе, а также при оценке возможности использования этих минералов в качестве ионообменников. Данные по кинетике ионного обмена указывают на большие скорости обменных реакций в клиноптилолите по сравнению с другими ионообменниками [89, 112]. Время достижения равновесия в нем между твердой и жидкой фазами тем меньше, чем больше концентрация исходного раствора, его температура и меньше размер гранул [100]. Как было показано Н. Ф. Челищевым, процесс ионного обмена всегда реализуется по двум механизмам: быстрому – внешнедиффузионному и медленному – внутридиффузионному [88]. При этом доля обменной емкости, реализованной по первому, может достигать 80% и слабо зависит от концентрации исходного рас-

твора и размера гранул [88]. Рассчитанные значения кинетических параметров ионного обмена также являются функциями температуры, концентрации входящих катионов в жидкой фазе и их ионного радиуса. Подвижности обменных катионов возрастают с увеличением их размеров. Ионы щелочных металлов во внутрикристаллическом пространстве клиноптилолита более подвижны, чем остальные. Коэффициент их диффузии из раствора в твердую фазу цеолита при комнатной температуре как минимум на порядок выше его значений для других катионов. Исключение составляют только протоны и ионы оксония. Кроме этого, клиноптилолит проявляет ионно-ситовой эффект по отношению к некоторым комплексным и органическим катионам [1, 32]. Реакции обмена с участием подобных катионов происходят благодаря крупным входным окнам в его структуре (табл. 1.2). При обмене на органические катионы число молекул воды уменьшается пропорционально степени замещения и размерам органического иона [1].

Обзор литературных источников, посвященных изучению кинетики ионообменных процессов в клиноптилолите, показывает, что число работ, посвященных этому вопросу, незначительно, а результаты, полученные различными авторами, хорошо согласуются только на качественном уровне, т. е. при установлении общих закономерностей. В количественном отношении определенные ими кинетические параметры обмена существенно различаются [92, 93, 96, 113]. Вероятно, это связано со сложностью протекающих процессов и различием в экспериментальных условиях. Кроме этого, условия образования исследуемого минерала, химический состав и преобладающий тип внекаркасных катионов существенно влияют на его физико-химические свойства.

3.2. Обмен некоторых ионов щелочных металлов

В результате исследований авторы выявили, что ионы щелочных металлов, кроме лития, достаточно легко входят во внутрикристаллическое пространство клиноптилолита, что определяет более высокие значения его обменной емкости по отношению к данным ионам в сравнении с ионами лития. Уве-

личение содержания входящего катиона происходит пропорционально исходной концентрации раствора и времени его взаимодействия с твердой фазой цеолита. Удельная ионообменная емкость клиноптилолита возрастает в зависимости от исходной концентрации раствора и увеличивается от лития к калию (рис. 3.2) [114].

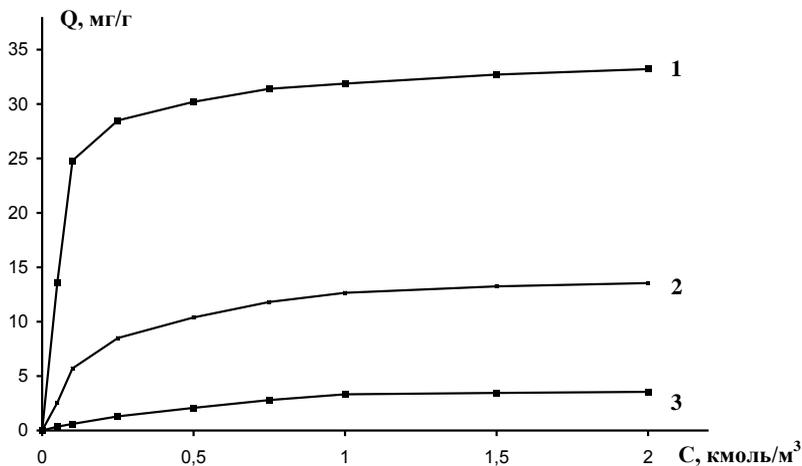


Рис. 3.2. Зависимость удельной ионообменной емкости клиноптилолита от исходной концентрации раствора (1 – K^+ , 2 – Na^+ , 3 – Li^+ , размер гранул 0,1-0,25 мм, время взаимодействия 24 часа, температура 293 К).

Низкое значение емкости клиноптилолита по Li^+ объясняется большими размерами этого катиона в гидратированном состоянии. Энтальпия гидратации катионов лития сравнительно велика ($\Delta H = -468,8$ кДж/моль при 298 К), т. е. прочность аквакомплексов лития значительно выше, чем натрия и калия. Сопоставление полученных результатов позволяет представить ряд ионообменной емкости клиноптилолита к катионам щелочных металлов: $Li < Na < K$. Этот ряд указывает на ее возрастание в связи с уменьшением ионного радиуса входящего катиона в гидратированном состоянии и уменьшением его энергии ионизации, что согласуется с ранее опубликованными данными [111].

Анализ кинетических кривых ионного обмена Li^+ , Na^+ и K^+ (рис. 3.3) показывает, что по внешнедиффузионному механизму реализуется около 70% ионообменной емкости цеолита, тогда как на внутридиффузионный механизм приходится лишь оставшаяся ее часть [114].

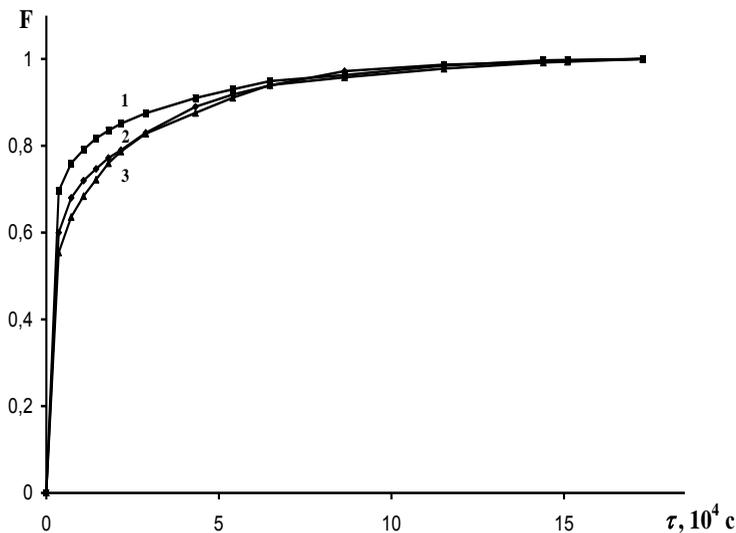


Рис. 3.3. Кинетические кривые обмена ионов щелочных металлов на клиноптилолите: 1 – K^+ , 2 – Na^+ , 3 – Li^+ (размер гранул 0,1-0,25 мм, исходная концентрация раствора 1 кмоль/м³, температура 293 К).

Характер кинетических кривых и результаты расчета внешнедиффузионного механизма, происходящего за три часа ионного обмена, показывают, что его основная часть реализуется за первый час. Скорость поглощения входящего катиона

$\frac{dQ}{d\tau}$ максимальна в течение первого часа обмена и за три часа изменяется в пределах для лития $6 \cdot 10^{-4} - 2,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{мг/г}}{\text{с}}$, натрия

$$2,25 \cdot 10^{-3} - 1,94 \cdot 10^{-4} \frac{\text{мг/г}}{c} \text{ и для калия } 5,7 \cdot 10^{-3} - 3,97 \cdot 10^{-4} \frac{\text{мг/г}}{c}$$

(табл. 3.1). Таким образом, имеет место ее увеличение с уменьшением ионного радиуса входящего гидратированного катиона.

Таблица 3.1

Кинетические параметры обмена ионов щелочных металлов
на клиноптилолите
(исходная концентрация раствора 1 кмоль/м³, соотношение твердой и жидкой фаз 1:25, размер гранул 0,1 мм, температура 293 К)

Входящий катион	Внешнедиффузионный механизм				Внутридиффузионный механизм	
	Время взаимодействия, час.	$\frac{dQ}{d\tau} \frac{\text{мг/г}}{c}$	$K = \frac{C^s}{C^l}$	P, c^{-1}	$D, \frac{\text{м}^2}{c}$	B, c^{-1}
Li ⁺	1	6·10 ⁻⁴	0,45	1,33·10 ⁻³	5,65·10 ⁻¹⁴	2,23·10 ⁻⁴
	2	3·10 ⁻⁵	0,49	6,12·10 ⁻⁵		
	3	2,7·10 ⁻⁵	0,523	5,16·10 ⁻⁵		
Na ⁺	1	2,25·10 ⁻³	0,543	4,14·10 ⁻³	7,87·10 ⁻¹⁴	3,1·10 ⁻⁴
	2	3,3·10 ⁻⁴	0,678	4,87·10 ⁻⁴		
	3	1,94·10 ⁻⁴	0,769	2,52·10 ⁻⁴		
K ⁺	1	5,7·10 ⁻³	1,11	5,13·10 ⁻³	8,45·10 ⁻¹⁴	3,33·10 ⁻⁴
	2	5,6·10 ⁻⁴	1,37	4,08·10 ⁻⁴		
	3	3,97·10 ⁻⁴	1,6	2,48·10 ⁻⁴		

Равновесный коэффициент распределения K рассчитывался по формуле (3.1.9) и в зависимости от времени изменялся для иона лития от 0,45 до 0,523, иона натрия – от 0,543 до 0,769, иона калия – от 1,11 до 1,6.

Константа скорости ионообменного процесса P , характеризующая внешнедиффузионный механизм, рассчитывалась согласно уравнению (3.1.8) и в зависимости от времени для иона

лития изменялась в интервале от $1,33 \cdot 10^{-3}$ до $5,16 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, для иона натрия – от $4,14 \cdot 10^{-3}$ до $2,52 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, для иона калия – от $5,13 \cdot 10^{-3}$ до $2,48 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Для внутридиффузионного механизма также характерно увеличение скорости обмена от лития к калию. Значения константы скорости ионообменного процесса B , рассчитанной из уравнения (3.1.10), приведены в таблице 3.1. Величина коэффициентов диффузии входящих катионов, рассчитанных по формуле (3.1.11), также увеличивается от лития к калию (табл. 3.1)

Полученные результаты позволяют оценить влияние зависимости ионного радиуса входящего катиона на его подвижность при ионном обмене. Ряд обменных катионов с увеличением их подвижности выглядит следующим образом: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$, что хорошо согласуется с исследованиями других авторов [88]. Сравнительная оценка скоростей внешне- и внутридиффузионного механизмов ионного обмена (табл. 3.1) показывает, что первый из них более быстрый, чем второй. При этом константы скорости обмена в среднем отличаются на порядок. Таким образом, более химически активные катионы обладают большими скоростями обмена как при внешне-, так и при внутридиффузионном механизме обмена.

Экспериментальный выбор режимов модифицирования образцов клиноптилолита на основании анализа изотерм обмена (рис. 3.2, 3.3) показал, что наиболее оптимальными являются исходная концентрация модифицирующего раствора, равная 1 кмоль/м^3 , и время его взаимодействия с твердой фазой цеолита в течение 24 часов. Как видно из зависимостей (рис. 3.2, 3.3), при таких условиях ионообменная емкость клиноптилолита достигает максимальных значений и с дальнейшим увеличением времени контакта твердой и жидкой фаз, а также исходной концентрации раствора меняется незначительно. Эксперименты показали, что модифицированные образцы клиноптилолита содержат некоторое количество незамещенных катионов других видов (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Соотношение между обменными катионами в исследованных образцах клиноптилолита (исходная концентрация раствора 1 кмоль/м³, время взаимодействия 24 часа, соотношение твердой и жидкой фаз 1:25, размер гранул 0,1 мм)

Образец	Содержание катионов, в масс. % от суммарного количества обменных ионов				
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
исходный*	-	3,6	21,6	16,8	58,0
Li ⁺ форма	10,0	3,0	21,0	16,0	50,0
Na ⁺ форма	-	54,4	15,8	11,7	18,0
K ⁺ форма	-	2,7	84,0	5,8	7,5

* немодифицированный клиноптилолит

Это, вероятно, связано с тем, что полный обмен не достигается по различным причинам, в частности, таким, как недоступность некоторых обменных центров или ионно-ситовой эффект для крупных катионов [88].

В силу высокой обменной емкости клиноптилолита по отношению к иону калия количество незамещенных катионов в его K⁺ форме существенно ниже, чем в образцах, модифицированных другими катионами, при прочих равных условиях.

Таким образом, эффективность модифицирования исследованных образцов клиноптилолита ионами щелочных металлов определяется его обменной емкостью, а также физико-химическими свойствами, размерами ионного радиуса и характером гидратации входящего катиона.

3.3. Обмен ионов железа (III)

Образованные в природе основные ионообменные формы клиноптилолита характеризуются наличием нескольких типов обменных катионов, содержание которых различно. Обмен

какого-либо иона при постоянных условиях в тех или иных формах клиноптилолита протекает по-разному [6]. Искусственное получение ионообменных модификаций клиноптилолита на основе природных форм путем замещения ионами из раствора собственных катионов приводит к изменению ионообменных свойств исходного минерала. Это позволяет получить материал с необходимыми ионообменными свойствами.

Экспериментально установлена возможность ионообменных процессов между внекаркасными (обменными) катионами в клиноптилолите и ионами трехвалентного железа из контактирующего с ним раствора [32, 115, 116]. При этом обнаружены высокие значения обменной емкости, а также скоростей обмена. Эти результаты объясняются особенностями структуры данного цеолита и физико-химическими свойствами обменивающихся катионов. Ионы Fe(III) благодаря размерам ($r = 0,067$ нм), меньшим по сравнению с эффективным кинетическим диаметром пор клиноптилолита (0,35 нм), могут свободно проникать из контактирующего раствора в его внутрикристаллическое пространство [6].

Исследования показали, что модифицирование клиноптилолита ионами натрия приводит к увеличению абсолютных значений его удельной ионообменной емкости [116]. Это возрастание происходит пропорционально исходной концентрации контактирующего раствора и времени взаимодействия твердой и жидкой фаз при прочих равных условиях. Ионообменная емкость достигает наибольших значений в Na⁺ клиноптилолите и составляет 15,6 мг/г, а в немодифицированном образце 10,6 мг/г при исходной концентрации ионов железа (III) в растворе, 50 мг/дм³ (рис. 3.4). При этой же концентрации наблюдалась и максимальная степень обмена в исследуемых образцах. В первый час ($3,6 \cdot 10^3$ с) обмена при комнатной температуре удельная ионообменная емкость Na⁺ формы клиноптилолита в среднем в три раза выше, чем в немодифицированных образцах, и составляет $(4,2 - 7,8) \cdot 10^{-2}$ мг/г и $(1,2 - 1,9) \cdot 10^{-2}$ мг/г соответственно.

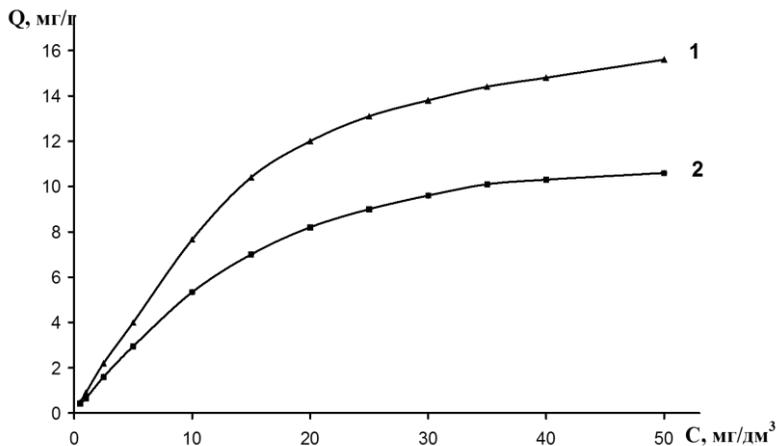


Рис. 3.4. Зависимость удельной ионообменной емкости клиноптилолита от исходной концентрации катионов железа (III) в растворе (1 – немодифицированный, 2 – Na^+ форма, образцы класса 0,25 – 0,1 мм, время взаимодействия 3 часа, температура 293 К).

Увеличение температуры контактирующего с цеолитом раствора до 323 К приводит к возрастанию обменной емкости немодифицированных образцов до $(1,55 - 3,25) \cdot 10^{-2}$ мг/г, а Na^+ форм до $(6,15 - 9,25) \cdot 10^{-2}$ мг/г при таком же времени контакта (табл. 3.3).

Анализ кинетических кривых ионного обмена для Na^+ клиноптилолита (рис. 3.5) показывает, что по внешнедиффузионному механизму в зависимости от размера фракции реализуется от 40 до 80% удельной обменной емкости [116].

При этом скорость внешнедиффузионного механизма возрастает с увеличением температуры и уменьшением размера гранул. За счет внутридиффузионного механизма реализуется до 20 – 60% его обменной емкости. Кинетические кривые обмена $\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Na}^+$ являются типичными для гетерогенного ионообменного процесса, где основной обмен происходит в течение первого часа взаимодействия твердой фазы цеолита с раствором.

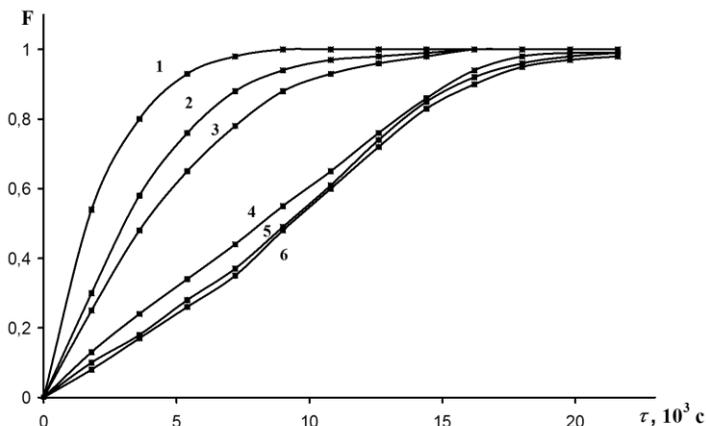


Рис. 3.5. Кинетические кривые обмена ионов железа (III) на различных образцах клиноптилолита (температура 293К): 1, 2, 3 – Na^+ форма 0,1-0,25; 0,25-0,5; 0,5-1 мм; 4, 5, 6 – немодифицированный образец.

Аналогичные кривые для немодифицированных образцов имеют существенное отличие, а именно отсутствуют четко выраженные участки, соответствующие внешне- и внутридиффузионному механизмам обмена. В данном случае за время эксперимента насыщение практически не достигается.

Половину своей обменной емкости такие образцы реализуют лишь спустя 10^4 секунд с момента контакта цеолита с раствором. Это, вероятно, связано с наличием разноименных обменных центров и, как следствие, сразу нескольких ионообменных реакций, по-разному протекающих при одинаковых условиях, тогда как Na^+ формы клиноптилолита отличаются преобладанием одноименных обменных центров. Кроме этого, в природных цеолитах некоторая часть катионов может быть не доступна для участия в процессе ионного обмена из-за наличия закрытой пористости и дефектов кристаллической структуры [88].

Энергия активации ионообменного процесса, рассчитанная по формуле (3.1.12), зависит от размера гранул цеолита. Как видно из таблицы 3.3, увеличение удельной поверхности образца ведет к уменьшению энергии активации от 30 до 16,7

кДж/моль в Na^+ форме и от 92,6 до 75 кДж/моль в немодифицированных образцах. Измельчение образца упрощает доступ катионов к окнам каналов цеолита за счет уменьшения числа сростков кристаллов. Наступление равновесия при ионообменном процессе также зависит от среднего размера гранул. В Na^+ клиноптилолите выравнивание концентраций обменивающихся ионов в растворе и твердой фазе со средним размером гранул 0,1 мм происходит в 2,5 раза быстрее, чем с размерами порядка 1 мм (рис. 3.6), тогда как в немодифицированном образце за это же время при одних и тех же условиях эксперимента наступление равновесия не наблюдается [116].

Скорость поглощения Fe^{3+} при комнатной температуре модифицированными образцами клиноптилолита изменялась в пределах $(2,2 - 1,2) \cdot 10^{-5} \frac{\text{мг/г}}{\text{с}}$, немодифицированными – $(5,3 - 3,3) \cdot 10^{-6} \frac{\text{мг/г}}{\text{с}}$ (табл. 3.3). Равновесный коэффициент распределения катионов Fe(III) составил для Na^+ формы и немодифицированного клиноптилолита 3,74 – 0,72 и 0,24 – 0,14 соответственно.

Константа скорости ионообменного процесса P , характеризующая внешнедиффузионный механизм, составила $5,7 \cdot 10^{-5} - 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ у Na^+ формы и $2,2 \cdot 10^{-4} - 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ у немодифицированного клиноптилолита. Для внутридиффузионного механизма также характерно увеличение скорости обмена в результате модифицирования. Значения константы скорости ионообменного процесса B изменялись в интервалах: $(1,14 - 3,71) 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $4,29 \cdot 10^{-6} - 1,62 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ соответственно для Na^+ формы и немодифицированных образцов. Сравнение скоростей обмена, а также констант P и B (табл. 3.3) показывает: изменение размера гранул при постоянстве других параметров ведет к преобладанию одного из механизмов обмена над другим.

Таким образом, путем измельчения образца можно практически исключить или свести к минимуму внутридиффузионный механизм вследствие снижения энергии активации процесса.

Коэффициенты диффузии Fe^{3+} , рассчитанные в соответствии с уравнением (3.1.11), достигают порядка $10^{-11} - 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$

для модифицированных и $10^{-13} - 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ для немодифицированных образцов соответственно при одних и тех же условиях эксперимента (табл. 3.3). Высокая диффузионная подвижность Fe^{3+} , соизмеримая с подвижностью ионов щелочных металлов, обусловленная величиной заряда и относительно небольшими размерами самих ионов, дает им возможность активно замещать другие катионы в ходе ионообменного процесса.

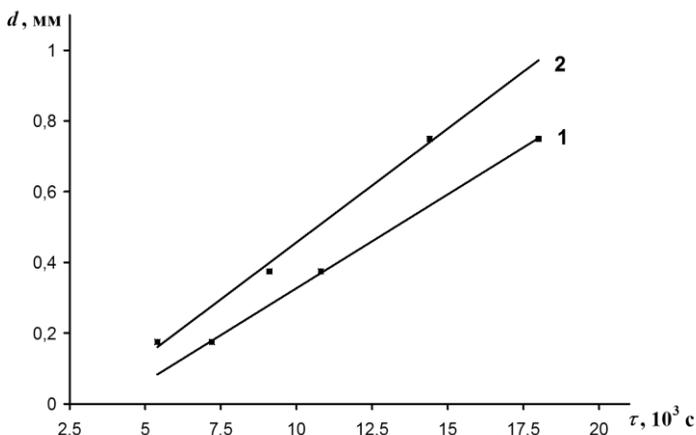


Рис. 3.6. Зависимость времени наступления равновесия при обмене $\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Na}^+$ от среднего размера гранул цеолита (1 – 293 К, 2 – 323 К).

Увеличение температуры контактирующего раствора приводит к возрастанию параметров ионного обмена, хотя при этом общий характер экспериментальных кривых остается таким же, как и при комнатной температуре (табл. 3.3). Этот факт, вероятно, результат частичного разрушения гидратных оболочек обменивающихся ионов и как следствие увеличение их подвижности [88].

Во всех исследованных образцах клиноптилолита наблюдается увеличение ионообменных свойств за счет их модифицирования ионами Na^+ , причем, как отмечалось выше, эта способ-

Таблица 3.3

Кинетические параметры обмена ионов Fe^{3+} на клиноптилолите
(исходная концентрация ионов железа в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ мг/мл,
соотношение твердой и жидкой фаз 1:25)

Раз- мер гранул, мм	T, K	Внешнедиффузионный механизм			Внутридиффузион- ный механизм		E, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
		$\frac{dQ}{d\tau}$, $\frac{\text{мг} / \Gamma}{\text{с}}$	$K = \frac{C'}{C}$	P, с ⁻¹	D, $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	B, с'	
Немодифицированный клиноптилолит**							
0,10- 0,25	293 323	$5,3 \cdot 10^{-6}$ $9,0 \cdot 10^{-5}$	0,24 0,49	$2,20 \cdot 10^{-4}$ $1,80 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$ $9,5 \cdot 10^{-14}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$ $3,06 \cdot 10^{-5}$	75,0
0,25 - 0,50	293 323	$3,6 \cdot 10^{-6}$ $7,4 \cdot 10^{-5}$	0,15 0,37	$2,40 \cdot 10^{-4}$ $1,98 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-14}$ $3,3 \cdot 10^{-13}$	$7,32 \cdot 10^{-6}$ $2,30 \cdot 10^{-5}$	86,2
0,50- 1,00	293 323	$3,3 \cdot 10^{-6}$ $4,3 \cdot 10^{-6}$	0,14 0,19	$2,42 \cdot 10^{-4}$ $2,30 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-14}$ $6,7 \cdot 10^{-13}$	$4,29 \cdot 10^{-6}$ $1,17 \cdot 10^{-5}$	92,6
Na ⁺ форма**							
0,10- 0,25	293 323	$2,2 \cdot 10^{-5}$ $2,6 \cdot 10^{-5}$	3,74 14,24	$5,70 \cdot 10^{-5}$ $1,77 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$ $2,0 \cdot 10^{-12}$	$3,71 \cdot 10^{-5}$ $6,50 \cdot 10^{-4}$	16,7
0,25- 0,50	293 323	$1,4 \cdot 10^{-5}$ $2,4 \cdot 10^{-5}$	1,18 6,39	$1,10 \cdot 10^{-4}$ $3,75 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$ $8,5 \cdot 10^{-12}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$ $5,96 \cdot 10^{-4}$	26,3
0,50 1,00	293 323	$1,2 \cdot 10^{-5}$ $1,7 \cdot 10^{-5}$	0,72 1,57	$1,59 \cdot 10^{-4}$ $1,09 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$ $1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$ $3,06 \cdot 10^{-4}$	30,0

** Образцы с содержанием клиноптилолита 90%.

ность растет с уменьшением размера гранул. В одноименных фракциях различия некоторых параметров обмена для исходных и модифицированных образцов достигают 1–1,5 порядка. Это связано с тем, что катионы щелочных и щелочноземельных металлов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , находящиеся во внутрикристаллических каналах и полостях клиноптилолита, обладают различными физико-химическими свойствами. В частности, подвижность данных внекаркасных ионов уменьшается в ряду $\text{Na} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Ca}$ [88], что ставит их в неравные условия для ионного обмена. Кроме этого, как показали эксперименты, их концентрация в исследованных образцах клиноптилолита существенно различается. Среднее соотношение между концентрациями обменных катионов $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ в немодифици-

рованном образце клиноптилолита составляет 1:3, а в модифицированном ионами натрия – 3:1, т. е. общее число одновалентных катионов в модифицированных образцах в три раза больше, чем в исходных (немодифицированных). По этой причине ионы Fe^{3+} из контактирующего раствора по-разному обмениваются с вышеупомянутыми катионами. Авторами [88] показано, что на обмен ионов щелочных металлов с противоионами в растворе затрачивается в два раза меньше энергии, чем на обмен щелочноземельных при одинаковых условиях протекания процесса.

Энергия активации обмена одновалентных катионов в среднем составляет 12 – 15 кДж/моль, двухвалентных – 20 – 25 кДж/моль [88], при схожих условиях эксперимента для трехвалентных ионов железа ее значение составляет около 16 кДж/моль.

Таким образом, модифицирование дает возможность в той или иной степени увеличить концентрацию одного типа иона в цеолите и тем самым изменить его ионообменные свойства. В Na^+ формах клиноптилолита, где концентрация Na^+ значительно выше суммарной концентрации остальных внекаркасных катионов, процесс обмена происходит более эффективно.

3.4. Ионный обмен некоторых металлов на клиноптилолите

Ионообменные равновесия катионов переходных металлов довольно подробно изучены на NH_4^+ форме синтетического морденита, а также на Na^+ формах морденита и клиноптилолита [88]. В других работах [103–106, 108], посвященных этому вопросу, в основном приводятся только изотермы обмена, кинетические закономерности не рассматриваются. Ионный обмен ниобия вообще не изучался.

В связи с этим несомненный интерес представляет исследование кинетики и условий ионообменных реакций марганца, ртути, ниобия, а также свинца, элемента p -семейства, на клиноптилолите.

Нами установлено, что 90% степени поглощения ионов марганца Na^+ формой клиноптилолита в варианте без перемешивания достигается за 4 часа (рис. 3.7), а в варианте с перемешиванием – за 1,5 часа (рис. 3.8); исходная концентрация раст-

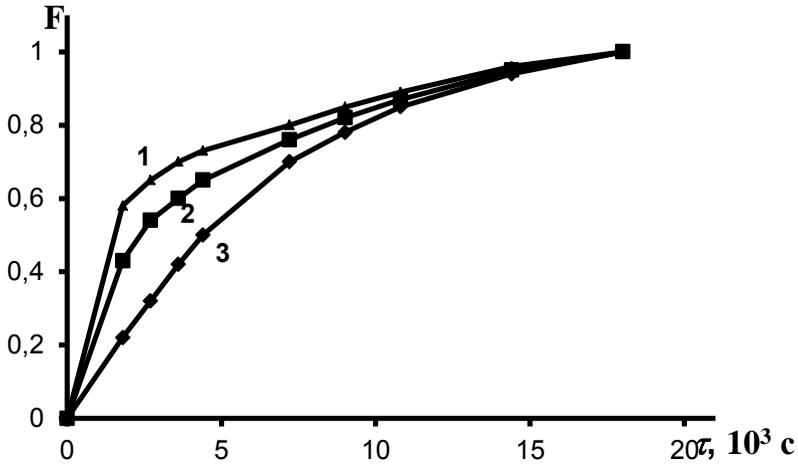


Рис. 3.7. Кинетические кривые обмена марганца (II) на клиноптилолите (статические условия без перемешивания, фракция 0,1–0,25 мм, температура 293 К, концентрация исходного раствора: 1–0,20; 2–0,10; 3–0,06 мг).

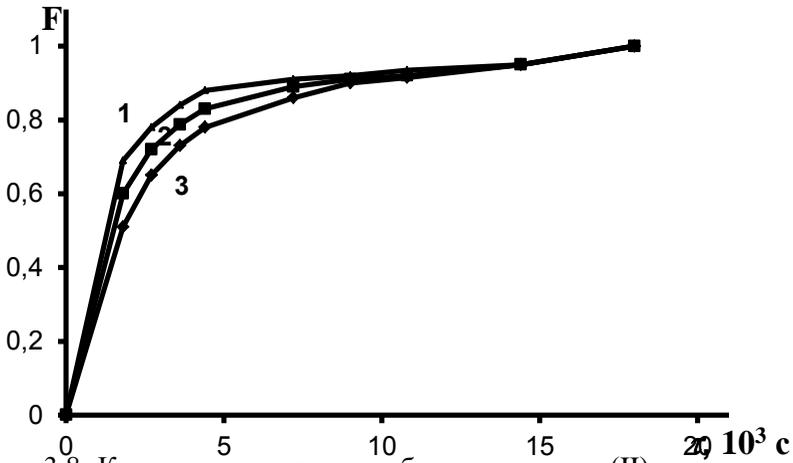


Рис. 3.8. Кинетические кривые обмена марганца (II) на клиноптилолите (статические условия с перемешиванием, фракция 0,10 – 0,25 мм, температура 293 К, концентрация исходного раствора: 1 - 0,20; 2 - 0,10; 3 - 0,06 мг).

вора 0,2 мг/дм³, ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого назначения составляет 0,1 мг/дм³ [117]. При увеличении темпе-

ратуры до 343 К 90% степени поглощения достигается за 1 час (рис. 3.9).

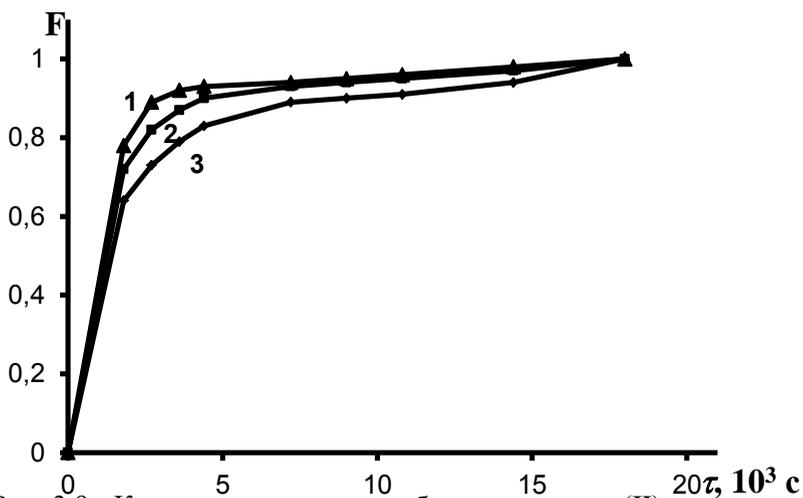


Рис. 3.9. Кинетические кривые обмена марганца (II) на клиноптилолите (статические условия с перемешиванием, фракция 0,10 – 0,25 мм, концентрация исходного раствора 0,10 мг, температура: 1–293, 2–323, 3–343 К).

Ионообменная емкость клиноптилолита по отношению к ионам марганца значительно меньше по сравнению с ионами железа [116]. Она составляет в варианте без перемешивания за 5 часов 39,65%, в варианте с перемешиванием – 47,5% (диаметр частиц цеолита 0,25-0,50 мм, исходная концентрация раствора 0,2 мг) [118]. По-видимому, это связано с размерами входящих ионов: ионный радиус катионов Fe^{3+} составляет $0,67 \cdot 10^{-10}$ м, катионов Mn^{2+} – $0,91 \cdot 10^{-10}$ м.

Характер кинетических кривых ионного обмена Mn^{2+} на Na^+ форме цеолита аналогичен кривым ионного обмена Fe^{3+} . Скорость ионного обмена увеличивается с увеличением концентрации раствора с $8,7 \cdot 10^{-4}$ до $4,3 \cdot 10^{-2}$ в варианте без перемешивания и с $2,3 \cdot 10^{-2}$ до $5,4 \cdot 10^{-2}$ в варианте с перемешиванием (табл. 3.4).

Таблица 3.4
Кинетические параметры ионного обмена $1/2\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ на цеолите ВК-50 в зависимости от концентраций исходного раствора

Условия опыта	C, мкг	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		dQ/dt , мкг/(г·с)	$K=C^s/C^l$	P , с ⁻¹	D , м ² /с, средний	B , с ⁻¹
Без перемешивания	60	$8,7 \cdot 10^{-4}$	0,078	0,18	$7,5 \cdot 10^{-11}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$
	80	$5,7 \cdot 10^{-3}$	0,283	0,25		
	100	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,754	0,25		
	150	$3,1 \cdot 10^{-2}$	0,738	0,28		
	200	$4,3 \cdot 10^{-2}$	0,605	0,35		
С перемешиванием	60	$2,3 \cdot 10^{-2}$	5,707	0,06	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$
	80	$3,4 \cdot 10^{-2}$	5,253	0,08		
	100	$4,6 \cdot 10^{-2}$	5,158	0,08		
	150	$4,8 \cdot 10^{-2}$	1,276	0,25		
	200	$5,4 \cdot 10^{-2}$	0,856	0,32		

Таблица 3.5
Кинетические параметры ионного обмена $1/2\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ на цеолите ВК-50 в зависимости от температуры (концентрация исходного раствора 100 мкг)

T, K	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область		
	dQ/dt , мкг/(г·с)	$K=C^s/C^l$	P , с ⁻¹	D , м ² /с	B , с ⁻¹	E , кДж/моль
293	$4,6 \cdot 10^{-2}$	5,158	0,08	$1,9 \cdot 10^{-10}$	0,013	7,35
323	$6,0 \cdot 10^{-2}$	6,337	0,09	$2,5 \cdot 10^{-10}$	0,017	
343	$6,7 \cdot 10^{-2}$	6,221	0,10	$2,8 \cdot 10^{-10}$	0,019	

С увеличением температуры на 50⁰ скорость ионообменного процесса, как и во всех остальных экспериментах, увели-

чивается незначительно (\sim в 1,5 раза), энергия активации также не велика (табл. 3.5).

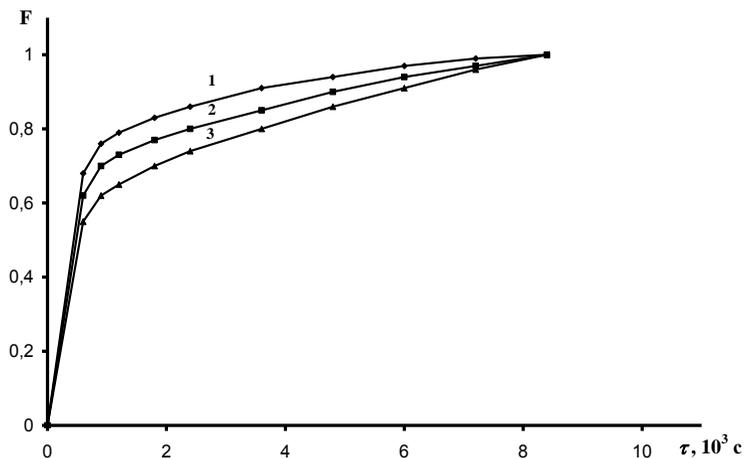


Рис. 3.10. Кинетические кривые обмена ионов Rb^{2+} на Na^+ форме клиноптилолита из различных профилей Вангинского месторождения (статические условия с перемешиванием, фракция 0,25 – 0,5 мм, температура 293 К, исходная концентрация раствора 10 мкг/мл): 1 – ВК-50, 2 – ВК-42, 3 – ВКГ-23.

В настоящее время остро стоит проблема загрязнения природных вод и почвенного покрова ионами свинца и ртути. Рядом исследователей доказано, что проблема очистки сточных вод может быть решена при использовании как синтетических, так и природных цеолитов [1, 10, 32, 34, 108, 110, 118, 119]. Однако материалов по интересующим свойствам амурских цеолитов практически нет.

Нами установлено, что степень поглощения цеолитов зависит от профиля анализируемого образца [115, 118, 120]. В качестве материала для исследования использовали цеолитизированные породы, отобранные из залежей № 1 (западная, профиль 23, ВКГ-23) и № 2 (восточная, профили 42 и 50). На западе месторождение представлено промежуточным минералом изоморфного ряда клиноптилолит–гейландитом, на востоке – клиноптилолитом. Цеолит профиля ВК-50 имеет более рыхлую структуру в отличие от цеолита профиля ВКГ-23, имеющего в

своем составе примеси гейландита, в котором алюмокремнекислородные тетраэдры группируются в 4-, 5- и 6- членные кольца, а в структуре клиноптилолита – в 3-, 4- и 5- членные. Размеры каналов у клиноптилолита ВК-50 несколько больше, чем у гейландита [1]. В связи с этим степень поглощения катионов свинца (II) цеолитом профиля ВК-50 несколько больше (рис. 3.10).

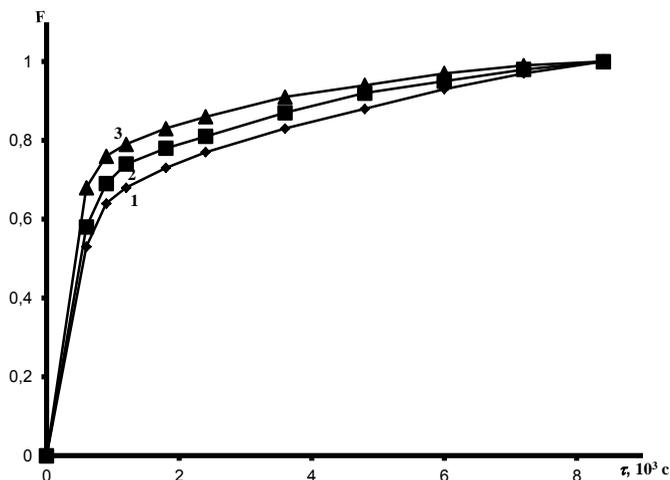


Рис. 3.11. Кинетические кривые обмена ионов Pb^{2+} на Na^+ форме клиноптилолита в статических условиях с перемешиванием (фракция 0,25 – 0,5 мм, температура 293 К, исходная концентрация раствора: 1–5, 2–7, 3–10 мкг/мл).

Установлено, что по внешнедиффузионному механизму реализуется до 80 % обменной емкости. Скорость внешнедиффузионного механизма возрастает с увеличением концентрации исходного раствора (рис. 3.11, 3.12). Следует отметить, что здесь имеет место и внутридиффузионный механизм, однако его вклад в обменную емкость незначителен. За счет медленного внутридиффузионного механизма реализуется до 30 % ионообменной емкости и скорость этой стадии практически не зависит от концентрации раствора (3.11, 3.12).

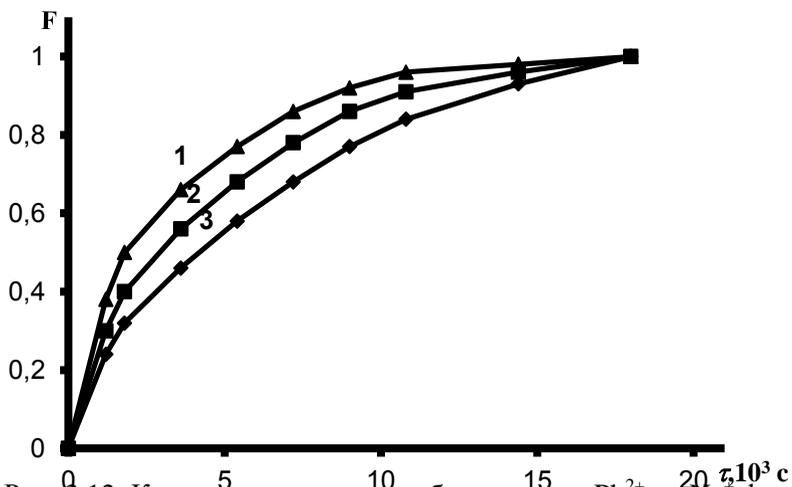


Рис. 3.12. Кинетические кривые обмена ионов Pb^{2+} на Na^+ форме клиноптилолита в статических условиях без перемешивания (фракция 0,25 – 0,5 мм, температура 293 К, исходная концентрация раствора: 1 – 10, 2 – 7, 3 – 5 мкг/мл).

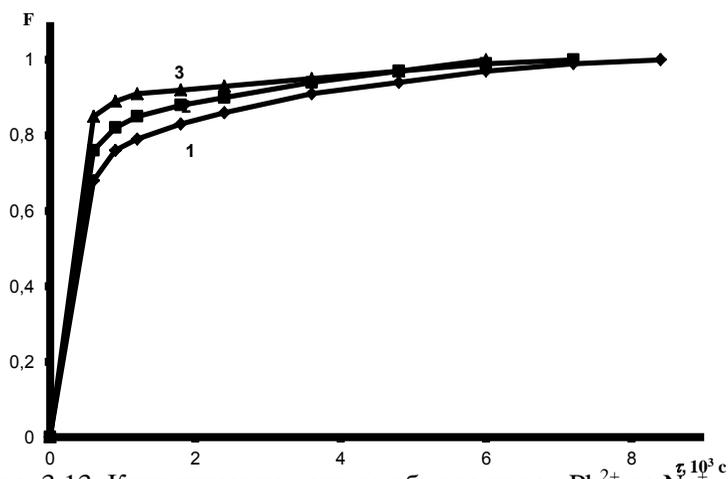


Рис. 3.13. Кинетические кривые обмена ионов Pb^{2+} на Na^+ форме клиноптилолита в статических условиях с перемешиванием (фракция 0,25 – 0,5 мм, исходная концентрация раствора 10 мкг/мл, температура 1 – 293 К, 2 – 323 К, 3 – 343 К).

При увеличении температуры на 50^0 скорость поглощения катионов свинца увеличивается в 2,1 раза (рис. 3.13, табл. 3.6), константа скорости внешнедиффузионного процесса уменьшается в 5,8 раза, коэффициент диффузии – в 8,4 раза, а константа скорости внутридиффузионного процесса незначительно увеличивается, энергия активации как всегда не велика, что характеризует ионообменный процесс [120].

Таблица 3.6
Кинетические параметры обмена ионов свинца (II) на Na^+ форме клиноптилолита в зависимости от температуры (фракция 0,25 – 0,5 мм, соотношение твердой и жидкой фаз 1:25)

T, К	E, кДж/моль	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		$\frac{dQ}{d\tau}, \frac{\text{мг/г}}{\text{с}}$	$K = \frac{C^S}{C^l}$	P, с ⁻¹	D, $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	B, с ⁻¹
293	11,7	$3,3 \cdot 10^{-3}$	4,7	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
323		$5,3 \cdot 10^{-3}$	4,8	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
343		$7,0 \cdot 10^{-3}$	5,1	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3.7
Кинетические параметры обмена ионов свинца (II) на Na^+ форме клиноптилолита в зависимости от концентрации раствора (фракция 0,25 – 0,5 мм, соотношение твердой и жидкой фаз 1:25)

Статические условия	Концентрация исходного раствора мг/мл	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		$\frac{dQ}{d\tau}, \frac{\text{мг/г}}{\text{с}}$	$K = \frac{C^S}{C^l}$	P, с ⁻¹	D, $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	B, с ⁻¹
с перемешиванием	5	$1,4 \cdot 10^{-3}$	3,4	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
	7	$2,2 \cdot 10^{-3}$	4,3	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-11}$	
	10	$3,3 \cdot 10^{-3}$	4,7	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-11}$	
без перемешивания	5	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,7	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
	7	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,8	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	
	10	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,0	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-11}$	

Величина равновесного коэффициента распределения незначительно увеличивается с увеличением концентрации, она также зависит от перемешивания (табл. 3.7).

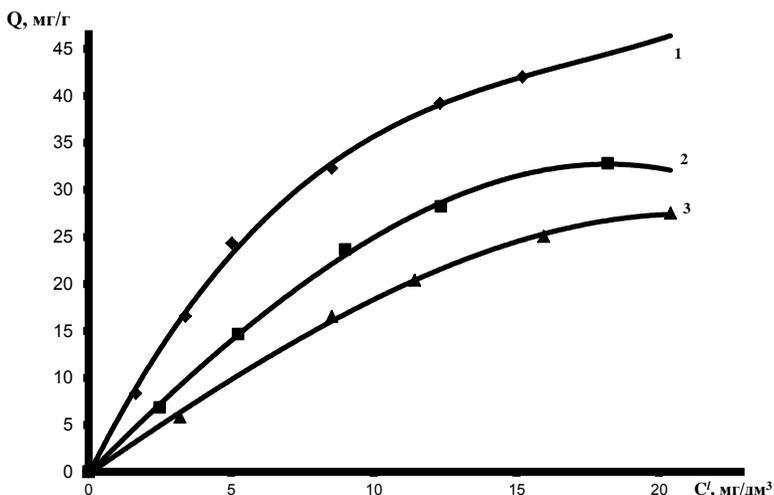


Рис. 3.14. Зависимость ионообменной емкости Na^+ формы клиноптилолита от равновесной концентрации ионов Pb^{2+} в растворе (статические условия с перемешиванием, время взаимодействия 4 часа, температура 293 К, профиль ВК-50): 1 – фракция 0,1 – 0,25; 2 – 0,25 – 0,5; 3 – 0,5 – 1 мм).

Как видно из рис. 3.14, изотермы ионного обмена катионов свинца на клиноптилолите имеют выпуклость вверх, причем кривая 1 – клиноптилолит проявляет высокую ёмкость по отношению к катиону свинца (фракция 0,1–0,25 мм), коэффициент разделения по изотерме больше 1; кривые 2 и 3 – вследствие ионно-ситового эффекта полный обмен не достигается, коэффициент разделения по изотерме меньше 1 (фракции 0,25–0,50 и 0,50–1,00 мм).

Изотерма ионного обмена ртути (II) имеет выпуклость вниз, т. е. изотерма расположена под диагональю [1], особенно это заметно в варианте с крупными фракциями; степень ионного обмена меньше единицы (рис. 3.15). Вогнутость изотерм, по-ви-

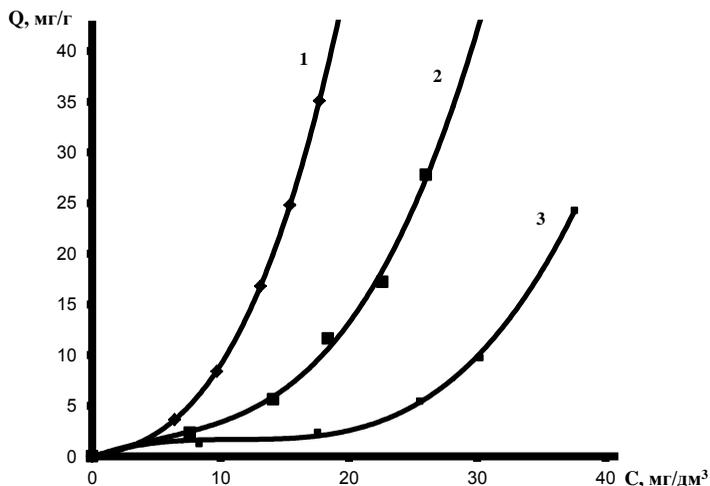


Рис. 3.15. Зависимость ионообменной емкости Na^+ формы клиноптилолита от равновесной концентрации ионов ртути (II) в растворе (статические условия без перемешивания, время взаимодействия 4 часа, температура 293 К): 1 – фракция 0,1 – 0,25; 2 – 0,25 – 0,5; 3 – 0,5 – 1 мм.

Таблица 3.8

Ионообменная емкость профилей клиноптилолита в зависимости от концентрации исходного раствора катионов ртути (II)

Профиль цеолита	$Q, \text{мг}/(\text{г} \cdot \text{дм}^3)$	$C, \text{мг}/\text{дм}^3$	$Q_{\text{max}} \%$
ВКГ-23	1,617	10	16,17
	5,01	20	25,05
	9,55	30	31,83
	14,90	40	37,25
	26,09	50	52,18
ВК-42	2,35	10	23,5
	7,08	20	35,4
	13,77	30	45,9
	19,84	40	49,6
	31,99	50	63,98
ВК-50	3,62	10	36,2
	8,40	20	42,0
	16,79	30	55,97
	24,78	40	61,95
	35,12	50	70,24

димому, связана с завершённым d-подуровнем у иона ртути и внешнедиффузионным механизмом ионного обмена. Ионный радиус Hg (II) составляет $1,12 \cdot 10^{-10}$ м.

С увеличением концентрации исходного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с 10 до 50 мг/дм³ ионный обмен на клиноптилолите увеличивается с 3,62 до 35,12 мг/(г·дм³) для фракции с $d < 0,25$ мм, т. е. почти в 10 раз, что может быть связано с эффектом комплексообразования ртути [121].

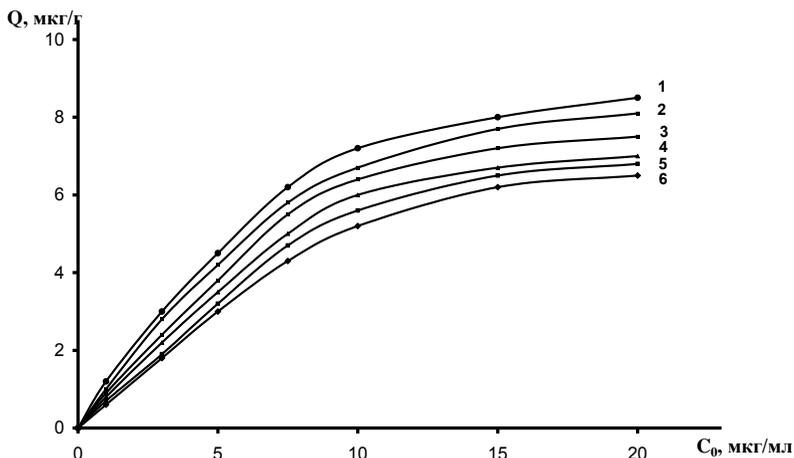


Рис. 3.16. Зависимость удельной ионообменной ёмкости клиноптилолита от pH и исходной концентрации ниобия (1 – pH = -0,606; 2 – pH = -0,305; 3 – pH = -0,128; 4 – pH = 0,09; 5 – pH = 0,42; 6 – pH = 1,018; профиль ВК-50).

Ниобий принадлежит к числу редких элементов [122, 123]. Геохимически ниобий очень близок к танталу, и в природе эти элементы обычно встречаются совместно, причем в большинстве месторождений концентрация ниобия значительно выше, чем тантала [123].

В последнее время для выделения и разделения некоторых радиоактивных и редких элементов из растворов электролитов используют природные и синтетические алюмосиликаты, в том числе цеолиты [5, 10, 32, 88, 124].

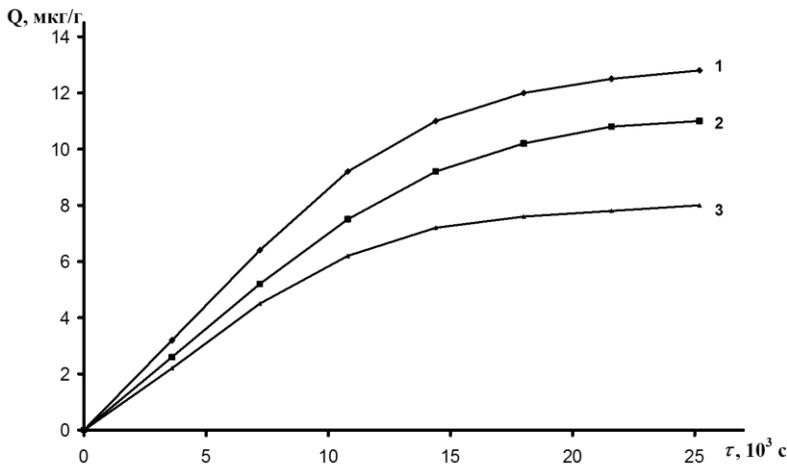


Рис. 3.17. Зависимость ионообменной ёмкости клиноптилолита от времени контакта с раствором соли ниобия (V): 1– ВК-50, 2– ВК-42, 3– ВКГ-23; pH=-0,606).

Установлено, что значение pH влияет на ионообменную ёмкость клиноптилолита по отношению к катионам ниобия (рис. 3.16). В сильно кислой среде (pH=-0,606) большая часть анионной формы ниобия $K_3[Nb(C_4H_4O_6)_4]$ переходит в катионную, которая обменивается на катионы металлов полостей и каналов клиноптилолита. Возможна реакция:



С ростом концентрации раствора ионообменные свойства клиноптилолита увеличиваются, так как предпочтительным становится поглощение ионов с меньшим размером радиуса (радиус Nb^{5+} равен $0,69 \cdot 10^{-10}$ м, Na^+ – $0,98 \cdot 10^{-10}$ м).

На величину ионообменной ёмкости влияет время контакта клиноптилолита с раствором [125]. Максимальное значение ионообменной ёмкости клиноптилолита при контакте с раствором соли ниобия в сильно кислой среде достигается за 6-7 часов. Полный обмен не достигается, коэффициент разделения по изомере меньше единицы для всех профилей клиноптилолита (рис. 3.17).

Таким образом, на основании проведенного эксперимента можно заключить, что модифицирование исследованных образ-

цов клиноптилолита ионами натрия увеличивает их ионообменную емкость в среднем в два раза. Вангинские цеолиты, содержащиеся в основном клиноптилолит, обладают большим сродством к ионам железа, марганца, свинца и могут быть использованы для обезжелезивания, деманганации природных вод, удаления ионов свинца из сточных вод, а также в процессах демеркуризации загрязненных природных объектов и выделения редких элементов.

3.6. Регенерация клиноптилолита

Использование ионообменных свойств цеолитов для решения разнообразных практических задач (умягчение и очистка вод различного состава, извлечение ценных компонентов из растворов и т. п.) обуславливает необходимость изучения процесса вымывания обменных катионов из цеолитового каркаса и восстановление его первоначальной емкости, т. е. изучение процесса регенерации. Регенерация ионообменных материалов – стадия цикла ионный обмен, состоящая из последовательных операций, приводящих к восстановлению первоначальной емкости и формы цеолита. Эта сложная и важная операция ионообменных процессов, часто определяющая в целом их экономику и чистоту производства. В основе регенерации лежит реакция обмена вытесняющих ионов и ионов, тем или иным образом связанных с функциональными группами ионита. Высокая селективность такого цеолита, как клиноптилолит, создает большие затруднения при его регенерации. Обычно в целях регенерации используют весьма концентрированные водные растворы различных солей, а также растворы хлороводородной и серной кислот [126]. Наиболее доступными и одновременно эффективными регенерирующими растворами являются растворы хлоридов щелочных металлов.

В результате исследований В. А. Тюриной с соавторами была установлена оптимальная концентрация для некоторых регенерирующих растворов: 0,2 н – для иона водорода; 0,5 н – для иона аммония; 0,7 н – для иона натрия [127].

Самой высокой скоростью, по мнению А. И. Волжинского, характеризуется обмен иона аммония на ион стронция, а самой низкой – использование кислот при регенерации. Величины ско-

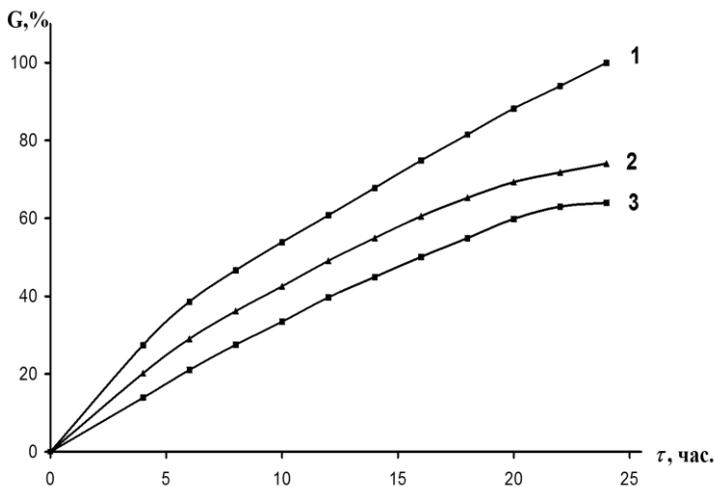


Рис. 3.18. Зависимость степени регенерации Fe^{3+} формы клинцитолита от времени при комнатной температуре (гранулы классов: 1 – 0,1-0,25; 2 – 0,25-0,5; 3 – 0,5-1 мм; концентрация регенерирующего раствора NaCl 1 кмоль/ м^3).

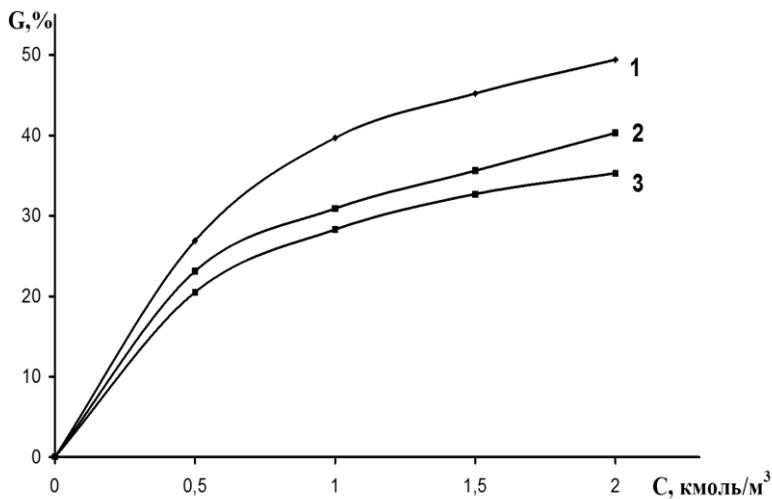


Рис. 3.19. Зависимость степени регенерации Fe^{3+} формы клинцитолита от концентрации регенерирующего раствора NaCl при комнатной температуре (гранулы классов: 1 – 0,1-0,25; 2 – 0,25-0,5; 3 – 0,5-1 мм; время регенерации 6 часов).

ростей обмена иона натрия на ион стронция лежат в промежуточной области. Приблизительно такими же скоростями характеризуется обмен стронция на ион натрия или аммония из H^+ -формы клиноптилолита. Ион водорода замещает лишь 30 – 40% стронция в динамических условиях, ион натрия – до 60% [126]. Степень регенерации клиноптилолита по отдельным катионам в статических условиях при комнатной температуре и заданной концентрации регенерирующего раствора может достигать относительно высоких значений, что дает возможность многократного его использования как ионообменника [126].

Анализ целого ряда современных работ, посвященных проблемам регенерации цеолитов, показывает, что данная задача является актуальной и имеет большое значение для практики [126-133]. Однако способы проведения, а также особенности регенерации ионообменных материалов изучены недостаточно и требуют дальнейших экспериментальных исследований.

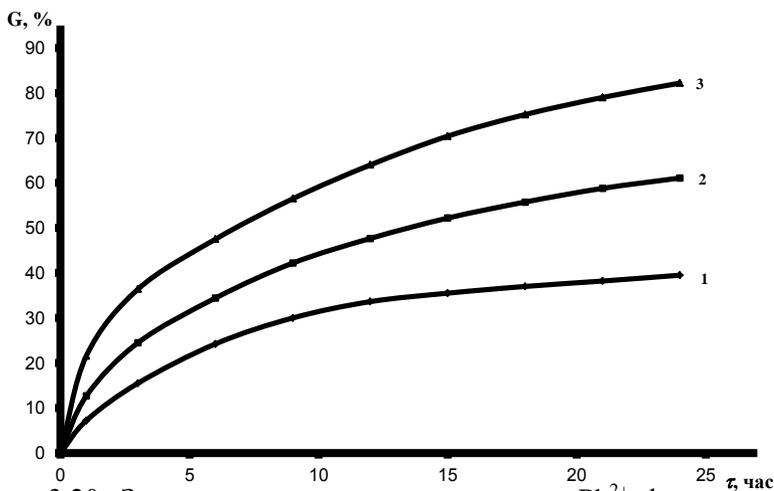


Рис. 3.20. Зависимость степени регенерации Pb^{2+} формы клиноптилолита от времени при комнатной температуре, фракция 0,1 – 0,25 мм, концентрация регенерирующего раствора: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2 кмоль/дм³.

Регенерация клиноптилолита происходит по типу ионообменного процесса. Так как степень регенерации – величина,

аналогичная ионообменной емкости, имеет место ее сходная зависимость от исходной концентрации регенерирующего раствора и времени взаимодействия твердой и жидкой фаз. Экспериментально установлено, что с увеличением исходной концентрации регенерирующего раствора и времени при неизменности других параметров эксперимента наблюдается рост степени регенерации цеолита.

В наших исследованиях практически полная регенерация Fe^{3+} форм клиноптилолита класса 0,25 – 0,1 мм происходит при 1 М концентрации регенерирующего раствора за 24 часа. Для образцов классов 0,5 – 0,25 мм и 1 – 0,5 мм за такой же промежуток времени эта величина достигает 74 и 64% соответственно (рис. 3.18). Степень регенерации клиноптилолита является функцией концентрации регенерирующего раствора и класса образцов (рис. 3.19): с ростом концентрации раствора происходит увеличение степени регенерации. В образцах класса 0,25 – 0,1 мм и для 0,5 М раствора она составляет 26,8%, при 2 М растворе – 48,4% за время контакта 6 часов. Образцы классов 0,5 – 0,25 мм регенерируют на 23 – 40%, а классов 1 – 0,5 мм на 20,4 35,3% соответственно.

В 2 М растворе NaCl степень регенерации Pb^{2+} форм клиноптилолита через 24 часа составляет 82,2 % (рис. 3.20).

Таким образом, степень регенерации клиноптилолита зависит от концентрации регенерирующего раствора электролита, времени контакта твердой фазы с раствором и размера гранул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вопросы, рассмотренные в настоящей монографии, посвящены явлениям ионных переносов в пористых материалах на примере клиноптилолита. Несомненно, явления, связанные с переносом электрического заряда в поликристаллических образцах клиноптилолита, во многом определяются составом внекаркасных катионов и количеством цеолитной воды. Рост удельной проводимости при модифицировании клиноптилолита ионами щелочных металлов как в гидратированном, так и в дегидратированном состояниях происходит в связи с уменьшением энергии активации и увеличением концентрации носителей заряда.

Модель электропроводности, рассмотренная с позиции дефектов по Френкелю, в первом приближении может быть применима к кристаллам цеолитов.

Увеличение ионообменной емкости, а также кинетических параметров ионного обмена является результатом частичного или полного замещения двухвалентных обменных катионов одновалентными. Установлены оптимальные концентрации модифицирующих растворов. Эффективность модифицирования исследованных образцов клиноптилолита ионами щелочных металлов определяется его обменной емкостью, а также физико-химическими свойствами, размерами ионного радиуса и характером гидратации входящего катиона.

Обострение региональных и глобальных экологических проблем определяет возрастающую роль ионообменных процессов в комплексе природоохранных мероприятий водных и земельных ресурсов.

Исследование ионообменных свойств амурских цеолитов определяет возможность их практического использования при обезжелезивании и деманганации природных поверхностных и подземных вод, при очистке стоков от соединений свинца, демеуркуризации почвенного покрова, а также при разделении и выделении редких элементов.

Промышленное освоение месторождений цеолитов Дальневосточного экономического района, в том числе Амурской области, поможет решить проблему загрязнения окружающей среды.

Библиографический список

1. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
2. Минералогическая энциклопедия / под ред. К. Фрея. – Л.: Недра, 1987. – С. 317–323.
3. Лазаренко, Е. К. Современные представления о составе, структуре и свойствах природных цеолитов / Е. К. Лазаренко, В. А. Супрычёв // Минералогия. – 1980. – №№ 34, 35, 36, 37. – С. 19–27, 3–16, 6–19, 8–12.
4. Smith, J. V. Structural classification of zeolites / J. V. Smith // Mineral. Soc. Am. Spec. Paper. – 1963. – Vol. 1. – P. 281–290.
5. Амиров, С. Т. Некоторые вопросы кристаллохимии цеолитов / С. Т. Амиров, Х. С. Мамедов // Геохимия. – 1968. – № 11. – С. 1297–1307.
5. Челищев, Н. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, В. Ф. Володин. – М.: Недра, 1978. – 174 с.
6. Сендеров, О. Э. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе / О. Э. Сендеров, Н. И. Хитаров. – М.: Наука, 1970. – 283 с.
7. Природные цеолиты / под ред. А. Г. Коссовской. — М.: Наука, 1980. – 223 с.
8. Баррер, Р. М. Гидротермальная химия цеолитов / Р. М. Баррер. – М.: Мир, 1985. – 424 с.
9. Дир, У. А. Породообразующие минералы: в 5 т. / У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман. – М.: Мир, 1966. – Т. 5. – 482 с.
10. Беляев, Р. А. Цеолиты – "Минерал XXI века" / Р. А. Беляев // Экология и промышленность России. – 1996. – №7. – С. 34–35.
11. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2004 г.: цеолиты / составитель А. Г. Тарасов. – М.: Росгеолфонд, 2004. – Вып. 41. — 32 с.
12. Boles, J. R. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites / J. R. Boles // Amer. Miner. – 1972. – Vol. 57. – № 9–10. – P. 1463–1493.

13. Alietti, A. Polymorphism and crystal chemistry of heulandites and clinoptilolites / A. Alietti // Amer. Mineral. – 1972. – V. 2. – P. 1437–1462.
14. Сереткин Ю. В. Твердофазные превращения в микропористых кристаллах при изменении P, T, X-параметров и сравнительная кристаллохимия на основе кристаллоструктурной дискриминации водно-катионных комплексов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Новосибирск, 2005. – 32 с.
15. Дементьев, С. Н. Новые подходы к изучению физико-химических свойств цеолитов / С. Н. Дементьев, В. А. Дребушак, Ю. В. Серёткин. – Новосибирск: Наука, 1989. – 103 с.
16. Дементьев, С. Н. Дегидратация цеолитов нагреванием в динамическом режиме / С. Н. Дементьев, В. А. Дребушак // Геохимия. – 1992. – №1. – С. 1361–1367.
17. Пилюян, Г. О. О кинетике дегидратации синтетических цеолитов / Г. О. Пилюян, О. С.Новикова // Неорганические материалы. – 1966. – Т. 2. – №7. – С. 1298–1301.
18. Белицкий, И. А. Регидратация природных цеолитов / И. А. Белицкий // Геология и геофизика. – 1971. – № 11. – С. 12–21.
19. Хвощев, С. С. Исследование токов термостимулированной деполяризации в дегидратированных фожазитах и цеолитах типа А / С. С. Хвощев,
20. Б. Г. Хасанов, Б. Л. Глазун // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1988. – №9. – С. 1969–1972.
21. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр. – М.: Иниздат, 1948. – 783 с.
22. Langmuir, J. Adsorption of gases on flat surface of glass, mica and platinum / J. Langmuir // J. Am. Chem. Soc. – 1918. – Vol. 40. – № 9. – P. 1361–1403.
23. Лопаткин, А. А. Теоретические основы физической адсорбции / А. А. Лопаткин. – М.: МГУ, 1983. – 344 с.
24. Карнаухов, А. П. Адсорбция, текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.

25. Barrer, R. M. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite / R. M. Barrer, M. B. Makki // *Canad. J. Chem.* – 1964. – Vol. 42. – P. 1481–1487.
26. Дубинин, М. М. Особенности адсорбционных свойств клиноптилолита / М. М. Дубинин, Н. С. Ложкова, Б. А. Онусайтис // *Клиноптилолит: труды симпозиума.* – Тбилиси: Мецниереба, 1977. – С. 5–11.
27. Тюрин, В. М. Сорбционные свойства цеолитов острова Сахалин / В. М. Тюрин, В. Т. Быков, Л. В. Краснова, Е. Ф. Тюрина // *Журнал прикладной химии.* – 1977. – №12. – С. 2678–2681.
28. Быков, В. Т. Сорбционные свойства клиноптилолитовых пород юга Сахалина / В. Т. Быков, В. Л. Краснова, В. М. Тюрин // *Клиноптилолит: труды симпозиума.* – Тбилиси: Мецниереба, 1977. – С. 142–147.
29. Быков, В. Т. Физико-химические и адсорбционные свойства природных сорбентов Дальнего Востока / В. Т. Быков, Л. В. Смирнова // *Природные сорбенты Дальнего Востока.* – М.: АН СССР, 1958. – С. 71–82.
30. Цицишвили, Г. В. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили. – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – 333 с.
31. Цицишвили, Г. В. Природные цеолиты в сельском хозяйстве / Г. В. Цицишвили. – Тбилиси: Мецниереба, 1980. – С. 13–34.
32. Горохов, В. К. Цеолиты Сахалина / В. К. Горохов, В. М. Дуничев, О. А. Мельников. – Владивосток: Дальневосточное кн. изд-во, 1982. – 108 с.
33. Савинков, В. И. Цеолитоносность Амурской области / В. И. Савинков, А. Н. Суркова // *Природные цеолиты в народном хозяйстве: тезисы докладов Всесоюзного совещания.* – Новосибирск: Наука, 1990. – С. 23–29.
34. Минерально-сырьевая база Амурской области на рубеже веков / отв. ред. И. А. Васильев. — Благовещенск: ПКИ "Зея", 2000. – С. 94–96.
35. Геолого-технологическая типизация залежей цеолитосодержащих пород Правобуреинской площади: отчёт о научно-исследовательских работах по договору № 552 (1991-1993)

- гг.) / ДВИМС; исполнители: В. И. Савинков, А. Н. Суркова – Хабаровск: ДВИМС, 1993. – 124 с. – Инв. №24908.
36. Отчёт Вангинского отряда о результатах поисково-оценочных работ и предварительной разведки, проведённой Зейской поисково-съёмочной экспедицией и ТОО «Ресурсы» на восточном фланге залежи № 1 и залежах № 2, 3 Вангинского месторождения цеолитов: отчет о научно-исследовательских работах (1991-1994 гг.) / ДВИМС; исполнители: Н. И. Бараков, В. И. Савинков – Зея: ООО а/с «Гиллой», 1994. – 135 с. – №26816.
 37. Юрков, В. В. Цеолиты Амурской области / В. В. Юрков, С. В. Ланкин, С. В. Барышников, Л. Г. Колесникова, Л. И. Рогулина, А. В. Серов // Вестник ДВО РАН. – 2004. № 1. – С. 69–79.
 38. Рогулина, Л. И. Особенности минерального состава цеолитов Амурской области / Л. И. Рогулина, В. В. Юрков // Литосфера. – 2006. – №1. – С. 149–157.
 39. Костов, И. Минералогия / И. Костов. – М.: Мир, 1971. – 584 с.
 40. Лодочников, В. Н. Главнейшие породообразующие минералы / В. Н. Лодочников. – М.: Недра, 1974. – 248 с.
 41. Сёмушкин, В. Н. Рентгенографический определитель цеолитов / В. Н. Сёмушкин. – Новосибирск: Наука, 1986. – 127 с.
 42. Михеев, В. И. Рентгенометрический определитель минералов / В. И. Михеев. — М.: Госгеолтехиздат, 1957. – Т. 1. — 867 с.
 43. Михеев, В. И. Рентгенометрический определитель минералов / В. И. Михеев, Э. П. Сальдау. – Л.: Недра, 1965. – Т. 2. — 362 с.
 44. Powder diffraction file. Search Manual (Hanavalt method). Joint Committee on Powder Diffraction Standarts (JCPDS). – USA, 1973. – 875 p.
 45. Powder diffraction file. Search Manual (Fink method) JCPDS. – USA, 1973. – 1402 p.
 46. Powder diffraction file. Search Manual Minerals. JCPDS. – USA, 1974. – 262 p.
 47. Selected powder diffraction data for minerals. JCPDS. – USA, 1974. – 833 p.

48. Анакчян, Э. Х. Термоаналитические исследования природных клиноптилолитов / Э. Х. Анакчян, М. М. Дубинин, А. А. Исирикян // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1979. – №1. – С. 9–13.
49. Димитров, Х. Применение термического анализа при исследовании цеолитов / Х. Димитров, С. Младенов, З. Попова, К.-Х. Штейнберг, Х. Зигель // Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов: труды конференции. – Тбилиси: Мецниереба, 1985. – С. 103–108.
50. Белицкий, И. А. Термическое исследование цеолитов / И. А. Белицкий, Г. В. Букин, Н. В. Топор // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. – Новосибирск: Наука, 1972. – Т.7. – С. 255–309.
51. Казарновский, Ф. М. Испытания электроизоляционных материалов / Ф. М. Казарновский, Б. М. Тареев. — Л.: Энергия, 1980. — 216 с.
52. Freeman, D. D. Electrical conductivity of synthetic crystalline zeolites / D. D. Freeman D. N. Stamires // J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 35. – P. 799.
53. Карагедов, Г. Р. Проводимость цеолита NaA в процессе его дегидратации / Г. Р. Карагедов, А. С. Бергер // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17. – С. 678.
54. Глазун, Б. А. Сравнение диэлектрических свойств обычной и тяжелой воды, адсорбированной на цеолите / Б. А. Глазун, М. М. Дубинин, И. В. Жиленков // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – №5. – С. 987.
55. Stamires, D. N. Effect of adsorbed phases on the electrical conductivity of synthetic crystalline zeolites / D. N. Stamires // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 36. – P. 3174.
56. Федоров, В. М. Исследование диэлектрических свойств адсорбированной цеолитами воды / В. М. Федоров, Б. А. Глазун, И. В. Жиленков, М. М. Дубинин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1964. – № 11. – С. 1930–1934.
57. Карагедов, Г. Р. Электропроводность натриевой формы цеолита А / Г. Р. Карагедов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – 1985. – № 17. – С. 79–88.

58. Карагедов, Г. Р. Электропроводность ионообменных форм цеолита А / Г. Р. Карагедов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – 1985. – № 17. – С. 89–94.
59. Васильева, Е. А. Электропроводность литиевых цеолитов типа А и Х / Е. А. Васильева, С. С. Хвощев, О. В. Глушов // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 60. – №2. – С. 489–491.
60. Kjaer, J. The effect of adsorbates on the ionic conductivity of zeolites / J. Kjaer, E. Skou // Solid state ionics. – 1990. – Vol. 40–41. – P. 121–124.
61. Knudsen, N. Tin-mordenites, syntheses and ionic conductivity / N. Knudsen, E. Krogh Andersen, I. G. Krogh Andersen, E. Skou // Solid state ionics. – 1989. – Vol. 35. – P.51–55.
62. Хвощев, С. С. Токи термостимулированной деполяризации и электропроводность кальциевых цеолитов / С. С. Хвощев, Б. Г. Хасанов, И. В. Каретина // Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27. – №3. – С. 544–547.
63. Cvjeticanin, N. Electric conductivity on Na and Ag from of A and X zeolites. The effect of cluster formation on the conductivity / N. Cvjeticanin, S. Mentus, N. Petranovic // Solid state ionics. – 1991. – Vol. 47. – P.111–115.
64. Kelemen, G. Ionic conductivity in dehydrated zeolites / G. Kelemen, G. Schoen // J. Mater. Sci. – 1992. – Vol. 27. – №22. – P. 6036–6040.
65. Глазун, Б. А. Релаксационные процессы в цеолитах / Б. А. Глазун, С. С. Левченко, Б. Г. Хасанов // Диэлектрики и полупроводники. – Киев: Вища школа, 1983. – Вып. 23. – С. 25–28.
66. Секко, Р. А. Индуцированное давлением возрастание ионной проводимости Li, Na и К А – цеолитов / Р. А. Секко, М. Рютгер, И. Хуанг // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – В. 11. – С. 74 – 79.
67. Анисимова, С. Н. Исследование электрических свойств микрокристаллов цеолитов типа "М" и "А" / С. Н. Анисимова, С. В. Беззуб, В. Н. Марков, В. Г. Соловьев // Материалы науч. конф. — Вологда: ВГПИ, 1989. – С. 3 – 7.
68. Соловьев, В. Г. Процессы электропереноса в диэлектрических монокристаллах цеолитов / В. Г. Соловьев, В. Н. Вей-

- сман, В. Н. Марков, С. Е. Ганго, Е. Н. Иванова, С. В. Панькова, О. Л. Сохарева // Физика диэлектриков: тез. докл. IX международной конф. – С.-Петербург: РГПУ им. А. И. Герцена, 2002. – Т.1. – С. 57.
69. Simon, U. Electrical properties of nanoscaled host/guest compounds / U. Simon, M. E. Franke // Microporous and mesoporous materials. – 2000. – Vol. 41. – P. 1 – 36.
 70. Motori, A. Electrical behaviour of materials based on mono cation derived from cation – exchanged commercial zeolites / A. Motori, F. Patuelli, A. Saccani, F. Andreola, F. Bondioli, C. Siligardi, A. M. Ferrari // J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41. – P. 4327 – 4333.
 71. Tang, Z. K. Electrical transport properties of nano-dispersed of mono – dispersed single – wall carbon nanotubes formed in channels of zeolite crystal / Z. K. Tang, H. D. Sun, J. Wang // Physica B. – 2000. – Vol. 279. – P. 200 – 203.
 72. Горяйнов, С. В. Аномальный рост ионной проводимости цеолита NaA при высоких давлениях / С. В. Горяйнов, Р. А. Секко, И. Хуанг // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2006. – Т. 70. – №7. – С. 953 – 955.
 73. Най, Дж. Физические свойства кристаллов / Дж. Най. – М.: Мир, 1967. – 385 с.
 74. Voigt, W. Lehrbuch der cristall physik / W. Voigt. – Leipzig, 1929. – 955 s.
 75. Сканави, Г. И. Физика диэлектриков. Область слабых полей / Г. И. Сканави. – М.: Гостехтеориздат, 1949. – 489 с.
 76. Орешкин, П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков / П. Т. Орешкин. – М.: Высшая школа, 1977. – 448 с.
 77. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с.
 78. Антонченко, В. Я. Основы физики воды / В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин. – Киев: Наукова думка, 1991. – 672 с.
 79. Горелов, Б. М. Динамическая проводимость, стимулированная кристаллизационной водой / Б. М. Горелов, К. П. Конин, Д. В. Морозовская // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – В. 11. – С. 54–57.

80. Эйзенберг, Д. Структура и свойства воды / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 300 с.
81. Беляев, Р. А. Температурная зависимость электропроводности природных цеолитов / Р. А. Беляев, С. В. Ланкин, В. М. Манохин, А. И. Медовой, В. В. Юрков // Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение: труды V международной конференции. – Александров: ВНИИ-СИМС, 2001. – Т. 1. – С. 484–490.
82. Юрков, В. В. Кинетика термической дегидратации природного клиноптилолита / В. В. Юрков, С. В. Ланкин, М. А. Мельникова // Вестник Амур НЦ ДВО РАН. – Благовещенск: Изд-во Амур НЦ, 2002. – Вып. 3. – Сер. 2. – С. 29 – 32.
83. Дребушак, В. А. Изобарическая дегидратация цеолитов / В. А. Дребушак // Геохимия. – 1990. – №1. – С. 124–129.
84. Челищев, Н. Ф. О различной подвижности атомов в минералах при ионном обмене / Н. Ф. Челищев // Геохимия. – 1986. – № 3. – С. 398–402.
85. Френкель, Я. И. Введение в теорию металлов / Я. И. Френкель. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1958. – 368 с.
86. Иоффе, А. Ф. Полупроводники в современной физике / А. Ф. Иоффе. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1954. – С. 9–30.
87. Измаилов, С. В. Курс электродинамики / С. В. Измаилов. – М.: Гос. уч. изд. мин. просвещения РСФСР, 1962. – 440 с.
88. Челищев, Н. Ф. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов / Н. Ф. Челищев, В. Ф. Володин, В. Л. Крюков. – М.: Наука, 1988. — 128 с.
89. Arambula-Villazana, V. Sorption of cadmium from aqueous solutions at different temperatures by Mexican HEU-type zeolite rich tuff / V. Arambula-Villazana, M. Solache-Rios, T. M. Olguin // Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry. – 2006. – Vol. 55. – P. 229 – 236.
90. Navarrete-Casas, R. Study of lithium ion exchange by two synthetic zeolites: Kinetics and equilibrium / R. Navarrete-Casas, A. Navarrete-Guijosa, C. Valenzuela-Calahorro, J. D. Lopez-Gonzalez, A. Garcia-Rodriguez // Journal of colloid and interface science. – 2007. – Vol. 306. – P. 345 – 353.

91. El-Kamash, A. M. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A / A. M. El-Kamash, A. A. Zaki, M. Abed El Geleel // *Journal of hazardous materials*. – 2005. – Vol. B127. – P. 211 – 220.
92. Karadag, D. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite / D. Karadag, Yu. Koc, M. Turan, B. Armagan // *Journal of hazardous materials*. – 2006. – Vol. B136. – P. 604 – 609.
93. Biskup, B. Kinetic analysis of the exchange properties between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions / B. Biskup, B. Subotic // *Separation and purification technology*. – 2004. – Vol. 37. – P.17 – 31.
94. Sprynskyy, M. Ammonium removal from aqueous solution by natural zeolite, Transcarpathian mordenite, kinetics, equilibrium and column tests / M. Sprynskyy, M. Lebedynets, R. Zbytniewski, J. Namiesnik, B. Buszewski // *Separation and purification technology*. – 2005. – Vol. 46. – P. 155 – 160.
95. Xue-Song Wang, Juan Huang, Huai-Qiong Hu, Jing Wang, Yong Qin Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solution by Namordenite // *Journal of hazardous materials*. – 2007. – Vol. B142. – P. 468 – 476.
96. Mujgan, Culfaz Ion exchange properties of natural clinoptilolite: lead – sodium and cadmium – sodium equilibria / Culfaz Mujgan, Yagiz Melek // *Separation and purification technology*. – 2004. – Vol. 37. – P. 93 – 105.
97. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство: учебное пособие для вузов / под ред. акад. Б. П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
98. Barrer, R. M. Ion exchange in poroys crystalaly. Pt II. The relationship between self and exchange diffusion coefficients / R. M. Barrer, R. F. Bartholomec, L. V. S. Rees // *J. Phys. and Chem. Solids*. – 1963. – Vol. 24. – P. 309–317.
99. Ames, L. L. Mass action relationships of some zeolites in the region of high competing concentrations / L. L. Ames // *Ibid.* – 1963. –Vol. 48. – P. 868–870.

100. Sprynskyy, M. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite / M. Sprynskyy, B. Buszewski, A. P. Terzyk, J. Namiesnik // Journal of colloid and interface science. – 2006. – Vol. 304. – P. 21 – 28.
101. Кокотов, Ю. А. Равновесия и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.
102. Сереткин, Ю. В. Влияние Na-Ca изоморфизма на термические свойства клиноптилолита / Ю. В. Сереткин, В. В. Бакакин, И. В. Бакакин // Геология и геофизика. – 2000. – Т. 41. – № 11. – С. 1608–1611.
103. Barrer, R. M. Transition metal ion exchange in zeolites. Pt 2 – Ammines of Co^{3+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} in clinoptilolite, mordenite and phillipsite / R. M. Barrer, R. P. Townsend // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1976. – Vol. 72. – Pt 1. – № 11. – P. 2650–2660.
104. Barrer, R. M., Transition metal ion exchange in zeolite. Pt 1. Thermodynamics of exchange of hydrated Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions in ammonium mordenite / R. M. Barrer // Ibid. – 1976. – Vol. 70. – P. 661–673.
105. Barrer, R. M. Ion exchange selectivity and electrolyte concentration / R. M. Barrer, J. Klinowski // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1974. – Vol. 70. – Pt 1. – P. 2080–2091.
106. Barrer, R. M. Zeolite exchange / R. M. Barrer, J. Klinowski, H. S. Sherry // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1973. – Vol. 69. – Pt 2. – P. 1669–1679.
107. Цицишвили, Г. В. Клиноптилолит / Г. В. Цицишвили. – Тбилиси: Мецниереба, 1977. – 243 с.
108. Челищев, Н. Ф. Ионный обмен тяжелых металлов на клиноптилолите / Н. Ф. Челищев, Н. С. Мартынова, Л. К. Фокина, Б. Г. Беренштейн // Доклады АН СССР. – 1974. – Т. 27. – № 5. – С. 1140–1141.
109. Челищев, Н. Ф. Клиноптилолит / Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн – М.: ВИЭМС, 1974. – Сер. IV. – 40 с.
110. Челищев, Н. Ф. Использование природных цеолитов для извлечения кислых газов, редких и цветных металлов из промышленных отходов / Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, В. И. Смола. – М.: ВИЭМС, 1977. – 53 с.

111. Челищев, Н. Ф. Кинетика ионного обмена щелочных и щелочноземельных металлов на природном клиноптилолите / Н. Ф. Челищев, В. Ф. Володин // Геохимия. – 1976. – №12. – С. 1803–1813.
112. Trgo, M. A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead – modified zeolite – clinoptilolite systems / M. Trgo, J. Peric, N. Vukojevic Medvidovic // Journal of hazardous materials. – 2006. – Vol. B136. – P. 938 – 945.
113. Ayse, Engin Kurtoglu. Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite / Ayse Engin Kurtoglu, Gulden Atun // Separation and purification technology. – 2006. – Vol. 50. – P.62 – 70.
114. Колесникова, Л. Г. Обмен ионов щелочных металлов на природном клиноптилолите / Л. Г. Колесникова, А. В. Жданова, В. В. Юрков // Принципы и процессы создания неорганических материалов: международный симпозиум (III Самсоновские чтения, 12 – 15 апреля 2006 г., г. Хабаровск). – Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2006. – С. 119–120.
115. Колесникова, Л. Г. Исследование ионообменных свойств природных цеолитов Амурской области / Л. Г. Колесникова, В. А. Конфедератов, А. С. Горян, О.В. Арклис, В. В. Юрков, В. А. Кашина // Проблемы экологии Верхнего Приамурья: сб. научн. тр. / под общ. ред. Л. Г. Колесниковой. – Благовещенск: БГПУ, 2002. – Вып.6. – С. 13–31.
116. Колесникова, Л. Г. Кинетика ионного обмена Fe(III) на цеолитах Вангинского месторождения Амурской области / Л. Г. Колесникова, Т. С. Филиппова, Н. Г. Гордеев, В. В. Юрков // Бутлеровские сообщения. – 2005. – Т. 7. – № 4. – С. 73–77.
117. Новиков, Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина, З. Н. Болдина; под ред. А. П. Шицковой. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.
118. Колесникова, Л. Г. Кинетика ионного обмена марганца (II) на цеолитах Вангинского месторождения Амурской области / Л. Г. Колесникова, А. В. Жданова, В. В. Юрков // Ученые записки БГПУ. Т. 23. Естественные науки / под общ. ред. проф. А. Ф. Баранова. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2006. – С. 18-31.

119. Yan-hua, Xu. Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite / Xu Yan-hua, Nakajima Tsunenori, Ohki Akira // *Journal of hazardous materials*. – 2002. – Vol. B92. – P. 275 – 287.
120. Колесникова, Л. Г. Изучение ионного обмена катионов свинца на цеолитах Вангинского месторождения Амурской области / Л. Г. Колесникова, А. А. Зеневич, В. В. Юрков // *Проблемы экологии Верхнего Приамурья: сб. научн. тр. / под общ. ред. Л. Г. Колесниковой и А. Н. Стрельцова*. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2003. – Вып. 7. – С. 3-12.
121. Колесникова, Л. Г. Условия ионного обмена ртути на цеолитах Вангинского месторождения Амурской области / Л. Г. Колесникова, А. С. Горян, В. В. Юрков // *Проблемы экологии Верхнего Приамурья: сб. научн. тр. / под общ. ред. проф. Л. Г. Колесниковой и доц. Е. И. Маликовой*. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2005. – Вып. 8. – С. 3-12.
122. Берри, Л. Минералогия: теоретические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы / Л. Берри, Л. Мейсон, Р. Дитрих; пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – С. 447-452.
123. Определение редких и радиоактивных элементов в минеральном сырье / под ред. В. Г. Остроумова. – М.: Недра, 1983. – С. 72-73.
124. Кубасов, А. А. Цеолиты–кипящие камни / А. А. Кубасов // *Соросовский образовательный журнал*. – 1998. – № 7. – С. 70-76.
125. Колесникова, Л. Г. Условия ионного обмена ниобия на цеолитах Вангинского месторождения Амурской области / Л. Г. Колесникова, А. С. Горян // *Ученые записки БГПУ. Т. 23. Естественные науки / под ред. проф. А. Ф. Баранова*. – Благовещенск, 2006. – С. 7-17.
126. Волжинский, А. И. Регенерация ионитов / А. И. Волжинский, В. А. Константинов. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
127. Тюрина, В. А. Изучение ионообменной регенерации клиноптилолита / В. А. Тюрина, В. А. Никашина // *Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов: труды конференции*. – Тбилиси: Мецниереба, 1985. – С. 235 – 238.

128. Shaobin, Wang. Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment / Wang Shaobin, Li Huiting, Xie Sujuan, Liu Shenglin, Xu Longya // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 65. – P. 82 – 87.
129. Zhaohui, Li. Regeneration of surfactant-modified zeolite after saturation with chromate and perchloroethylene / Li Zhaohui, R. S. Bowman // *Water research*. – 2001. – Vol. 35. – № 1. – P. 322 – 326.
130. Jin-Young, Jung. Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process / Jung Jin-Young, Chung Yun-Chul, Shin Hang-Sik, Son. Dae-Hee // *Water research*. – 2004. – Vol. 38. – P. 347 – 354.
131. Chica, A. Effects of zeolite structure and aluminum content on thiophene adsorption, desorption, and surface reactions / A. Chica, K. G. Strohmaier, Iglesia // *Applied catalysis B: Environmental*. – 2005. – Vol. 60. – P. 223 – 232.
132. Vukojevic Medvidovic, N. Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite / N. Vukojevic Medvidovic, J. Peric, M. Trgo // *Separation and purification technology*. – 2006. – Vol. 49. – P. 237 – 244.
133. Qi, Du. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite / Du Qi, Liu Shijun, Cao Zhonghong, Wang Yuqiu // *Separation and purification technology*. – 2005. – Vol. 44. – P. 229 – 234.

Научное издание

Колесникова Людмила Геннадьевна, профессор кафедры химии БГПУ, кандидат биологических наук;

Ланкин Сергей Викторович, профессор кафедры общей физики БГПУ, доктор физико-математических наук;

Юрков Владимир Владимирович, научный сотрудник Института геологии и природопользования ДВО РАН.

Ионный перенос в клиноптилолите

План университета 2007 г.

Редактор Е. Д. Кузнецова

Лицензия ЛР № 040326 от 19 декабря 1997 г.

Подписано к печати 26.12.2007 г. Формат бумаги 60 x 84/16
Бумага тип. №1. Уч. – изд. л. 7,06
Тираж 100 экз. Заказ №

Издательство Благовещенского государственного педагогического университета. 675000, Амурская область, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104.

Отпечатано в типографии БГПУ: 675000, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104.