

Э. Л. Зонхоева

**ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ
ЗАБАЙКАЛЬЯ:
СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ**



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Российская академия наук
Сибирское отделение
Геологический институт СО РАН

Э. Л. Зонхоева

ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ ЗАБАЙКАЛЬЯ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Ответственный редактор
д-р геол.-минерал. наук *А. М. Плюснин*

Улан-Удэ

Издательство Бурятского научного центра СО РАН

2018

Рецензенты:

д-р г.-м. н., чл.-кор. РАН *И. В. Гордиенко*

д-р т. н., проф. *А. Н. Хатькова*

д-р х. н., проф. *Б. Б. Танганов*

Зонхоева Э. Л.

3 84

Природные цеолиты Забайкалья: свойства и применение / отв. ред. А. М. Плюснин. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – 192 с.

ISBN 978-5-7925-0515-5

Монография посвящена изучению физико-химических, сорбционных и технологических свойств природных цеолитов и цеолититов месторождений Забайкалья. Основное внимание уделено исследованиям равновесия и определению кинетических параметров сорбции многозарядных ионов, выявлению с помощью физических методов связи сорбционных свойств цеолитов с их кристаллической структурой. Для извлечения двух- и трехзарядных ионов из их смесей использован метод планирования многофакторных экспериментов.

Рассмотрены перспективы использования природных цеолититов в водоохраных мероприятиях. Показано, что применение модифицированной ионами селена формы цеолитита в качестве кормовой и удобрительной добавок позволяет получить обогащенный эссенциальным микроэлементом продукт здорового питания.

Книга рассчитана на химиков-технологов, геохимиков, специалистов по ионному обмену, охране окружающей среды, сельскому хозяйству.

УДК 544.7 +504.06

ББК 26.342

ВВЕДЕНИЕ

К природным сорбентам относятся цеолиты, бентонитовые и палыгорскитовые глины, бейделлит, глаукониты, вермикулиты, перлиты и опал-кристобалитовые породы - опоки, трепелы, диатомиты.

Горные породы, в которых цеолиты являются пороодообразующими минералами, широко распространены в земной коре. Первые минеральные виды природных цеолитов описаны в 1756 году Ф. Кронстедом. Выявление адсорбционных, ионообменных и каталитических свойств цеолитов привело к бурному развитию производств по синтезу искусственных цеолитов для применения главным образом в химической, нефтеперерабатывающей промышленности, космосе и охране окружающей среды. Однако высокая стоимость, небольшие объемы производств синтетических цеолитов обусловили поиск месторождений природных аналогов. С середины XX века крупные залежи цеолитсодержащих пород обнаружены сначала в Японии, США и других странах.

Успешное применение природных цеолитов привело к открытию около 2200 месторождений почти в 40 странах мира. В настоящее время известно более 50 природных и несколько сот искусственных аналогов цеолитов (Еремин, 2007). Одним из крупных международных центров, занимающихся синтезом и исследованием синтетических цеолитов, является научный центр мирового значения ITQ (Бушуев, 2011), в котором впервые были синтезированы десятки новых цеолитов, носящих аббревиатуру ITQ по названию Института химической технологии (Испания, Валенсия). Периодически проводятся международные конференции Федерации европейских цеолитных ассоциаций FEZA-2011, в состав которой принято в 2005 году Российское «Национальное цеолитное объединение».

В СССР поиск и исследования свойств природных цеолитов, признанных новым типом минерального сырья, начаты во ВНИИгеолнеруде в 1968 г. под руководством А.С. Михайлова. Первое Бадхызское месторождение природных цеолитов (Туркмения) было открыто в 1969 г. В 1986 г. было принято Постановление Совета Министров РСФСР № 344 от 01.08.86 года «О применении природных цеолитов в народном хозяйстве РСФСР». В 1987 г. вышло Постановление Госплана РСФСР № 167 от 15.09.87 г. о республиканской программе "Опытно-промышленные испытания и определение масштабов использования природных цеолитов в народном хозяйстве РСФСР в 1987-1990 гг. (РНТП Р. 087. 03)", в 1989 г. принято дополнение № 39-49 от 17. 02. 1989 г. к этой программе. Кроме этих программ, работы проводились в соответствии с Постановлениями Совета Министров РСФСР № 199 от 22.06.89 г. и № 370 от 05.12.89 г. В рамках программы "Сибирь" была создана в 1982 г. подпрограмма "Цеолиты Сибири", затем в 1987 г. сформирована программа "Цеолиты России". Наряду с ними действовали программы "Цеолиты Грузии" и "Цеолиты Казахстана".

В задачи программ входили поиск месторождений, оценка их эффективности и определение объема запасов природных цеолитов. Широкомасштабными исследованиями выявлено на территории России примерно 120 месторождений и проявлений цеолитсодержащих пород, из которых учтено в государственном балансе 14 месторождений с суммарными балансовыми запасами 649460 тыс. т (кат.А+В+С₁), 798631 тыс. т (кат С₂). Основные запасы цеолитов сосредоточены в Читинской области (73,6 %), Республике Татарстан (11,7 %), Приморском и Хабаровском краях (3,2 %), Амурской (2,3 %), Сахалинской (1,3 %), Кемеровской (0,9 %) областях, Республике Саха (Якутия) (1,8 %), Чукотском АО (1,0 %) (Обзор, 2010). Огромные запасы цеолитов сосредоточены на территории Восточной и Южной Монголии, которые совместно с месторождениями цеолитов Забайкалья образуют крупнейшую в мире Монголо-Забайкальскую цеолитовую провинцию (Гордиенко и др., 1989).

Сырьевая база Забайкалья включает Холинское, Шивыртуйское, Бадинское, Могзонское, Мухор-Талинское месторождения природных цеолитов. Холинское месторождение клиноптилолитсодержащих туфов, расположенное на границе Республики Бурятия и Читинской области, ныне Забайкальского края, открыто в 1963 г. при геолого-съемочных работах геологами Бурятского геологического управления. В 1989 на основании Постановления Совета Министров Бурятской АССР «Об ускорении использования природных цеолитов Холинского месторождения» и решения Читинского областного Совета народных депутатов «Об отводе ЗабГОКу земель гослесфонда Холинского района под опытно - промышленную отработку Холинского месторождения цеолитов» был организован карьер по выпуску товарной продукции (Браудэ и др., 1992). По количе-

ству запасов цеолитового сырья данное месторождение является одним из крупнейших объектов в РФ, а по качеству сырья не уступает лучшим месторождениям мира. В настоящее время Холинское месторождение является одним из наиболее крупных объектов и поставщиков цеолитового сырья в нашей стране.

Наиболее распространенными в природе минералами являются клиноптилолит, морденит, шабазит, филлипсит, анальцит, ломонтит, эрионит, ферьерит, гейландит, стильбит. Однако полностью удовлетворяет требованиям для промышленного и медико-биологического использования только клиноптилолит; шабазит и филлипсит могут быть использованы в промышленности и сельском хозяйстве, анальцит непригоден для практических целей в силу узкопористости структуры, эрионит и морденит обладают игольчатой структурой и поэтому имеют ограничения по санитарно-гигиеническим характеристикам.

Природные цеолиты представляют собой сырье многоцелевого назначения, емкими потребителями которого являются сельское хозяйство, бумажная промышленность, адсорбционная и ионообменная технологии (Челищев, 1987). Так, в сельском хозяйстве они используются в качестве минеральных добавок в кормовом рационе животных и птицы, в составе удобрений, в бумажной промышленности в качестве наполнителя бумаги, полимерных материалов. Адсорбционная способность цеолитов используется в процессах глубокой осушки природных, попутных и нефтяных газов, жидкостей – этанола, брома, хлорорганических соединений, трансформаторного масла, очистки газов от примесей оксида и диоксида углерода, сероводорода, диоксида серы, аммиака. На ионообменных свойствах цеолитов основаны процессы очистки питьевых и сточных вод от ионов металлов, аммония и других растворенных примесей (Природные, 1985).

Ионообменные свойства природных цеолитов достаточно подробно изучены по отношению к 1-, 2-хзарядным катионам (Челищев, 1988), обмен 3-хзарядных катионов освещен меньше (Брек, 1976), данные же по сорбции высокозарядных ионов практически отсутствуют. Многочисленными исследованиями показано, что сорбционные свойства цеолитов зависят от их химического состава и минерального вида, которые изменяются даже в пределах одного месторождения. Поэтому исследования свойств необходимо проводить отдельно для каждого конкретного месторождения.

Автором проведены сравнительные исследования свойств природных цеолитов Маргинтуйского вулканического поля, цеолититов Холинского и Мухор-Талинского месторождений, в т.ч. сорбционные свойства по отношению не только к низкозарядным, но высокозарядным ионам. Результаты исследования технологических свойств цеолититов использованы в процессах водоочистки как в лабораторных, так и в полупромышленных и промышленных условиях. Показана возможность применения цеолитов в качестве носителя ценного компонента – селена, позволяющего получить селенобогатенные продукты питания.

Автор выражает глубокую благодарность соавторам за сотрудничество.

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЦЕОЛИТАХ

Цеолиты представляют собой нанопористые кристаллические алюмосиликаты, содержащие в своем составе молекулы воды и катионы I и II групп Периодической системы, которые нейтрализуют избыточные отрицательные заряды, возникающие при изоморфном замещении Si^{4+} на Al^{3+} . Идеализированная химическая формула цеолитов имеет вид $M_{x/n}(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)}) \cdot p\text{H}_2\text{O}$, где M – одновалентные (Na, K, Li) и (или) двухвалентные (Ca, Mg, Ba, Sr) катионы; n – заряд катиона; $y/x=1\div 6$; $p/x=1\div 4$. В квадратных скобках приводится состав тетраэдрического каркаса. Также применяют оксидную формулу в виде: $M_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (Природные, 1985). Авторами (Бакакин и др., 2009) предложено использовать в формулах всех цеолитов нормированное обозначение каркасного минала в виде $(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y}\text{O}_2)$, что значительно упрощает сопоставление цеолитов по химическому составу.

В минералогии существуют две международные классификации: первую предложил Д. Дана (DanaClass), более позднюю Х. Штрунц (StrunzClass) (Кольцова, 2005). В классификации Х. Штрунца группа цеолитов подразделяется на 7 подгрупп. Ранняя классификация цеолитов, введенная Брэггом, была основана на морфологии (внешнем сходстве) кристаллов (Фрей, 1985, Брек, 1976). Согласно ей, структуры цеолитов подразделяли на 3 типа: 1) трехмерные каркасные структуры; 2) волокнистые структуры, состоящие из слабосвязанных между собой цепей алюмокремнекислородных тетраэдров; 3) пластинчатые структуры, со слабо связанными друг с другом слоями алюмокремнекислородных тетраэдров.

Современная классификация основана на топологии тетраэдрического каркаса цеолитов. Так, первичной структурной единицей цеолитов условно принят тетраэдр TO_4 , где Т – атом кремния или алюминия. В природных цеолитах тетраэдрические позиции могут занимать атомы бериллия или железа. Майер ввел понятие ‘вторичные структурные единицы’ (В.С.Е.), под которыми подразумевались различные конфигурации, состоящие из тетраэдров, выстраиваемые в трехмерную решетку через общие атомы О (Meier, 1968). Тетраэдры, соединяясь, образуют кубооктаэдры (содалитовые ячейки), из которых строятся элементарные ячейки цеолита, составляющие его кристаллический каркас. Выделено 7 вторичных структурных единиц (Брек, 1976): 1) одинарное 4-хчленное кольцо (S4R); 2) одинарное 6-членное кольцо (S6R); 3) двойное 4-хчленное кольцо (D4R); 4) двойное 6-членное кольцо (D6R); 5) комплекс 4-1, единица T_5O_{10} ; 6) комплекс 5-1, единица T_8O_{16} ; 7) комплекс 4-4-1, единица $\text{T}_{10}\text{O}_{20}$. Окна имеют правильную или искаженную форму. В соответствии с этим цеолиты разделены на 7 групп минералов: группы анальцима, натролита, шабазита, филлипсита, гейландита, мордени-та, ломонтита (Природные, 1985). К принятой классификации Р. Баррер добавил группы фожазита, пентасила и группу цеолитов, изоструктурных клатратным гидратам (Баррер, 1985). Полное описание классификации природных и синтетических цеолитных структур дано в монографии Д. Брека (Брек, 1976), природных – в монографии Г. Готтарди (Gottardi, 1985).

Номенклатура цеолитов является весьма запутанной ввиду многообразия природных и синтетических цеолитов. В настоящее время известно около 600 цеолитов, из их числа 52 относится к природным (Бакакин В.В. и др., 2009). Синтетические цеолиты могут носить название природных аналогов или для их обозначения используются буквы латинского (A, B, X, Y, L), греческого (альфа, бета, омега) алфавита, акронимы: ZSM-5, ZK4, EU-1, FU-1, Nu-1, ITQ-37. Структурная комиссия Международной цеолитной ассоциации (IZA) предложила использовать трехбуквенный код, обозначающий топологию каркаса материала. Номенклатура цеолитов, рекомендуемая Комитетом по цеолитам Международного Минералогического Общества, Комиссией по новым минералам и названиям минералов приведена в (Coombs et al., 1997). В 6-е издание Атласа цеолитов базы данных IZA внесены около 190 топологий натуральных и синтетических цеолитов (Baerlocher, 2007; Бакакин и др., 2009), к 2016 году их количество увеличилось до 232 (Database). В России принято двухзначное обозначение: вначале указывается катион, преимущественно входящий в решетку цеолита (K, Na, Ca), а затем тип кристаллической решетки цеолита (A или X).

Электронейтральность алюмосиликатного каркаса сохраняется путем его взаимодействия с катионами со слабыми электростатическими связями, при котором происходит компенсация избыточных отрицательных

зарядов. Поэтому суммарное количество катионов эквивалентно количеству тетраэдрического алюминия: $(Me_2O + MeO) / Al_2O_3 = 1$ (Жданов и др, 1968). Содержание алюминия в каркасе коррелирует с числом обменных катионов. Для цеолитов характерны как простые замещения: $Ca \leftrightarrow 2Na$ или $Na \leftrightarrow K$, так и сложные: $Na, Al \leftrightarrow Si$ и $Ca, Al \leftrightarrow Na, Si$. Перемещение по каналам катионов происходит не беспорядочно, а строго по определенным кристаллохимическим позициям в зависимости от природы, размера, заряда и энергии взаимодействия с каркасом. Изоморфные замещения влияют на параметры кристаллической структуры цеолитов. Катионы координируются молекулами воды, через которые взаимодействуют с атомами кислорода каркаса, последние связаны между собой водородными связями. Дегидратация цеолитов приводит к изменению распределения катионов в каналах и пустотах каркаса, при этом сильно поляризующие катионы поляризуют часть молекул воды. Обмен ионов происходит без разрушения кристаллической структуры цеолита.

Цеолитовые каркасы содержат пустоты полиэдрической формы. Полость представляет собой усеченный кубооктаэдр – содалитовую ячейку. Соединение кубооктаэдров через 4, 6, 8, 10, 12 - членные призмы образует большое разнообразие форм и размеров внутрикристаллических полостей полиэдрической формы, в которые ведут каналы (поры) различных форм и размеров: одномерные, двумерные и трехмерные, заполненные катионами и молекулами воды. Доступность каналов определяется свободным сечением входных отверстий (окон), образованных кольцами соединенных между собой тетраэдров. Их свободный внутренний диаметр варьирует от 0,12 до 0,80 нм. Суммарный объем полостей и соединяющих их каналов в цеолитах составляет около 50% от объема кристалла. Важное значение имеет и структура пор: так, в одномерной системе каналов возможно движение катионов только по параллельным, не связанным друг с другом каналам. В двумерной системе катионы продвигаются в плоскости, т.е. по параллельным каналам, соединенными поперечными узкими каналами. Трехмерная система представляет собой разветвленную сеть каналов, в которой все каналы связаны между собой, что позволяет проникнуть в любую позицию в кристалле при небольшом размере катиона. Так, анальцит имеет одномерную, стильбит, клиноптилолит и морденит - двумерную, шабазит – трехмерную систему каналов.

Пористая структура природных цеолитизированных пород образована микро-, мезо- и макропорами. Согласно классификации пор по размерам, официально принятой Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC), диаметр микропор имеет размер менее 2 нм, мезопор $2 \div 50$ нм, макропор > 50 нм (Грег и др., 1984). Поры с радиусом менее 1,5 нм считают супермикропорами (Природные, 1985). Синтезированные в последние годы мезопористые цеолиты имеют поры с размерами 1,2-1,5 нм (Нанотехнология, 2002). Микропоры составляют первичную пористость цеолита, обусловленную его кристаллическим строением. Цеолитсодержащая порода представляет парагенезис цеолита и примесных минералов, поэтому она характеризуется также вторичной пористостью. Под вторичной пористостью подразумевают пространство, состоящее из системы мезо- и макропор между частицами цеолита и вмещающей породой. Макропоры в цеолитизированных туфах не обладают специфическим свойством селективной адсорбции, а являются транспортными.

Молекулы воды в цеолитах заполняют пустоты, каналы, способствуют более полному компенсации зарядов каркаса и играют важную стабилизирующую роль в процессах кристаллообразования. Вода в цеолитах обладает свойствами вязкой жидкости. Исследованиями методами протонного магнитного резонанса (ПМР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) установлена молекулярная природа воды в цеолитах (Белицкий, 1970; Природные, 1985). Помимо структурной цеолиты классифицируются по типам и свойствам содержащихся в них молекул воды. Выделено 3 типа цеолитной воды: жестко связанной с каркасом неподвижной воды, которая является необходимым компонентом структуры цеолита, изотропно и анизотропно подвижной воды, удерживаемой внутри каналов и полостей абсорбционными силами (Белицкий и др., 1968; Фрей, 1985; Природные, 1985). Подвижность и локализация молекул воды зависит от пористой структуры цеолита. Так, в цеолитах группы натролита молекулы воды жестко закреплены водородными связями в узких каналах, расположены изолированно друг от друга в центре искаженных тетраэдров или треугольников, состоящих из двух атомов кислорода каркаса и двух или одного катиона. В цеолитах с анизотропно подвижной водой молекулы воды расположены группами. При этом молекулы воды осуществляют не только анизотропные вращательные и колебательные движения, но и поступательные путем диффузии вдоль каналов и обмена местами. В цеоли-

тах типа фожазита с крупными полостями молекулы воды расположены группами и совершают поступательные и вращательные движения, характерные для жидкости (Габуда и др., 1967). В монокатионных формах клиноптилолита и гейландита имеет место упорядоченное расположение молекул воды по структурным позициям (Габуда и др., 1996).

В качестве активных центров могут выступать не только обменные катионы, но и дефекты структуры, гидроксильные группы, трехкоординированный алюминий в структуре цеолита (Брек, 1976). Поверхность цеолита содержит некоторое количество поверхностных гидроксильных групп, а также структурные гидроксильные группы, т.н. брэнстедовские центры, проявляющие протонодонорные свойства. Структурные гидроксильные группы появляются в результате поляризации молекул воды сильно поляризующими поливалентными катионами в фазе цеолита, в результате чего молекулы воды разделяются на гидроксил, связанный с катионом и протон, примыкающий к кислороду каркаса. Под акцепторными, т.е. центрами с дефицитом электронов, подразумевают многозарядные катионы, льюисовские кислотные центры, представляющие собой координационно-ненасыщенный трехкоординированный атом алюминия (Якобс, 1983; Фрей, 1985).

Относительное содержание Si/Al в значительной мере определяет ионообменные свойства, термическую и химическую устойчивость. По величине этого отношения цеолиты условно разделяют на высококремнеземные ($Si/Al > 3$): морденит, клиноптилолит, феррьерит, гейландит; промежуточные ($Si/Al = 2 \div 3$), такие, как филлипсит, оффретит, фожазит, шабазит и высокоалюминиевые ($Si/Al < 2$), к которым относятся томсонит, натролит, сколецит, мезолит, гоннардит. По величине входных окон $d > 0,5$ нм цеолиты подразделяются на широкопористые – фожазит, оффретит; среднепористые ($d 0,43 - 0,35$ нм) – шабазит, эрионит, морденит, клиноптилолит; узкопористые ($d 0,26$ нм). По величине свободного объема цеолиты подразделяются на рыхлые ($> 40\%$) – полингит, фожазит, шабазит, гмелинит; средние ($40-30\%$) – гейландит, клиноптилолит, эрионит, ломонтит; плотные ($< 30\%$) – анальцит, натролит (Челищев, 1987).

Наиболее интенсивное использование природных цеолитов – морденита и клиноптилолита организовано в Японии (Брек, 1976). В Итагайе находятся залежи природного клиноптилолита и завод химической компании “Zieglite” по их переработке. Использование в Японии природных цеолитов весьма разнообразно: в процессах получения бумаги, разделения воздуха, выделения радиоактивных отходов, в качестве адсорбентов токсичных газов, осушителей, дезодорантов на птице - и животноводческих фермах, носителей токсичных материалов, почвенных кондиционеров, добавки в почву вместе с удобрениями.

Одним из первых масштабных и прибыльных нанотехнологий было использование цеолитов в катализе нефтепродуктов (Райнер и др., 2004). В химической и нефтехимической промышленности доля цеолитных катализаторов и адсорбентов составляет более 50% от их общего, главным образом, импортного производства. Модифицированные наноразмерными частицами редкоземельных элементов цеолиты используются в качестве катализаторов с высокой эксплуатационной характеристикой (Exhaust, 2004; Supported, 2004), высокоэффективного адсорбента для удаления аммонийного азота (Zhe et al, 2004). В последние годы нанопористые цеолиты применяются в нанотехнологии для разделения наночастиц (Elisseev et al, 2004), инкапсулирования молекул; получения упорядоченных структур наночастиц; наноматериалов типа пористой керамической трубки на основе природного цеолита (Zhang et al, 2003).

Адсорбционные, ионообменные и каталитические свойства цеолитов обусловили чрезвычайно широкий спектр их применения (Munson et al, 1974; Natural, 1978; Применение, 1988; Беренштейн, 1988; Рустамов и др., 1993; Смола и др., 1994; Гульков, 1998; Природные, 1999; Использование, 2001; Паничев и др., 2001; 2003; Шадрин и др., 2006; Свиридов, 2000; Залилов, 2009). Поэтому в данную монографию включен лишь перечень работ, посвященных изучению природных цеолитов Забайкалья. Так, исследовано их применение в растениеводстве (Абашеева и др., 1999; 2001; 2002; 2003; 2005; Золотарева и др., 1999; Убугунов и др., 2001), животноводстве (Струганов, 1988; 1991; Минина и др., 1990; 1997; Дырдуева и др., 1999; Урбышев и др., 1999; Александрова, 2005; Базарова и др., 2005; Бильдуева и др., 1999; 2001; Шивыртуйские, 2005; Лумбунов и др., 2003; 2006; Гарнуев и др., 2003; Шамбаева и др., 2006; Доржиев, 2003; Использование, 2003), медицине (Убашеев, 1998; Кожевникова и др., 2001; Максарова и др., 1998; Польшцева, 2004; Кушеев и др., 1994; 1995; 2002; Гера-

сев, 2005; Шевырев и др., 1992), охране окружающей среды (Абыкова и др. 1986; Чимитова и др., 1990; Хатькова и др., 1997; Гордиенко и др., 1994, а; Зонхоева и др., 1996; 1999; Дашибалова, 2000; Шурубикова, 2004).

В пищевой и медицинской практике, очистке питьевой воды применяют сорбенты, у которых отсутствуют канцерогенная, мутагенная активность воздействия на организм человека. Цеолиты проявляют биологическую активность при их использовании в качестве добавок к удобрениям или кормам, оказывая влияние на увеличение продукции растениеводства и животноводства и повышение их качества. Природа биологической активности кроется в ионообменной способности цеолитов и морфологических особенностях измельченных пород (Челищев и др., 1987). Ионообменный характер биологической активности проявляется в регуляции кислотности почв или желудочного сока, детоксикации почв или живых организмов, коррекции макро- и микроэлементного состава данных контактирующих сред. С морфологией некоторых цеолитов, в особенности, измельченного эрионита, связывают высокую канцерогенную активность, вызывающую злокачественные опухоли. Цитотоксичностью и фиброгенной активностью, вызывающей развитие пневмокониоза, обладают цеолитовые породы Чугуевского и Лютогского месторождений. Мутагенная активность присуща цеолитовым породам Хонгуруу, Шивыртуйского и Чугуевского месторождений (Пылев, 1999). Цеолитовым туфам Пегасского месторождения присуща несколько повышенная естественная радиоактивность 18 – 55 мкР/ч на фоне вмещающих пород 8 -12 мкР/ч (Сычев, 1985).

Наиболее безопасными для применения в этих областях признаны клиноптилолитсодержащие туфы Холинского месторождения, что подтверждено Комиссией по канцерогенным факторам при Министерстве здравоохранения РФ. Это позволило создать на их основе, после предварительного обогащения и стандартизации, целую серию пищевых биологически активных добавок типа Литовит (Благитко и др., 1998; Пылев и др., 1999; Новоселов, 2001). Природные цеолиты введены в качестве жизненно необходимого средства для человека в санитарные правила и нормативы (СанПиН 2.3.2.1078-01, Москва, Минздрав России, 2002.).

Глава 2

МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ СНГ

В республиках СНГ выделены цеолитоносные районы: Закарпатский (Сокирницкое месторождение клиноптилолита, Водицкое, Липчинское месторождения клиноптилолита с морденитом), Закавказский (единственное Ахалцихское месторождение филлипсита, Тедзамское, Дзегви, Айдагское, Ноемберянское месторождения), Бадхызский (Туркмения, Бадхызское месторождение клиноптилолита), Панфиловский (Койбынское месторождение клиноптилолита) и Призайсанский (Казахстан, Тайжузгенское, Чанканайское месторождения клиноптилолита).

Основная часть (72 %) суммарных запасов и прогнозных ресурсов природных цеолитов РФ, оцененных в 22 млрд т., сосредоточена в Забайкалье. В РФ выявлено 120 месторождений и проявлений цеолитов, из них в государственном балансе учтено 14 месторождений с балансовыми запасами 661,9 млн т. (Обзор рынка, 2010). Выделены следующие цеолитоносные районы (Буров, 1989): Кузбасский-Пегасское месторождение клиноптилолита; Кемпендяйский – Хонгуруу месторождение гейландит-клиноптилолита; Крымский-Карадагское месторождение морденита; Северо-Минусинский - Сырское, Пашенское, Сахаптинское месторождения клиноптилолита-гейландита; Тунгусский - Кординское, Чамбинское месторождения шабазита, Притрактовое месторождения монтмориллонит-клиноптилолита; Приморский - Чугуевское, Середочное, Радденское месторождения морденит-гейландит-клиноптилолита; Охотско-Чукотский - Бачкинское, Хетинское месторождения клиноптилолита; Сахалинский - Лютогское, Чеховское месторождения клиноптилолита; Курильский - месторождение морденита Горячий Пляж; Камчатский – Ягоднинское месторождение клиноптилолита с морденитом; Забайкальский - Шивыртуйское, Холинское, Бадинское месторождения клиноптилолита с морденитом.

В Монголо-Охотской цеолитоносной провинции учтены и поставлены на государственный баланс Куликовское и Вангинское месторождения с суммарными запасами морденит – клиноптило - гейландитового сырья около 100 млн. т. (Государственный, 2002). Найдены проявления цеолитов: Резниковское, Самсоновское, Пасечное, Иркунское, Боновое, Далдыканское, Верхнеиркунское (Роголина, 2006).

Распространение цеолитовой минерализации на юге Сибирской платформы исследовано Ключанским Н. Г. с сотр. (Изучение, 1979; Опытнo-методические, 1981; Перспективы, 1987). В Иркутском цеолитоносном районе найдены Кудинское, Ушаковское, Мало-Еланское Бадарминское проявления гейландита с монтмориллонитом. В Монголо-Охотском обнаружено Малое Хингановское проявление клиноптилолита. Соросское, Улахан-Уоттааское, Чучубинское проявления найдены в Кемпендяйском районе. Ыгыаттинское, Онкучаское, Виллойчанское, Нижнетюкянское обнаружены в Ыгыаттинском. Новгородское выявлено в Приморском, Гейзерное, Паужетское - в Камчатском районах. Мухор-Талинское месторождение морденита с клиноптилолитом, Талан-Гозагорское месторождение шабазита обнаружены в Забайкальском цеолитоносном районе.

Существуют классификации цеолитов по различным признакам: генетическим, технологическим, минералогическим (Коссовская, 1975). Единой общепринятой генетической классификации пока не существует ввиду сложности проблемы. Первая генетическая классификация разработана А.С. Михайловым (Михайлов и др., 1980), согласно которой все месторождения природных цеолитов подразделяются на классы: кор выветривания, диагенетические, катагенетические, метаморфические, гидротермальные, позднемагматические и цеолиты взрывных метеоритных кратеров. Достаточно полной представляется классификация, приведенная в (Челищев и др., 1987), включающая в себя следующие генетические типы цеолитов: 1. позднемагматический; 2. послемагматический (в интрузивных породах, рудных месторождениях); 3. метаморфический (контактово-метаморфический, регионально-метаморфический); 4. вулканогенно-гидротермальный (миндалекаменный, гидротермально-метасоматический); 5. вулканогенно-осадочный (гидротермально-диагенетический, позднедиагенетический, раннедиагенетический); 6. осадочный (катагенетический, диагенетический, океанический); 7. гипергенный (бокситов, кор выветривания, почвенный); 7. послеимпактитовый. В общем случае механизм их формирования представляет реакцию поровых вод с вулканическим стеклом, слабо раскристаллизованным глинистым осадком, плагиоклазами или кремнеземом (Еремин, 2007). Химический состав цеолитовых пород зависит от генетических и геохимических особенностей формирования месторождения и часто характеризуется изменчивостью даже в пределах одного пласта. На образование того или иного вида цеолитов влияют состав исходных пород, физико-химические условия циркуляции гидротерм, в зависимости от которых наиболее четко цеолиты разделяются на две группы: замещения и выполнения (Природные, 1985). Первоначально возникшие цеолиты с изменением условий могут переходить в другие более устойчивые формы.

Наиболее значимые промышленные месторождения образуют цеолиты, отнесенные к вулканогенно-осадочным, в меньшей степени вулканогенно-гидротермальным и осадочным типам.

Представителем вулканогенно-осадочного типа гидротермально-диагенетического подтипа является Шивыртуйское месторождение (Забайкалье) клиноптилолита совместно с монтмориллонитом (Павленко, 1995, а). К позднедиагенетическому подтипу отнесены такие крупные месторождения как Сокирницкое, Ай-Дагское, Дзегви, Хонгуруу, Пегасское, Лютогское, содержащие клиноптилолит, гейландит, морденит, анальцим, филлипсит с примесями монтмориллонита. Вулканогенный гидротермально - метасоматический тип определен для пород Чугуевского, Холинского, Бадинского месторождений, содержащих клиноптилолит, гейландит, морденит с примесями монтмориллонита. Вулканогенный миндалекаменный тип породы, состоящий из шабазита, анальцима, стильбита, гейландита, мезолита, натролита, томсонита, сколецита, морденита с примесями монтмориллонита слагают Талан-Гозагорское, Маргинтуйское проявления, Середочное месторождение. К осадочному типу отнесены Власовское, Хотынецкое проявления клиноптилолита, Татарско - Шатрашанское месторождение цеолитсодержащих мергельно-кремнистых пород.

По минеральному типу большинство месторождений представлено клиноптилолитом, морденит - и смешанных морденит - клиноптилолитовых месторождений больше, чем шабазитовых, филлипситовых и ломонитовых.

Содержание цеолитов в породах весьма неравномерное, зависящее от условий генезиса. Так, богатыми считаются руды, содержащие 70 – 100 % цеолитов, содержание в средних рудах находится в пределах 40 - 70 %, в бедных – 15 - 40 %. Породы, содержащие свыше 50 % цеолита, называют цеолититами по аналогии с опалитами, карбонатитами и др. Богатые руды составляют всего 11 % от общих суммарных запасов и прогнозных ресурсов, средние - 82 %, бедные – 6 % (Бузов и др., 1989). Химический состав клиноптилолитовых пород различных месторождений приведен в работе (Бутенко и др., 1989).

В центральных и юго-западных районах европейской части РФ (Брянская, Орловская, Курская, Ульяновская области, Мордовия, Татарстан) выявлены многочисленные проявления цеолитсодержащих пород в мергелях и трепелах, в которых содержание цеолита составляет от 20 - 25 % до 30 - 35 % (Сибгатуллин и др., 1992). Так, в Восточно - Европейской цеолитоносной провинции найдено крупное Татарско-Шатрашанское месторождение (Татарстан) цеолитсодержащих мергельно - кремнистых пород, открытое в конце восьмидесятых годов. Запасы цеолитсодержащего сырья данного месторождения подсчитаны и поставлены на Государственный баланс в Российской Федерации в 1995 году. Закономерности цеолитовой минерализации в осадочных мезозойских и кайнозойских отложениях Русской платформы изложены в (Дистанов и др., 2009).

Условия залегания рудных тел большинства месторождений позволяет вести добычу преимущественно открытым способом (Михайлов и др., 1999). Добыча цеолитовых пород производится на карьерах месторождений Тедзами, Дзегви (“Грузцеолит”, Грузия), Сокирница (ГП “Сокирницкий цеолитовый завод”, Закарпатье), Холинское (ООО “Холинские цеолиты”, г. Чита; ОАО “Забайкальский ГОК”, п. Первомайский Читинской обл., ныне Забайкальского края), Пегасское (ПО “Кемеровоуголь”, Кемеровская область), Хонгуруу (“Сунтарцеолит”, Якутия).

2.1. Месторождения природных цеолитов Забайкалья

Широкая распространенность месторождений и проявлений цеолитов на территории Забайкалья и сопредельных районах Монголии (Боярская и др., 1988; Зайцев и др., 1986; Нагибина и др., 1988) послужила основанием для выделения крупнейшей цеолитоносной провинции юрско-раннемелового возраста. В работе (Комплексное, 1992) приведена генетическая типизация основных месторождений и проявлений Забайкалья с прогнозной картой цеолитоносности Западного Забайкалья. Установлено, что размещение цеолитовой минерализации трех генетических типов носит поясовый характер (Гордиенко и др., 1989; Семушин и др., 1989, а; Жамойцина и др., 1992). Так, месторождения и проявления миндалекаменного генезиса располагаются в западном блоке, гидротермально-метасоматического типа – в северо-восточном, а на юге и юго-востоке провинции – вулканогенно-лимнического происхождения. Цеолиты миндалекаменного типа располагаются в базальтоидах Маргинтуйского и Тугнуйского вулканических полей (Цеолитоносность, 1989), Талан-Гозагорском проявлении шабазита. Цеолитами гидротермально-метасоматического типа образованы Холинское, Могзонское, Бадинское месторождения и Мухор-Талинское проявление. Вулканогенно-лимнический или гидротермально-диагенетический подтип вулканогенно-осадочного типа характерен для цеолитов Шивиртуйского месторождения и ряда месторождений Южной и Восточной Монголии (Ургун, Цагаанцав, Тушлег, Гурван - Дзагал, Хангал - Цаб) (Петрова и др., 1987; Семушин и др., 1989).

Наиболее крупные цеолитовые месторождения Западного Забайкалья сосредоточены в пределах Маргинтуйского (Субуктуйского) и Малохамардабанского базальтовых полей, Хуртейской, Тугнуйской, Мухор-Талинской и Хилокской вулканических впадин. Типичным представителем цеолитоносных площадей, на которых сформировались месторождения так называемого лавогенного типа, является Маргинтуйское базальтовое поле. Цеолитоносность данного поля изучена наиболее полно и всесторонне (Абыкова и др., 1986; Гордиенко и др., 1986, 1990, а, 1995).

2.1.1. Цеолиты Маргинтуйского вулканического поля

Маргинтуйское вулканическое поле занимает площадь более 1000 км², располагаясь на территориях Кяхтинского, Джидинского, Селенгинского, Бичурского районов Республики Бурятия. Подробно изучено гео-

логическое строение участков Усть-Джидинский, Маргинтуйский, Армай, Байцы (Жамойцина, 1997; Цеолитонность, 1986; 1989). Характерной особенностью Маргинтуйского вулканического поля является отсутствие четкого структурного контроля в размещении цеолитовых базальтов, интенсивная цеолитизация слагающих его пород, разнообразие цеолитовых минералов и относительно высокое их содержание (10-45%) в породах. В пределах Маргинтуйского поля выделено около 20 проявлений цеолитов. В центральной части вулканического поля обнаружены наиболее мощные цеолитизированные базальтовые накопления (проявления Калиновое, Субуктуйское, Армайское, Наринское, Маргинтуйское), на периферических участках с меньшей мощностью базальтов найдены проявления цеолитов Усть-Джидинское, Подутесное, Байцевское. В Маргинтуйском участке найдены богатые проявления минерализации Душэ, Дуланское, Ренганга, выделены два шабазитовых проявления промышленной значимости Ара - Хундуй и Дулан – Хара (Геологическое, 1992; Комплексное, 1993). В пределах вулканического поля отмечены также проявления Убур - Дзокойское, Перевальное, Береговое, Верхне-Маргинтуйское, Улянгир, Бурхан, Чулотское, Ундурское, Калиновое. Сделан вывод об относительно простом геологическом строении изученных участков цеолитовой минерализации и определен миндалекаменный тип минерализации. Установлено, что в большинстве проявлений цеолитовая минерализация сосредоточена преимущественно в верхних частях лавовых потоков.

Цеолитовая минерализация широко развита почти во всех пористых миндалекаменных базальтах и базальтоидах поля (Жамойцина, 1997; Гордиенко и др., 1986, 1990, а, 1995). В цеолитизированных базальтах цеолиты слагают преимущественно миндалины, друзы, жеды, образуют прожилково-вкрапленную и трещинно-жилвную минерализацию. Мощности цеолитоносных залежей варьируют от 0,5 до 3-5 м. Содержание цеолитов колеблется в пределах 10-60 %. Из цеолитовых минералов наиболее распространены анальцим, стильбит, натролит, шабазит, гейландит, мезолит, ограниченное распространение имеют гейландит, томсонит.

Анальцим получил наибольшее распространение на территории Маргинтуйского вулканического поля. Он представлен хорошо образованными триоктаэдрическими кристаллами, образующими в миндалинах друзы, корки, зернистые агрегаты. Шабазит образует хорошо ограненные ромбоэдрические кристаллы, близкие к псевдокубической. Кристаллизуется в миндалинах в виде мономинеральных образований или образует зерна, корки, мелкие друзы, зернистые агрегаты в ассоциации с другими минералами – мезолитом, натролитом, стильбитом. Отличается повышенным содержанием Sr (0,8 - 2,67 мас. %), иногда К до 2 %, легких лантаноидов (9,7 – 10,6 г/т). Пластинчатые или таблитчатые кристаллы стильбита в ассоциации с гейландитом и шабазитом, иногда с минералами группы натролита, выполняет миндалины, реже прожилки. Гейландит реже присутствует в виде мономинеральных параллельно-пластинчатых кристаллов в миндалинах, обычно тесно ассоциирует со стильбитом, шабазитом. Мономинеральный натролит встречается в виде отдельных короткостолбчатых или игольчатых агрегатов, мезолит образует тонкие радиально-лучистые агрегаты в корочках, выстилающих стенки пустот и миндалин. Однако наиболее часто минералы группы натролита (натролит, мезолит, сколецит, томсонит) образуют между собой сростки в виде тонких волокон в радиально - лучистых агрегатах. В целом, цеолитсодержащие парагенезисы представлены, как правило, двух - и трехминеральными ассоциациями при доминирующей роли одного из них.

2.1.2. Мухор-Талинское месторождение

Мухор - Талинское перлитово - цеолитовое месторождение расположено в 80 км восточнее от г. Улан - Удэ. Продолжительное время месторождение было известно и эксплуатировалось с 1969 года в качестве перлитового (Ковальский и др., 1969). В ходе специализированных поисковых работ, проведенных в течение 1985-88 гг., были определены масштабы распространения цеолитизированных пород и их качество (Наседкин и др. 1980; Коробов и др., 1987; Савельева и др., 1988; Семушин и др., 1989; Жамойцина, 1989; Приходько, 2004). В результате оно было признано крупным комплексным перлитово-цеолитовым месторождением, единственным морденитовым в Центрально-Азиатской цеолитоносной провинции. Месторождение расположено на трех куполах – Мухор-Булык, Мухор-Тала, Барун-Аршан, входящих в единую Мухор-Талинскую вулканическую постройку. Наиболее богатое оруденение расположено в юго-западной части площади (Мухор - Булык), благо-

приятным для освоения является т.н. участок Южный (Приходько, 2004). Установлено (Коробов, 1987, а), что на юге месторождения преобладают цеолиты, содержащие почти в равных количествах гейландит-клиноптилолит с морденитом. На северо-восточной границе купола Мухор-Булык наряду с морденитом присутствуют калиевый полевой шпат и кристобалит. В северной части месторождения в центре самого крупного экструзива Барун-Аршан присутствует морденит с калиевым полевым шпатом. В целом, цеолитовое оруденение локализуется в верхней части вулканогенного разреза, занимает приповерхностные и поверхностные участки рельефа. Продуктивная толща занимает площадь около 8 км² с общими запасами руды примерно 170 млн. т. Содержание цеолитов в отдельных слоях витрокластических туфов достигает 60-65%, в среднем равно 40% (Приходько, 2004). Морденит присутствует в цеолититах в двух различных формах (Гордиенко и др., 1990), образуя радиально-лучистые агрегаты или сростки с адуляром, кристобалитом и таблитчатые, пластинчатые выделения в ассоциации с адуляром. Особенностью химического состава цеолитов данного месторождения является редко встречающееся преобладание содержания калия (Гордиенко и др., 1995, а).

Проведенными медицинским научным центром профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий (г. Екатеринбург) работами по оценке биолого-гигиенических свойств цеолитизированных туфов Мухор-Талы установлен малотоксичный IV класс опасности, мало выраженная мутагенная и канцерогенная активность (Приходько, 2004). Показателем, подлежащим регламентированию, явилась фиброгенная активность пылевой фракции пород Мухор-Талинского месторождения. Исследования на белых мышах и крысах, проведенные в 1998-2000 годах Институтом экспериментальной ветеринарии Сибири и Дальнего Востока СО РАСХН также подтвердили отсутствие гипотоксического действия морденитовых пород Мухор-Талинского месторождения (Струганов, 2005).

2.1.3. Гавриловское месторождение

Гавриловское проявление цеолитов находится в Еравнинском районе Республики Бурятия (Зонхоева и др., 1996). Входит в состав крупнейшей Монголо-Забайкальской цеолитоносной провинции юрско-раннемелового возраста (Гордиенко и др. 1989). Оно приурочено к Еравнинской рифтогенной впадине, сложенной вулканогенно-осадочными отложениями удинской свиты среднеюрского возраста. По составу близки цеолитсодержащим туфам удинской свиты других месторождений Забайкалья. Среднее содержание клиноптилолита составляет 61 – 63 %. В ассоциации с ним отмечаются монтмориллонит, ортоклаз, кварц, гидрослюда.

2.1.4. Холинское месторождение

Поисково-оценочные работы на цеолитовое сырье в регионе с предварительным подсчетом запасов были проведены Мохейской разведочной партией в 1983-85 гг (Холинское, 1985; 1991). В пределах Восточного Забайкалья Ю.В.Павленко выделено три зоны: Витимо - Хилокская, Онон – Шилкинская и Приаргунская, на территории которых размещены четыре цеолитоносных района – Холинское, Шивыртуйское, Бадинское, Могзонское (Павленко, 1995, 2000). Кроме того, им выявлено 27 перспективных проявлений и площадей. Наибольшей цеолитоносностью отличается Приаргунская зона, на долю которой приходится 73 % всех запасов и ресурсов, наименьшей (2 %) - на Онон - Шилкинскую зону.

Витимо - Хилокская зона включает Холинское и Бадинское месторождения цеолитов, а также ряд проявлений. Так, в Могзонском рудном узле выявлены Закультинское, Верхнехилинское, Новоспасское (крупное), Зун - Нэмэтэйское, Барун - Нэмэтэйское, Могзонское, Ямнинское, Харюлгатинское (крупное), Ортинское (крупное) проявления цеолитов (Пехтерев и др., 2012, Павленко, 2000).

Холинское месторождение расположено в пределах Хилокской депрессионной зоны Западного Забайкалья в 45 км северо-западнее станции Могзон Забайкальского края, что создает условия, благоприятные для разработки и эксплуатации. Оно было открыто в 1963 г. в результате работ, проведенных Бурятским геологическим управлением по поиску перлита (Выявление, 1994; Гордиенко и др.1995). Площадь месторождения 33,8 км². Распределение цеолита в рудах выдержанное, среднее содержание цеолитов составляет примерно 60 %,

максимальное 80-90 % (Толстопятов и др., 1990). Наиболее крупные залежи с пологим залеганием цеолитизированных пород расположены в пределах Центрального и Мохейского участков, в последнем в настоящее время организован карьер по их добыче. Запасы категории В+С₁+С₂ составляют 383,6 млн.т. Суммарные ресурсы Холинского и Бадинского месторождений оцениваются в 7 млрд. т. (Павленко, 2000). Месторождение относится к гидротермально-метасоматическому подтипу вулканогенного типа (Павленко, 2000, Жамойцина и др., 1992). Подавляющая часть объема продуктивной толщи месторождения представлена клиноптилолитом, реже встречаются гейландит и морденит. В разрезе месторождения наблюдается переход между полностью цеолитизированными и монтмориллонитизированными породами через ряд минеральных ассоциаций (Жамойцина и др., 1992, Коробов и др., 1985, а). В зависимости от минерального состава выделены туфы: 1) клиноптилолитовые с содержанием минерала до 80-96%; 2) монтмориллонит-клиноптилолитовый с содержанием соответствующих минералов 60-70 % и 30-40 %; 3) селадонит- клиноптилолитовый с содержанием минералов 50-65 % и 10-30 %; 4) кристобалит – адуляр - морденитовый с содержанием морденита около 50 %.

Клиноптилолит в породах этого месторождения может находиться в трех формах: 1) в цементирующей массе, 2) в пустотах выщелачивания, порах, интерстициях, 3) в микропрожилках (Гордиенко и др.1995). В первом случае клиноптилолит образует в основной массе породы скрытокристаллические агрегаты малых размеров (1-10 мкм), состоящие, предположительно, из тонкопризматических или игольчатых кристаллов. Во втором случае выполняет стенки пустот и каверн в виде друзовидных скоплений крупными (0,01-0,03 мм), хорошо ограниченными кристаллами, в третьем случае минерал образует игольчатые агрегаты в тонких прожилках.

2.1.5. Бадинское месторождение

Бадинское месторождение является средним по масштабам месторождением, оно расположено в 7 км северо-восточнее железнодорожной станции Бада (Павленко, 2000). Цеолитовая минерализация представлена клиноптилолитом и морденитом; в качестве примесей присутствуют монтмориллонит, кварц. Среднее содержание цеолитов соответственно 76 и 70% , глины достигает до 62%, кварца находится в интервале 3-31%. На участке периодически ведется опытно-промышленная добыча цеолитсодержащих пород.

2.1.6. Шивыртуйское месторождение

Приаргунская зона включает Шивыртуйское и Талан-Гозагорское месторождения, Данкинское, Маркошихинское, Ардинское, Южно-Ардинское, Гординское, Праводарасатуйское, Леводарасатуйское, Коруйское, Чашино-Ильдиканское, Булдуруйское, Чалбучинское проявления цеолитов (Павленко, 2000). Цеолитовая минерализация в проявлениях представлена преимущественно клиноптилолитом в ассоциации с морденитом или гейландитом с достаточно высоким содержанием монтмориллонита, достигающим 10 - 40 %.

Шивыртуйское месторождение расположено в Приаргунской зоне в 57 км от пос. Забайкальск, вблизи станции Даурия. Открытое в 1985 г. Ю.В.Павленко (Павленко, 1995, а), оно быстро стало объектом пристального внимания со стороны различных исследовательских организаций (НИИВ ВС, ЗабНИТИОМС, Российский государственный медицинский институт, НИИ канцерогенеза ОНЦ РАМН, Московский НИИ гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, Институт питания РАМН, Институт биохимии СО РАМН, ВГНКИ ветпрепаратов ГК СМ СССР по продовольствию и закупкам и др.) благодаря общим усилиям администрации края, геологов (ПГО Чита-, Соснов-, Бурятгеология, ПГХК, ЗабНИИ). Месторождение занимает площадь 57 км² , запасы основного сырья категорий В+С₁+С₂ оценены в 267,2 млрд.т. (Павленко, 2000).

Особенностью месторождения является высокое содержание в породе попутного природного сорбента - монтмориллонита. В качестве примесных минералов присутствуют кварц, кальцит, кристобалит, слюда, полевой шпат, хлорит, гипс, органическое вещество, карбонаты, сульфиды. Распределение цеолита в рудах данного месторождения весьма неравномерное. Руды различаются на существенно цеолитовые балансовые с содержанием цеолита свыше 50%, известные как “шивыртуин”, смешанные монтмориллонит-цеолитовые балансовые, в которых содержание полезного компонента в отдельности ниже 50% и существенно монтмориллонитовые, в

которых содержание глинистого минерала превышает 50% (Размахнин, 2007). Среднее содержание суммы сорбентов составляет 64%.

Глинистые минералы группы монтмориллонита повсеместно окаймляют агрегаты клиноптилолита в туфах, оба сорбента совместно заполняют трещины и пустоты в осадочных породах. В микроучастках клиноптилолит сформирован в виде щеток кристаллов и сростков, может развиваться в виде тонкочешуйчатых, пластинчатых агрегатов величиной не более 0,001 мм по вулканическому стеклу, кремнистому веществу и монтмориллониту (Павленко, 1995). Тонкозернистое взаимопроращение цеолита с монтмориллонитом, высокое содержание глинистого компонента определило мелкозернистый гранулометрический состав породы, что сказалось на снижении ее механической прочности, повышенной влажности, склонности к набуханию и склеиванию частиц.

2.1.7. Талан - Гозагорское месторождение

Талан - Гозагорское месторождение шабазита обнаружено в 1984 г. в 8-10 км от г. Краснокаменска, планомерное исследование начато в 1989 г (Кац и др., 1990). Месторождение занимает площадь 3-4 км², относится к средним по запасам, залегает практически на поверхности. Прогнозная оценка ресурсов цеолитсодержащих пород составляет 100 - 150 млн.т. Среднее содержание цеолита составляет 15-16 % (Семушин и др., 1992; Хатькова, 2004). Цеолитизация проявлена в основном в миндалекаменных базальтах, андезитобазальтах. Миндалины заполнены шабазитом, иногда морденитом, анальцимом, гейландитом. Из примесей присутствуют кварц, халцедон, кальцит, монтмориллонит, гематит, иллит (Павленко, 2000; Размахнин, 2007).

Онон - Шилкинская зона изучена мало по сравнению с двумя другими, хотя занимает внушительную площадь. Так, площадь Шара - Кундурского проявления занимает 500 км². Кроме него, найдены Букукунское, Кыринское, Бырцинское, Загдачинское, Нарасунское, Онгосонское, Цаган-Хотогорское, Урдо-Агинское, Шара-Кундурское, Хужертинское (крупное), Шэн-Кихтинское проявления цеолитов (Пехтерев и др., 2012, Павленко, 2000).

Глава 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Практическое применение неорганических сорбентов зависит от их соответствия следующим основным требованиям: высокие емкость и скорость процесса сорбции, избирательность поглощения ионов, механическая прочность, химическая и термическая устойчивость. Данная монография посвящена изучению этих свойств природных цеолитов и цеолититов Забайкалья.

3.1. Материалы и методы исследований

3.1.1. Объекты исследований

В работе использованы минералы цеолитов, пробы цеолитоносных базальтов Маргинтуйского вулканического поля без обогащения и с обогащением магнитной сепарацией, клиноптилолит-морденитсодержащего туфа Мухор-Талинского (далее для краткости называемого морденитовым туфом), клиноптилолитсодержащих туфов Холинского и Гавриловского месторождений, отобранные И.В.Гордиенко, В.Н. Семушиным и Л.Г. Жамойщиной (Цеолитоносность, 1989). Минералы цеолитов (анальцим, шабазит, натролит, мезолит, сколецит, стильбит) выделены под микроскопом Л.Г.Жамойщиной из базальтоидов Маргинтуйского вулканического поля. Для крупненных исследований использован клиноптилолитсодержащий туф Холинского месторождения,

полученный от В.Н Струганова (Бурятский филиал Республиканского технологического центра, в настоящее время МНПТЦ “Цеолиты Забайкалья”). Предприятие – изготовитель: ОАО “Забайкальский ГОК”. Цеолитовая продукция соответствовала ТУ – 2163 – 002 – 12763074 – 97 “Цеолит природный Холинского месторождения – фильтрующий и сорбирующий материал для очистки природных и сточных вод”.

3.1.2. Методы исследований

Полный химический анализ состава цеолитов, включающий определение SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , S , CO_2 , F , P_2O_5 , п.п.п. (потери при прокаливании при 900°C) проводился в лаборатории химико-спектральных методов анализа Геологического института СО РАН (ГИН СО РАН). Анализ SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 проведен фотометрическим, Ca , Mg , Mn , Fe (III) атомно-абсорбционным, Fe (II) титриметрическим методами. Определение Co , Ni , Cr , V , Cu , Zn , Pb , Cd , Be проводилось атомно-абсорбционным методом на приборах AAS-1N, Сатурн-3-П1. Для определения Cu , Zn , Pb , Cd использовался также метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ISP - AES) на приборе OPTIMA 2000 DV (аналитик Казанцева Т.И.). Содержание Se , Rb , Sr , Y , Zr , Nb , Ba , Ni , Cu , Zn , As , Pb в породе определяли на рентгеновском флуоресцентном кристалл-дифракционном спектрометре VRA - 30, Carl Zeiss и на модернизированном рентгеновском энергодисперсионном поляризационном спектрометре ЭДПС - 2 "ПОЛЯРОН" в лаборатории физических методов анализа ГИН СО РАН (аналитик Жалсараев Б.Ж.). Анализ редкоземельных элементов (РЗЭ) в растворе проводился по (Джеффри, 1973) фотометрическим методом с арсеназо III на фотоэлектрическом концентрационном колориметре КФК-3 (Дампилова Б.В.), прямым атомно-эмиссионным спектральным методом с использованием дифракционных спектрографов ДФС-13 с решеткой 1200 шт./мм и методом ISP-AES (аналитик Казанцева Т.И.). Низкие содержания определялись высокочувствительным методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Element XR, ThermoScientific (аналитик Хубанов В.Б.). Концентрация селена в растворе определялась Санжановой С.С. иодометрическим методом по (Назаренко и др., 1971). Содержание селена в пшенице определено флуоресцентным методом с реактивом 2,3 - диаминонафталином на приборе “Флюорат-02-2М” по ГОСТ 19413 – 89 (Минина Л.А., НИИ медицинской экологии Читинской медицинской академии), а также методом рентгенофлуоресцентного анализа с применением синхротронного излучения (РФА СИ) в Институте ядерной физики (г. Новосибирск), в яйцах - флуориметрическим методом в ВСГТУ. Содержание молибдена в сорбентах определено прямым рентгенофлуоресцентным методом на приборе ЭДПС-1 (аналитик Жалсараев Б.Ж.), в водных растворах – атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой на Optima-2000 DV (аналитик Казанцева Т.И.). Анализ урана проводился на лазерно-флуоресцентном анализаторе АУФ-101(аналитик Астахов Н.Е.). Ошибка измерений в исследуемом диапазоне концентраций не превышала 10 %. Для коррекции растворов до нужного значения использовались концентрированные HCl и NaOH . Определение концентрации нефтепродуктов проводили Э.Л. Зонхоева, Л.А Онходоева спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-46 после экстракции гексаном или четыреххлористым углеродом.

Диагностика цеолитов проводилась методом порошковой дифрактометрии. Рентгеноструктурный анализ образцов проводился на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 на медном излучении в диапазоне углов от 5 до $60^\circ \theta$ при скорости $1^\circ/\text{мин}$ (аналитик Огурцов А.С., ГИН СО РАН) и ДРОН-7 (аналитик Алсагаров В.И., Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления), оснащенный базой данных рентгенографических стандартов Powder Diffraction File (PDF2) на $\text{Cu}\alpha$ -излучении с никелевым фильтром. Определяемый минимум 5 - 15 %. Для количественного определения содержания цеолитов в породе использованы методы экспрессного калориметрического анализа (Опыт, 1979; Белицкий, 1985) и рентгенофазового анализа (Власов и др., 1980). Значения межплоскостных расстояний (d) дифрактограмм, полученных на ДРОН-3, рассчитывали по таблицам Гиллера (Гиллер, 1966), Михеева (Михеев, 1957), Недомы (Недома, 1975), рентгенометрической картотеке ASTM (ASTM). Идентификацию цеолитов проводили путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов с эталонными данными, приведенными в монографиях Д. Брека (Брек, 1976) и В. Н.Семушина (Семушин и др, 1986; 1989).

Спектральный анализ химического состава цеолитов и их водной вытяжки, радиационно-гигиеническая оценка цеолитовых туфов (Временные, 1987) проведены в Центральной лаборатории ПГО “Бурятгеология”.

Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) и ядерного гамма-резонанса (ЯГР) получены в Институте геохимии и физики минералов АН Украины. Спектры ПМР сняты на радиоспектрометре широких линий РЯ – 2301 ($\nu_0 = 16.0$ МГц). Спектры ЯГР сняты на спектрометре, работающем в режиме постоянных ускорений с источником γ -квантов ^{57}Co активностью ~ 10 мк. Калибровка шкалы скоростей осуществлена по спектру α -Fe. Изомерные сдвиги приведены относительно нитропруссиды натрия $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{NO})^+(\text{CN})_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Дериватограммы образцов сняты на венгерском дериватографе MOM-1500 системы Паулик, Паулик, Эрдеи при скорости нагревания $10^\circ/\text{мин}$, чувствительности ТГ 100 мг, ДТГ 1/10, ДТА 1/3, навеске 0,1 г, температуре съемок до 1000°C .

ИК - спектры селен – или лантансодержащих цеолитов регистрировали на приборе SPECORDUVVIS (Аналитический центр ИрИХ, г. Иркутск) в диапазоне частот 400 – 4000 cm^{-1} (аналитик Таряшинова Т.Д.). ИК-Фурье спектры молибденсодержащих цеолитов снимали на ИК-фурье-спектрометре NICOLET-380 с программной обработкой результатов OMNIC (ВСГУТУ, Центр коллективного пользования “Прогресс”, аналитик Бубеев И.Т.) в диапазоне частот от 400 до 4000 cm^{-1} .

Электронно-микроскопические изображения получены на растровом (сканирующем) электронном микроскопе LEO 1430VP, Carl Zeiss, с энергодисперсионным анализатором INCA Energy 350 (Oxford Instruments) (аналитики Карманов Н.С., Хромова Е.А., ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ).

3.1.3. Методики исследований

Образцы пород истирали, отбирали необходимую фракцию зерен, отмучивали от пыли и высушивали при комнатной температуре. Для получения изотерм сорбции ионов металлов в статических условиях использовали метод постоянных масс или постоянных объемов. В первом случае разные навески сорбентов заливали одинаковым объемом раствора одной и той же концентрации, во втором случае одинаковые навески сорбентов заливали одинаковым объемом раствора различной концентрации, выдерживали при перемешивании в течение некоторого времени, после чего отделяли жидкую фазу путем сливания раствора, с помощью водоструйного насоса или центрифугированием. Значения рН растворов измеряли на иономере И-135. Значение емкости сорбента рассчитывали по разности концентрации иона в растворе до и после сорбции или прямым измерением в фазе сорбента. Расчеты ионных равновесий проводили по (Марьянов, 2006).

Исследование кинетики сорбции ионов металлов проводилось по методу ограниченного обмена при перемешивании раствора на шоттель-машине в течение различного времени до установления равновесия при комнатной температуре или выдерживания в термостате 1ТЖ- 03. Расчет экспериментальных кинетических параметров проводили согласно (Челищев и др., 1988; Махмудов и др., 1982). Константа скорости внешнедиффузионного процесса (R) найдена из уравнения: $R = dQ/dt / CK_{распр}$, где Q – концентрация сорбированного иона в твердой фазе, t – время, dQ/dt – скорость поглощения иона при внешнедиффузионном механизме, определяемая за время $t \leq 1$ мин, из графика в координатах $Q - t$ как тангенс угла наклона касательной, выходящей из начала координат; C – концентрация сорбируемого иона в растворе; $K_{распр} = Q_{равн} / C_{равн}$, где $K_{распр}$ – равновесный коэффициент распределения. Для расчета эффективного коэффициента диффузии D и константы скорости внутридиффузионного процесса B использовали формулу: $F = Q_t / Q_\infty = 6/r \sqrt{Dt/\pi}$; и $B = \pi^2 D / r^2$, где F - степень поглощения входящего иона. $D = \pi r^2 tg^2\alpha / 36$, где значение $tg^2\alpha$ определено из графика, построенного в координатах ($F - \sqrt{t}$). Значение эффективного коэффициента диффузии за время полуобмена $D_{0.5} = Btr^2 / \pi^2$. Энергия активации определялась двумя способами: графическим в координатах $\lg B - 1/T$, откуда $E = 4,575 tg$? и аналитическим по модифицированному уравнению Аррениуса: $\lg B_2 / B_1 = E(T_2 - T_1) / RT_2T_1$, где B_2 и B_1 – константы скорости сорбции при температуре T_2 и T_1 соответственно; R – универсальная газовая постоянная.

Сорбция ионов металлов в динамических условиях исследовалась путем пропускания испытуемых растворов с известной концентрацией с постоянной скоростью через колонку, заполненную сорбентом. Содержание иона в вытекающем растворе контролировалось путем отбора проб с последующим выполнением химиче-

ского анализа. Для получения выходных кривых исходный раствор пропускался через колонку до полного насыщения сорбента. Значения динамической сорбционной емкости (ДСЕ), динамической обменной емкости (ДОЕ), полной динамической сорбционной емкости (ПДСЕ), полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) определяли из графиков зависимости $C_p - V$, где C_p – концентрация (ммоль экв/мл) иона в растворе, вытекающем из колонки, V – объем вытекающего раствора, мл.

Технологическое моделирование очистки воды от взвешенных веществ проводилось на лабораторном стенде, состоявшем из фильтровальной колонки, выполненной из оргстекла, сечением 120x120 мм, высотой 1600 мм, насоса, пьезометрического щита с пьезодатчиками, системами подачи, отвода воды и пробоотборниками с шагом 0.2 м. Имитат очищаемой воды готовился из глинистой суспензии, отобранной на р.Уда. Для анализа содержания взвешенных веществ готовился калибровочный график на имитате, определение проводилось на приборе КФК - 2МП при длине волны 340 нм.

Обработку экспериментальных данных проводили согласно (Минц, 1964; Николадзе, 1987; Унифицированные, 1983). По данным послойных замеров качества фильтрата строился график выходных кривых $t=f(x)$, на котором откладывались найденные значения времени защитного действия каждого слоя загрузки. Здесь же на график наносилась горизонтальная линия с ординатой $C_{доп}$, означающей значение допустимой концентрации. По точкам пересечения этой линии с выходными кривыми определялось время защитного действия каждого слоя загрузки. Затем на графике $t_3=f(x)$, где x – толщина слоев загрузки, откладывались найденные значения времени защитного действия каждого слоя и по опытным точкам проводилась усредненная прямая до пересечения с ординатой. Отрезок x_0 , отсекаемый на оси ординат, представляет собой минимальную толщину загрузки, обеспечивающую заданный эффект осветления. Тангенс угла наклона прямой в указанных координатах характеризует скорость проникновения загрязнений в толщу фильтрующей загрузки. Эффективность процесса очистки фильтрованием определяется значениями параметров a , b , а прирост потери напора диктуется значением A . Нахождение этих параметров является целью получения данных для расчета фильтровальных сооружений. Значения параметров b и a/b определяли из зависимостей: $b=X_0/x$; $a/b=tg\alpha/K$, где X_0 , K зависят от степени осветления C/C_0 и определяются по таблице, приведенной в (Николадзе, 1987). Параметр фильтрования b характеризует интенсивность прилипания загрязнений, а отношение a/b – скорость проникновения отложений внутрь загрузки. Продолжительность защитного действия t_3 равна: $t_3=(1/K) \cdot (b/a) \cdot (x - (X_0/b))$. На основе показаний параметров строились графики типа $h=f(t)$, где h – потеря напора в загрузке за время работы фильтра. Продолжительность работы фильтра до момента достижения предельной потери напора равна:

$t_n = ((H_{np} - H_0) / \varphi H_0 F(A)) \cdot (b/a) \cdot x$, где $\varphi = (d_{экс} / d_{20})^2$; H_{np} – предельно допустимая потеря напора, м; H_0 – начальная потеря напора, м; $F(A)$ – тангенс угла наклона прямолинейного участка графика, характеризующего насыщенность порового пространства задержанными загрязнениями; φ – коэффициент неоднородности загрузки (Николадзе, 1987). Темп прироста напора h/t определялся по графику, затем определялся параметр A из: $A/(h/t) = i_0 F(A) (a/b)$, где $F(A)$ – тангенс угла наклона прямолинейного участка графика, характеризующего насыщенность порового пространства задержанными частицами взвешенных веществ. Расчетные параметры фильтрования могут быть найдены также по результатам наблюдений за потерями напора в слоях загрузки. Зная параметры b , a/b , можно найти значения этих параметров для эталонного значения скорости фильтрования 10 м/ч и крупности зерен 1 мм по уравнениям:

$$b = b^2 (V^2/N)^{0.7} \cdot (d^2/d)^{1.7}; a/b = (a/b)^2 (V/N^2)^{1.7} (d/d^2)^{0.7}.$$

Грязеемкость Gp определили по формуле (Белан, 1980): $Gp = q_0 \cdot C_0/h_0 \cdot f_0 \cdot 10^3$, кг/м³, где q_0 – количество воды, осветленной за фильтроцикл; C_0 – концентрация взвешенных веществ в подаваемой на очистку воде; h_0 – высота слоя фильтрующего материала, м; f_0 – площадь фильтра, м².

Выбор оптимальных доз коагулянта и флокулянта проводился по (Строкач и др., 1980). Вначале выбирали оптимальную дозу коагулянта, для чего готовили раствор имитата с концентрацией взвешенных веществ 100 мг/л, вводили разное количество сульфата алюминия и анализировали содержание взвешенных веществ. Для подбора оптимальной дозы флокулянта исходную воду, содержащую 200 мг/л взвешенных веществ, наливали в 10 мерных цилиндров и вводили выбранную дозу коагулянта, перемешивали и вводили

полиакриламид (ПАА) в количестве от 1 до 9 мл во все цилиндры, кроме первого. Пробы перемешивали трехкратным опрокидыванием цилиндров и оставляли в покое на 30 минут. Затем не взмучивая осадка, отбирали из верхнего слоя воды аликвоту и определяли концентрацию взвешенных веществ.

В статических условиях сорбцию нефтепродукта (турбинного масла) проводили при постоянном перемешивании на механическом встряхивателе в следующих условиях: объем раствора 100 мл, концентрация масла 100 мг/л, навеска сорбента 1 г, время контакта 1 час. Изотермы сорбции сняты при различных исходных значениях концентраций масла, кинетика обмена изучена при различном времени контакта раствора с твердой фазой. Определение сорбционной способности в динамических условиях проводили путем пропускания сверху вниз исследуемого раствора с турбинным маслом через колонку диаметром 36 - 38 мм, заполненную зернистым материалом.

Исследование сорбционной способности цеолитовых туфов в отношении к вредной и патогенной микрофлоре проводила Инешина Е.Г. (Восточно-Сибирский государственный университет технологии и управления, г. Улан-Удэ) с использованием суспензии *E.coli*, *Proteus Vulgaris*, *Pseudomonas*. Воду, содержащую суспензию микрофлоры, пропускали через фильтры с клиноптилолитовой загрузкой с различными размерами зерен: < 0.15; 0.5-1 и 1-2 мм. О результатах сорбции судили по активности микроорганизмов, которую контролировали путем посева на питательные среды (Слюсаренко, 1984).

Параметры пористой структуры цеолитов рассчитаны по методике, предложенной Ф.М. Бобонич (Бобонич, 1979; 1980). Методика основана на данных химического состава цеолита, а именно, отношения числа молекул воды m к числу кремнеалюмоокислородных тетраэдров n по формуле: $(m/(n+2))$ и соотношения объемов, занимаемых водой $V_{H_2O} = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$ и тетраэдрами ($V_t = 24 \text{ см}^3/\text{моль}$, $M_t = 60$). По данным в 1 см^3 цеолита

химического состава цеолитов рассчитывались объем пор $V_{пор} = \frac{mV_{H_2O}}{2M_{Me} + M_t(n+2)}$, доля свободного объема $V_{своб.} = \frac{mV_{H_2O}}{V_t(n+2) + mV_{H_2O}}$, плотность каркаса цеолита (без воды и катионов) $d_k = \frac{M_t(n+2)}{V_t(n+2) + mV_{H_2O}}$, плотность гидратированного $d_2 = \frac{2M_{Me} + M_t(n+2) + mV_{H_2O}}{V_t(n+2) + mV_{H_2O}}$ и дегидратированного $d_{02} = \frac{2M_{Me} + M_t(n+2)}{V_t(n+2) + mV_{H_2O}}$ цеолита, число тетраэдров в 1 см^3 цеолита $N_m = 0,0166 d_k$, концентрация обменных катионов $N_k = \frac{6,7}{m} 10^{22} \text{ Me}^+/\text{см}^3$ и ионов кислорода $N_o = \frac{6,7(n+2)}{m} 10^{22} \text{ O}^{2-}/\text{см}^3$, энергия активации самодиффузии воды $E = 14,6 \sqrt[3]{(n+2)/m^2}$.

Для снятия ИК-спектров цеолитовые туфы контактировали в течение трех суток с растворами селенита натрия различной концентрации и кислотности. Растворы селенита натрия готовили растворе-

Для снятия ИК - спектров цеолитовые туфы контактировали в течение 3 суток с растворами селенита натрия различной концентрации и кислотности. Растворы селенита натрия готовили растворением металлического селена в смеси соляной и азотной кислот. Требуемое значение рН получали прибавлением растворов NaOH и HCl. После разделения фаз образцы сушили на воздухе, растирали с КВг при соотношении 1:300 и прессовали под давлением $170 \text{ кр}/\text{см}^2$ в таблетку толщиной 2 мм.

Образцы сорбента приводили в контакт с исследуемым раствором в течение суток, затем после разделения фаз с помощью водоструйного насоса, высушивали на воздухе в течение суток. Подготовку проб (Лапутина, 1991) проводили двумя способами: 1) для визуализации поверхностной морфологии зерно сорбента фиксировали на двустороннем электропродном скотче, приклеиваемом к держателю образца в приборе; 2) для получения изображения среза готовили металлографические шлифы путем заливки в эпоксидную смолу зерен сорбента с последующей шлифовкой и механической полировкой с помощью алмазной пасты.

3.1.4. Методики и схемы проведения биологических опытов

В биологических опытах использован селен - или лантансодержащий цеолитит Холинского и Мухор-Талинского месторождений в качестве добавки к удобрениям, премиксам. В случае применения в качестве добавки к удобрениям селенсодержащего цеолитита Холинского месторождения проводились вегетационные и микрополевые опыты. Вегетационные опыты проводились в течение 6 лет по методике А.В.Соколова (Соколов, 1960) в сосудах Вагнера. Опытная почва – каштановая мучнисто-карбонатная с агрономической характеристикой: гумус 1,55-1,77 % (по Тюрину), pH_{KCl} 6,60-6,1, подвижный фосфор и обменный калий соответственно 2,0-2,3 и 7-9 мг/100 г почвы (по Мачигину), содержание селена <3 ppm. В сосуды с массой почвы 6 кг вносили фоновое удобрение с заданным количеством селенсодержащего цеолитита Холинского месторождения и высевали по 30 зерен пшеницы сорта «Бурятская-79». В фазу кушения в сосудах оставляли по 16 растений. Повторность опытов 3-х, 4-кратная. Исследовались различные схемы вегетационных опытов, в которых варьировали вид удобрения, дозу вносимой селенсодержащей цеолитовой добавки.

Вегетационные опыты с лантансодержащим цеолитовым туфом Мухор-Талинского месторождения проводили (Абашеева и др., 1999) по методу З.И. Журбицкого (Журбицкий, 1968). В качестве опытных культур использовались горох сорта «Уладовский», овес «Догой», столовая свекла «Бордо», листовой салат «Московский». Химические анализы выполнены методами, приведенными в (Агрохимические, 1975; Ягодин, 1987).

Микрополевой опыт проводился на псаммоземах (дерново-боровых почвах) и на каштановой мучнисто-карбонатной почве с низким содержанием гумуса (1,5-1,7 % по Тюрину), общего азота (0,08-0,09%) и с pH_{KCl} среды 6,0-6,1. Посев растений производили в конце мая на опытной и контрольной делянках площадью по 1 м². Для опытов использовали районированный сорт яровой мягкой пшеницы Бурятская- 79. Перед посевом в почву вносили смесь в количестве 433 г/м² минерального удобрения N_{2,9}P_{2,3}K_{2,0} и клиноптилолитового туфа Холинского месторождения, содержащего селен в количестве 3 мг/г сорбента. Повторность опытов 10 - кратная. Математическая обработка результатов исследований проводилась по (Доспехов, 1985).

В качестве диетической кормовой добавки в опытах испытан селенсодержащий цеолитит Холинского месторождения. Токсичность добавки исследована экспресс - методом с использованием тест - культуры *Tetrachimena rugiformis* (ГОСТ 13496-97). Эффективность селенсодержащих кормовых добавок оценивали в течение месяца по способности 9 – 10 месячных кур породы «Голландский леггорн» кумулировать селен в яйцах.

3.2. Диагностика цеолитов методом рентгенометрического анализа

Рентгенометрический метод, основанный на явлении дифракции рентгеновских лучей, является одним из самых совершенных прямых методов определения вещества (Миркин, 1961). Впервые метод был разработан в 1938 г. независимо друг от друга А. К. Болдыревым и В. П. Михеевым в СССР и Дж. Д. Ханавальтом, Х. В. Ринном и П. К. Фревелем в США (Кузнецова, 2005). Наиболее полными сборниками рентгенограмм являются «Рентгенометрический определитель минералов» В.И. Михеева и «Рентгенометрическая картотека», издаваемая до 1970 г. Американским обществом по испытанию материалов (ASTM). Последующие выпуски издаются Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Картотека ASTM содержит указатель Дж. Д. Ханавальта, в котором значения $d_{(hkl)}$ и относительные интенсивности трех самых интенсивных отражений приведены в трех циклических перестановках. Позднее был создан новый указатель В. Л. Финка, в котором даны межплоскостные расстояния $d_{(hkl)}$ для восьми самых интенсивных отражений рентгенограммы, расположенных в порядке уменьшения их численных значений.

Величины межплоскостных расстояний d определяются из уравнения Вульфа –Брэгга: $nl = 2d_{(hkl)} \sin \theta$, где n – порядок отражения; l – длина волны используемого характеристического излучения, θ – угол скольжения. Международным союзом кристаллографов принято условие о совпадении двух линий при различии между ни-

ми значений $d(hkl)$ не более чем на 0.03 Å. Относительная интенсивность используется в качестве второго параметра (Ковба, 1976).

Количественный фазовый анализ цеолитсодержащих пород описан в (Количественный, 1979), монографиях (Брек, 1976; Челищев и др., 1987; Семушин и др, 1986; 1989, б). В монографию последнего включены рентгеноструктурные данные цеолитов из различных источников, в т.ч. из картотек PDF, издаваемых JCPDS.

Результаты расчета рентгендифракционного спектра, для краткости именуемого дифрактограммой или рентгенограммой, анализатора представлены в табл.3.1. Значения межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ даны в Å ($1\text{Å} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-8} \text{ см}$), интенсивности линий $I_{(hkl)}$ – в отн.%. В качестве “ключа” выбран набор межплоскостных расстояний и соответствующих относительных интенсивностей линий с d : 3.42 (100), 2.91 (90), 5.55 (70), 2.68 (28), которые удовлетворительно сходятся с данными Д.Брека (Брек, 1976) и карточки № 3 в монографии В.Н.Семушина (Семушин, 1986).

Анализатор отнесен Бреком к I группе цеолитов (В.С.Е. - S4R) (Брек, 1976). Сингония кубическая. Кристаллическая структура анализатора состоит из 4- и 6-членных колец, которые, соединяясь, образуют дополнительно 12- членные и сильно искаженные 8-членные кольца. Размеры окон 0.26 нм в 6-членных кольцах. Каркас содержит 16 больших и 24 малых полости. Катионы занимают 16 из 24 мест в искаженных октаэдрах, находятся в координации с 4 атомами О и 2 молекулами воды. Одномерные каналы не пересекаются, в них содержатся молекулы воды. Свободный объем полостей $0.18 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

Таблица 3.1

Рентгеноструктурные данные анализатора

J	d	J	d	J	d	J	d
5	10.92	16	4.827	10	2.885	25	1.862
5	10.40	5	4.647	28	2.680	3	1.845
5	9.450	28	4.295	5	2.595	5	1.801
12	9.250	4	4.040	23	2.495	26	1.737
8	9.070	8	3.850	8	2.421	9	1.721
3	8.690	17	3.657	2	2.297	10	1.710
3	7.120	10	3.576	17	2.218	14	1.684
4	6.870	100	3.422	2	2.160	5	1.660
3	6.310	3	3.220	2	2.110	4	1.642
70	5.546	3	3.175	6	2.084	10	1.616
5	5.418	4	3.030	5	2.016	8	1.593
2	5.096	90	2.910	15	1.927	3	1.553

Наиболее яркие линии на дифрактограмме образца, отобранного в качестве натролита (табл.3.2), следующие: 2.20 (100), 2.86 (76), 6.59 (67), 2.88 (66). По данным (Брек, 1976; Семушин, 1986) натролит идентифицируется по наиболее интенсивному дифракционному отражению с $d_{(351)} = 2.86 \text{ Å}$. Самая яркая линия в исследуемом спектре 2.20 с относительной интенсивностью 40 присутствует в наборе межплоскостных расстояний сколецита из карточки № 77 (Семушин, 1986). Следующая по интенсивности линия 2.86 принадлежит, по данным Д. Брека, В.Н. Семушина (карточка № 72), натролиту и мезолиту, сколециту (Семушин, 1986; карточка № 80; 1989, карточка № 19), мезолиту (Семушин, 1986, карточки № 59, 60). Следующие две линии 6.59 и 2.88 принадлежат сколециту (Семушин, 1986, карточки №77, 78, 80; 1989, карточка № 19). Набор межплоскостных расстояний дифрактограммы соответствует сколециту по Бреку и Семушину (карточки №77,78,80). Таким образом, данный образец представляет собой либо смесь цеолитов с тождественной топологической основой каркаса, но различающихся симметрией и размерами элементарных ячеек – сколецита, натролита, мезолита, либо, что вероятнее всего, с учетом нижеприведенного химического состава, Са-На-сколецит (Семушин, карточка № 77).

Рентгеноструктурные данные сколецита

<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>
67	6.588	8	3.257	9	2.414	10	1.863
47	6.501	12	3.220	8	2.316	3	1.840
23	5.852	17	3.187	12	2.290	10	1.817
7	5.574	25	3.156	6	2.268	10	1.803
2	5.478	8	3.083	6	2.247	10	1.795
2	5.405	8	2.978	100	2.201	5	1.763
4	4.811	27	2.923	18	2.172	50	1.752
30	4.720	66	2.885	2	2.108	16	1.723
65	4.608	76	2.861	7	2.074	6	1.700
23	4.370	4	2.797	5	2.054	3	1.684
26	4.210	6	2.683	7	2.036	6	1.657
60	4.137	10	2.578	2	1.993	6	1.631
7	3.636	10	2.566	3	1.956	8	1.613
30	3.422	5	2.477	4	1.897	6	1.595
10	3.302	10	2.438	11	1.875	5	1.588

Сколецит, натролит и мезолит входят в 5-ю группу волокнистых цеолитов по классификации Брека (В.С.Е. - комплекс 4-1, единица $Al_2Si_3O_{10}$) (Брек, 1976). Каркасные структуры этих цеолитов образованы длинными цепями тетраэдров, каждая из которых состоит из соединенных между собой структурных единиц по 5 тетраэдров, различающихся способом соединения цепей. Они представляют собой Na- и Ca-формы одной каркасной структуры, а мезолит является промежуточной формой с отношением $Na/Ca=1$. Симметрия моноклиная. Размеры окон в 8-членных кольцах сколецита $2.6 \times 3.9 \text{ \AA}$. Структура содержит 2 типа каналов, которые при пересечении образуют малые полости, содержащие молекулы воды и обменные катионы. В каналах размещены 24 молекулы воды, 16 из них локализованы, а 8 занимают вакантные катионные положения. Катионы координированы с 3 молекулами воды и 4 атомами О. Минимальный свободный диаметр главных каналов составляет 2.6 \AA , а малых каналов – 2.08 \AA . Свободный объем полостей $0.31 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

Дифрактограмма шабазита (табл.3.3) содержит основные линии: d 4.31 (100), 9.29 (50), 3.56 (42), 2.88 (45). По “ключу”, а также набору межплоскостных расстояний соответствует шабазиту, данные которого приведены в карточке № 108 (Семушин, 1986).

Шабазит входит в 4-ю группу по Бреку (В.С.Е. - двойное 6 - членное кольцо или D6R). Его иногда еще называют факолит, а обогащенный натрием шабазит гершелитом, кроме того, устаревшими синонимами являются акадиалит, сибашит, гайденит, хабазит (Семушин, 1992). Ромбоэдрическая симметрия. Двойные 6-членные кольца соединены наклонными 4-членными кольцами в последовательности ABCABC. Система каналов трехмерная. Каркас содержит большие эллипсоидальные полости размером $6.7 \times 10 \text{ \AA}$, в каждую из которых ведут 6 окон, образованных 8 - членными кольцами. В 8 - членных кольцах размер окон $3.7 \times 4.2 \text{ \AA}$, в 4 - членных кольцах 2.6 \AA . Свободный объем полостей $0.47 \text{ см}^3/\text{см}^3$. Ионы Са в шабазите окружены молекулами воды; и те и другие не связаны с О каркаса.

В качестве “ключа” в дифрактограмме стильбита (табл.3.4) выбраны интенсивные линии: 8.99 (100); 4.02 (90); 3.02 (80); 2.77 \AA (30). Набор межплоскостных расстояний и их относительные интенсивности близки к диагностическим данным стильбита в (Брек, 1976; Семушин, 1986, карточка № 84). Наиболее интенсивные отражения с $d_{020} = 8.92 \text{ \AA}$; $d_{044} = 2.974 \text{ \AA}$; $d_{132} = 3.964 \text{ \AA}$ (Брек, 1976).

Таблица 3.3

Рентгеноструктурные данные шабазита

<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>
5	13.47	11	4.66	10	2.84	4	1.91
5	10.35	100	4.31	5	2.76	8	1.87
50	9.29	4	4.04	10	2.68	5	1.85
5	8.88	5	3.97	12	2.60	23	1.80
4	7.76	26	3.87	6	2.57	3	1.77
4	7.59	4	3.71	20	2.49	12	1.73
7	6.88	4	3.69	6	2.34	6	1.69
4	6.73	42	3.56	15	2.30	6	1.67
4	6.49	10	3.44	5	2.27	6	1.64
5	6.32	3	3.29	5	2.16	5	1.63
4	6.12	7	3.23	6	2.12	5	1.59
15	5.54	10	3.17	14	2.09	10	1.55
4	5.36	7	2.93	3	2.01		
18	4.98	45	2.88	4	1.93		

Таблица 3.4

Рентгеноструктурные данные стильбита

<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>
5	12.35	5	3.72	8	2.53	7	1.90
5	10.33	6	3.69	8	2.51	4	1.87
100	8.99	5	3.45	8	2.48	5	1.82
3	8.41	13	3.38	5	2.44	9	1.80
3	7.41	12	3.18	2	2.42	6	1.78
3	6.32	5	3.11	10	2.35	7	1.73
3	6.24	80	3.02	4	2.31	2	1.69
3	5.42	9	2.87	4	2.22	2	1.67
3	5.33	5	2.81	4	2.20	3	1.64
7	5.27	5	2.80	4	2.16	7	1.60
13	4.66	30	2.77	5	2.12	8	1.59
10	4.54	5	2.71	7	2.10	7	1.59
5	4.43	2	2.69	7	2.06	7	1.55
6	4.27	5	2.58	9	2.03		
90	4.02	9	2.56	3	1.99		

Стильбит, называемый также десмин, эпидесмин, фрезит, отнесен к 7 группе пластинчатых цеолитов (В.С.Е. – комплекс 4 – 4 - 1, единица T₁₀O₂₀). Сингония моноклинная. Структурные единицы из 4- и 5-членных колец соединены в слои, между которыми в плоскости расположена двумерная система каналов, образованных 10 - членными кольцами с размерами окон 4.1 x 6.2 Å и 8-членными кольцами с размерами окон 2.7 x 5.7 Å. Слоистость структуре кристаллов придает относительно небольшое число кислородных мостиков, связывающих слои между собой. Свободный объем полостей 0.39 см³/см³. Система каналов двумерная как в мордените и натролите. Катионы Са²⁺ локализованы в местах пересечения каналов и координированы с 8 молекулами воды, ионы Na⁺ координированы 4 молекулами воды и 2 атомами О каркаса. Молекулы воды находятся в каналах.

На дифрактограмме цеолитита Холинского месторождения положение основных рефлексов (табл.3.5) с d 3.94 (100); 2.98 (58); 2.97 (58); 3.41 (47); 8.90 Å (30). Дифрактограммы пород месторождений Дзегви, Ай-Даг, Ноябрьян, Сокирница, Ахалкалаки содержат наиболее интенсивные линии с d 0.394 – 0.397; 0.390-0.392;

0.890-0.900; 0.296-0.297; 0.278 – 0.2799 нм, принадлежащих клиноптилолиту (Челищев и др., 1987). В определителе Семушина самая яркая линия d 3.94 принадлежит клиноптилолиту (карточка № 137), удовлетворительно совпадают также следующие по относительной интенсивности линии “ключа” d 8.85; 3.41. В целом набор межплоскостных расстояний соответствует также данным Д. Брека для клиноптилолита. Из примесных компонентов в породе присутствуют кварц (d 0.425-0.427 и 0.33-0.335), плагиоклаз (d 0.333-0.338 и 0.318-0.322), α -кристобалит (d 0.404 – 0.405 нм) (Нистратова и др., 1995) и, возможно, кальцит (0.300-0.303), биотит (d 1.003-1.008 и 0.255-0.258) (Челищев и др., 1987). Сильная линия монтмориллонита d 1.540-1.570 отсутствует, хотя галло на дифрактограмме в области углов 8-16 θ указывает на наличие в породе рентгеноаморфных фаз.

Таблица 3.5

Рентгеноструктурные данные цеолитита Холинского месторождения

J	d	J	d	J	d	J	d
10	12.66	8	4.42	16	2.730	10	2.01
10	12.31	15	4.33	19	2.710	5	1.99
10	12.04	20	4.23	7	2.674	5	1.96
10	11.66	45	4.04	7	2.660	13	1.95
10	9.70	100	3.94	7	2.600	10	1.93
10	9.35	30	3.77	10	2.570	5	1.89
30	8.90	30	3.73	13	2.560	5	1.86
10	8.72	25	3.55	18	2.530	6	1.85
16	8.10	30	3.43	16	2.490	6	1.84
10	7.87	47	3.41	10	2.440	10	1.82
10	7.63	40	3.31	20	2.436	13	1.79
5	7.35	42	3.22	18	2.415	10	1.78
12	7.23	30	3.19	10	2.390	13	1.76
10	6.81	44	3.17	8	2.380	10	1.73
10	6.56	26	3.12	5	2.350	10	1.70
7	6.42	22	3.079	5	2.310	10	1.69
5	5.91	20	3.060	7	2.270	10	1.63
3	5.62	58	2.982	10	2.170	10	1.62
3	5.54	58	2.970	10	2.160	10	1.60
16	5.21	16	2.890	10	2.120	10	1.52
22	5.10	10	2.850	10	2.080	10	1.55
15	4.63	10	2.791	10	2.040	7	1.50
10	4.49	40	2.760	12	2.030	10	1.49

Повторное проведение рентгенофазового анализа цеолитита Холинского месторождения на дифрактометре ДРОН-7, осуществляющем расчет рентгенограммы в автоматическом режиме по базе данных Powder-DiffractionFile (PDF2), выявил наложение линий, принадлежащих мордениту, гейландиту и клиноптилолиту, однако линии “ключа” и остальной набор межплоскостных расстояний соответствует клиноптилолиту (рис.3.1).

Гейландит и клиноптилолит различают по отношению Si/Al: у первого оно находится в пределах 2.9 – 3.0, у второго – 5.0 – 5.1 (Челищев, 1988). По данным химического анализа цеолитита Холинского месторождения отношение Si/Al = 5.1, что характерно для клиноптилолита. Катионный состав в формуле близок к данным химического анализа исследуемого туфа. Основным минералом в туфе является клиноптилолит, а гейландит и морденит, вероятно, присутствуют в виде примесей.

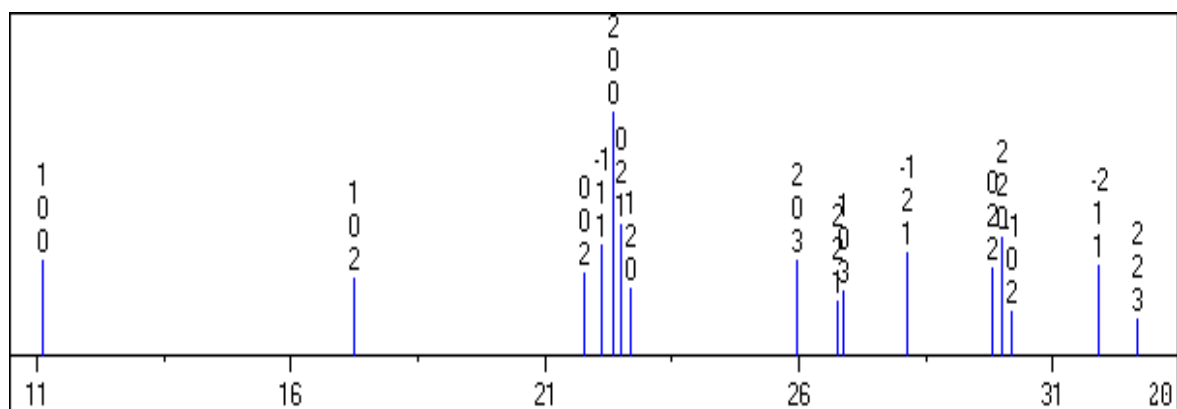


Рис.3.1. Штрих-диаграмма цеолитита Холинского месторождения

Клиноптилолит и гейландит входят так же, как стильбит, в 7-ю группу цеолитов. Симметрия кристаллов моноклинная. Отличие клиноптилолита от гейландита состоит в том, что структура первого содержит 3-, 4-, 5-членные кольца, а второго – 4-, 5-, 6-членные кольца (Челищев, 1987). Кроме того, каналы, образованные 10-, 8-членными кольцами, в структуре клиноптилолита более открыты. Существующая в клиноптилолите двумерная система каналов трех типов: в 8-членных кольцах с размером окон $4.0 \times 5.6 \text{ \AA}$ и $4.1 \times 4.7 \text{ \AA}$, в 10-членных кольцах размеры окон $4.4 \times 7.2 \text{ \AA}$ (Челищев и др., 1988). Свободный объем полостей $0.34 \text{ см}^3/\text{см}^3$. Катионы занимают три позиции: две на стенках каналов и одну в пересечении 8-членных колец. Молекулы воды находятся в каналах в координации с катионами.

В качестве “ключа” дифрактограммы цеолитита Мухор - Талинского месторождения (табл. 3.6) выбраны d 3.96 (100); 3.45(95); 3.21(85). Первая линия является самой интенсивной в рентгеноструктурных данных клиноптилолита (Челищев и др., 1987) и морденита в монографии Брека. Следующая по относительной интенсивности линия d 3.45 является самой интенсивной линией морденита в большинстве определителей морденита в монографии В.Н. Семушина (Семушин, 1986). Набор межплоскостных расстояний обнаруживает сходство с набором карточки № 141 морденита, содержащей яркие линии d 3.45(10); 3.21(6); 3.98(7); 3.39 (5); 8.96 (5). Из примесей присутствуют кварц, плагиоклаз, вероятны биотит и кальцит. Дифрактограмма содержит галло, но монтмориллонит отсутствует, либо его содержание находится ниже пределов чувствительности метода.

Рентгенограмма цеолитита Мухор-Талинского месторождения, снятого на ДРОН-7 (рис.3.2), содержит линии морденита, отдельные из них совпадают с линиями гейландита, стильбита. Однако наиболее яркие линии 7.89; 8.90; 6.75 гейландита $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (карточка № 00-024-0182) и 9.12; 4.06; 4.63 стильбита $\text{Ca}_{1.5}\text{Na}_{0.32}(\text{SiAl})_9\text{O}_{18} \cdot 8.5 \text{ H}_2\text{O}$ (карточка 00-026-0584) не являются интенсивными в дифрактограмме исследуемого образца. Их значения, а также набор межплоскостных расстояний соответствует мордениту. Гейландит и стильбит могут присутствовать в породе в виде примесей.

Морденит (птилолит, ардуниит, флокит, деекит) входит в 6-ю группу волокнистых цеолитов (В.С.Е. 5-1), характеризующуюся особой конфигурацией из 5-членных колец, что определяет его высокую термостабильность (Брек, 1976; Тарасевич и др., 1981; Природные цеолиты, 1985). Симметрия кристаллов ромбическая. Структура пронизана двумерной системой непересекающихся каналов: 12-членные кольца с поперечным сечением $0.67 \times 0.7 \text{ нм}$ перпендикулярно оси c и 8-членные кольца с поперечным сечением $0.29 \times 0.57 \text{ нм}$ перпендикулярно оси b . Каналы двух типов связаны между собой сужениями со свободным диаметром 0.28 нм . Часть катионов находится в 8-членных каналах, часть в больших. Диффузия молекул может происходить только по системе параллельных одномерных каналов. Свободный объем полостей $0.28 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

Содержание цеолитов в породе определялось методом калориметрического анализа (Опыт, 1979). В основе метода положена уникальная особенность цеолитов выделять тепло при регидратации обезвоженной пробы, причем подъем температуры пропорционален его количеству. Метод является экспрессным и приемлем при условии высокого содержания цеолита в породе (Колодезников и др., 1985) и отсутствия монтмориллонита в породе, т.к. монтмориллонит обладает сопоставимой величиной теплоты регидратации, что может послужить источником ошибки анализа (Савинцев, 1985).

Рентгеноструктурные данные цеолитита Мухор-Талинского месторождения

<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>
35	8.85	10	5.22	15	3.60	20	2.790	9	2.05
5	8.44	15	5.07	20	3.52	16	2.720	15	2.01
5	8.16	77	4.93	95	3.45	16	2.590	10	1.962
5	7.86	17	4.63	50	3.382	23	2.570	13	1.951
7	7.68	30	4.47	57	3.300	17	2.550	12	1.925
7	7.35	10	4.32	85	3.214	24	2.511	10	1.871
7	6.97	35	4.21	40	3.170	17	2.490	10	1.809
15	6.70	55	4.01	23	3.120	15	2.430	12	1.798
20	6.53	100	3.96	16	3.060	15	2.150	25	1.789
10	5.79	30	3.80	45	2.970	10	2.160	10	1.697
7	5.39	45	3.76	40	2.880	12	2.110		

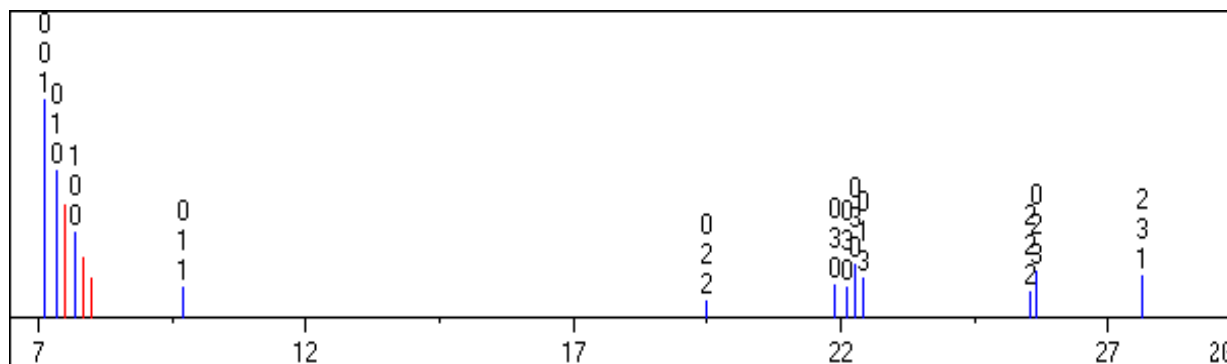


Рис. 3.2. Штрих-диаграмма цеолитита Мухор-Талинского месторождения

Содержание клиноптилолита в цеолитите Холинского месторождения, определенное с помощью полевой цеолитовой лаборатории (ПЦЛ), составило 70 %, цеолитите Гавриловского месторождения 53 %, Бадинского – 76 %, морденита в цеолитите Мухор-Талинского месторождения – 60 %. Исследуемые породы содержат свыше 50 % цеолита, что позволяет называть их цеолититами. Следует отметить редко встречающийся катионный состав природного морденита с преобладанием калия в туфе Мухор - Талинского месторождения и достаточно высокое (0.1%) содержание стронция в клиноптилолите в туфе Гавриловского месторождения.

3.3. Химический анализ цеолитов

По результатам химического анализа нами рассчитан формульный состав цеолитов, выделенных из базальтоидов Маргинтуйского вулканического поля по (Булах, 1967):

анальцит: $\text{Na}_{0.79}(\text{Al}_{0.94}\text{Si}_{2.07}\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Si}/\text{Al} = 2.2$

шабазит: $\text{Ca}_{0.91}\text{Na}_{0.10}\text{K}_{0.05}(\text{Al}_{1.96}\text{Si}_{4.46}\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Si}/\text{Al} = 2.3$

стильбит: $\text{Ca}_{1.00}\text{Na}_{0.20}(\text{Al}_{2.30}\text{Si}_{6.70}\text{O}_{18}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Si}/\text{Al} = 3.4$

мезолит: $\text{Ca}_{2.20}\text{Na}_{2.30}(\text{Al}_{6.60}\text{Si}_{9.40}\text{O}_{32}) \cdot 13.1\text{H}_2\text{O}$; $\text{Si}/\text{Al} = 1.4$

сколецит: $\text{Ca}_{3.45}\text{Na}_{0.16}(\text{Al}_{6.19}\text{Si}_{9.58}\text{O}_{32}) \cdot 9.75\text{H}_2\text{O}$. $\text{Si}/\text{Al} = 1.5$

Полученные формулы по составу обменных катионов и отношению Si/Al близки к данным, приведенным в (Природные, 1985). Показано, что алюмосиликатный модуль в шабазите изменяется в широком интервале 1,6 – 4,0. В работе (Химия, 1980) уточняется, что в образцах природного шабазита модуль изменяется в пределах 1,6 – 3, синтетического 2,3 – 1,1. Во многих природных образцах модуль близок к 2 и эти образцы про-

являют аномальные оптические свойства благодаря триклинной симметрии каркаса, что можно прогнозировать для исследуемого шабазита.

Химический состав цеолитита Холинского месторождения (%):

SiO₂ – 66.80; Al₂O₃ – 11.60; K₂O – 3.91; CaO – 1.94; Na₂O – 1.36; MgO – 0.46; Fe₂O₃ – 1.35; FeO – 0.29; TiO₂ – 0.07; MnO – 0.06; P₂O₅ – 0.01; п.п.п – 11.43; сумма – 99.28; Zr – 0.017; Ba – 0.02; Sr – 0.005; Rb – 0.017; Ni – 0.0012; Zn – 0.006; Nb – 0.003; Yb – 0.002; Y – 0.002; Li – 0.002; Co – 0.001; Ga – 0.002; La – 0.003; Cr – 0.003; V < 0.005; Cd < 0.0005; Cu – 0.0001; Sn – 0.0003; Mo – 0.0003; Be – 0.00055; Cs – 0.00045; As – 0.0002-0.0005; Pb – 0.000006; Ni, Co, W, Cd, Ag, Sb, Bi, As, Te, Ge, In, Tl, Hg, Ta, Sc, Ce, Gd – не обнаружены. Отношение Si/Al = 5.1.

Химический состав цеолитита Гавриловского месторождения (%):

SiO₂ – 66.00; Al₂O₃ – 13.30; K₂O – 4.08; CaO – 1.74; Na₂O – 0.69; MgO – 0.68; Fe₂O₃ – 1.10; FeO – 0.21; TiO₂ – 0.18; MnO – 0.04; P₂O₅ – 0.02; п.п.п – 12.06; сумма – 99.28; Sr – 0.113; Ba – 0.015; Rb – 0.017; Zr – 0.02; Nb – 0.03; Cu – 0.0001; Zn – 0.008; Sn – 0.002; Ga – 0.002; Ni – 0.001; Cr – 0.003; Nb – 0.002; Y – 0.002; Li – 0.002; Co – 0.001; Pb – 0.00001; Mo – 0.002; La – 0.005; V < 0.005; Be – 0.0004; Cs – 0.0004; Yb – 0.0001; Cd < 0.0005; As – 0.0002-0.0005. Ni, Co, W, Cd, Ag, Sb, Bi, As, Te, Ge, In, Tl, Hg, Ta, Sc, Ce, Gd – не обнаружены. Отношение Si/Al = 4.4.

Химический состав цеолитита Мухор-Талинского месторождения (%):

SiO₂ – 65.80; Al₂O₃ – 12.00; Na₂O – 0.85; K₂O – 4.11; CaO – 2.70; MgO – 0.95; Fe₂O₃ – 1.28; FeO – 0.31; TiO₂ – 0.09; MnO – 0.02; P₂O₅ – 0.01; п.п.п – 11.33; сумма – 99.45; Zn – 0.013; Ba – 0.06; Sr – 0.007; Zr – 0.017; La – 0.05; Rb – 0.009; Nb – 0.002; Cr – 0.003; Y – 0.002; Li – 0.002; Co < 0.001; Cs – 0.001; Ga – 0.002; Zn – 0.004; Pb – 0.00001; V < 0.005; Sn – 0.0002; Mo – 0.0002; Y – 0.0018; Yb – 0.0002; Cu – 0.0001; Be – 0.0005; Cd < 0.0005; As – 0.0002-0.0006. Ni, Co, W, Cd, Ag, Sb, Bi, As, Te, Ge, In, Tl, Hg, Ta, Sc, Ce, Gd – не обнаружены. Отношение Si/Al = 4.9.

Отношение суммарного количества катионов к количеству тетраэдрического алюминия (Me₂O + MeO) / Al₂O₃ (в молях), которое должно быть равно 1 (Жданов и др., 1968), для цеолитита Холинского месторождения равно 0.96; Гавриловского – 0.77; Мухор-Талинского – 1.09, что указывает на дефицит катионов в первых двух туфах в отличие от последнего.

При применении сорбентов в процессах водоочистки необходимо учитывать возможность загрязнения контактируемой воды вредными примесями, содержащимися в них. С этой целью производится санитарно-гигиеническая оценка по данным спектральных характеристик макро- и микрокомпонентного состава сорбентов, их водной вытяжки и радиоактивности. Химический состав водной вытяжки цеолититов представлен в табл.3.7. Содержание элемента в водной вытяжке определено по разности концентраций в холостой водопроводной воде (фон) и анализируемой пробках.

В живом организме присутствует 81 из стабильных 92 элементов, функции, жизненная необходимость или безвредность которых до сих пор остаются неясными. Согласно предложенной А.В. Бгатовым (Бгатов, 1999) биогенной классификации, химические элементы подразделяются на органогенные первозлементы, присущие всем формам жизни (Н, С, О, N), биогенные макроэлементы, сквозные для всех животных организмов (K, Na, Ca, Mg, Cl, Si), эссенциальные микроэлементы - сквозные для всех млекопитающих (Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Se, Mo, I, Co, F), условно эссенциальные – сквозные для отдельных семейств млекопитающих (As, Br, Li, Ni, V, Cd, Pb), брэйи-элементы - сквозные для высших млекопитающих и человека (Au, Sn, Tl, Te, Ge, Ga), абиогенные нейтральные (Al, Ti, Rb), конкуренты (Ba, Sr, Cs), агрессивные (Hg, Be, Os, Bi).

В исходной водопроводной воде и водной вытяжке отсутствовали Co, W, Cd, Sb, Bi, As, Te, Ge, Ga, In, Tl, Hf, Ta, Sc, Ce, Gd, U, Th. Из табл. 3.7 видно, что в контактируемую воду переходят из фазы всех трех цеолититов эссенциальный Mn; из фазы цеолитита Холинского месторождения – Nb, La, биогенный Na, абиогенные нейтральные Al, Ti; Мухор-Талинского – Na, Гавриловского – La. Ионы Si, Ca, Mg, Cr, Ni, Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Sn, Be, Yb, Sr, Ba, Li сорбируются всеми тремя цеолититами.

Из полученных данных следует, что в воде в наименьшей степени подвержен гидролизу морденитовый туф, в наибольшей – клиноптилолитовый туф Холинского месторождения.

Значения суммарной удельной активности A_c естественных радионуклидов ЕРН (U (Ra 226), Th 232, K40) для минеральных удобрений и агрохимикатов не должно превышать 1.0 кБк/кг, для строительных материалов нормируемое значение равно 10 нКи/г ($3,7 \cdot 10^{-15}$ кБк/кг). Для цеолитов Холинского, Мухор-Талинского и Гавриловского месторождений значения A_c найдены равными соответственно 4.75; 6.08; 7.4 (нКи/г) или в пересчете на кБк/кг $1,7 \cdot 10^{-20}$; $2,2 \cdot 10^{-20}$; $2,6 \cdot 10^{-20}$ ($1 \text{ Ки} = 37 \cdot 10^{-9} \text{ Бк}$). Значения A_c для туфов намного меньше нормируемых значений, что позволяет использовать цеолитовые туфы данных месторождений в минеральных удобрениях, агрохимикатах, строительных материалах и процессах водоочистки.

Таблица 3.7

Элементный состав водной вытяжки цеолитов, %

Элемент	Содержание элемента в холостой пробе воды, %	Холинское месторождения	Мухор-Талинское месторождение	Гавриловское месторождение
Si	8	2	2	2
Al	0.08	0.92	0.07	0.07
Na	3	7	5	3
Ca	10	0	0	0
Mg	6	0	0	0
Fe	0.2	0.2	0	0
Ti	0.01	0.03	0.005	0.005
Mn	0.001	0.009	0.005	0.003
Cr	0.006	0	0	0
Ni	0.006	0	0	0
V	0.001	0	0.001	0.001
Mo	0.003	0.001	0	0.002
Cu	0.015	0	0	0
Pb	0.001	0	0	0
Zn	0.003	0	0	0
Ag	0.00001	0	0	0
Sn	0.00015	0	0	0
Zr	0.0015	0	0.0015	0.0005
Nb	отсутствует	0.001	0	0
Be	0.0001	0	0	0
Yb	0.0001	0	0	0
V	отсутствует	0.001	0	0
La	отсутствует	0.003	0	0.002
Sr	0.15	0	0.07	0.05
Ba	0.02	0	0.01	0.01
Li	0.01	0	0	0

3.4. Физические свойства цеолитов

Методы определения физических параметров пористой структуры, механической прочности и химической устойчивости сорбентов содержатся в (Гриссбах, 1962; Кастальский и др., 1962; Минц, 1964; Ольшанова и др., 1965; Мартенсен и др., 1976; Черепов и др., 1984; Инструкция, 1987, Лыгина и др., 2009, ГОСТ, 2001).

По значениям насыпной (гравиметрической), истинной (пикнометрической) и кажущейся плотности сорбента можно косвенно судить о его пористости. Так, чем больше пористость, тем меньше насыпная плотность, тем больше различие между истинной и кажущейся плотностью. Кажущаяся плотность есть масса единицы объема сорбента, включая объем пор.

Значения физических параметров зависят от размеров зерен, поэтому при их определении следует указывать диаметр частиц. Средние значения истинной и кажущейся плотности цеолитов (фракция 1 – 2 мм),

найденные из пяти определений, установлены гидростатическим методом по (Черепов и др., 1984). Пористость слоя вычислена по соотношению $\varepsilon_{сл}=(1- (1/V_s d))\cdot 100$, пористость гранулы $\varepsilon_{гр}=(1- (d_k /d))\cdot 100$ (Челищев и др. 1987) (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Физические параметры цеолититов

Месторождение	Плотность, г/см ³			Пористость, %		Суммарный объем пор, см ³ /г
	насыпная V_s	пикнометрическая d	кажущаяся d_k	гранулы $\varepsilon_{гр}$	слоя $\varepsilon_{сл}$	
Холинское	0.92	2.33	1.79	22	54	0.18
Гавриловское	1.03	2.28	1.70	25	57	0.15
Мухор-Талинское	1.04	2.26	1.77	22	56	0.12

Механическая прочность сорбентов является одной из основных прочностных характеристик, позволяющей оценить их устойчивость к механическим воздействиям в технологических процессах. По действующему ГОСТу 16188-70 “Сорбенты. Метод определения прочности при истирании” механическую прочность определяют по изменению фракционного состава в результате механического истирания навески сорбента стальным стержнем во вращающемся с определенной скоростью стальном барабане с последующим рассевом на фракции на вибрационном сите. В нашей стране ввиду отсутствия производства приборов для определения механической прочности порошковых сорбентов и катализаторов пользуются импортным оборудованием.

В практике обычно применяют метод механического воздействия при встряхивании сорбента с водой на вибрационном аппарате с последующим определением изменения гранулометрического состава (Ольшанова и др., 1965). Так, для применения сорбента в процессах водоочистки механическую прочность фильтрующего материала определяют по параметрам измельчаемости и истираемости (Инструкция, 1987; ГОСТ, 2001). Навеску сорбента массой 100 г и крупностью 0.5 – 1 мм помещают в сосуд объемом 0.5 л, заливают 250 см³ дистиллированной воды и замачивают до тех пор, пока все зерна не опустятся на дно. Далее герметично закрывают и встряхивают на шюттель-машине в течение 24 ч. Затем воду сливают, а сорбент высушивают до постоянного веса и рассеивают через сита 0.25 и 0.5 мм. Показателем измельчаемости служит масса фракции 0.25 – 0.5 мм, а истираемости 0 - 0.25 мм. Механически прочным считается сорбент, у которого измельчаемость не превышает 4 %, а истираемость 0,5 % .

При определении показателя измельчаемости получен большой разброс результатов, наблюдавшийся, вероятно, ввиду невысокой точности метода, что не позволило привести достоверные данные: значения этого показателя у всех трех сорбентов превышают нормируемый. По показателю истираемости получены следующие средние значения из 10 определений для цеолититов Холинского, Гавриловского и Мухор-Талинского месторождений соответственно – 0,10; 0,10; 0,08 %. Поскольку ГОСТом 16188-70 учитывается показатель по истираемости сорбента, то по этому показателю данные цеолититы соответствуют требованиям. Для сравнения, механическая прочность клиноптилолитовых пород месторождений Тедзами, Лютогское, Ягоднинское, Чугуевское по обоим показателям не превышает нормативы, кроме пород Пашенского месторождения (Новикова, 1992).

Механическая прочность, определенная по общепринятой методике определения механической прочности путем встряхивания сорбента с водой на вибрационном аппарате со скоростью 100 качаний/мин, приравнивается одному условному году эксплуатации. В работе (Мартенсен, 1976) приведены данные по определению механической прочности дробленого керамзита за время испытаний в течение 5 суток, что эквивалентно 5 годам эксплуатации в водоочистных сооружениях. Нами проведены аналогичные испытания с цеолититом Холинского месторождения в сравнении с керамзитом, используемым в фильтрах на водоочистной станции г. Гусиноозерск (табл.3.9).

Таблица 3.9

Износ фильтрующих материалов в зависимости от длительности эксплуатации

Общая продолжительность встряхивания, ч	Период встряхивания, ч	Параметр износа	Керамзит	Цеолитит
24	0 – 24	Измельчаемость	4.30	9.81
		Истираемость	0.03	0.09
		Суммарный износ за 24 ч.	4.03	9.90
48	24 – 48	Измельчаемость	5.78	3.26
		Истираемость	0.07	0.12
		Суммарный износ за 24 ч. 48 ч.	5.85 9.88	3.38 13.28
72	48 – 72	Измельчаемость	1.72	2.46
		Истираемость	0.06	0.11
		Суммарный износ за 24 ч. 72 ч.	1.78 11.66	2.57 15.85
96	72 – 96	Измельчаемость	4.0	3.19
		Истираемость	0.29	0.02
		Суммарный износ за 24 ч. 96 ч.	4.29 15.95	3.21 19.06
120	96 – 120	Измельчаемость	0.80	5.37
		Истираемость	0.02	0.10
		Суммарный износ за 24 ч. 120 ч.	0.82 16.77	5.47 24.53
		Суммарная измельчаемость за 120 ч.	16.30	24.09
		Суммарная истираемость за 120 ч.	0.47	0.44

Оба материала подвержены в большей степени измельчаемости, чем истираемости. Наибольшему измельчению цеолитит подвергается в течение первых 24 ч встряхивания с водой на шюттель-машине, затем измельчаемость сокращается в 2-3 раза до нормативного значения. За 5-летний период эксплуатации суммарный износ цеолитового материала составит ¼ части от исходной массы. Учитывая более жесткие требования к параметру истираемости фильтрующих материалов, можно сделать вывод о соответствии керамзита и цеолитита этим требованиям, т.к. значение суммарной истираемости за 5 лет составит соответственно 0.47 и 0.44.

3.5. Химическая устойчивость цеолитов

При использовании цеолитита в качестве фильтрующего материала потребуется знание химической устойчивости в воде и агрессивных средах, для имитации которых используют растворы хлористоводородной кислоты, гидроксида натрия, хлорида натрия (Инструкция, 1987; ГОСТ, 2001). Показателями химической устойчивости считаются: прирост сухого остатка < 20 мг/л, окисляемости < 10 мг/л по O₂, массовой концентрации кремниевой кислоты в пересчете на кремний < 10 мг/л. Вытяжка дистиллированной водой является контрольной. Прирост показателей вычисляют в виде разности между показателями, определенными в испытуемом растворе и контрольной вытяжке по результатам повторных испытаний. Навески сорбента тщательно промывают водой и количественно переносят в колбы для повторных испытаний с вновь приготовленными растворами.

Эксперименты проведены при соотношении твердой и жидкой фаз (Т:Ж) 1:10, диаметре зерен цеолитита 1-2 мм, времени встряхивания проб со средами 24 ч. (табл. 3.10).

Таблица 3.10

Показатели химической устойчивости цеолититов

месторождение	раствор	Прирост, мг/л		
		сухого остатка	перманганатной окисляемости	кремнекислоты
Холинское	HCl	100	0	0
	NaOH	100	0	13.5
	NaCl	300	0	0
Гавриловское	HCl	0	0	0
	NaOH	0	0.1	6.6
	NaCl	146	1.5	0
Мухор-Талинское	HCl	0	0	0
	NaOH	100	0.7	0
	NaCl	400	0	0

Цеолитит Холинского месторождения отличается наибольшими значениями показателя сухого остатка, характеризующего содержание в воде нелетучих минеральных и органических растворенных веществ, по сравнению с остальными. При этом агрессивные среды (кислая и щелочная) воздействуют в меньшей степени на разрушение всех исследованных туфов, чем нейтральная среда электролита. Перманганатная окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление этих веществ, содержащихся в 1 дм³ воды. По показателю окисляемости, характеризующей содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых сильным окислителем (KMnO₄), все три туфа соответствуют норме, причем цеолитит Холинского месторождения не содержит органических веществ. Вода, содержащая кремнекислоту, образует силикатные отложения на стенках котлов высокого давления, поэтому не может быть использована для их питания. По этому показателю цеолитит Мухор-Талинского месторождения превосходит остальные; цеолитит Холинского месторождений наименее устойчив в щелочной среде. В целом можно сделать вывод по исследованным показателям об устойчивости цеолитита Гавриловского месторождения в кислой и щелочной средах, а цеолитита Мухор-Талинского месторождения – в кислой.

Химической устойчивости морденита посвящено множество работ (Богданова др., 1968; Баран и др., 1973; Мишин и др., 1973; Буцко др., 1984; 1985; 1987; Овчаренко и др., 1987; Онищенко и др., 1988). Авторами большинства перечисленных работ исследована химическая устойчивость морденитовых пород под воздействием хлористоводородной кислоты при повышенной температуре.

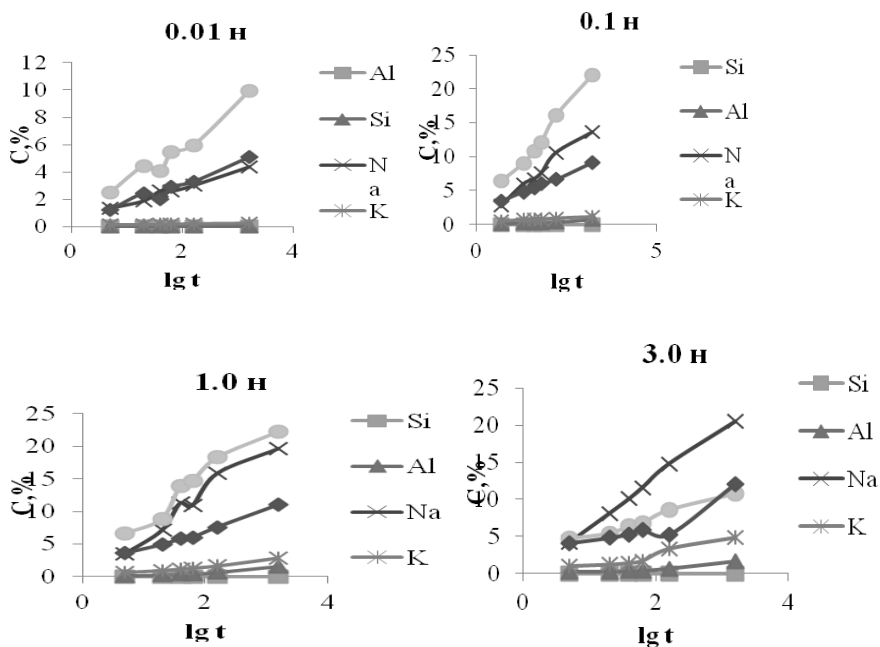
В.И. Богдановой с соавт. (1968) изучена химическая растворимость 23 природных, в т.ч. морденита и 2-х образцов синтетических цеолитов в растворе 1 н. HCl на кипящей водяной бане. По растворимости в 1 н. кислоте цеолиты разделены на 4 группы: 1) высокоустойчивые; 2) устойчивые; 3) слабоустойчивые; 4) неустойчивые. К первой группе отнесены морденит и ферьерит. Во вторую группу вошли цеолиты, выделяющие незначительное количество Si, от 6 до 45% Al и Ca (стеллерит, гейландит, десмин, эпистильбит, брюстерит, ломонтит). В третью группу вошли цеолиты, полностью выделяющие в раствор Ca, Al (эрионит, левинит, гмелинит, шабазит, гармотом, филлипсит). В четвертую группу включены цеолиты, растворяющиеся без образования осадка (жисмодин, натролит, мезолит, сколецит, томсонит, эдингтонит, NaA, NaX, α-леонгардит). В качестве факторов, обусловивших высокую устойчивость морденита и ферьерита по отношению к 1 н. кислоте, приведены высокое содержание кремния, а также особенности каркаса, заключающиеся в наличии большого числа устойчивых 5-членных колец из (Al, Si)-O тетраэдров. Устойчивость к щелочной обработке изучена для клиноптилолита (Ильин и др., 1983; Костандян и др., 1983). Установлено, что обработка клиноптилолита 0.5 – 4 н. растворами NaOH при 20 ° и 40°C не влияет на химический состав, однако при повышении температуры до 80°C происходит десилицирование цеолита. Катионный состав при этом изменяется за счет обмена ионов Ca на ионы Na.

Как известно (Челищев и др., 1987), при обработке цеолита разбавленным раствором кислоты вначале происходит взаимодействие протона с молекулами цеолитной воды с образованием ионов гидроксония, которые замещают обменные катионы. С увеличением концентрации кислоты протон взаимодействует с кислородом алюмокремнийкислородного каркаса с образованием гидроксидных групп, что приводит к разрыву связей Al – O – Si и переходу алюминия в раствор. На этой стадии процессы декатионирования и dealюминирования происходят параллельно.

Нами исследованы количество и последовательность выделения в раствор обменных и тетраэдрических катионов цеолитита Мухор - Талинского месторождения в зависимости от обработки в следующих условиях: температура 20°C, Т:Ж = 1:10, диаметр зерен d 1-2 и 2-3 мм, концентрация HCl и NaOH (0.01; 0.1; 1.0; 3.0; 5.0; 8.0 М.; концентрированный), продолжительность обработки кислотой или щелочью 5, 20, 40, 60 минут, 3, 24 ч (Гордиенко и др., 1990).

При обработке цеолитита Мухор-Талинского месторождения растворами 0.01 – 1.0 М кислоты степень десорбции уменьшается в ряду: Ca > Na ≥ Mg > K > Al > Si (рис. 3.3). Тот факт, что при воздействии кислоты в интервале концентраций 0.01 – 3.0 М, наиболее легко удаляются ионы Ca, может быть связан с растворением менее устойчивых, чем морденит, примесей гейландита $CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O$ и стильбита $Ca_{1.5}Na_{0.32}(SiAl)_9O_{18} \cdot 8.5 H_2O$, о возможном присутствии которых в породе было предположено нами при рентгеноструктурном анализе. Как показано в работах (Баран и др., 1973; Онищенко и др., 1988), в природном мордените ионы Na, часть которых находится в нелокализованном состоянии, а часть в малых каналах, легче других катионов обмениваются на ионы гидроксония. Трудность десорбции ионов K, по сравнению с другими обменными катионами, объясняется расположением их в 8-членных кремнекислородных кольцах структуры морденита (Тарасевич и др., 1981).

Порядок выделения в растворах кислоты концентрацией ≥ 3.0 н. следующий: Mg ≥ Na > Ca > K > Al > Si. С повышением концентрации кислоты наблюдается выделение максимального количества катионов магния, располагающихся в больших каналах морденита. Раствором 5 М кислоты десорбировано менее 0.005 % от общего содержания ионов кремния, до 1,5 % ионов алюминия. При повышении концентрации кислоты до 8 М переход ионов кремния не превысил 0.01 %, в концентрированной, наоборот, снизился до 0.005 %. Динамика dealюминирования выше: 5-молярным раствором кислоты извлечено 2.8 % ионов алюминия от общего содержания в исходном туфе, 8-молярным раствором – до 13%, концентрированной кислотой - 5,5%.



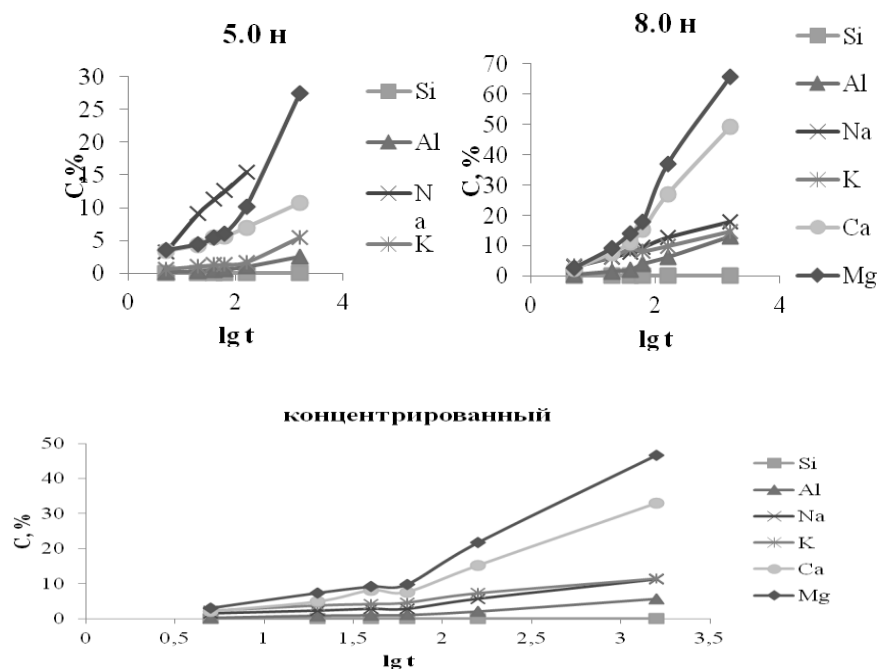


Рис. 3.3. Влияние продолжительности обработки растворами HCl на степень извлечения ионов (%) из фазы цеолитита Мухор-Талинского месторождения

О меньшей устойчивости цеолитита Мухор-Талинского месторождения к щелочной обработке растворами 0.1; 1.0; 3.0, 5.0 М гидроксида натрия можно судить по некоторому колебанию значений алюмосиликатного модуля $m = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.4). Так, при исходном значении $m = 10.1$ обработка 0.1 М раствором щелочи привела, в зависимости от продолжительности обработки, к изменению m от 9.6 до 10.0. При обработке 1 М раствором щелочи значения m изменяются, в зависимости от продолжительности обработки, от 9.6 до 10.6, при обработке 3 М от 9.8 до 10.5, при обработке 5 М раствором щелочи значение m несколько снижается от 10.8 до 8.9. Эти результаты указывают на преимущественное десилицирование при невысокой концентрации щелочи (0.1 М) и непродолжительном времени обработки (5 минут), происходящее в результате деполимеризующего действия щелочи, оказываемого на связи Si – O – Si. С повышением концентрации и времени обработки превалирует процесс деалюминирования цеолитита, кроме эксперимента с обработкой 5 М раствором щелочи в течение 24 ч. ($m = 8.9$). Аналогичные результаты получены в экспериментах с зернами цеолитита большей крупности ($d 2 - 3$ мм) (рис. 3.3).

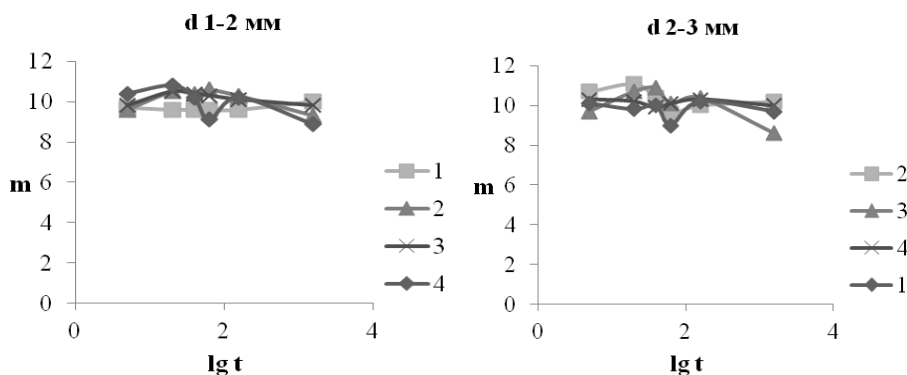
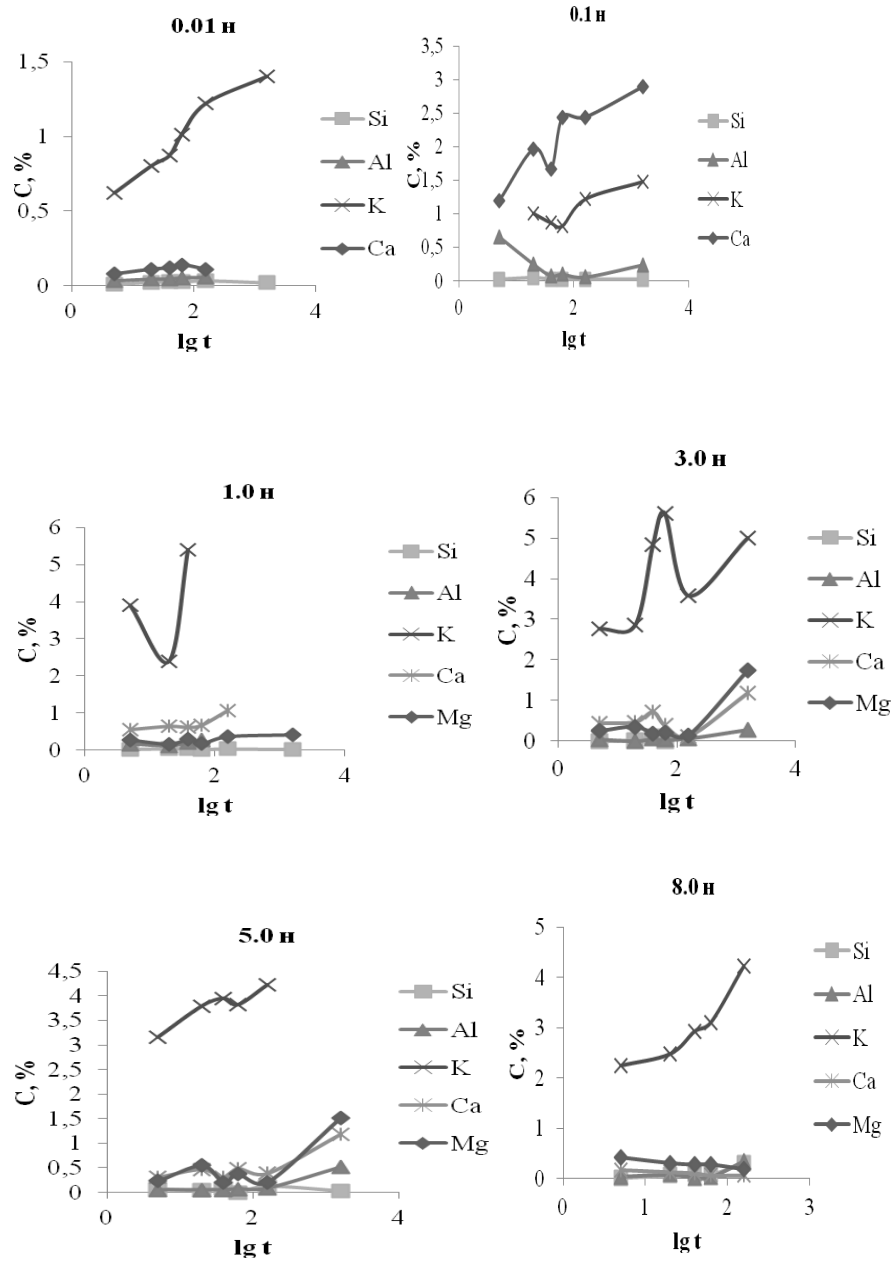


Рис. 3.4. Зависимость значения m от концентрации и продолжительности обработки цеолитита Мухор-Талинского месторождения ($d 1 - 2$ мм) растворами NaOH: 1 – 0.1 н., 2 – 1.0 н., 3 – 3.0 н., 4 – 5.0 н.

При обработке цеолитита (d 1 – 2 мм) растворами гидроксида натрия в наибольшей степени декатионированию подвергаются ионы калия (рис. 3.5), достигая максимального значения 5.6 % при обработке 3 М раствором щелочи в течение 1 ч. Дальнейшее повышение концентрации щелочи приводит, наоборот, к уменьшению степени извлечения ионов калия. В 0.1 М растворе NaOH преобладает декатионирование кальция от 2.5 до 5.5 % .



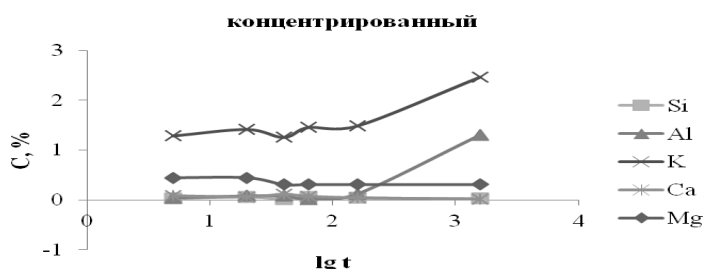


Рис. 3.5. Влияние продолжительности обработки растворами NaOH на степень извлечения ионов (%) из фазы цеолита Мухор-Талинского месторождения

С целью определения эксплуатационных характеристик морденитового туфа Мухор-Талинского месторождения после пребывания в агрессивных средах проведена оценка сорбционной способности по ионам меди (табл. 3.11). Емкость исходного туфа была равна $0,067 \pm 0,006$ ммоль экв/г. Для сорбции были выбраны образцы, обработанные растворами HCl или NaOH в течение 3 ч.

Таблица 3.11

Емкость (ммоль экв/г) по ионам меди морденитового туфа, обработанного растворами HCl и NaOH ($d = 1-2$ мм, $S_p = 0.01$ н., $T = 20^\circ\text{C}$, $T:Ж = 1:50$, время контакта 6 суток)

Образцы туфа, обработанные раствором HCl				
0.01 н.	0.1 н.	1.0 н.	3.0 н.	5.0 н.
0.042 ± 0.005	0.039 ± 0.010	0.035 ± 0.007	0.035 ± 0.005	0.035 ± 0.005
Образцы туфа, обработанные раствором NaOH				
0.01 н.	0.1 н.	1.0 н.	3.0 н.	5.0 н.
$0.167 \pm 0,008$	0.165 ± 0.006	0.195 ± 0.004	0.149 ± 0.008	0.185 ± 0.006

Из таблицы 3.11 следует потеря почти наполовину сорбционной способности морденитового туфа по ионам меди после обработки кислотой концентрацией $> 1,0$ н. Снижение сорбционной способности связано, вероятно, с меньшей селективностью цеолита к гидратированным ионам меди, чем к ионам гидроксония, заместившим обменные катионы в ходе обработки кислотой.

После щелочной обработки сорбционная способность, наоборот, увеличилась в 2-3 раза по сравнению с исходным туфом. Как было показано выше, в ходе щелочной обработки ионы натрия замещают в основном обменные катионы калия. Ионный радиус катиона натрия меньше ионного радиуса катиона калия, соответственно 116 пм и 152 пм (Лидин, 2008), что позволяет достигнуть труднодоступных позиций структуры морденита, в которых расположены ионы калия. Полученные результаты свидетельствуют о высокой химической устойчивости данного цеолитита, что делает возможным его использование в агрессивных средах.

Исследована химическая устойчивость шабазита ($d 1-2$) в зависимости от концентрации и времени воздействия HCl и NaOH при следующих условиях: $T:Ж = 1:30$, время контакта 1, 3, 24 ч., концентрация растворов HCl и NaOH 0.01; 0.1; 1.0; 3.0 М (рис. 3.6 – 3.10) (Зонхоева, 2001; Геологическое, 1992). После разделения фаз проведен химический и рентгенофазовый анализ шабазита. Скорость v перехода ионов из фазы шабазита в контактирующий раствор определена по формуле $m = v \cdot t$, относительная скорость на единицу массы цеолита по формуле $\alpha = v / n$ (ч^{-1}), где m – масса катиона (г), перешедшего в раствор за время t (ч); n – масса навески шабазита (г) (Юминов и др., 1997).

Буквами А, Б, В, Г обозначены образцы шабазита, обработанные кислотой, Д, Е, Ж, И – щелочью концентрацией соответственно 0.01; 0.1; 1.0; 3.0 моль·л⁻¹. Цифры 1, 3, 24 соответствуют времени обработки в течение 1, 3, 24 ч.

В результате обработки 0.01М кислотой в течение суток и 0.1 М раствором до 3 - х ч. осуществляется только процесс декатионирования ионов натрия и калия; ионы гидроксония, обмениваясь на катионы натрия (рис. 3.6, кривые 1 – 3) и калия (рис. 3.7, кривые 1 – 3), практически не обмениваются на ионы кальция. Сте-

пень декатионирования шабазита возрастает с ростом концентрации кислоты и времени обработки. Шабазит подвергается деалюминированию при концентрации кислоты > 0.1 н., а также при обработке 0.1 н. кислотой в течение 24 ч.

В случае обработки шабазита NaOH (рис. 3.6, 3.7, кривые 4 – 6) в раствор переходят только ионы натрия и калия, причем, в отличие от ионов калия, с увеличением концентрации щелочи выделение ионов натрия идет на убыль вплоть до прекращения в 3-хмолярном растворе в результате подавления гидролиза цеолита. Десорбция ионов калия в щелочной среде достигает 30 % независимо от концентрации щелочи и времени обработки. Ионы магния присутствуют в незначительном количестве (0,3 %), одна третья часть которого (37%) удаляется при аморфизации минерала в 3 М растворе HCl в результате обработки в течение 24 ч. Кристаллическая структура сохраняется полностью, изменяется лишь интенсивность отдельных рефлексов в дифрактограмме. Полученные результаты позволяют сделать вывод о неустойчивости шабазита в кислой среде, но устойчивости в щелочной.

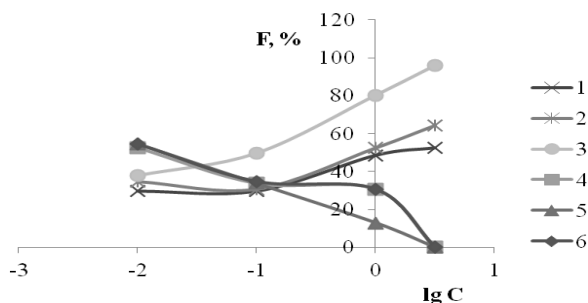


Рис. 3.6. Зависимость степени извлечения F (%) из шабазита ионов натрия от концентрации HCl (1 – 3), NaOH (4 – 6) и времени обработки: 1, 4 – 1 ч; 2, 5 – 3 ч; 3, 6 – 24 ч

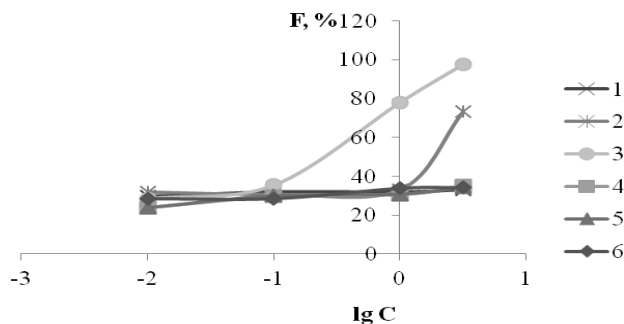


Рис. 3.7. Зависимость степени извлечения F (%) из шабазита ионов калия от концентрации HCl (1 – 3), NaOH (4 – 6) и времени обработки: 1, 4 – 1 ч; 2, 5 – 3 ч; 3, 6 – 24 ч

Поскольку подавляющую часть в составе обменного комплекса шабазита составляют ионы кальция, представляет особый интерес поведение этого катиона в изученных средах. При увеличении продолжительности обработки 0,1 М кислотой до 24 ч., наряду с декатионированием, начинается процесс деалюминирования, т.е. удаление из фазы шабазита незначительного количества ионов алюминия и кальция (рис.3.8). При обработке 3-хмолярной кислотой в течение суток происходит почти полное деалюминирование (99,8%) и удаление ионов кальция (94,9%).

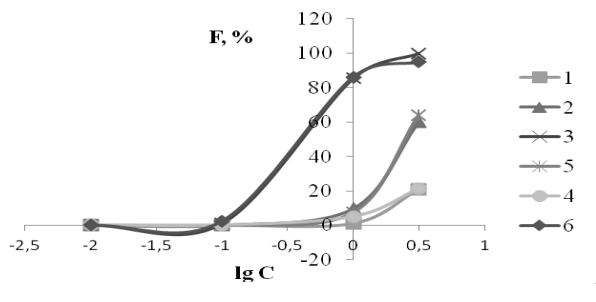


Рис. 3.8. Зависимость степени извлечения F (%) из шабазита ионов алюминия (1 – 3) и кальция (4 – 6) от концентрации и времени обработки кислотой: 1, 4 – 1 ч; 2, 5 – 3 ч; 3, 6 – 24 ч.

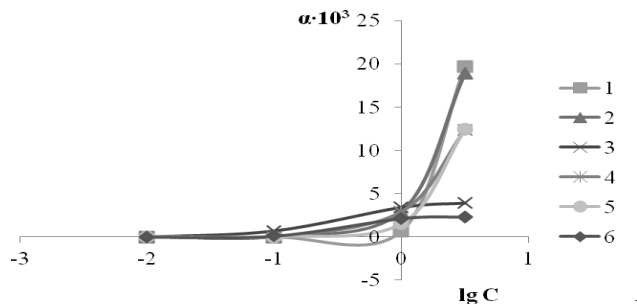


Рис. 3.9. Зависимость относительной скорости α извлечения из шабазита ионов алюминия (1 – 3) и кальция (4 – 6) от концентрации и времени обработки кислотой: 1, 4 – 1 ч; 2, 5 – 3 ч; 3, 6 – 24 ч.

Как видно из рисунка 3.8, количество выделяемых из фазы шабазита ионов кальция практически совпадает с количеством ионов алюминия, перешедших во внешний раствор кислоты. При этом извлечение ионов алюминия и кальция происходит примерно с той же относительной скоростью, которая снижается с увеличением концентрации кислоты и времени обработки (рис. 3.9, кривые 5,6).

Распределение и координация катионов в шабазите изучены в работах (Брек, 1976; Бутикова, 1993). Ионы кальция расположены в большой полости шабазита, координируясь с молекулами воды и атомами кислорода каркаса. При воздействии протона кислоты происходит разрыв связей $\text{Al} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ и $\text{Ca} - \text{O} -$, что дестабилизирует кристаллическую структуру шабазита и облегчает одновременное выделение ионов алюминия и кальция в раствор. Такой порядок извлечения этих ионов свидетельствует о более прочной связи ионов кальция со структурой шабазита по сравнению с щелочными металлами.

Глубину происходящих в структуре шабазита процессов можно проследить по изменению значения алюмосиликатного модуля $m = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. У исходного образца оно равно 4.5. Данное значение не изменяется во всех исследованных растворах щелочи и обработке 0.01 и 0.1 М растворами кислоты (рис. 3.10). Обработка 1.0 М кислотой в течение 1 и 3 ч. практически не повлияла на значение данного модуля, однако в результате обработки в течение 24 ч. резко возросло до 50 в результате вымывания 86 % ионов алюминия (рис. 3.8, кривая 3). Это привело к частичному разрушению кристаллической структуры шабазита, что отразилось на дифрактограмме сохранением лишь наиболее интенсивных рефлексов d_{101} , d_{211} , d_{401} , d_{214} . Повышение концентрации кислоты до 3 М и обработка в течение 1 ч. не сказались на изменении значения m , однако увеличение времени обработки до 24 ч. привело к значительному росту до 340, что зафиксировано полным отсутствием рефлексов в дифрактограмме.

Полученные результаты показывают двустадийность процесса взаимодействия шабазита с кислотой – ионообменное выделение ионов щелочных металлов на первой стадии и деалюминирование, совмещенное с декальцинированием на второй стадии.

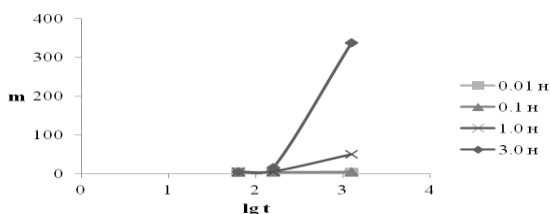


Рис.3.10. Зависимость значения m от продолжительности обработки шабазита (d 1 – 2 мм) растворами HCl

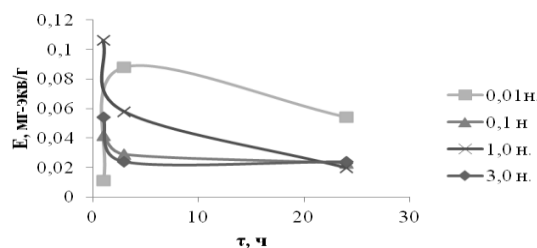


Рис.3.11. Емкость шабазита по ионам меди после кислотной обработки

Проведена оценка сорбционной способности образцов шабазита, обработанных кислотой (рис.3.11) или щелочью (рис.3.12) продолжительностью 1, 3, 24 ч., в отношении ионов меди при следующих условиях: концентрация раствора сульфата меди 0.1 н., $T = 20^\circ\text{C}$, $T:Ж = 1:50$, время контакта фаз 5 суток.

Как было показано выше, обработка шабазита 0.01М кислотой вызывает только декатионирование - замещение обменных ионов Na^+ и K^+ на ионы гидроксония, причем чем длительнее обработка, тем больше последних и выше емкость по ионам меди. С увеличением концентрации кислоты выше 0.1 н. начинается процесс деалюминирования, углубляющийся с продолжительностью обработки, что ведет к снижению сорбционной активности шабазита до исходного значения ~ 0.02 ммоль экв/г.

Щелочная обработка шабазита не повлияла на изменение кристаллической структуры шабазита. Емкость шабазита, обработанного 0.01 н. раствором щелочи, мало отличается от емкости исходного шабазита. При дальнейшем повышении концентрации щелочи емкость шабазита увеличивается на порядок (рис.3.12). Это позволяет сделать вывод о том, что при щелочной обработке происходит увеличение числа обменных ионов за счет катионов натрия.

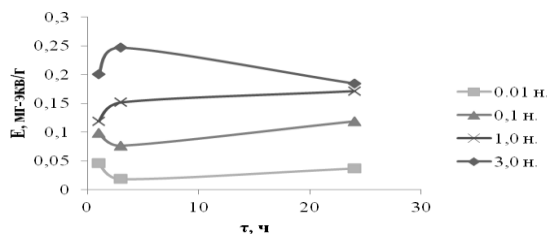


Рис. 3.12. Емкость шабазита по ионам меди после щелочной обработки

3.6. Исследование цеолитов методами ЯГР, ПМР

ЯГР-спектроскопия основана на явлении излучения и резонансного поглощения γ - квантов атомными ядрами в твердых телах без потери энергии на движение ядра. Наиболее распространенным поглотителем γ - квантов является изотоп ^{57}Fe в нитропруссиде натрия, источником распада ядер служит долгоживущий ^{57}Co . Взаимодействия ядер с химическим окружением приводят к изменениям энергии, необходимой для поглощения, что влечет: 1) сдвиги резонансных линий за счет изменения в электронном окружении; 2) квадрупольные взаимодействия; 3) магнитные взаимодействия (Драго, 1981).

Изомерный (химический) сдвиг равен разности энергий γ - кванта соответствующего перехода источника и поглотителя, компенсируемой за счёт доплеровского смещения частоты при перемещении источника относительно поглотителя и отражает распределение электронной плотности вокруг ядра, т.е. характеризует участие s - электронов в химических связях. Квадрупольное расщепление отражает взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра с окружающим его неоднородным кристаллическим (электрическим) полем. Характеризует градиент электрического поля в области ядра, т. е. связано с p - и d - электронами.

Зависимость скорости счета излучаемых источником γ - квантов или пропускания (в относительных единицах) от доплеровской скорости движения поглотителя (или источника) выражают в виде γ - резонансного спектра (Гольданский, 1966). Ширина пика спектра зависит от периода полураспада метастабильного состояния, температуры и особенностей исследуемого образца.

Наличие железа в твердом теле существенно влияет на спектры ЯГР, поэтому исследование цеолитовых туфов данным методом позволяет получить информацию о валентном и спиновом состоянии железа, распределении, локализации, симметрии электронного окружения катионов железа (Цицишвили и др., 1985).

Цеолиты Холинского и Мухор-Талинского месторождений содержат примерно близкие концентрации ионов железа, при этом содержание ионов Fe (II) значительно меньше Fe (III) (соответственно 0,29; 1,35 и 0,31; 1,28 %).

Изомерный сдвиг δ весьма чувствителен к состоянию окисления ионов железа. Так, значения δ для высокоспиновых (с неспаренными электронами) соединений Fe^{3+} находятся в пределах 0,3 – 0,7, для Fe^{2+} от 1,01 до 1,6, для ферратов от (– 0,4) до (– 0,5) мм/с (Радиоспектроскопия, 1980; Драго, 1981).

Спектры ЯГР (рис. 3.13, табл. 3.12) состоят из двух дублетных линий (Зонхоева и др., 2002), из которых левая компонента указывает на присутствие в туфах Fe^{2+} (Цицишвили и др., 1989). Недостаточно разрешенный мёссбауэровский спектр клиноптилолитового туфа представлен дублетом квадрупольного расщепления ионов Fe^{3+} , находящихся в высокоспиновом состоянии. Вид спектра позволяет предположить о наложении дублетов, принадлежащих Fe^{3+} и Fe^{2+} . Так, для соединения, содержащего железо, характеризуемого средним состоянием окисления $3\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$, значение δ составило 0,32 мм/с (Драго, 1981), что практически совпадает с полученным нами результатом (0,34 мм/с). Вполне возможно, что ионы Fe^{2+} находятся в низкоспиновом состоянии, обусловленном условиями генезиса месторождения. Ион Fe^{2+} имеет четыре неспаренных электрона, каждый со спином $1/2$, которые могут спариваться либо в полный спин 2 (высокоспиновое состояние), либо в полный спин 0 (низкоспиновое состояние). При обычном давлении энергетически более выгоден полный спин 2, при повышении давления - низкоспиновый. Так, в работе (Кантор, 2007) автор наблюдал переход Fe^{2+} из высокоспинового состояния в низкоспиновое в ферропериклазе при высоких давлениях и температурах, имитирующих мантийные условия. Низкоспиновое состояние возможно также при нахождении Fe^{2+} в поле лигандов идеальной кубической симметрии.

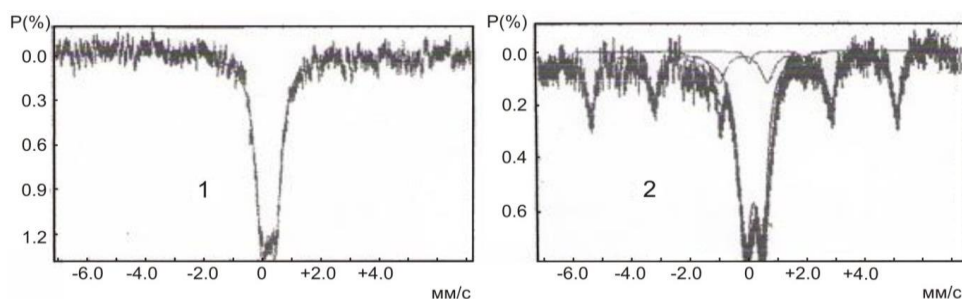


Рис. 3.13. Спектры ЯГР: 1 – клиноптилолитового; 2 – морденитового туфов

Таблица 3.12

Параметры спектров ЯГР цеолитов

Месторождение	Степень окисления Fe	$H_{эфф}$	δ	Δ	Γ	S
Холинское	$Fe^{3+} + Fe^{2+}$	0	0.34	0.47	0.49	100
Мухор-Талинское	Fe^{3+}	0	0.29	0.59	0.49	53
	Fe^{2+}	0	1.18	1.93	0.26	2
	Fe^0	333	0	0	0.55	45

Примечание: $H_{эфф}$ – эффективное магнитное поле на ядре железа, кэ; δ – изомерный сдвиг относительно M-Fe, мм/с; Δ – квадрупольное расщепление, мм/с; Γ – ширина линии поглощения на половине высоты, мм/с; S – площадь компоненты по отношению к суммарному спектру, %. Точность определения $H_{эфф} \pm 1$ кэ; $\delta, \Delta, \Gamma \pm 0.02$ мм/с; $S \pm 10\%$.

В спектре морденитового туфа, наряду с интенсивным дублетом Fe^{3+} ($S = 53\%$) и низкоинтенсивным дублетом Fe^{2+} ($S = 2\%$), содержится секстет магнитного расщепления металлического железа ($S = 45\%$). Присутствие в составе туфа металлического железа может объясняться его “заражением” при дроблении и /или восстановлением окисного железа при образовании цеолита в природных гидротермальных условиях.

Меньшее значение квадрупольного расщепления ($\Delta = 0.47 \pm 0.02$ мм/с) в спектре клиноптилолитового туфа по сравнению с морденитовым ($\Delta = 0.59 \pm 0.02$ мм/с) свидетельствует о большей симметрии электронного окружения Fe^{3+} в первом. Предполагается (Цицишвили и др., 1989), что ионы Fe^{3+} могут занимать в клиноптилолите две позиции: С (1) и М (4). В первой позиции они локализованы в А - канале в координации с двумя атомами тетраэдрического кислорода и четырьмя молекулами воды, во второй координированы шестью молекулами сорбированной воды, образующих октаэдр. По данным, полученным методом ЭПР (Собохоева др., 2000), ионы трехзарядного железа в исследуемом туфе локализованы в тетраэдрической позиции, изоморфно замещая структурные катионы кремния и алюминия.

Большой изомерный сдвиг δ и большое квадрупольное расщепление Δ характерны для высокоспиновых ионов Fe^{2+} (Драго, 1981). В работе (Czakó-Nagy, 1988) линии в спектрах природного клиноптилолита и морденита с $\delta = 0.368$ мм/с и 0.334 мм/с отнесены к ионам 3х - зарядного железа, заменивших ионы кремния в тетраэдрической координации, а линия с $\delta = 1.144$ мм/с – к ионам 2х-зарядного железа в октаэдрической координации, компенсирующих избыточный отрицательный заряд алюмосиликатного каркаса. Однако авторами (Senderov, 1989), изучавшими спектры ЯГР при введении в морденит ионов Fe^{3+} в процессе синтеза, установлено, что они не входят в решетку цеолита, а находятся в соединениях с тетраэдрической координацией. Согласно (Радиоспектроскопия, 1980), изомерный сдвиг Fe^{2+} в восьмерной координации равен 1.57 мм/с, в октаэдрической – 1.29 - 1.49, в тетраэдрической – 1.08 - 1.25, в плоском квадрате – 1.01 мм/с. Значение изомерного сдвига δ для цеолита Мухор - Талинского месторождения равно 1.18, что позволяет предположить тетраэдрическую координацию ионов Fe^{2+} при изоморфном замещении ионов Al, Si в кристаллической структуре цеолита. Присутствие ионов железа в высокоспиновом состоянии косвенным образом характеризует слабость кристаллических полей исследованных сорбентов. Таким образом, ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} в клиноптилолитовом туфе находятся в высокоспиновом состоянии в октаэдрической координации. В морденитовом туфе высокоспино-

вые ионы железа находятся: Fe^{3+} в октаэдрическом, ионы Fe^{2+} - в тетраэдрическом окружении. Кроме того, присутствует металлическое железо, вызвавшее уширение линий спектра ПМР.

Метод протонного магнитного резонанса (ПМР) является наиболее широко распространенным частным случаем ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Метод ЯМР основан на резонансном поглощении энергии внешнего высокочастотного поля веществом с ненулевыми магнитными моментами ядер. Ненулевым ядерным магнитным моментом обладают ядра 1H , 2H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P . Спектры, измеренные на ядрах 1H , называются спектрами ПМР. Ядро 1H может находиться в двух состояниях: его собственный магнитный момент может ориентироваться по направлению внешнего поля и против поля. Частота резонансного поглощения зависит от состояния электронной оболочки атома 1H : ядра химически идентичных атомов водорода поглощают излучение одной и той же частоты, ядра химически различающихся атомов водорода поглощают излучение разной частоты, что проявляется в спектре разными линиями поглощения.

Метод является весьма эффективным для изучения состояния молекул воды в структуре цеолита (Габуда, 1982; Природные, 1985). Спектры ПМР цеолитов с изолированными друг от друга молекулами неподвижной воды широкие, с характерной дублетной структурой, а спектры цеолитов с анизотропно подвижными молекулами воды более узкие (Природные, 1985).

На рис. 3.14 (образец 1) приведен хорошо разрешенный двухкомпонентный спектр ПМР клиноптилолитового туфа Холинского месторождения. Вид спектра свидетельствует о наличии двух структурно - неэквивалентных положений молекул воды: первая синглетная линия поглощения (а) обусловлена поступательным движением подвижных молекул, а вторая линия поглощения (в) имеет слабую дублетность, указывающую на анизотропное вращение связанных молекул воды в центрах адсорбции.

Спектр ПМР морденитового туфа (рис. 3.14, образец 2) также содержит две линии поглощения, что указывает на обладание молекулами воды двумя степенями свободы – вращательной и поступательной, однако из-за сильного уширения линии не разрешаются.

Широкие спектры при комнатной температуре характерны для узкопористых цеолитов группы натролита, анальцима, в которых молекулы воды “жестко” связаны с алюмосиликатным каркасом водородными связями. Спектры природных морденита, гейландита представляют собой узкие дублеты (Радиоспектроскопия, 1967). Уширение линий спектра ПМР морденитового туфа может быть связано с присутствием большего, чем в клиноптилолитовом, количества ферромагнитных примесей (Радиоспектроскопия, 1980).

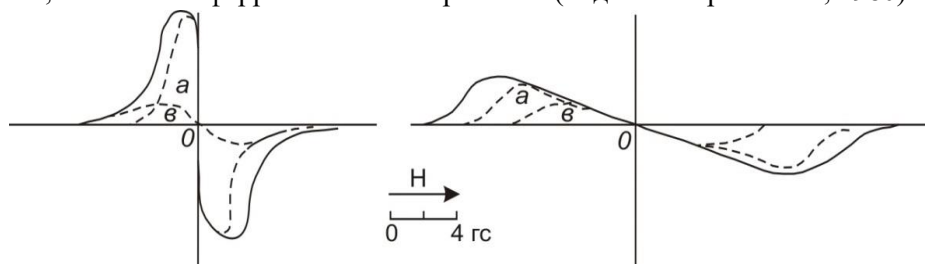


Рис. 3.14. Спектры ПМР: 1 – клиноптилолитового-; 2 – морденитового туфов; а, в – линии поглощения

Глава 4

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТОВ И ЦЕОЛИТИТОВ

Сорбция представляет собой физико-химический процесс в гетерогенной системе, в результате которого происходит как поверхностное (адсорбция), так и объемное поглощение (абсорбция) каким-либо веществом газа, пара или растворенного вещества из окружающей среды. В зависимости от характера взаимодействия фаз различают физическую адсорбцию, обусловленную Ван-дер-Ваальсовыми силами, хемосорбцию, при которой между сорбентом и сорбатом происходит химическое взаимодействие, приводящее к образованию третьего вещества.

Ван-дер-ваальсовыми называются взаимодействия между частицами с нулевым суммарным зарядом. Выделяют три основных типа взаимодействий Ван-дер-Ваальса: индукционное, ориентационное взаимодействия, связанные с наличием у молекул постоянного дипольного или мультипольного момента, взаимодействие за счет дисперсионных сил, вносящих наибольший вклад в ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Силы Ван-дер-Ваальса проявляют себя в сравнительно узком слое вблизи поверхности.

Особенностями физической адсорбции являются малые изменения энергии, неизменность молекулярной природы адсорбата, возможность взаимодействий между частицами адсорбата и адсорбента и между самими частицами адсорбата как в вертикальных слоях, так и в горизонтальном направлении в пределах адсорбционного слоя.

Чаще всего сорбция включает оба механизма. Частным случаем хемосорбции является ионный обмен, при котором происходит обратимая стехиометрическая химическая реакция обмена ионами между фазами. Между физической и химической адсорбцией существуют промежуточные случаи адсорбции за счет образования водородных связей, проявления дисперсионных межмолекулярных сил притяжения (неспецифическая адсорбция), электростатических сил взаимодействия между ионами, диполями или квадрупольями.

Адсорбция, ионный обмен, химические реакции являются основными процессами взаимодействия веществ с окружающей средой. Так, в окружающей среде многие загрязнители существуют в виде анионов солей, растворенных в воде или сорбированных на компонентах почв, миграция которых осуществляется путем сорбционно-десорбционных процессов (Голубев и др., 1968; Печенюк, 2008). В природе сорбция предшествует появлению большинства новообразованных форм вещества, поэтому исследование процессов, происходящих на границе раздела фаз, является важной и сложной задачей (Миронов, 1989).

Для количественной характеристики сорбционной способности сорбентов в водных растворах обычно определяют изменение концентрации определяемого иона в растворе. Зависимость величины сорбции от концентрации иона в растворе при постоянной температуре называют изотермой сорбции и выражают в мг-экв/г, мэкв/г (Гельферих, 1962), мг·моль⁻¹/г (Челищев и др., 1987), ммоль экв·г⁻¹ (Природные, 1985). Методики определения статических, кинетических и динамических характеристик ионного обмена приведены в работе В.А. Никашиной с соавт. (1975).

Для изучения механизма сорбции исследуют форму изотермы, наличие плато на изотерме, скорость сорбции, природу взаимодействия между раствором и растворенным веществом, адсорбатом и адсорбентом. Различные формы рассматриваемых изотерм по классификации Гильса (Киселев и др., 2005) представлены на рис. 4.1.

1. К классу S отнесены изотермы, начальный участок которых выгнут относительно оси концентраций и при увеличении концентрации вещества получается точка перегиба, которая придает изотерме характерную S - образную форму.

2. Изотермы класса L (класс Ленгмюра) характеризуются вогнутой линией относительно оси концентрации. По мере увеличения концентрации адсорбция достигает насыщения и приводит к образованию плато; образование второго и последующих плато указывает на протекание процесса полимолекулярной адсорбции.

3. Изотермы класса H наблюдаются при чрезвычайно сильной адсорбции при низких концентрациях в результате высокого сродства адсорбата и адсорбтива.

4. Изотермы класса C наблюдаются на микропористых телах и указывают на постоянное распределение.

Константа в уравнениях адсорбции (Ленгмюра, БЭТ и др.) в основном связана с энергией активации удаления растворенного вещества с поверхности. Если взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества пренебрежимо мало, то энергия активации не зависит от степени заполнения поверхности, что приводит к изотермам типа L или H. Если сила взаимодействия между адсорбированными молекулами больше силы взаимодействия между растворенным веществом и твердым телом, энергия активации возрастает, а совместная адсорбция описывается S-образной изотермой. В этом случае молекулы растворенного вещества стремятся расположиться на поверхности в виде цепей или кластеров.

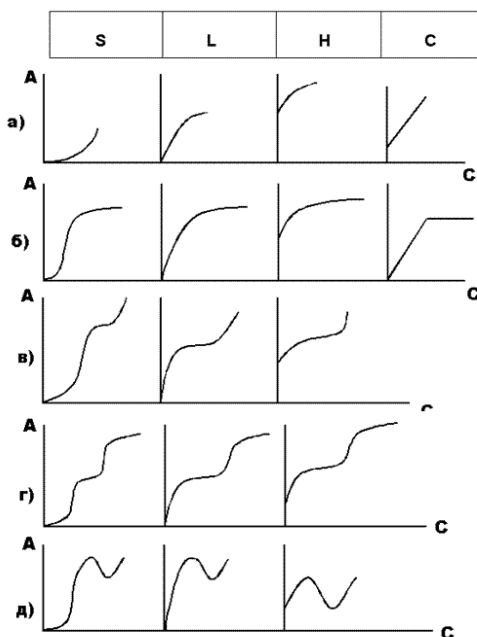
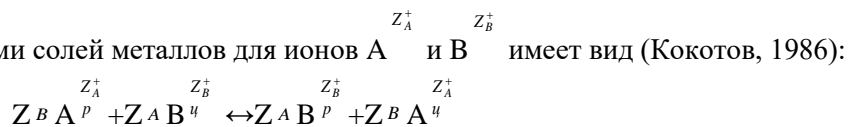


Рис. 4.1. Формы изотерм по классификации Гильса

Скорость сорбционного процесса определяют по изменению концентрации иона во времени. Исследование кинетических закономерностей позволяет оценить влияние структуры цеолитов на скорость обмена. Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростями отдельных стадий. Считается что, если скорость химической реакции меньше, чем скорость диффузии, то процесс лежит в кинетической области и, наоборот, если больше, то в диффузионной области. Перенос вещества между зерном сорбента и раствором в ионном обмене обычно определяется диффузией. В случае медленного подвода вещества к поверхности сорбента скорость обмена лимитируется внешнедиффузионной стадией обмена и, наоборот, в случае медленной диффузии в зерно – внутридиффузионной стадией. Кроме того, диффузия может протекать по смешанному механизму (Голубев и др., 1968; Кокотов, 1970).

Цеолиты проявляют катионообменные свойства, поэтому множество работ посвящено изучению обмена 1, 2 - хзарядных катионов. В монографии Д.Брека (1976) освещены адсорбционные и ионообменные свойства в основном синтетических цеолитов, из природных цеолитов рассмотрены ионный обмен 1, 2-хзарядных катионов на шабазите, клиноптилолите, филлипсите. Монографии Челищева Н.Ф. с сотр. (1987; 1988) посвящены ионообменным свойствам морденита, клиноптилолита, эрионита по отношению к Ag^+ , щелочным, щелочноземельным, переходным металлам (Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Mn, Pb). В книге (Природные, 1985) описаны адсорбционные, хроматографические, ионообменные и каталитические свойства основных породобразующих цеолитов - шабазита, клиноптилолита, филлипсита, морденита, анальцима, эрионита по 1,- 2 - хзарядным катионам. Сорбция многозарядных анионообразующих ионов на цеолитах практически не изучена.

Ионный обмен на цеолитах зависит от химического состава и особенностей их структуры, мест локализации и распределения катионов (Кокотов, 1970). Обменная реакция взаимодействия цеолитов с водными растворами солей металлов для ионов $A^{z_A^+}$ и $B^{z_B^+}$ имеет вид (Кокотов, 1986):



Для исследования сорбционных свойств цеолитов и цеолититов при контакте с однокомпонентными растворами ставились эксперименты с поочередным варьированием одного из переменных при постоянстве других, при контакте со смешанными растворами проводилось планирование эксперимента по методу симплексных решеток (Вершинин и др., 2005; Семенов, 2001; 2005; ГОСТ 24026-80). Основными задачами планирования экспериментов являются анализ результатов эксперимента и оптимизация процесса.

Для сложных гетерогенных процессов физико-химические закономерности их протекания бывают зачастую неизвестны, тогда прибегают к эмпирическим моделям, основанным на аппроксимации экспериментальных данных (Гартман и др., 2008). По результатам эксперимента определяются вид математического описания и значения коэффициентов уравнения регрессии (Ровенькова, 1977).

Возникновение современных методов планирования многофакторных экспериментов связано с работой Фишера “The Design of Experiments” (Fisher, 1923). В зависимости от поставленной задачи используют различные схемы многофакторных экспериментов - полный факторный эксперимент, дробный факторный эксперимент, центральные композиционные планы, звездные планы, планы для смесей, планы на латинских квадратах, планы для поверхностей и т.д. (Боровиков, 2003, Таблицы, 1982). Для решения задач статистического анализа данных в среде Windows существует множество специализированных и универсальных статистических пакетов (Буре, 2007). Универсальные пакеты Statistica, SAS, Statgraphics, Systat, S-plus отличаются широким диапазоном применяемых методов.

Метод планирования эксперимента использован М.Н.Рахлевской (1980) для исследования адсорбции из многокомпонентных растворов, А.Н. Смагуновой для рентгенофлуоресцентного анализа растворов (2008).

Метод симплексных решеток позволяет изучить свойства 3-х компонентной системы в зависимости от ее состава путем графического изображения диаграммы “состав - свойство” в виде правильного треугольника, на сторонах которого откладывают доли компонентов x_1, x_2, x_3 (Аввакумова, 1982). Важным условием применения метода является ограничение:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (1)$$

Особенностями симплексных решеток или планов Шеффе являются насыщенность, обеспечивающая минимизацию проводимых экспериментов и композиционность, т.е. способность включать в себя планы низших порядков. Планы 1 - го и 2 - го порядков являются D – оптимальными (Рузимов и др., 1980).

Для математического описания диаграмм состав – свойство используют приведенные полиномы, полученные из обычных полиномов с учетом условия (1). В общем случае математическая модель записывается в виде приведенного полиномиального уравнения с неизвестными коэффициентами:

$$\hat{y} = f(X, ?), \quad (2)$$

где \hat{y} - переменная состояния объекта исследования; X - матрица факторов; $?$ - матрица коэффициентов.

Полином первого порядка имеет вид (Рузимов и др., 1980):

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^k ?_i x_i \quad (3)$$

Полином второго порядка:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^k ?_i x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k ?_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

Полином третьего порядка:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^k ?_i x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k ?_{ij} x_i x_j + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j \neq v}}^k ?_{ijv} x_i x_j x_v \quad (5)$$

Полином четвертого порядка:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^k ?_i x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k ?_{ij} x_i x_j + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k \alpha_{ij} x_i x_j (x_i - x_j)^2 + \sum_{\substack{i,j,v=1 \\ i \neq j \neq v}}^k \beta_{ijv} x_i^2 x_j x_v + \sum_{\substack{i,j,v=1 \\ i \neq j \neq v}}^k \beta_{ijjv} x_i x_j^2 x_v + \sum_{\substack{i,j,v=1 \\ i \neq j \neq v}}^k \beta_{ijvv} x_i x_j x_v^2 +$$

$$+ \sum_{\substack{i,j,v=1 \\ i \neq j \neq v}}^k \beta_{ijv} x_i x_j x_v x_l \quad (6)$$

Для трехкомпонентной системы полином второй степени имеет вид (Аввакумова и др., 1982):

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2; \quad (7)$$

Приведенный полином содержит меньшее количество коэффициентов:

$$\hat{y} = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 \quad (8)$$

Значения коэффициентов уравнения регрессии вычисляют по методу наименьших квадратов (МНК) или по специально выведенным формулам. Проверку адекватности выбранной математической модели проводят по одному или нескольким дополнительным проверочным точкам. Для статистической оценки математической модели проводят проверку однородности дисперсии среднего арифметического значения в каждой строке матрицы по критерию Кохрена, рассчитывают дисперсию воспроизводимости, проверяют значимость, т.е. существенное отличие от нуля, коэффициентов уравнения регрессии и адекватность математической модели с использованием критерия Стьюдента. (Аввакумова и др., 1982; Гартман и др., 2008).

Важнейшим этапом планирования эксперимента является интерпретация математической модели, которая включает в себя анализ влияния отдельных факторов и их взаимодействий, особенности поведения отклика в различных частях факторного пространства и оптимизация исследуемого процесса (Вершинин и др., 2005). Зависимость отклика от относительного содержания компонентов в трехкомпонентной смеси может быть визуализировано в виде тернарных поверхностей (Боровиков, 2003).

Процесс сорбции описывается в виде:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \quad (9)$$

Входным параметром служит концентрация сорбата, а выходным – ёмкость сорбента. Обработка данных экспериментов, расчёты моделей проводились с помощью табличного процессора Excel.

4.1. Сорбция 1-зарядных ионов (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+)

Клиноптилолит проявляет повышенную избирательность к крупным негидратированным катионам Cs^+ , Rb^+ и K^+ по сравнению с Na^+ . Весьма селективен к ионам аммония, сорбция которых протекает с резкой избирательностью по сравнению с другими катионами.

Ионно-ситовой эффект оказывает большое влияние на обмен ионов натрия на цезий в анализиме, в результате которого достигается неполная степень обмена. Так, в шабазите не происходит обмен между ионами натрия и крупными ионами лантана (Жданов др., 1981). Стильбит проявляет высокую избирательность к цезию и калию, которая снижается с повышением температуры.

Исследована зависимость скорости обмена щелочных (Cs^+ , K^+ , Li^+) и щелочноземельных металлов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) от концентрации внешнего раствора, температуры и размера зерен на Na-форме природного клиноптилолита (Челищев и др., 1988). Равновесие достигается быстрее при обмене щелочных металлов, время достижения равновесия уменьшается с увеличением концентрации исходного раствора, температуры опыта и уменьшения размера зерен. Основная доля емкости, реализуемая по внешнедиффузионному механизму (60-80%), незначительно зависит от концентрации раствора и фракции цеолита. Найденные зависимости величин кинетических параметров обмена щелочных металлов от условий эксперимента характерны и для щелочноземельных металлов. Предельная скорость обмена для ионов бария в отличие от других щелочноземельных металлов достигается при концентрации внешнего раствора 0,1 М. Энергия активации для обмена $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ почти в два раза выше по сравнению с таковой для обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$, соответственно 5.35 и 2.90 ккал/моль (Челищев и др., 1988).

Проведен эксперимент по обмену ионов аммония согласно методике, описанной в (Челищев и др., 1987), из ~ 0.25 н. растворов NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на цеолититах Забайкалья с размерами зерен d 0.5-0.25 мм при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж=1:50 (табл.4.1). Раствор с сорбентом перемешивали на встряхивателе в течение 5 минут и отстаивали 3 ч. Затем разделяли фазы и проводили опре-

деление содержания ионов аммония в растворе фотометрическим методом с реактивом Несслера при длине волны 425 нм и толщине слоя 5 см (Лурье, 1989).

Таблица 4.1.

Емкость (ммоль экв/г) цеолитов Забайкалья по ионам аммония из растворов различных солей

Цеолитит месторождения	NH_4Cl	NH_4NO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Холинское	0.53 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.64 ± 0.02	0.43 ± 0.03
Мухор-Талинское	0.29 ± 0.02	0.43 ± 0.01	0.42 ± 0.02	0.26 ± 0.02
Гавриловское	0.22 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.42 ± 0.02	0.13 ± 0.02
Бадинское	0.16 ± 0.01	0.42 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.13 ± 0.01

Сравнение полученных результатов по емкости цеолитов по ионам аммония, полученных в ходе 3-х часового контакта с раствором NH_4Cl с данными, полученными в аналогичных условиях (Челищев и др., 1987), показало близость по емкости цеолитов Забайкалья к цеолитовым породам Пегаса, но ниже емкости клиноптилолит - гейландитовых пород Дзегви (1.5), Хонгуруу (1.3), Тедзами (1.2). Из таблицы видно, что ионообменная емкость цеолитов зависит от природы коиона. Так, наибольшая емкость реализуется из раствора гидрофосфата аммония на цеолитите Холинского месторождения, наименьшая из раствора молибдата аммония на цеолититах Гавриловского и Бадинского месторождений.

Сняты изотермы $C_u = f(C_p)$, где C_u – сорбированное количество иона, ммоль экв/г; C_p – равновесное количество иона в растворе, ммоль экв/мл, обмена ионов аммония из растворов NH_4Cl в интервале концентраций до 0.04 М на цеолититах Холинского и Мухор-Талинского месторождений в следующих условиях: d 0.5-1 мм, Т:Ж=1:50, время контакта 24 ч. (рис. 4.2). Из изотерм видно, что клиноптилолитовый туф обнаруживает высокую селективность к ионам аммония, в отличие от морденитового туфа. Изотерма обмена на последнем содержит S-образный перегиб, обусловленный, вероятно, различной доступностью внутрикристаллических пустот морденита (Брек, 1976). Так, морденит обладает двумерной системой непересекающихся каналов, в которые ведут окна из 12-членных колец с поперечным сечением 0.67 x 0.7 нм и окна с 8-членными кольцами 0.29 x 0.57 нм. Размер последних является критическим для иона NH_4^+ , обладающего радиусом 1.43 Å, по другим источникам 1.59 Å (Лурье, 1967), что послужило ограничивающим фактором.

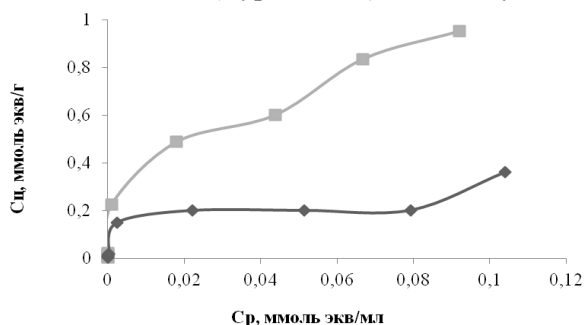


Рис.4.2. Изотермы обмена ионов аммония на клиноптилолитовом- (1) и морденитовом (2) туфах

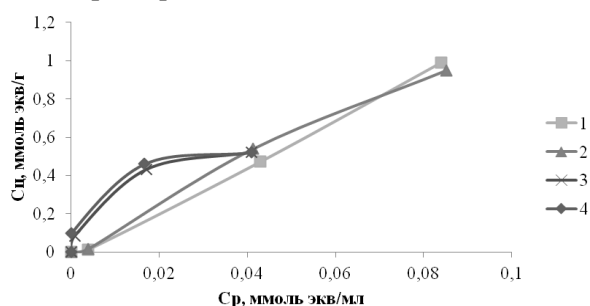


Рис. 4.3. Изотермы обмена ионов Na^+ (1,2), K^+ (3,4) на цеолитите Холинского (1, 3) и Мухор-Талинского (2,4) месторождений

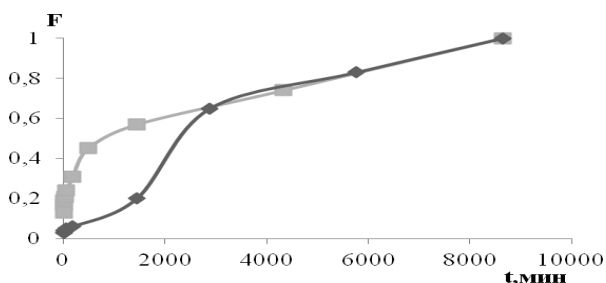


Рис. 4.4. Кинетические кривые обмена ионов калия (1) и аммония (2) на морденитовом туфе

Получены изотермы обмена ионов натрия, калия на цеолититах Холинского и Мухор-Талинского месторождений из растворов хлоридов в следующих условиях: интервал концентраций до 0.1 М, d 0.5-1 мм, Т:Ж=1:50, время контакта 24 ч. (рис. 4.3). Анализ ионов калия и натрия проводился методом пламенно-эмиссионной спектрометрии на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-1.

Изотерма обмена ионов калия имеет выпуклый вид, свидетельствующий о более выраженной избирательности к ним клиноптилолит- и морденитсодержащих туфов по сравнению с ионами натрия, что согласуется с выводами, приведенными в (Природные, 1985) о селективности клиноптилолита к крупным негидратированным ионам Cs⁺, Rb, K⁺. Радиусы ионов K⁺, Na⁺ равны соответственно 152, 116 пм (Лидин, 2008).

Исследована кинетика обмена ионов аммония и калия на морденитовом туфе (d 1-2 мм) в следующих условиях: концентрация раствора сульфата аммония 0.17 М, сульфата калия 0.11 М, Т:Ж=1:10, время контакта фаз от 5 минут до 6 суток с периодическим перемешиванием (Абашеева и др., 1999). Определение ионов аммония проводилось фотометрическим методом с реактивом Несслера при длине волны 425 нм и толщине слоя 5 см (Лурье, 1989). Полученные результаты представлены на рис. 4.4, табл.4.2.

Равновесие ионов аммония на морденитовом туфе устанавливается медленнее, чем по ионам калия. Максимальная емкость за 6 суток контакта по ионам калия составила 0.97 ммоль экв/г, по ионам аммония 1.33 ммоль экв/г. Скорость обмена ионов NH₄⁺ лимитируется внутридиффузионным механизмом, т.к. значение константы скорости В, характеризующей внутридиффузионный механизм, на 3 порядка меньше значения константы скорости обмена R во внешнедиффузионной области, в отличие от ионов К, скорость обмена которых контролируется смешанным механизмом (Челищев и др., 1988). По быстрому внешнедиффузионному механизму обменивается всего 5 % ионов аммония. Скорость диффузии ионов аммония на порядок меньше ионов калия. Радиус иона K⁺, равный по Гольдшмидту 1.33 Å, позволяет свободнее диффундировать по непересекающимся каналам структуры морденита, по сравнению с ионом NH₄⁺, обладающим радиусом 1.43 - 1.59 Å. Ступенчатый характер кинетической кривой, проявившийся через сутки контакта фаз, связан, вероятно, с диффузией ионов аммония вначале по узким боковым каналам, переходящей затем в главные каналы, о чем было высказано предположение в работе (Челищев и др., 1988).

Таблица 4.2

Кинетические параметры обмена ионов калия и аммония на морденитовом туфе

Обмениваемый ион	Доля емкости за счет внешней диффузии, %	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		dQ/dt, моль экв/г·с	K, мл/г	R, с ⁻¹	B, с ⁻¹	D, см ² /с
K ⁺	30	2·10 ⁻³	1.4	9·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁹
NH ₄ ⁺	5	1·10 ⁻³	0.2	3·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁷	4·10 ⁻¹⁰

При использовании цеолитита в калиевой или аммонийной форме в качестве источника важнейших для растений ионов калия и аммония необходимы данные по способности сорбента к их обратной отдаче почве. Из табл. 4.3., содержащей данные по десорбции ионов водой, следует постепенный выход ионов калия из фазы морденитового туфа, в отличие от ионов аммония, десорбция которых отсутствует.

Таблица 4.3.

Десорбция ионов калия водой из фазы морденитового туфа

Время контакта, ч.	0.5	1	3	6	24
Десорбировано, г/кг	0.98	2.44	2.92	4.09	4.88
%	2.6	6.4	7.7	10.8	12.9

Определена сорбционная способность цеолитита Холинского месторождения (d 1-2 мм) по ионам Ag^+ из азотнокислых растворов в интервале концентраций 0.018 – 0.545 н. при Т:Ж=1:10 (рис.4.5). При начальной концентрации раствора 0.1 н. достигается максимальное насыщение сорбента. В выбранном интервале концентраций степень поглощения ионов серебра составляет от 9.5 до 85.7%.

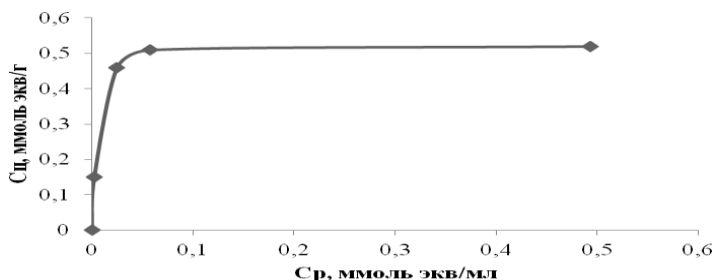


Рис. 4.5. Изотерма сорбции ионов Ag^+ на цеолитите Холинского месторождения

4.2. Сорбция 2-хзарядных ионов (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{3+})

В работе (Зеленин и др., 2005) сообщаются результаты исследований сорбции ионов двухзарядных ионов металлов криогранулированными гидроксидами циркония (ГГЦ), титана (ГГТ), железа (ГГЖ). Установлено образование в фазе сорбента нерастворимых соединений; количество сорбируемого вещества зависит от растворимости и прочности гидроксокомплексов ионов металлов сорбата, сорбирующихся на начальной стадии сорбции за счет водородных связей. Свойства гидроксо соединений характеризуются константами ионизации акваионов pK_r и энергией образования нейтрального гидроксокомплекса $\Delta G_{ГК}$ (кал/моль). Для сорбции ионов Cu , Zn , Co , Ni на гидроксиде железа показатели равны соответственно: $\Delta G_{ГК}$ – 59.5; 131.5; 123.5; 86.1; pK_r – 6.8; 8.8; 8.9; 10.6.

Двухзарядные катионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} хуже извлекаются клиноптилолитом из растворов (Природные, 1985), причем, чем меньше радиус двухвалентного катиона и соответственно выше его гидратационная способность, ионный потенциал и отношение заряда к координационному числу, тем меньше емкость. Сумма обменных катионов, определенная по данным химического анализа, оказалась ниже максимальной обменной емкости, определяемой по содержанию либо алюминия в тетраэдрической координации, либо обменных катионов в цеолите. Дефицит катионов может быть связан с различием структурных позиций обменных центров в цеолите, когда один из компонентов не замещает полностью другой в связи со значительной разницей в размерах; так, 2-хвалентные катионы входят в цеолиты в частично или полностью гидратированном состоянии. Кроме того, дефицит катионов объясняется понижением отрицательного заряда матрицы цеолита за счет внедрения протона в алюмокремнекислородную матрицу с образованием OH^- группы либо с образованием иона оксония (H_3O^+) в результате взаимодействия протона с цеолитной водой (Челищев и др., 1987), который становится третьим конкурирующим катионом. В минералогии “цеолитной” обозначают воду, которую можно удалить при повышенной температуре и подходящем давлении паров (во внешней среде) без разрушения структуры и которая вновь поглощается при восстановлении исходных условий (Природные, 1985). Дефицит катионов может быть связан также с частичным гидролизом катионов и замещением их ионами гидроксония (H_3O^+), при этом катиондефицитные формы цеолитов могут проявлять свойства, обусловленные присутствием OH^- групп (Жданов и др., 1981).

При помощи радиохимического метода изучена кинетика обмена катионов на шабазите: $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$; $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}$; $\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}$; $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}$ (Жданов и др., 1981). Отмечено, что ионы бария по сравнению с ионами кальция и стронция обладают высоким коэффициентом самодиффузии и низкой энергией активации E_a , вследствие чего ион бария ведет себя как одновалентный катион при прохождении через 8-членные кольца шабазита. Ионный обмен происходит преимущественно в главных каналах цеолита.

Кинетические параметры выявили зависимость скорости обмена ионов никеля и серебра на модифицированных Na - и H - формах клиноптилолита от размера зерен и температуры. Никель извлекается клинопти-

лолитом в виде комплексного иона $(Ni(NH_3)_6)^{2+}$ (Махмудов и др., 1982). Установлено, что основная часть (60 - 70%) обменной емкости при обмене ионов никеля реализуется за счет внешнедиффузионного механизма и скорость процесса возрастает с увеличением концентрации раствора, температуры опыта и уменьшением размера зерен сорбента. При обмене ионов серебра, наоборот, преобладает внутридиффузионный механизм и скорость процесса зависит от температуры. Величина энергии активации для обмена ионов серебра в два раза больше, чем ионов никеля.

Изотермы обмена ионов кальция получены нами из растворов хлоридов на цеолититах Холинского и Мухор-Талинского месторождений (d 0.5-1 мм) в интервале концентраций до 0.1 М, Т:Ж=1:50, при продолжительности контакта 24 ч. Анализ ионов кальция проводился комплексонометрическим титрованием трилоном Б с индикатором.мурексидом.

Как следует из рис. 4.6, исследуемые цеолититы способны к извлечению ионов кальция из раствора $CaCl_2$, несмотря на их содержание в составе исходных туфов. По форме изотерм следует отметить проявление большей селективности клиноптилолитового туфа к ионам кальция.

Поглощение ионов кальция на цеолититах Холинского, Гавриловского и Мухор-Талинского месторождений в динамических условиях представлено выходными кривыми на рис.4.7, полученными при пропускании 0.01 н. раствора $CaCl_2$ через колонку высотой 40 см, диаметром 1,2 см со скоростью $2.95 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$. Масса цеолитита в колонке 30 г.

Ионы кальция по-разному удерживаются в фазе цеолититов: проскок ионов произошел после пропускания 5, 14 и 36 колоночных объемов раствора $CaCl_2$ через колонки, заполненные цеолититом соответственно Мухор-Талинского, Гавриловского и Холинского месторождений. Полное насыщение достигнуто после пропускания 40, 53 и 58 колоночных объемов (рис.4.7). Значения ДОЕ и ПДОЕ приведены в табл. 4.4.

Десорбция ионов кальция проводилась путем пропускания через колонки, насыщенные ионами кальция, 1.0 н. раствора $NaCl$ (рис.4.8, табл.4.4). Основное количество ионов кальция десорбируется из фазы всех цеолититов при пропускании примерно 5 колоночных объемов раствора хлорида натрия. Отношение колоночного объема раствора хлорида кальция, при котором отмечен проскок ионов, к объему десорбирующего раствора хлорида натрия равно 1, 3, 5 для туфов соответственно Мухор-Талинского, Гавриловского и Холинского месторождений, т.е. степень концентрирования на клиноптилолитовых туфах равна 3 и 5.

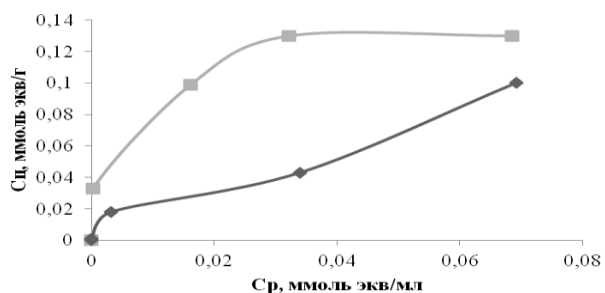


Рис. 4.6. Изотермы обмена ионов Ca^{2+} на цеолититах Холинского (1) и Мухор-Талинского (2) месторождений

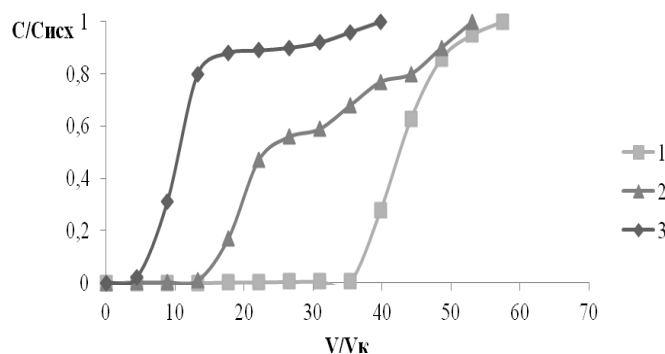


Рис.4.7. Выходные кривые обмена ионов Ca^{2+} на цеолититах Холинского (1), Гавриловского (2), Мухор-Талинского (3) месторождений

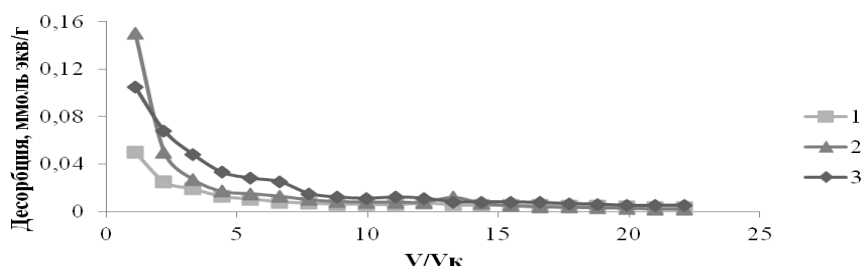


Рис.4.8. Десорбция ионов Ca^{2+} из фазы цеолитита Мухор-Талинского (1), Гавриловского (2), Холинского (3) месторождений

Таблица 4.4

Результаты сорбции и десорбции ионов Ca^{2+} на цеолититах в динамических условиях

Месторождение	Содержание Ca^{2+} в исходном туфе, ммоль экв/г	ДОЕ, ммоль экв/г	ПДОЕ, ммоль экв/г	Суммарное содержание Ca^{2+} , ммоль экв/г	Извлечено	
					ммоль экв/г	%
Холинское	0.70	0.50	0.80	1.50	0.88	59
Гавриловское	0.62	0.30	0.60	1.22	0.83	68
Мухор-Талинское	1.00	0.13	0.30	1.30	0.46	35

Изотермы обмена ионов $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ на Na-замещенных минералах цеолитов сняты в статических условиях из 0,001 н. раствора сульфата меди методом постоянных масс (рис. 4.9) за время контакта фаз в течение 3 суток. Значение pH исходного раствора 6,0, что свидетельствует о гидролизе соли сульфата меди, присутствия в растворе, наряду с катионами Cu^{2+} , гидроксокомплексов $\text{Cu}(\text{OH})\text{SO}_4$.

Наибольшая емкость реализуется на шабазите, представляющем собой широкопористый цеолит с трехмерной системой каналов, доступной для обмена, а наименьшая – на мезолите с одномерной системой каналов (Брек, 1976). Уменьшение емкости происходит в том же порядке, в котором уменьшается величина свободного объема: шабазит > стильбит > сколецит > мезолит > анальцит.

Анальцит и мезолит были регенерированы 1.0 М раствором NaCl в динамическом режиме, после чего проведен второй цикл обмена ионов меди на ионы натрия (рис.4.10 - 4.12). Наряду с анализом содержания ионов меди определялось количество вытесняемых в раствор ионов натрия. В процессе регенерации из фазы анальцита извлечено 4,3 % , мезолита 6.1 % от общего количества сорбированных ионов меди. Как следует из рисунков, после регенерации обменная емкость мезолита, анальцита по ионам меди восстановилась частично ввиду неполного удаления ионов меди. Во втором цикле количество обмениваемых на анальците ионов меди превышает количество вытесняемых ионов натрия (рис.4.11).

В отличие от анальцита и мезолита, емкость стильбита с увеличением концентрации раствора восстанавливается (рис.4.13). При этом количество обмениваемых ионов меди на регенерированном стильбите эквивалентно количеству вытесненных ионов натрия (рис.4.14).

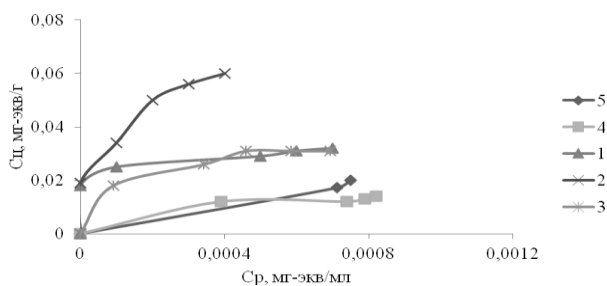


Рис.4.9. Изотермы обмена $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ на: 1 – стильбите; 2 – шабазите; 3 – сколеците; 4 – мезолите; 5 – анальциме

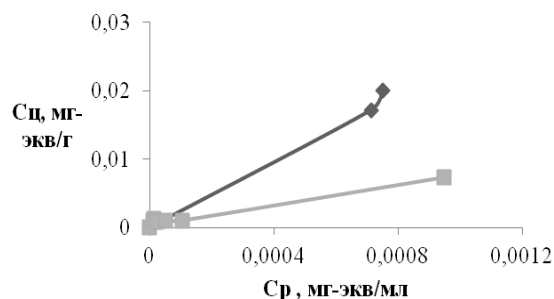


Рис.4.10. Изотермы обмена $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ на анальциме: 1 - регенерированном; 2 - исходном

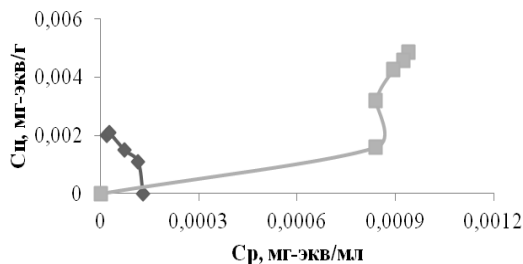


Рис. 4.11. Эквивалентность обмена ионов на дважды регенерированном анальциме: 1 – Na^+ ; 2 – Cu^{2+}

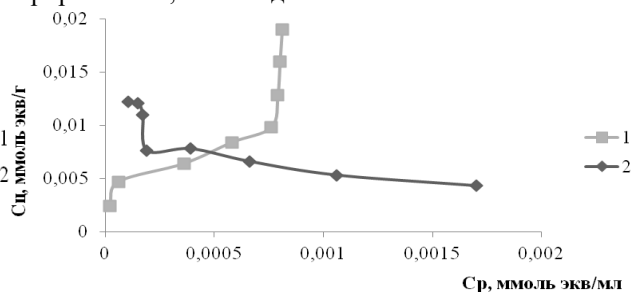


Рис.4.12. Эквивалентность обмена на регенерированном мезолите: 1 – Cu^{2+} ; 2 – Na^+

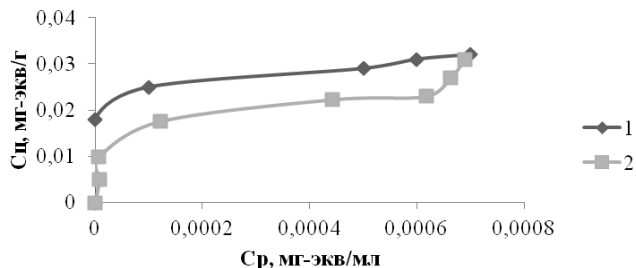


Рис.4.13. Изотермы обмена $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ на исходном (1) и регенерированном стильбите (2)

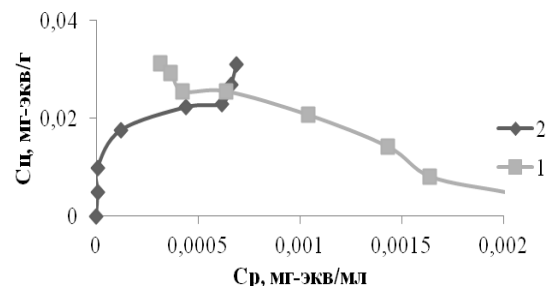


Рис. 4.14. Эквивалентность обмена ионов на регенерированном стильбите: 1 – Na^+ ; 2 – Cu^{2+}

Исследована кинетика обмена ионов меди из 0,001 н. растворов сульфата меди на Na-замещенных цеолитах (d 1-2 мм) при Т:Ж=1:50. Максимальное время контакта фаз в кинетических опытах 5 ч. На рис. 4.15 представлены кинетические кривые, построенные в координатах $Q - t$, где Q – поглощенное количество ионов меди, t – время. Кинетические кривые использованы для расчета значений параметров скорости обмена (табл.4.5).

Половина емкости шабазита и стильбита, кроме регенерированного стильбита, реализуется за счет быстрой внешней диффузии. Для определения диффузионного механизма, контролирующего скорость сорбции и ионного обмена, сравнивают константы скоростей внешне - и внутридиффузионного процессов, соответственно R и B (Челищев и др., 1988). В динамических опытах относительный вклад внешней и внутренней диффузии оценивают по значению диффузионного критерия N: при $N < 1$, скорость определяется внешней диффузией, при $N > 100$ - внутренней диффузией, при $1 < N < 100$ - смешанной диффузией. Сравнение констант скоростей R и B в таблице 4.5 приводит к выводу о смешанном механизме с большим вкладом лимитирования скорости обмена

$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ во внутридиффузионной области.

Все полученные кинетические кривые характеризуются наличием максимумов емкости, особенно четких для анальцима и стильбита, в начальный период времени (10, 20 минут), за которым следует снижение емкости. Вероятно, в первые минуты наиболее селективно сорбируются негидратированные 2-хзарядные катио-

ны меди, затем в процесс вступают однозарядные гидроксоионы $\text{Cu}(\text{OH})^+$. Наименее четко выражен максимум на кинетической кривой шабазита, обладающего трехмерной системой каналов с окнами размерами $3.7 \times 4.4 \text{ \AA}$ в 8-членных кольцах и 2.6 \AA в 4-членных кольцах. Тем не менее, для шабазита получены меньшие значения параметров B и D во внутريدиффузионной области по сравнению со стильбитом. Стильбит обладает двумерной системой каналов с окнами размерами $4.1 \times 6.2 \text{ \AA}$ и $2.7 \times 5.7 \text{ \AA}$, которые достаточно свободны для взаимодиффузии ионов натрия и меди ($r_{\text{Na}} = 116 \text{ пм}$ или 1.16 \AA , $r_{\text{Cu}} = 87 \text{ пм}$ или 0.87 \AA). Вероятно, большую скорость обмена стильбита во внутريدиффузионной

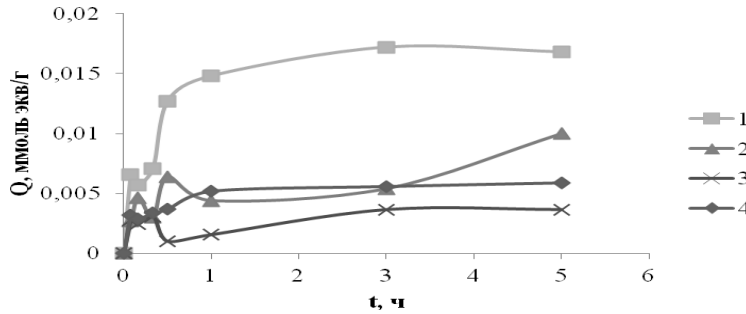


Рис.4.15. Кинетические кривые обмена $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ на шабазите (1), стильбите (2), дважды регенерированном анальциме (3), регенерированном мезолите (4)

Таблица 4.5

Кинетические параметры обмена $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ на цеолитах
(d 1-2 мм, $C_p = 0,001 \text{ н.}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $T:Ж=1:50$)

Цеолит	Внешнедиффузионная область				Внутريدиффузионная область	
	Доля емкости за счет внешней диффузии, %	$dQ/dt, 10^{-6}$ ммоль экв $\cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_{\text{равн.}}$ мл $\cdot \text{г}^{-1}$	$R \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$B \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$D \cdot 10^7, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Шабазит	52	9.5	25.9	3.7	1.6	0.9
Стильбит	50	9.1	6.1	15.0	7.2	4.1
Стильбит (*)	30	9.2	19.4	4.8	1.7	1.0
Мезолит (*)	49	4.8	7.2	6.7	2.1	1.2
Анальцим (**)	71	4.1	4.0	10.0	6.5	3.7

Примечание: (*) – регенерированный образец; (**) – дважды регенерированный образец области следует объяснить слоистым типом его структуры, который, в отличие от жесткой трехмерной структуры шабазита, способен обеспечить более свободную взаимодиффузию ионов.

Скорость обмена незначительно снижается при повторном использовании сорбента, что видно из кинетических параметров регенерированного стильбита.

Сорбция ионов меди и цинка изучена на цеолитоносных базальтах Маргинтуйского вулканического поля (Целитоносность, 1989). Количественно-минералогическая характеристика цеолитоносных базальтов приведена в табл. 4.6.

Исследована сорбционная способность цеолитоносных базальтов (табл. 4.7) по отношению к ионам меди (рис. 4.15) и цинка (рис.4.16) в зависимости от соотношения твердой и жидкой фаз из 0.01 н. растворов CuSO_4 или ZnSO_4 . Диаметр зерен пород 1-2 мм, время контакта 8 суток, соотношения $T:Ж=1:2.5$; $1:5$; $1:25$; $1:50$; $1:100$.

Таблица 4.6

Количественно-минералогическая характеристика цеолитоносных базальтов
Маргинтуйского вулканического поля

Проба	Содержание компонента в пробе, масс.%						
	базальт	анальцит	шабазит	стильбит	гейландит	натролит	мезолит
УД-1	70	10	5	12	3	-	-
УД-2	2	8	-	-	-	-	90
УД-3	75	10	3	7	3	-	2
Д-1*	90	-	7	-	-	-	-
Д-2*	90	-	7	-	-	-	-
Д-3	85	-	5	-	-	-	10
ДХ	15	-	13	12	-	60	-
Б-5	92	7	-	-	-	-	1
БГ-1	40	5	-	40	15	-	-
Б-1	5	-	5	-	-	90	-

Примечание: УД-1, УД-2, УД-3 - проявление Усть-Джидинское, Д-1, Д-2, Д-3 – проявление Дулан, ДХ – проявление Дулан-Хара, Б-1, Б-5 - проявление Байцы, БГ-1 – проявление Береговое. * - неиндексированные сростки – 3%.

Таблица 4.7

Извлечение (%) ионов меди и цинка цеолитоносными базальтами
Маргинтуйского вулканического поля в зависимости от соотношения Т:Ж

Проба	Т:Ж									
	1:2.5		1:5		1:25		1:50		1:100	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
УД-1	100	100	98	92	55	48	24	28	38	17
УД-2	100	96	89	93	42	50	30	66	11	58
УД-3	96	92	83	84	35	46	19	22	3	-
Д-1	99	99	94	92	47	54	22	36	14	17
Д-2	99	96	94	89	57	49	38	38	25	16
Д-3	99	94	91	88	49	45	31	36	13	9
ДХ	81	85	76	65	28	7	23	4	10	7
Б-5	99	97	94	84	32	54	36	10	21	10
БГ-1	98	94	89	79	66	21	25	8	10	8

Максимальное извлечение (> 90 %) ионов меди и цинка из 0.01 н. растворов достигается на всех пробах, за исключением ДХ, при соотношении Т:Ж=1:2.5.

Контактирование цеолитоносных базальтов с 0.01 н. растворами солей металлов привело к снижению кислотности, величина которого зависит от соотношения Т:Ж (рис. 4.16; 4.17). Так, рН исходного раствора CuSO₄ равен 3.77, после контакта с исследуемыми пробами при Т:Ж=1:2.5 наблюдается повышение рН почти на три единицы, а рН равновесного с УД-1 раствора поднимается до нейтрального значения.

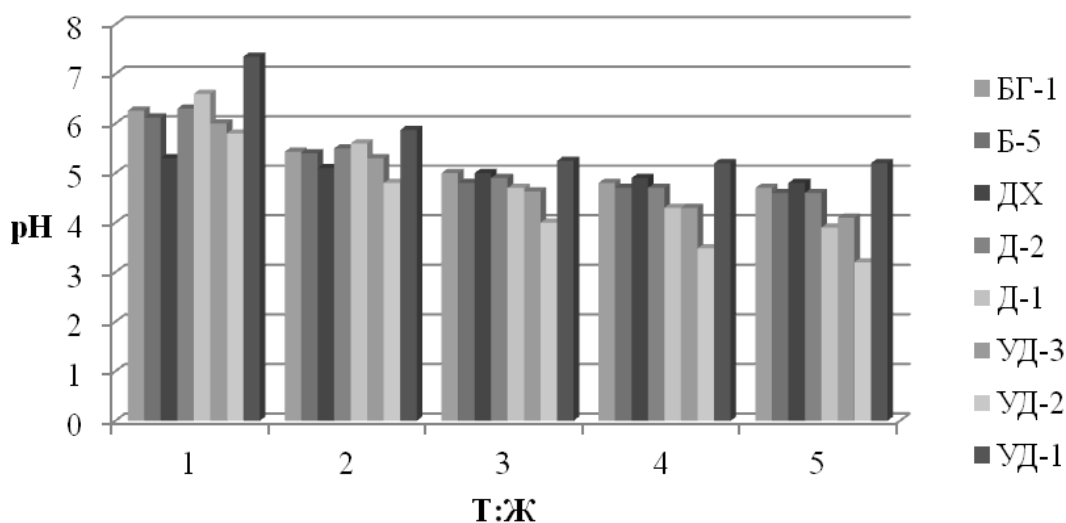


Рис. 4.16. Изменение pH равновесного раствора CuSO_4 в зависимости от соотношения твердой и жидкой фаз: 1 – 1:2.5; 2 – 1: 5; 3 – 1:25; 4 – 1:50; 5 – 1:100

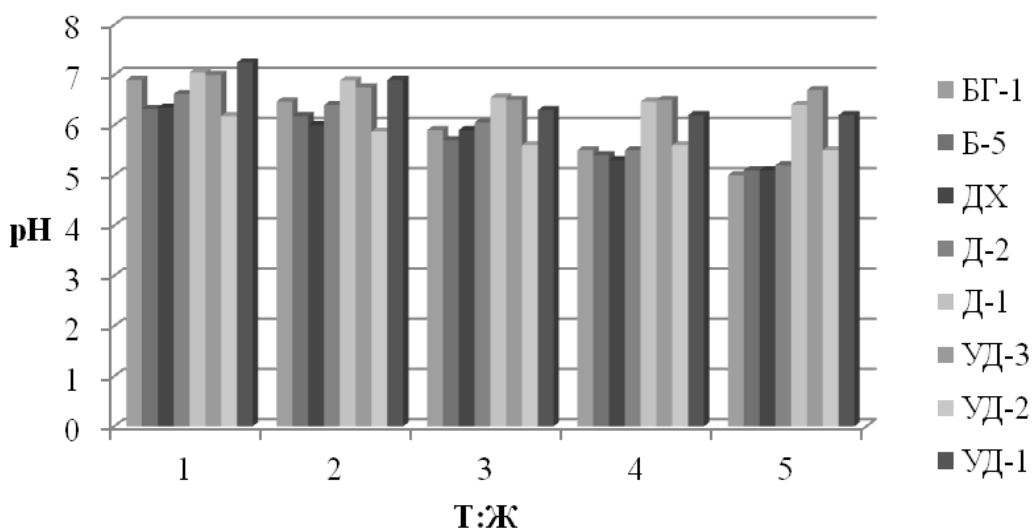


Рис. 4.17. Изменение pH равновесного раствора ZnSO_4 в зависимости от соотношения твердой и жидкой фаз: 1 – 1:2.5; 2 – 1: 5; 3 – 1:25; 4 – 1:50; 5 – 1:100

Исходный 0.01 н. раствор ZnSO_4 имеет значение pH 3.63, подщелачивание равновесных растворов происходит в большей степени, чем растворов меди, причем нейтрализующим действием обладает больше проб: БГ-1, Д-1, УД-3, УД-1.

Полное извлечение ионов меди происходит из растворов с концентрацией ≤ 0.0005 н. при помощи образцов УД-1, (стильбит + анальцим + шабазит + гейландит), УД-2 (мезолит + анальцим), БГ-1 (стильбит + гейландит + анальцим) (табл.4.8). Полученные результаты показывают эффективность использования этих образцов не только для очистки растворов с низкой концентрацией металлов, но и нейтрализации кислых сточных вод, представляющих собой сложную проблему.

Как следует из гистограмм (рис.4.18, 4.19), все образцы пород обладают сорбционной способностью по отношению к ионам меди и цинка на порядок выше по сравнению с минералами цеолитов. Максимальная емкость поглощения

Извлечение (%) ионов меди и цинка цеолитоносными базальтами
Маргинтуйского вулканического поля в зависимости от концентрации раствора

проба	Концентрация раствора, н									
	0.0001		0.0005		0.001		0.01		0.1	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
УД-1	100	0	100	63	93	81	15	11	2	6
УД-2	100	54	100	58	86	76	16	8	6	23
УД-3	0	52	39	52	80	70	7	10	3	0
Д-1	0	56	45	61	88	79	13	17	3	12
Д-2	0	56	22	60	86	75	8	16	4	5
Д-3	33	53	22	60	84	46	7	14	5	2
ДХ	0	45	0	41	53	24	0	0	5	5
Б-5	0	57	79	66	83	69	19	13	6	3
БГ-1	100	56	57	56	74	64	28	4	2	10

(0.2 ммоль экв·г⁻¹) достигается при соотношениях Т:Ж=1:50; 1:100. Несмотря на высокое (до 85-90 масс.%) содержание базальта в породе, наибольшей емкостью по ионам меди при этих значениях Т:Ж обладают шабазитсодержащие пробы Д-2, Д-1, Д-3 (мезолит + шабазит), ДХ (натролит + шабазит + стильбит), а также проба Б-5 (анальцит + мезолит).

По ионам цинка емкость всех пород, за исключением пробы УД-2, достигает 0.2 ммоль экв·г⁻¹. Емкость пробы УД-2, состоящей практически целиком из цеолитовых минералов - мезолита (90 масс.%) и анальцита (8 масс.%), достигает весьма высокого значения - до 0.5 ммоль экв·г⁻¹.

Изотермы сорбции ионов меди и цинка получены методом постоянных объемов при Т:Ж=1:100 в интервале концентраций 0.0001- 0.1 н. растворов CuSO₄ или ZnSO₄ (рис.4.20, 4.21).

В исследованном интервале концентраций емкость всех образцов найдена в пределах 0.2 – 0.6 ммоль экв·г⁻¹ (рис.4.20). Предельная емкость по ионам меди 0.3 ммоль экв·г⁻¹ наблюдается только для пробы БГ-1 (стильбит + гейландит + анальцит), емкость остальных проб не исчерпана. По ионам цинка предельная емкость достигается пробами Д-3 (мезолит + шабазит) и Б-5 (анальцит + мезолит), высокие значения (≥ 1 ммоль экв·г⁻¹) получены для шабазитсодержащей пробы Д-1 и БГ-1 (стильбит + гейландит + анальцит).

Примечательно, что емкость цеолитоносных базальтов выше по ионам цинка и находится в пределах 0.2 – 1.2 ммоль экв·г⁻¹ (рис.4.21), однако даже при такой высокой емкости полного насыщения не достигнуто. Это делает их весьма перспективными сорбентами для извлечения ионов цинка. Очевидно, высокая емкость пород связана с их способностью к подщелачиванию равновесных растворов (рис.4.16, 4.17), что приводит к осаждению гидроксидов меди и цинка.

Исследовано влияние на емкость предварительной температурной обработки цеолитоносных базальтов Маргинтуйского вулканического поля при 100°C, 250°C, 500 °C в следующих условиях: диаметр зерен сорбентов 1-2 мм, концентрация CuSO₄ 0.01 н., Т:Ж=1:100, время обработки 2 ч. (рис. 4.22). При исходной емкости образцов 0.1 – 0.28 ммоль экв·г⁻¹ по ионам меди, полученной из 0.01 н. раствора CuSO₄, предварительная температурная обработка практически не повлияла на ее изменение.

Исследование влияния кислотной среды на емкость цеолитоносных базальтов Маргинтуйского вулканического поля изучено в следующих условиях: образцы породы крупностью зерен 1-2 мм предварительно обрабатывались 0.1; 1.0; 2.0 н. растворами HCl в течение 24 ч., затем приводились в контакт в течение 8 суток с 0.01 н. растворами CuSO₄ при соотношении Т:Ж=1:100 (рис. 4.23).

Предварительная кислотная обработка сорбента привела к разным результатам. Так, обработка 0.1 н. HCl привела к полной потере емкости проб ДХ и БГ-1 и повлияла на частичной потере сорбционной способности остальных образцов. Обработка 1 н. HCl привела к полной потере сорбционной способности проб Д-3 и Б-5, при обработке 2 н. HCl незначительная сорбционная способность сохранилась у образцов УД-1, УД-2.

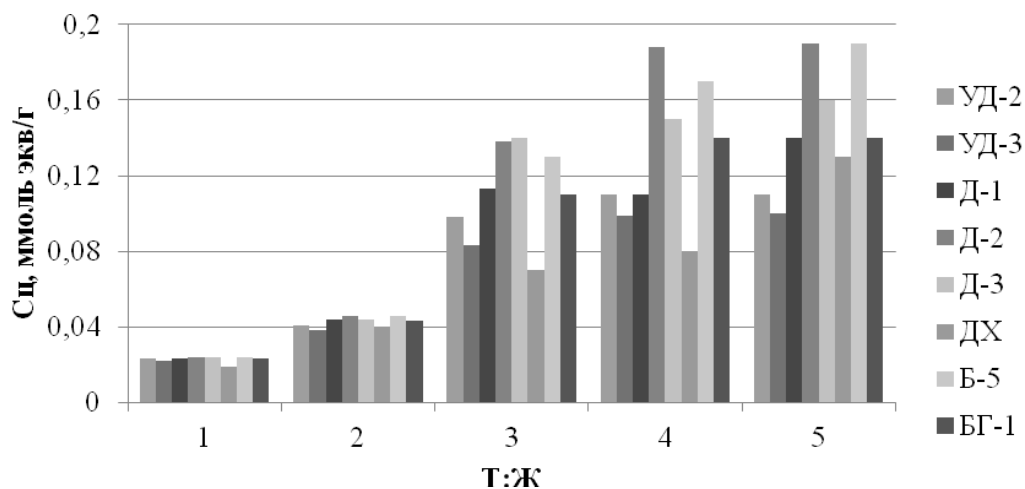


Рис.4.18. Сорбционная емкость цеолитоносных базальтов по отношению к ионам меди при Т:Ж=1:2.5 (1); 1:5 (2); 1:25 (3); 1:50 (4); 1:100 (5)

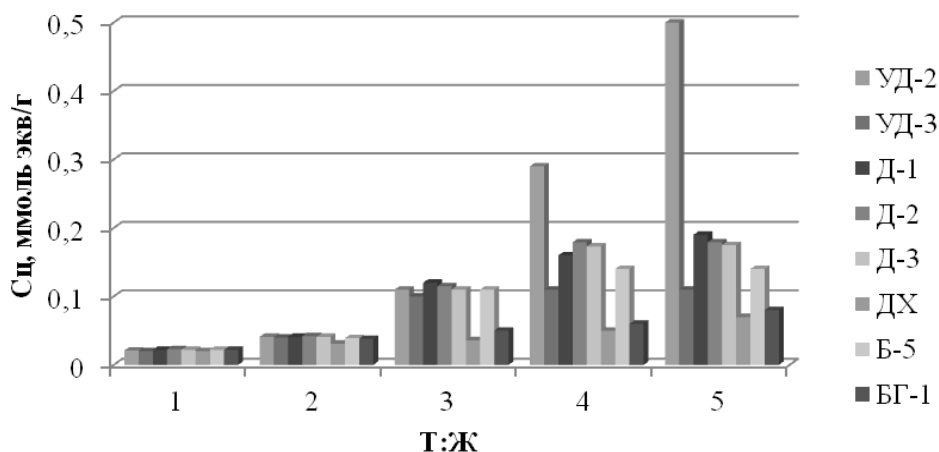


Рис.4.19. Сорбционная емкость цеолитоносных базальтов по отношению к ионам цинка при Т:Ж=1:2.5 (1); 1:5 (2); 1:25 (3); 1:50 (4); 1:100 (5)

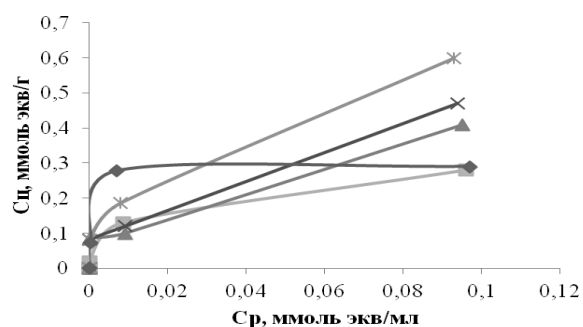


Рис.4.20. Изотермы сорбции ионов меди (II) на цеолитоносных базальтах Маргинтуйского вулканического поля: 1- Д-1; 2 – Д-2; 3 – Д-3; 4 – Б-5; 5 – БГ-1

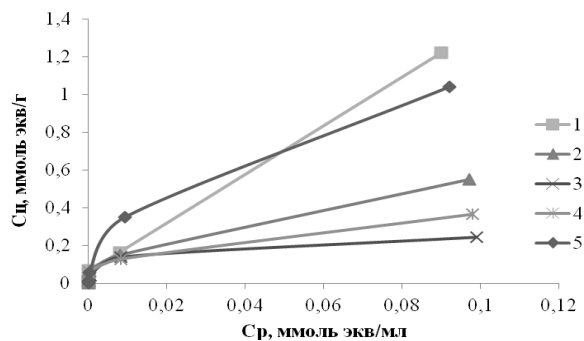


Рис.4.21. Изотермы сорбции ионов цинка на цеолитоносных базальтах Маргинтуйского вулканического поля: 1- Д-1; 2 – Д-2; 3 – Д-3; 4 – Б-5; 5 – БГ-1

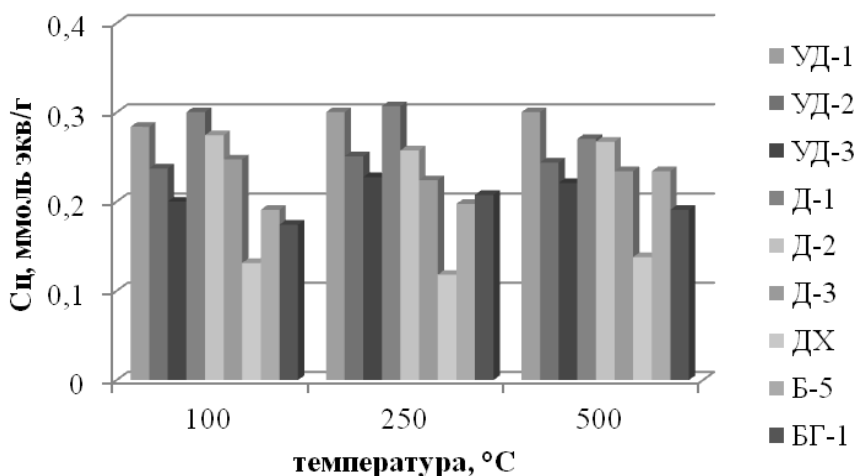


Рис.4.22. Емкость цеолитоносных базальтов Маргинтуйского вулканического поля по ионам меди в зависимости от температурной обработки при 1- 100°C; 2 – 250°C; 3 –500°C

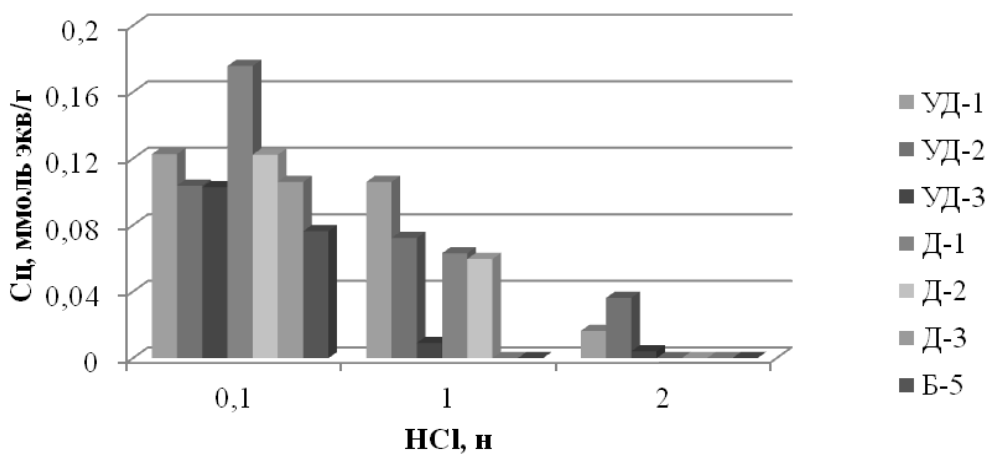


Рис.4.23. Емкость цеолитоносных базальтов Маргинтуйского вулканического поля по ионам меди в зависимости от концентрации обрабатывающего раствора НСl,н: 1- 0.1; 2 – 1.0; 3 –2.0

Щелочная обработка проб цеолитоносных базальтов проводилась 0.1; 1.0; 2.0 н. растворами NaOH в течение 24 ч. Затем на них проводилась сорбция ионов меди из 0.01 н. раствора CuSO₄ при Т:Ж=1:100 в течение 8 суток. Полученные результаты приведены на рис. 4.24.

Предварительная щелочная обработка 0.1 н. раствором гидроксида натрия привела к увеличению сорбционной способности всех проб цеолитоносных базальтов, а обработка 2-х и 3-х нормальными растворами увеличила емкость проб почти в полтора раза, происшедшей, предположительно, в результате адсорбции гидроксида меди по реакции: $2\text{NaOH} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. После сорбции ионов меди образцы, подвергнутые предварительной щелочной обработке 0.1 н. раствором NaOH, имели голубую окраску, на поверхности проб заметно наличие осадка, а на образцах, предварительно обработанных 1- и 2-х нормальными растворами гидроксида натрия, после сорбции ионов меди наблюдается выпадение значительного количества осадка черного цвета. Проведение качественного анализа черного осадка, снятого с поверхности пробы Д-1, показало присутствие оксида меди.

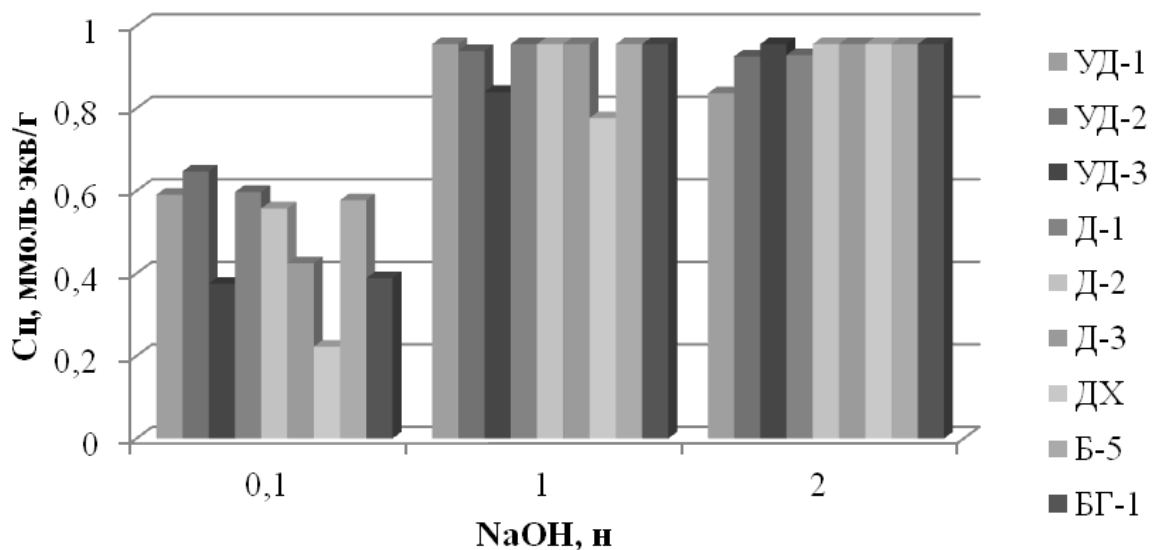


Рис.4.24. Емкость цеолитоносных базальтов Маргинтуйского вулканического поля по ионам меди в зависимости от концентрации обрабатывающего раствора NaOH, н: 1- 0.1; 2 – 1.0; 3 –2.0

Исследовано влияние предварительной солевой обработки проб цеолитоносных базальтов, проведенной 0.1; 1.0; 2.0 н. растворами NaCl в течение 24 ч., на изменение сорбционной способности. Сорбцию ионов меди проводили в тех же условиях. Полученные результаты приведены на рис. 4.25. Предварительная солевая обработка повлияла на увеличение емкости всех проб в 1.5 – 2 раза.

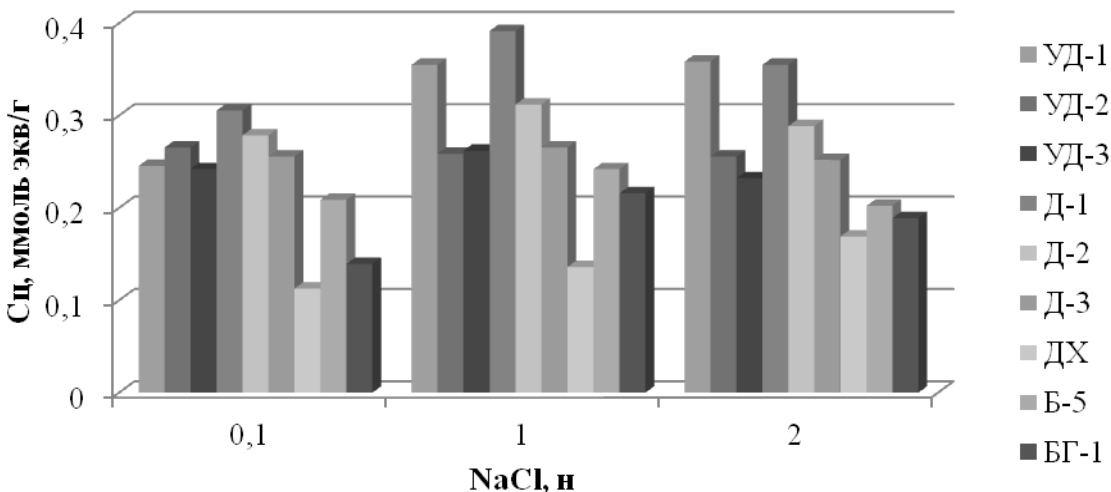


Рис.4.25. Емкость цеолитоносных базальтов Маргинтуйского вулканического поля по ионам меди в зависимости от концентрации обрабатывающего раствора NaCl, н: 1- 0.1; 2 – 1.0; 3 –2.0

С целью определения влияния способа разделения твердой и жидкой фаз на емкость проб, проведен эксперимент, в котором образцы, обработанные 0.1 н. растворами кислоты, щелочи и соли, отмывали водой или спиртом перед контактированием с 0.01 н. раствором CuSO₄ (табл.4.9). Для сравнения в таблице приведены данные емкости исходных проб, не подвергавшихся предварительной обработке, а также данные по емкости проб, полученные при разделении фаз путем сливания сорбата.

Влияние способа разделения твердой и жидкой фаз на емкость предварительно обработанных цеолитонесных базальтов

Проба	Емкость исходной пробы, ммоль экв/г	Емкость по ионам меди после обработки, ммоль экв/г								
		0.1 н. HCl			0.1 н. NaOH			0.1 н. NaCl		
		не отмыт	водой	спиртом	не отмыт	водой	спиртом	не отмыт	водой	спиртом
УД-1	0.20	0.12	0.17	0.15	0.59	0.45	0.48	0.25	0.31	0.35
ДХ	0.13	0	0.06	0.07	0.22	0.13	0.14	0.11	0.12	0.13
Б-5	0.20	0.08	0.13	0.10	0.58	0.34	0.34	0.21	0.23	0.25
БГ-1	0.28	0	0.07	0.12	0.39	0.25	0.32	0.14	0.18	0.20

Полученные результаты подтвердили приведенные выше данные о том, что предварительная обработка проб кислотой снижает емкость, а щелочью увеличивает емкость проб. Влияние способа разделения фаз на значение емкости предварительно обработанных проб неоднозначно. Так, емкость неотмытых после кислотной обработки проб ниже, чем отмытых водой или спиртом, очевидно, в результате продолжающегося воздействия кислоты на пробы. Отмывка проб водой или спиртом после щелочной и солевой обработок, наоборот, снижает емкость проб, вероятно, в результате частичного смыва водой или спиртом с поверхности зерен осадка гидроксида меди.

Кинетика сорбции ионов меди исследована на примере пробы УД-2 в следующих условиях: концентрация CuSO_4 0.01 н., Т:Ж=1:100, время контакта 24 ч (рис.4.26). Для количественной оценки скорости сорбции и определения лимитирующей стадии рассчитаны кинетические параметры (табл.4.10).

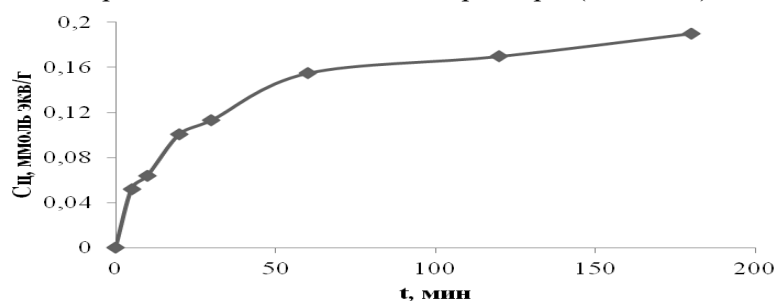
Рис.4.26. Кинетическая кривая сорбции ионов меди на УД-2 из 0.01 н. раствора CuSO_4

Табл.4.10

Кинетические параметры сорбции ионов меди на УД-2

$t_{1/2}$, мин	t_{∞} , мин	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		$dQ/dt \cdot 10^4$, ммоль экв·г ⁻¹ ·с ⁻¹	$K = C_{\text{ц}}/C_{\text{р}}$	$R \cdot 10^3$, с ⁻¹	$D \cdot 10^7$, см ² ·с ⁻¹	$B \cdot 10^4$, с ⁻¹
19	180	1.7	5.5	3.3	1.2	2.2

Из табл. 4.10 видно, что скорость сорбции ионов меди на УД-2 контролируется внутридиффузионным механизмом, т.к. значение R на порядок выше значения B . Характерно, что полученные значения константы внутридиффузионного процесса B и эффективного коэффициента диффузии D для УД-2, представляющего собой мезолит (90%), анальцим (8%) и базальт (2%), совпадают с аналогичными данными мономинерального мезолита, приведенными выше (табл.4.5).

Сорбция ионов меди на УД-2 исследована при пропускании 0.001; 0.01 растворов CuSO_4 со скоростью $0.003 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ через колонки диаметром 12 мм, массе загрузки 1.5 г. (рис. 4.27, 4.28). Отбор проб проводился вна-

чале по 2 мл, затем пробы отбирались по 4, 6, 10 мл в зависимости от концентрации пропускаемого раствора. Сорбцию ионов меди из 0.1 н раствора CuSO_4 проводили с разными навесками 1.5 и 8 г. На рис. 4.29 приведена выходная кривая, полученная с 8 г сорбента. Затем была проведена регенерация сорбента в данной колонке 1 М раствором NaCl при той же скорости (рис.4.30).

Все полученные значения ПДОЕ оказались близки, независимо от концентрации и навески сорбента, соответственно 0.28; 0.27; 0.31 ммоль экв/г, вероятно, ввиду преобладания механизма осаждения в величине сорбционной емкости. Различие состояло в разном объеме 0.001 и 0.01 н. растворов сульфата меди, пропущенного до проскока и до насыщения сорбента. Проскок ионов меди произошел при пропускании соответствующих растворов через 24 и 2.5 колоночных объема, при пропускании 0.1 н раствора проскок произошел в первой же пробе. Полное насыщение достигнуто при пропускании соответственно 500; 53; 11 колоночных объема.

Для извлечения основного количества (36%) ионов меди при регенерации потребовалось 0.6 колоночных объема 1 М раствора NaCl . В целом на извлечение 95.5 мг меди из сорбированных 108.7 мг израсходован 191 колоночный объем элюента, что равно степени регенерации на 87,8 %.

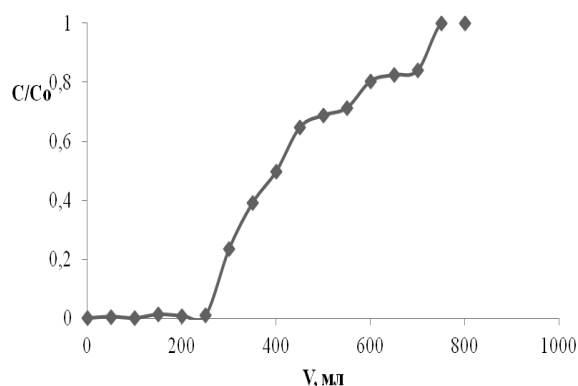


Рис.4.27. Выходная кривая сорбции ионов меди из 0.001 н. CuSO_4 на УД-2

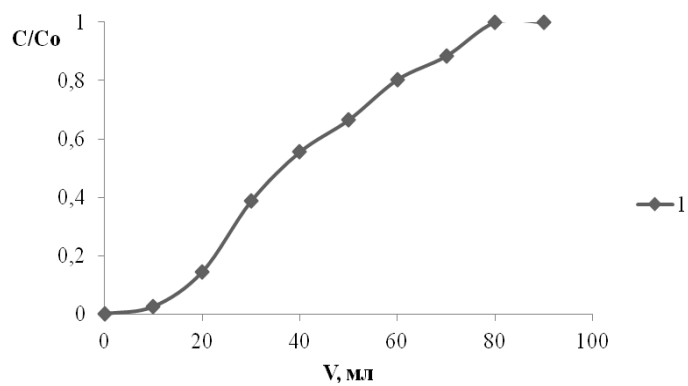


Рис.4.28. Выходная кривая сорбции ионов меди из 0.01 н. CuSO_4 на УД-2

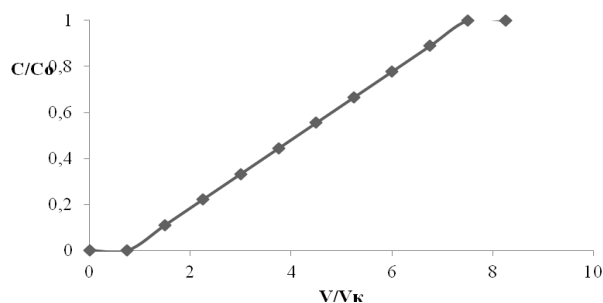


Рис.4.29. Выходная кривая сорбции ионов меди из 0.1 н. CuSO_4 на УД-2

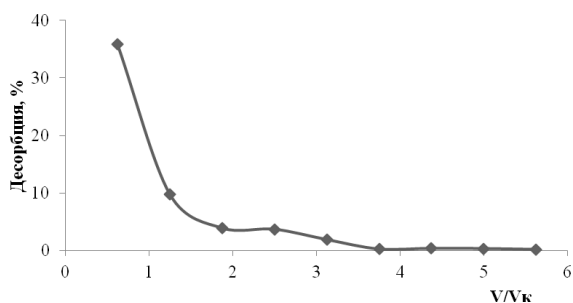


Рис.4.30. Десорбция ионов меди из фазы УД-2 1 М раствором NaCl

Исследована сорбция цветных металлов на клиноптилолитовом туфе Холинского месторождения. Изотермы получены при контактировании сорбента (d 1-2 мм) с растворами сульфата, хлорида, нитрата меди, цинка и кадмия с концентраций 0.001 – 0.05 н при Т:Ж=1:100 (рис. 4.31-4.33). Емкость цеолитита так же, как цеолитоносных базальтов, на порядок выше емкости минералов цеолитов и изменяется в ряду: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$. Кроме того, эксперимент выявил зависимость емкости цеолитита от природы аниона. Так, ионы меди и цинка хуже сорбируются из раствора нитрата, чем из растворов хлорида и сульфата. По ионам кадмия такая зависимость не отмечается.

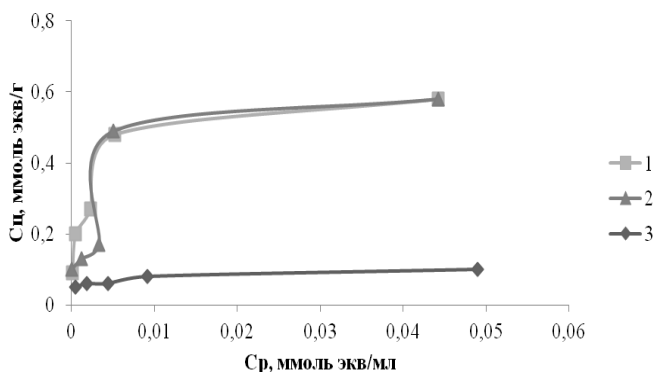


Рис. 4.31. Изотермы сорбции на клиноптилолитовом туфе Холинского месторождения ионов меди из раствора: 1 – $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$; 2 – CuCl_2 ; 3 – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

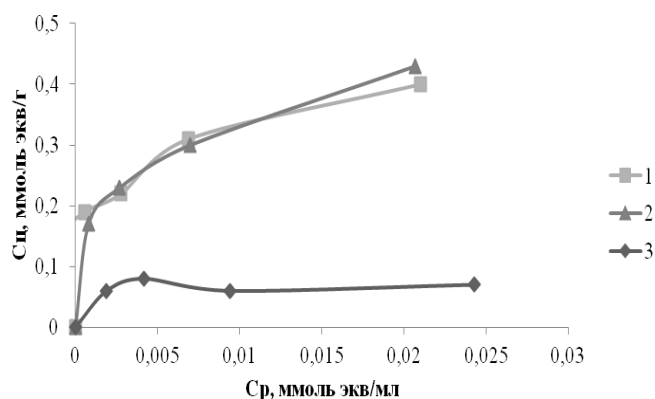


Рис. 4.32. Изотермы сорбции на клиноптилолитовом туфе Холинского месторождения ионов цинка из раствора: 1 – ZnSO_4 ; 2 – ZnCl_2 ; 3 – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

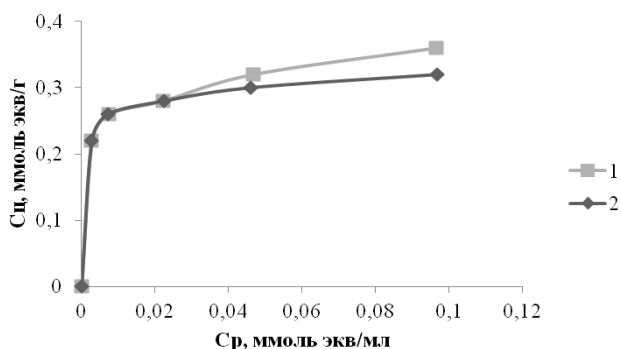


Рис. 4.33. Изотермы сорбции на клиноптилолитовом туфе Холинского месторождения ионов кадмия из раствора: 1 – CdCl_2 ; 2 – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

Различие в емкости поглощения одного и того же катиона металла от природы аниона может быть обусловлено различными причинами. Так, в табл. 4.11 обращает на себя внимание, прежде всего, разное значение рН исходных растворов в зависимости от вида аниона, что указывает на разную степень гидролиза солей, следовательно, образование в растворе гидроаквакомплексов металлов и ионов гидроксония. Судя по наибольшему снижению рН, наиболее гидролизованы азотнокислые соли меди и цинка, наименее – сернокислые. Соли кадмия подвержены гидролизу в меньшей степени. Из рис. 4.31 и 4.32 видно, что в сильно кислых растворах нитрата цинка и меди емкость цеолитита существенно снижается, т.е можно сказать, что увеличение в растворе доли гидроаквакомплексов ведет к снижению емкости.

Кислотность равновесных растворов солей изменяется в результате контакта с цеолитом. Как известно, цеолиты в воде подвергаются гидролизу: водная вытяжка имеет слегка щелочную реакцию (Горохов и др., 1982). Водная вытяжка цеолитита Холинского месторождения имеет рН 7.4, цеолитита Мухор-Талинского месторождения – 7.35. Как показано в табл.3.1, при контакте с водой цеолитит Холинского месторождения выделяет ионы Al, Ti, Mn, Nb, La. Эти элементы объединены В.М.Гольдшмидтом в одну группу элементов-гидролизатов благодаря способности их соединений к гидролизу, отличающихся повышенной сорбируемостью и способностью к комплексообразованию (Лисицын и др., 1980).

Значения рН исходного и равновесного растворов после контакта с цеолитом
Холинского месторождения

Состав соли	Концентрация, н											
	0,1		0.05		0.025		0.01		0.005		0.001	
	исх	равн	исх	равн	исх	равн	исх	равн	исх	равн	исх	равн
CuSO ₄	-	-	5.05	5.38	-	-	5.46	5.90	5.54	6.30	6.00	7.10
CuCl ₂	-	-	4.25	4.35	-	-	5.00	5.36	5.15	5.60	5.60	6.30
Cu(NO ₃) ₂	-	-	2.20	2.51	-	-	3.53	3.84	4.01	4.75	4.50	5.82
Zn(SO ₄) ₂	-	-	-	-	5.15	5.20	5.25	6.38	5.23	6.42	5.85	6.99
ZnCl ₂	-	-	-	-	3.56	3.85	4.01	4.32	4.09	4.92	-	-
Zn(NO ₃) ₂	-	-	-	-	2.36	2.54	2.60	2.89	2.89	3.33	-	-
CdCl ₂	6.5	5.3	7.3	5.1	7.0	5.4	7.9	5.6	7.9	5.6	-	-
Cd(NO ₃) ₂	5.4	5.2	5.8	5.4	6.3	5.6	6.1	6.2	6.3	6.4	-	-

В разбавленном водном растворе сильной кислоты цеолиты подвергаются на первой стадии кислотному декатионированию, т.е. ионному обмену на ионы H⁺ или H₃O⁺, на второй стадии – dealюминированию (Челищев и др., 1987, 1988). На стадии ионного обмена, наряду с образованием водородной формы цеолита, H⁺ кислоты переходят в фазу сорбента и взаимодействует с кислородным радикалом матрицы цеолита Al – O – Si, что приводит к появлению сильнокислых OH⁻ - групп (бренстедовских центров), понижению заряда матрицы, результатом последнего является снижение обменной емкости. Так, при внесении цеолитита в кислый водный раствор соли меди или цинка происходит обмен ионов H⁺ кислоты на обменные катионы цеолита и связывание H⁺ с каркасным кислородом, что снижает в целом кислотность раствора соли. В случае контакта с растворами солей кадмия происходит, наоборот, понижение рН равновесных растворов, что указывает на усиление гидролиза соли в присутствии цеолитита.

При повышении рН равновесных растворов солей цинка и меди до его значения, превышающего рН начала выпадения гидроксида металла, возможно их осаждение. В 0,01 М растворах осаждение гидроксидов металлов начинается при рН: ионов Zn – 6,4; Co – 7,6; Ni – 7,7; Cd – 8,2 (Лурье, 1967); Pb – 7,8; Cu – 4,2; Fe (III) – 2,3; Al – 4,0 (Горохов, 1982). Как видно из табл.4.11, рН начала осаждения гидроксида достигается в растворах сульфата и хлорида меди при всех выбранных концентрациях, в растворах нитрата – только для концентраций 0.005 и 0.001 н. Образование гидроксида цинка возможно при контактировании с цеолитом 0.005 и 0.001 н. растворов сульфата. В отличие от меди и цинка, рН начала осаждения гидроксида кадмия не достигается. Исходя из изложенного, следует предположить, что сорбция цеолитом ионов цинка и меди происходит не только по механизму катионного обмена, но и в результате осаждения их гидроксосоединений.

Высказанное предположение о возможности сорбции ионов меди в форме гидроксида согласуется с данными работы (Макурин и др., 2001), в которой также исследована сорбция ионов меди на цеолитите Холинского месторождения в зависимости от рН. Расчет ионных форм меди показал возможность выпадения осадка гидроксида меди при рН > 6 в растворе с концентрацией 3.9·10⁻⁴ М. В кислой среде до рН 4 в растворе находится простая форма Cu²⁺, которая обеспечивает высокую скорость сорбции ионов как на поверхности, так и в порах сорбента. При рН > 4 образующийся осадок гидроксида меди приводит к появлению перегиба на кинетических кривых, обусловленного изменением механизма сорбции. Авторы считают, что образование осадка гидроксида меди ведет к резкому уменьшению скорости сорбции, однако более крутой ход кинетических кривых в области рН > 4 по сравнению с кинетическими кривыми, полученными при рН < 4, свидетельствует об обратном.

Кинетика сорбции ионов Cu, Zn, Ni, Cd, Co изучена на цеолитите Холинского месторождения и цеолитомносном базальте Кяхтинского проявления из 0.1 н. раствора хлорида металлов при Т:Ж=1:100 в течение 24 ч. Кинетические кривые представлены на рис. 4.34, 4.35, значения времени полуобмена и D_{0.5} приведены в табл. 4.12. Для сравнения приведены данные, полученные в результате сорбции ионов меди из растворов нитрата и сульфата.

Сравнение кинетических кривых обнаруживает достижение высокой емкости поглощения цветных металлов на цеолитоносном базальте Кяхтинского проявления, в особенности, по ионам цинка. Судя по кинетическим параметрам, скорость сорбции ионов кобальта, кадмия и цинка на базальте несколько ниже. Ионы меди сорбируются с разной скоростью из растворов солей: сорбция из нитрата меди, подверженного гидролизу в наибольшей степени, происходит с наибольшей скоростью, а из сульфата меди, гидролизующегося в наименьшей степени, происходит с наименьшей скоростью.

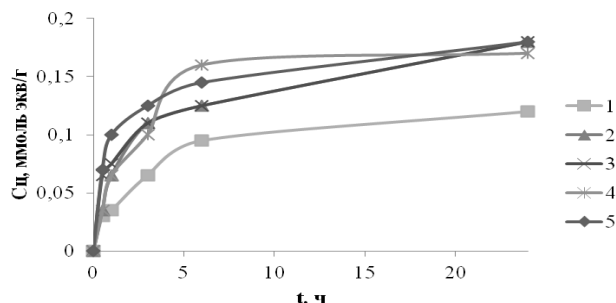


Рис. 4.34. Кинетические кривые сорбции на цеолите Холинского месторождения ионов: 1 – Ni²⁺; 2 – Zn²⁺; 3 – Cd²⁺; 4 – Cu²⁺; 5 – Co²⁺

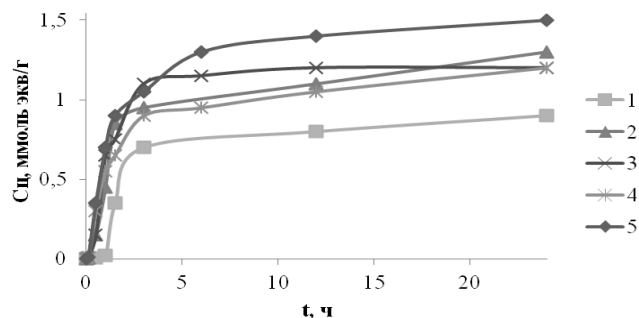


Рис. 4.35. Кинетические кривые сорбции на цеолитоносном базальте Кяхтинского проявления ионов: 1 – Co²⁺; 2 – Cu²⁺; 3 – Ni²⁺; 4 – Cd²⁺; 5 – Zn²⁺

Таблица 4.12

Значения времени полуобмена и эффективного коэффициента диффузии D_{0,5} ионов металлов на цеолитсодержащих породах

Сорбируемый ион	Время полуобмена, мин		D _{0,5} · 10 ⁹ , см ² · с ⁻¹	
	Холинская	Кяхтинская	Холинская	Кяхтинская
Co ²⁺	30	60	2.6	1.8
Cd ²⁺	32	40	1.8	0.7
Ni ²⁺	30	60	0.9	2.0
Zn ²⁺	66	45	0.9	0.5
Cu ²⁺	78	30	2.0	2.6
Cu ^{2+*}	-	-	2.6	-
Cu ^{2+**}	-	-	1.3	-

Примечание: (*) – сорбатором служил раствор (CuNO₃)₂; (**) – CuSO₄

Возможность увеличения скорости сорбции ионов металлов под воздействием ультразвука показана нами в работе (Лайдабон и др., 1990). Экспериментальная установка состояла из ультразвукового генератора типа УЗГ 3-04 и ультразвуковой ванны УЗВ-04. В ультразвуковую ванну помещался полиэтиленовый тонкостенный сосуд, содержащий 1 г цеолита Холинского месторождения с размером зерен 2-3 мм и жидкость при соотношении Т:Ж=1:50. Поскольку известно, что ультразвук способен оказывать диспергирующее действие (Розенберг, 1968), для исследования механической прочности туфа в качестве жидкости использовалась вода. Для определения влияния ультразвука на сорбционные свойства туфа использован 0.01 н. раствор сульфата меди. Разрушающее действие ультразвука оценивалось путем повторного рассева обработанных ультразвуком образцов, высушенных до постоянного веса. Полученные результаты представлены на рис. 4.36 – 4.39.

Как следует из рис. 4.36, суммарный износ цеолита под воздействием ультразвука напряжением 150 В в течение 10 минут, составил 22 %, что близко к предельному значению 24.53%, полученному при механическом встряхивании в шоттель-машине продолжительностью 120 ч. (табл.3.9). Дальнейшее увеличение продолжительности обработки не влияет на степень диспергирования частиц туфа.

Кривая зависимости интенсивности разрушения частиц туфа от напряжения ультразвука содержит максимум в случае обработки ультразвуком при напряжении 100 В (рис. 4.37).

Под воздействием ультразвука увеличивается скорость сорбции ионов меди (рис.4.38). Аналогичное увеличение скорости ионного обмена на синтетическом цеолите Y со структурой фожазита описано в работе

(Егиазаров и др., 1975). Предполагается, что механизм воздействия ультразвука на увеличение скорости сорбционного процесса заключается в следующем. Как известно (Войнов и др., 1976), при увеличении амплитуды колебания излучателя возрастает интенсивность ультразвуковой волны, при этом возникает кумулятивная струя, направленная перпендикулярно к поверхности раздела фаз твердое тело – жидкость. Диаметр входных окон клиноптилолита 0.3 – 0.7 нм соизмерим с размером кавитационного пузырька. При схлопывании пузырька вблизи микропоры создается избыточное давление, оказывающее двойное действие: расклинивающее – на стенки поры цеолита и ускоряющее – на конвективное движение потока жидкости в околосерновом пространстве. Суммарное действие этих сил приводит к ускорению процесса сорбции, причем наибольшего ускорения следует ожидать, как видно из рис. 4.37, в интервале напряжений 100-150 В. Таким образом, факторами интенсификации сорбционного процесса являются диспергирующее действие ультразвука, явление кавитации и усиление конвекции в околосерновом пространстве.

С целью сведения к минимуму первого фактора был проведен эксперимент по сорбции ионов меди на образце цеолитита, обработанного предварительно ультразвуком. Предварительная обработка ультразвуком цеолитового туфа проводилась при напряжении 100 В в течение 10 минут (рис.4.39). Затем образец высушивали до постоянного веса, отделяли измельченную фракцию путем повторного отсева. Исходный и предварительно обработанный ультразвуком образцы приводили в контакт с раствором сульфата меди, воздействуя ультразвуком при различных напряжениях.

Сорбционная способность сравниваемых образцов туфа возрастает под воздействием ультразвука в интервале напряжений до 150 В, затем снижается. Предполагается, что при повышении напряжения переменного электрического сигнала на излучателе, т.е. при дальнейшем увеличении амплитуды его колебаний, происходит расширение кавитационной зоны, что в конце концов оказывает экранирующее действие на распространение ультразвуковых волн, в результате чего эрозионная активность ультразвука падает (рис.4.37). Тот факт, что сорбционная способность цеолитита, подвергнутого предварительной обработке ультразвуком, меньше при всех значениях напряжений, свидетельствует о значительном вкладе диспергирующего действия ультразвука в механизм ускорения процесса сорбции.

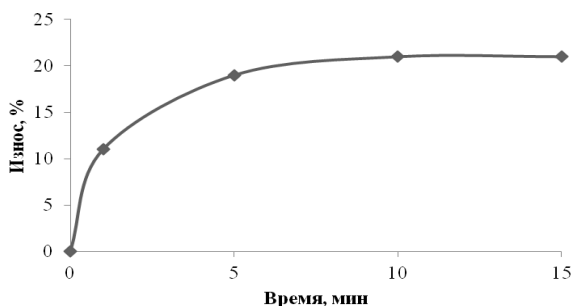


Рис. 4.36. Зависимость механической прочности (%) цеолитита Холинского месторождения от времени воздействия ультразвуком при напряжении 150 В

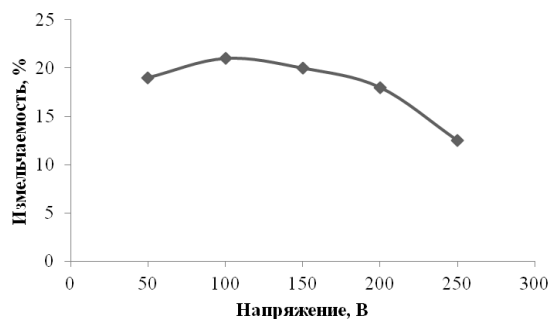


Рис.4.37. Зависимость измельчаемости (%) цеолитита от величины напряжения ультразвука при времени обработки 10 минут

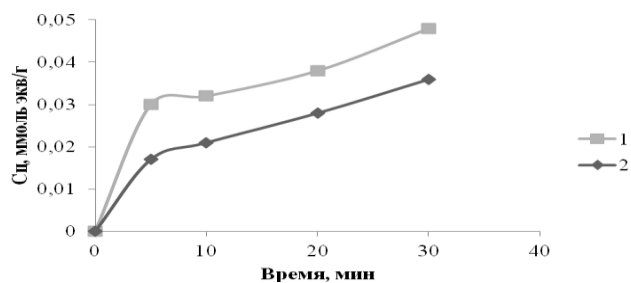


Рис. 4.38. Емкость цеолитита Холинского месторождения по ионам меди: 1 – после обработки ультразвуком при напряжении 60 В; 2 – без обработки ультразвуком

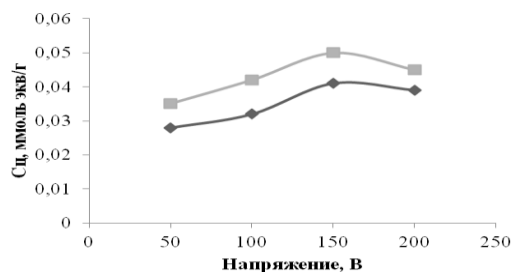


Рис. 4.39. Емкость цеолитита Холинского месторождения по ионам меди в зависимости от напряжения ультразвука: 1 – без обработки ультразвуком; 2 - после обработки ультразвуком продолжительностью 10 минут

Определена динамическая обменная емкость цеолитита Холинского месторождения по ионам цветных металлов из 0.1 н. растворов солей. Навески сорбента по 10 г, высота слоя 130 см, диаметр колонки 12 см. Значения ДОЕ и ПДОЕ (ммоль экв/г) представлены в табл. 4.13.

В динамических условиях полнее реализуется емкость сорбента, чем в статических. Тем не менее, полученные значения емкости по одному и тому же иону металла, различаются в зависимости от состава соли.

Таблица 4.13

Значения динамической обменной емкости (ммоль экв/г) цеолитита Холинского месторождения из растворов солей цветных металлов

Анион соли	Cu ²⁺		Ni ²⁺		Zn ²⁺	
	ДОЕ	ПДОЕ	ДОЕ	ПДОЕ	ДОЕ	ПДОЕ
NO ₃ ⁻	0.22	0.62	0.21	0.28	0.20	0.35
Cl ⁻	0.17	0.72	0.13	0.23	0.10	0.23
SO ₄ ²⁻	0.20	0.66	0.19	0.23	0.15	0.28

Изучено извлечение ионов металлов Zn, Ni, Cd из тройной системы Zn(NO₃)₂ + NiSO₄ + CdSO₄ цеолититом Холинского месторождения с использованием плана Шеффе (Рузимов и др., 1980). Диаметр зерен цеолитита 1-2 мм, общая концентрация смеси 0.003 н., Т:Ж=1:100, время контакта фаз 10 суток. Расположение опытных точек в симплексной системе координат и результаты экспериментов приведены в таб.4.14. В каждой точке реализовано по три параллельных опыта. В план включены контрольные точки 7 - 9 для проверки модели на адекватность.

Поиск адекватной модели начат с самой простой модели 1, описываемой полиномом первого порядка.

Модель первого порядка:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3; \quad (10)$$

где $\beta_1 = y_1, \beta_2 = y_2, \beta_3 = y_3$; (11)

Таблица 4.14

Матрица планирования, экспериментальные и расчетные значения емкости цеолитита Холинского месторождения по ионам Zn, Ni, Cd из смешанных растворов

№	Доля компонента в смеси			Емкость, ммоль экв/г			y	y _{экспер}	ŷ
	x ₁ (Zn)	x ₂ (Ni)	x ₃ (Cd)	y _{Zn}	y _{Ni}	y _{Cd}			
1	1	-	-	0.280	-	-	y ₁	0.280	0.280
2	-	1	-	-	0.168	-	y ₂	0.166	0.168
3	-	-	1	-	-	0.208	y ₃	0.208	0.208
4	0.5	0.5	-	0.160	0.097	-	y ₁₂	0.256	0.257
5	0.5	-	0.5	0.158	-	0.146	y ₁₃	0.304	0.304
6	-	0.5	0.5	-	0.098	0.151	y ₂₃	0.249	0.250
7	0.5	0.25	0.25	0.154	0.049	0.066	y ₁₁₂₃	0.239	0.230
8	0.25	0.5	0.25	0.082	0.087	0.073	y ₁₂₂₃	0.271	0.271
9	0.25	0.25	0.5	0.071	0.066	0.210	y ₁₂₃₃	0.347	0.349

Поскольку модель 1 оказалась неадекватной, произведен перерасчет экспериментальных данных для модели второго порядка.

Модель второго порядка:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (12)$$

где $\beta_{12} = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2$; $\beta_{13} = 4y_{13} - 2y_1 - 2y_3$; $\beta_{23} = 4y_{23} - 2y_2 - 2y_3$ (13)

Численные значения коэффициентов, рассчитанные по формулам (6), (8), равны:

$$\beta_1 = 0.280; \beta_2 = 0.166; \beta_3 = 0.208; \beta_{12} = 0,133; \beta_{13} = 0,240; \beta_{23} = 0.250.$$

По параллельным опытам проведена оценка однородности дисперсии среднего арифметического в каждой строке матрицы и расчет дисперсии воспроизводимости в следующей последовательности (Аввакумова и др., 1982):

1) Определение средних арифметических значений \bar{y}_u по результатам параллельных опытов в каждой строке матрицы; 2). Определение дисперсии среднего арифметического в каждой строке матрицы по формуле:

$$S_u^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{k=1}^m (y_{ku} - \bar{y}_u)^2; \quad (14)$$

где u – номер опыта в матрице планирования; k – номер параллельного опыта; m – число параллельных опытов, \bar{y}_u – среднее арифметическое значение.

Проверка однородности дисперсий средних арифметических произведена по критерию Кохрена с числами степеней свободы $f_1 = m-1$; $f_2 = N$:

$$G_p = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^N S_u^2} \quad (15)$$

где G_p – расчетное значение критерия Кохрена; $S_{u \max}^2$ – максимальное значение выборочной дисперсии; $\sum_{u=1}^N S_u^2$ – сумма всех дисперсий по N строкам матрицы планирования. Дисперсии однородны, если G_p не превышает табличного значения G_{ϕ} , которое находят из (Аввакумова и др., 1982, табл.2,) для уровня значимости $q=0.05$ и степеней свободы f_1 и f_2 : $G_p < G_{\phi}$.

Если дисперсии однородны, то рассчитывают значение дисперсии воспроизводимости: $S_0^2 = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N S_u^2$ (16)

В качестве меры точности предсказания отклика используют дисперсию предсказанных значений отклика: $\sigma_{|\hat{y}|}^2 = \sigma_{|y|}^2 \frac{\xi}{m}$ (17)

где $\sigma_{|y|}^2$ или S_0^2 – дисперсия воспроизводимости; ξ – константа, зависящая от координат проверочной точки и выбранной модели.

$$\text{Для модели 2: } \xi = b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 + (27x_1x_2x_3)^2 \quad (18)$$

$$\text{где } b_1 = x_1 - 9x_1x_2x_3; b_2 = x_2 - 9x_1x_2x_3; b_3 = x_3 - 9x_1x_2x_3$$

Для проверки значимости коэффициентов регрессии рассчитывают их дисперсию по формуле: $S_{bi}^2 = S_0^2 / N$ (19)

$$\text{Значимость коэффициентов оценивают по критерию Стьюдента: } t_{pi} = \frac{b_i}{S_{bi}} \quad (20),$$

где b_i – абсолютное значение i - го коэффициента регрессии; t_{ϕ} – табличное значение критерия Стьюдента, которое находят по числу степеней свободы $f_o = N(m-1)$; S_{bi} = среднее квадратическое отклонение b_i (Аввакумова, 1982). При соблюдении условия $t_{pi} > t_{\phi}$, коэффициенты модели значимы.

Адекватность модели оценивается в каждой проверочной точке (u) по значениям отклика, полученного из опыта (\bar{y}), и предсказанного по выбранной модели (\hat{y}) (табл.4.15). Для проверки адекватности модели используют t – критерий Стьюдента, который рассчитывают по формуле:

$$t_u = \frac{(\bar{y}_u - \hat{y}_u)\sqrt{m}}{\sigma_y \sqrt{1 + \xi}} \quad (21)$$

Модель адекватна, если выполняется условие $t_u < t_{q/2l,f}$, где $t_{q/2l,f}$ - табличные значения (Аввакумова и др., 1982, табл.4.).

Границы доверительных интервалов для коэффициентов регрессии вычисляют по формуле: $d_u = \frac{t_{q/2k,f} \sigma_{|y|} \sqrt{\xi}}{\sqrt{m}} \quad (22)$

Для выбранной модели, описывающей извлечение ионов Zn, Ni, Cd из тройной системы, уравнение регрессии следующее:

$$\hat{y} = 0.280 x_1 + 0.166 x_2 + 0.208 x_3 + 0.133 x_1 x_2 + 0.2407 x_1 x_3 + 0.250 x_2 x_3$$

Значение G_p найдено равным 0.0015, табличное значение $G_\phi = 0.4775$, т.е. выполнено условие $G_p < G_\phi$. Найденные значения критерия Стьюдента $t_{pi} > t_\phi$, что подтверждает значимость всех коэффициентов в уравнении регрессии.

Таблица 4.15

Проверка адекватности модели извлечения ионов Zn, Ni, Cd из тройной смеси

Контроль-ные точки	Состав смеси, в долях			$U_{экспер}$	\hat{y}	$ y - \hat{y} $	ξ	$t_u \text{ экспер}$
	x_1	x_2	x_3					
7	0.5	0.25	0.25	0.239	0.230	0.009	1	0.524
8	0.25	0.5	0.25	0.271	0.271	0	1	0.006
9	0.25	0.25	0.5	0.347	0.349	0.002	1	0.122

Табличное значение $t_{q/2l,f}$ равно 2.95, все значения $t_u \text{ экспер} < t_{q/2l,f}$. Доверительный интервал найден равным 0.046.

Физический смысл полученной математической модели заключается в раскрытии связи между суммарной емкостью извлечения металлов из их смесей и концентрацией каждого компонента. Интерпретацию регрессии следует проводить в кодированных (безразмерных) переменных, обращая внимание на знаки и абсолютные величины коэффициентов (Вершинин и др., 2005).

Уравнение регрессии содержит все значимые коэффициенты, что указывает на достоверное влияние на емкость сорбента всех однопольных факторов (x_1, x_2, x_3). Анализ линейных эффектов показывает наибольшее влияние ионов цинка на емкость сорбента, наименьшее – никеля. Взаимодействие факторов по-разному влияет на суммарную емкость сорбента. Так, сравнение абсолютных величин коэффициентов регрессии указывает на наименьший вклад парных взаимодействий ионов Zn – Ni. Наибольший вклад парных взаимодействий ионов Zn – Cd может быть связан с взаимным усилением гидролиза солей цинка и кадмия.

Эксперимент по извлечению ионов металлов Cu, Zn, Pb из тройной системы $Cu(NO_3)_2 + Zn(NO_3)_2 + Pb(NO_3)_2$ цеолитом Холинского месторождения проведен также с использованием плана Шеффе (Зонхоева, 2013). Общая концентрация смеси 0.003 н., Т:Ж=1:10, время контакта раствора смеси металла с сорбентом 10 суток. Матрица планирования и результаты экспериментов приведены в табл.4.16. В план включены контрольные точки 14-16 для проверки модели на адекватность.

Матрица планирования извлечения Cu (x_1), Zn (x_2), Pb (x_3) из смеси цеолитом Холинского месторождения

№	Доля компонента в смеси			Емкость, моль экв/г			y	y _{экспер}	ŷ
	x ₁ (Cu)	x ₂ (Zn)	x ₃ (Pb)	y _{Cu}	y _{Zn}	y _{Pb}			
1	1	0	0	0.299	0	0	y ₁	0.299	0.299
2	0	1	0	0	0.304	0	y ₂	0.304	0.304
3	0	0	1	0	0	0.297	y ₃	0.297	0.297
4	0.5	0.5	0	0.146	0.160	0	y ₁₂	0.306	0.306
5	0.5	0	0.5	0.155	0	0.156	y ₁₃	0.311	0.311
6	0	0.5	0.5	0	0.157	0.153	y ₂₃	0.310	0.310
7	0.25	0.75	0	0.073	0.220	0	y ₁₂₂₂	0.293	0.293
8	0.25	0	0.75	0.079	0	0.224	y ₁₃₃₃	0.303	0.303
9	0	0.25	0.75	0	0.080	0.227	y ₂₃₃₃	0.307	0.307
10	0.75	0.25	0	0.227	0.102	0	y ₁₁₁₂	0.329	0.329
11	0.75	0	0.25	0.228	0	0.083	y ₁₁₁₃	0.311	0.311
12	0	0.75	0.25	0	0.229	0.081	y ₂₂₂₃	0.310	0.310
13	0.5	0.25	0.25	0.156	0.083	0.082	y ₁₁₂₃	0.321	0.321
14	0.25	0.5	0.25	0.082	0.156	0.080	y ₁₂₂₃	0.318	0.318
15	0.25	0.25	0.5	0.081	0.083	0.156	y ₁₂₃₃	0.320	0.320
16	0.333	0.333	0.333	0.107	0.106	0.108	y ₁₂₃	0.321	0.321

Выше приведены расчеты моделей первого и второго порядков (10-13) для смесей Zn – Ni – Cd, поэтому ниже приводятся расчеты 3-7 моделей (Аввакумова и др., 1982).

Модель 3:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2 \quad (23)$$

Модель 4:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (24)$$

Модель 5:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (25)$$

Модель 6:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3^2 \quad (26)$$

Модель 7:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \delta_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 + \delta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 + \delta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2, \quad (27)$$

где значения коэффициентов регрессии при слагаемых равны:

$$\text{для всех моделей } \beta_1 = y_1, \beta_2 = y_2, \beta_3 = y_3, \quad (28)$$

$$\text{для 2-ой модели } \beta_{123} = 27y_{123} - 9(y_1 + y_2 + y_3), \quad (29)$$

$$\text{для 5-ой модели: } \beta_{123} = 3(9y_{123} - 4(y_{12} + y_{13} + y_{23}) + (y_1 + y_2 + y_3)), \quad (30)$$

$$\text{для всех моделей: } \beta_{12} = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2, \quad (31)$$

$$\beta_{13} = 4y_{13} - 2y_1 - 2y_3, \quad (32)$$

$$\beta_{23} = 4y_{23} - 2y_2 - 2y_3, \quad (33)$$

$$\text{для 3-ей модели: } \beta_{1123} = 32(3y_{1123} - y_{1223} - y_{1233} - y_1), \quad (34)$$

$$\beta_{1223} = 32(3y_{1223} - y_{1123} - y_{1233} - y_2), \quad (35)$$

$$\beta_{1233} = 32(3y_{1233} - y_{1123} - y_{1223} - y_1), \quad (36)$$

для 6-ой модели:

$$\beta_{1123} = 32(3y_{1123} - y_{1223} - y_{1233}) + 8(y_2 + y_3 - y_1 + y_{23} - 3y_{12} - 3y_{13}) \quad (37)$$

$$\beta_{1223} = 32 (3y_{1223} - y_{1123} - y_{1233}) + 8 (y_1 + y_3 - y_2 + y_{13} - 3y_{23} - 3y_{12}), \quad (38)$$

$$\beta_{1233} = 32 (3y_{1233} - y_{1123} - y_{1223}) + 8 (y_1 + y_2 - y_3 + y_{12} - 3y_{13} - 3y_{23}), \quad (39)$$

для 7-ой модели:

$$\beta_{1123} = 32 (3y_{1123} - y_{1223} - y_{1233}) + \frac{8}{3} (6y_1 - y_2 - y_3) - 16 (y_{12} + y_{13}) - \frac{16}{3} (5y_{1112} + 5y_{1113} - 3y_{1222} - 3y_{1333} - y_{2223} - y_{2333}), \quad (40)$$

$$\beta_{1223} = 32 (3y_{1223} - y_{1123} - y_{1233}) + \frac{8}{3} (6y_2 - y_1 - y_3) - 16 (y_{12} + y_{23}) - \frac{16}{3} (5y_{1222} + 5y_{2223} - 3y_{1112} - 3y_{2333} - y_{1113} - y_{1333}), \quad (41)$$

$$\beta_{1233} = 32 (3y_{1233} - y_{1123} - y_{1223}) + \frac{8}{3} (6y_3 - y_1 - y_2) - 16 (y_{13} + y_{23}) - \frac{16}{3} (5y_{1333} + 5y_{2333} - 3y_{1113} - 3y_{2223} - y_{1112} - y_{1222}), \quad (42)$$

$$\gamma_{12} = \frac{8}{3} (-y_1 + 2y_{1112} - 2y_{1222} + y_2), \quad (43)$$

$$\gamma_{13} = \frac{8}{3} (-y_1 + 2y_{1113} - 2y_{1333} + y_3), \quad (44)$$

$$\gamma_{23} = \frac{8}{3} (-y_2 + 2y_{2223} - 2y_{2333} + y_3), \quad (45)$$

$$\delta_{12} = \frac{8}{3} (-y_1 + 4y_{1112} - 6y_{12} + 4y_{1222} - y_2), \quad (46)$$

$$\delta_{13} = \frac{8}{3} (-y_1 + 4y_{1113} - 6y_{13} + 4y_{1333} - y_3), \quad (47)$$

$$\delta_{23} = \frac{8}{3} (-y_2 + 4y_{2223} - 6y_{23} + 4y_{2333} - y_3). \quad (48)$$

Подстановкой значений коэффициентов в уравнения регрессии найдены расчетные значения откликов в экспериментальных точках с первой по седьмую модель, из которых идеальное совпадение значений откликов получено по седьмой модели (табл. 4.17). Жирным шрифтом выделены значения откликов, не совпавших с экспериментальными значениями емкости. Численные значения коэффициентов приведены в табл. 4.18. Поскольку модель 7 оказалась адекватной, то расчеты по проверке адекватности не производились.

Полученное уравнение регрессии, описывающее извлечение ионов Cu, Zn, Pb из тройных смесей имеет вид:

$$\hat{y} = 0.299 x_1 + 0.304 x_2 + 0.297 x_3 + 0.018 x_1 x_2 + 0.052 x_1 x_3 + 0.038 x_2 x_3 + 0.205 x_1 x_2 (x_1 - x_2) + 0.037 x_1 x_3 (x_1 - x_3) - 0.003 x_2 x_3 (x_2 - x_3) + 0.131 x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 - 0.016 x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 + 0.003 x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 - 0.531 x_1^2 x_2 x_3 + 0.805 x_1 x_2^2 x_3 + 0.467 x_1 x_2 x_3^2$$

Однотипность факторов, т.е. концентраций ионов Cu, Zn, Pb, выраженных в одинаковых единицах нормальности, позволяет провести интерпретацию полученного уравнения регрессии. Абсолютные величины коэффициентов регрессии при факторах x_1, x_2, x_3 значимы и близки между собой, что указывает на практически одинаковое достоверное влияние на параметр \hat{y} . Наибольшие абсолютные значения коэффициентов при произведениях трех факторов указывают на наибольший вклад в емкость именно тройных взаимодействий ионов Cu, Zn, Pb в смесях. Коэффициент β_{12} при произведении $x_1 x_2$ оказался менее значимым, чем соответствующие коэффициенты при остальных двух факторах, что указывает на меньший вклад взаимодействия ионов меди и цинка на величину емкости сорбента по сравнению с парными взаимодействиями Zn - Pb, Cu - Pb в двойных смесях. В целом, можно сделать вывод о том, что тройные взаимодействия ионов Cu, Zn, Pb между собой повлияли на емкость сорбента в большей степени, чем парные.

Таблица 4.17

Экспериментальные $u_{\text{экспер}}$ и расчетные значения емкости \bar{y} цеолитита Холинского месторождения по извлечению ионов Cu, Zn, Pb из тройных смесей

$u_{\text{экспер}}$	Значения \bar{y} , рассчитанные для моделей						
	1	2	3	4	5	6	7
0.299	0.299	0.299	0.299	0.299	0.299	0.299	0.299
0.304	0.304	0.304	0.304	0.304	0.304	0.304	0.304
0.297	0.297	0.297	0.297	0.297	0.297	0.297	0.297
0.306	0.301	0.301	0.301	0.306	0.306	0.306	0.306
0.311	0.298	0.298	0.298	0.311	0.311	0.311	0.311
0.310	0.300	0.300	0.300	0.310	0.310	0.310	0.310
0.293	0.302	0.302	0.302	0.306	0.306	0.306	0.293
0.303	0.297	0.297	0.297	0.307	0.307	0.307	0.303
0.307	0.298	0.298	0.298	0.305	0.305	0.305	0.307
0.329	0.300	0.300	0.300	0.303	0.303	0.303	0.329
0.311	0.298	0.298	0.298	0.308	0.308	0.308	0.311
0.310	0.302	0.302	0.302	0.309	0.309	0.309	0.310
0.321	0.299	0.317	0.321	0.310	0.319	0.282	0.321
0.318	0.301	0.318	0.318	0.311	0.319	0.298	0.318
0.320	0.299	0.320	0.320	0.311	0.319	0.300	0.320
0.321	0.299	0.321	0.322	0.311	0.321	0.291	0.321

Таблица 4.18

Численные значения коэффициентов модели 7 для извлечения цеолититом Холинского месторождения ионов Cu, Zn, Pb из тройных смесей

коэффициенты	значения	коэффициенты	значения	коэффициенты	значения
β_1	0.299	β_2	0.304	β_3	0.297
β_{12}	0.018	β_{13}	0.052	β_{23}	0.038
β_{1123}	- 0.531	β_{1223}	0.805	β_{1233}	0.467
γ_{12}	0.205	γ_{13}	0.037	γ_{23}	- 0.003
δ_{12}	0.131	δ_{13}	-0.016	δ_{23}	0.019

Регенерация сорбента, т.е. восстановление поглотительной способности, проводится с целью его многократного использования, снижения эксплуатационных затрат на очистку и возврат ценных компонентов в производство для повторного использования. Способы регенерации ионообменных материалов делятся на химические (реагентные), термо- и электрохимические (Аширов, 1983). Наибольшее распространение получила химическая регенерация, отличающаяся эффективностью, универсальностью, простотой и доступностью.

Снижения затрат на регенерацию можно добиться при условии утилизации регенерационного раствора. Утилизация регенерационного раствора возможна в случае использования реагента, применяемого в основном производстве в качестве сырья или вспомогательного материала (Аширов, 1983). В этом случае возможен возврат регенерата в основное производство. Так, при регенерации азотной или фосфорной кислотами регенерат можно использовать в качестве удобрения.

Данные табл.4.19 показывают возможность регенерации цеолитита Холинского месторождения десорбцией ионов цинка растворами NaCl, NH₄Cl, Na₂SO₄, CH₃COOH. Наилучшие результаты получены при применении раствора Na₂SO₄, обеспечивающего наименьший удельный расход реагента и полную регенерацию сорбента.

С целью сокращения расхода реагента целесообразно проводить регенерацию ступенчато, разделяя фракции, богатые извлекаемым металлом, и бедные, которые можно использовать повторно в качестве элюента (Аширов, 1983).

Возможность такого способа регенерации исследована нами при десорбции ионов меди (табл.4.20) и никеля (табл.4.21) из фазы обогащенного магнитной сепарацией цеолитоносного базальта Маргинтуйского вулканического поля (содержание цеолитов 50%, проявление Кяхта). Сорбция металлов проводилась на природной, H^+ -, K^+ -, Na^+ - и NH_4^+ - формах цеолитоносного базальта, масса сорбента 20 г, диаметр колонок 12 см. Десорбция осуществлялась фильтрованием сверху вниз со скоростью 0.1 м/ч раствора элюента, в качестве которого использованы растворы CH_3COOH , $NaCl$, NH_4Cl , KCl . Сорбированное и десорбированное количество ионов металла определяли графически по выходным кривым. При десорбции основная часть ионов металла извлекается сразу, что позволяет разделить потоки элюата на условно богатую (лобовую) и бедную (хвостовую) фракции (Аширов, 1983).

Таблица 4.19

Результаты регенерации цеолитита Холинского месторождения от ионов цинка

элюент	I цикл			II цикл		
	Объем регенерационного раствора на объем загрузки	Удельный расход реагента на 1 мг металла	Степень регенерации, %	Объем регенерационного раствора на объем загрузки	Удельный расход реагента на 1 мг металла	Степень регенерации, %
$NaCl$, 1 М	6	4.9	60	7	5.8	80
NH_4Cl , 1 М	6	4.9	61	-	-	-
Na_2SO_4 , 0.3 М	-	-	-	3	2.6	100
CH_3COOH , 1 М	9	7.1	80	4	3.6	50

Как следует из табл. 4.20, объем бедной фракции регенерационного раствора превышает в 2-3 раза объем богатой фракции. Основное количество десорбируемой меди находится в хвостовой части потока, что увеличило удельный расход реагента. Сравнительно удовлетворительные результаты получены при применении уксусной кислоты, однако более половины сорбированного количества ионов меди находится в условно бедной части фракции.

Таблица 4.20

Результаты регенерации цеолитоносного базальта от ионов меди

Данные эксперимента	Форма сорбента		
	H^+	Na^+	NH_4^+
Сорбировано меди, мг	57.60	53.70	58
Концентрация элюента, %	5	5	5
Объем регенерационного раствора на объем загрузки для фракции			
богатой	2.2	2.2	2.2
бедной	4.4	6.7	6.7
Удельный расход реагента на 1 мг меди для фракции			
богатой	0.34	0.37	0.34
бедной	0.70	1.1	1.03
Десорбировано меди (мг), во фракции			
богатой	26.63	11.30	18.55
бедной	30.97	42.40	39.45
Десорбировано меди (%), во фракции			
богатой	46.23	21.04	31.98
бедной	53.77	78.96	68.02

Десорбция ионов никеля более эффективно осуществляется водой, растворами NH_4Cl и KCl (табл.4.21). Богатая фракция содержит более половины сорбированного количества ионов никеля, в отличие от ионов меди, что указывает на менее прочные связи ионов никеля с матрицей цеолита. Для рециркуляции регенерата

можно использовать хвостовую фракцию. Водой удаляется почти 90% количества никеля из фазы природной формы цеолитоносного базальта (d 2-3 мм), что позволяет предположить об адсорбционном механизме ионов никеля.

Таблица 4.21

Результаты регенерации цеолитоносного базальта от ионов никеля

Данные эксперимента	Форма сорбента				
	Приро-дная	K ⁺	Na ⁺	Приро-дная	NH ₄ ⁺
Размер зерен сорбента, мм	0.25-1.0	0.25-1.0	0.25-	2-3	2-3
Сорбировано никеля, мг	49.5	58.70	1.0	18.1	35.4
Концентрация элюента, М	Вода	1	54.30	Вода	1
Объем регенерационного раствора на объем загрузки для фракции богатой	2.2	2.8	1	1.7	2.8
бедной	1.1	2.2	2.2	1.1	0.6
Удельный расход реагента на 1 мг никеля для фракции богатой	0.41	0.42	10	0.83	0.71
бедной	0.20	0.34	0.36	0.55	0.14
Десорбировано никеля (мг), во фракции богатой			1.66		
бедной	37.8	29.80		16.2	27.60
Десорбировано никеля (%), во фракции богатой	11.35	28.90	9.20	1.9	7.80
бедной			45.10		
	76.36	50.77		89.50	77.97
	23.64	49.23	16.94	10.50	22.03
			83.06		

Экономичность регенерации сорбента повышается в случае восстановления из элюата регенерирующего агента и металла. Нами опробован электролиз раствора сульфата меди в электролизере емкостью 0.4 л при напряжении тока 25 в, плотности тока 0.5 А/см² (табл.4.22). Для увеличения выхода по току электроосаждение меди велось в присутствии 2 н. HNO₃ или H₂SO₄, действующих в качестве деполаризатора, препятствующего выделению газообразного водорода на катоде. Из таблицы видно, что практически большую часть металла можно восстановить из регенерата электролитическим методом.

После регенерации емкость цеолитоносного базальта восстанавливается полностью, о чем свидетельствуют данные табл. 4.23, в которой приведены результаты определения динамической обменной емкости (ммоль экв/г) по ионам меди.

Таблица 4.22

Электролитическое выделение меди из кислых растворов сульфата меди

Концентрация меди, н	Кислота	Время электролиза, ч	Выход, %
0.05	H ₂ SO ₄	1.2	84.0
0.10	H ₂ SO ₄	2.5	86.0
0.05	HNO ₃	1.1	97.5
0.10	HNO ₃	2.2	98.0

Таблица 4.23

Сорбция (ммоль экв/г) ионов меди на регенерированном цеолитоносном базальте

Форма сорбента	I цикл		II цикл	
	ДОЕ	ПДОЕ	ДОЕ	ПДОЕ
Природная	0.02	0.18	0.03	0.20
NH ₄ ⁺	0.03	0.19	0.03	0.46
Na ⁺	0.03	0.17	0.06	0.30

4.3. Сорбция 3-хзарядных ионов (Fe^{3+} , Au^{3+} , РЗЭ)

Сорбция ионов Fe (II, III) изучена в динамических условиях путем пропускания 0.001 н растворов хлорида через колонку с цеолитом Холинского месторождения (рис. 4.40). Навески сорбента по 5 г, диаметр колонки 1 см, высота слоя 10 см, скорость пропускания 0.5 м/ч.

Значения ДООЕ и ПДООЕ (ммоль экв/г) равны соответственно для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} - 0.01 и 0.18; 0.03 и 0.13. Хотя полная динамическая обменная емкость цеолита выше по ионам Fe^{2+} , их проскок в количестве менее 1 мкг/мл наблюдается в первых порциях и длительное время, в течение пропускания 8917 колоночных объема, находится на этом уровне. Ионы Fe^{3+} дольше удерживаются в фазе цеолита, вытекающий раствор свободен от ионов Fe^{3+} до момента их проскока при пропускании 1783 колоночных объема.

Поливалентность золота определяет сложный характер формы существования ионов металла в растворе. Как известно, металлическое золото, растворяясь в царской водке, образует сильную золотохлористоводородную кислоту $\text{H}(\text{AuCl}_4)$, подвергающуюся в водном растворе в некоторой степени гидролизу (Паддефет, 1982). В щелочном растворе образуются гидроксокомплексы типа $(\text{AuCl}_3(\text{OH}))^-$, $(\text{AuCl}_2(\text{OH})_2)^-$. Золото (III) не образует аква-ионов $(\text{Au}(\text{OH}_2)_4)^{3+}$.

Мироновым И.В. с соавт. (1999; 2009) исследованы равновесия в растворах хлороаквагидроксокомплексов золота (III) в области концентраций $10^{-2} \div 1$ моль/л. Установлено, что в водных кислых ($C_{\text{Au}} = 0.2$ моль/л) и щелочных растворах ($C_{\text{Au}} < 10^{-2}$ моль/л) отсутствуют полиядерные комплексы. В работе (Миронов и др., 2000) изучена возможность выделения осадка металлического золота в растворах $\text{NaAu}(\text{OH})_4$ с концентрацией $[\text{Au}] = 1$ моль/л по реакции: $\text{NaAu}(\text{OH})_4^- = 0.75\text{O}_2 + 1.5 \text{H}_2\text{O} + \text{Au}^0 + \text{OH}^-$. В ходе эксперимента установлена высокая устойчивость растворов $\text{NaAu}(\text{OH})_4$ в водных щелочных растворах. При длительном стоянии щелочных растворов $\text{NaAu}(\text{OH})_4$ ($C_{\text{Au}} = 0.15-0.2$ моль/л, $C_{\text{OH}}/C_{\text{Au}} > 3$) возможно образование осадка гидрата оксида золота (III) $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

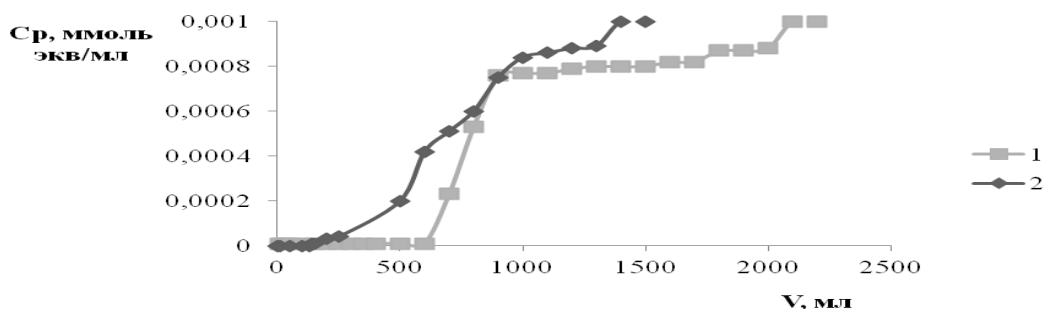


Рис. 4.40. Выходные кривые сорбции цеолитом Холинского месторождения ионов Fe^{2+} (1), Fe^{3+} (2)

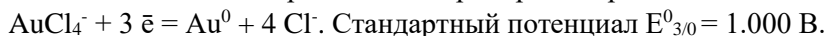
При pH 2, концентрации Au (III) $[10^{-3}]$ и $\text{Cl}^- [5 \cdot 10^{-3}]$, кроме доминирующей формы AuCl_4^- , в растворе находятся по убыванию протонированные формы $\text{AuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})$ и $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ (Нечаев и др., 1983). При pH 7 преобладает $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ над небольшими количествами $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ и $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$. При pH 9 почти все золото находится в форме тетрагидроксокомплекса $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ и лишь незначительное количество в виде $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$.

В щелочной среде, помимо устойчивых гидроксоаурат-ионов $\text{Au}(\text{OH})_4^-$, существуют золи AuOH^0 (Летников и др., 1981) и $\text{Au}(\text{OH})_3^0$ (Паддефет, 1982; Коршунов и др., 2010).

При концентрациях Au (III) $10^{-5} - 10^{-4}$ М и ионов $\text{Cl}^- [10^{-2}]$, интервале pH 2.6 \div 4.2 все золото находится в форме анионного комплекса (Бусев и др., 1973). При pH 1, концентрации Au(III) $10^{-3}-10^{-5}$ г-ион/л в водном растворе существует гидратированный ион $\text{AuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ с координационным числом, равным 6 (Бусев и др., 1973; Макотченко и др., 1999). Соли золотохлористоводородной кислоты гидролизуются до образования конечного продукта $\text{H}(\text{Au}(\text{OH})_4)$, что часто приводит к осаждению гидроокиси AuOOH , растворимой в щелочи с образованием $(\text{Au}(\text{OH})_4)^-$.

Методом тонкослойной хроматографии найдено, что в растворе $[Au] = 1-3 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $[Cl] = 3.5$ моль/л, в интервале pH 2 ÷ 5 существует до 7 ионных форм золота, из которых доминирующей является $Au(OH)_2Cl_2^-$. В окислительной среде наиболее вероятными являются комплексы $AuCl_4^-$, $Au(OH)_2Cl_2^-$, $Au(OH)_3Cl^-$, а также коллоиды сорбционного типа (псевдоколлоиды), образующиеся в результате адсорбции на поверхности коллоидов кремнекислоты, гидроксидов железа, марганца (Поляков, 2003).

Исследованы формы существования микроколичества (10^{-9}) золота (III) в растворе в интервале pH 2 ÷ 12 (Давыдов и др., 2011). Установлено, что до pH ~ 6 золото находится в виде гидратированных катионов $Au(H_2O)^{3+}$, обладающих значительным сродством к Si – OH – группам поверхности стекла и коллоидных примесей. Доля катионов снижается до 0 при pH 8, а доля гидроксокомплексов, появляющихся при pH ~ 4, постепенно возрастает. Тетрахлороаурат – ион является сильным окислителем, способным легко восстанавливаться до металлического золота по реакции диспропорционирования:



Сорбция комплексных соединений, в частности, золота, мало изучена на цеолитах. Исследования сорбции ионов золота проведены большей частью из растворов с высоким содержанием металла, что связано с трудностью аналитического определения его низких содержаний. Ю.Ф. Погребняк (1983) сравнил существующие методы анализа фоновых концентраций (10^{-9} г-ион/л) золота, характерных для природных вод. Так, чувствительность колориметрических методов составляет 10^{-7} - 10^{-8} г-ион/л, полярографических 10^{-6} - 10^{-9} , атомно-абсорбционных 10^{-7} - 10^{-8} , спектрохимических 10^{-8} - 10^{-9} . Им сделан вывод о том, что необходимой чувствительностью обладают только нейтронно-активационный метод и метод радиоактивных индикаторов.

При изучении распределения микрокомпонента между различными фазами очень большую роль играет его состояние, или форма нахождения, в особенности, в виде коллоидных или комплексных соединений. Гвахария В.Г. с соавт. (1985) отметили факт отсутствия сорбции клиноптилолитовым туфом (Дзегви) в H^+ и NH_4^{+} -формах ионов золота (III) из кислого раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л. Повышенная емкость модифицированных туфов в щелочной среде объяснена образованием комплекса золота (III) с ионами аммония в твердой фазе. Сделан вывод о внутридиффузионном механизме кинетики сорбции туфом. Изучена сорбционная способность чанканайского клиноптилолитового туфа с размерами зерен 2- 6 мм из растворов кучного выщелачивания, содержащих $2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л цианидных комплексов золота (III), серебра, хлоридного комплекса платины (Оспанова и др., 2000). Полученные результаты статической обменной емкости (СОЕ) равны для Ag, Au, Pt соответственно 8; 19; 21 мг/г, что сопоставимо с данными промышленного сорбента АМ-2Б, СОЕ которого по золоту составляет 10 мг/г. Предположено, что сорбция ионов благородных металлов осуществляется за счет донорно - акцепторного взаимодействия d -орбиталей ионов металлов с π - системой цеолитной матрицы. О.В. Овчинниковой с соавт. исследовано влияние механохимической активации и предварительной обработки цистеином на сорбцию ионов и коллоидных частиц золота и серебра на магнетите (Овчинникова и др., 1998). Показано, что механохимическая активация способствует росту емкости магнетита, обусловленному аморфизацией и образованием дефектов структуры минерала. Е.А. Нечаевым с сотр. (1983) изучен механизм сорбции золота (III) из хлоридных растворов с концентрацией металла $3.5 \cdot 10^{-6}$ М при разных pH на искусственном гематите. Установлено изменение состава сорбируемого комплекса в зависимости от pH раствора; уменьшение поглощения в щелочной среде объяснено меньшей адсорбционной способностью $Au(OH)_4^-$ по сравнению с хлоридными комплексами. Высказано предположение об участии в процессе сорбции поверхностных гидроксидных групп гематита.

Развитие метода радиоактивных индикаторов (Радиоактивные, 1985), позволяющего регистрировать содержание золота на кларковом уровне (10^{-6} – 10^{-9} масс. %), стимулировало изучение сорбции микро - и ультрамалых количеств на монтмориллоните, гетите, иллите, каолините, вермикулите, гидроксидах железа, марганца, сульфидах железа, меди, свинца, керогене и битумоидах (Миронов и др., 1989). Данный метод использован также в работе (Мицюк и др., 1990), посвященной сорбции хлоридных, тиосульфатных, аммиачных комплексов золота (III) кремнеземами различной природы. Предположено, что сорбция осуществляется на поверхности кремнезема по двум механизмам: хемосорбции за счет донорно-акцепторного взаимодействия комплексов золота (III) с поверхностными гидроксильными группами кремнезема и восстановления до атомарного

золота в результате гетерогенно-каталитической реакции распада с диспропорционированием комплексов золота переменной степени окисления.

Нами исследована кинетика сорбции микроколичеств хлоридных комплексов золота (III) на шабазите, природной, H^+ - и Na^+ - формах клиноптилолитового и морденитового туфов (d 1-2 мм) соответственно Холинского и Мухор-Талинского месторождений в зависимости от pH раствора (Зонхоева и др., 1996). Исходные растворы золота концентрацией $3 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л получены путем растворения навески золота в царской водке: $Au + HNO_3 + 4HCl = H(AuCl_4) + NO + 2H_2O$ и последующим трехкратным выпариванием с концентрированной HCl. Заданное значение pH достигалось прибавлением концентрированных растворов HCl и NaOH. Приготовленные растворы выдерживали в течение суток и после повторного измерения pH приводили в контакт с сорбентом продолжительностью до 6 суток. С целью предотвращения самовосстановления золота (III) эксперименты проводили в темноте в герметично закрытых стеклянных сосудах. Содержание золота (III) определяли в растворе методом радиоактивных индикаторов (Радиоактивные, 1985) путем введения в качестве метки радиоактивного изотопа ^{195}Au , поставляемого Всесоюзным объединением "Изотоп" в виде раствора Au(III) в 10 M HNO_3 . Радиоактивность растворов и образцов измеряли на гамма-спектрометре. Техника автордиографических работ подробно описана в (Миронов и др., 1989).

Получение автордиограммы основано на фотохимической реакции образования частиц серебра из светочувствительных кристаллов иодида серебра в фотоэмульсиях под действием рентгеновских или γ -лучей. На автордиограмме плотность почернения прямо пропорциональна концентрации радиоэлемента в пробе. Величину поглощенного количества (мг/г) золота (III) определяли по изменению активности изотопа золота в растворе, одновременно контролируя степень осаждения металла на стенках посуды. Установлено, что золото (III) на стенках посуды из щелочных растворов практически не адсорбируется, адсорбция из нейтральных и кислых растворов не превышала 10%. Как показано в работе (Поляков, 2003), адсорбция из раствора золота (III) с концентрацией 10^{-9} M стенками посуды также не превышала 8%. Кинетические кривые, где Q – поглощенное количество золота (%), t – время контакта, представлены на рис. 4.41 – 4.47, параметры, рассчитанные по (Челищев и др., 1988), приведены в табл. 4.24. Десорбцию золота (III) проводили 1 M раствором KCl (рис.4.48).

Для кинетики сорбции золота (III) хлоридных растворов характерен крутой подъем кинетических кривых сорбции в щелочной среде, постепенность процесса поглощения в нейтральной среде; кинетические кривые, полученные в кислой среде, занимают промежуточное положение. Отмеченное расположение кривых соблюдается для всех форм сорбентов, с той лишь разницей, что на кинетических кривых сорбции золота из кислого и нейтрального растворов Na^+ - формой появляются перегибы через 2 суток контакта (рис.4.44, 4.47).

Кинетика процесса сорбции золота (III) в щелочной среде характеризуется высокой скоростью поглощения в первые 3 ч., доля емкости за счет внешней диффузии составляет 60 % от исходного количества золота. Сорбция сопровождается понижением pH исходного раствора примерно на 1.5 единицы, а на H^+ - форме снижается до 3 (табл. 4.24). Для выяснения причины снижения pH был проведен холостой опыт, в котором исследуемые сорбенты выдерживали при pH 10 с раствором гидроксида натрия в течение 24 ч. Во всех случаях наблюдалось снижение pH до 8.5, за исключением опыта с H^+ - формой, показавшего снижение до 4. Это означало, что подкисление равновесного раствора происходит независимо от сорбции ионов золота (III), в результате реакции обмена между ионами натрия и ионами H^+ гидроксильных групп, присутствующих в цеолитах (Брек, 1976). Состояние, близкое к равновесному, устанавливается на шабазите за 6 ч. контакта фаз при всех значениях pH исходных растворов. Значения констант внешнедиффузионного процесса R в щелочной среде, во-первых, на порядок выше, чем в нейтральной и кислой средах, во-вторых, на 2-3 порядка выше значений констант внутридиффузионного процесса B, и, в-третьих, находятся в узком интервале $(2 \div 3) \cdot 10^{-5}$. Если учесть, что в растворе при pH 10 возможно существование ионов $Au(OH)_4^-$ (Нечаев и др., 1983), золя $AuOH^0$ (Летников и др., 1981), $Au(OH)_3^0$ (Паддефет, 1982), то высокую скорость во внешнедиффузионной области можно объяснить коагуляцией золя на поверхности сорбентов. Процесс происходит, очевидно, с вытеснением из диффузионного слоя лиофобного золя золота (I, III) ионов H^+ , компенсирующих отрицательный заряд коллоидной частицы (Летников и др., 1981), обменными катионами цеолита. Изменение электрического слоя приводит к сжатию диффузионной части и нарушению стабильности золя. Коагуляция мицелл приводит к блокировке пористой

структуры цеолитов, вследствие чего замедляется диффузия в твердую фазу и сорбционный процесс контролируется внутридиффузионным механизмом.

Поскольку коагулирующая способность зависит от заряда обменного катиона цеолита, то при переходе процесса коагуляции от быстрой стадии к медленной возрастает роль природы обменного катиона. Так, из табл.4.24 видно, что константа внутридиффузионного процесса B имеет наибольшее значение на природной полизарядной форме цеолитов ($2.1 \cdot 10^{-7}$ для клиноптилолитового туфа и $2.2 \cdot 10^{-7}$ для шабазита), меньшее значение на монокатионной форме Na^+ - форме ($1.4 \cdot 10^{-7}$) и почти втрое меньшее на H^+ - форме ($0.8 \cdot 10^{-7}$). На морденитовом туфе сохраняется такая же закономерность.

Авторадиограммы образцов обнаруживают ровное почернение, что свидетельствует о равномерном характере распределения золь золота на поверхности цеолитов. Физическая природа сорбции золота в щелочной среде подтверждается легкостью его удаления при обработке водой и 1 н. раствором KCl (рис.4.48). Примечательно, что H^+ - форма цеолитов прочнее остальных ионных форм удерживает золь золота.

Отличительными признаками кинетических кривых сорбции золота (III) из нейтральных растворов является ускорение процесса во внутридиффузионной области, недостижимость равновесия в течение 6 суток контакта. Кинетические кривые имеют вид почти прямых линий, что свидетельствует о равномерном характере поглощения. По данным работы (Нечаев и др., 1983), в растворе с нейтральной средой присутствуют в порядке убывания следующие комплексные ионы: $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$, $\text{Au}(\text{OH})_4^-$, $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$. Объяснить сорбцию цеолитами частиц с отрицательным зарядом можно, предположив потерю заряда при взаимодействии гидроксокомплексов с ионами H^+ поверхностных гидроксильных групп цеолитов с образованием нейтральных частиц состава: $\text{AuCl}(\text{OH})_2^0$, $\text{Au}(\text{OH})_3^0$, $\text{AuCl}_2(\text{OH})^0$. Сравнение констант внешнедиффузионного процесса R обнаруживает более высокие их значения для H^+ - форм цеолитов, наименьшие для Na^+ - форм. Вновь образованные нейтральные частицы гидроксокомплексов могут проникать в фазу цеолитов и, взаимодействуя далее со структурными гидроксильными группами, образовывать положительно заряженные частицы. Как известно, гидроксокомплексы золота (III) способны легко восстанавливаться, особенно на твердой поверхности минералов (Летников и др., 1981), поэтому неуклонный подъем кинетических кривых сорбции в нейтральной среде может свидетельствовать об образовании все новых центров адсорбции, в качестве которых служит свободное золото, образуемое в результате реакции распада и диспропорционирования комплексов золота (Миронов и др., 1989). В реакциях восстановления могут участвовать также ионы Fe (II), Mn (II), присутствующие в цеолитах. Образование свободного золота на поверхности сорбентов определило внутридиффузионное лимитирование скорости сорбции.

Авторадиограммы шабазита, сорбировавшего золото (III) в кислой и нейтральной средах, содержат точки интенсивного почернения на общем фоне ровного почернения, что свидетельствует о выделении свободного золота на поверхности сорбента.

Кинетические кривые сорбции золота (III) в нейтральной среде Na^+ - формой цеолитовых туфов содержат перегибы (рис. 4.44, 4.47). Аналогичные перегибы отмечали Мицюк с соавт. (1990) при изучении сорбции золота (III) на кварце, халцедоне, опале, кристобалите из кислых и нейтральных растворов, появление которых авторы объяснили выделением атомарного золота на поверхностях кремнезёмов. Нами предполагается, что перегибы на кривых Na^+ - формы цеолитов обязаны сорбции менее селективных гидроксокомплексов золота, восстановившихся до промежуточного однозарядного состояния, обладающих в разбавленных растворах высокой термодинамической устойчивостью. Как показано на рис. 4.48, Na^+ - форма цеолитовых туфов слабо удерживает соединения золота.

Кинетика сорбции комплексов золота (III) из кислых растворов контролируется смешаннодиффузионным механизмом, т.к. значения R и B примерно одного порядка (табл. 4.24). Значения коэффициентов распределения больше, чем в нейтральной и щелочной средах, и наименьшие для Na^+ - форм. Поскольку золото (III) в кислой среде образует в основном тетрахлоороаурат-анион, для которого характерен процесс диспропорционирования (Летников и др., 1981), возрастает количество восстановленного золота, представляющего собой дополнительные центры адсорбции, что приводит к росту сорбционной способности. Авторадиограмма шабазита содержит также точки интенсивного почернения. Тот факт, что в наименьшей степени комплексы золота вы-

мываются при обработке водой и раствором электролита из природных форм цеолитов (рис. 4.48), содержащих большее количество брэнстедовских центров по сравнению с другими формами, позволяет сделать вывод о хемосорбционном механизме в кислой среде, осуществляемом за счет донорно-акцепторного взаимодействия с поверхностными и структурными гидроксильными группами.

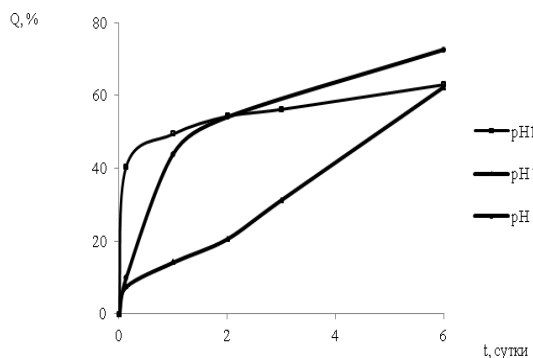
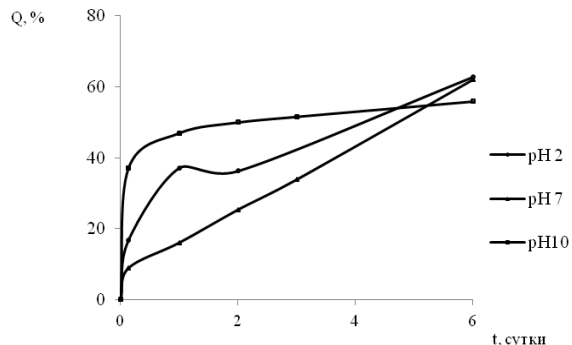


Рис. 4.41. Кинетические кривые сорбции микроколичеств ионов Au (III) из хлоридных растворов на шабазите при различных значениях рН



4.42. Кинетические кривые сорбции микроколичеств ионов Au (III) из хлоридных растворов на цеолитите Холинского месторождения при различных значениях рН

Рис.

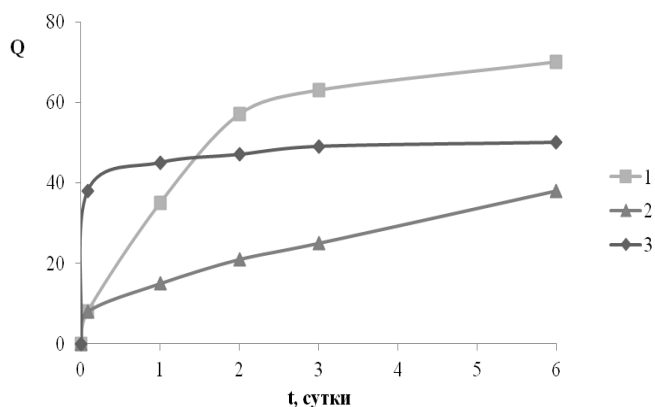


Рис. 4.43. Кинетические кривые сорбции микроколичеств ионов Au (III) из хлоридных растворов на Н-форме цеолита Холинского месторождения при рН:1 – 2; 2 – 7; 3 – 10

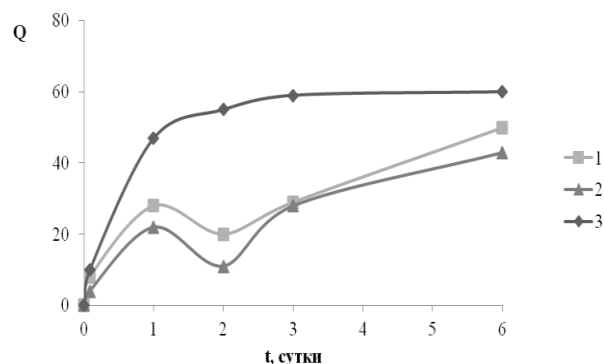


Рис. 4.44. Кинетические кривые сорбции микроколичеств ионов Au (III) из хлоридных растворов на Na-форме цеолитита Холинского месторождения при рН:1 – 2; 2 – 7; 3 – 10

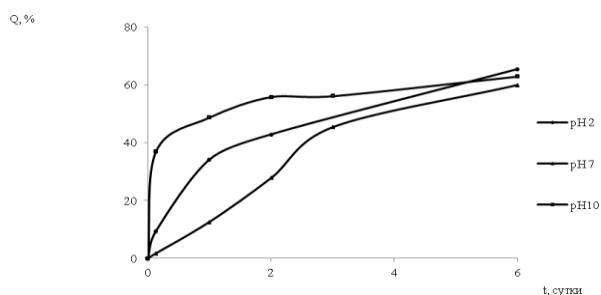


Рис. 4.45. Кинетические кривые сорбции микроколичеств ионов Au (III) из хлоридных растворов на цеолитите Мухор-Талинского месторождения при различных значениях рН

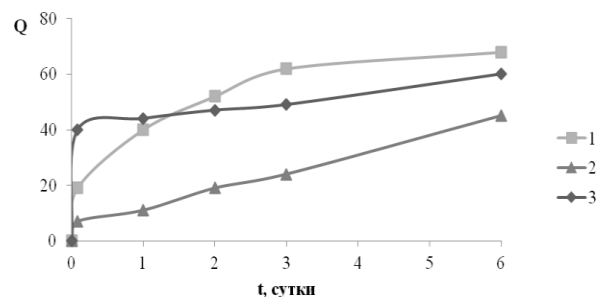


Рис. 4.46. Кинетические кривые сорбции микроколичеств ионов Au (III) из хлоридных растворов на Н-форме цеолита Мухор-Талинского месторождения при рН:1 – 2; 2 – 7; 3 – 10

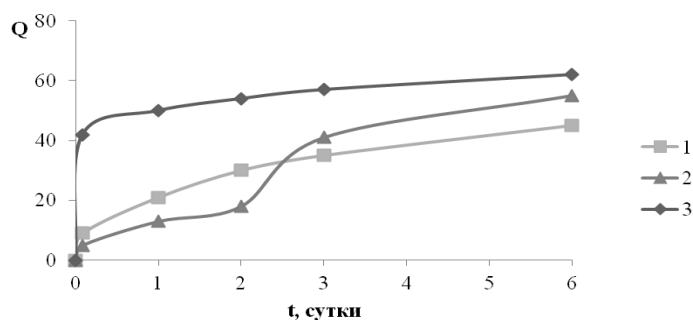


Рис. 4.47. Кинетические кривые сорбции микроколичеств ионов Au (III) из хлоридных растворов на Na-форме цеолитита Мухор-Галинского месторождения при pH: 1 – 2; 2 – 7; 3 – 10

Таблица 4.24

Влияние pH исходного раствора на кинетические параметры сорбции цеолитами микроколичеств ионов золота (III)

сорбент	pH равновесного раствора	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		Доля емкости за счет внешней диффузии, %	$K_{равн}, \Gamma^{-1}$	$R \cdot 10^5, c^{-1}$	$V \cdot 10^7, c^{-1}$	$D \cdot 10^9, cm^2 \cdot c^{-1}$
pH 2						
Шабазит	3.1	14.0	2.5	0.3	22.0	5.0
Кпт	2.2	13.6	2.7	0.3	8.6	1.6
H ⁺ -кпт	2.0	9.1	2.7	0.2	39.0	9.0
Na ⁺ -кпт	3.3	12.2	1.0	0.6	42.0	9.0
Мрд	2.2	26.6	1.7	0.9	28.0	6.3
H ⁺ -мрд	2.0	26.0	2.0	0.8	22.0	5.0
Na ⁺ -мрд	2.9	17.1	1.0	0.8	19.0	4.4
pH 7						
Шабазит	6.7	2.9	1.5	2.2	0.4	0.1
Кпт	6.7	11.8	1.6	0.4	0.9	0.2
H ⁺ -кпт	2.8	19.3	0.6	1.1	14.0	3.3
Na ⁺ -кпт	7.8	8.6	0.9	0.4	14.0	3.3
Мрд	7.0	14.0	1.7	0.5	12.0	2.8
H ⁺ -мрд	2.7	11.8	0.8	0.6	8.6	2.0
Na ⁺ -мрд	7.2	7.1	1.3	0.3	6.9	1.6
pH 10						
Шабазит	8.4	58.9	1.7	1.9	2.2	0.5
Кпт	8.3	64.2	1.7	2.1	2.1	0.5
H ⁺ -кпт	3.0	70.1	1.1	3.1	0.8	0.2
Na ⁺ -кпт	8.9	79.8	1.3	3.3	1.4	0.3
Мрд	8.2	66.7	1.3	2.7	0.8	0.2
H ⁺ -мрд	2.8	66.7	1.4	2.6	0.4	0.1
Na ⁺ -мрд	8.9	67.0	1.7	2.3	0.8	0.2

Условные обозначения: кпт – клиноптилолитовый туф Холинского месторождения; мрд – морденитовый туф Мухор-Галинского месторождения.

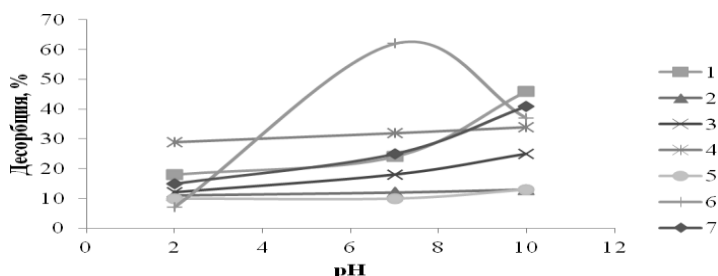


Рис. 4.48. Десорбция (%) золота (III) из фазы цеолитов: 1–4 – десорбция 1 М KCl; 5-7 – десорбция водой; 1 – шабазит; 2-4 – клиноптилолитовый туф; 5-7 – морденитовый туф; 2,5 – H⁺-форма; 4,6 – Na⁺ - форма; 3,7 – природная форма.

Нами изучена кинетика сорбции ионов золота (III) из разбавленных растворов тетрахлорзолотоводородной кислоты H(AuCl₄) клиноптилолитовым и морденитовым туфами соответственно Холинского и Мухор-Талинского месторождений в сравнении с активным углем АГ- 95. Активный уголь АГ- 95 используется, в числе других, для сорбционного извлечения золота из растворов выщелачивания по методу СІІ (уголь в растворе) (Лодейщиков, 1999; Захаров и др., 2013). Активный уголь представлял собой цилиндрические гранулы размерами 0.6 -1.5 мм, насыпной вес 0.5 г/см³. Размер частиц цеолитовых туфов 0.25 – 0.5 мм, концентрация растворов $(1.3 - 1.9) \cdot 10^{-3}$ г/л, pH исходных растворов 2, соотношение Т:Ж = 1:100. Растворы H(AuCl₄) получали путем растворения металлического золота в царской водке по описанной выше методике. Для снятия кинетических кривых (рис. 4.49) приготовленные растворы выдерживали в контакте с сорбентом при периодическом перемешивании в течение различного времени до 7 суток (Дампилова и др., 2002). Содержание золота в растворе определяли фотоколориметрическим методом в присутствии 10%-ного раствора хлорида олова (Руководство, 1965).

Из кинетических кривых видно, что максимальное значение емкости обоих туфов за 3 суток равно 0.12 мг/г, что превысило емкость (0.05 мг/г) активного угля за 7 суток.

Скорость диффузии ионов золота на клиноптилолитовом и морденитовом туфах лимитируется смешанным, на активном угле - внешнедиффузионным механизмом (табл. 4.25.). Диффузия ионов золота в фазе цеолитовых туфов происходит с большим торможением, чем в фазе активного угля.

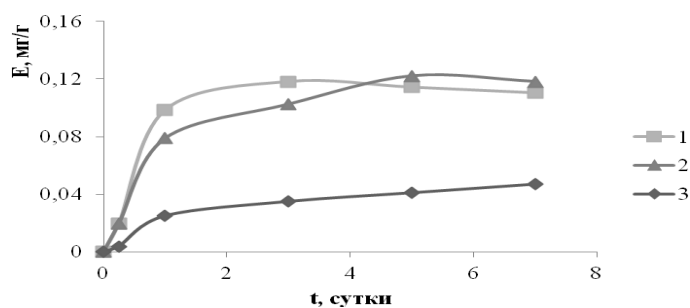


Рис. 4.49. Кинетические кривые сорбции ионов золота (III) на: 1 - морденитовом туфе; 2 – клиноптилолитовом туфе; 3 – АГ-95

О вкладе в механизм кинетики сорбции ионов золота внешне - и внутридиффузионного факторов судили по виду кривых зависимости $-\lg(1-F)$ от $t^{1/2}$ (рис. 4.50). Линейная зависимость кинетических кривых сорбции указывает на внешнедиффузионный механизм лимитирования на клиноптилолитовом туфе и активном угле. Данная зависимость для морденитового туфа не проходит через начало координат, а отсекает по оси ординат, что свидетельствует все же о существенном вкладе внутридиффузионного механизма (Жокотов, 1970). Подобное отклонение от закона $t^{1/2}$ может быть обусловлено как особенностями кристаллохимической структуры морденита, так и значительным отклонением формы зерна сорбента от формы шара. Так, коэффициент формы зерна клиноптилолитового туфа, определенный нами из гидродинамических опытов, равен 2.69, что меньше значения 3.24, найденного для морденитового туфа.

Кинетические параметры сорбции ионов золота (III) на цеолитовых туфах и активном угле АГ-95

сорбент	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
	$dQ/dt \cdot 10^9$, ммоль экв/г·с	$K \cdot 10^{-3}$, мл/г	$R \cdot 10^6$, с ⁻¹	$B \cdot 10^6$, с ⁻¹	$D \cdot 10^{10}$, см ² /с
Клиноптилолитовый туф	14.1	2.50	0.8	0.9	3.3
Морденитовый туф	9.4	1.30	1.0	0.7	2.3
АГ-95	2.3	0.05	5.2	340	12.0

Редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют в современном мире стратегически важное значение, т.к. являются незаменимыми в авиационной, ракетной технике, новых энергетических и оборонных технологиях, черной металлургии, производстве стекла и керамики, телевизионной и лазерной технике, химической промышленности, медицине, сельском хозяйстве. Повышенный интерес к РЗЭ появился в середине XX века в связи с их использованием в атомной промышленности в качестве поглотителей нейтронов и носителей при выделении трансурановых элементов (Редкоземельные, 1958; Яцимирский и др., 1966).

Лантан находится в 3-ей группе, подгруппе скандия Периодической системы Д.И. Менделеева. За ним располагаются четырнадцать элементов, называемых лантаноидами. Электронную конфигурацию РЗЭ можно представить общей формулой: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^m 5s^2 5p^6 5d^m 6s^2$, где n изменяется от 0 до 14, а m принимает только два значения (0 и 10). Электронная конфигурация лантана имеет вид $(_{54}\text{Xe})5d^1 6s^2$. Электронные уровни 5d и 4f близки по энергии, но 5d – электроны имеются только у лантана, гадолиния и лютеция. Внешняя оболочка $5s^2 5p^6$ экранирует 4f-электроны от влияния внешних полей, поэтому поведение ионов лантаноидов во многом напоминает поведение ионов с благородно-газовой внешней оболочкой (Яцимирский и др., 1966). Переход от церия к лютецию сопровождается последовательным уменьшением радиуса ионов, известным под термином «лантаноидное сжатие», которое связано с увеличением эффективного заряда, а также неполным экранированием заряда ядра f-электронами. В природе лантаноиды очень рассеяны и встречаются всегда в смеси друг с другом, лантаном и иттрием.

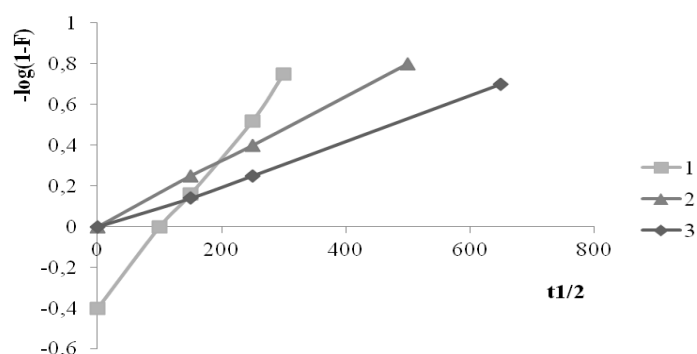


Рис.4.50. Зависимость $-\log(1-F) - t^{1/2}$ сорбции ионов золота на: 1 – морденитовом, 2 – клиноптилолитовом туфах, 3 – активном угле

РЗЭ образуют связи в основном ионного (электростатического) и ион-дипольного характера (Серебренников, 1961), однако с появлением точных спектральных исследований стало возможным учитывать степень отклонения от ионности. Появление частично ковалентной связи происходит в результате образования связывающих орбиталей за счет взаимодействия наружных орбиталей с орбиталями лигандов. Ориентирующее вли-

вание РЗЭ на лиганды невелико; на строение комплексных соединений оказывает большое влияние размеры иона и лиганда. Ионный радиус лантана, Å (Яцимирский и др., 1966): 1.22 (по Гольдшмидту), 1.06 (по Темплетону и Добену), 1.17 (Лидин, 2008).

РЗЭ образуют множество комплексных соединений, прочность которых, однако, невелика. Наиболее легко они образуют комплексные соединения с лигандами, содержащими кислород (Серебренников, 1961). Для образования более прочного комплекса с РЗЭ, адденд должен обладать малым радиусом, большим зарядом и дипольным моментом. Выявлены следующие ряды лигандов по координирующей способности: F > Cl > Br > I; O > S > Se > Te; N > P > As > Sb > Bi; O > N > S (Золин и др., 1980). Ионность связей обеспечивается большей частью за счет неполностью заполненных 5d-орбиталей. Вследствие высокого сродства к кислороду РЗЭ являются сильными восстановителями, что видно из значений окислительно-восстановительных потенциалов: E°_{298} для Y равен (-2.37); для La (-2.52); для Ce (-2.48) (Яцимирский и др., 1966).

Редкоземельные элементы образуют с неорганическими лигандами не очень устойчивые в водных растворах соединения. С катионами щелочных металлов они склонны образовывать двойные соли. В водных растворах лантан образует акваион с координационным числом, равным 6. Для других РЗЭ возможны значения до 9.

Замещение воды в акваионе РЗЭ приводит к образованию внутрисферных и внешнесферных комплексов. С помощью ионного обмена установлено образование с нитрат-ионами внешнесферных комплексов, а с хлорид-ионами - внутрисферных (Яцимирский и др., 1966). По данным (Золин и др., 1980), только два атома хлора в $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ находятся в первой координационной сфере иона.

Плоские тригональные нитрат-ионы образуют с РЗЭ в водных растворах малоустойчивые положительно и отрицательно заряженные комплексы состава $\text{Ln}(\text{NO}_3)_n^{3-n}$, где n = 1-6. Напряженность поля ионов легких РЗЭ недостаточна для координации шести нитрат-ионов, т.к. в нитрат-ионе атом кислорода сильно поляризован пятивалентным атомом азота (Серебренников и др., 1963), поэтому в молекуле вокруг РЗЭ удерживается только 5 нитрат-ионов и 1 молекула воды. Образование анионных комплексов, возможное в концентрированных (>6 М) нитратных растворах, установлено в ряде работ при исследовании Фридом с соотр. спектров поглощения соединений (Яцимирский и др., 1966).

В структуре $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ атом лантана связан с 6 атомами О трех бидентатных нитратогрупп и с пятью атомами О, принадлежащими молекулам воды, поэтому у него координационное число в этом соединении равно 11. Расстояния La - O(NO₃) и La - O (H₂O) составляют 2.617-2.875 и 2.526-2.668 Å соответственно. Высокое координационное число позволяет образовывать целый ряд комплексных нитратов. Вода в гидратах нитратов сильно ассоциирована, о чем свидетельствуют данные исследования ИК-спектров.

В водных растворах Ln^{3+} с нитратогруппой образуют комплексы различного состава типа $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2^{2+}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2^+$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3^0$ (Егоров и др., 1975). Константы устойчивости нитратных комплексов $\text{La}(\text{NO}_3)_2^+$ $\beta_1 = 1.8$; $\beta_2 = 1.3$ (Комиссарова и др., 1984).

Взаимодействие Sc, Y, La с сульфатами в водных растворах характеризуется протеканием процессов гидратации, гидролиза, полимеризации и комплексообразования (Комиссарова и др., 1986). Вследствие склонности к образованию основных солей осаждение РЗЭ проводят из растворов азотнокислых солей; в случае же использования сульфата или хлорида соли РЗЭ предварительно растворяют в азотной кислоте (Серебренников, 1961). Сульфат-ион образует непосредственные мостиковые связи с ионами лантана в количестве от 3-4 до 5-6 (Золин и др., 1980). РЗЭ обычно образуют сульфатные комплексы с координационными числами 6,8,9. В водных сернокислых растворах образуются комплексы состава $\text{Ln}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$, где n = 1-3. Константы устойчивости комплексов по первой ступени равны соответственно: $3.9 \cdot 10^3$; $4.5 \cdot 10^3$ и 28. При избытке сульфатных ионов в растворе возможно образование относительно устойчивых анионных комплексов. При низких концентрациях сульфат-ионов (<0,1 н) существует моносульфатный катионный комплекс LnSO_4^+ , хотя не исключается возможность образования анионных комплексов (Андреанов и др., 1980; Балкевич и др., 1982). Моносульфатный комплекс может содержать смесь внутри- и внешнесферных комплексов, при этом количество внутрисферных комплексов превышает количество внешнесферных (Комиссарова и др., 1986).

В водных растворах сульфаты РЗЭ подвергаются гидролизу, однако по сравнению с сульфатом скандия значительно меньше. Так, для 0.1 н. раствора $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ гидролиз составляет всего 0.072 %. При гидролизе этой соли происходит понижение рН (при 25°), в значительной мере зависящее от концентрации раствора:

концентрация, М	рН	K_f
0.05	4.71	7.6
0.01	5.85	0.2
0.001	6.45	0.1

По устойчивости образуемых комплексов с РЗЭ ряд лигандов располагается в следующем порядке: $\text{Cl} \approx \text{NO}_3 < \text{SCN} < \text{S}_2\text{O}_3 \approx \text{SO}_4 < \text{F} < \text{CO}_3 < \text{PO}_4$ (Комиссарова и др., 1986).

Получение соединений лантана, независимо от вида используемого сырья, включает 3 основные стадии: извлечение (выщелачивание) из руды в раствор, выделение из раствора, получение соединений высокой чистоты (Морачевский и др., 1980). Основным методом выделения РЗЭ в начале 50-х гг. XX века была ионообменная хроматография, а с середины 60-х гг. XX века – экстракция. Достоинством экстракционного метода является высокая избирательность. Однако применению экстракционного метода сопутствует использование большого объема органических канцерогенных и горючих реагентов, что может стать причиной возникновения экологических проблем. Сорбционный метод значительно более экономичен и экологически безопасен, чем экстракционный. Недостатками ионообменного разделения РЗЭ являются отравление ионитов, ведущее к снижению емкости, неполная регенерация, недостаточно высокая производительность, большой объем элюата и значительный расход реагентов. Смолы обладают недостаточной механической прочностью при эксплуатации и химической устойчивостью в агрессивных средах.

Сорбция ионов РЗЭ изучалась преимущественно на смолах (Корнелли и др., 1964; Кудрявский, 1975; Кудрявский и др., 1977; Бобкова, 1998; Мурсалимова и др., 2007; Глущенко и др., 2014) и синтетических цеолитах.

Синтетические цеолиты X и Y проявляют, по мнению авторов (Жданов и др., 1981), ионно-ситовой эффект, из-за которого невозможно достичь полного обмена ионов лантана. Также безуспешными оказались попытки получения лантановой и цериевой формы цеолита A. Неполный обмен ионов натрия на ионы редкоземельных элементов наблюдался на цеолите NaX (Брежнева и др., 1971). Степень обмена не зависела от концентрации исходного раствора РЗЭ в пределах от 0.01 до 1 н растворов. По величине сорбционной емкости получен ряд селективности: $\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Pm}^{3+} > \text{Sm}^{3+}$. Стадией, лимитирующей скорость обмена, является диффузия ионов внутрь цеолита. Большой диаметр каналов цеолита позволяет беспрепятственно диффундировать аквакомплексам РЗЭ.

В работах (Shiann-Horng et al., 1990; Ting-Yenh, 1990) сообщается об исследовании термодинамики и кинетики обмена ионов лантана на цеолитах NaY из 0.1н раствора хлорида. Процесс обмена удовлетворительно описывается видоизмененным уравнением Ленгмюра. Значения коэффициентов диффузии, рассчитанные на основе разработанной ими теоретической модели кинетики ионного обмена, приблизительно равны 10^{-8} см²/с. С увеличением температуры наблюдается ускорение процесса обмена. Найдено значение энергии активации, равное 13.6 кДж/моль.

В структуре цеолита NaY ионы лантана при дегидратации и регидратации необратимо перемещаются в содалитовые ячейки или гексагональные призмы, тогда как ионы натрия остаются в больших полостях (Der-ShiuhSh et al., 1991). В прокаленном цеолите HY основная часть La^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} также локализуется в содалитовых ячейках (Hartford et al., 1989), однако при обработке паром катионы мигрируют обратно в большие полости (Magunep et al., 1984). Ионы Eu^{3+} локализируются в трех местах - S_I , S_{II} и S_I . Прокаливание цеолита вызывает миграцию ионов из β - и α - полостей (Baker et al., 1988).

Обмен ионов лантана на H^+ - форме высококремнистого синтетического цеолита ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} \sim 40$) протекает с очень низкой скоростью и составляет всего 5 % за сутки (Спиридонов и др., 1992). Обмен ионов водорода на ионы лантана, не влияя на пористость сорбента, изменяет кислотность обменных мест: уменьшается количество сильнокислотных и увеличивается количество слабокислотных групп.

Получены электронные спектры неодимсодержащих фожазитов в отраженном диффузно-рассеянном свете в интервале 3000-11000 см⁻¹. Обнаружено, что большая часть ионов неодима (96%) находится в больших полостях фожазитов в виде аквокомплексов: о поглощении последних свидетельствует полоса с максимумом при 23400 см⁻¹. При температуре 40°C аквокомплексы неодима подвергаются гидролизу, приводящему к образованию гидроксиподобных фрагментов, не вступающих в реакцию ионного обмена (Бодягин и др., 1988).

Лантаноиды образуют с силикатами множество различных структур (Золин и др., 1980). В этих структурах силикат - ионы образуют, как правило, кислородные мостики между атомами РЗЭ по двум – трем направлениям в пространстве.

Наиболее подробно на природных цеолитах из 3-зарядных ионов изучена нами сорбция ионов лантана (Абашеева и др., 1999; Кожевникова и др., 1999; Митыпов и др., 1999; 2001; Пашинова и др., 2000). В ранних работах (Абашеева и др., 1999; Кожевникова и др., 1999; Митыпов и др., 1999) полное извлечение ионов лантана из разбавленных растворов нами было объяснено проявлением концентрационно-валентного эффекта при обмене разнозарядных катионов. Концентрационно-валентный эффект или электроселективность выражается сдвигом равновесия при разбавлении раствора в сторону увеличения сорбции иона с высоким зарядом, а при концентрировании происходит полное обращение селективности (Кокотов и др., 1986). Предложенный механизм был использован в дальнейших работах (Митыпов и др., 2001; 2004; 2005; Кожевникова и др., 2001; 2007; 2008). Так, в работе (Кожевникова и др., 2008) приведены результаты исследования сорбции ионов самария, иттрия, лантана на морденитсодержащем туфе. Установлено что из разбавленных растворов 0.009 – 0.006 моль/л происходит полное извлечение самария. Изотермы равновесия проходят через максимум, снижение емкости туфа объяснено проявлением электроселективности. Количественное извлечение ионов лантана из 0.0003-0.0025 М растворов подтверждено в работах (Митыпов и др., 2001; 2005). Уменьшение емкости туфа при повышении концентрации раствора объяснено обращением селективности сорбента к ионам лантана. Сорбция неодима изучена из растворов сульфата природным клиноптилолитовым (Кожевникова и др., 2007) и морденитовым туфами (Кожевникова и др., 2008). Установлено, что из разбавленных растворов (< 0.0025 моль/л) ионы неодима также извлекаются полностью, а с увеличением концентрации раствора обменная емкость снижается. Определены кинетические параметры сорбционного процесса. Однако предложенный механизм сорбции учитывает только состояние ионов РЗЭ в растворе, не затрагивая структуру цеолитов. Включение в дальнейшие исследования (Дампилова и др., 2012) минералов цеолитов расширили наши представления о механизме сорбции ионов лантана, учитывающем не только состояние ионов сорбата в растворе, но и структурные особенности сорбентов.

Исследования сорбции ионов лантана на минералах цеолитов и цеолитите Холинского месторождения показали изменение их химического состава после контакта (Дампилова, 2012). Так, контактирование с растворами нитрата лантана приводит к выделению из фазы цеолитов ионов Si⁴⁺, Al³⁺ и обменных катионов (табл. 4.26). Клиноптилолитовый туф также подвергается частичному декатионированию и деалюминированию.

Исходные растворы нитрата лантана имеют слабокислую реакцию (рН~5) в результате гидролиза по реакции: $La(NO_3)_3 + H_2O \rightarrow La(OH)(NO_3)_2 + H^+$

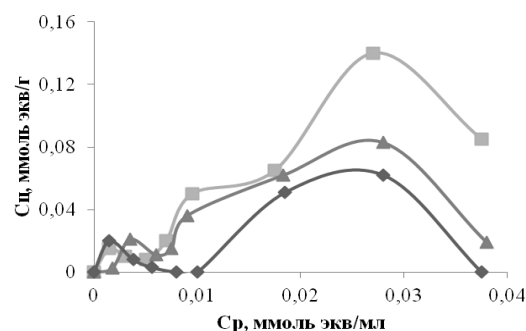
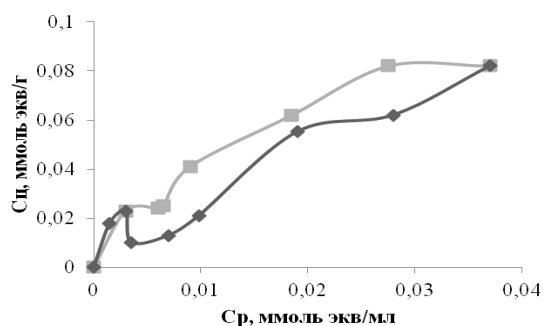
или в краткой форме: $La^{3+} + H_2O \leftrightarrow La(OH)^{2+} + H^+$. После контакта цеолитов с растворами нитрата лантана наблюдается повышение рН равновесных растворов в среднем на одну - две единицы. Сумма перешедших в раствор катионов превышает количество ионов лантана, сорбированного цеолитами.

Как было показано выше, повышение рН равновесного раствора связано с нейтрализующим действием цеолитов, подвергающихся гидролизу в кислой среде. H⁺ - ионы, переходя в фазу цеолита, связываются с кислородом кремнийалюмосиликатного каркаса, в основном, поверхностного слоя, образуя брэнстедовские центры. Катионы лантана сорбируются на электроотрицательных центрах за счет электростатических сил притяжения.

Химический состав природных и лантансодержащих форм цеолитов и клиноптилолитового туфа, %

Сорбент	форма	Компоненты, %						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃
шабазит	исходная	52.00	19.80	9.76	0.38	0.49	0.30	0.13
	La-форма	51.00	19.05	9.17	0.37	0.46	0.29	0.11
анальцим	исходная	54.90	21.55	0.41	10.86	0.34	0.32	0.10
	La-форма	52.10	21.20	0.38	7.08	0.33	0.32	0.11
стильбит	исходная	57.10	17.55	8.18	1.32	0.61	0.09	0.03
	La-форма	55.30	17.40	7.00	1.22	0.27	0.08	0.03
мезолит	исходная	44.80	26.60	9.61	6.25	0.03	0.07	0.04
	La-форма	44.70	26.40	9.58	5.57	0.03	0.05	0.04
цеолитовый туф	исходная	68.00	12.70	2.38	1.13	4.56	0.58	1.16
	La-форма	67.10	12.30	2.11	0.90	4.44	0.57	1.10

Методом переменных концентраций получены изотермы сорбции ионов лантана из нитратных растворов в интервале концентраций от 0.002 н. до 0.04 н. на мономинералах цеолитов – шабазите и анальциме (рис. 4.51), мезолите, сколеците и стильбите (рис.4.52) (Дампилова и др., 2003). Анализ анионов (SO₄²⁻, NO₃⁻) по известным гравиметрическим методикам в исходных и равновесных растворах показал отсутствие их сорбции.

Рис.4.51. Изотермы сорбции ионов лантана из раствора La(NO₃)₃ на: 1 – шабазите; 2 – анальцимеРис. 4.52. Изотермы сорбции ионов лантана из раствора La(NO₃)₃ на: 1 – мезолите; 2 – стильбите; 3 -сколеците

Изотермы отличаются, за исключением изотермы шабазита, необычной формой, содержащей четкие изломы с экстремумами, причем промежуточное падение емкости вплоть до нуля отмечается на изотерме сколецита. Первый максимум на изотермах мезолита и сколецита получен при контакте с 0.002 н. раствором сорбата, на изотермах стильбита, шабазита и анальцима – с 0.004 н; второй, более значительный максимум для мезолита, сколецита и стильбита – с 0.03 н. После контакта с 0.04 н раствором сорбция на мезолите, сколеците и стильбите убывает, а на шабазите и анальциме продолжается.

Причины появления экстремумов, их количество и формы следует искать, очевидно, не только в состоянии сорбата, но и в различии структуры цеолитов.

В водных нитратных растворах ионы лантана находятся в виде комплексов (La(H₂O)_n)³⁺, (La(H₂O)_nOH)²⁺, где n=5÷8, а также (La(H₂O)_nNO₃)²⁺, (La(NO₃))²⁺, (La(NO₃)₂)⁺ (Серебренников, 1961; Яцимирский и др., 1966). Принимая во внимание возможность проявления электроселективности в разбавленных растворах, предполагается сорбция при малых степенях заполнения высокозарядных катионов (La(H₂O)_n)³⁺. Резкое уменьшение емкости свидетельствует об уменьшении заряда катиона, упрочнении комплексов с увеличением концентрации раствора.

Исследуемые нами цеолиты относятся к низкокремнистым, за исключением шабазита, для которых характерно мощное силовое поле (Челищев и др., 1987; 1988). Кроме того, они узкопористые, с разной системой каналов (Брек, 1976; Природные, 1985; Белицкий, 1972).

В работе (Тарасевич, 1989) предложен кристаллохимический принцип избирательности природных цеолитов, основанный на соразмерности входящих крупноразмерных катионов со свободным сечением 8-членных кремнекислородных колец в структуре цеолита. Все изученные нами цеолиты имеют 8-членные кольца с близкими размерами, соразмерными иону лантана, кроме анальцима, содержащего 6-членные кольца. Так, структура мезолита и сколецита содержат окна с размерами $2.6 \times 3.9 \text{ \AA}$ в 8-членных кольцах, соразмерные диаметру иона лантана $2.12\text{-}2.44 \text{ \AA}$ (Лурье, 1967). Стилббит, кроме 8-членных колец, имеет 10-членное кольцо, а шабазит – 4-членное кольцо.

Данный критерий применим для мезолита, сколецита, стилббита и шабазита, но для анальцима, изотерма которого также содержит максимум, требуются дополнительные объяснения.

Помимо кристаллохимического критерия избирательности, значение имеют, очевидно, тип каналов, местоположение обменного катиона и его природа. Так, изотерма сорбции лантана самого широкопористого из изученных цеолитов – шабазита, обладающего трехмерной системой эквивалентных пересекающихся каналов, почти не чувствительных к блокирующему влиянию примесей (Рабо, 1980), содержит слабо выраженный максимум в области малых заполнений. В шабазите катионы Са менее экранированы каркасом, не связаны с кислородом каркаса, что обеспечивает большую энергию взаимодействия с адсорбатом.

В одномерной системе непересекающихся каналов движение возможно только в одном направлении и диффузия иона подвержена блокирующему влиянию примесей. Анальцим, обладающий одномерной системой каналов с размерами окон 0.26 нм в 6-членных кольцах, имеет один максимум (рис. 4.51).

Сколецит, мезолит и стилббит имеют двумерную систему каналов, в которой катионы могут двигаться только в плоскости. Большие каналы в первых двух цеолитах параллельны оси *c* и соединяются малыми каналами, параллельными оси *b*. В структуре стилббита каналы расположены параллельно осям *a* и *c* (Брек, 1976). Вероятно, наличие в данных цеолитах двух типов каналов является причиной резкого уменьшения селективности при достижении определенной их концентрации в твердой фазе, появления на изотермах сколецита, мезолита и стилббита 2-х изломов с максимумами (рис. 4.52). Аналогичное резкое уменьшение селективности к двухзарядным катионам при достижении определенной их концентрации в твердой фазе установлено на мордените, содержащем два типа каналов (Челищев и др., 1988).

Исследуемые цеолиты различаются по местоположению обменных катионов: у шабазита и анальцима обменные катионы локализованы в полостях, способных вместить больше ионов, что определило, вероятно, отсутствие второго экстремума на изотермах. Катионы в остальных цеолитах находятся в каналах, в которых диффузия катионов лантана более ограничена, что обусловило близость формы их изотерм. Тот факт, что второй максимум во всех случаях больше первого, может быть связан с заполнением вначале объема узких каналов, обеспечивающих большую селективность, затем объема больших каналов и полостей.

Предлагаемый механизм вполне согласуется с расчетными данными параметров пористой структуры цеолитов (табл. 4.27) (Дампилова, 2012). Полученные значения концентрации ионов кислорода N_0 и энергии активации самодиффузии воды близки к литературным данным (Брек, 1976; Бобонич, 1979).

По максимальным значениям емкости, достигнутым во второй точке экстремумов, цеолиты составляют ряд: шабазит = анальцим = стилббит > мезолит \geq сколецит. Из таблицы видно, что емкость цеолитов коррелирует с объемом пор $V_{\text{пор}}$ и долей свободного объема пор $V_{\text{своб}}$.

Найденный ряд показывает, что емкость узкопористого анальцима сопоставима с емкостью шабазита. Установлено, что цеолиты с высокими значениями концентраций ионов кислорода в единице сорбционного объема характеризуются высокими значениями теплот адсорбции и большей активностью (Тарасевич, 1989). Так, для анальцима получено самое высокое значение концентрации не только обменных катионов, но и ионов кислорода в сорбционном объеме. Это означает, что каркас анальцима несет наиболее мощный отрицательный заряд (N_0), который определяет неспецифическое (дисперсионное) взаимодействие атомов кислорода каркаса с ионами лантана. Из изотермы видно, что предельная емкость в выбранном интервале концентраций не достигнута, возможна дополнительная сорбция ионов лантана.

Значения параметров пористой структуры цеолитов

Цеолит	$V_{\text{сво}}$, б., моль/ см ³	$V_{\text{пор}}$, моль/ см ³	d_k , г/см ³	d_r , г/см ³	$D_{\text{др}}$, г/см ³	N_T , моль/ см ³	N_k , Me ⁺ / см ³	N_o , O ²⁻ /см ³	E, ккал /моль
анальцит	0.20 2	0.079	2.000	2.709	2.509	0.033	3.35	20.10	16.71
сколецит	0.23 1	0.092	1.923	2.741	2.510	0.032	3.35	16.75	15.73
мезолит	0.31 1	0.142	1.724	2.492	2.182	0.029	2.23	11.76	12.00
стильбит	0.36 8	0.203	1.579	2.180	1.812	0.026	1.96	8.61	8.30
шабазит	0.42 8	0.246	1.428	2.173	1.745	0.024	1.12	6.70	8.04

Примечание: $V_{\text{пор}}$ – объем пор, $V_{\text{сво}}$ – доля свободного объема пор дегидратированного цеолита, d_k – плотность каркаса цеолита (без воды и катионов), d_r – плотность гидратированного цеолита, $d_{\text{др}}$ – плотность дегидратированного цеолита, N_T – число тетраэдров в 1 см³ цеолита, N_k и N_o – концентрация обменных катионов и ионов кислорода, E – энергия активации самодиффузии воды.

Для сколецита также следовало ожидать высокой емкости, как в случае анальцита, однако он имеет наименьшую емкость, уменьшающуюся вплоть до нуля после первого и второго экстремумов, в отличие от других (рис. 4.52). Объяснением этому, вероятно, может послужить различие в обменных катионах: в анальците обменивается ион натрия, в сколеците подавляющее количество в обменном комплексе составляют ионы кальция.

Таким образом, емкость цеолитов существенным образом зависит не только от состояния ионов лантана в растворе, но и структурных факторов, под которыми подразумевается наличие 8-членных кремнекислородных колец в структуре цеолита, тип каналов, местоположение обменного катиона и его природа, а также концентрация ионов кислорода, обеспечивающих дисперсионное взаимодействие с ионами лантана.

Методом ограниченного объема раствора изучена скорость сорбции ионов лантана из 0.01 н. раствора нитрата на шабазите, стильбите (рис. 4.53), анальците, сколеците, мезолите (рис. 4.54) с размерами зерен 1-2 мм. Кинетические параметры представлены в табл. 4.28.

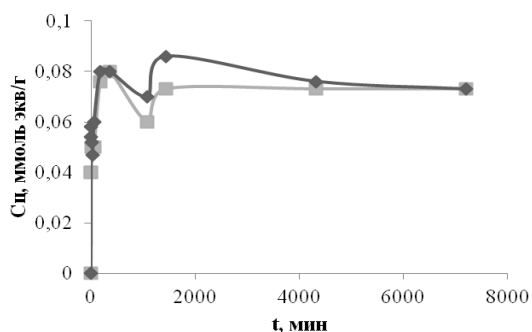


Рис.4.53. Кинетические кривые сорбции ионов лантана на: 1 - шабазите; 2 - стильбите

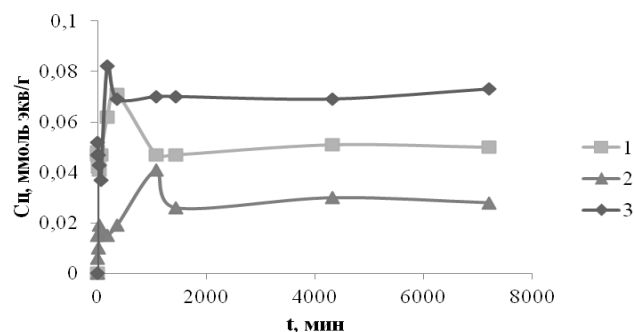


Рис. 4.54. Кинетические кривые сорбции ионов лантана на: 1 - сколеците; 2 – мезолите; 3 - анальците

Характерной особенностью кинетических кривых на шабазите и анальците является наличие экстремальных значений емкости за время контакта в течение одних суток. Больше половины емкости на всех цеолитах реализуется за счет быстрого внешнедиффузионного механизма (табл. 4.28). Обращает на себя внимание

одинаковое значение константы скорости внешнедиффузионного процесса R , при этом R на порядок больше значения константы скорости внутридиффузионного процесса B . Эти два момента являются, вероятно, свидетельством большего влияния кристаллической структуры цеолитов на кинетику процесса, нежели состояния ионов лантана в растворе. Минимальное значение кинетических параметров имеет мезолит, являющийся узкопористым Са-цеолитом. Как было показано выше, мезолит - единственный из изученных цеолитов, для которого не отмечен гидролиз при контакте с растворами солей лантана.

С целью оценки влияния физико-химических условий изучена кинетика обмена в зависимости от размера зерен цеолита, концентрации исходного раствора и температуры опыта на образцах шабазита. Влияние размеров зерен на кинетику сорбции изучено при контакте шабазита разного зернения с 0.001н раствором нитрата лантана до 6 ч. (рис. 4.55). Влияние температурного фактора изучено при контакте шабазита с 0.001н. раствором нитрата лантана при 20°, 45°, 65°С (рис. 4.56).

Таблица 4.28

Кинетические параметры сорбции цеолитами ионов лантана из 0,01н раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

цеолит	Доля емкости за счет внешней диффузии, %	$K_{\text{распр}}$, мл/г	Внешнедиф-фузионная область		Внутридиф-фузионная область	
			dQ/dt , 10^{-4} , ммоль экв/г?с	R , 10^{-2} , с^{-1}	D , 10^{-6} , $\text{см}^2\text{?с}^{-1}$	B , 10^{-3} , с^{-1}
стильбит	67	5.6	8.9	1.5	3.7	6.5
шабазит	62	4.9	7.9	1.5	3.4	6.0
сколецит	67	4.9	7.9	1.5	3.6	6.4
анальцим	68	4.9	7.9	1.5	2.9	5.1
мезолит	69	1.5	2.5	1.6	1.1	1.9

Кинетические кривые обмена лантана на шабазите (рис. 4.55) содержат максимумы, которые смещаются в зависимости от размеров зерен: для зерен диаметром 0.25 - 1мм максимальная емкость достигается за 30минут, а для зерен размером 1-3мм за 15минут. Это означает, что скорость сорбции ионов лантана сильно зависит от их диффузии в зерне цеолита. Сказанное подтверждается данными табл. 4.29, из которых следует, что на зернах шабазита с $d < 1-2$ мм скорость обмена лимитируется внешнедиффузионным механизмом, а с увеличением диаметра зерна сменяется на внутридиффузионный.

Кинетические кривые шабазита, снятые из 0.001 н. раствора нитрата лантана при 20°; 45°; 65°С содержат максимумы значений емкости при всех изученных температурах (рис. 4.56). Величина энергетического барьера E_a на шабазите равна 1.33 ккал/моль.

Проведен эксперимент по десорбции ионов лантана из Ла-шабазита (d 1-2 мм) дистиллированной водой (рис. 4.57). В первые 15 минут из фазы шабазита удаляется до 90% ионов лантана. Высокая скорость удаления свидетельствует о местонахождении ионов лантана в основном на поверхности зерна сорбента за счет удерживания непрочными дисперсионными силами связи.

Проведено сравнительное изучение в статических условиях сорбции ионов La^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} из растворов солей сульфата одинаковой концентрации на цеолитите Холинского месторождения (рис. 4.58) (Дампилова, 2012). Емкость туфа снижается в ряду $\text{La}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Yb}^{3+}$. В этой же последовательности уменьшается радиус редкоземельного элемента с соответствующим увеличением его гидратационной способности. Как известно, гидратация приводит к ослаблению электростатического взаимодействия катионов с каркасом (Мороз, 2002). Полученный ряд в целом согласуется с рядом селективности $\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Pm}^{3+} > \text{Sm}^{3+}$, приведенным для цеолита NaX в работе (Брежнева и др., 1971).

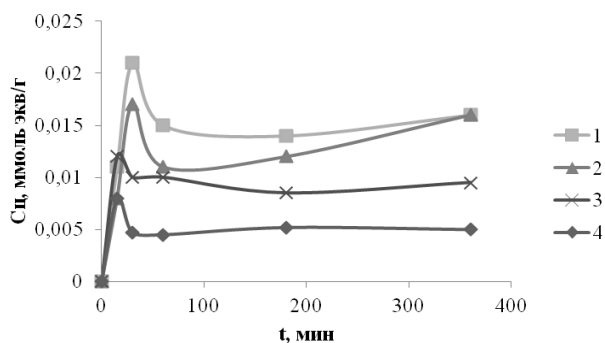


Рис. 4.55. Кинетические кривые зависимости сорбции ионов лантана от размеров зерен шабазита, мм: 1 – 0.25-0.5; 2 – 0.5–1; 3 – 1–2; 4 – 2-3

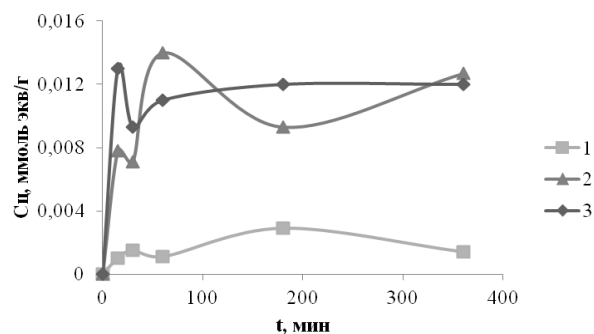


Рис. 4.56. Кинетические кривые сорбции на шабазите ионов лантана в зависимости от температуры, С: а – 20°, б – 45°, в – 65°

Таблица 4.29

Кинетические параметры сорбции ионов лантана в зависимости от диаметра зерна

Условия опыта	Значения параметров	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		$dQ/dt, 10^{-5}, \text{ мг-экв} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_{\text{равн}}, \text{ мл/г}$	$R, 10^{-4}, \text{ с}^{-1}$	$D, 10^{-7}, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$B, 10^{-4}, \text{ с}^{-1}$
Размер зерен, мм	0.25-0.5	1.16	37	3.17	0.31	8.44
	0.5-1	0.95	27	3.61	1.12	7.85
	1-2	0.54	12	4.44	2.91	2.24
	2-3	0.26	5	5.01	6.93	4.37
Концентрация раствора, н	0.0001	0.84	20	3.94	0.79	1.39
	0.001	5.45	12	4.44	1.28	2.24
	0.01	21.6	4	5.14	1.36	2.38
Температура, °С	20	0.54	12	4.44	2.91	2.24
	45	0.48	10	4.74	1.23	2.19
	65	0.51	12	4.49	1.67	2.92

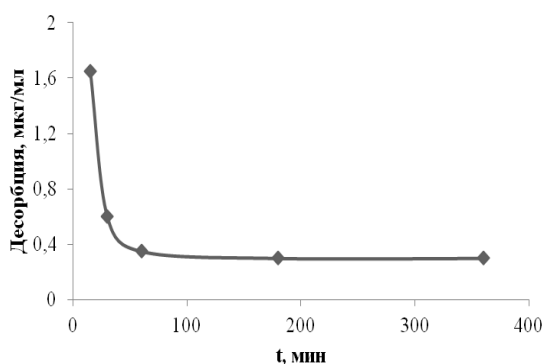


Рис. 4.57. Кинетическая кривая десорбции ионов лантана водой из La-замещенного шабазита

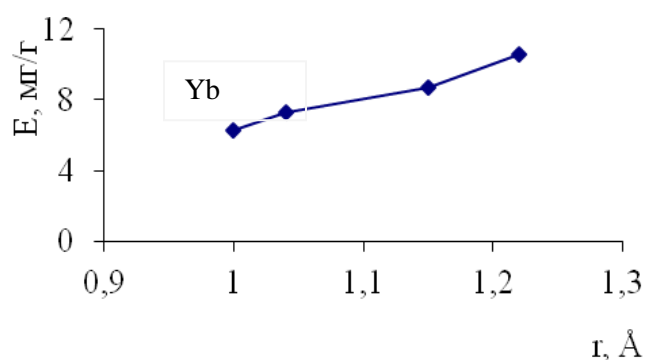


Рис. 4.58. Зависимость емкости цеолитита Холинского месторождения от ионного радиуса РЗЭ

Нами исследованы равновесие и кинетика сорбции ионов лантана на клиноптилолитовых туфах Холинского и Гавриловского, морденитовом туфе Мухор -Талинского месторождений (Пашинова и др., 2000). Размер частиц туфов 0.25 – 0.5 мм, Т:Ж=1:50, концентрации растворов сульфата лантана для получения изотерм выбраны в интервале до $3.3 \cdot 10^{-3}$ М, для кинетических опытов $8.3 \cdot 10^{-4}$ М (рис. 4.59, 4.60, табл. 4.30).

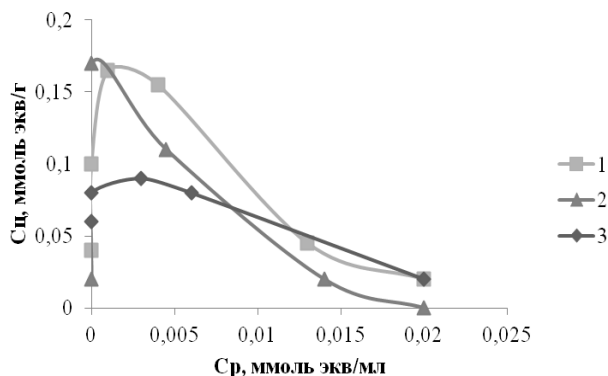


Рис.4.59. Изотермы сорбции ионов лантана из растворов $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ на туфах месторождений: 1 – Гавриловского; 2 – Холинского; 3 – Мухор-Талинского

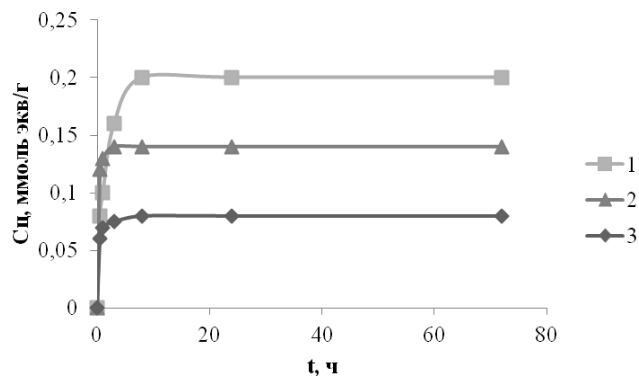


Рис. 4.60. Кинетические кривые сорбции ионов лантана из раствора $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ на туфах месторождений: 1 – Гавриловского; 2 – Холинского; 3 – Мухор-Талинского

Изотермы сорбции ионов лантана на цеолитовых туфах имеют прямоугольную форму. Ионы лантана сорбируются нацело, так же, как на минералах цеолитов, в области низких концентраций (~ 0.002 н), однако значения емкости туфов на порядок выше, чем цеолитов, что связано с наличием мезо - и макропор в их структуре (Дампилова и др., 2004). Прямоугольный характер изотермы объясняется перекрыванием потенциальных полей противоположных стенок микропор в цеолитах, размеры которых составляет всего несколько молекулярных диаметров (Брек, 1976). С увеличением степени обмена кривые равновесия проходят через экстремум, за которым следует резкое снижение емкости вплоть до нулевого значения на цеолитите Холинского месторождения.

Равновесие на туфах устанавливается за 24 ч. (рис. 4.60), т.е. дольше, чем на минералах цеолитов. Достижимая при этом емкость выше на клиноптилолитовых туфах. Доля емкости за счет быстрого внешнедиффузионного механизма для туфов меньше, чем для минеральных форм цеолитов (табл. 4.30). Во внешнедиффузионной области сорбция ионов лантана на морденитовом туфе происходит быстрее, чем на клиноптилолитовых туфах. Предполагается, что это связано с сорбцией сначала в главных широких каналах, затем в узких боковых каналах морденита. Диффузионным механизмом, контролирующим скорость сорбции ионов лантана из раствора концентрацией $8.3 \cdot 10^{-4}$ М, является смешанный, т.к. значения констант R и В одного порядка.

Таблица 4.30

Кинетические параметры сорбции ионов лантана цеолитовыми туфами раствора $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$

Цеолитит месторождения	Доля емкости за счет внешней диффузии, %	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		$dQ/dt \cdot 10^4$, моль экв·г ⁻¹	K, мл·г ⁻¹	$R \cdot 10^4$, с ⁻¹	$V \cdot 10^4$, с ⁻¹	$D \cdot 10^8$, см ² ·с ⁻¹
Холинского	57	1.4	63	4.3	7.3	2.6
Гавриловского	51	1.7	145	2.2	3.8	1.4
Мухор-Талинского	68	9.6	24	7.7	6.7	2.4

Для выяснения роли поверхности и вторичной пористости проведен эксперимент по определению емкости поглощения пылевой фракцией клиноптилолитового туфа. Для опыта использованы 0.005 н. раствор нитрата лантана (Т:Ж=1:50), время контакта 6 ч, температура 20°C.

Емкость туфа по ионам лантана из 0.005 н. раствора нитрата (Т:Ж=1:50) составила 0.02 ± 0.002 ммоль экв/г, что близко к значению емкости минералов цеолитов. При тех же условиях емкость поглощения фракции

туфа 0.25 – 0.5 мм составляет 0.10 ± 0.02 ммоль экв/г, что в 5 раз выше, чем пылевой фракции. Из этого следует, что основная емкость цеолитового туфа реализуется во вторичной пористой структуре.

Диффундировавшие вглубь цеолитовой фазы ионы лантана испытывают затруднения при десорбции водой (рис.4.61); удаляется водой всего 0.1% от общего содержания лантана в туфе.

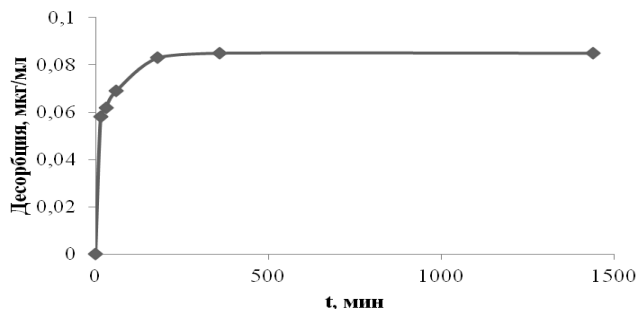


Рис. 4.61. Кинетическая кривая десорбции водой ионов лантана из La-замещенного цеолитита

Исследовано извлечение ионов РЗЭ цеолититом Холинского месторождения из их смеси методом планирования эксперимента. Диаметр зерен цеолитита 1-2 мм, общая концентрация смеси 0.003 н., Т:Ж=1:100, время контакта фаз 24 ч.

Система La – Pr – Yb – цеолитит (Дампилова, 2012 а).

Расположение опытных точек в симплексной системе координат и результаты экспериментов приведены в табл. 4.31. Расчетные значения откликов моделей 1-7 в экспериментальных точках представлены в табл. 4.32. Проверка моделей на адекватность представлена в табл.4.33.

Таблица 4.31

Матрица планирования извлечения ионов La (x_1), Pr (x_2), Yb (x_3) из их смесей цеолититом Холинского месторождения

№	x_1	x_2	x_3	Y	Y_{La}	Y_{Pr}	Y_{Yb}	$Y_{эксп}$	$Y_{расч}$
1	1	0	0	Y_1	2.61	-	-	2.61	2.61
2	0	1	0	Y_2	-	2.45	-	2.45	2.45
3	0	0	1	Y_3	-	-	2.22	2.22	2.22
4	0.5	0.5	0	Y_{12}	1.48	1.6	-	3.08	3.08
5	0.5	0	0.5	Y_{13}	1.83	-	1.08	2.92	2.92
6	0	0.5	0.5	Y_{23}	-	1.88	1.05	2.93	2.93
7	0.25	0.75	0	Y_{1222}	0.7	2.15	-	2.85	2.85
8	0.25	0	0.75	Y_{1333}	1.02	-	1.65	2.67	2.67
9	0	0.25	0.75	Y_{2333}	-	1.27	1.55	2.82	2.82
10	0.75	0.25	0	Y_{1112}	1.97	0.97	-	2.93	2.93
11	0.75	0	0.25	Y_{1113}	2.23	-	0.41	2.65	2.65
12	0	0.75	0.25	Y_{2223}	-	2.05	0.39	2.43	2.43
13	0.5	0.25	0.25	Y_{1123}	0.58	0.97	0.43	2.98	2.92
14	0.25	0.5	0.25	Y_{1223}	0.82	1.65	0.55	3.02	2.95
15	0.25	0.25	0.5	Y_{1233}	0.97	1.01	1.0	2.98	2.95
16	0.333	0.333	0.333	Y_{123}	1.32	1.25	0.75	3.32	3.25

Расчетные значения откликов \hat{Y} моделей 1-7 системы La^{3+} - Pr^{3+} - Yb^{3+} - цеолитит

№	Y	\hat{Y}						
		\hat{Y}_1	\hat{Y}_2	\hat{Y}_3	\hat{Y}_4	\hat{Y}_5	\hat{Y}_6	\hat{Y}_7
1	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61
2	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
3	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22
4	3.08	2.53	2.53	2.53	3.08	3.08	3.08	3.08
5	2.92	2.41	2.41	2.41	2.92	2.92	2.92	2.92
6	2.93	2.33	2.33	2.33	2.93	2.93	2.93	2.93
7	2.85	2.49	2.49	2.49	2.89	2.89	2.89	2.85
8	2.67	2.31	2.31	2.31	2.69	2.69	2.69	2.67
9	2.82	2.27	2.27	2.27	2.72	2.72	2.72	2.82
10	2.93	2.57	2.57	2.57	2.98	2.98	2.98	2.93
11	2.65	2.51	2.51	2.51	2.89	2.89	2.89	2.65
12	2.44	2.39	2.39	2.39	2.84	2.84	2.84	2.44
13	2.98	2.47	0.70	2.98	3.14	3.14	2.98	2.92
14	3.02	2.43	0.66	3.02	3.13	3.13	3.02	2.90
15	2.98	2.37	0.60	2.98	3.06	3.06	2.98	3.05
16	3.32	2.42	0.33	3.09	3.15	3.25	3.02	3.02

По наименьшей разности модуля ($\hat{Y} - Y$) выбрана 7-я модель следующего вида:

$$\hat{Y} = 2.608 x_1 + 2.45x_2 + 2.217x_3 + 2.183 x_1x_2 + 2.017 x_1x_3 + 2.40 x_2x_3 + 0.022 x_1x_2(x_1 - x_2) - 1.15x_1x_3(x_1 - x_3) - 2.658 x_2x_3(x_2 - x_3) - 1.000x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 2.858 x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 3.359x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 9.576x_1^2x_2x_3 - 2.877 x_1x_2^2x_3 + 1.224x_1x_2x_3^2$$

Расчетное значение критерию Кохрена найдено равным 0.2214. Табличное значение $G_{табл} = 0.3346$, т.е. выполнено условие $G_p < G_{табл}$. Оценена значимость коэффициентов t_{pi} , минимальное значение которых равно 4.49, что превышает критерий Стьюдента $t_{табл} = 2.35$, т.е. выполнено условие $t_{pi} > t_{табл}$. Адекватность 7-ой модели оценена в проверочной точке 16 по критерию Фишера, $t_u < t_{табл}$ (табл. 4.33). Доверительный интервал, определяющий ошибку предсказываемого отклика, равен 0.08.

Абсолютные значения коэффициентов при факторах в уравнении линейной регрессии изменяются в том же порядке, что значения емкости туфа, которые уменьшаются в ряду $\text{La}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Yb}^{3+}$ (табл. 4.31, точки 1-3). Кроме того, положительный знак при x_1 , x_2 , x_3 и их произведениях указывает на синергизм влияния факторов на выходной параметр емкости, т.е. парные взаимодействия РЗЭ в фазе туфа способствуют повышению степени их извлечения. Увеличению суммарной емкости туфа способствуют в большей степени парные взаимодействия между La^{3+} - Pr^{3+} , чем между La^{3+} - Yb^{3+} и Pr^{3+} - Yb^{3+} .

Проверка адекватности уравнения регрессии для 7-ой модели извлечения цеолитом ионов лантана, празеодима, иттербия

Состав смеси, доли единицы			$Y_{\text{эсп}}$	$Y_{\text{расч}}$	$ Y_{\text{эсп}} - Y_{\text{расч}} $	f	t_u	$t_{\text{табл}}$
x_1	x_2	x_3						
0.342	0.417	0.241	3.317	3.246	0.071	0.749	2.07	2.35

Наибольшая емкость цеолита реализуется при извлечении из тройной смеси, содержащей равные доли РЗЭ (табл. 4.31, точка 16), т.е. наиболее сильными оказываются трехфакторные взаимодействия в фазе сорбента. Так, емкость цеолита из индивидуальных (2.22-2.61 мг/0.5 г) и двойных смесей ниже, чем в случае извлечения из трехкомпонентной смеси (3.32 мг/0.5г). При этом сохраняется приведенный выше ряд селективности: $\text{La}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Yb}^{3+}$.

Система La-Ce-Pr-цеолитит. Матрица планирования представлена в табл. 4.34.

Таблица 4.34

Матрица планирования извлечения цеолитом Холинского месторождения ионов La^{3+} (x_1), Ce^{3+} (x_2), Pr^{3+} (x_3) из их смесей

№	x_1	x_2	x_3	Y_{La}	Y_{Ce}	Y_{Pr}	Y	$Y_{\text{эсп}}$	$Y_{\text{расч}}$
1	1	0	0	0.30	-	-	Y_1	0.30	0.30
2	0	1	0	-	0.21	-	Y_2	0.21	0.21
3	0	0	1	-	-	0.18	Y_3	0.18	0.18
4	0.5	0.5	0	0.08	0.15	-	Y_{12}	0.23	0.23
5	0.5	0	0.5	0.12	-	0.11	Y_{13}	0.23	0.23
6	0	0.5	0.5	-	0.16	0.1	Y_{23}	0.26	0.26
7	0.25	0.75	0	0.08	0.18	-	Y_{1222}	0.26	0.26
8	0.25	0	0.75	0.08	-	0.14	Y_{1333}	0.22	0.22
9	0	0.25	0.75	-	0.13	0.15	Y_{2333}	0.28	0.28
10	0.75	0.25	0	0.11	0.1	-	Y_{1112}	0.21	0.21
11	0.75	0	0.25	0.16	-	0.08	Y_{1113}	0.24	0.24
12	0	0.75	0.25	-	0.16	0.09	Y_{2223}	0.25	0.25
13	0.5	0.25	0.25	0.09	0.12	0.09	Y_{1123}	0.30	0.30
14	0.25	0.5	0.25	0.07	0.13	0.08	Y_{1223}	0.28	0.28
15	0.25	0.25	0.5	0.07	0.13	0.12	Y_{1233}	0.32	0.32
16	0.333	0.333	0.333	0.08	0.14	0.09	Y_{123}	0.31	0.31

Рассчитанные уравнения регрессии имеют вид:

Модель 1: $\hat{Y} = 0.3x_1 + 0.21x_2 + 0.18x_3$;

Модель 2: $\hat{Y} = 0.3x_1 + 0.21x_2 + 0.18x_3 + 2.16x_1x_2x_3$;

Модель 3:

$\hat{Y} = 0.3x_1 + 0.21x_2 + 0.18x_3 + 0.3x_1^2x_2x_3 + 0.32x_1x_2^2x_3 + 6.4x_1x_2x_3^2$;

Модель 4:

$\hat{Y} = 0.3x_1 + 0.21x_2 + 0.18x_3 - 0.1x_1x_2 - 0.04x_1x_3 + 0.26x_2x_3$;

Модель 5:

$$\hat{Y} = 0.3x_1 + 0.21x_2 + 0.18x_3 - 0.1x_1x_2 - 0.04x_1x_3 + 0.26x_2x_3 + 1.8x_1x_2x_3 ;$$

Модель 6:

$$\hat{Y} = 0.3x_1 + 0.21x_2 + 0.18x_3 - 0.1x_1x_2 - 0.04x_1x_3 + 0.26x_2x_3 + 1.36x_1^2x_2x_3 - 0.72x_1x_2^2x_3 + 1.8x_1x_2x_3^2 ;$$

Модель 7:

$$\hat{Y} = 0.3x_1 + 0.21x_2 + 0.18x_3 - 0.1x_1x_2 - 0.04x_1x_3 + 0.26x_2x_3 - 0.5067x_1x_2(x_1x_2) - 0.2133x_1x_3(x_1-x_3) - 0.2400x_2x_3(x_2-x_3) - 0.0267x_1x_2(x_1x_2)^2 - 0.0533x_1x_3(x_1-x_3)^2 + 0.4533x_2x_3(x_2-x_3)^2 + 4.5067x_1^2x_2x_3 - 2.027x_1x_2^2x_3 + 2.8533x_1x_2x_3^2.$$

Расчетное значение Кохрена G_p равно 0.0579, табличное $G_{табл} = 0.3346$, т.е. выполняется условие $G_p < G_{табл}$. Значение дисперсии воспроизводимости равно $2.3 \cdot 10^{-4}$. Дисперсия коэффициентов регрессии S_{bi}^2 равна $1.53 \cdot 10^{-5}$. Минимальное значение коэффициента равно 4.05, что больше критерия Стьюдента $t_{табл} = 2.35$, т.е. выполняется условие $t_{pi} > t_{табл}$. Адекватность модели оценена по критерию Стьюдента: $t_u < t_{табл}$, что доказывает адекватность модели 7 (табл. 4.35). Доверительный интервал найден равным 0.0894.

При извлечении ионов металлов из индивидуальных растворов емкость изменяется в ряду $La > Ce > Pr$. Из двойных смесей извлекается лучше пара $Ce - Pr$, нежели $La - Ce$ или $La - Pr$. Увеличению извлечения ионов металлов из тройных смесей способствует повышенное содержание Pr .

Таблица 4.35

Проверка адекватности уравнения регрессии извлечения туфом ионов La, Ce, Pr

Состав смеси, доли единицы			$Y_{эксп}$	$Y_{расч}$	$ Y_{эксп} - Y_{расч} $	ξ	t_u	$t_{табл}$
x_1	x_2	x_3						
0.169	0.364	0.468	0.310	0.309	0.001	1.016	0.405	2.35

4.4. Сорбция 4-хзарядных ионов (Se^{4+})

Из 4-хзарядных ионов наибольшее внимание в нашей работе уделено сорбции ионов $Se(IV)$ на цеолиттах (Зонхоева и др., 2002, а; 2004; 2011; Санжанова и др., 2007).

Селен находится в VI группе периодической системы Д.И. Менделеева, однако наиболее устойчивы соединения, в которых селен имеет заряд +4 (Назаренко и др., 1971). Он относится к группе рассеянных элементов, главным источником его получения являются анодные шламы медь электролитных заводов, а также шламы сернокислотного и целлюлознобумажного производства. Селен и его соединения используются в стекольной, резиновой, химической промышленности. Особый интерес к нему появился с открытием у его соединений фотоэлектрических свойств, что стимулировало его применение в последние годы в полупроводниковой промышленности и электронике. Перспективы развития мирового рынка селена рассмотрены в работе (Наумов, 2007).

Возросший в последние десятилетия интерес к селену объясняется открытием эссенциальных свойств, признанием специальной исследовательской группой ВОЗ его необходимости для человека (Селен, 1989). Современными исследованиями установлено, что дефицит селена является причиной возникновения почти 80 различных заболеваний людей (Ковалевский, 1993).

Сорбция ионов селена изучена в основном на неорганических сорбентах. Так, в работе Ю.И. Сухарева с соавт. (1980) приведены данные по исследованиям ионнообменных свойств неорганических сорбентов, оксигидратов и фосфатов циркония, гидратированной двуокиси циркония (ГДЦ) по отношению к ионам $Se(IV)$. Установлено, что использование при синтезе сорбентов апплицирующих добавок придает им специфические свойства к селену. Максимум сорбируемости наблюдается при pH 2. Емкость поглощения в 0,5 н. растворе H_2SeO_3 образцами ГДЦ, апплицированными бихромат-ионами, достигает 6 мг-экв, а образцами ГДЦ, апплицированными селенит-ионами, 16 мг-экв.

На полноту выделения $Se(IV)$ из раствора существенное влияние оказывает степень кристалличности сорбентов (Дацко и др., 1986). Показано, что аморфные гидроокиси, как правило, лучше сорбируют селен, чем соответствующие кристаллические формы. На степень извлечения селена влияет также пористость сорбента: мелкопористыми образцами извлекается на 15 - 40% больше, чем широкопористыми гидроокисями. Кроме того, сорбция селена зависит от величины удельной поверхности сорбента: уменьшение ее в 6 раз для гидроокси-

си алюминия приводит к уменьшению наполовину степени извлечения Se (IV). Предполагается, что извлечение ионов селена протекает в две стадии: вначале происходит физическая сорбция селенит-ионов гидроксидами, сопровождающаяся их обменом на OH-группы поверхности, затем образуются химические связи между селенит-ионами и катионами гидроксида.

На гидроксидах алюминия и железа сорбция ионов селена происходит по механизму соосаждения (Зеленцов и др., 1986). Установлено, что более 95 % селенит - ионов соосаждается гидроксидом алюминия в интервале pH 5.6 – 7.1, а 65 % селенит-ионов соосаждается гидроксидом железа при pH 5.0 – 8.5. Ксерогели алюминия и железа сорбируют небольшие количества Se (IV) при pH 5.8 – 6.2.

Достаточно высокой емкостью поглощения по селену отличаются аниониты - до 8 ммоль/г и гидроксид циркония - до 6 м моль/г (Пахолков и др., 1981). При pH>4 в растворах появляются ионы SeO_3^{2-} , возрастание их доли ведет к снижению емкости.

Сорбция Se (IV) солями молибдофосфорной кислоты сопровождается химическим взаимодействием ионов селена с анионной частью сорбента (Барковский и др., 1977, а, б); при этом вытесняются из матрицы фосфат - и молибдат-ионы.

Сорбция селенит-ионов на гидроксиапатите происходит по механизму анионного обмена между селенит - и фосфат - ионов сорбента (Monteil-Rivera at all, 1999). Установлено, что сорбция селенит - ионов зависит от pH равновесного раствора и увеличивается при повышении pH до 8, затем происходит ее плавное снижение. Образование новых фаз при этом не обнаружено.

А. Мансеау (1994) изучен механизм сорбции селенат - иона на гетите и гидроксиде железа методами инфракрасной и рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Показано, что оксианионы селената формируют внутрисферные комплексы на поверхности обоих сорбентов. Селенат -, селенит – фосфат - и сульфат - ионы образуют биядерные мостиковые комплексы с OH - группами сорбентов. Селенаты и сульфаты обладают низким сродством к поверхности оксидов.

В работе (Зеленин и др., 2005) обобщены результаты исследований сорбции ионов селена и теллура криогранулированными гидроксидами циркония (ГГЦ), титана (ГГТ), железа (ГГЖ). На всех исследованных сорбентах достигается высокая емкость по данным ионам (2 - 5 ммоль/г). Селенит -, теллурит - и теллулат - ионы образуют нерастворимые соединения в фазе гидроксидов. Сорбируемость снижается при повышении pH в соответствии с уменьшением степени диссоциации гидроксидов по щелочному механизму и изменением ионного состояния сорбата, т.е. уменьшением содержания однозарядных и появлением двухзарядных ионов, связывающих большее количество ионогенных групп. Скоростьюопределяющей стадией является диффузия в зерне.

Сорбция кремнеорганическими ионитами микроколичеств Se (IV) и Se (VI) из соляно - и серноокислых растворов описана в работе Н.Н. Власовой с соавт. (1987). Минимальное количество Se (IV), улавливаемое кремнеорганическими ионитами, составляет 0.5 - 2 мкг/мл. Извлечение селена выше из соляноокислых растворов, чем из серноокислых.

Исследована кинетика и термодинамика сорбции селенистой кислоты на товарных сорбентах - активном угле, оксиде алюминия, кизельгуре. Изотермы сорбции описываются уравнением Ленгмюра, а кинетика сорбции лимитируется внутридиффузионным механизмом (Влаев и др., 2004).

Способность свежесформированных влажных гидроксидов и арсенатов титана к осаждению оксианионов Se (IV) и Te (IV) из серноокислых растворов весьма актуальна для электролитического рафинирования меди в металлургическом производстве (Угорец и др., 1986).

Особый интерес исследователей вызывает состояние селена, внедряемого в поры синтетических цеолитов из газовой фазы (Roborchii at all, 1997). Цеолиты рассматриваются в качестве “хозяев” для атомов селена – “гостей”, образующих цепочки в порах цеолита. Установлено (Terazaki at all, 1988), что заселение синтетического морденита атомами селена происходит неравномерно по типу доменной структуры, локализация селеновых цепочек происходит в основном в главных каналах. Исследование морфологии и энергетической характеристики одномерных селеновых цепочек в порах синтетического морденита, проведенное методами РСТА, фото-

акустической спектроскопии, ЭПР, показало, что атомы селена связаны со стенками пор гораздо прочнее, чем друг с другом. (Хирохиса, 1988).

Нами получены изотермы сорбции ионов селена из растворов селенита натрия (pH ~ 9) на мономинералах цеолитов (рис. 4.62). Вогнутая форма начальных участков изотерм свидетельствует об отсутствии взаимодействия селенита натрия с анальцимом и стильбитом в разбавленных растворах, в отличие от широкопористого шабазита.

Изотермы сорбции ионов Se (IV) на клиноптилолитовом туфе Холинского и морденитовом туфе Мухор-Талинского месторождений получены из 0.001-0.16 М растворов селенита натрия (рис. 4.63). Изотермы также содержат вогнутые начальные участки, однако из концентрированных растворов емкость туфов более чем на порядок выше емкости минеральных форм цеолитов. Так, емкость цеолитов, контактировавших с растворами концентрацией < 0.01 М, составляет 0.17 ммоль экв/г или 3.35 мг/г, с увеличением концентрации раствора до 0.16 М емкость клиноптилолитового туфа достигает 37.1 мг/г, морденитового – 30.5 мг/г.

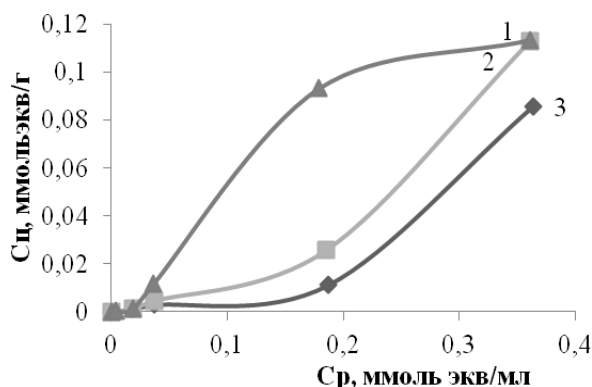


Рис.4.62. Изотермы сорбции ионов Se (IV) на: 1 – шабазите, 2 – анальциме, 3 – стильбите

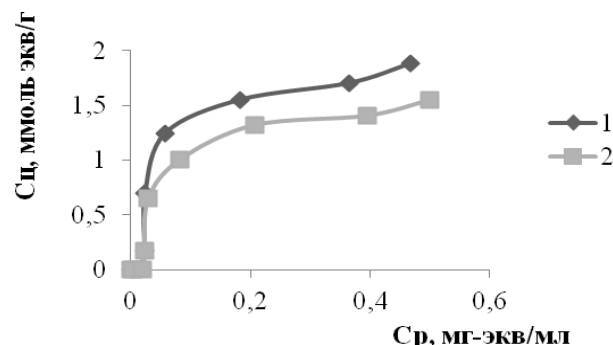


Рис. 4.63. Изотермы сорбции ионов Se (IV) на: 1 - клиноптилолитовом туфе Холинского месторождения; 2 – морденитовом туфе Мухор-Талинского месторождения

Изотермы сорбции ионов селена в интервале концентраций 0.02 –0.16 М на цеолитовых туфах удовлетворяют уравнению полимолекулярной адсорбции Фрейндлиха $q = KP^n$, где K характеризует сорбируемость вещества, n - степень отклонения изотермы от линейного вида. Из полученных уравнений рассчитанные значения коэффициентов K и n равны соответственно: для клиноптилолитового туфа 3.9 и 3.3; для морденитового туфа 3.2 и 3.0.

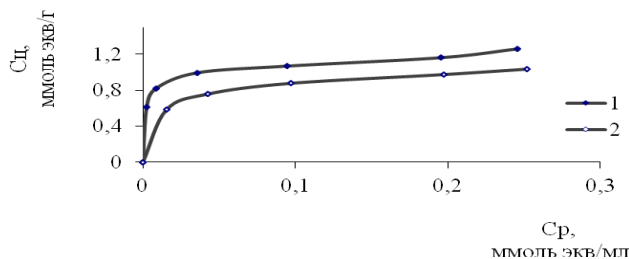


Рис. 4.64. Изотермы обмена ионов Na⁺ на: 1 - клиноптилолитовом туфе; 2 – морденитовом туфе

Одновременный анализ ионов селена в твердой фазе и анализ сорбата на содержание ионов Na⁺ позволил выявить ионообменное поглощение ионов натрия из раствора (рис. 4.64), несмотря на изначальное их содержание в составе исходных цеолитовых пород. Изотермы обмена ионов натрия на цеолитовых туфах являются собой ленгмюровский тип изотерм, характерный для микропористых адсорбентов.

В табл. 4.36 приведены данные по сорбции ионов натрия и селена природной формой туфов из растворов селенита натрия различной концентрации. Последняя колонка приведена с учетом количества изначально находившихся в туфе ионов натрия.

Из таблицы видно, что из разбавленных 0.005 М растворов происходит преимущественно обмен ионов Na⁺. При увеличении концентрации раствора доля сорбированных ионов натрия уменьшается, а доля ионов селена, наоборот, увеличивается. Начиная с концентрации раствора 0.023 М состав сорбируемого электролита

становится почти постоянным, близким к формульному; в случае контакта фаз в кислой среде сорбция селена падает. Таким образом, в разбавленных (0.023 М) растворах селенита натрия доминирует обмен ионов натрия, при увеличении концентрации раствора происходит совместная сорбция ионной пары Na^+ и SeO_3^{2-} .

Таблица 4.36

Соотношение ионов Na^+ и Se^{4+} в цеолититах				
Концентрация исходного раствора, М	Сорбированное количество натрия, мг/г	Сорбированное количество селена, мг/г	Соотношение $\text{Na}:\text{Se}$, ммоль/ммоль	Суммарное соотношение $\text{Na}:\text{Se}^x$, ммоль/ммоль
Клиноптилолитовый туф				
0.005	11.40	1.1	45.0 : 1	356.0:1
0.010	4.02	3.5	3.9:1	13.9:1
0.023	8.76	13.8	2.2:1	4.7:1
0.045	12.76	24.6	1.8:1	3.2:1
0.079	14.48	28.2	1.8:1	3.0:1
0.084	15.22	30.6	1.7:1	2.8:1
0.100 ^{xx}	20.40	20.1	17.0:1	33.9:1
0.134	16.62	33.6	1.7:1	2.7:1
0.164	18.81	37.1	1.7:1	2.7:1
Морденитовый туф				
0.005	9.30	0.8	141.2:1	434.0:1
0.010	8.74	3.5	8.6:1	14.8:1
0.023	7.18	12.8	1.9:1	3.6:1
0.045	11.18	19.8	1.9:1	3.0:1
0.079	13.94	22.0	2.2:1	3.2:1
0.084	16.19	26.0	2.1:1	3.0:1
0.100 ^{xx})	16.60	13.9	25.5:1	41.1:1
0.134	16.19	16.2	2.0:1	2.8:1
0.164	17.58	17.6	2.0:1	1.4:1

Примечание: ^{x)} – с учетом ионов Na^+ , принадлежащих туфу; ^{xx)} – рН сорбата 3.2.

Исследовано влияние рН на сорбцию цеолитовыми туфами ионов селена из 0.1 М растворов селенита натрия (рис. 4.65). Ионы селена сорбируются в исследованном интервале рН от 2 до 10: в кислой среде емкость цеолитов из 0.1 М раствора не превышает 0.25- 0.3 ммоль экв/г, начиная с нейтральной среды наблюдается скачок емкости до 1.2- 1.5 ммоль экв/г, связанный с возрастанием обмена ионов натрия.

В случае сорбции из разбавленного 0.005 М раствора также наблюдается скачок сорбционной способности туфов при рН 8.8; емкость поглощения до скачка составила 0.012 ммоль экв/г, при скачке – 0.14, после скачка упала до 0.06 ммоль экв/ г (рис. 4.66).

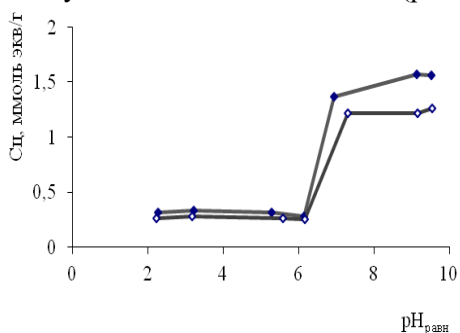


Рис.4.65. Зависимость сорбции ионов Se (IV) из 0.1 М раствора селенита натрия от рН на: 1- клиноптилолитовом туфе; 2 – морденитовом туфе

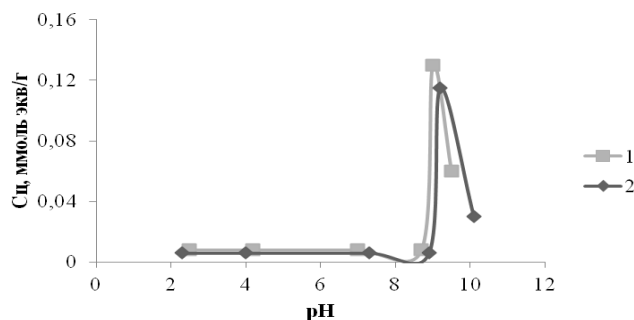


Рис. 4.66. Зависимость сорбции ионов Se (IV) из 0.005 М раствора селенита натрия от рН на: 1-клиноптилолитовом туфе; 2 – морденитовом туфе

Исследованиями (Кузьмичева и др., 1973) показано, что ионы Se (IV) находятся, в интервале pH 4 ÷ 6.5 только в форме гидроселенит-иона, 8.5 ÷ 9.2 в форме димера, в промежутке - в виде мономерного селенит-иона. По степени ионизации селенистая кислота H_2SeO_3 является сильной: $pK_1=2.62$; $pK_2= 8.32$ (Лурье, 1967).

В табл. 4.37 приведены рассчитанные нами по уравнению $lg ((HSeO_3^-) / (SeO_3^{2-})) = pK_2 - pH$ соотношения форм кислоты в зависимости от pH исходного и равновесного растворов. В кислой среде преобладающей формой является $HSeO_3^-$, которая незначительно сорбируется цеолитами. В нейтральной среде присутствует мономерная форма селенит-ионов, сорбирующаяся совместно с ионами натрия, что обусловило резкий скачок емкости туфов.

Таблица 4.37

Соотношение форм селенистой кислоты в 0.1 М растворе в зависимости от pH

рН исходного раствора	$HSeO_3^-/SeO_3^{2-}$ в исходном растворе	рН равновесного туфом К раствора	$HSeO_3^-/SeO_3^{2-}$ в равновесном туфом К растворе	рН равновесного туфом М раствора	$HSeO_3^-/SeO_3^{2-}$ в равновесном туфом М растворе
2.45	$7.4 \cdot 10^5$	2.27	$1.1 \cdot 10^6$	2.23	$1.2 \cdot 10^6$
3.36	$9.1 \cdot 10^4$	3.22	$1.3 \cdot 10^5$	3.17	$1.4 \cdot 10^5$
5.67	$4.5 \cdot 10^2$	5.27	$1.1 \cdot 10^3$	5.58	$5.5 \cdot 10^2$
6.36	91.2	6.13	$1.5 \cdot 10^2$	6.17	$1.4 \cdot 10^2$
7.90	$2.6 \cdot 10^{-1}$	6.93	25.00	7.31	10.2
9.34	$8.9 \cdot 10^{-2}$	9.14	$1.5 \cdot 10^{-1}$	9.16	$1.4 \cdot 10^{-1}$
10.19	$1.3 \cdot 10^{-2}$	9.53	$6.2 \cdot 10^{-2}$	9.54	$6.0 \cdot 10^{-2}$

Условные обозначения: К- клиноптилолитовый туф; М – морденитовый туф

Образование димерных форм возможно только в растворах с концентрацией > 0.01 М: среднее полимерное число селена в изополианионе найдено равным 1.25 (Кузьмичева и др., 1973). В разбавленных растворах < 0.01 М существует форма моноселенитного иона. Так, при проведении процесса сорбции в 0.1 М растворе происходит скачкообразное увеличение емкости в результате сорбции моно - и димеров селенит - иона (рис.4.65). При использовании 0.005 М раствора после скачка емкости при pH 8.5 ÷ 9.0, обязанного сорбции моноселенит - ионов, следует резкое падение, причиной которого является, вероятно, снижение в растворе доли мономерной формы в пользу увеличения димеров селенит - ионов (рис. 4.66).

Исследование кинетики сорбции ионов селена проводилось из 0.001 – 0.1 М растворов селенита натрия по методу ограниченного обмена на цеолитите Холинского месторождения (рис. 4.67, табл. 4.38 - 4.40) (Зонхова и др., 2004). Аналогичные кривые получены для цеолитита Мухор-Талинского месторождения. Соотношение Т:Ж=1:10, время контакта фаз от 1 минуты до 11 суток при непрерывном перемешивании. Влияние размеров зерен сорбентов изучено из 0.091 М раствора селенита натрия на зернах диаметром 0.25-0.5; 0.5-1; 1-2; 2-3 мм; влияние температуры изучено термостатированием системы сорбент-сорбат при 20°, 45°, 60° С.

Известно, что для чисто внутридиффузионной кинетики характерными чертами являются независимость кинетической кривой от скорости перемешивания раствора, увеличения концентрации и радиуса частиц сорбента (Кокотов, 1970).

Из кинетических параметров, представленных в табл.4.38-4.40, видно, что увеличение концентрации раствора селенита натрия, температуры раствора, уменьшение размера частиц цеолитита приводят к увеличению скорости сорбции ионов селена во внешнедиффузионной области. Из анализа кинетических параметров следует постоянство значений константы внешнедиффузионного процесса ($R \sim 3$) при разных условиях опыта. Наблюдается увеличение скорости сорбции ионов селена во внутридиффузионной области с разбавлением раствора, уменьшением размеров частиц цеолитита. Значения D и B резко, на 1-2 порядка снижаются с увеличением концентрации внешнего раствора, при этом смешанный механизм кинетики из разбавленного (0.0009 М) раствора сменяется с увеличением концентрации на внутридиффузионный.

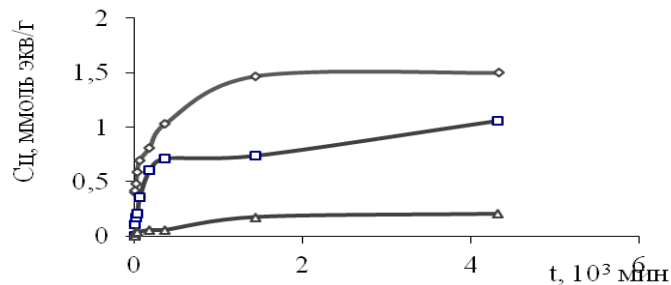


Рис. 4.67. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов селена на клиноптилолитовом туфе в зависимости от концентрации раствора, М: \diamond - 0,1; \square - 0,05; Δ - 0,01.

Таблица 4.38

Влияние концентрации раствора селенита натрия на кинетические параметры сорбции ионов селена

Концентрация раствора, М	Доля емкости за счет внешней диффузии, %	Внешнедиффузионная область		Внутридиффузионная область	
		$dQ/dT \cdot 10^5$ ммоль экв·г ⁻¹ ·с ⁻¹	$R \cdot 10^3$ с ⁻¹	$D \cdot 10^8$ см ² ·сек ⁻¹	$B \cdot 10^4$ сек ⁻¹
Клиноптилолитовый туф					
0.001	97	2.2	3.3	163.0	28.70
0.005	59	1.7	3.2	19.4	3.40
0.008	13	8.1	2.5	1.3	0.02
0.048	10	35.0	3.2	1.4	0.02
0.091	19	133.0	3.0	6.7	1.18
Морденитовый туф					
0.001	94	0.8	3.1	163.7	28.70
0.005	59	1.2	3.2	39.8	6.98
0.008	12	7.6	3.1	1.2	0.21
0.048	11	29.2	3.1	0.7	0.13
0.091	21	104.7	3.1	3.5	0.62

Таблица 4.39

Влияние размера зерна цеолитита на кинетические параметры сорбции ионов селена из раствора селенита натрия

d, мм	Внешнедиффузионная область		Внутридиффузионная область	
	$dQ/dT \cdot 10^3$ моль экв·г ⁻¹ ·с ⁻¹	$R \cdot 10^3$ с ⁻¹	$D \cdot 10^8$ см ² ·сек ⁻¹	$B \cdot 10^4$ сек ⁻¹
клиноптилолитовый туф				
0.25-0.5	1.2	3.0	8.3	1.4
0.5-1	1.4	3.0	7.3	1.3
1-2	1.3	3.0	6.7	1.2
2-3	0.7	3.1	2.4	0.4
морденитовый туф				
0.25-0.5	0.7	3.1	5.5	9.6
0.5-1	0.7	3.1	4.8	8.4
1-2	1.0	3.1	5.5	0.6
2-3	0.3	3.4	1.0	0.2

Температурный фактор, не влияя практически на изменение значений R, сказывается на значениях параметров внутридиффузионной области кинетики В и D (табл. 4.40). Энергия активации E, характеризующая величину энергетического барьера процесса сорбции, имеет значения ~ 2 ккал/моль при пленочной диффузии, от 3 до 10 при диффузии в зерне и свыше 20 при химической реакции (Кокотов, 1970). В табл.4.40 приведены значения E, рассчитанные графически. Значения E, полученные из модифицированного уравнения Аррениуса, равны для клиноптилолитового туфа 1.32, для морденитового туфа 0.77 ккал/моль. Низкие значения E, полученные двумя способами, отвечают пленочной диффузии.

Таблица 4.40

Влияние температуры на кинетические параметры сорбции цеолитами ионов селена из раствора селенита натрия

Температура, °C	Внешнедиффузионная область		Внутридиффузионная область		E _a , ккал·моль ⁻¹
	$dQ/dT \cdot 10^3$ мг-экв·г ⁻¹ ·с ⁻¹	$R \cdot 10^3$ с ⁻¹	$D \cdot 10^8$ см ² ·с ⁻¹	$B \cdot 10^3$ с ⁻¹	
клиноптилолитовый туф					
20	1.33	2.92	6.70	0.12	3.22
45	1.49	2.92	1.03	0.18	
65	1.52	2.92	1.39	0.24	
морденитовый туф					
20	1.05	3.06	3.54	0.62	1.75
45	1.20	3.09	4.33	0.76	
65	1.49	3.07	5.30	0.93	

Кинетические кривые сорбции ионов натрия из 0.09 М раствора селенита натрия приведены на рис. 4.68, параметры скорости в табл. 4.41.

Из сравнения параметров скорости сорбции ионов селена и натрия следует замедленная скорость сорбции dQ/dt ионов натрия во внешнедиффузионной области и большая подвижность ионов натрия во внутридиффузионной области. Кинетические параметры скорости сорбции ионов натрия ниже на морденитовом туфе, т.е. зависят от структуры цеолита.

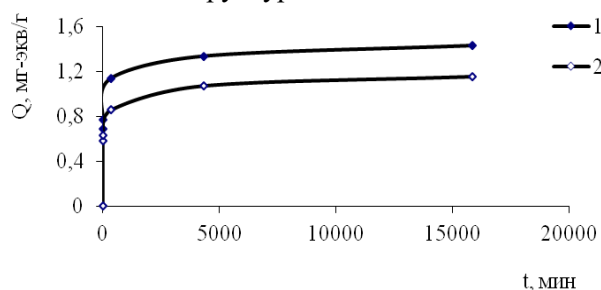


Рис. 4.68. Кинетические кривые сорбции ионов натрия на клиноптилолитовом туфе (1); морденитовом туфе (2)

Таблица 4.41

Кинетические параметры сорбции ионов натрия из 0.01 М раствора селенита цеолитовыми туфами

Туф	$dQ/dT \cdot 10^3$ мг-экв·г ⁻¹ ·с ⁻¹	$D \cdot 10^7$ см ² ·с ⁻¹	$B \cdot 10^3$ с ⁻¹
клиноптилолитовый	2.2	4.4	0.8
морденитовый	1.9	3.0	0.5

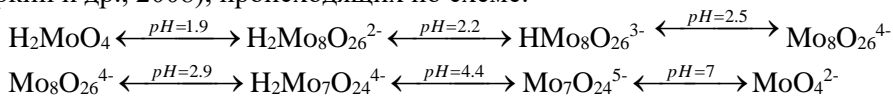
Как было сказано выше, в растворах селенита натрия с концентрацией < 0.01 М существуют моноселенитные ионы, при концентрациях > 0.01 М образуются димеры селенит - ионов. Эти данные коррелируют с резким снижением D после контакта цеолитита с растворами селенита натрия с концентрацией > 0.008 М, что объясняется, очевидно, сорбцией димеров селенит - ионов. Ион натрия диффундирует в поры цеолитита с большей скоростью, увлекая за собой димер селенит - иона, который, в силу стерических препятствий, остается на поверхности, перекрывая входные поры цеолитита, что объясняет пленочный механизм кинетики ионов селена.

4.5. Сорбция 6-зарядных ионов (Mo⁶⁺, U⁶⁺)

Молибден находится в 6-ой группе, что и селен, но в побочной подгруппе. Конфигурация внешней электронной оболочки атома 4d⁵5s¹ определила степени окисления от +2 до +6, из которых наиболее характерна последняя (Бусев, 1962).

Для молибдена наблюдается большое разнообразие форм в водных растворах, которое зависит от многих факторов: pH среды, концентрации, присутствия других катионов и анионов. Важным свойством молибдена является склонность к гидратации, протонированию, гидролизу и полимеризации в водных растворах минеральных кислот. В разбавленных растворах состояние молибдена характеризуется протеканием сложных процессов гидролиза и гидратации - дегидратации образующихся форм. Полимерные формы не образуются в растворах с концентрацией ≤ 10⁻³ моль/л (Подшивалова и др., 1984). Согласно исследованиям данных авторов, в более концентрированных 1 М растворах в интервале pH 1.2 – 5.4 преобладает гидратированный ион MoO(OH)₅⁻, который начинает полимеризоваться при pH 3.3. Это объяснено слабой связью OH-группы, находящейся в транс-положении к связям Mo=O, что облегчает образование димера с кислородным мостиком с последующей полимеризацией в интервале pH 0.6-1.0.

Методом кислотно-основного титрования растворов гептамолибдата аммония в соляной кислоте раствором аммиака установлены природа изополианионов молибдена (VI) и значения pH их взаимных переходов (Сибиркин и др., 2008), происходящих по схеме:



Существование переходного комплекса состава (MoO(OH)₅)⁻ авторами данной работы не зафиксировано.

Молибдат натрия Na₂MoO₄ растворяется в воде:



Сорбции ионов молибдена, относящегося к ценным и редким металлам, обладающего, помимо всего прочего, биологической активностью, посвящено множество работ. Так, результаты сорбции ионов молибдена (VI), вольфрама (VI) и рения (VII) на активированном костном угле и анионитах предлагают использовать при переработке бедных концентратов, технологических растворов, шахтных и рудничных вод, а также промышленных сточных вод (Гагиева, 2014). С увеличением кислотности процесс полимеризации молибдена увеличивается, что приводит к ухудшению его поглощения. Разработанная технология позволяет получить порошок молибдена высокой чистоты.

В работе (Зеленин и др., 2005) обобщены результаты исследований сорбции ионов молибдена криогранулированными гидроксидами циркония (ГГЦ), титана (ГГТ), железа (ГГЖ). При подкислении растворов молибдата аммония происходит полимеризация ионов до гидратированных и частично протонированных форм: гепта- (или пара-) Mo₇O₂₄⁶⁻, тетра- (мета-) Mo₄O₁₃²⁻, окта-молибдат - анионов Mo₈O₂₆⁴⁻. Установлено, что сорбция ионов молибдена зависит от растворимости полисоединений и размера ионов: образование в растворе полимерных форм снижает их сорбируемость из-за стерических препятствий.

Исследованию форм нахождения молибдена в растворах и его извлечению с помощью синтетических смол посвящена работа (Умарахунов, 1990). Ионообменный метод позволил установить присутствие анионных и катионных форм молибдена в широком интервале концентрации неорганических кислот, найти изоэлектрическую точку их существования. Показано, что максимальная сорбция ионов молибдена наблюдается при pH

5. По данным ИК - спектров, сорбция ионов молибдена из концентрированных солянокислых 1.0 н. растворов с рН 1-2 сопровождается агрегацией сорбированных частиц на поверхности ионита. В случае сорбции из серно-кислых растворов уже при концентрации 0.05 н. в ИК - спектре появляются полосы поглощения высокополимеризованных частиц молибдена, сорбированных в виде агрегатов, соединенных мостиками $Mo - O - Mo$.

Изучена кинетика сорбции молибдена комплексообразующим анионитом, содержащим в своей структуре селективные группы (Эшкурбонов и др., 2013). Приведены кинетические кривые процесса сорбции, значения коэффициентов диффузии для начальных периодов сорбции молибдена. На основе кинетических данных определены оптимальные параметры процесса сорбции.

Модифицированные группами амидоксима или гидроксамовой кислоты кремнезем, оксиды алюминия и циркония используются для концентрирования молибденовых гетерополиоксидов кремния и фосфора с последующим определением элементов методом ВЭЖХ на фоне 10000-кратных количеств щелочных и щелочноземельных металлов, 1000-кратных количеств меди, кобальта (III), никеля и железа (III) (Тихомирова, 2011).

Нами исследовалась возможность применения клиноптилолитового, морденитового туфов соответственно Холинского и Мухор-Талинского месторождений, а также вулканического шлака Хурай-Цакирского месторождения (Республика Бурятия, Закаменский район) для извлечения ионов молибдена из водных растворов. Изотермы сорбции сняты в области концентраций молибдена до 0.1М из растворов с рН 7 при Т:Ж=1:50. Для исследования влияния рН изотермы получены при рН 7 и рН 3 из растворов Na_2MoO_4 . Кинетика сорбции изучена методом ограниченного объема при Т:Ж=1:50 из 0.0001; 0.001; 0.01 М растворов молибдата натрия.

Изотермы сорбции ионов молибдена на туфах существенно отличаются друг от друга: на вулканическом шлаке достигнута предельная емкость 0.08 ммоль экв/г в изученном интервале концентраций, насыщения туфов даже из 0.1 М раствора не происходит (рис. 4.69). Низкая емкость (0.005 ммоль экв/г) туфов, реализуемая из разбавленных растворов, резко возрастает при увеличении концентрации исходного раствора до 0.01 М. Изотермы описываются уравнением Фрейндлиха (рис. 4.70), значения n равны 1.73 и 1.32 соответственно для клиноптилолитового и морденитового туфов, для шлака 0.89.

Зависимость сорбции ионов молибдена от рН раствора изучена из растворов, полученных путем растворения навески MoO_3 в растворах HCl и NaOH (рис.4.71). Емкость из кислых растворов (рН 3) почти в три раза ниже, чем из нейтральных. Поскольку при рН 3 в растворе существует протонированная форма гептамолибдат-иона $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$, а при рН >7 - MoO_4^{2-} , то можно предположить, что ионы молибдена сорбируются как в полимерной, так и в мономерной формах, при этом сорбция мономера выше.

Установление кинетического равновесия сорбции ионов молибдена существенно зависит от концентрации раствора: в 0.0001М и 0.001М растворах молибдата натрия устанавливается в течение первых минут на всех сорбентах (рис.4.72), в 0.01 М в течение одного часа. Из разбавленных растворов емкость шлака выше емкости туфов.

Скорость сорбции ионов молибдена из 0.0001 и 0.001 М растворов регулируется внутридиффузионным механизмом ($R > V$), который на вулканическом шлаке сменяется на смешанный с повышением концентрации раствора (табл. 4.42).

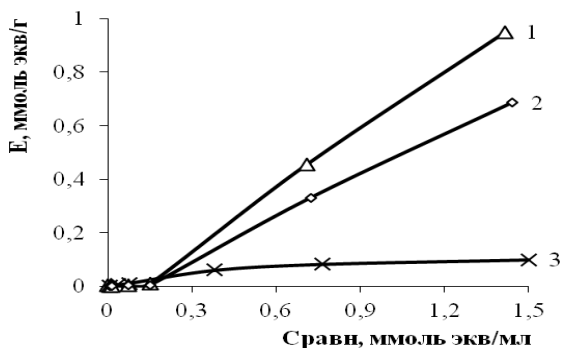


Рис. 4.69. Изотермы сорбции ионов молибдена на: 1 – клиноптилолитовом -, 2 – морденитовом туфах, 3 – вулканическом шлаке

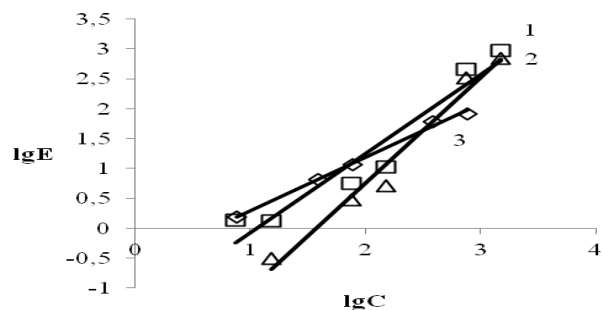


Рис.4.70. Изотермы сорбции ионов молибдена на клиноптилолитовом, морденитовом туфах (кривые 1 и 2), вулканическом шлаке (кривая 3) в координатах уравнения Фрейндлиха

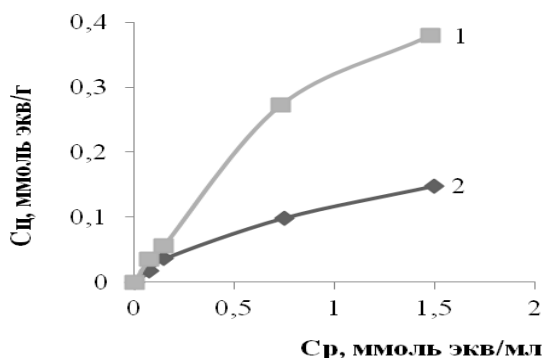


Рис. 4.71. Изотермы сорбции ионов молибдена на морденитовом туфе из растворов молибдата натрия с pH 7 (1) и pH 3 (2)

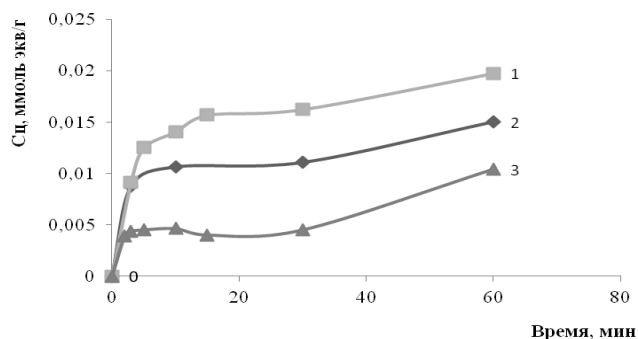


Рис.4.72. Кинетические кривые сорбции ионов молибдена из 0.001 М раствора на: 1 – клиноптилолитовом туфе; 2 – вулканическом шлаке; 3 - морденитовом туфе

Повышение температуры (табл. 4.43), концентрации раствора (табл. 4.44, увеличение размеров зерен сорбентов (табл. 4.45) не сказались на изменении внутридиффузионного механизма лимитирования скорости ($R > B$) сорбции ионов молибдена. Значения энергии активации, рассчитанные из графика в координатах $y = \lg B(1/T)$, равны 2.3 ккал/моль для цеолитового туфа, 0.3 ккал/моль для вулканического шлака, что отвечает физической адсорбции.

Таблица 4.42

Кинетические параметры сорбции ионов молибдена из растворов молибдата натрия на клиноптилолитовом (К), морденитовом (М) туфах и вулканическом шлаке (Вш)

сорбент	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
	$dQ/dt \cdot 10^5$	$K_{равн}$	$R \cdot 10^2$	$D \cdot 10^6$	$B \cdot 10^2$
	0.0001 М раствор				
К	1.56	0.86	1.21	5.09	0.89
М	0.72	1.01	1.17	36.9	0.65
Вш	4.86	1.11	2.92	0.47	0.83
0.001 М раствор					
К	4.17	1.52	0.18	0.44	0.08
М	1.5	0.74	0.13	0.52	0.09
Вш	2.92	1.11	0.17	0.93	0.16

Таблица 4.43

Кинетические параметры сорбции ионов молибдена из 0.001 М раствора на клиноптилолитовом туфе и вулканическом шлаке в зависимости от температуры

Температура, °С	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
	$dQ/dt \cdot 10^5$	$K_{равн}$	$R \cdot 10^3$	$D \cdot 10^6$	$B \cdot 10^3$
клиноптилолитовый туф					
20	4.17	1.52	0.18	0.44	0.08
45	4.21	1.27	2.21	0.45	0.79
65	4.58	1.37	2.22	0.54	0.94
вулканический шлак					
20	4.86	1.11	2.92	0.47	0.83
65	4.99	1.44	3.21	0.67	1.17

Таблица 4.44

Кинетические параметры сорбции Мо (VI) клиноптилолитом в зависимости от концентрации раствора

Концентрация раствора, М	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
	$dQ/dt, 10^{-5}$	$K_{равн}$	$R, 10^{-2}$	$D, 10^{-6}$	$B, 10^{-2}$
0.0001	1.56	0.86	1.21	5.09	0.89
0.001	4.17	1.52	0.18	0.44	0.08
0.01	187.5	3.91	0.32	0.57	0.1

Таблица 4.45

Кинетические параметры сорбции ионов молибдена из 0.0001 М раствора на клиноптилолитом в зависимости от диаметра зерен

диаметр, мм	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
	$dQ/dt, 10^{-5}$	$K_{равн}$	$R, 10^{-2}$	$D, 10^{-6}$	$B, 10^{-2}$
0.5-1	2.13	2.06	0.69	0.27	0.05
1-2	1.56	0.86	1.21	5.09	0.89
2-3	1.15	0.62	1.23	1.46	0.26

Уран имеет стратегическое оборонное, топливно-энергетическое значение и относится к числу дефицитных в России полезных ископаемых (Шагжиев и др., 1997).

В растворе уран может присутствовать в виде ионов, соответствующих четырем степеням окисления: +3, +4, +5 и +6 (Аналитическая, 1962; Коттон и др., 1969). Шестизарядный уран в водном растворе присутствует в виде наиболее устойчивого уранил - иона UO_2^{2+} в узком интервале pH от 2 до 2.5; при $pH > 2.5$ гидролизуется с образованием моно-, би- и триядерных гидроксокомплексов уранила с мостиковыми гидроксогруппами. Так, в хлоридных и сульфатных растворах обнаружены четырехядерные гидроксокомплексы $((UO_2)_4OH)_6^{2+}$.

Известно, что в поверхностных питьевых и грунтовых водах уран присутствует в форме устойчивых многозарядных комплексных анионов состава $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, характеризующихся способностью к быстрой миграции и распространению в окружающей среде (Арбузов и др., 2010; Кац и др., 2014). Из литературных источников известно, что в широком интервале pH уранил-ион существует в мономерной форме, для него менее характерно образование полимерных форм. В связи с проблемами утилизации ядерных отходов, обезвреживания водных, пищевых ресурсов наибольшее распространение в технологиях очистки от UO_2^{2+} получили сорбционные методы (Филипповский и др., 1997; Конухин и др., 1995; Некрасова и др., 2008; Савенко и др., 2002).

Изучена сорбция урана (VI) на гелевом и макропористом сильноосновных анионитах Purolite PFA600/4740 и Purolite A500/2788 из карбонатных и бикарбонатных растворов (Ахунова и др., 2014). Установлено, что емкость обоих анионитов по урану из карбонатных растворов почти в 2 раза выше, чем из бикарбонатных, что объяснено конкурентной сорбцией последних.

Э.М. Кац с соавт. изучена сорбция урана на клиноптилолите, модифицированном полиэтиленгликолем с целью придания сорбенту анионообменной способности в дополнение к катионообменной, из различных карбонатсодержащих растворов с содержанием урана 0.4 – 35 мг/л (Кац, 2014). Наиболее высокая анионообменная емкость (1.1 мг-экв/г) наблюдается для растворов с pH 6.5 – 7.2. Сделан вывод о лимитировании скорости сорбции внешнедиффузионной кинетикой, которая является общей для любых анионообменных процессов на поверхностно модифицированных цеолитах.

Работа (Шушков и др., 2013) посвящена сорбции радиоактивных элементов - урана, радия, тория на клиноптилолит - и анальцимсодержащих породах и анальциме. Установлена высокая степень поглощения радия, урана и тория анальцимсодержащими породами. Клиноптилолитсодержащие породы практически полностью сорбируют торий и радий, извлечение урана из раствора протекает хуже. При содержании урана $2.4 \cdot 10^{-5}$ г в исходном растворе анальцимсодержащие породы сорбируют 98.5-99.7 %, клиноптилолитсодержащие 71.3 -

80.8 %, анализим извлекает чуть более 50 % урана. Анализим проявляет высокие сорбционные свойства только по отношению к торфию.

Наряду с цеолитами для извлечения ионов UO_2^{2+} предлагается использовать торф (Наумова и др., 2013). Скорость обмена уранил-иона из растворов $10^{-4} - 10^{-5}$ М зависит от диаметра зерен сорбентов, концентрации и температуры исходных растворов, что свидетельствует о смешанно-диффузионном механизме сорбции с преобладанием внутренней диффузии. Эффективный коэффициент диффузии имеет значения: на торфе $1.2 \cdot 10^{-7}$, на Пегасине $7.8 \cdot 10^{-8}$, на Хонгурине $9.6 \cdot 10^{-8}$ cm^2 / c . Энергия активации равна для соответствующих сорбентов 33; 26; 20 кДж/моль.

Нами исследована сорбция ионов урана (VI) на цеолитите Холинского месторождения (d 0.6 – 1.25 мм) из разбавленных растворов уранилнитрата $10^{-4} - 10^{-7}$ г/л при Т:Ж=1:10.

Изотерма сорбции ионов урана (рис. 4.73) имеет выпуклый вид, свидетельствующий о постоянной избирательности к сорбенту, и представляет собой ленгмюровский тип изотерм по классификации Брунауэра.

В выбранном диапазоне рН влияние на сорбцию ионов урана практически отсутствует (рис. 4.74). Как многозарядный ион, уран в водном растворе подвержен гидролизу: рН исходного раствора уранилнитрата равен 6. Возможность образования при этом значении рН полимерных форм не повлияла заметным образом на емкость. Емкость цеолитита в выбранном интервале рН практически постоянна, что может быть связано с преимущественной сорбцией одной формы, предположительно, мономерной.

Получены кинетические кривые сорбции ионов урана в зависимости от зернения цеолитита Холинского месторождения (рис. 4.75). Аналогичные кривые получены на зернах диаметром 0.25 - 0.5 и 0.5 – 1.25 мм.

Примечательно, что доля емкости, реализуемая за счет внешней диффузии, составляет свыше 90% на зернах всех размеров, кроме самых мелких (табл. 4.46). Из кинетических параметров видно, что чем крупнее зерна, тем выше коэффициенты распределения K и диффузии D . Сравнение констант R и B приводит к выводу о внешнедиффузионном механизме лимитирования скорости сорбции ионов урана. Полученные параметры позволяют сделать вывод о преимущественной сорбции ионов урана (VI) на поверхности частиц цеолитита.

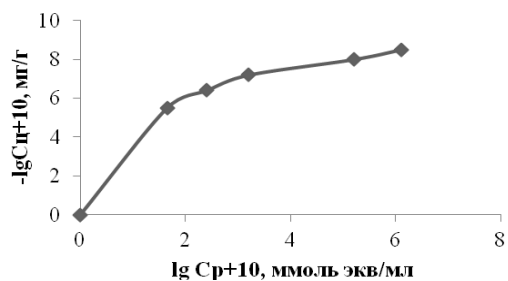


Рис. 4.73. Изотерма сорбции ионов урана из раствора уранилнитрата на цеолитите Холинского месторождения

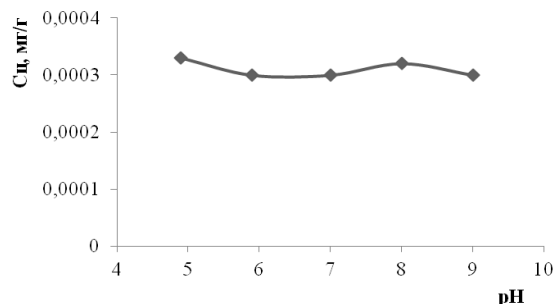


Рис. 4.74. Влияние рН раствора на сорбцию ионов урана на цеолитите Холинского месторождения

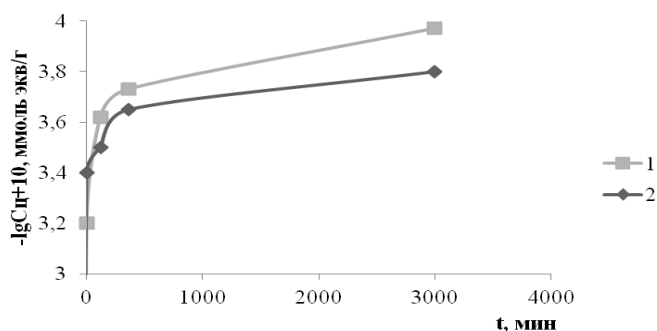


Рис. 4.75. Кинетическая кривая сорбции ионов урана на цеолитите Холинского месторождения размерностью: 1 – 2-3 мм; 2 – 1-2 мм

Влияние размеров частиц цеолитита Холинского месторождения на кинетические параметры сорбции ионов урана

Диаметр частиц цеолитита, мм	Внешнедиффузионная область				Внутридиффузионная область	
	Доля емкости за счет внешней диффузии, %	$dQ/dt \cdot 10^{11}$, ммоль экв/г·с	K, мг/г	$R \cdot 10^7$, с ⁻¹	$B \cdot 10^5$, с ⁻¹	$D \cdot 10^9$, см ² /с
0.25-0.5	69	3.3	69.0	4.9	1.9	0.7
0.5-1.25	93	3.2	66.2	5.0	1.7	3.7
1-2	98	3.0	66.5	5.0	3.8	21.7
2-3	97	4.5	182.4	2.5	3.7	58.9

4.6. Исследования сорбционных взаимодействий в системе цеолит – сорбат физическими методами

4.6.1. ИК-спектроскопия

Взаимодействия в системе цеолит – сорбат исследовались методами рентгенофазового, дериватографического анализов, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Наиболее информативными для данных исследований явились методы ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Разрешенность характеристических полос поглощения в ИК-спектрах свидетельствует о высокой степени совершенства структуры минеральных форм цеолитов. Для диагностики цеолитов важной является область колебаний 330 – 660 см⁻¹, в которой проявляются деформационные колебания алюмокремнийкислородного каркаса. В области поглощения до 1300 см⁻¹ проявляются колебания структурных групп каркаса, которые подразделяются на колебания внешних связей тетраэдров и внутри отдельных тетраэдров. К колебаниям внутри тетраэдров относятся три типа: антисимметричные валентные колебания (1250 – 950 см⁻¹), симметричные валентные колебания (720 – 650 см⁻¹) и деформационные колебания (420 – 500 см⁻¹). Колебания внешних связей характеризуют колебания двойного кольца (650 – 500 см⁻¹), входного окна в полости цеолита (300 – 420 см⁻¹), симметричное валентное колебание (750 – 820 см⁻¹) и антисимметричные валентные колебания по внешним связям (1050 – 1150 см⁻¹) (Природные, 1985; Брек, 1976).

Положение п.п. в области 900 см⁻¹ Al – OH - группы зависит от природы связанного с ней катиона (Болдырев, 1976). Полосу поглощения при 945 см⁻¹ относят как к колебаниям решеточных алюмокислородных групп с 3-хкоординированным алюминием, так и к колебаниям связи Al - OH, возникающей при удалении атомов алюминия из решетки цеолита (Природные, 1985).

В спектрах цеолитов присутствует размытый континуум в области 2900-3700 см⁻¹ валентных колебаний νOH⁻-групп в адсорбированных ассоциатах воды. Широкая полоса при 3400 см⁻¹ принадлежит OH –группам, связанным водородной связью с кислородом каркаса, деформационные колебания молекул воды находятся при 1645 см⁻¹ (Брек, 1976), на положение обеих полос оказывает влияние природа внекаркасного катиона. В работе (Природные, 1985) приведены данные об отнесении полосы с максимумом при 3749 см⁻¹ к колебаниям OH - групп, окружающих микрокристаллы клиноптилолита, а полосы ~ 3702, 3603 см⁻¹ -к колебаниям OH - групп внутри микропор клиноптилолита. Полоса при 1693 см⁻¹ в спектре клиноптилолита отнесена за счет деформационных колебаний ионов гидроксония (H₃O)⁺. Полосы поглощения 3540 и 3650 см⁻¹ относят к структурным гидроксильным группам (брэнстедовские центры), образованным протоном и атомами кислорода каркаса цеолитов в результате гидролиза катионзамещенных форм. Принято считать, что OH⁻-группы, которым отвечает высокочастотная полоса 3640 см⁻¹, расположены в больших полостях структуры, а OH⁻-группы, которым соответствует низкочастотная полоса при 3540 см⁻¹, находятся в менее доступных малых полостях, гексагональных призмах или содалитовых ячейках (Брек, 1976; Болдырев, 1976; Горохов и др., 1982; Трохимец, 1997). Гидрок-

сильным группам молекулы воды, связанным с кислородом каркаса, приписывают узкую полосу при 3690 см^{-1} (Брек, 1971).

Сорбция ионов лантана вызвала смещение полос поглощения в области характеристических деформационных колебаний внутри тетраэдров в спектре сколецита с 495 до 502 см^{-1} , с 427 до 422 (рис. 4.76), стильбита с 439 до 437 (рис. 4.77), шабазита с 467 до 462 (рис. 4.78), мезолита с 422 до 427 см^{-1} (рис. 4.79). Сдвиг обусловлен, очевидно, возмущением каркаса цеолитов электростатическими взаимодействиями с ионами лантана. В области колебаний сдвоенных колец кристаллической структуры анальцима обнаружен сдвиг п.п. с 622 до 624 см^{-1} (рис.4.80), связанный с вхождением иона лантана (Ракитская и др., 2015).

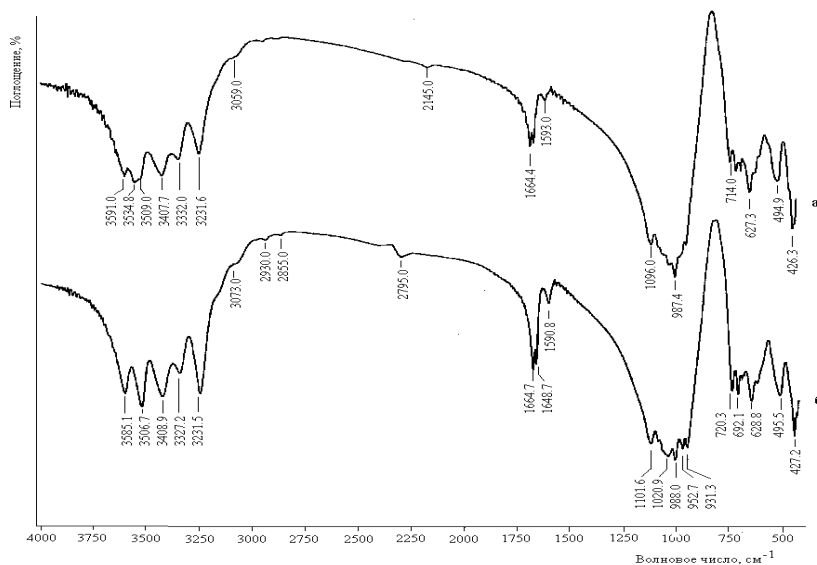


Рис. 4.76. ИК-спектры исходной (а) и La-формы (б) сколецита

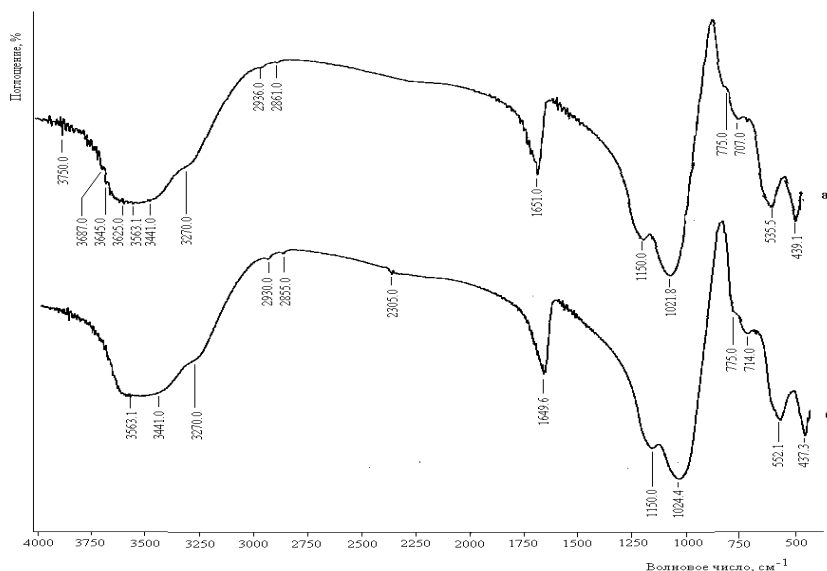


Рис. 4.77. ИК-спектры исходной (а) и La-формы (б) стильбита

Достаточно заметное смещение частот произошло в области внутритетраэдрических симметричных валентных колебаний в спектре стильбита с $707\text{ до }714\text{ см}^{-1}$ (рис.4.77). Полоса поглощения в области $650 - 820\text{ см}^{-1}$ зависит от силикатного модуля в каркасе цеолита: частичное удаление алюминия привело к смещению в область высоких частот (Брек, 1976; Химия, 1980).

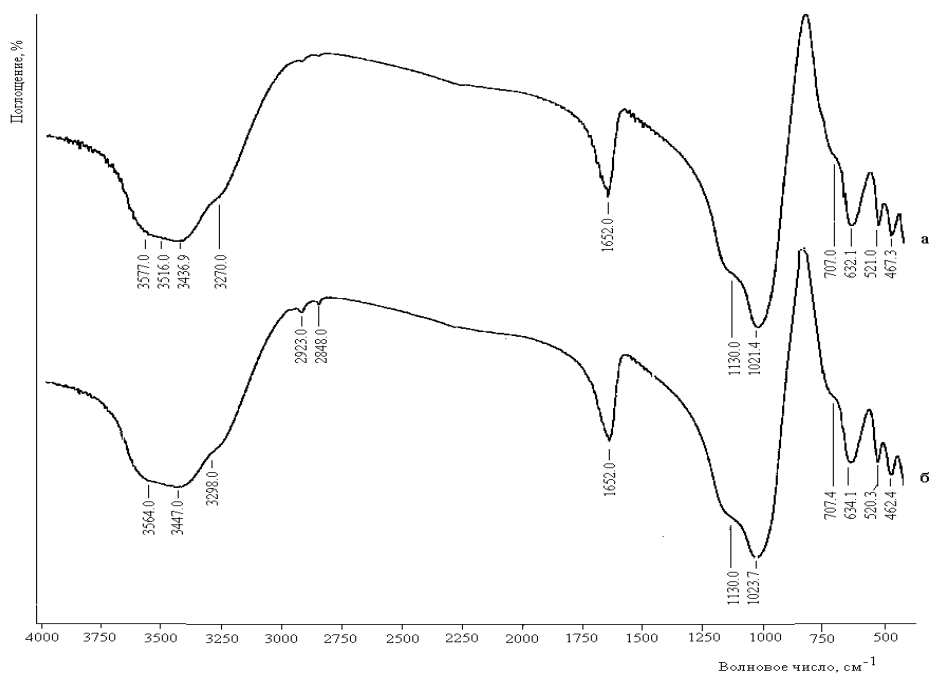


Рис. 4.78. ИК-спектры исходной (а) и La-формы (б) шабазита

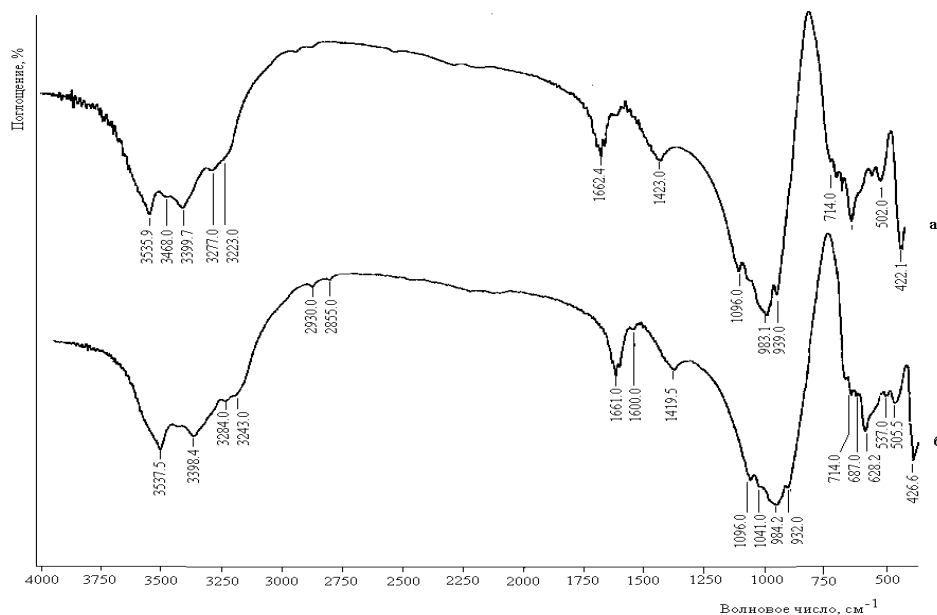


Рис. 4.79. ИК-спектры исходной (а) и La-формы (б) мезолита

Сорбция ионов лантана вызвала появление в спектре сколецита п.п. при 953 см^{-1} и 931 см^{-1} в области колебаний Al-OH - группы, что можно отнести за счет образования связи с La (Болдырев, 1976). В спектрах мезолита наблюдается смещение п. п. 939 см^{-1} до 932 см^{-1} с ростом числа атомов тетраэдрического алюминия.

Снижению избыточного отрицательного заряда каркаса (ИОЗК), т.е. ионности каркасных связей T-O, связанного с уменьшением числа связей Al-O-Si, соответствует общее высокочастотное смещение полос поглощения, в особенности, в области антисимметричных валентных колебаний TO_4 (Кошелева, 1994). Такие смещения п.п. наблюдаются в спектрах сколецита с 1096 до 1102, стильбита с 1022 до 1024, анальцима с 1023 до 1027, шабазита с 1021 до 1024 (см^{-1}).

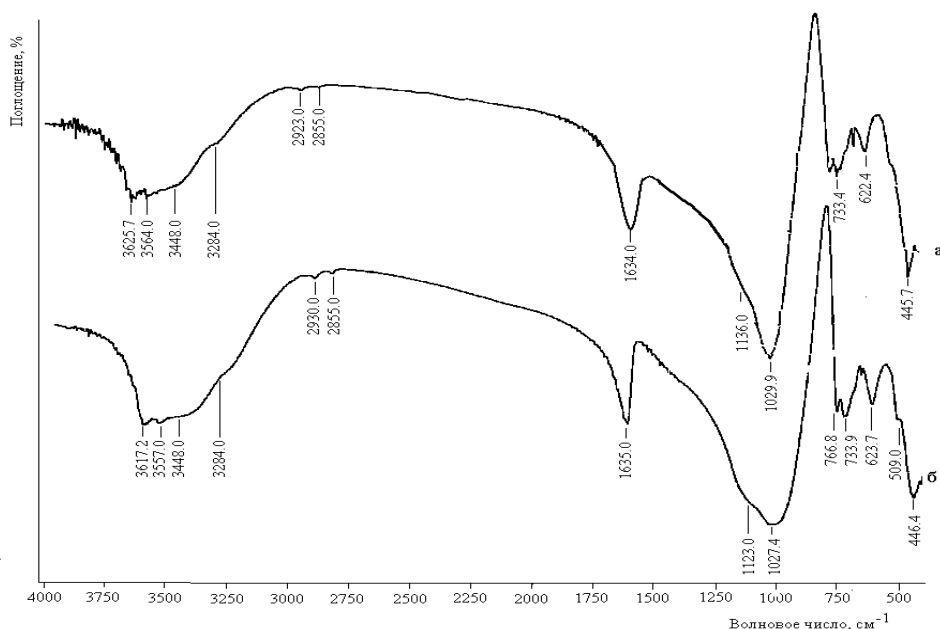


Рис. 4.80. ИК-спектры исходной (а) и La-формы (б) анальцима

Спектры стильбита (рис. 4.77), шабазита (рис. 4.78) и анальцима (рис. 4.80) характеризуются одной сильной п.п. деформационных колебаний молекул воды, соответственно, 1634, 1651, 1652 см^{-1} . В спектре волокнистых цеолитов наблюдается более тонкая структура вследствие сильного взаимодействия катиона с молекулами воды (Брек, 1976). Так, в спектре сколецита, кроме узких п.п. деформационных колебаний воды при 1648 см^{-1} и 1664 см^{-1} , имеется п.п. 1593 см^{-1} , которая смещается до 1591 см^{-1} в присутствии ионов лантана (рис. 4.76). Спектр мезолита содержит три полосы поглощения (рис. 4.79), относящиеся к деформационным колебаниям OH^- -групп, которые сдвигаются с 1423 см^{-1} до 1419 см^{-1} (Болдырев, 1976).

Низкочастотная полоса поглощения структурных OH^- -групп при 3540 см^{-1} , имеющаяся в спектре стильбита, исчезает в спектре La-формы (рис. 4.77). В спектре La-формы анальцима п.п. 3564 см^{-1} становится интенсивнее и смещается до 3557 см^{-1} (рис. 4.80); La-формы шабазита с 3577 до 3564 см^{-1} в результате ослабления гидроксильных связей (рис. 4.78).

Спектр сколецита содержит семь п.п. в области валентных колебаний воды 3591, 3535, 3509, 3408, 3332, 3232 и 3059 см^{-1} , из которых наиболее сильные 3535, 3408, 3332, 3232 см^{-1} вызваны основными колебаниями асимметричной молекулы (рис. 4.76). Слабые п.п. являются комбинационными частотами типа $\nu_s + w$, где ν_s – частота валентного колебания OH^- -связи воды, w – частота колебания решетки каркаса. В спектре La-формы сколецита наблюдается сдвиг п.п. до 3585, 3507, 3409, 3327, 3231, 3073 см^{-1} и увеличение их интенсивности, свидетельствующей об изменении распределения заряда внутри молекул воды, происшедшего в результате образования более полярной связи La - OH^- .

Высокочастотная п.п. при 3650 см^{-1} структурных гидроксильных групп и п.п. изолированных OH^- -групп при 3690 см^{-1} отсутствуют у исходных образцов. В спектре анальцима п.п. при 3626 см^{-1} смещается до 3617 см^{-1} .

Сорбция ионов лантана на цеолитите Холинского месторождения вызвала сдвиг в высокочастотную область с 720 до 727 см^{-1} собственных симметричных валентных колебаний каркаса (рис. 4.81). Наблюдается незначительное смещение полосы поглощения при 602 см^{-1} , относящейся к клиноптилолиту (Брек, 1976). В области деформационных колебаний воды отмечается сдвиг п.п. 1652 см^{-1} в низкочастотную область.

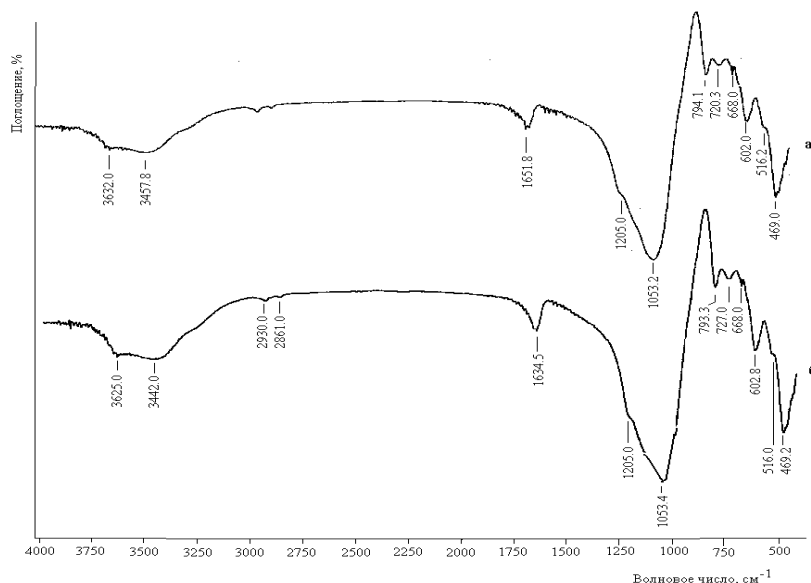


Рис. 4.81. ИК-спектры исходной (а) и La-формы (б) клиноптилолитового туфа.

Сорбция ионов лантана на туфе повлияла на концентрацию OH^- - групп (бренстедовских центров), расположенных в больших полостях цеолита: обнаружено смещение п.п. с 3632 до 3625 cm^{-1} , объясненное, вероятно, образованию водородных связей $\text{La} - \text{OH}$.

Таким образом, сорбция ионов лантана на сколеците, анальциме, мезолите, стильбита происходит в результате электростатического взаимодействия с отрицательным каркасом минералов цеолитов; вхождение иона лантана вызывает деформацию их кристаллической структуры, сопровождается увеличением силикатного модуля и образованием водородных связей $\text{La} - \text{OH}$ в малых полостях. Сорбция ионов лантана на цеолитите происходит с образованием водородных связей $\text{La} - \text{OH}$ в больших полостях цеолита.

Для изучения взаимодействий в системе цеолит – селенит натрия методом ИК - спектроскопии были выбраны цеолиты Холинского и Мухор-Талинского месторождений (Зонхоева и др., 2011). В качестве сорбата использовались 0.005 М (рН 1 и 8) и 0.1 М (рН 3 и 9) растворы H_2SeO_3 и Na_2SeO_3 . ИК – спектр цеолитита Холинского месторождения представлен на рис. 4.82, спектр цеолитита Мухор-Талинского месторождения имеет аналогичный вид, волновые числа максимумов полос поглощения приведены в табл. 4.47.

Селенит-ион обладает пирамидальным строением. ИК-спектр $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержит полосы поглощения при 3642 ср., 3400-2800 с., 2300 ш., 2100 п., 1700 п., 1630 ср., 822 п., 791 с., 735 с., 600 п., 453 с., 410 ср. (Евстафьева и др., 1973), часть которых перекрывается с полосами, принадлежащими колебаниям цеолитов. Кристаллогидрат содержит некоторое количество ионов OH^- и H_3O^+ , что находит отражение в его схематичной формуле $(\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_3\text{O})(\text{OH})(\text{SeO}_3))$.

Сорбция ионов селена на обоих цеолититах сопровождается, очевидно, образованием молекулами воды водородных связей с H_3O^+ и OH^- – группами селенита, о чем свидетельствует смещение и увеличение интенсивности полос поглощения в области их валентных колебаний, особенно существенные в спектре клиноптилолитового туфа после контакта с 0.1 М раствором при рН 3.

Наиболее значительные изменения произошли в области колебаний внутри тетраэдров (650-720 cm^{-1}) и их внешнего окружения (750-820 cm^{-1}) в спектрах цеолититов, контактировавших с 0.1 М раствором селенита натрия (рН 9). Так, наблюдается появление новых п.п. при 709, 782, 845 cm^{-1} , перегиба при 751 cm^{-1} , исчезновение п.п. при 720 и 794 cm^{-1} в спектре клиноптилолитового туфа. В спектре морденитового туфа отмечается появление новых п.п. при 709, 781, 843 cm^{-1} , перегиба при 745 cm^{-1} , исчезновение п.п. при 724 и 794 cm^{-1} .

Таблица 4.47. Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК - спектрах цеолитов, сорбировавших ионы Se (IV)

Максимум п. п. (см ⁻¹) в ИК- спектре исходного образца	максимум п. п. (см ⁻¹) в ИК- спектре цеолитита, сорбировавшего ионы Se (IV) из раствора				Отнесение п.п.
	0.005 M, pH 1	0.1 M, pH 3	0.005 M, pH 8	0.1 M, pH 9	
Клиноптилолитовый туф					
469	469	469	469	468	δT-O ₄
516	-	516**	516**	-	к.с.к.***
602	601	605	605*	607	ν _s T-O ₄
668	668	668	668	668	ν _s T-O ₄
-	-	-	-	709 -новая	ν _s T-O ₄
720	720	721	723	-	ν _s T-O ₄
-	-	-	-	751 -перегиб	νSeO ₃
-	-	-	-	782- новая	васимм. Se-O
794	794	793	794	-	ν _s Si-O-Al
-	-	-	-	845-новая	Se ₂ O ₅
1053	1078	1058	1058	1056	ν _{as} Si-O
1123	1123	1123	1123	1123	ν _{as} T-O ₄
1205	1205	1205	1191	1198	ν _{as} T-O ₄
1652	1634	1633	1634	1634	δ (H ₂ O)
2861	2861	2855	2855	2861	ν (H ₂ O)
2930	2930	2930	2923	2930	ν(H ₂ O)
3202	3202	3270*	3277	3202*	ν (Si-OH)
3386	3386	3407*	3386	3386	ν (H ₂ O)
3442	3442*	3443*	3442	3442*	в.с.****) H ₂ O
3458	3458	3458	3457*	3458	в.с.****) H ₂ O
3489	3489*	3475*	3489	3489*	ν H ₂ O
3550	3550	3536*	3550	3550	ν (Si-OH)
3632	3632	3604	3632	3632	ν (Al-OH)
Морденитовый туф					
456	454	449*	454*	456	δT-O ₄
540	540*	540	540	540	δT-O ₄
589	588*	588	586*	589	к.с.к.***
668	668	668	668*	668**	ν _s T-O ₄
-	-	-	-	709 - новая	ν _s T-O ₄
724	724	723	723	-	ν _s T-O ₄
-	-	-	-	745 –перегиб	νSeO ₃
-	-	-	-	781 - новая	васимм. Se-O
794	795*	794	795	-	ν _s Si-O-Al
-	-	-	-	843–новая	Se ₂ O ₅
1050	1056	1050	1046	1052	ν _{as} Si-O
1205	1184	1198	1200	1198	ν _{as} T-O ₄
1633	1641	1633	1644	1633	δ (H ₃ O ⁺)
2855	2855	2855	2860	2855	ν (H ₂ O)
2923	2923	2930	2927	2930	ν (H ₂ O)
3216	3216	3216	3216	3216*	ν (H ₂ O)
3264	3264	3264	3273*	3273	ν (Si-OH)
3270	3277	3270	3270	3270	ν (Si-OH)
3393	3393	3393	3393	3393*	ν (H ₂ O)
3440	3448*	3442*	3443**	3439*	в.с.****)H ₂ O
3482	3482	3482*	3482	3489*	ν H ₂ O
3523	3523	3523*	3526	3526	ν (Si-OH)
3604	3604	3604	3600	3604	ν (Al-OH)

Примечание: *) - увеличение полосы; **) - уменьшение полосы; ***) – колебания сдвоенных колец; *****) – водородная связь

В работе (Господинов и др., 1988) представлены данные ИК - спектров поглощения различных соединений селена. В спектре соединения SeF_6 полосы поглощения при 708 и 780 см^{-1} , которые также присутствуют в спектрах исследуемых цеолитов, отнесены к 6-валентному селену. Полоса поглощения при 702 см^{-1} приписана колебанию группы селеновой кислоты $(\text{OSeO}_2)^{2-}$ (Накамото, 1966). В спектрах селенитов щелочных металлов присутствуют полосы поглощения при $740, 820, 770, 752 \text{ см}^{-1}$, последняя из которых в форме перегиба найдена в спектрах туфов (751 и 745 см^{-1}) и отнесена к колебаниям полимерной формы селенит - ионов $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ (Евстафьева и др., 1973). Полосы поглощения при $870, 882, 822, 850, 847 \text{ см}^{-1}$ отнесены в этой работе к колебаниям HSeO_3^- , тогда как авторы (Simon at all, 1960) считают полосу 845 см^{-1} характерной для $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$. Приведенные данные позволяют предположить о том, что селенит- ионы сорбируются из щелочного концентрированного раствора в полимерной форме, в остальных исследованных случаях – в мономерной.

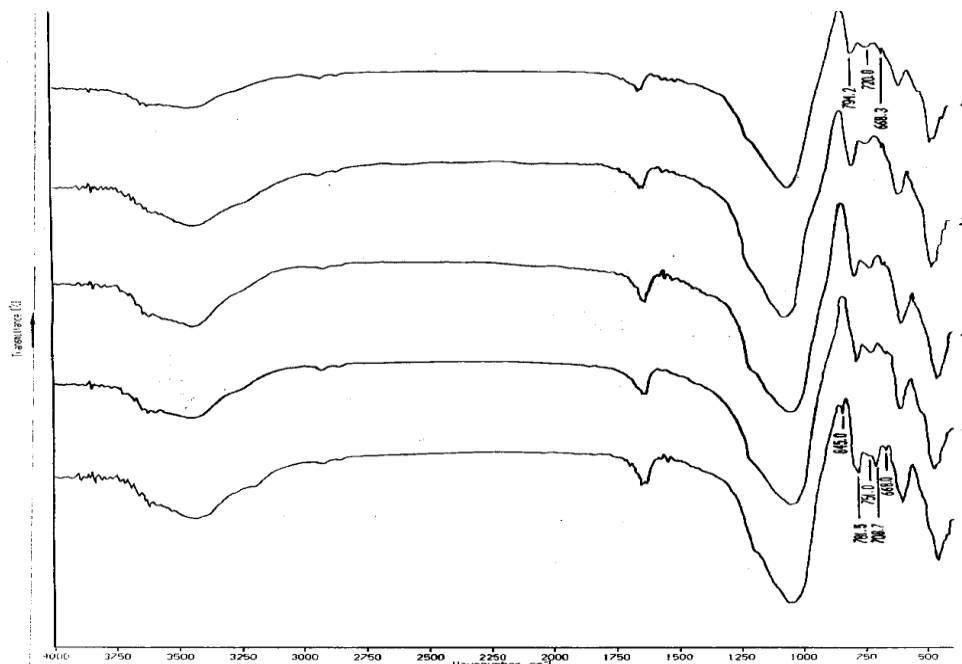


Рис. 4.82. ИК- спектры клинфтилолитового туфа, сорбировавшего ионы селена (VI) из растворов: 1 – исходный образец; 2 – 0.005 M , pH 1; 3 – 0.1 M , pH 3; 4 – 0.005 M , pH 8; 5 – 0.1 M , pH 9.

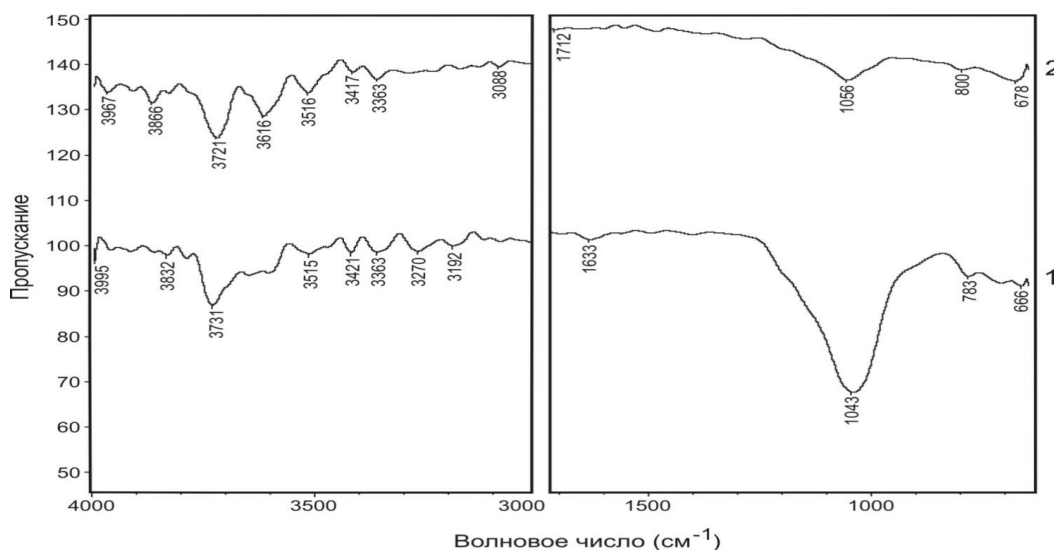


Рис. 4.83. ИК-Фурье спектры поглощения исходного клинфтилолитового туфа (1) и после сорбции ионов молибдена (2)

Методом ИК-Фурье спектроскопии были исследованы взаимодействия ионов молибдена из 0.05 М раствора молибдата натрия (рН ~ 7) с клиноптилолитовым туфом Холинского (рис. 4.83) и морденитовым туфом Мухор-Талинского месторождений (рис. 4.84, табл. 4.48). Данным методом производится одновременное измерение всех частот, он превосходит по чувствительности и надежности обычные приборы дисперсионного типа (Тарасевич, 2012).

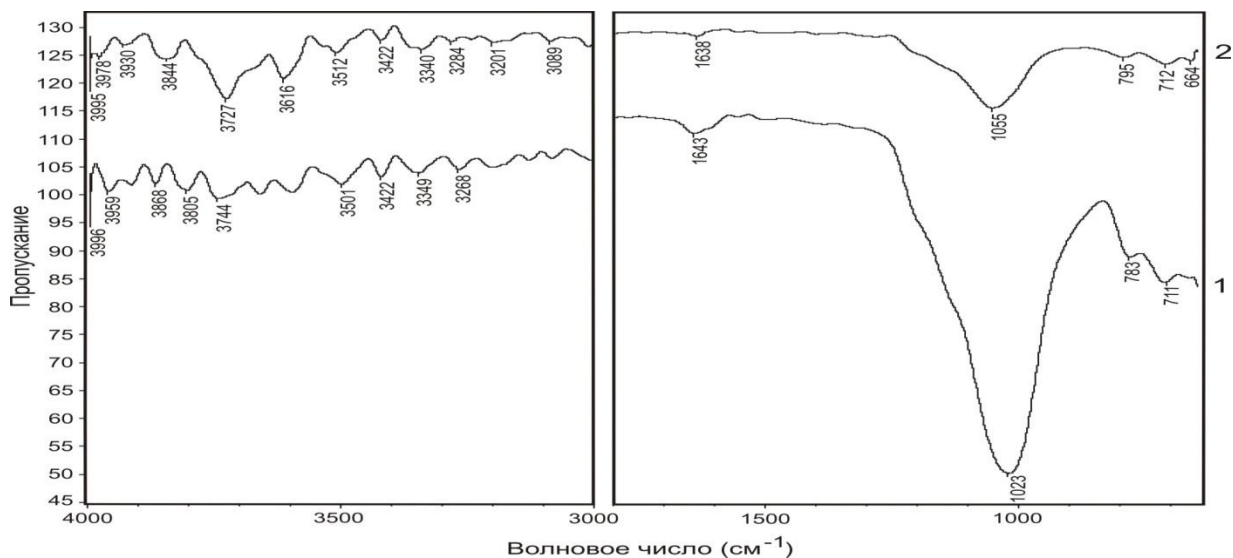


Рис. 4.84. ИК-Фурье спектры поглощения исходного морденитового туфа (1) и после сорбции ионов молибдена

(2)

Таблица 4.48

Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-Фурье спектрах цеолитов, сорбирующих ионы Mo (VI)

клиноптилолитовый туф		морденитовый туф		Отнесение полос поглощения
исходный	после сорбции	исходный	после сорбции	
666	677	664	664	ν_s T-O ₄
700	-	711	711	ν_s T-O ₄
783	800	783	795	ν_s (Si-O-Al)
1043	1056	1023	1055	ν_{as} (Si-O)
1633	-	1693	1637	δ (H ₃ O ⁺)
2893	2886	2892	2896	ν (H ₂ O)
3192	-	3013	3013	ν (H ₂ O)
3270	-	3268	3284	ν (Si-OH)
3363	3363	3349	3340	ν (H ₂ O)
3421	3417	3422	3422	в.с.****) H ₂ O
3515	3516	3501	3512	ν (Si-OH)
плечо	3616	3616	3616	ν (Si-O(H)-Al)
-	-	3700	-	ν (OH)
3731	3721	3744	3727	ν (Si-OH)
3832	3832	3805	-	ν (OH)
3866	3866	3868	3844	ν (OH)

Сорбция ионов молибдена вызвала значительное снижение интенсивности наиболее ярких полос с максимумом при 1043 см⁻¹ и 1023 см⁻¹ в спектрах обоих цеолитов, соответствующих асимметричным валентным колебаниям связей ν_{as} (Si-O-Si), ν_{as} (Si-O-Al (Si)), исчезновение в спектре клиноптилолитового туфа полосы при 700 см⁻¹, находящейся в области собственных колебаний каркаса (табл. 4.48).

Полоса при 1633 см⁻¹ деформационных колебаний молекулярно сорбированной воды исчезла в спектре клиноптилолитового туфа, полоса 1693 см⁻¹, принадлежащая H₃O⁺ (Чарквиани и др., 1977), сместилась на 56

см⁻¹ в низкочастотную область в спектре морденитового туфа. Это позволяет предположить об образовании связей между отрицательно заряженными ионами MoO₄²⁻ с диполями молекулы воды или ионами гидроксония.

Спектры цеолитов содержат характеристическую полосу в области валентных колебаний структурных гидроксильных групп с частотой ~ 3740 см⁻¹ (Брек, 1976), присутствующей в спектре клиноптилолитового туфа с максимумом поглощения при 3731 см⁻¹, менее явно выраженной в спектре морденитового туфа. Данную полосу приписывают поверхностным OH - группам, окружающим микрокристаллы цеолита (Брек, 1976; Природные, 1985). Сорбция ионов молибдена вызвала смещение полосы в спектрах обоих туфов в низкочастотную область. В спектре клиноптилолитового туфа наблюдается исчезновение полос при 3192 и 3270 см⁻¹, характеризующих средние по силе водородные связи, плечо при ~ 3600 см⁻¹ превращается в четкую полосу при 3616 см⁻¹, а в спектре морденитового туфа наблюдается увеличение интенсивности данной полосы. Поскольку по интенсивности полосы 3615 см⁻¹ судят об относительной концентрации OH - групп (бренстедовские кислотные центры) в цеолитах (Природные, 1985), то увеличение числа OH - групп объясняется, вероятно, перераспределением зарядов вследствие образования связи между ионами водорода в молекуле воды и кислорода в MoO₄²⁻. Исчезновение полосы при 3270 см⁻¹, смещение в низкочастотную область полос при 3731 и 3744 см⁻¹, отнесенных нами к колебаниям поверхностных силанольных Si – OH - групп (Природные, 1985), указывает на их взаимодействие с ионами MoO₄²⁻ за счет электростатических сил притяжения к положительному концу диполя гидроксила.

4.6.2. Растровая электронная микроскопия

Метод электронной микроскопии основан на использовании различных эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом, охватывающем площадь около 1 мкм (Павлова и др., 2000). При взаимодействии электронов с образцом генерируются различные сигналы, основными из которых является поток отраженных, вторичных, поглощенных электронов, Оже-электронов, а также катодолюминесцентное и рентгеновское излучения (Гоулдстейн и др., 1984). Существуют три основных вида электронных микроскопов - обычный просвечивающий электронный микроскоп (ОПЭМ), растровый электронный микроскоп (РЭМ), растровый туннельный микроскоп (РТМ). Более простым и универсальным для практического применения является растровый (сканирующий) электронный микроскоп (РЭМ).

В растровом электронном микроскопе используются в основном сигналы, создаваемые вторичными и отраженными электронами. Важнейшей характеристикой электронного микроскопа является его разрешающая способность, определяемая площадью сечения или диаметром зонда, контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой, областью генерации сигнала в образце.

Формирование контраста в РЭМ определяется разностью детектируемых сигналов от соседних участков образца: чем она больше, тем выше контраст изображения. Контраст зависит от нескольких факторов: топографии поверхности, химического состава объекта, поверхностных локальных магнитных и электрических полей, кристаллографической ориентации элементов структуры. Различают топографический контраст, который зависит от неровностей поверхности образца, и композиционный, зависящий от химического состава. Легкие элементы (Na, Mg, Al, Si, S) более чувствительны к рельефу (наклону), чем тяжелые (Fe и др.) из-за сильного поглощения длинноволнового излучения матрицей, незначительное изменение угла наклона сильно изменяет сумму, почти не изменяя соотношение между ними. В настоящее время практически все РЭМ имеют приставки - микроанализаторы.

Метод позволяет одновременно исследовать размеры и форму зерен, определить распределение фаз по размерам и их состав, химическую неоднородность по площади шлифа, наблюдать поверхности растущих кристаллов, обеспечивает визуализацию структурных элементов нанодисперсных минеральных веществ, выявляет наноблочное строение кристаллов минералов (Голубев, 2008). Растровая электронная микроскопия используется для анализа горных пород, минералов (Гаранин и др., 1987), а также порошков различной дисперсности, пленок, покрытий.

Подготовка образцов к исследованию является очень важным моментом. На современных микроанализаторах можно исследовать состав минералов, расположенных на поверхности аншлифа, прозрачно-полированного шлифа без покровного стекла, а также мелкие зерна или частицы, упакованные в эпоксидную смолу или другой материал в виде таблеток (Лапутина, 1991). В качестве абразива для полирования поверхности образца применяется алмазная паста. Необходимым условием является создание достаточной электропроводности в поверхностном слое, обеспечивающей отвод электронов и тепла с поверхности слоя. При исследовании непроводящих ток материалов-диэлектриков на их поверхность наносится напылением тонкая пленка электропроводников – золото, графит и т.д. Для фиксации образцов при наклоне стола используют специальные токопроводящие клеи.

Исследование сорбции ионов цветных металлов, как было показано в главе 4.1., привело к выводу о сложном механизме, включающем не только ионный обмен, но и осадкообразование, которое обычно не учитывается при обсуждениях.

На рис. 4.85 - 4.88 представлены микроснимки поверхности морденитового туфа, снятого в обратно-рассеянных электронах, после контакта с растворами солей цинка, меди, кадмия, свинца, в табл. 4.49 - 4.52 приведены результаты микронзондового анализа в локальных участках поверхности туфа, указанных на рисунках.

На полученных микроснимках видны фазы, образованные в разной степени окристаллизованными осадками. На поверхности туфа хорошо видны одиночные плоские микрокристаллиты шестиугольной звездчатой формы после контакта с раствором сульфата меди (рис. 4.86). Сорбированные ионы цинка, кадмия также образуют микрокристаллиты, но отличие от ионов меди, микрокристаллиты находятся в агрегированном состоянии, вероятно, в виде кластеров (Тарасевич, 2009). Сорбция ионов свинца привела к образованию аморфного осадка (рис.4.88). Сульфат меди образует микрокристаллиты призматической формы, поэтому образование микрокристаллитов правильной шестиугольной звездчатой формы свидетельствует об отсутствии сорбции коиона SO_4^{2-} .

Одними из условий зарождения, роста и агрегирования частиц из растворов являются пересыщение и взаимное притяжение атомов металлов (Оура и др., 2006; Мелихов и др., 2010). Известно, что нуклеация и рост кристаллов из отдельных атомов может проходить в порах, на поверхности адсорбентов и пористых систем. Так, Шутиловым Р. А. с соавт. (2009), исследовавшими природу и распределение медьсодержащих компонентов в пористой структуре цеолита ZSM-5, установлено нахождение ионов Cu^{2+} в изолированном состоянии в каналах цеолита, а на внешней поверхности кристаллитов цеолита – в виде кластеров ионов меди. На образование на поверхности цеолитов кристаллической фазы свинца, меди, серебра указано в работе Д. Брека (1976). Ее появление объяснено дестабилизацией ионов металлов в цеолитной структуре, в результате чего катионы металлов диффундируют к поверхности кристалла цеолита и агломерируют в небольшие кристаллиты. Явление полимеризации характерно для большинства гидроксокомплексов металлов в концентрированных растворах; в разбавленных растворах образуются мономерные гидроксокомплексы (Назаренко и др., 1979).

Образование различных агрегаций на поверхности зерен цеолитов может быть объяснено правилом Фаянса - Пескова - Панета, согласно которому на поверхности твердого вещества преимущественно адсорбируются те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку, изоморфны или образуют труднорастворимое соединения с ионами, входящими в кристаллическую решетку (Жолнин, 2012). Различают избирательную (специфическую), имеющую необратимый характер, и обменную (эквивалентную) адсорбцию, носящую обратимый характер. По адсорбционной способности ионы располагаются в лиотропный ряд, согласно которому при одинаковых зарядах емкость больше по тем ионам, радиус которых в сольватированном состоянии меньше.

Значения ПР равны для: $Zn(OH)_2 - 1.8 \cdot 10^{-13}$; $Cu(OH)_2 - 3.4 \cdot 10^{-7}$; $Cd(OH)_2 - 5 \cdot 10^{-3}$; $Pb(OH)_2 - 3.6 \cdot 10^{-13}$ (Лурье, 1967). Произведение концентраций или ионное произведение, рассчитанное из емкости для цеолитов, представленных на рис. 4.73-4.76, равно соответственно для $Zn(OH)_2 - 1 \cdot 10^{-3}$; $Cu(OH)_2 - 6.8 \cdot 10^{-4}$; $Cd(OH)_2 - 1 \cdot 10^{-3}$; $Pb(OH)_2 - 1.4 \cdot 10^{-2}$. Полученные значения превышают значения ПР, что создает условия для пересыщения в адсорбционном слое.

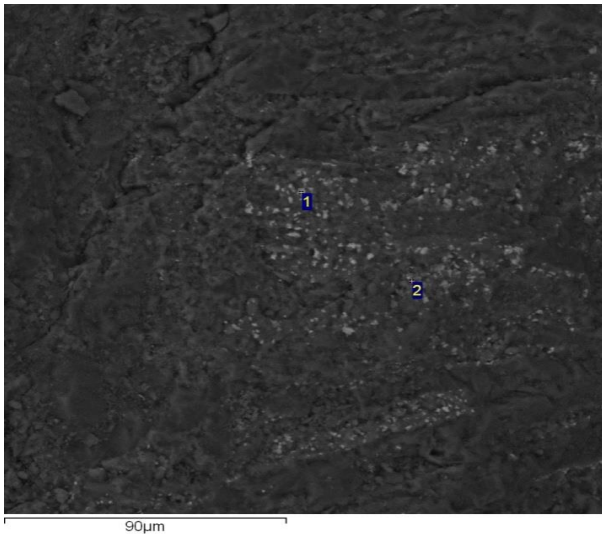


Рис. 4.85. Микроснимок поверхности морденитового туфа после контакта с 0.1 н. раствором $Zn(SO_4)_2$

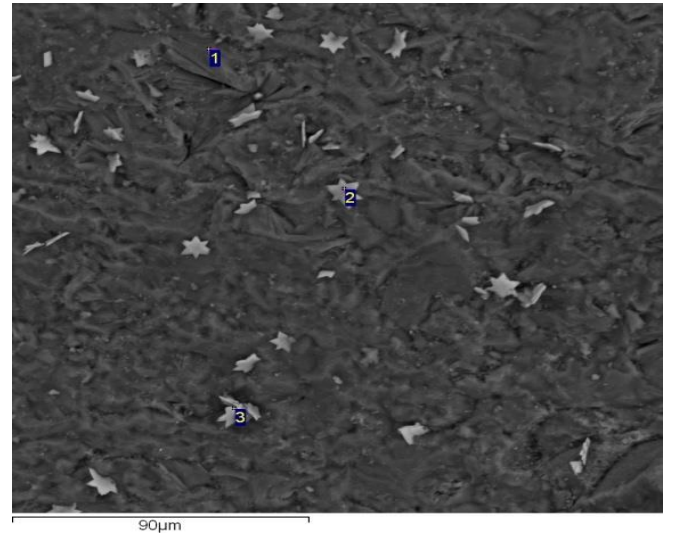


Рис. 4.86. Микроснимок поверхности морденитового туфа после контакта с 0.01 н. раствором $Cu(SO_4)_2$

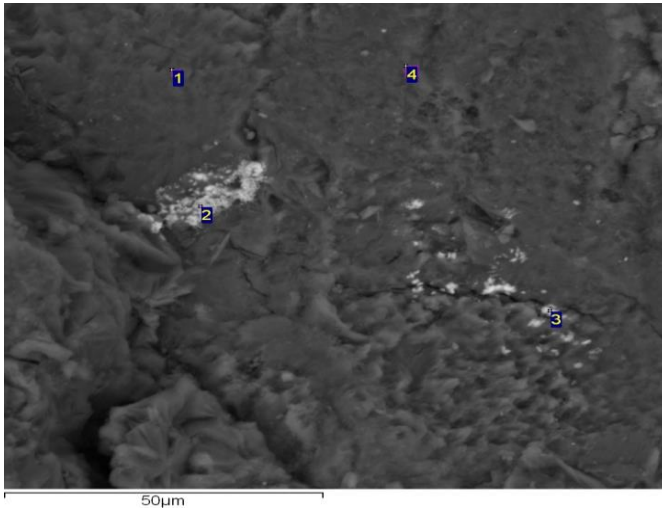


Рис. 4.87. Микроснимок поверхности морденитового туфа после контакта с 0.05 н. раствором $Cd(Cl)_2$

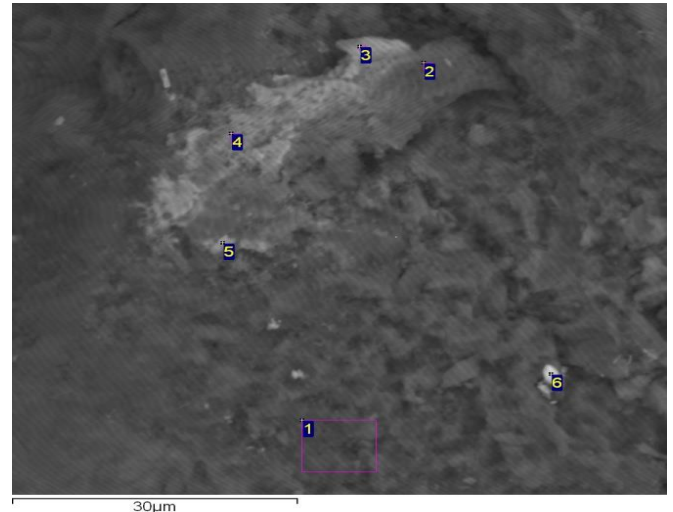


Рис. 4.88. Микроснимок поверхности морденитового туфа после контакта с 0.1 н. раствором $Pb(NO_3)_2$

Таблица 4.49

Распределение элементов в локальных участках поверхности морденитового туфа после контакта с 0.1 н. раствором $Zn(SO_4)_2$

точки	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Zn
1	6.23	1.97	1.1	0	0	0.78	0	1.78	0.85
2	14.6	3.49	1.38	0	0	0.69	0	7.34	0
3									

Таблица 4.50

Распределение элементов в локальных участках поверхности морденитового туфа после контакта с 0.01 н. раствором $Cu(SO_4)_2$

Точки	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu
1	74.39	0.69	0.33	4.23	18.71	0.91	0.62		0.12
2	72.35			2.37	13.51	0.6	0.57	0.16	8.2
3	70.67			2.44	11.26	0.47	0.24		11.84

Таблица 4.51

Распределение элементов в локальных участках поверхности морденитового туфа после контакта с 0.05 н. раствором $\text{Cd}(\text{Cl})_2$

Точки	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cd
1	73.31	0.45	0.49	4.79	19.14	0.89	0.67		0.25
2	72.82			3.06	11.1	1.02	1.31	0.71	0.39
3	67.76			3.79	14.09	0.62	1.98		0.35
4	71.73	0.53	0.55	4.78	20.07	1.06	0.8	0.16	0.33

Таблица 4.52

Распределение элементов в локальных участках поверхности морденитового туфа после контакта с 0.1 н раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

точки	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Pb
1	66.43	0		6.01	20.71	6.3	0.11	0.28	0.15
2	62.61		0.51	4.65	21.06	2.11	0.39	8.21	0.34
3	40.16			3.9	12.42	1.35		41.83	0.34
4	54.9			3.13	11.89	0.99	0.31	27.83	0.95
5	43.43		0	4.15	14.27	1.99	0.34	31.52	0.44
6	71.47		0	3.46	10.44	2.43	0.24	0.33	6.36

Объектами исследования взаимодействий ионов лантана с цеолитами служили монокристаллы стильбита, шабазита, анальцима и мезолита и клиноптилолитовый туф. Получены микрофотографии среза и поверхности зерен монокристаллов цеолитов в обратно-рассеянных электронах, а срез образца туфа снят в рентгеновских характеристических лучах. Полученные данные представлены на рис. 4.89- 4.92, результаты микрозондового анализа приведены в табл. 4.53-4.56.

Срез зерна стильбита (рис. 4.89) представляет собой уплощенные пластинчатые кристаллы и сростки параллельно-листоватой формы. Лантан присутствует в небольших количествах в точках 1, 4 и 5 (табл. 4.53). Весьма однородный срез шабазита также содержит лантан в точке 5 (рис. 4.90).

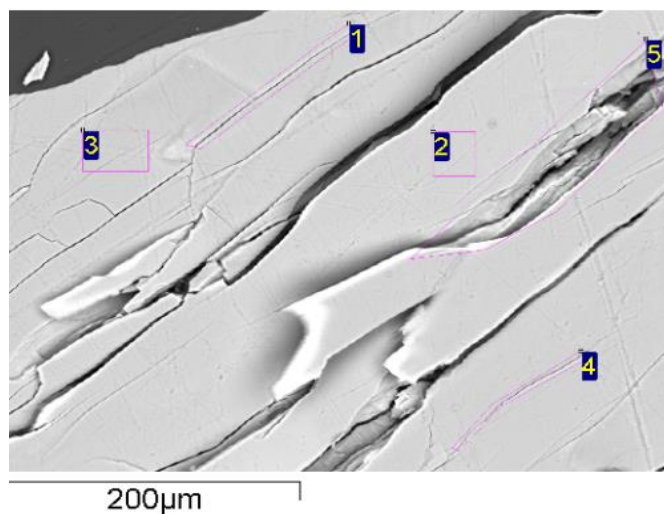


Рис. 4.89. Микроснимок среза зерна La- стильбита в обратно-рассеянных электронах

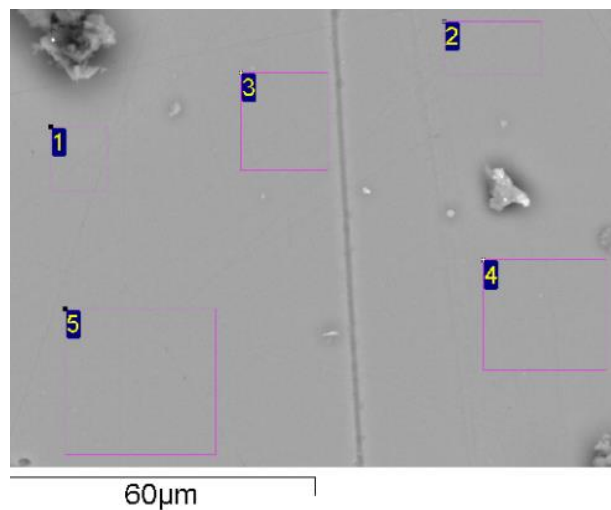


Рис. 4.90. Микроснимок среза зерна La- шабазита в обратно-рассеянных электронах

Таблица 4.53

Оксидный состав в локальных участках среза стильбита, указанных на рис. 4.89

Точка	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	La ₂ O ₃
1	1.27	19.58	69.02	0.16	9.60	0.37
2	1.25	19.22	68.44	0.12	10.96	0
3	1.45	19.55	69.20	0.07	9.73	0
4	1.44	19.93	68.18	0.28	9.98	0.20
5	1.38	19.09	65.15	0	13.62	0.54

Таблица 4.54

Оксидный состав в локальных участках среза шабазита, указанных на рис. 4.90

Точка	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	La ₂ O ₃
1	0.43	23.49	63.34	0.42	12.32	0
2	0.22	23.46	63.49	0.34	12.48	0
3	0.39	23.48	63.43	0.43	12.28	0
4	0.36	22.64	64.42	0.49	11.90	0
5	0.60	23.40	63.02	0.70	12.03	0.24
6	0.46	23.51	63.26	0.64	11.60	0
7	0.52	23.50	63.10	0.66	12.22	0

Топографический снимок поверхности стильбита, шабазита и мезолита обнаружил агломерированную кристаллическую фазу, содержащую лантан (рис. 4.91 – 4.93). Примечательно, что лантан присутствует в участках, в которых отмечается заметное уменьшение содержания Si, Al, Na, Ca, являющегося, очевидно, результатом выщелачивания поверхности цеолитов. Количество лантана, концентрированного на поверхностных дефектах цеолитов, коррелирует со степенью их выщелачивания (табл. 4.55 - 4.57).

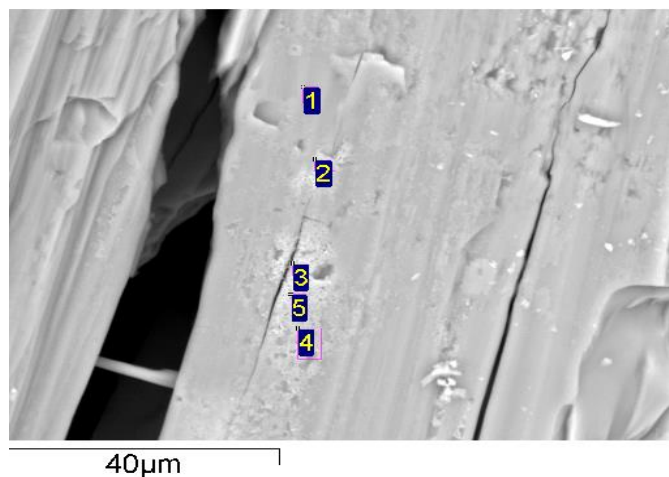


Рис. 4.91. Микроснимок поверхности La- стильбита в обратно-рассеянных электронах

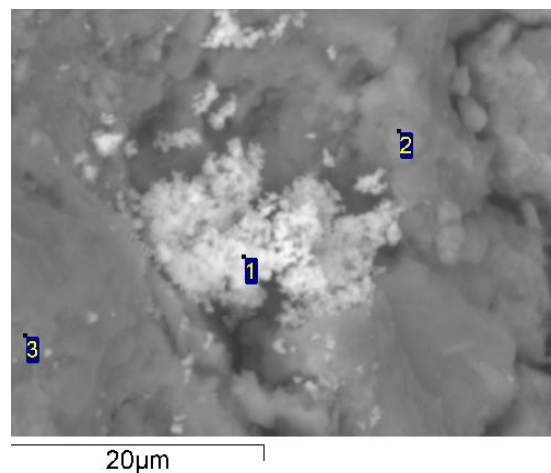


Рис. 4.92. Микроснимок поверхности La-шабазита в обратно-рассеянных электронах

Таблица 4.55

Оксидный состав в локальных участках поверхности La- стильбита, указанных на рис. 4.91

Точка	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃
1	1.73	-	19.14	69.46	9.67	-	-
2	0.96	1	16	64.88	8.5	6.84	1.82
3	0.83	0.82	16.2	66.74	8.72	4.95	1.48
4	1.49	-	17.12	68.69	10.39	2.32	-
5	1.28	0.44	17.47	68	10.4	2.41	-

Распределение элементов в локальных участках поверхности La-шабазита, указанных на рис.4.92

Точка	Mg	Al	Si	K	Ca	La
1	1.26	4.9	12.77	0.64	2.49	63.56
2	2.64	17.48	43.36	4.60	15.38	16.54
3	1.07	15.9	44.24	8.01	12.77	11.55

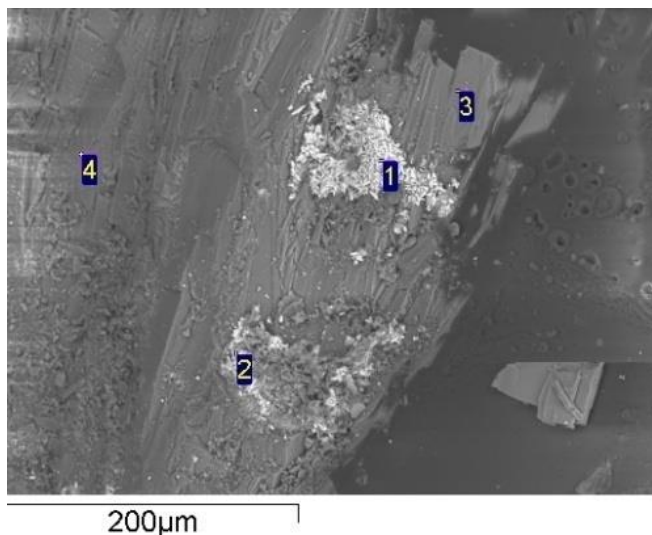


Таблица 4.57

Распределение элементов в локальных участках поверхности La-мезолита, указанных на рис.4.93

Точка	Na	Al	Si	Ca	La
1	1.7	5.38	8.36	1.59	82.97
2	2.54	7.19	10.62	24.61	55.04
3	7.35	32.53	50.24	9.88	-
4	9.82	29.74	53.37	7.07	-

Рис. 4.93. Микроснимок поверхности La-мезолита в обратно-рассеянных электронах

Изображение среза зерна La-цеолитита дано на рис. 4.94, распределение элементов на поверхности среза приведено в табл. 4.58.

Срез зерна цеолитита имеет неоднородный вид: участки светлого цвета имеют плотную текстуру и содержат микрожеоды, равномерно распределенные по всей поверхности зерна. Участки темного цвета с рыхлой текстурой соответствуют межжеодовому пространству. Выделенный на рис. 4.94 участок представлен на рис. 4.95, который представляет собой микрожеоду с крупными, хорошо ограниченными кристаллами клиноптилолита, инкрустирующими ее стенки (Челищев и др., 1988).

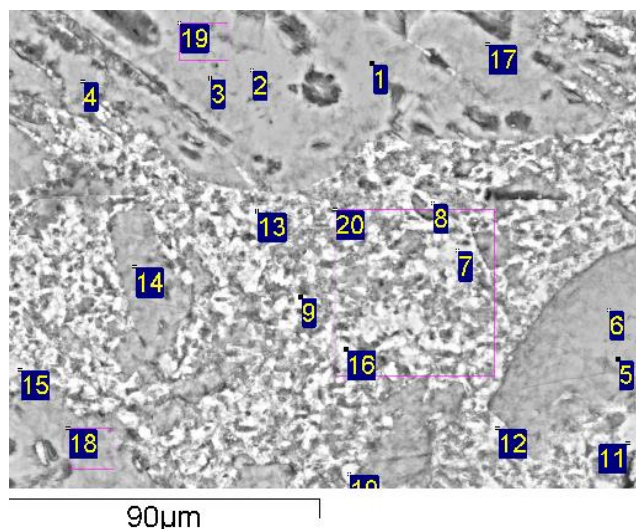


Рис. 4.94. Микроснимок среза зерна La-цеолитита в обратно-рассеянных электронах

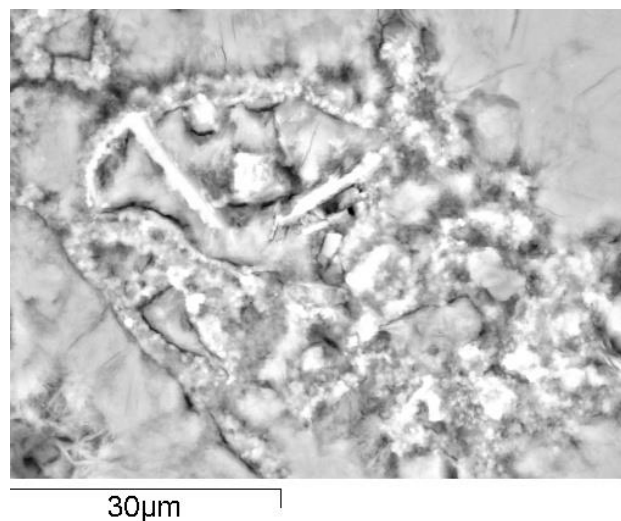


Рис. 4.95. Микрожеода, выполненная микрокристаллами клиноптилолита

Таблица 4.58

Оксидный состав в локальных участках среза зерна La-цеолита, указанных на рис. 4.94

Точка	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO+Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃
1	0.60	0.70	14.42	76.20	4.19	3.88	0	0
2	0.62	0.70	14.07	76.25	3.40	4.51	0.21	0.24
3	0.48	0.69	14.43	75.57	4.18	4.64	0	0
4	0.85	0.83	13.13	76.08	5.21	3.17	0	0.73
5	0.41	0.61	14.06	75.68	4.69	3.63	0	0.92
6	0.45	0.66	14.31	76.07	4.03	4.08	0	0.39
7	1.68	0	5.65	89.71	2.35	0.07	0.19	0.17
8	3.50	0	15.27	71.48	8.53	0.42	0.57	0.23
9	4.53	0.19	14.65	75.52	5.96	0.50	0.66	0.44
10	5.64	0	15.97	70.95	5.62	0.67	0.73	0.24
11	4.16	0	15.16	72.38	7.48	0.48	0.35	0
12	1.66	0	16.77	68.24	11.43	0.28	0.70	0.67
13	4.93	0	15.55	72.12	6.48	0.31	0.51	0
14	0.85	0.77	14.02	76.02	4.84	3.06	0	0.44
15	1.72	0	13.62	74.07	10.02	0.33	0.23	0
16	4.09	0	16.60	69.84	8.65	0.34	0.47	0
17	0.97	0.68	13.94	75.47	4.76	3.38	0.14	0.67
18	1.36	0.74	14.10	75.47	4.77	2.50	0.17	0.89
19	0.79	0.75	14.43	75.45	3.20	4.07	0.19	0.96
20	1.30	0.20	13.82	72.44	8.93	1.02	0.78	1.17

Цеолитовая фаза в туфе является преобладающей, что видно из силикатного модуля, характерного для клиноптилолита. Светлые участки на рис. 4.93 (точки 1-6, 14, 17, 18, 19), соответствующие более пористой структуре, имеют преимущественно кальций - магниевый состав (табл. 4.58), а темные участки с более плотной структурой (точки 7-13, 20) - калий-натрий-железистый состав. В пористой структуре присутствует больше лантана, чем в плотной.

Съемка среза образца в рентгеновских характеристических лучах показала равномерное распределение лантана по всему участку шлифа (рис. 4.96), что объясняется, вероятно, большей доступностью полимодальной пористой структуры туфа, состоящей из микро-, мезо- и макропор.

Таким образом, ионы лантана сорбируются как во внутрикристаллической структуре, распределяясь равномерно в фазе клиноптилолитового туфа, в отличие от монокристаллов цеолитов, так и на дефектах внешней поверхности зерен цеолитов и туфа, в виде агломератов микрокристаллитов.

Исследованы текстурно-структурные особенности шабазита и клиноптилолитового туфа до и после сорбции ионов селена (VI) из растворов селенита натрия. Селен не найден на срезе шабазита. Взаимодействие

клиноптилолитового туфа (рис. 4.97, табл. 4.59) с 0.1 М раствором селенита натрия с рН 1 (рис. 4.98, табл. 4.60) и рН 8 (рис. 4.99, табл. 4.61) привело к увеличению пористости туфа после контакта с раствором селенита натрия. Силикатный модуль при этом снижается с 6.15 в исходном туфе до 5.8 после контакта с 0.1 М раствором при рН 1 и 4.61 после контакта с раствором такой же концентрации при рН 8. Уменьшение модуля указывает на дефицит кремния в цеолитите, что подтверждает данные химического анализа о переходе кремния в раствор при его гидролизе. Селен также не обнаружен на срезе зерна цеолитита.

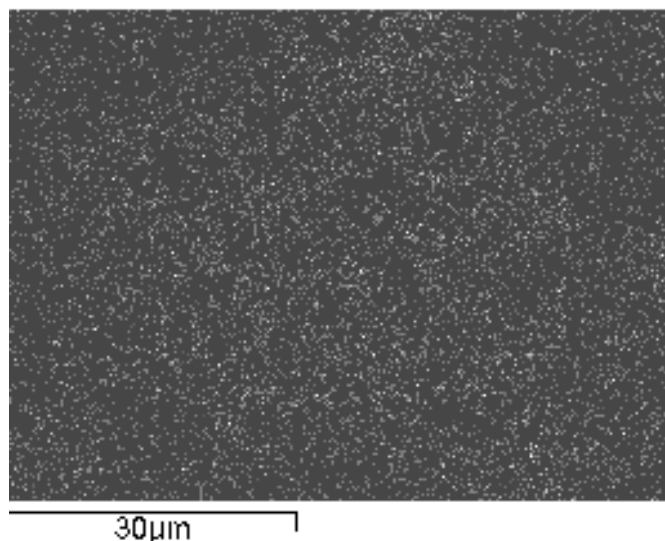


Рис. 4.96. Распределение лантана на срезе зерна цеолитита в рентгеновских лучах

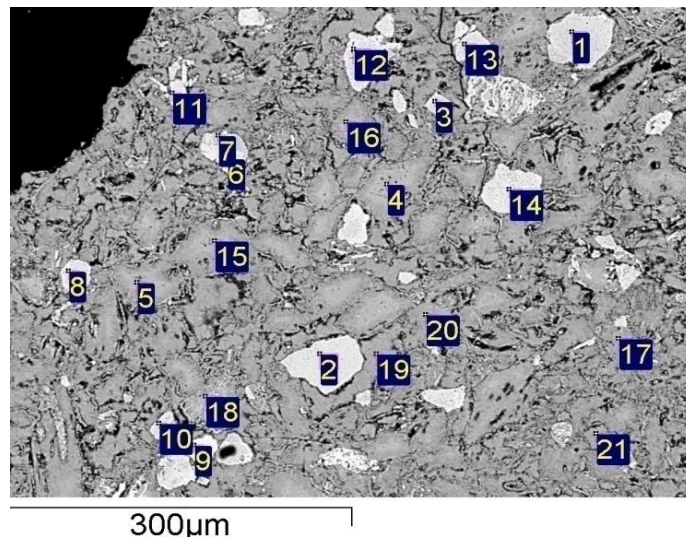
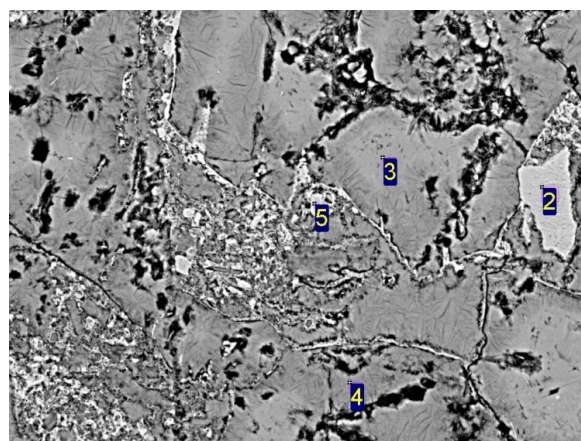


Рис. 4.97. Изображение среза частицы исходного клиноптилолитового туфа

Таблица 4.59

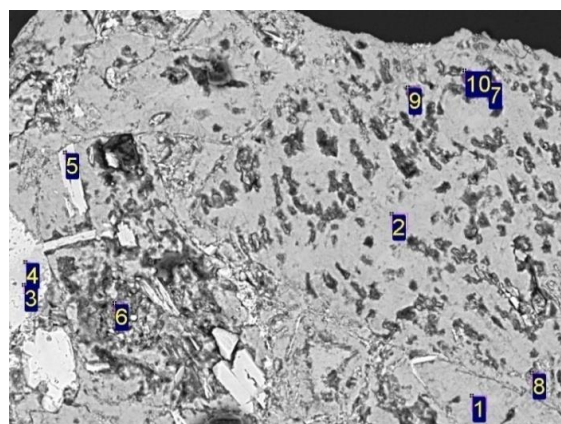
Элементный состав (%) клиноптилолитового туфа в локальных участках, указанных на рис. 4.97

Точки	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Si/Al
1	5.46	0	12.79	77.12	3.55	0.39	0.8	6.02
2	4.64	0	13.28	76.47	5.03	0.31	0.69	5.75
3	8.19	0	20.06	68.34	3.71	1.49	0	3.40
4	1.48	0	12.07	68.52	3.34	3.5	0	5.67
5	1.52	0.34	12.3	66.66	3.58	3.09	0	5.41
6	5.04	0	16.86	68.95	8.74	0.25	0.44	4.08
7	1.38	0	4.19	96.41	1.88	0	0	23.00
8	4.75	0	14.74	75.98	6.44	0.52	0.62	5.15
9	4.99	0	18	69.24	9.08	0.46	0	3.84
10	4.57	0	13.85	76.64	5.9	0.36	0.54	5.53
11	4.58	0	13.74	77.87	5.18	0.45	0.92	5.66
12	4.34	0	13.55	76.54	5.91	0.38	0.62	5.64
13	4.01	0	11.82	79.85	4.96	0.35	0	6.75
14	4.75	0	15.03	73.44	7.08	0	0.72	4.88
15	1.32	0	12.05	67.35	3.48	3.32	0	5.58
16	1.7	0	11.74	67.16	3.46	3.38	0	5.72
17	1.24	0.31	11.78	63.80	3.23	2.9	0	5.41
18	2.64	0.3	13.15	66.14	3.37	2.54	0	5.02
19	1.26	0.5	11.49	65.17	3.14	2.78	0	5.67
20	1.16	0.56	11.71	65.38	2.79	3.12	0	5.58
21	1.15	0.48	11.69	63.61	2.86	2.97	0	5.44
среднее								6.15



100µm

Рис. 4.98. Изображение среза зерна клиноптилолитового туфа после контакта с 0.1 М раствором селенита натрия с рН 1



200µm

Рис. 4.99. Изображение среза зерна клиноптилолитового туфа после контакта с 0.1 М раствором селенита натрия с рН 8

Таблица 4.60

Элементный состав (%) клиноптилолитового туфа в локальных участках, указанных на рис. 4.98

Точки	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Se	Si/Al
2	4.05	0	12.75	77.22	6.22	0.44	0.79	0	6.1
3	1.13	0	12.74	68.76	3.88	3.4	0	0	5.4
4	1.43	0.37	10.57	69.37	4.42	1.14	0	0	6.6
5	5.33	0	15.07	80,15	6.37	0.4	0.63	0	5.8
среднее									5.8

Таблица 4.61

Элементный состав (%) клиноптилолитового туфа в локальных участках, указанных на рис. 4.99

Точки	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Se	Si/Al
1	3.11		11.70	66.43	3.40	1.25	0	0	5.67
2	3.38	0.48	11.22	63.04	3.43	1.06	0	0	5.62
3	5.07	0	15.24	72.03	7.27	0.41	0.76	0	4.73
4	7.67	0	20.09	69.74	5.38	0.99	0	0	3.47
5	0.82	0.50	9.53	33.37	2.30	3.03	2.56	0	3.56
6	1.38	0.29	9.83	45.26	2.24	3.18	1.61	0	4.60
7	2.30	0.26	10.03	62.84	3.89	1.57	0.56	0	6.27
8	1.00	0.30	7.39	30.12	1.71	3.98	1.81	0	4.08
9	0.94	0.41	10.03	34.68	1.91	3.27	2.74	0	3.46
среднее									4.61

Исследование поверхности зерна клиноптилолитового туфа после контакта с 0.05 М раствором селенита натрия при рН 4 обнаружило образование друзы размером до 30 мкм, сложенной из микрокристаллов игольчатой формы (рис. 4.100, табл. 4.62). Как показано в (Коренман, 1955), осаждение селенита кальция происходит с образованием игольчатых кристаллов, собранных в звездообразные розетки.

Таблица 4.62

Элементный состав (%) клиноптилолитового туфа в локальных участках, указанных на рис. 4.100

точки	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Se	Si/Al
1	0.57	1.00	18.92	0.87	10.11	0	6.85	18.92
2	0.88	4.19	27.17	1.91	1.00	0.14	0.39	6.48
3	0.92	3.52	20.71	1.08	0.80	10.71	0.27	5.88
4	0.67	4.24	23.23	1.52	1.05	5.69	0.9	5.48

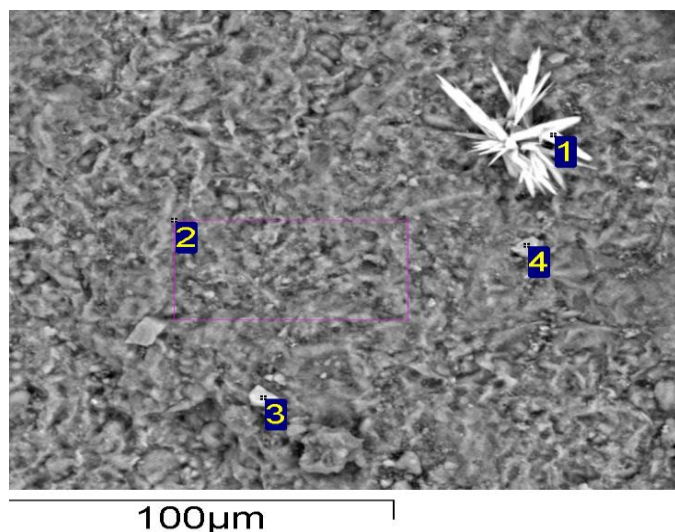


Рис. 4.100. Изображение поверхности зерна клиноптилолитового туфа после контакта с 0.05 М раствором селенита натрия с рН 4

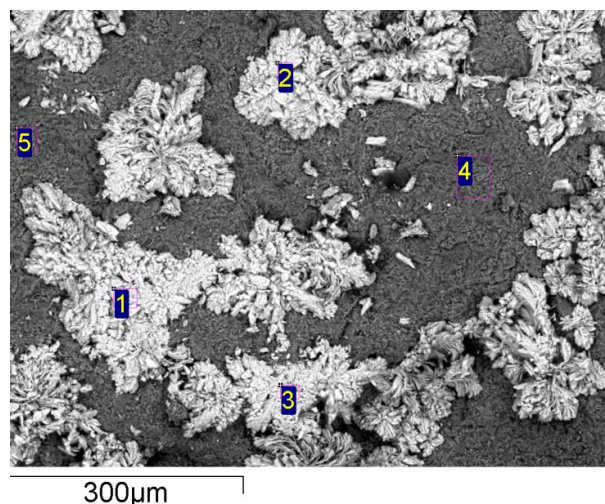


Рис. 4.101. Изображение поверхности зерна клиноптилолитового туфа после контакта с 0.05 М раствором селенита натрия с рН 9

Таблица 4.63

Элементный состав (%) клиноптилолитового туфа в локальных участках, указанных на рис. 4.101

Точки	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Se
1	0.26	0	6.55	0.39	15.21	0.39	16.06
2	0	0	10.74	0.69	15.47	0.45	11.64
3	0.38	0	5.98	0.49	16.17	0.32	15.92
4	0.95	5.22	24.35	2.83	1.43	1.32	0.91
5	1.01	5.29	24.58	2.64	1.43	1.01	0.91

Поверхность клиноптилолитового туфа после контакта с 0.05 М раствором селенита натрия с рН 9 содержит микрокристаллы, агрегированные в крупные частицы дендритовой формы (рис.4.101). Результаты микросондового анализа показали сосредоточение наибольшего количества селена в локальных участках поверхности цеолитита с наименьшим содержанием алюминия и кремния, но с наибольшим содержанием кальция (табл.4.63). Корреляция между ними наблюдается до определенного количества кальция, на этой стадии образуются микрокристаллики селенита кальция. Дальнейшее увеличение содержания селена в цеолитите связано с полимеризацией селенит-ионов, которая является причиной направленного роста агрегатов микрокристаллов дендритовой формы (рис.4.102).

Контактирование цеолитовых пород с растворами селенита натрия вызывает изменение их кислотно-основных свойств. Для характеристики кислотно-основных свойств минералов-диэлектриков предлагается использовать реальный потенциал $\eta_{\text{емин}}$ (Ракчеев, 1989). Реальный потенциал $\eta_{\text{емин}}$ определяет работу выхода электрона из твердого тела и зависит от состава и дефектности кристаллов. В термодинамически равновесных условиях образования кристалла электрохимические потенциалы в каждой катион - анионной паре, слагающей кристалл, выравниваются. Для сложного по составу минерала реальный потенциал $\eta_{\text{емин}}$ можно рассчитать из данных химического анализа по формуле:

$$\eta_{\text{емин}} = \frac{\sum(M \cdot \eta_{\text{е оксид}})}{\sum M}$$
, где $\eta_{\text{е оксид}}$ – потенциал оксида; M – молекулярное количество. $M = Me_xO_y \cdot 1000/A$, где Me_xO_y – содержание оксида металла (%); A – атомная масса металла. Значения $\eta_{\text{е оксид}}$ важнейших оксидов приведены в (Ракчеев, 1989).

Как было показано выше, контактирование цеолитита с растворами селенита натрия приводит к образованию в его фазе катионных вакансий в результате выщелачивания, что следует из некоторого повышения реального потенциала в начальный период сорбции (рис. 4.102). С увеличением количества сорбируемого селенита натрия из щелочного раствора реальный потенциал снижается до некоторого значения за счет компенса-

ции дефицита зарядов поступающими катионами натрия, дальнейшее увеличение количества селенит -ионов происходит без изменений реального потенциала, что, вероятно, связано с полимеризацией селенит-ионов в фазе цеолитита.

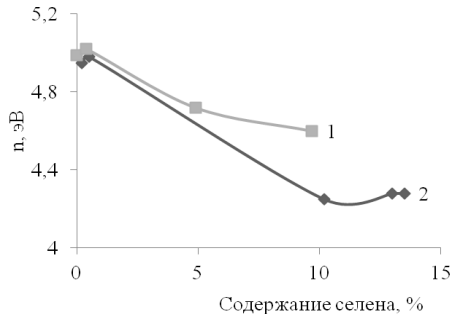


Рис. 4.102. Зависимость реального электрохимического потенциала клиноптилолитового туфа от содержания ионов селена (VI) при значениях: 1 – pH 4; 2 – pH 9

Состояние сорбированных ионов молибдена в фазе сорбента изучено на образце морденитового туфа (d 1-2 мм) после контакта с кислыми (pH 3) и нейтральными растворами, полученными при растворении MoO_3 соответственно в растворах HCl или NaOH (Т:Ж =1:10).

Сорбция ионов Mo (VI) сопровождается выделением на поверхности цеолитита достаточно компактной кристаллической фазы (рис.4.103). На фрагменте (рис.4.104) хорошо различимы микрокристаллики сферической формы, предположительно, малорастворимого молибдата кальция (Киндяков,1976).

Из приблизительного расчета, возможного из результатов микронзондового анализа, получены значения мольных отношений Ca : Mo в точках 3 и 4, равные 1:1, что отвечает их соотношению в CaMoO_4 .

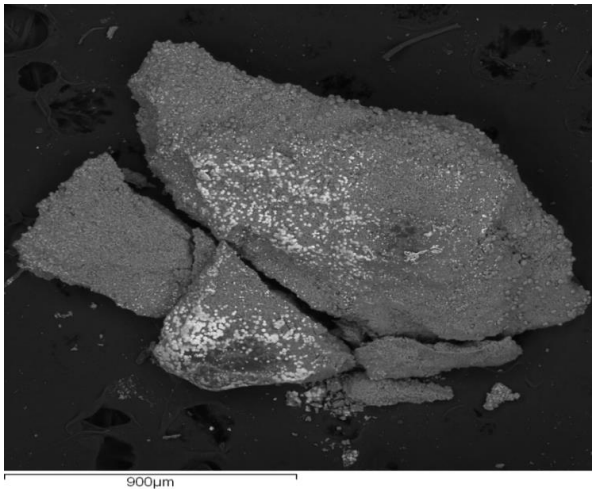


Рис. 4.103. Микроснимок морденитового туфа после контакта с нейтральным 0.005 М раствором молибдата

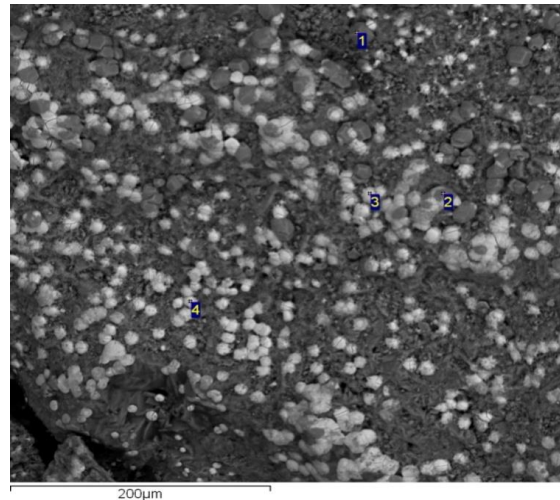


Рис. 4.104. Фрагмент микроснимка морденитового туфа после контакта с нейтральным 0.005 М раствором молибдата

Таблица 4.64

Элементный состав (%) морденитового туфа в локальных участках, указанных на рис. 4.103

точка	O	Na	Al	Si	K	Ca	Mo
1	70.22		1.89	6.36	0.71	37.24	
2	74.16		1.36	5.59	0.67	38.56	1.88
3	55.94	1.68	1.43	5.19	1.01	20.53	44.7
4	57.39	1.95	1.91	9.02	1.37	18.27	40.7

Глава 5 ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТИТОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ

5.1. Очистка воды от дисперсных примесей

5.1.1. Очистка питьевой воды

Гусиноозерская государственная районная электрическая станция (ГО ГРЭС) расположена на северном берегу озера Гусино, акватория которого относится к бассейну оз. Байкал. ГРЭС является одним из главных загрязнителей озера Гусино химическими токсичными веществами, поступающими в озеро с недостаточно очищенными сточными водами, оказывает на него негативное тепловое воздействие в результате сброса термальных вод. Повышение температуры воды в водоеме приводит к уменьшению концентрации растворенного кислорода из-за ускоренного роста различных водорослей, что нарушает баланс экосистемы и ведет к омертвлению озера.

Работы по очистке питьевой воды от взвешенных веществ были проведены нами в 1992-93 гг. с целью усовершенствования схемы очистки на водоочистой станции (ВОС) г. Гусиноозерска. Водозабор питьевой воды для г. Гусиноозерска происходит из открытого водоисточника - оз. Гусино, вблизи от мест сброса термальных и промливневых сточных вод Гусиноозерской ГРЭС, хозяйственных сточных вод городских очистных сооружений. Низкое качество питьевой воды является в течение многих лет ведущим фактором заболеваемости острыми кишечными инфекциями населения города. Проблему водоснабжения г. Гусиноозерск качественной питьевой водой предлагается решить за счет подземных источников (Кочнева, 2004).

Водоочистная станция построена в 1976 г. по типовому проекту 901-3-26 "Водопроводная очистная станция для вод с содержанием взвешенных веществ до 2000 мг/л производительностью 20000 м³/сутки", составленному Центральным институтом типовых проектов г. Москвы. В состав очистных сооружений входят водопроводный колодец, насосные станции 1-го и 2-го подъема, 2 резервуара чистой воды, очистная станция с контактными осветлителями, предусматривающими применение коагулянта и флокулянта, хлораторная. В качестве заполнителей фильтра был рекомендован кварцевый песок. Однако на водоочистой станции контактные осветлители использовались для механической очистки и, в отступление от проекта, были заполнены гранулированным керамзитом, привезенным из Кузбасса. Предварительные испытания, проведенные на станции, показали наличие повышенного количества нефтепродуктов и взвешенных веществ в очищенной воде. Кроме того, фильтрование воды по направлению снизу вверх приводило к выносу из фильтров керамзита из-за его легкости. В дальнейшем поверх керамзита был засыпан песок, что позволило начать эксплуатацию механических фильтров. Кроме того, производительность станции оказалось ниже требуемой, возрастающей особенно в летнее время. Таким образом, перед нами ставилась задача по замене загрузки в фильтрах, что позволило бы использовать по прямому назначению контактные осветлители и увеличить производительность водоочистой станции.

Химический анализ, проведенный нами, показал слабощелочную реакцию воды оз. Гусино, содержание взвешенных веществ менее 50 мг/л, с общей жесткостью в пределах 1.5 мг-экв/л, что соответствует очень мягкой воде. В ней содержалось повышенное количество фенола, она не отвечала гигиеническим требованиям, характеризовалась высоким значением ХПК (химическое потребление кислорода). Заметный рост биогенных элементов - азота, фосфора, попадающих в озеро с недостаточно очищенными сточными водами станции биологической очистки, а также с естественными стоками с удобряемых сельскохозяйственных угодий, стимулировало цветение различных водорослей, в т.ч. сине-зеленых, происходящего особенно интенсивно в зоне теплового влияния термальных вод Гусиноозерской ГРЭС. В результате озеро испытывало кислородный дефицит, т.к. кислород использовался на разложение водорослей.

Природная вода всегда содержит растворенные и взвешенные вещества органического и минерального происхождения. Основную часть органических примесей в природных водах составляют гуминовые кислоты, минеральный состав воды весьма разнообразен и зависит от происхождения водоема. Примеси в природных водах условно разделяются на 3 группы (Возная, 1979). К первой группе относятся вещества, растворенные в воде и находящиеся в виде ионов или отдельных молекул, газы: O_2 , CO_2 и др. Ко второй группе относятся примеси, образующие с водой коллоидные системы - гидроксиды алюминия, железа, гуминовые кислоты, фульвокислоты. К третьей группе относят примеси, образующие с водой взвеси - частицы песка, глины, твердые частицы. Качество воды должно удовлетворять требованиям ГОСТ Р 51232 – 98 “Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества” и СанПиН 2.1.4.1074 - 01. “Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества”.

Дисперсные частицы различаются в зависимости от их размеров на грубо - и мелкодисперсные: размеры частиц взвешенных веществ колеблются в пределах от $5 \cdot 10^{-9}$ до 10^{-4} м. Метод фильтрования является одним из основных способов очистки природных и сточных вод. В основе метода лежит отделение примесей при фильтровании воды через ткани, сетки, микрофильтры, микросетки, акустические фильтры, а также слой зернистой загрузки. При фильтровании наблюдаются следующие процессы: 1) задержание примесей на поверхности фильтрующего слоя (пленочное фильтрование), 2) задержание примесей в порах фильтрующего слоя (объемное фильтрование), 3) одновременное образование пленки частицами примеси и их отложение в порах загрузки (Николадзе, 1987).

Фильтрование воды, содержащей взвешенные вещества, через слой загрузки фильтра проходит в 2 стадии: транспортировка частиц непосредственно к зернам загрузки и их прилипание к зернам или прилипшим ранее частицам примеси. Прикрепление частиц к зернам загрузки во многом зависит от соотношения сил отталкивания и ван-дерваальсовских сил межмолекулярного притяжения между одноименно заряженными поверхностями зерна и частицами загрязнения. Поверхность фильтрующих материалов и частиц загрязнения бывает, как правило, заряжена отрицательно, поэтому, если частица примеси обладает достаточной энергией для преодоления сил отталкивания, она притягивается к поверхности зерна.

Согласно теоретическим представлениям Д.М Минца, осветление воды фильтрованием происходит в результате протекания двух противоположных процессов в каждом элементарном слое загрузки: адгезии частиц примеси на зернах загрузки или ранее прилипших частицах примеси и суффозии (отрыва) ранее прилипших частиц с дальнейшим поступлением их в воду под действием гидродинамических сил потока (Минц, 1964; Николадзе, 1984; 1987). При преобладании адгезии происходит насыщение слоев осадком и ухудшение работы фильтра. Время, в течение которого фильтр способен очищать воду до нужного качества, называется временем защитного действия " t_3 ". Время, в течение которого достигается предельная потеря напора в результате заиливания осадком загрузки, называется временем достижения предельной потери напора " t_n ". Наилучшим показателем работы фильтра является равенство этих показателей, но для обеспечения санитарной надежности и экономичности работы фильтра выбирают соотношение $t_3/t_n = 1.2 \div 1.3$.

Улучшения работы фильтра добиваются следующими способами:

- 1) фильтрованием воды в направлении убывающей крупности зерен загрузки, а также укрупнением зерен загрузки с целью снижения интенсивности прироста потерь напора за счет рассредоточения загрязнений в объеме загрузки;
- 2) осуществлением различных способов предварительной обработки воды;
- 3) применением в качестве загрузки фильтров зернистых материалов с высокой межзерновой пористостью и развитой удельной поверхностью.

Фильтрование воды в направлении убывающей крупности зерен загрузки реализуется в двух и многослойных фильтрах, контактных осветлителях, фильтрах АКХ и двухступенчатых фильтрах (префильтр-фильтр), но наиболее удачно осуществляется в контактных осветлителях при направлении фильтрования воды снизу вверх. В восходящем режиме фильтрования происходит гидравлическая сортировка зерен фильтрующего материала по гранулометрическому составу. Это приводит к распределению слоев по убывающей крупности зерен, равномерному заполнению межзернового пространства загрязнением и

постепенному росту гидравлического сопротивления загрузки, что дает преимущество перед другими способами фильтрации. В сочетании с контактной коагуляцией метод способен к осветлению воды с содержанием взвешенных веществ до 300 - 400 мг/л (Аюкаев, 1985, а).

При обработке воды коагулянтами или флокулянтами большое значение имеет способ и место введения их в воду (Бабенков, 1977; Вейцер и др., 1984; Блувшейн, 1977). Введение флокулянта непосредственно перед фильтром позволяет экономить реагент почти в 10 раз по сравнению с введением его перед отстойниками. По способу введения коагулянтов различают дробное, концентрированное и прерывистое коагулирование.

Из других методов интенсификации работы фильтров можно назвать физические методы - наложение электрического и магнитного полей, ультра-звуковую обработку, обработку облучением и др.

Развитие теории фильтрационного процесса, определение роли структурных параметров загрузки привели к замене традиционно применявшегося песка новыми фильтрующими материалами с более высокой пористостью и развитой удельной поверхностью - керамзитом, горелыми породами, аглопоритом, металлургическими и вулканическими шлаками, шунгизитом, гранодиоритом, габбро-диабазом, цеолитами и др. (Аюкаев, 1985; а).

Высокая пористость и развитая удельная поверхность перечисленных фильтрующих материалов позволяют добиться снижения гидравлического сопротивления загрузки. При применении новых фильтрующих материалов возможна фильтрация в направлении убывающей крупности зерен. При фильтрации сверху вниз верхний слой, образованный более крупными частицами, уже не будет кольматироваться, что увеличит грязеемкость фильтра и скорость фильтрования.

Фильтры с зернистой загрузкой различаются на медленные и скорые, напорные и открытые, контактные, наливные и т.д. Крупнозернистые фильтры применяются для частичного осветления воды и могут быть выполнены в открытом или напорном варианте. Медленные фильтры используются для получения воды питьевого качества без применения коагулянта. Напорные осветлительные фильтры применяются в водоподготовке для удаления крупнодисперсных и коллоидных примесей. Различают скоростные (до 15 м/ч), сверхскоростные (24 м/ч) фильтры.

В СНиП 2.04.02-84 приведены требования к фильтрам, фильтрующей загрузке, крупности зерен фильтрующего материала, предельным потерям на-пора, режиму промывки фильтра (СНиП 2.04.02-84, 1985). Так, для контактных осветлителей расчетная скорость фильтрования составляет 4-6 м/ч, загрузка состоит из песка и поддерживающего слоя гравия или щебня следующих параметров:

	диаметр зерен, мм	высота слоя, м
песок	0.7-1.2	0.8-1
	1.2-2	1.2-1.3
	2-5	0.3-0.4
гравий или	5-10	0.15-0.2
	щебень	10-20
20-40		0.2-0.25

При обработке воды коагулянтом происходит укрупнение мелкодисперсных примесей и ускорение их осаждения, в результате достигается эффект осветления и обесцвечивания. В качестве коагулянта чаще всего используется сернокислый алюминий. Частицы загрязнения коагулируют в результате совместного действия нейтральных частиц гидроксида алюминия и продуктов его гидролиза в интервале рН 4 – 5.5, представляющих собой координационные соединения с шестью и восемью атомами алюминия.

Оптимальную дозу коагулянта определяют в лабораторных условиях. При малой концентрации коагулянта мутность воды не улучшается, при превышении дозы коагулянта сверх оптимальной происходит перезарядка коллоидных частиц и увеличение мутности воды.

Процесс коагуляции загрязнителей ускоряется при добавлении в воду веществ - флокулянтов. Флокулянты нейтрализуют заряд на коллоидной частице коагулянта и ускоряют его осаждение. В качестве флокулянтов применяют крахмал, полиакриламид (ПАА), активированную кремниевую кислоту и др.

Добавление ПАА в дозе до 1 мг/л ускоряет коагулирование серноокислым алюминием в 10-20 раз и уменьшают расход коагулянта в 2-3 раза.

Промывку фильтров производят обратным током чистой воды, при этом фильтрующая загрузка поднимается вверх и находится во взвешенном состоянии. При соударении зерен друг о друга налипшие на них загрязнения оттираются с поверхности и вместе с промывной водой отводятся в водосток. Эффективность промывки повышается при сочетании водной промывки с подачей воздуха.

Водовоздушную промывку контактных осветлителей рекомендуют проводить с предварительным взрыхлением загрузки воздухом с интенсивностью 18-20 л/с · м² в течение 1-2 минут. Последующая совместная водовоздушная промывка проводится с подачей воздуха интенсивностью 18-20 л/с · м² и воды 3-3.5 л/с · м² в течение 6-7 минут. Дополнительная промывка водой проводится с интенсивностью 6-7 л/с · м² в течение 5-7 минут (СНиП 2.04.02-84, 1985).

Свойства дробленого керамзита в качестве фильтрующего материала подробно изучены авторами (Мартенсен и др., 1976). Керамзит получают путем термической обработки легковспучивающихся глин определенного химического и минералогического состава при температурах 1050-1200° С. В процессе восстановления окислов железа внутри гранул керамзита образуется большое количество газов СО и СО₂, которые вспучивают глину при выходе наружу, в то же время на поверхности гранул образуется тугоплавкая корка, препятствующая выходу газов. Это приводит к образованию внутри гранул керамзита множества пор различных размеров, которые при дроблении становятся открытыми. Пригодными считаются глины, содержащие (%): окись кремния 45-65, окись алюминия 15-25, окись железа 6-10, окись кальция 6-8, окись серы 3. При использовании глин другого состава вспучиваемость повышают добавлением пиритового огарка, древесных опилок, различных жидкостей.

Цеолиты также находят применение в процессах очистки питьевой воды. Получено разрешение главного государственного санитарного врача бывшего СССР на использование цеолитов месторождения Дзегви, Чугуевское, Ягоднинское, Холинское в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения. На Рублевской водоочистной станции г. Москвы производительностью до 1000 м³/час проведены промышленные испытания природного цеолита взамен кварцевого песка (Сенявин и др., 1989). В Армении и Азербайджане работают установки по очистке высокоомутных вод р. Куры на основе местных природных цеолитов. Исследования, проведенные иркутскими учеными по очистке питьевой воды с помощью цеолитов, легли в основу проектно-конструкторской документации водоочистной станции г. Иркутска. В работе (Руденко, 1990) сообщается об экспериментах, проведенных по очистке питьевой воды рек Ингоды, Онон и минерализованного источника "Шиванда" на фильтрах с цеолитовой породой Холинского месторождения. Установлено, что с помощью цеолитового фильтра обрабатывается 330 колоночных объемов воды с исходным содержанием взвесей 30 мг/л до ПДК, равной 1.5 мг/л. Жесткость воды снижается от 1.8 - 2 до 0.2 - 0.4 мг-экв/л, содержание ионов железа от 13.6 до 0.5 мг/л. Скорость фильтрования по сравнению с песчаным фильтром повышается на 50 %, а грязеемкость на 15 - 20 %. В работе приведены также сведения об использовании цеолита при очистке сбросных вод от фтора и аммонийного азота. Продолжением лабораторных исследований стали промышленные испытания двухстадийной очистки от фтора кислых стоков химико-металлургического предприятия. В сбросных водах содержание аммонийного азота после нейтрализации известью снижено от 30 - 60 г/л до 5 г/л; при дальнейшем пропускании очищаемой воды через цеолит его содержание составило 0.6 г/л. Применение Сахаптинского цеолита привело к улучшению качества питьевой воды, добываемой из подземных источников, содержавшей повышенное количество ионов железа, марганца, аммиака (Назаренко и др., 2011).

В наших экспериментах использован гранулированный керамзит, служивший загрузкой на ВОС ГО ГРЭС (Комплексное геологическое, 1993). Результаты ситового анализа показали весьма неоднородный состав: масса гранул с диаметром $d > 10$ мм составила 65 % от общей массы, 7-10 мм - 33 %, 5-7 мм - 0.7 %, 3-5 мм - 0.2 %, < 3 мм - 1.1 %. Эквивалентный диаметр равен 13 мм при норме 0.9 - 1.1 (СНиП 2.04.02.84). Плотность насыпная - 0.42 г/см³, кажущаяся - 2.11 г/см³, пористость максимальная - 60 %, минимальная - 54 %. Истираемость гранулированного керамзита - 1.22 %, измельчаемость - 5 % (при норме соответственно 0.5 % и

4 %). Данный материал не удовлетворяет требованиям по механической прочности. Химическая устойчивость неудовлетворительна по сухому остатку в кислоте (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Химическая устойчивость гранулированного керамзита (мг/л)

Среда	Сухой остаток		Перманганатная окисляемость		Кремнекислота	
	I цикл	II цикл	I цикл	II цикл	I цикл	II цикл
HCl	921.4	558.3	0.35		8.6	10.7
NaOH	153.8	208.0	0.96	1.22 0.83	6.7	5.3
NaCl	600.0	193.1	0.86	1.02 0.80	2.9	1.0
Вода		172.2	1.95		10.1	9.5

При фильтровании жидкости через зернистую загрузку в местах соприкосновения отдельных зерен образуются застойные зоны. Геометрическая структура фильтрующей среды оказывает влияние на темп прироста потери напора, время защитного действия. Для ее характеристики служит межзерновая динамическая пористость.

Динамическую пористость определяли из гидравлических опытов при пропускании снизу вверх водопроводной воды через гранулированный керамзит на лабораторной установке. Пористость материала в динамических условиях определяли по формуле: $L(1-m) = G/ρF$, где L - высота слоя загрузки в колонке, см; G - вес загрузки, г; m - пористость; F - площадь колонки, м²; $ρ$ - плотность зерен загрузки, г/см³. Динамическая пористость гранулированного керамзита найдена равной 0.58, а клиноптилолитового туфа 0.55.

Эксперименты по определению гидравлического сопротивления сравниваемых фильтрующих материалов проводились на лабораторной установке, скорость фильтрации воды определялась объемным методом. Коэффициент сопротивления $λ$ и число Рейнольдса Re были найдены из известных выражений (Минц, 1964):

$$λ = Pm^3 d / Lv^2 6 \chi (1-m);$$

$Re = λvd / 6 \chi (1-m)$, где P/L - перепад давления в загрузке на единицу длины фильтрующего слоя; m - пористость; d - средний диаметр зерен, см; $ρ$ - плотность воды, г/см³; $χ$ - коэффициент вязкости, г/см·с.

Значение P/L найдено по формуле: $P/L = iλ = iχg$, где i - гидравлический уклон чистой загрузки, определяемый по показаниям пьезометра; g - ускорение силы тяжести.

Результаты эксперимента представлены на рис. 5.1, 5.2 в виде графиков зависимости $lg λ$ - $lg Re$, из которых найдены значения коэффициентов формы зерна фильтрующих материалов, которые означают отношение поверхности зерна к поверхности равновеликого по объему шара: $ψ = λ A_1 / A$, где A_1 - ордината прямой для зерен, имеющих форму шара при $Re=1$; $A=5$.

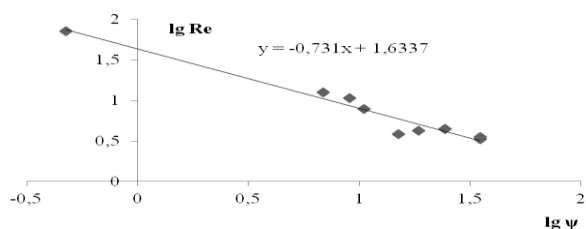


Рис. 5.1. Графическое определение коэффициента формы зерна гранулированного керамзита

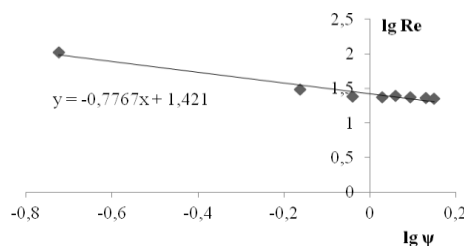


Рис.5.2. Графическое определение коэффициента формы зерна цеолитового туфа

Значение коэффициента формы зерна гранулированного керамзита равно 3.32, а цеолитита 2.24. Большее значение коэффициента формы зерна керамзита обязано большему значению эквивалентного

диаметра зерен керамзита - 13 мм против 1.5 мм у цеолитового туфа. Полученное значение коэффициента формы гранулированного керамзита согласуется с данными (Мартенсен и др., 1976).

Знание коэффициента формы зерна и пористости позволяет определить коэффициент проницаемости по формуле: $K = d^2 m^3 / 184 \phi^2 (1-m)^2$

Коэффициент проницаемости гранулированного керамзита равен $9.2 \cdot 10^{-4}$, цеолитового туфа $1.4 \cdot 10^{-5}$, т.е. керамзит более проницаем по сравнению с туфом. Коэффициент фильтрации определен по формуле: $K_f = d^2 m^3 / \phi^2 (1-m)^2$. K_f для туфа равен 0.63, а для гранулированного керамзита 76.5. Значения коэффициентов фильтрации и проницаемости гранулированного керамзита намного превышают таковые для цеолитового туфа благодаря разнице в величинах эквивалентного диаметра зерен.

При накоплении осадка в толще зернистой загрузки пористость и суммарная поверхность поровых каналов в единице объема слоя изменяются, что можно проследить по изменению величин гидравлического уклона. Результаты экспериментов по определению изменения гидравлического уклона сравниваемых материалов приведены на рис. 5.3.

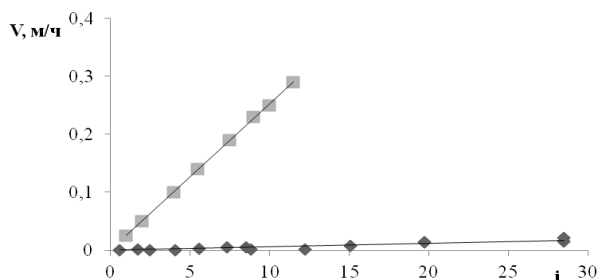


Рис. 5.3. Зависимость гидравлического уклона клиноптилолитового туфа (1) и гранулированного керамзита (2) от скорости фильтрации воды

Потери напора в чистой загрузке гранулированного керамзита ничтожно малы по сравнению с потерями напора загрузки из цеолитового туфа вследствие разности в крупности зерен фильтрующих материалов.

При промывке фильтра обратным током воды происходит взвешивание частиц загрузки, т.е. ее расширение. При этом происходит оттирание задержанных загрязнений от зерен загрузки при их соударении во взвешенном слое. Эффективность промывки фильтрующего материала от загрязнений зависит от интенсивности подачи промывной воды до определенного ее значения, после которой дальнейшее увеличение не дает желаемого результата.

Интенсивность промывки, предлагаемая для скорых

фильтров с загрузкой из зерен крупностью 1-1.2 мм, равна 16 л/см^2 . Рекомендуемая степень расширения загрузки при промывке находится в пределах от 20 до 40 %. При фильтровании снизу вверх наиболее значительно загрязняются поддерживающие слои. Для их отмывки вначале уровень воды в фильтре снижают до поддерживающих слоев, затем побуждают воздухом в течение 5 – 10 минут с интенсивностью $50 - 100 \text{ л/с} \cdot \text{м}^2$, после чего проводят обычную промывку с интенсивностью $15 \text{ л/с} \cdot \text{м}^2$. При расчетах промывки фильтров решают две задачи: 1) определить скорость восходящего потока промывной воды или интенсивность промывки, при которой достигается заданная степень расширения загрузки; 2) определить степень расширения загрузки при заданной интенсивности промывки.

Эксперимент по определению степени расширения чистой загрузки осуществлялся на колонке, заполненной фильтрующим материалом поверх поддержки и гравийного слоя. Высота поддерживающего слоя 170 мм, фильтрующего 660 мм, направление потока воды восходящее. Экспериментально определены расход промывной воды, высота расширения слоя загрузки, на основании чего рассчитана интенсивность подачи воды по формуле: $v = Q/F$, где Q - расход промывной воды, л/с, F - площадь поперечного сечения фильтра, м^2 .

Скорость восходящего потока найдена из выражения (Николадзе, 1984):

$$V = (g/A \cdot 6^{1.7})^{0.77} (\rho_3 - 1)^{0.77} d^{1.31} (1 + m_0)^{2.31} / \rho^{0.31} \rho^{0.54} (1 + 1)^{1.77} (1 - m_0)^{0.54},$$

где g – ускорение свободного падения; ρ_3 – плотность материала загрузки, г/см^3 ; d – диаметр зерен (для полидисперсного материала принимается эквивалентный диаметр); l – относительное расширение загрузки при промывке; m_0 – пористость загрузки; ρ – коэффициент формы зерна; ρ – динамическая вязкость воды, Па·с.

Максимальная степень расширения цеолитового туфа составила 46 %, достигаемая при очень низкой интенсивности подачи воды $0.7 - 0.8 \text{ л/с} \cdot \text{м}^2$ (рис. 5.4.).

Промывка чистой загрузки гранулированного керамзита, как показали наши эксперименты, явилась практически трудно выполнимой задачей, т.к. промывная вода содержала взвешенные вещества в результате непрерывного разрушения фильтрующего материала в количестве выше ПДК (1.5 мг/л), концентрацию которых не удалось снизить промывкой даже в течение 1.5 календарных месяцев (Исследование свойств, 1999).

С целью моделирования механической очистки питьевой воды от взвешенных веществ на ВОС ГО ГРЭС нами проведены аналогичные эксперименты с гранулированным керамзитом, клиноптилолитовым и морденитовым туфами в восходящем режиме фильтрования. В первом эксперименте масса гранулированного керамзита была равна 5931.1 г, высота слоя 660 мм, поддерживающий слой высотой 165 мм состоял из гальки размерами 20-40, 10-20 и 5-10 мм. Результаты эксперимента показали неудовлетворительное качество очищенной воды при $C_{доп} = 1.5$ мг/л ($C_{доп}$ – допустимая концентрация).

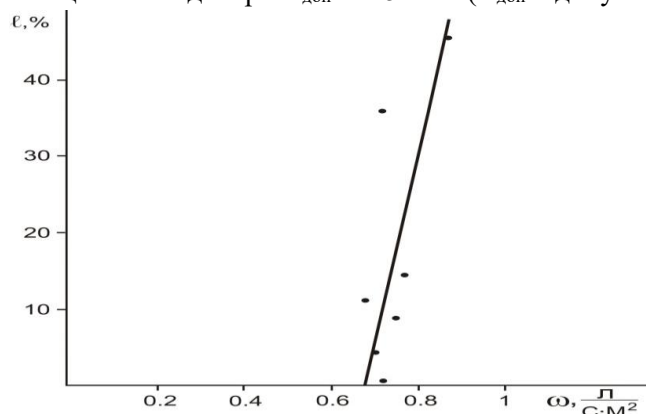


Рис. 5.4. Расширение загрузки цеолитового туфа при промывке

кг/м³. По данным послойных замеров качества фильтрата графически найдено время защитного действия загрузки: $t_s = 13$ ч. Продолжительность фильтрования до момента достижения предельной потери напора равна: $t_n = 665$ ч. Найдены следующие параметры технологического моделирования очистки воды от взвешенных веществ с использованием загрузки из цеолитового туфа:

$x_0 = 0.26$; $K = 1.36$; $X_0 = 1.80$; $h = 0.03$; $h/t = 0.01$; $F(A) = 6.89$; $A = 0.55$; $b = 6.9$; $b^? = 8.1$; $a/b = 0.02$; $(a/b)^? = 0.05$.

Обобщенные параметры $a^?$ и $b^?$ получены для эталонных значений скорости 10 м/ч и крупности зерен 1 мм. Использование их позволяет рассчитать время защитного действия для любой скорости фильтрования и толщины фильтрующего слоя.

Технологическая схема водоподготовки на ВОС г. Гусиноозерска предусматривала реагентную обработку коагулянтном – сульфатом алюминия и флокулянтном – полиакриламидом (ПАА) перед подачей на контактный осветлитель. В контактных осветлителях, представляющих собой разновидность скорых фильтров, пропускание воды производится в направлении снизу вверх через слой загрузки с убывающей крупностью зерен. В контактных фильтрах поток воды направлен сверху вниз.

Удаление мелкодисперсных примесей воды коагулированием с помощью сульфата алюминия основано на реакции гидролиза, наиболее важными продуктами которого являются координационные соединения с шестью и восемью атомами $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$, нейтральные частицы $[Al(H_2O)_3(OH)_3]^0$, образующиеся в интервале рН 4 - 5.5. При введении коагулянта в воду происходит сжатие диффузного слоя коллоидной частицы и ее коагуляция. Процесс коагуляции ускоряется при введении коагулянта непосредственно перед фильтрованием, т.к. ускорению процесса укрупнения частиц способствует столкновение с зернистой загрузкой фильтра.

Коагуляция еще более ускоряется при применении веществ – флокулянтов, что позволяет сэкономить расход коагулянта. Механизм действия флокулянта заключается в нейтрализации заряда коллоидных частиц с образованием прочных агрегатов. Технический ПАА представляет собой прозрачный, вязкий, желто-зеленый

гель, содержащий от 4 до 9 % активного продукта. Небольшие его добавки ускоряют процесс коагулирования в 10 - 20 раз и уменьшают расход сульфата алюминия (Возная, 1979).

Экспериментально выбранная доза сульфата алюминия составила 25 мг/л, доза ПАА 2 мг/л. Однако введение их в воду непосредственно перед подачей на контактный осветлитель позволило снизить их расход, коррекция концентрации реагентов проводилась опытным путем.

По контактной коагуляции проведены два цикла экспериментов с 2-хслойной загрузкой из дробленого керамзита и один цикл с клиноптилолитовым туфом с последующей регенерацией фильтрующих материалов. Результаты экспериментов представлены на рис. 5.5- 5.11, табл. 5.2.

Двухслойная загрузка из дробленого керамзита, клиноптилолитового и морденитового туфов состояла из зерен диаметром 3-5 мм в нижнем слое высотой 230 мм и частиц размером 1-3 мм в верхнем слое высотой 600 мм. Масса загрузки (г) нижнего слоя для керамзита - 1470.4, верхнего слоя - 4390.9; клиноптилолитового туфа 3200, 7400; морденитового туфа 3056, 5191.

Концентрация сульфата алюминия на осветлителе с керамзитовой загрузкой первоначально равнялась 25 мг/л, ПАА 2 мг/л, однако в очищенной воде появилась опалесценция, вызванная остаточным содержанием алюминия в количестве 1.8 мг/л при предельно допустимом 0.5 мг/л (Возная, 1979). Далее дозы сульфата алюминия и ПАА были изменены соответственно до 2.5 и 0.6 мг/л, т.к. при контактном осветлении доза ПАА может быть снижена до 0.2 - 0.6 мг/л (Бабенков, 1974). Это позволило довести остаточное содержание алюминия в очищенной воде до 0.03 мг/л. Для контактной коагуляции на цеолитовом фильтре концентрация сульфата алюминия была снижена еще более - до 0.5 мг/л, ПАА - 0.06 мг/л. Осветлитель работал в устойчивом режиме, без проскоков в фильтрат взвешенных веществ, в отличие от керамзитового.

Графическое определение времени защитного действия двухслойной загрузки из дробленого керамзита в первом цикле очистки приведено на рис.5.5, прироста потери напора на рис.5.6. На рис. 5.7 показано упрощенное графическое определение параметров фильтрования по данным послойного измерения потерь напора в фильтрующей двухслойной загрузке дробленого керамзита, проведенное согласно (Минц и др., 1973). Результаты второго цикла очистки воды после регенерации фильтра приведены в табл.5.2. Графическое определение времени защитного действия двухслойной загрузки клиноптилолитового туфа приведено на рис. 5.7, прироста потери напора туфа на рис. 5.8. Рисунок 5.9 иллюстрирует возрастание прироста потери напора в двухслойной клиноптилолитовой загрузке в конце фильтрования.

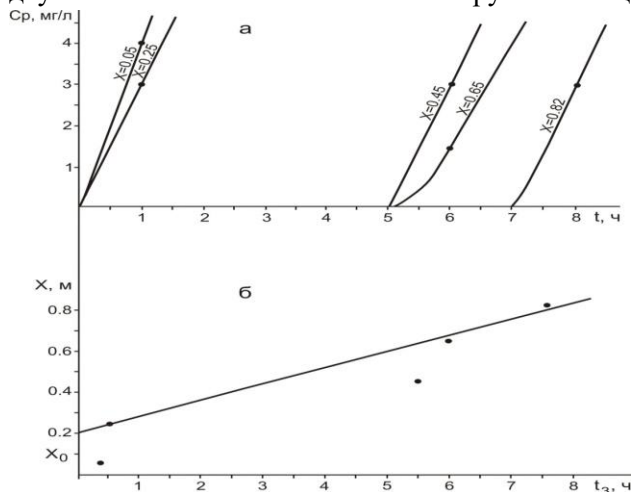


Рис. 5.5. График определения времени защитного действия двухслойной керамзитовой загрузки: а) выходные кривые по высоте слоя; б) график для определения параметров фильтрования

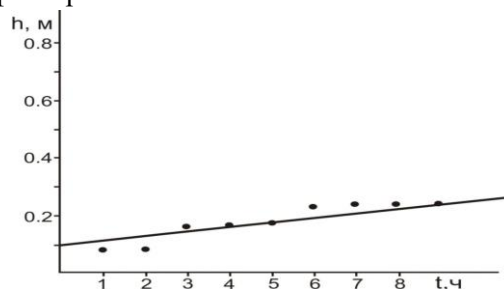


Рис. 5.6. График прироста потери напора двухслойной керамзитовой загрузки

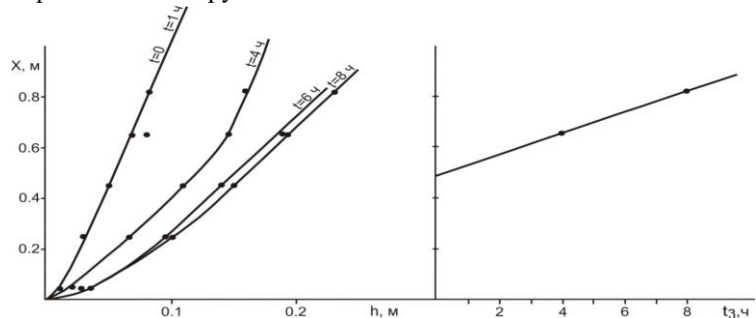


Рис. 5.7. Упрощенное графическое определение параметров фильтрования двухслойной керамзитовой загрузки

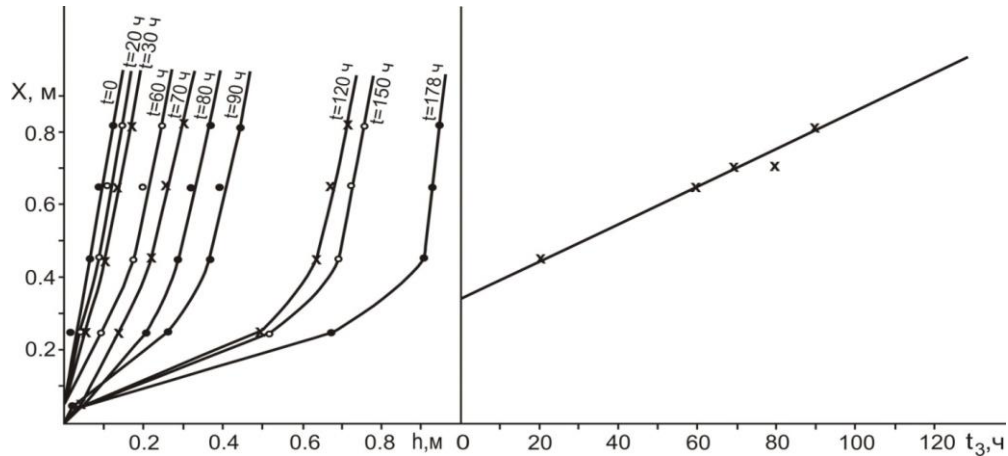


Рис. 5.8. График определения параметров фильтрации по данным послойного измерения потерь напора в двухслойной клиноптилолитовой загрузке

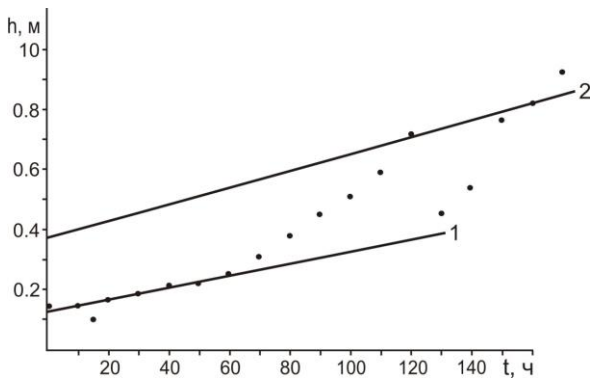


Рис. 5.9. График прироста потери напора в двухслойной клиноптилолитовой загрузке: 1 – в начале; 2 – в конце фильтрации

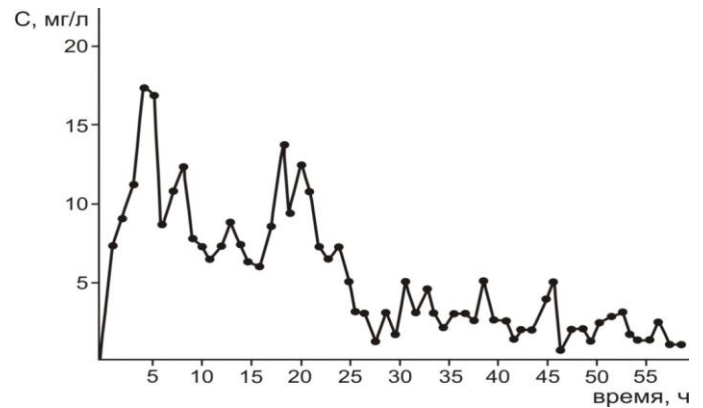


Рис. 5.10. Результаты промывки двухслойной керамзитовой загрузки от взвешенных веществ

Промывку керамзитового (рис. 5.10) и клиноптилолитового осветлителей (рис.5.11) от загрязнений проводили восходящим током воды. При интенсивности подачи воды $8.7 \text{ л/с}\cdot\text{м}^2$ на промывку керамзитового осветлителя израсходовано 26100 л. воды, что составило почти 1/3 часть от объема очищенной воды (6400 л) при норме расхода промывной воды не более 1.2 – 1.5 %. За время промывки в течение 58 ч. вымыто 0.15 кг отложений, превысившее количество задержанных примесей, что свидетельствует о разрушении самого керамзита. Из рис. 5.10 видно, что качество воды приблизилось к стабилизации при промывке в течение 25 ч.

Регенерация клиноптилолитового осветлителя происходит более эффективно, основное количество отложений отделяется за 3 ч. промывки (рис.5.11). Интенсивность подачи воды на цеолитовый осветлитель $5.6 \text{ л/с}\cdot\text{м}^2$, расход воды 3000 л, что составило 15 % от объема профильтрованной воды. За общее время промывки 10 ч вымыто 30 г взвесей.

Удлинение времени промывки и перерасход промывной воды в случае дробленой керамзитовой загрузки объясняется неровной шероховатой поверхностью его зерен в отличие от цеолитового туфа с более гладкими гранями. Это обуславливает большие силы сцепления образующихся в толще фильтрующей загрузки хлопьев с поверхностью зерен керамзита. Кроме того, дробленый керамзит, обладая меньшей плотностью по сравнению с цеолитовым туфом, подвергается меньшему числу соударений частиц между собой, способствующих оттиранию пленки отложений от поверхности зерен керамзита.

Интенсивность прилипания частиц взвеси b к загрузке зависит от следующих факторов: скорости фильтрации v ($\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$), крупности зерен d (см), вязкости воды η (Па \cdot с), плотности воды $\rho_{\text{ж}}$ ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$), константы

Гамакера, определяющей силы прилипания A ($\text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-2}$), размера взвешенных частиц δ (см), что выражается в критериальной форме: $bd = \varphi (\eta / \rho_{\text{жс}} \cdot v \cdot d; A / \rho_{\text{жс}} \cdot v^2 \cdot d^3; \delta / d)$.

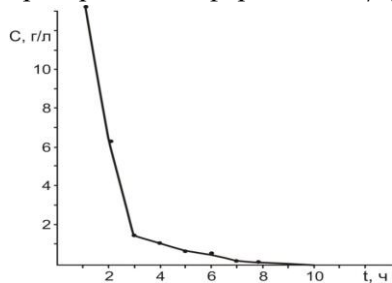


Рис. 5.11. Промывка двухслойной клиноптилолитовой загрузки от взвешенных веществ

В табл. 5.2 приведены параметры фильтрования, рассчитанные обычным способом и упрощенным методом по данным послойного измерения потерь напора в фильтрующей загрузке. Несмотря на несколько различающиеся параметры фильтрования для керамзита, полученные двумя способами (второй и четвертый столбцы) получено одинаковое время защитного действия (8 ч), поэтому сравнение фильтрующих материалов проводилось по параметрам, рассчитанным упрощенным методом. Критерием оптимального режима работы фильтра служит соотношение $t_3 / t_n = 1.2 \div 1.3$, учитывающее санитарную надежность фильтра (Минц, 1964).

На контактном осветлителе с керамзитовой загрузкой скорость фильтрования почти в два раза выше чем с цеолитовой, что очень важно для производительности станции. Объем профильтрованной воды через керамзитовую загрузку равен 2087 л, клиноптилолитовую – 19060 л, морденитовую – 12670 л, средняя концентрация взвешенных веществ ~ 20 мг/л. Заданный эффект осветления обеспечивается наименьшим слоем x_0 морденитового туфа. Интенсивность прилипания b частиц взвеси больше к цеолитовой загрузке, что обеспечило почти на порядок низкую скорость a/b проникновения отложений вглубь загрузки. Время защитного действия t_3 цеолитовой загрузки на порядок выше керамзитовой. Контактное осветление на фильтре с морденитовой загрузкой обеспечивает наиболее оптимальный режим. Грязеемкость керамзитовой загрузки равна 3.3 кг/м^3 , цеолитовой – 293.3 кг/м^3 .

При проведении II-го цикла фильтрования после промывки произошло значительное улучшение работы контактного осветлителя. Первоначальная высокая скорость фильтрования снизилась до 3.7 м/ч только после пропуска 39910 л воды. По сравнению с параметрами фильтрования в I-м цикле во II-м цикле наблюдается снижение темпа прироста напора h/t , увеличение константы Гамакера, характеризующей силы прилипания A и увеличение в 23 раза времени защитного действия t_3 , увеличение в 16 раз времени предельной потери напора t_n . Во II-м цикле фильтрования грязеемкость керамзитовой загрузки составила 60.8 кг/м^3 . Следует отметить, что время предельной потери напора t_n у сравниваемых фильтрующих материалов намного превышает время защитного действия t_3 .

Таблица 5.2

Параметры фильтрования на контактных осветлителях с дробленным керамзитом и клиноптилолитовым туфом

параметры	дробленный керамзит			клиноптилолитовый туф ^{х)}	морденитовый туф ^{х)}
	I-ый цикл	II-ой цикл	I-ый цикл ^{х)}		
$v, \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$	19	19	19	10	8
x_0	0.20	0.23	0.48	0.18	0.07
K	1.24	1.4	1.24	1.4	1.19
X_0	5.6	8.2	5.6	8.2	4.9
H_0	0.1	0.02	0.1	0.12	0.2
$b, \text{м}^{-1}$	28.0	35.6	11.7	45.6	70
$b^*, \text{м}^{-1}$	183.6	233.4	76.5	-	-
a/b	0.06	0.002	0.03	0.002	0.004
$(a/b)^*$	0.01	0.0004	0.01	-	-
$h/t, \text{м/ч}$	0.014	0.008	0.014	0.002	0.003
A	0.35	0.68	0.35	0.52	0.50
t_3	8	183	8	227	104
t_n	68	1077	68	547	94

Условное обозначение: х) – рассчитано упрощенным методом

Оптимальный режим работы фильтра достигается также при контактном фильтровании через однослойную загрузку морденитового туфа (табл. 5.3). Размер частиц туфа 1-2 мм, высота слоя 0.6 м,

фильтрация воды проводилась в нисходящем и восходящем режимах. Концентрация ПАА 0.06 мг/л, сульфата алюминия 0.5 мг/л.

При фильтровании в нисходящем режиме обеспечивается низкая скорость потока воды, что сказывается на производительности фильтра. В восходящем режиме достигается приемлемая скорость фильтрования, возрастает как время защитного действия, так и время достижения предельной потери напора в загрузке.

Таблица 5.3

Параметры контактного фильтрования через однослойную загрузку морденитового туфа

Режим фильтрования	V ,	x_0	K	X_0	h/t	b	a/b	t_3	t_n
нисходящий	1	0.35	1.19	4.9	0.003	14	0.001	151	121
восходящий	8	0.33	1.4	8.2	0.017	24.8	0.001	192	272

Методы контроля качества регламентируются ГОСТ Р 51232-98 (ГОСТ Р 51232-98), в котором предусмотрен также санитарно-бактериологический анализ питьевой воды на наличие общего количества бактерий и бактерий группы кишечных палочек (ГОСТ 18963-73).

Исследование сорбционной способности цеолитовых туфов в отношении к вредной и патогенной микрофлоре проводили с использованием суспензии *E.coli*, *ProteusVulgaris*, *Pseudomonas*. Воду, содержащую суспензию микрофлоры, пропускали через фильтры с клиноптилолитовым туфом различной крупности зерен: < 0.15; 0.5-1 и 1-2 мм (рис. 5.12 – 5.14).

Фильтрация через клиноптилолитовый туф снижает содержание испытываемых культур. Фракция сорбента 1-2 мм обеспечила наибольшее снижение количества активных клеток по культуре *ProteusVulgaris* (рис. 5.13), наименьшее по *E.coli* (рис.5.14). На мелких зернах ($d < 1$ мм) наилучшие показатели получены по культуре *Pseudomonas* (рис.5.12), наихудшие по *E.coli*. Полученные результаты выявили зависимость степени извлечения из воды микроорганизмов от крупности зерен сорбента. Кроме того, замечено подавление роста микрофлоры клиноптилолитовым туфом при внесении его в стационарных условиях в среду Кесслера, содержащую кишечную микрофлору.

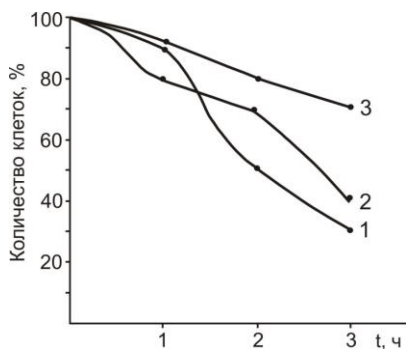


Рис. 5.12. Зависимость остаточного содержания клеток *Pseudomonas* в фильтрате от размеров (мм) зерен клиноптилолитового туфа: 1 - <0.15; 2 – 0.5–1.0; 3 – 1-2

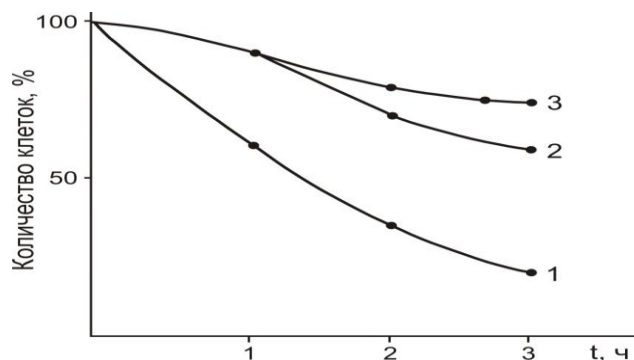


Рис. 5.13. Зависимость остаточного содержания клеток *ProteusVulgaris* в фильтрате от размеров (мм) зерен клиноптилолитового туфа: 1 - <0.15; 2 – 0.5–1.0; 3 – 1-2

Вода, пропущенная через фильтр с цеолитом Холинского месторождения, становится биологически активной, обогащается ионами кремния, в ней возрастает количество растворенного кислорода, уменьшается ее жесткость.

Нами исследовано влияние способа очистки питьевой воды фильтрованием через цеолит Холинского месторождения на процесс производства хлеба (Зонхоева и др., 1997). Установлено, что в процессе созревания теста происходит резкое снижение посторонней микрофлоры, активный рост бродильных микроорганизмов. Это было объяснено обогащением воды биологически важными элементами, в т.ч. кремнием, обладающем бактериостатическим и бактерицидным действием (Воронков и др., 1978). Кроме того, наблюдалось увеличение

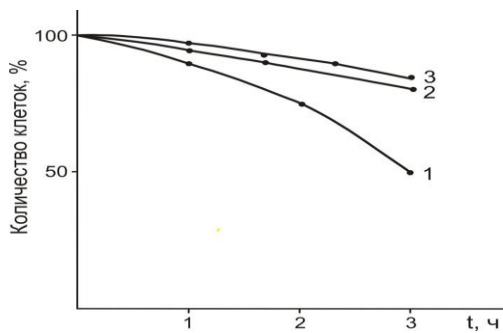


Рис. 5.14. Зависимость остаточного содержания клеток *E. Coli* в фильтрате от размеров (мм) зерен клиноптилолитового туфа: 1 - <0.15; 2 – 0.5–1.0; 3 – 1-2

клейковины, сахарообразующей способности муки, автолитической активности, улучшение подъемной силы дрожжей. Пшеничный хлеб, приготовленный на фильтрованной через цеолитит воде, имел хорошие органолептические показатели, медленнее черствел, меньше крошился в сравнении с контролем.

С целью использования в бытовых фильтрах нами исследованы различные типы загрузок: цеолититы Холинского и Мухор-Талинского месторождений в природной, H^+ -, Na^+ -, Ag^+ - формах, силикагель, синтетический кварц, активированный уголь (Зонхоева и др., 1998; Фалилеева и др., 1998). Сорбент измельчали до порошкообразного состояния и вносили в количестве 10 % от объема в суспензию клеток. Для выяснения ингибирующего действия на микроорганизмы использовался штамм *E. Coli* M 17.

Ионы серебра прочно удерживаются в фазе цеолититов: при пропускании через сорбенты в Ag^+ - форме воды объемом 10 л десорбция ионов серебра не превысила 5 % от его содержания. Клиноптилолитовый туф в природной форме оказывает большее угнетающее действие на микроорганизмы по сравнению с морденитовым туфом. Перевод цеолититов обоих месторождений в Ag^+ -форму привело к возрастанию ингибирующего действия. Ингибирующая способность выше при использовании пылевой фракции цеолититов, что было объяснено соразмерностью частиц сорбента и микроорганизма. Так, в работе (Борисов, 2014), установлено, что токсичность цеолитов прямо зависит от размеров их частиц: нано- и микрочастицы цеолита оказывают большее повреждающее действие на живой организм ввиду их соизмеримости с размерами клеток. Вода, прошедшая через фильтры с цеолититом в Ag^+ -форме, соответствовала по микробиологическим показателям ГОСТу 18963-73.

5.1.2. Очистка шахтных вод

В угольной промышленности при вскрытии и эксплуатации угольных месторождений возникает необходимость откачки на поверхность воды, относимых к сточным ввиду их высокой минерализации. Шахтные воды образуются в результате фильтрации поверхностных и подземных грунтовых вод при пересечении горными выработками водоносных горизонтов (Горшков, 1981; Комплексная, 1985). В их формировании участвуют межпластовые, пластово-трещинные, порово-пластовые, трещинные и карстовые подземные воды.

Существуют различные варианты классификации шахтных вод. Классификация по солесодержанию (г/л) выглядит следующим образом: пресные – до 1; слабосоленоватые – 1-3; соленоватые – 3-5; сильносоленоватые – 5-10; соленые – 10-25; сильно соленые – 25-50; рассолы – свыше 50 (Долина, 2000). Наиболее признана классификация О.А. Алекина, согласно которой природные воды делятся на три класса по содержанию преобладающего аниона: гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные. Каждый класс делится на три группы по преобладающему катиону: кальциевые, натриевые, магниевые (Алекин, 1970). Каждая группа подразделяется на четыре типа вод в зависимости от соотношения ионов:

- I. $HCO_3^- > Ca^{2+} + Mg^{2+}$;
- II. $HCO_3^- < Ca^{2+} + Mg^{2+} < HCO_3^- + SO_4^{2-}$;
- III. $HCO_3^- + SO_4^{2-} < Ca^{2+} + Mg^{2+}$, $Cl^- > Na^+$;
- IV. $HCO_3^- = 0$

Символические обозначения класса, групп, введенные О.А. Алекиным позволяют ввести количественную характеристику воды. Так, $SCl_{110.5}^{Ca5}$ следует читать: сульфатно-хлоридно-кальциевая вода с общей жесткостью 5 мг-экв, минерализацией 11.5 г/кг.

В шахтной воде содержатся минеральные, органические и бактериальные загрязнения. Наиболее характерными загрязнителями являются взвешенные вещества; в кислой шахтной воде содержится еще и

гидроокись железа в коллоидной форме. Источником загрязнения вод взвешенными веществами является пылеобразование при проведении подготовительных выработок по породе, степень которого напрямую зависит от уровня средств механизации выемки угля, способности пластов угля к образованию пыли и других факторов. Из органических загрязнений чаще присутствуют нефтепродукты, выделяемые в шахтные воды гидравлическими системами механизированных комплексов, системами смазки и охлаждения машин и механизмов. Среднее содержание нефтепродуктов составляет 0.5-2.0 мг/л, но может достигать до 50 мг/л (Горшков, 1981). Бактериальное загрязнение шахтных вод обусловлено попаданием в них продуктов животного и растительного происхождения, создающих благоприятные условия для развития плесневых грибов, микробов кишечной группы и других микроорганизмов.

В шахтных водах по фазово-дисперсному состоянию разделяют взвешенные вещества ($10^{-4} - 10^{-6}$ м), коллоидные частицы ($10^{-7} - 10^{-8}$ м), молекулярные ($10^{-8} - 10^{-9}$ м) и ионные растворы ($10^{-9} - 10^{-10}$ м) (Комплексная, 1985). Содержание взвешенных веществ в шахтной воде изменяется в широких пределах от 0.045 до 2.0-3.0 и более г/л.

Работы по очистке шахтных вод проводились нами в 1990-91 гг. (Технология, 1991) применительно к сточным водам шахты Гусиноозерская (г. Гусиноозерск, Республика Бурятия). Шахта была расположена на берегу оз. Гусиное, являющегося рыбохозяйственным водоемом I категории. Длина озера 25.5 км, ширина 5.5-8.7 км, объем воды 2240 млн.м³, площадь зеркала 160 км², средняя глубина 14 м. Сброс шахтных вод в оз. Гусиное способствовало повышению общего соленосодержания, оказывало негативное воздействие на жизнедеятельность гидробионтов и увеличивало риск необратимых изменений в сторону деградации экосистемы озера.

По химическому составу шахтные воды шахты Гусиноозерская можно отнести, по классификации О.А. Алекина, к сульфатному классу натриевой группы I типа нейтральных вод умеренной жесткости с низкой окисляемостью. Содержание большинства микроэлементов не превышало ПДК, кроме V(в 20 раз), Мо (в 5 раз), Mn (в 3 раза).

Шахтная вода по напорному трубопроводу поступала в смеситель, куда вводился раствор флокулянта Sanfloc N-520 P в количестве 0.75 г/л, затем направлялась одновременно в четыре отстойника одинакового размера, соединенных попарно. Ширина отстойника 15 м, длина 50 м, глубина 6 м. Вода после отстаивания подавалась насосами на три скорых напорных фильтра типа ФОВ 3/06. Пройдя через песчаные фильтры сверху вниз, очищенная вода поступала в резервуар чистой воды, подвергалась обеззараживанию и выпускалась в оз. Гусиное.

Среднемесячный сброс в зимних условиях за декабрь 1990 г. и январь 1991 г. составил 80000 м³, среднесуточный 2.5 тыс.м³, среднечасовой – 100-150 м³, по данным за май 1991 г. – 300-400 м³/ч. Концентрация взвешенных веществ в шахтной воде, поступающей в отстойники, в среднем составляла 500 - 1000 мг/л, после осветления – 10 - 100 мг/л, после фильтрования 4 - 7 мг/л.

Фильтр состоял из поддерживающего гравийного слоя высотой 0.5 м, песка 0.6 м. Скорость фильтрования в среднем была 14 м/ч. Однако продолжительность фильтроцикла длилась не более 15-20 минут вследствие быстрого заиливания песчаной загрузки, промывка которой занимала 1 ч. Поэтому наша задача состояла в выборе фильтрующей загрузки и условий контактного фильтрования, которые позволили бы интенсифицировать процесс, обеспечив при этом необходимое качество воды.

Проведено технологическое моделирование процесса осаждения полидисперсной примеси с целью установления необходимого времени пребывания воды в шахтных отстойниках. В методике, приведенной в (Николадзе и др., 1984; Минц, 1964), использован принцип подобия кривых выпадения взвеси, полученных при различной высоте столба осветляемой жидкости.

Скорость осаждения частицы при температуре воды 10°C называют гидравлической крупностью частиц Θ (мм/с). Она определяется экспериментально путем измерения относительного количества взвеси, выпавшей за определенный промежуток времени, на дно цилиндра с испытуемой водой (Минц, 1964). $\Theta = P \cdot (h/t)$, где P – относительное количество выпавшей взвеси или эффект осаждения, h – высота столба воды в цилиндре, t – время.

Из кривой выпадения взвеси из пробы сточной шахтной воды установлено относительное содержание частиц с гидравлической крупностью $\Theta < 0.215$, которое составило 0.32. Требуемый эффект осаждения P рассчитывался по концентрации взвеси в воде до и после поступления на осветление: $P = (C_0 - C)/C_0$. Продолжительность осаждения t_1 найдена из кривой выпадения взвеси по значению P . Расчетная продолжительность пребывания воды в отстойнике найдена из соотношения $t_1/h_1 = t_2/h_2 = const$, где t_2 и h_2 – соответственно время пребывания воды в отстойнике и высота зоны осаждения. Данное соотношение показывает, что продолжительность пребывания воды в отстойнике во столько раз больше продолжительности осаждения в цилиндре, во сколько высота зоны осаждения больше высоты слоя воды в цилиндре. Расчетная продолжительность пребывания воды в отстойнике равна 38 ч., с учетом поправочного коэффициента 1.3 необходимое время пребывания воды в отстойнике равно двум суткам.

Технологическая схема очистки шахтных вод шахты Гусиноозерская включала в себя реагентную обработку воды, поступающей на горизонтальные отстойники. Нами проведена работа по определению оптимальной дозы используемого на шахте флокулянта Sanfloc N-520 P. Имитат шахтной воды готовили из суспензии, отобранной со дна шахтного отстойника. По методу пробного коагулирования в имитат шахтной воды, содержащей 500 мг/л взвешенных веществ, вводилось разное количество реагента. После перемешивания и отстаивания в течение 0.5 ч. анализировали осветленную часть воды на содержание взвешенных веществ. Из полученной коагуляционной кривой (рис. 5.15) видно, что порог коагуляции достигнут при концентрации флокулянта 5 мг/л, а оптимальная доза составляет 10 мг/л. Концентрация взвешенных веществ снижена от 500 мг/л в исходной воде до 20 мг/л.

На шахте в качестве фильтрующего материала скорых фильтров использовался карьерный песок. Гранулометрический состав песка определен ситовым рассевом. Эквивалентный диаметр частиц песка рассчитан по формуле: $d_{эка} = 100 / \sum(P_i/d_i)$, где P_i – процентное содержание i -той фракции со средним диаметром частиц d_i . Коэффициент неоднородности песка рассчитан по формуле: $K = d_{80}/d_{10}$, где d_{80} и d_{10} – диаметр частиц, составивших соответственно 80 % и 10 %. Для фильтрующих материалов допустимые значения K не должны превышать 2 (Аюкаев и др., 1985).

Для песка $d_{эка} = 0.085$, $K = 21$. Насыпной вес найден равным 1.56 г/см³, истинная плотность 2.66 г/см³, максимальная пористость 0.42, минимальная – 0.35, удельная поверхность 45 см¹. Измельчаемость 2.85 %, истираемость – 3.4 %. По показателям химической устойчивости песок соответствует требованиям, предъявляемым к фильтрующим материалам. Коэффициент формы зерна, определенный из гидравлических опытов, найден равным 1.19. Коэффициент проницаемости равен $1.3 \cdot 10^{-7}$, коэффициент фильтрации $6.7 \cdot 10^3$.

При промывке чистой загрузки максимальная степень расширения песка составила 0.28 при скорости промывки 9.6 м/ч с интенсивностью 2.7 л/с·м² при рекомендуемой интенсивности 16 л/с·м² для скорых фильтров с крупностью зерен 1-1.2 мм (рис.5.16). В данном случае низкая интенсивность промывки является причиной увеличивающегося накопления осадка в толще песчаной загрузки и быстрой потери напора очищаемой воды.

Для очистки шахтной воды от взвешенных веществ проведено восемь вариантов экспериментов по фильтрованию в нисходящем режиме через слой загрузки общей толщиной 0.62 м, восьмой вариант посвящен контактному осветлению (табл. 5.4). Номера вариантов: 1 – песок; 2 – клиноптилолитовый туф d 1-2 мм; 3 – двухслойная цеолитовая загрузка с соотношением слоев по высоте 1:1, верхний слой состоял из зерен d 1-2 мм, нижний слой d 3-5 мм; 4 – двухслойная цеолитовая загрузка с соотношением слоев 1:1, верхний слой d 1-2 мм, нижний слой d 0.25 - 1 мм, 5 – двухслойная загрузка с соотношением слоев 3:1, верхний слой песчаный, нижний слой цеолитовый d 1 - 2 мм; 6 – смешанная туфо-песчаная загрузка с соотношением слоев 3:1, размер частиц туфа d 0.5 – 2.0 мм; 7 - смешанная туфо-песчаная загрузка с соотношением 1:1, размер частиц туфа d 0.5 – 2.0 мм; 8 - трехслойная цеолитовая загрузка с соотношением слоев 1:1:1, верхний слой d 0.5 – 2.0 мм; средний 2-3 мм; нижний 3 - 5 мм. $C_{доп}$ равна 2,5 мг/л.

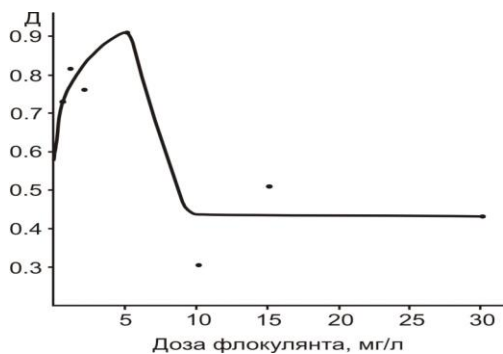


Рис. 5.15. Коагуляционная кривая осаждения взвешенных веществ из шахтной воды

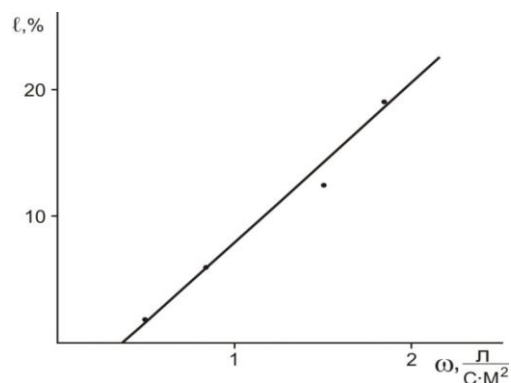


Рис. 5.16. Расширение загрузки песка при промывке

Применение клиноптилолитового туфа (вариант № 2) взамен песка (1-ый вариант) при возросшей скорости фильтрования привело к уменьшению потери напора на единицу времени h/t и значительному увеличению времени достижения предельной потери напора t_n . Для 2-го и 3-го вариантов получены близкие значения параметров фильтрования. Использование в нижнем слое частиц фильтрующего материала с меньшими размерами (варианты 3 и 4) привело к увеличению h/t , снижению времени защитного действия t_3 и значительному удлинению времени достижения предельной потери напора t_n . Замена в верхнем слое цеолита на песок (вариант 5) привело к существенному снижению скорости фильтрования, увеличению параметра b , обеспечило низкое значение h/t . При применении смеси песка и туфа в различных соотношениях (вариант 6) получены приемлемые значения t_3 и t_n . Наиболее продолжительное время защитного действия t_3 при $C_{доп}$ 2.5 мг/л достигнуто при использовании туфо-песчаной загрузки в соотношении 1:1 (7-ой вариант), обеспечившей необходимую степень очистки в течение всего периода работы фильтра (28 ч), из-за чего не были получены данные для расчета параметров фильтрования. Однако при этом соотношении компонентов загрузки обеспечивается слишком низкая скорость фильтрования, свойственная для медленного фильтра, что является в данном случае недостатком. Наибольшее время защитного действия t_3 обеспечивается при фильтрации в условиях опытов 2, 3 и 6. Сравнение полученных результатов показывает, что в экспериментах с использованием песка увеличивается значение параметра b , характеризующего интенсивность прилипания частиц взвешенных веществ к поверхности фильтрующего материала. Это приводит к возрастанию времени достижения предельной потери напора t_n . При применении цеолитового туфа возрастает скорость фильтрования, многократно удлиняется время достижения предельной потери напора t_n , но при этом снижается значение t_3 . Наибольшая скорость фильтрования и достаточно длительный фильтроцикл достигается при контактном осветлении (вариант 8).

Таблица 5.4

Параметры технологического моделирования очистки фильтрованием шахтных вод

параметры	Варианты экспериментов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
V , м/ч	2	5	5	7	1	5	1	12
x_0	0.37	0.29	0.37	0.40	0.30	0.41	-	0.57
K	1.30	1.02	1.01	1.07	1.38	1.38	-	1.24
X_0	1.80	0.74	0.90	0.86	1.88	1.88	-	1.26
b , м ⁻¹	4.05	2.55	2.43	2.16	6.27	4.58	-	2.21
b^*	0.02	2.99	7.79	2.11	1.69	-	-	12.54
a/b	0.01	0.03	0.02	0.05	0.04	0.01	-	0.002
a/b^*	0.79	0.08	0.04	0.08	1.06	-	-	7.66
h/t	0.080	0.006	0.006	0.050	0.020	0.013	-	0.006
A	0.62	0.55	0.12	0.35	0.10	0.20	-	0.75
t_3 , ч	21	13	13	5	7	14	> 28	18
t_n , ч	1.0	665	645	282	34	94	-	2869

Используя параметры b^* и a/b^* , пересчитанные с учетом эталонных значений скорости (10 м/ч) и крупности зерен (1 мм), и приняв скорость фильтрования, равной 14 м/ч, можно рассчитать время защитного действия фильтра с толщиной слоя 1.0 и 1.5 м (табл. 5.5).

Увеличение толщины слоя цеолитовой загрузки позволит удлинить t_3 до 15 ч., однако впечатляющие результаты достигаются с применением контактного осветления при толщине слоя 1.5 м.

Таблица 5.5

Значения параметров фильтрования для эталонных значений скорости и диаметра зерен фильтрующего материала

Варианты опытов	b^*	a/b^*	t_3 при толщине слоя, м	
			1.0	1.5
2	2.99	0.08	9	15
8	12.54	7.66	40	240

5.2. Очистка сточных вод от ионов металлов

Гальванические производства металлообрабатывающих, химических, машиностроительных, электротехнических предприятий и других отраслей промышленности являются экологически опасными. Соединения металлов, присутствующие в сточных водах гальванических производств, оказывают вредное воздействие на живой организм по трофической цепочке водоем–почва–растение–животный мир–человек. Попадая в организм человека, ионы As, Se, Zn, Pd, Cr, Be, Pb, Hg, Co, Ni, Ag и Pt способны вызвать злокачественные новообразования, т.е. обладают токсическим, канцерогенным действием, могут повлиять на изменение наследственности (ZnS), оказывая мутагенное действие. Ионы Cd, Pb, As, Co, Al и Li могут быть причиной уродств у детей, оказывая тератогенное действие, а соединения Cr^{6+} могут вызывать аллергические реакции.

По концентрации растворенных веществ сточные воды гальванических производств разделяют на две основные группы: малоконцентрированные, образующиеся в различных промывочных операциях, высококонцентрированные, представляющие собой отработанные растворы (ванны травления, обезжиривания и промывки) и электролиты. По химическому составу подразделяются на три основные группы: сточные воды, содержащие цианиды, хроматы и минеральные кислоты или щелочи, а также соли тяжелых металлов. Сточные воды каждой из этих групп должны отводиться отдельно и подвергаться очистке в зависимости от вида загрязнений. Очистка малоконцентрированных (промывочных) сточных вод может производиться реагентным методом с использованием пероксида водорода, озона, гидразина, а также безреагентными методами (электрохимические, ионообменные и др.). Для очистки высококонцентрированных сточных вод целесообразна отдельная обработка как с целью их обезвреживания, так и для извлечения ценных компонентов.

Основными физико-химическими методами очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы, являются реагентные, мембранные, электрохимические, биохимические и сорбционные методы (Найденко и др., 1999). На большинстве предприятий слабозагрязненные и концентрированные сточные воды объединяют перед поступлением их на очистку, чаще всего, реагентным методом с применением известкового молока. Нейтрализованные сточные воды, содержащие нерастворимые в воде примеси, подвергают механической очистке с целью их отделения методами отстаивания, флотации, фильтрования. Очистка сточных вод гальванических производств реагентными методами приводит к образованию больших объемов шламов, являющихся, по сути, техногенным сырьем для получения меди, никеля, цинка, олова, свинца, хрома и других металлов (Климов и др., 2011). Для доочистки можно применять сорбционный метод с использованием дешевых сорбентов или отходов производства, например, ферритизированных гальванических шламов, флотационный метод или комбинированный метод коагуляции и флотации (Гвоздев и др., 1988).

Наиболее рационально повторное использование сточных вод в замкнутом цикле с одновременным выведением из него ценных компонентов. Приоритетным направлением становится создание локальных систем переработки отдельных потоков сточных вод. Так, в ряде отраслей промышленности 90 - 95 % от общего объема сточных вод используется в системах оборотного водоснабжения и лишь 5 - 10 % от них подлежат сбросу в водоем.

Анализ современного состояния проблемы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, проведенный в работе (Климов и др., 2011), позволил сделать вывод о перспективности применения природных и модифицированных минералов, отходов производств в качестве сорбентов. Разработанные технологические решения по очистке гальванических сточных вод с применением ферритизированного гальваношлама - аналога природных сорбентов сокращает время обработки сточных вод в 3 раза, уменьшает объем образующегося осадка в 1.5–2 раза, повышает степень очистки воды более, чем на 99 %, предоставляет возможность повторного использования очищенной воды. Для селективного извлечения тяжелых металлов из гальванических шламов предлагается использовать промышленные комплексоны - пирокатехин, фенантролин, ЭДТА, НТФ. Пирокатехин проявляет селективность к ионам меди и никеля, фенантролин к ионам никеля, ЭДТА к ионам меди. Степень извлечения меди, никеля, цинка и хрома составляет 64–88 %. Образующиеся отходы ферритизированного гальваношлама могут быть размещены на полигонах твердых бытовых отходов, а полученные в результате селективного извлечения комплексоны металлов представляют собой ценные микроудобрения для растениеводства.

В работе (Сомин, 2009) разработана технология очистки воды ОАО “ХК Барнаултрансмаш” от ионов тяжелых металлов с применением обратноосмотических мембран и сорбента на основе древесных опилок с бентонитовыми глинами. Предполагается, что использование сорбционно-ионообменных материалов позволит достигнуть эффективности очистки не менее, чем на 85 %, что будет способствовать созданию на предприятии водооборотных циклов.

В работе (Батоева, 1997) исследована гальванокоагуляционная очистка сточных вод от тяжелых металлов, солей жесткости, сульфатов. В процессе гальванокоагуляции использованы в качестве катодной составляющей гальванопары активированный уголь и природный цеолит, что позволило интенсифицировать процесс растворения железа и обеспечить высокую эффективность очистки.

Сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов, образуются также в результате деятельности предприятий цветной металлургии на различных стадиях, начиная от рудничных вод, под которыми понимают сточные воды рудников и водопритоки, добычи руды, до выпуска металлов с последующей их обработкой (Очистка, 1983). В зависимости от способа отработки месторождений рудничные воды подразделяются на шахтные воды, образующиеся при подземной добыче руды, и карьерные воды, образующиеся при поверхностном способе. Основной объем (до 80 %) рудничных вод составляют водопритоки подземных и грунтовых вод, которые чаще всего сбрасываются в водные объекты без очистки.

Нами исследована в 1984-85 гг. очистка сточной промывной воды линии цинкования гальванического цеха локомотиво - вагоноремонтного завода (ЛВРЗ, г. Улан-Удэ) в полупроизводственных условиях. Сточную промывную воду линии цинкования пропускали в направлении сверху вниз со скоростью 30 л/ч через две последовательно соединенные колонки высотой 1 м и диаметром 0.25 м, заполненные клиноптилолитовой породой Холинского месторождения (d 5-7 мм). Температура сточной воды 70° С, рН 6.5, содержание Zn^{2+} - 15 мг/л. После пропускания 120 л воды концентрация ионов цинка на выходе из первой колонки была 0.08 мг/л, из второй – 0.03 мг/л. В лабораторных условиях было исследовано осаждение ионов цинка из сточной воды известковым молочком. Полное осаждение завершается при рН 9, соотношении сточной воды и реагента 5:1. Очищенную осадением воду фильтровали через колонки с цеолитовой загрузкой. Содержание ионов цинка в исходной воде было 16.4 мг/л, в нейтрализованной воде – 0.65 мг/л, после фильтра – 0.03 мг/л.

При достижении насыщения сорбента ионами металла необходимо проведение его регенерации различными способами, из которых наиболее приемлем реагентный с использованием реагента, входящего в состав гальванической ванны. Далее из регенерационного раствора можно получить путем электролиза металл и очищенную воду. Очищенная вода возвращается в основное производство для подкрепления ванн, т.е. осуществляется рецикл регенерата.

Аналогичные эксперименты были проведены нами по очистке сточной воды линии травления на Улан-Удэнском опытном заводе художественных изделий и сувениров. Химический состав воды, мг/л: Cu^{2+} - 645; Ni^{2+} - 0.78; Zn^{2+} - 0.77; рН 1. После осаждения ионов меди известковым молочком и фильтрования на фильтрах с цеолитом Холинского месторождения качество воды соответствовало норме.

Нами изучено применение цеолитоносных базальтов Маргинтуйского вулканического поля для доочистки от ИТМ сточных вод завода “Электромашина” (Цеолитоносность, 1989). Эксперимент и анализ воды проводились в заводской лаборатории под руководством В.Р. Борисовой. Одинаковый объем сточной воды, прошедшей предварительную очистку электрокоагуляцией и электрофлотацией, приводили в контакт с сорбентом в статических условиях или пропускали через колонку с цеолитовой загрузкой (табл. 5.6, 5.7). В режиме статики все исследованные образцы показали высокую эффективность по удалению ионов меди и цинка; ионы никеля практически не извлекались. Концентрация в сточной воде ионов Fe^{3+} возросла в результате контакта с образцами Д-1 и Д-2, содержащими повышенное количество железа. В режиме динамики достигнут высокий эффект очистки даже по ионам Ni^{2+} (образцы 7 - 612, Д - 1) и Cr^{6+} (образец 7 - 612).

Таблица 5.6

Доочистка в статических условиях гальванических сточных вод завода «Электромашина» цеолитоносными базальтами Маргинтуйского вулканического поля, мг/л

Объект	Измеряемые параметры									
	pH	Cr _{общ}	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Fe _{общ}	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
Сточная вода	9.05	18.30	10.80	7.50	1.6	Н/о	1.65	0.350	0.265	0.22
ПДК	6.5-8.5	0.25	0.037	-	6.0	0.86	-	0.017	0.120	0.15
После доочистки цеолитами										
Д-1	8.94	12.00	9.00	3.0	5.5	0.08	5.38	0.014	0.009	0.22
Д-2	9.27	11.50	9.50	2.0	2.5	0.80	2.45	0.005	0.060	0.22
Д-3	9.12	12.00	16.00	2.0	0.6	0.15	0.43	0.009	0.020	0.22
7-612	9.04	13.45	10.15	3.5	0.1	0.15	Н/о	н/о	0.020	0.22
Сколецит	9.30	13.50	9.90	3.6	0.2	0.08	0.17	0.015	0.060	0.22

Примечание: н/о – не определялось

Таблица 5.7

Зависимость эффекта доочистки сточных вод цеолитоносными базальтами Маргинтуйского вулканического поля от условий опыта

анализ воды	V, л	h, мм	v, м/ч	pH	Содержание примесей, мг/л					
					Cr _{общ}	Cr ⁶⁺	Fe _{общ}	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
Проба 7-612										
исходной	0.3	140	0.5	5.00	5.62	0.150	0.20	13.60	24.0	8.60
очищенной				7.24	0.13	0.020	0.17	0.31	10.0	1.21
эффект очистки, %				-	97	85	15	98	58	86
Проба Д-1										
исходной	0.5	160	1.4	6.70	0.17	0.050	1.33	3.520	1.62	0.84
очищенной				8.36	0.06	0.042	0.05	0.012	н/о	0.06
эффект очистки, %				-	66	16	96	99.6	100	93
Сколецит										
исходной	0.5	135	1.6	9.05	18.30	10.80	1.65	0.350	0.26	0.55
очищенной				9.30	13.50	9.90	0.25	0.010	0.02	0.22
эффект очистки, %				-	26	8	85	97	92	59

Примечание: V – объем фильтрата; h – высота слоя; v – скорость фильтрования

Полученные результаты легли в основу внедрения сорбционного метода доочистки в цехе товаров народного потребления завода “Электромашина”. Сточная вода поступала вначале в усреднитель, затем на электрокоагулятор, после чего подавалась на 5 колонок, заполненных цеолитом Холинского месторождения. Результаты работы за период с 13.07.1992 по 16.11.1992 и за январь 1993 г. представлены в табл. 5.8. С января 1993 г. фильтры эффективно проработали еще 0.5 года, затем работа была прервана из-за низкого качества, полученного в результате прямой подачи обслуживающим персоналом воды на фильтры, минуя электрокоагулятор.

Результаты очистки сточной воды завода “Электромашина”

Дата проведения анализа	Ион металла	усреднитель	электрокоагулятор	цеолитовый фильтр
16.07.1992	Cr _{общ}	0.55	0.007	0.05
	Fe _{общ}	н/о	0.85	0.03
	Cu	0.59	0.18	0.09
	Zn	1.08	0.30	0.03
	Ni	0.48	0.12	0.04
Январь 1993 г.	Cr _{общ}	0.57	0.16	0.08
	Fe _{общ}	0.30	0.35	0.27
	Cu	7.6	0.13	0.02
	Zn	8.0	1.08	0.6
	Ni	4.84	0.75	0.35

Охрана водных объектов в зоне влияния горнодобывающих предприятий представляет собой сложную задачу, решение которой требует привлечения весьма дорогостоящих современных физико-химических методов очистки. Однако в случае законсервированных горнодобывающих предприятий, к которым относится Джидинский вольфрамово-молибденовый комбинат (ДВМК) им. 60-летия СССР, бывшего некогда крупнейшим предприятием по добыче и обогащению вольфрамовых и молибденовых руд, в условиях отсутствия финансирования природоохранных мероприятий, требуется применение малозатратных способов очистки сточных вод. Одной из сложных проблем, порожденных деятельностью бывшего комбината, являются рудничные воды самоизлива штольни Западная ДВМК, которые стекают в р. Модонкуль, приток р. Джиды, входящей в состав бассейна озера Байкал. Качество воды в р. Модонкуль в течение многих лет признается контролирующими органами чрезвычайно низким.

Из приведенных в табл. 5.9 четырехлетних данных химического состава рудничной воды штольни «Западная» ДВМК видны значительные колебания по годам и сезонам. Рудничные воды характеризуются кислой реакцией (рН 3-5), высоким содержанием взвешенных веществ (до 0.14 г/л), общей минерализацией до 2.0-2.5 г/л, являются существенно сульфатно-фторидно-железистыми; наиболее характерные содержания ионов Cu, Zn, Cd, Pb приведены в табл.5.10. Кроме того, присутствует значительное количество легких редкоземельных элементов, ppb: La – 193.4; Ce – 429.1; Nd – 212.5, а также Y – 337.1; U – 317.2. РЗЭ также относятся к высокотоксичным загрязнителям: предельно-допустимая концентрация (ПДК) церия в пресной воде составляет 0.05 мг/л, лантана 0.01 мг/л (Экологические, 1989). В России установлены ПДК в питьевой воде только для европия – 0.3 мг/л и самария – 0.024 мг/л (СанПиН 2.1.4.1074-01).

Наиболее экономичным, простым и доступным технологическим решением данной проблемы представляется создание на пути миграции загрязнителей искусственных геохимических барьеров на основе природных материалов и отходов производств (Максимович и др., 2011). Преимуществами применения природных материалов являются невысокая стоимость, уменьшение транспортных расходов ввиду их широкой распространенности, а при использовании отходов решается попутно проблема их утилизации.

Нами проведены эксперименты по выбору материалов для механического, щелочного и сорбционного барьеров для очистки реальной рудничной воды штольни Западная ДВМК (Зонхоева и др., 2014). С целью удаления дисперсных примесей воды на механическом барьере исследованы фильтрующие свойства местных (Закаменский район, Республика Бурятия) природных материалов: известняка Нарынского месторождения, вулканического шлака Хурай-Цакирского месторождения, серпентинита Оспинского массива, а также кварцита Черемшанского месторождения и керамзита. Эксперименты проводили на лабораторной установке, состоящей из фильтрационной колонки, напорной емкости и емкости для сбора фильтрата. Крупность зернистого материала 1-2 мм, высота слоя 20 см. Имитат объемом 2 дм³, содержащий взвешенные вещества в количестве 78 мг/л, пропускали через колонку с разными нагрузками. Для приготовления имитата использовали иловые отложения, взятые на выходе штольневых вод. Количественный анализ в воде взвешенных веществ определяли гравиметрическим методом по ПНД Ф 14.1:2.110-97.

Таблица 5.9

Данные макрохимического состава рудничной воды штольни Западная ДВМК

Показатель, мг/л	Дата отбора пробы					Норматив качества воды
	03.07.2010	21.07.2011	19.07.2012	18.01.2013	18.04.2013	
натрий+калий,	251.7	948.7	529.1	306.4	245.6	
кальций	350.7	42.1	360.7	360.7	350.7	
магний	121.5	9.1	97.3	121.5	91.1	
железо(III)	1.4	50.1	24.5	14.4	10.6	
гидрокарбонат-ион	33,6	не опр.	не опр.	15.2	12.2	
нитрат-ион	3.0	3.0	2.9	9.1	2.8	45
нитрит-ион	0	0.1	0.1	0.1	0	3
сульфат-ион	1794.6	2206.0	2336.2	1905.7	1672.7	500
хлорид-ион	5.7	19.1	36.9	44.3	6.4	350
фторид-ион	9.1	4.9	11.4	14.8	19.0	1.2-1.5
кремниевая кислота	59.4	81.1	91.9	59.7	48.2	10
перманганатная окисляемость	1.2	2.8	6.0	8.7	0.8	5
железо общее	1.4	50.1	24.5	14.4	10.6	0.3
pH	4.9	3.2	3.4	5.1	5.1	

Таблица 5.10

Данные микрохимического состава рудничной воды штольни Западная ДВМК

Элемент	Концентрация, мг/дм ³	ПДС _{рыбохоз.назнач.} , мг/дм ³	Кратность превышения
Zn ²⁺	22.70	0.01	2270
Cu ²⁺	16.95	0.001	16950
Pb ²⁺	0.49	0.01	49
Cd ²⁺	1.02	0.0005	2040

Остаточное содержание взвешенных веществ в очищенной воде после пропускания через загрузку из вулканического шлака составило, мг/л – 2.48; кварцита – 5.77; серпентинита – 5.50; керамзита – 3.42; известняка – 19.02. Продолжительность (ч) рабочего цикла фильтра с соответствующими загрузками составила 16.3; 15.9; 15.7; 16.4; 12.7. Наибольшей задерживающей способностью по отношению к дисперсным примесям обладает вулканический шлак. Степень очистки от взвешенных веществ зависит от гранулометрического состава вулканического шлака: для зерен с размерами 0.5-1 мм достигает 99 %, для фракции 2-5 мм - 95 %. При увеличении скорости фильтрования от 0.3 м/ч до 1.2 м/ч остаточное содержание взвешенных веществ в воде повышается от 0.6 до 2.8 мг/л.

Определены показатели механической прочности и химической устойчивости, характеризующие долговечность и эксплуатационные свойства фильтрующего материала. По истираемости и измельчаемости отвечают требованиям кварцит Черемшанского месторождения (соответственно 0.3 и 2.6), серпентинит (0.03 и 1.8), известняк (0.3 и 2.8), вулканический шлак (0.06 и 2.7).

По показателям химической устойчивости выбранные породы соответствуют требованиям, кроме известняка. Для известняка показатели прироста кремнекислоты и перманганатной окисляемости находятся в пределах нормы, а показатель прироста сухого остатка в кислой среде равен 81.2 мг/л. Таким образом, в качестве механического барьера могут служить вулканический шлак и серпентинит, обладающие высокой фильтрующей способностью, характеризующиеся требуемой механической прочностью и химической устойчивостью. Их месторождения находятся в непосредственной близости к исследуемой техногенной зоне, что позволит значительно сократить транспортные расходы.

Традиционным способом нейтрализации кислых сточных вод является обработка известковым молочком, в результате которой происходит осаждение ионов металлов в виде малорастворимых соединений. Нами

исследованы различные дозы разбавленной 5 %-ной суспензии гидратной извести: 0.1; 0.9; 1.1; 1.5; 4.4 кг/м³ очищаемой воды. При использовании извести в дозе 1.1 кг/м³ достигается полная очистка воды от ионов тяжелых металлов до значений ПДК. Скорость оседания осадка гидроксидов металлов со взвешенными частицами извести составила 58 мг/ч, рН очищенной воды повысилась до 8.4. Подсчитано, что для нейтрализации 1 м³ воды с рН 4.6 потребуется 1.5 кг извести в пересчете на СаО. Присутствующие в рудничной воде ионы Fe³⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺ оказывают коагулирующее действие и способствуют полноте осаждения в результате образования золь гидроксидов металлов.

Однако дешевизна и доступность данного химического метода ограничиваются такими недостатками, как необходимость организации и содержания реagentного хозяйства, получение большого объема трудно обезвоживаемого и практически не утилизируемого осадка, потеря ценных компонентов (Стерина, 1981).

Подбор материалов для щелочного барьера проводился с учетом достаточной глубины очистки с невысокой стоимостью. С этой целью изучена нейтрализующая способность 15 образцов природного материала и отходов производств - известняка и кальцита Нарынского месторождения, вулканического шлака Хурай-Цакирского месторождения, серпентинита Оспинского массива (Закаменский район, РБ), доломитизированного известняка (образец из района Озернинского полиметаллического месторождения), кварцита Черемшанского месторождения, дунита Йоко-Довыренского дунит – троктолит - габбрового массива, морденитового туфа Мухор-Талинского месторождения, клиноптилолитового туфа Холинского месторождения, монтмориллонитовой глины Мухор-Талинского месторождения, природно - горелой породы Гусиноозерского месторождения бурого угля, каменного угля Тугнуйского месторождения, вспученного вермикулита, керамзита, зола ТЭЦ-2 (г. Улан-Удэ). Дробленные образцы пород зернением 1-2 мм контактировали в статических условиях с рудничной водой (рН 3.8) при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10. Результаты приведены в табл. 5.11.

Таблица 5.11

Эффективность (%) природных материалов и отходов производств при очистке рудничной воды ДВМК от ионов металлов

Материал	рН _{кочн}	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
вермикулит вспученный	5.2	73	95	99	62
серпентинит	4.8	0	26	39	0
керамзит	4.8	0	9	48	0
кварц	3.9	0	0	0	0
горелая порода	4.8	0	13	50	0
морденитовый туф	4.6	54	55	92	0
вулканический шлак	4.9	0	22	97	0
доломитизированный известняк	5.4	0	11	95	0
глина	4.8	60	43	78	0
кальцит	4.5	0	7	56	0
известняк	5.4	0	10	73	0
каменный уголь	4.3	47	96	96	55
зола ТЭЦ	4.3	47	88	96	50

Максимальное повышение рН рудничной воды от 3.8 до 5.4 наблюдается после контакта с известняком, доломитизированным известняком, кварц не влияет на изменение рН воды. В результате повышения рН происходит частичное удаление из воды ионов металлов в виде осадков гидроксидов и основных солей гидроксидов металлов.

Как известно, на щелочном геохимическом барьере осуществляются не только процессы осаждения, но и адсорбции (Максимович и др., 2011). Способность к эффективному удалению из воды ионов свинца обнаружило большинство материалов, меньшее количество материалов пригодно для очистки воды от ионов кадмия. Для максимального (свыше 90 %) удаления ионов свинца пригодно вспученный вермикулит, морденитовый туф, вулканический шлак, доломитизированный известняк, каменный уголь, зола ТЭЦ. Ионы меди наиболее

полно (до 90 %) удаляются вспученным вермикулитом, каменным углем, золой ТЭЦ. Высокотоксичные ионы кадмия лишь наполовину удаляются с помощью вспученного вермикулита, каменного угля и золы ТЭЦ. Таким образом, из изученного ряда материалов максимальная способность к удалению из сточной воды растворенных примесей ионов металлов обнаружена у вспученного вермикулита, каменного угля и золы ТЭЦ. Однако при использовании золы ТЭЦ возникают проблемы, связанные с отделением отработанной золы от очищенной воды, возможностью вторичного загрязнения очищаемой воды примесями золы. Поэтому для щелочного барьера предпочтительно применение каменного угля или вспученного вермикулита.

Вермикулит представляет собой минерал из группы гидрослюды, вспучивающийся при температуре 800°C, с увеличением в объеме в 7-10 раз (Скрябина, 2010). Вспученный вермикулит отличается хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами, термической и биологической стойкостью, химической инертностью, способностью к адсорбции нефтепродуктов, ионному обмену, имеет невысокую стоимость. Месторождения вермикулита в России находятся на Кольском полуострове, Урале, в Красноярском крае, Иркутской области.

С целью выбора материала для создания сорбционного барьера исследована очистка рудничной воды штольни Западная в динамических условиях с использованием вспученного вермикулита, каменного угля, морденитового туфа. Размер частиц вспученного вермикулита 3-5 мм, морденитового туфа и каменного угля 1-2 мм, высота слоя сорбентов 20 см, направление потока очищаемой воды сверху вниз со скоростью 0.5 м/ч. В экспериментах использована рудничная вода двух разных составов. Концентрация ионов в воде первого состава была равна, мг/мл: цинка – 26.86, меди – 7.15, кадмия 0.56; вольфрама – 0.37, рН 2.0.

При фильтровании через известняк и вулканический шлак практически сразу наблюдается проскок всех ионов металлов во внешний раствор (рис. 5.17; 5.18). При этом фильтрованная через известняк вода содержала ионов цинка в количестве 16.35 мг/мл, что составило 59 % от общего содержания элемента в исходной воде, вольфрама – 0.23 мг/мл (61 %), ионов кадмия – 0.2 мг/мл (36 %), меди – 0.47 мг/мл (7 %) (рис. 5.17). Насыщение колонки с известняком по ионам цинка и вольфрама наступило при пропускании двух колоночных объемов воды. При фильтровании через вулканический шлак наблюдается почти сразу проскок ионов цинка 12.3 мг/мл (46 %), вольфрама 0.27 мг/мл (73 %), кадмия 0.11 мг/мл (20 %), меди 0.13 мг/мл (2 %). Насыщение колонки произошло быстрее всех по ионам вольфрама – 1.7 колоночных объема, ионам цинка – 4. По ионам кадмия и меди насыщения сорбентов не наступило до конца эксперимента в течение 112 ч.

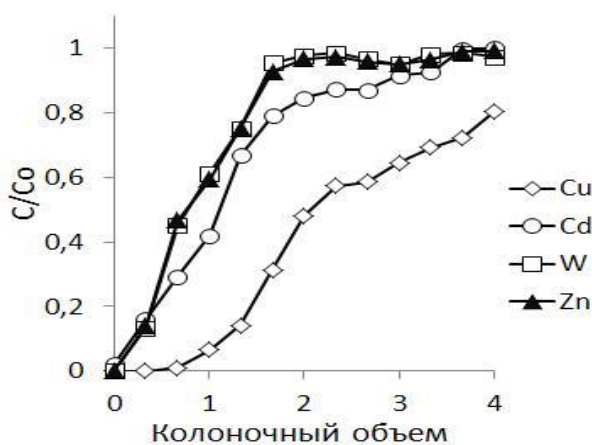


Рис. 5.17. Выходные кривые сорбции ионов металлов на известняке

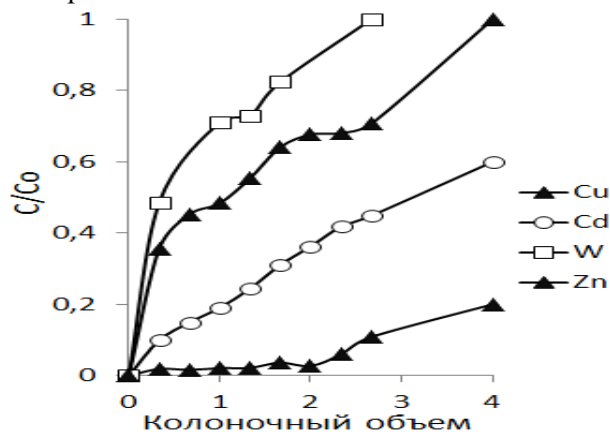


Рис. 5.18. Выходные кривые сорбции ионов металлов на вулканическом шлаке

На рис. 5.19 приведены результаты фильтрования через каменный уголь. Хуже всех на каменном угле удерживаются ионы Zn и W; их проскок в первом колоночном объеме составил 5.86 мг/мл (22 %) и 0.09 мг/мл (24 %), насыщение угля по данным ионам наступило при пропускании 7.3 колоночных объема воды. Отмечен также проскок ионов меди в количестве 0.07 мг/мл (0.9 %), ионов кадмия при пропускании двух колоночных объемов воды. Насыщение каменного угля по ионам меди и кадмия не достигнуто за 112 ч. эксперимента.

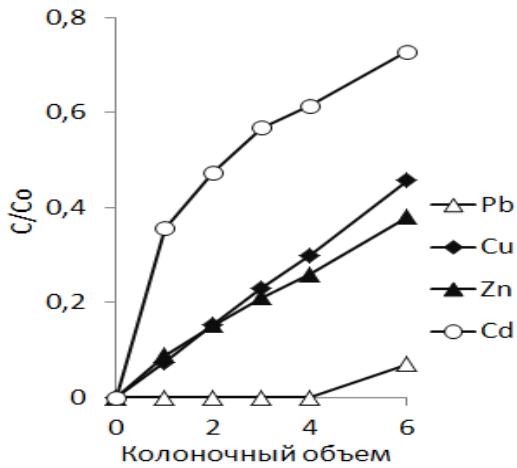


Рис. 5.19. Выходные кривые сорбции ионов металлов на каменном угле

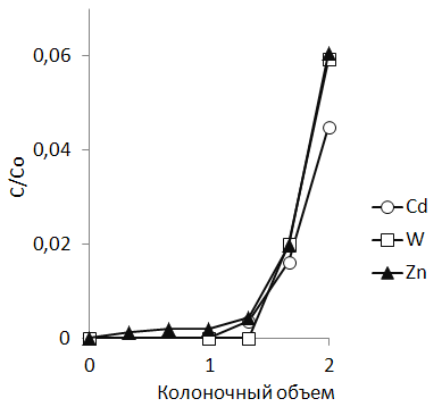


Рис. 5.20. Выходные кривые сорбции ионов металлов на морденитовом туфе

В первом колоночном объеме фильтрата найдено 22.53 мг/мл цинка (46 %), 0.39 мг/мл кадмия (42 %), 6.57 мг/мл меди (30 %), вольфрам не контролировали ввиду его низкого содержания. Насыщение колонки наступило через 11 колоночных объемов по всем исследованным ионам металлов, за исключением ионов свинца. Ионы свинца удерживались туфом до конца эксперимента.

Фильтрация рудничной воды второго состава через вспученный вермикулит привело к переходу в первый же колоночный объем ионов цинка 3.72 мг/мл (9 %), кадмия 0.33 мг/мл (36 %), меди 1.61 мг/мл (7 %) (рис. 5.22). Ионы свинца удерживались вспученным вермикулитом при пропускании четырех колоночных объемов. Полное насыщение вспученного вермикулита по всем исследованным ионам достигнуто при пропускании 72 колоночных объемов.

Одновременно с извлечением ионов Zn, Cu, Cd, Pb установлено удаление ионов РЗЭ из рудничной воды. Близость свойств РЗЭ обусловила одинаковый характер выходных кривых на туфе, кроме ионов диспрозия и тулия. Выходные кривые на вспученном вермикулите также схожи между собой, кроме ионов лутетия. На рис. 5.23 приведены выходные кривые сорбции ионов лантана (кривые 1,3). Проскок во внешний раствор ионов РЗЭ, кроме ионов диспрозия и тулия, происходит почти сразу, однако время полного насыщения туфа разное: по ионам Y, La, Ce, Gd, Dy, Ho, Tm равно 6 ч., Er – 9 ч., Yb – 16 ч, Nd, Sm, Lu – 96 ч. Это связано, вероятно, с разной скоростью перемещения ионов РЗЭ по длине колонки, что ведет к размыванию “остроты” фронта обмена.

Рис. 5.24 наглядно демонстрирует различие выходных кривых ионов лантана (кривая 1) и диспрозия (кривая 2) на морденитовом туфе. Аналогичная выходная кривая получена для тулия. Фильтрат объемом 0.6 л

На морденитовом туфе практически не задерживаются ионы цинка (рис. 5.20). На рисунке приведен начальный участок графика, на котором виден проскок в первый колоночный объем ионов цинка в количестве 0.05 мг/мл (0.2 %). Проскок ионов вольфрама наблюдается через 1.7, кадмия – 1.3, меди – 4.3 колоночных объема соответственно в количестве 0.02; 0.022 и 0.006 мг/мл. Полного насыщения морденитового туфа по всем ионам не достигнуто до конца эксперимента.

Сорбция морденитовым туфом ионов металлов из рудничной воды второго состава с более высоким содержанием, мг/л: цинка – 41.66, меди – 21.62, кадмия – 0.92, свинца – 0.60, рН 3.2, происходит с меньшей эффективностью по всем контролируемым ионам, за исключением ионов свинца (рис. 5.21).

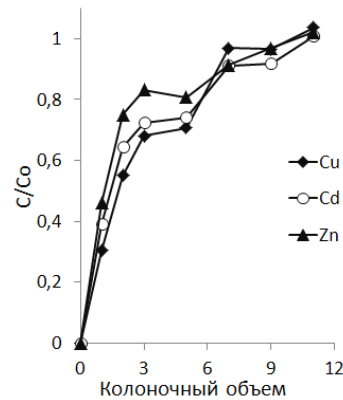


Рис. 5.21. Выходные кривые сорбции ионов металлов на морденитовом туфе из рудничной воды второго состава

полностью свободен от ионов диспрозия и тулия, что свидетельствует о более сильном их взаимодействии с матрицей цеолита по сравнению с остальными РЗЭ. Морденитовый туф может быть использованным для извлечения из сточной воды ДВМК ионов самого редкого, тугоплавкого, радиоактивного элемента - тулия.

Выходные кривые сорбции на вспученном вермикулите отличаются наличием прогибов у легких РЗЭ (рис. 5.23, кривая 3) и плато у тяжелых (рис. 5.23, кривая 4). Появление прогибов на выходных кривых связано, вероятно, со способностью вспученного вермикулита к набуханию при контакте с жидкой средой, что повлекло за собой увеличение емкости поглощения ионов РЗЭ и продолжительности работы колонки. Так, полное насыщение морденитового туфа по ионам лантана наступило через 6 ч., а вспученного вермикулита – через 112 ч. Влияние степени набухания вспученного вермикулита на емкость сорбента уменьшается в ряду РЗЭ от легких к тяжелым. Вспученный вермикулит уступает по селективности туфу и проявляет сродство только к ионам самого тяжелого, тугоплавкого, труднодоступного и дорогостоящего элемента - лютеция, которые полностью задерживаются в течение первых 3-х ч.

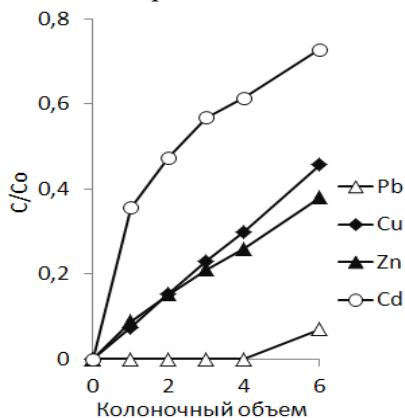


Рис. 5.22. Выходные кривые сорбции ионов металлов из рудничной воды второго состава на вспученном вермикулите

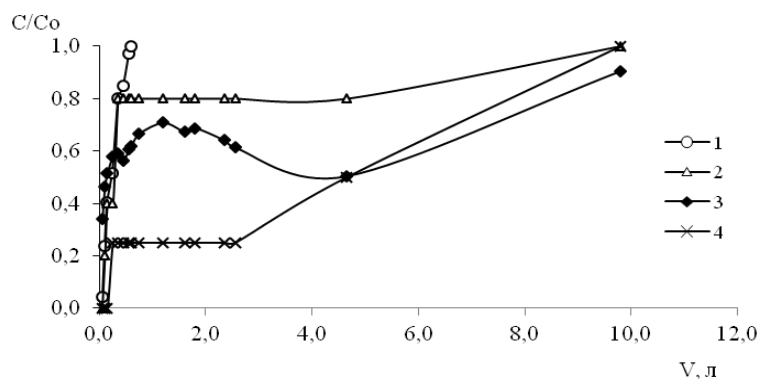


Рис. 5.23. Выходные кривые сорбции ионов лантана (1,3) на морденитовом туфе (1,2) и лютеция (2, 4) на вспученном вермикулите (3, 4)

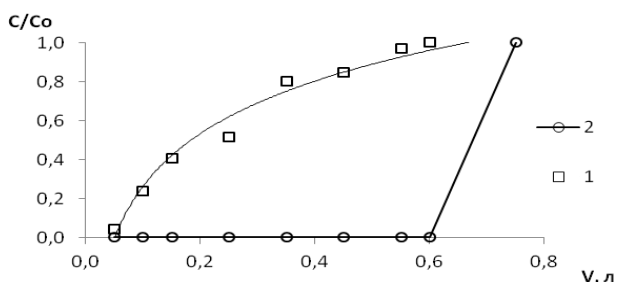


Рис. 5.24. Выходные кривые сорбции ионов лантана (1 - □) и диспрозия (2 - ○) на морденитовом туфе

Таким образом, для создания сорбционного барьера наиболее пригоден цеолитовый туф, обладающий ионообменной способностью, жесткой каркасной кристаллической структурой, неспособной к набуханию в водной среде. Кроме того, применение цеолитового туфа открывает перспективы для извлечения ценных компонентов из техногенных гидроресурсов.

5.3. Очистка сточных вод от нефтепродуктов

Тепловые электростанции (ТЭС) являются крупными потребителями воды. Используемая на ТЭС вода расходуется на охлаждение конденсаторов турбин, воздухо - и маслоохлаждений, в системах гидравлического удаления золы и шлака, на водоподготовку и конденсатоочистку узлов вращения механизмов, обмывку воздухоподогревателей и конвективных поверхностей нагрева котлоагрегатов, работающих на мазуте, химическую промывку и консервацию оборудования, мокрую уборку помещений тракта топливоподачи и других целей (Алферова и др., 1984). К перечисленным выше промстокам прибавляются бытовые стоки и поверхностный сток с территории электростанции.

Нефтепродукты попадают в сточные промливневые воды в результате утечки трансформаторного и турбинного масел, смыва полов помещений, поверхности территории электростанции. Присутствующие в во-

доеме нефтепродукты даже в небольших количествах (≥ 0.5 мг/л) действуют губительно на живые организмы (Безорудько и др., 1985). При наличии в воде поверхностно-активных веществ (ПАВ) нефтепродукты образуют стойкие эмульсии, которые при концентрациях свыше 0.01 мг/л вызывают гибель бентосных организмов. Особенно ядовиты нафтеновые кислоты, которые даже при разбавлении в 50000 раз являются смертельными для живых организмов.

Кроме прямого ущерба живым организмам, нефтепродукты, попадающие в водоем, опасны способностью быстро растекаться по водной поверхности, образуя тончайшую воздухо непроницаемую пленку. В результате этого нарушается газообмен водоема, резко сокращается содержание в воде растворенного кислорода, что приводит к снижению численности биомассы бентосных организмов и изменению фауны водоема. Большие концентрации нефтепродуктов (400 - 500 мг/л) придают воде сильный запах, повышают окисляемость, цветность, БПК, снижают содержание растворенного кислорода. В водоемах нефтепродукты медленно разлагаются различными микроорганизмами до углекислого газа и воды. Высокая минерализация оборотной воды является причиной образования различного рода отложений в трубопроводах и насосах (Алферова и др., 1984).

По дисперсному составу нефтепродукты находятся в сточных водах в свободном, эмульгированном и растворенном состояниях (Кузубова и др., 1992). При содержании в количестве 5 - 20 мг/л относятся к растворенным, 50 - 300 мг/л - к эмульгированным, 350-14700 мг/л - к капельным или взвешенным нефтепродуктам.

Существующие в настоящее время методы очистки сточных вод от нефтепродуктов и других загрязняющих веществ разделяются на 3 группы: механические, физико-химические и биохимические.

К механическим методам относятся очистка гравитационным отстаиванием, разделение водонефтяных эмульсий в поле центробежных сил, флотация, адсорбция и др. Основными сооружениями для механического улавливания нефтепродуктов являются нефтеловушки, на которых извлекается до 90 - 95 % нефти. Грубодисперсные частицы, зоо - и фитопланктон улавливаются с помощью фильтрующих установок - микрофильтров, барабанных сеток, напорных сетчатых фильтров, префильтров (Колодный и др., 1976).

Метод фильтрования часто используется на заключительной стадии очистки. В ряде случаев он может быть применен в качестве основного метода очистки при концентрации нефтепродуктов не выше 10-20 мг/л. К недостаткам метода относится необходимость периодической регенерации фильтра, что приводит к образованию больших объемов регенерата, требующего утилизации. Механизм очистки данным методом заключается в адгезии (прилипанию) эмульгированных капель к поверхности фильтрующего материала и заполнении его поровых каналов.

Глубокая очистка сточных вод от нефтепродуктов достигается при фильтровании через активированный уголь, однако при этом сильно возрастает стоимость очистки. Использование зернистых материалов требует устройства сложных дренажных систем, поэтому в последние годы получили развитие методы с использованием синтетических пористых полимерных материалов, таких как пенополиуретан, пенополистирол.

В работе (Безорудько и др., 1985) рекомендовано использовать модифицированную форму вспученного перлита для очистки сточных вод от нефтепродуктов. Перлит представляет собой стекловидную вулканическую горную породу, состоящую, в основном, из обсидиана, способную вспучиваться при обжиге в печи при температуре 1150 ° С. В результате выделения летучих компонентов, главным образом, воды, происходит вспучивание перлита. Структура перлита резко изменяется, образуются макро-, микро- и переходные поры бутылочной, сферической, эллипсоидной, гантелевидной формы. Поверхность вспученного перлита становится реакционноспособной и легко поддается модифицированию различными способами.

Киевским политехническим институтом и Институтом коллоидной химии и химии воды АН СССР ведутся с 1972 г. исследования по получению эффективных сорбентов на основе вспученного перлита, модифицированного кремнеорганическими жидкостями, такими как алкилсиликонаты натрия, полиорганосилоксаны, формирующими на поверхности перлита олеофильное покрытие. В результате протекания реакции поликонденсации происходит «сшивка» молекул гидрофобизатора в полисилоксановую пленку, обволакивающую частицу перлита (Пашенко и др., 1977). Процесс поликонденсации протекает медленно, ускоряясь при нагревании. В результате гидрофобизации вспученный перлит приобретает способность к адгезии гидрофобных частиц, каковыми являются нефтепродукты. Для модифицирования перлита используют 0.5-15 % - ные растворы

гидрофобизаторов с последующей сушкой при 250 - 300°C для удаления растворителя (Тарасевич, 1981). Оптимальной является концентрация 1-2 % (Пашенко и др., 1973).

Кроме химических способов снижения дисперсности нефтепродуктов (коагуляция, флокуляция) существуют физические методы. Так, при фильтровании загрязненной нефтепродуктами сточной воды через пористую загрузку (насадку) частицы нефтепродукта вступают в контакт с поверхностью материала насадки, осаждаются на ней и накапливаются в виде пленки за счет адгезионного взаимодействия. Затем под гидродинамическим воздействием потока жидкости частицы нефтепродукта срываются и выносятся из насадки в виде капель (Адельшин и др., 1983; Овсейчик и др., 1986). Исходная вода подается в камеру предварительного отстаивания, затем частично очищенная вода, содержащая мелкодиспергированную нефть, попадает в патронные коалесцирующие фильтры. Проходя их, мелкодиспергированная нефть укрупняется и разделяется в камере дополнительного отстаивания. Всплывающая нефть собирается в верхней части камеры и, по мере накопления, отводится с помощью регулятора межфазного уровня, а очищенная вода – через отводной трубопровод. Коалесценция применяется достаточно широко в качестве предварительной ступени очистки перед флотацией и фильтрацией. В качестве коалесцирующих материалов применяют гранулированные, волокнистые, пористые материалы искусственного и естественного происхождения: целлюлозное волокно, стружку из нержавеющей стали, фарфор, пенополиуретан, стеклянные шарики, полиэтилен, стеклянное волокно, гравий, торф, каменный уголь (антрацит), керамзит, резиновую крошку, гидрофобизированный вспученный перлит. В нашей стране освоен выпуск гранулированных и волокнистых полимерных материалов на основе углеводородных соединений.

Гусиноозерская ГРЭС работает на твердом топливе (угле) и использует обратную систему гидравлического удаления золы и шлака (ГЗУ). Обратная вода ГЗУ загрязняется содержащимися в золе и шлаке растворимыми токсичными соединениями мышьяка, ванадия, ртути, бериллия, содержит известь, гипс, фториды и фенолы. Одним из основных мер по снижению негативного воздействия на оз. Гусиное является осуществление закрытого обратного водоснабжения и организацию пруда - охладителя. На ГРЭС уже реализовано частичное обратное водоснабжение: промливневые воды, пройдя через отстойники, направляются на противопожарные, хозяйственные и другие нужды. Максимальное значение месячного расхода воды равно 150 тыс. м³, суточный расход воды равен 5 тыс. м³, часовой – 200 м³. После внедрения системы обратного водоснабжения в 1990 году на ГО ГРЭС основная часть сточных вод забирается на противопожарные и хозяйственные нужды, а оставшаяся часть объемом 20 - 40 т/ч, по проекту гидроцеха ГРЭС, должна подлежать очистке и сбросу в Гусиное озеро. Расход воды на эти нужды зависит от сезона: возрастает летом и сокращается осенью. В связи с ростом летнего расхода, а также в случаях залповых сбросов возникает необходимость ее доочистки с последующим сбросом в озеро.

По данным химической лаборатории ГО ГРЭС за сентябрь 1990 г. основными загрязняющими компонентами промливневой воды являлись нефтепродукты, фенолы, сульфат – ионы и ионы железа (табл.5.12). По сравнению с предыдущими годами (1982-1987 гг.) произошел некоторый их рост.

Нами установлено суточное колебание количества загрязнений в промливневых сточных водах (табл. 5.13). Наибольшее превышение значения ПДС по нефтепродуктам наблюдалось в 8 и 10 ч. соответственно в 517 и 583 раза.

В экспериментах по очистке сточных вод ГО ГРЭС от нефтепродуктов нами использованы клиноптилолитовый туф Холинского и морденитовый туф Мухор-Талинского месторождений, вспученный перлит Мухор-Талинского месторождения, гранулированный керамзит (Очистка, 1990).

Гранулометрический состав вспученного перлита: d = 3-5 мм – 4.44 %; d 5-7 мм – 31.60 %; d 7-10 мм – 60.03 %; d 10-20 мм - 2.59 %. Коэффициент неоднородности – 13.50.

Проба керамзита, полученная с ГО ГРЭС, имела следующий гранулометрический состав: гравий – 39.50 %; d = 5-10 мм – 36.30 %; 10-20 мм – 63.70 %. Коэффициент неоднородности – 1.99.

Методики анализа нефтепродуктов описаны в методических пособиях, инструкциях (Юдилевич, 1972; Авдель и др., 1969; Унифицированные, 1977; Инструкция, 1967; Методическое, 1968; Лурье, 1984) и исследованиях (Безорудько и др., 1980; Мурашев и др., 1979; Юдилевич, 1972). Применение методик анализа нефте-

продуктов, использованных авторами трех последних работ, оказалось затруднительным ввиду высокой степени погрешности, несходимости результатов анализа, поэтому нами была выбрана методика анализа, указанная в (Унифицированные, 1977). Метод основан на способности ароматических и ненасыщенных углеводородов поглощать излучение в ультрафиолетовой области спектра. Отделение углеводородов от мешающих определению соединений производится в колонке с окисью алюминия. В качестве нефтепродукта выбрано турбинное масло, используемое на ГО ГРЭС, экстрагентом служил гексан, реже четыреххлористый углерод. Содержание масел в воде находили по калибровочным кривым, представленным на рис.5.25.

Таблица 5.12

Результаты химического анализа сточных вод Гусиноозерской ГРЭС за сентябрь 1990 года
(по данным химической лаборатории ГО ГРЭС)

Контролируемые параметры	Дата отбора проб промливневых сточных вод						
	До очистки		После очистки		В месте сброса в оз. Гусиное		
	03.09. 1990	24.09. 1990	03.09. 1990	24.09. 1990	03.09. 1990	24.09. 1990.	ПДС, мг/л
t°С	20	16	20	14	19	14	-
pH	8.9	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	-
Взвешенные вещества	3.9	4.5	3.2	3.9	2.8	3.0	-
Сухой остаток	295	280	250	260	235	250	-
Прокаленный остаток	180	250	165	220	156	205	-
Нефтепродукты	0.09	0.32	0.08	0.08	0.08	0.06	0.03
Фенолы	0.0008	0.0005	0.0007	0.0005	0.0007	0.0005	0.001
Сульфаты	230.5	86.5	211.3	33.6	208.5	33.6	56
Хлориды	16.8	13.2	15.0	15.6	14.4	15.5	
Железо	0.25	0.25	0.20	0.20	0.15	0.10	0.05

Таблица 5.13

Суточные колебания качества промливневых сточных вод ГО ГРЭС

Показатели	Время отбора пробы, ч							ПДС, мг/л
	8	10	12	14	16	18	20	
ХПК	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	
NH ₄ ⁺ , мг/л	0	0	0	0	0	0	0	
Фенол, мг/л	0	0.001	0	0	0	0	0.006	0.001
Железо общее, мг/л	0.30	0.31	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30	0.05
Хлориды, мг/л	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	
Сульфаты, мг/л	448	448	532	476	476	224	448	56
Нефтепродукты, мг/л	15.5	17.5	12.7	9.0	9.0	0.75	0.55	0.03

Примечание: отбор пробы произведен в месте выпуска промливневых сточных вод ГО ГРЭС в оз. Гусиное. Дата отбора пробы – 15.11.1989 г.

С целью придания сорбентам гидрофобных свойств проводилось их модифицирование путем обработки растворами кремнийорганических жидкостей - этилсиликоната натрия ГКЖ-10 (МТУ 6-02-271-63) и полидиэтилоксановой жидкости ПЭС-3 в следующих условиях: концентрация растворов – 2 %, Т:Ж=1:2, продолжительность обработки 1 час. Растворителем для ПЭС-3 служил эфир, для ГКЖ-10 – вода. После обработки часть образцов высушивали при 100°, 150°, 200°С в муфельной печи в течение 0.5 ч. На рис. 5.26 приведены результаты сорбции турбинного масла в статических условиях на вспученном перлите (d 7-10 мм) и клиноптилолитовом туфе (d 2-3 мм), модифицированных с помощью ГКЖ-10.

Термическая обработка при $\geq 100^\circ\text{C}$, проведенная с целью ускорения процесса поликонденсации и образования гидрофобной оболочки на поверхности зерен модифицированного сорбента, повлияла на двухкратное увеличение маслосмочности вспученного перлита в отличие от туфа. Температурный оптимум зафиксирован

при 150° С, который был выбран в дальнейших исследованиях для высушивания гидрофобизированных сорбентов.

Получены изотермы сорбции турбинного масла на цеолитовых туфах (рис.5.27), вспученном перлите, керамзите (рис.5.28) в зависимости от размеров зерен, модифицирующего агента (рис.5.29-5.31). Навеска сорбента 1 г, объем раствора 100 мл, концентрация турбинного масла 2.5 мг/мл, время контакта 1 ч. Определение сорбционной способности в динамических условиях проводили путем пропускания сверху вниз исследуемого раствора с турбинным маслом через колонку диаметром 38 мм, заполненную сорбентом.

Изотермы обмена на исходной форме сорбентов, снятые в интервале концентраций турбинного масла до 2500 мг/л, имеют четко выраженный ступенчатый характер, значения емкости не превышают 150 мг/г (рис.5.26, 5.27).

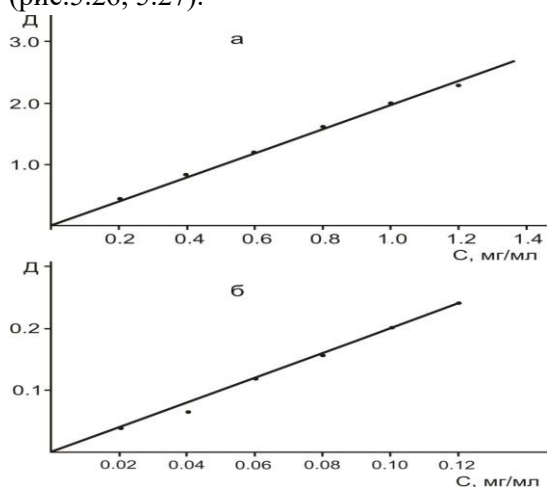


Рис. 5.25. Калибровочные графики определения в воде турбинного масла концентраций: а – высоких; б – низких

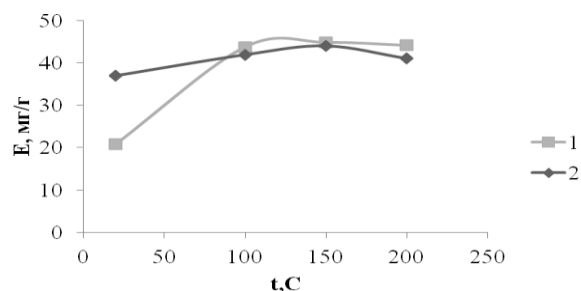


Рис. 5.26. Влияние температуры высушивания сорбентов, гидрофобизированных ГКЖ-10, на сорбцию турбинного масла: 1 – вспученным перлитом (d 7-10 мм); 2 – клиноптилолитовым туфом (d 2-3 мм)

Появление плато связано с заполнением поверхности сорбентов частицами масла, по завершении чего происходит дальнейший рост сорбции в результате превращения гидрофильной поверхности сорбентов в гидрофобную.

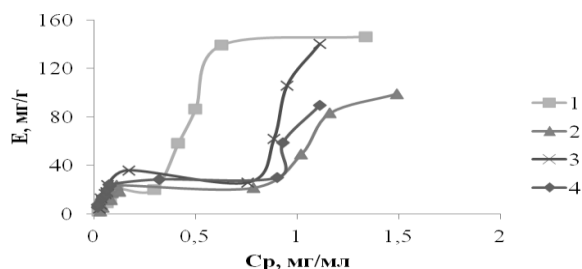


Рис. 5.27. Изотермы сорбции турбинного масла на цеолитовых туфах: 1,2,3 – морденитовый туф; 4,5 - клиноптилолитовый туф; 1,3,4,5 – диаметр зерен 1-2 мм; 2 – диаметр зерен 2-3 мм

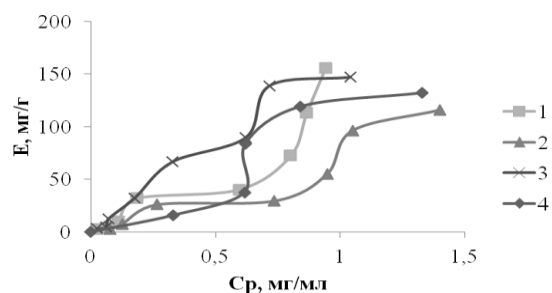


Рис. 5.28. Изотермы сорбции турбинного масла на: 1,2 – вспученном перлите; 3,4 – керамзите; 1,3 – диаметр зерен 3-5 мм; 2 - диаметр зерен 7-10 мм; 4 - диаметр зерен 5-10 мм

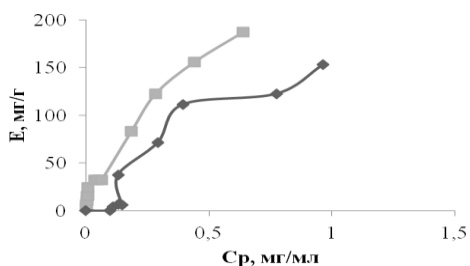


Рис. 5.29. Изотермы сорбции турбинного масла на модифицированном ГКЖ-10 туфе: 1- клиноптилолитовом; 2 – морденитовом

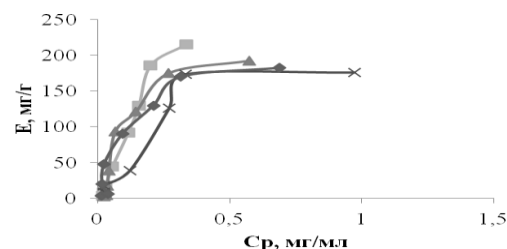


Рис. 5.30. Изотермы сорбции турбинного масла на модифицированном ГКЖ-10 вспученном перлите: 1,2 – диаметр зерен 5-7 мм; 3,4 – диаметр зерен 7-10 мм; 1,3 – с термической обработкой; 2,4 – без термической обработки

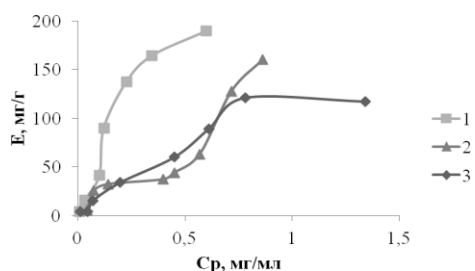


Рис.5.31. Изотермы сорбции турбинного масла на керамзите, модифицированном ПЭС-3: 1,2 – диаметр зерен 3-5 мм; 3 – диаметр зерен 5-10 мм; 1,3 – с термической обработкой; 2 – без термической обработки

Изотермы гидрофобизированных сорбентов не содержат ступенек и являются почти прямолинейными в широком интервале концентраций. Модифицирование увеличивает маслоспособность сорбентов: максимальное увеличение до 215 мг/г достигнуто на модифицированном ГКЖ-10 вспученном перлите с термической обработкой (рис. 5.30). Влияние природы модифицирующего агента невелико, более существенна зависимость маслоспособности от размера зерен сорбента: чем крупнее зерна, тем ниже маслоспособность (рис. 5.31).

Как показано в табл.5.13, максимальное значение нефтепродуктов в сточной воде ГО ГРЭС найдено равным 17.5 мг/л. В табл. 5.14 приведены данные изотерм по степени извлечения сорбентами из воды, содержащей турбинное масло в концентрации, наиболее приближенной к реальной.

Таблица 5.14

Сорбционная очистка промливневых сточных водах ГО ГРЭС от турбинного масла

Сорбент	Диаметр зерен, мм	модификатор	Концентрация турбинного масла в воде, мг/л		Степень очистки,%
			в очищаемой	в очищенной	
К	1-2	-	46.0	21.7	53
-	2-3	-	50.0	34.3	43
-	-	ПЭС-3*	58.0	10.9	81
-	1-2	ГКЖ-10*	55.0	16.0	71
М	-	-	70.0	43.8	61
-	2-3	-	68.0	17.1	75
-	1-2	ПЭС-3*	56.0	13.8	75
-	-	ПЭС-3	57.0	23.7	58
-	-	ГКЖ-10	98.0	97.3	1
В. перлит	3-5	-	52.0	24.0	3
-	7-10	-	108.0	77.3	28
-	5-7	ГКЖ-10*	53.0	19.3	64
-	-	ГКЖ-10	60.0	33.0	45
-	7-10	ГКЖ-10	51.5	15.0	71
Керамзит	3-5	-	51.6	23.5	58
-	10-20	-	57.5	54.3	6
-	3-5	ПЭС-3*	50.5	9.2	81
-	-	ПЭС-3	100.0	73.7	26
-	5-10	ПЭС-3*	50.0	10.3	82
-	-	ПЭС-3	100.5	81.7	14
-	3-5	ГКЖ-10*	53.0	12.3	77
-	5-10	-	58.0	47.7	18

Условные обозначения: К – клиноптилолитовый туф; М– морденитовый туф; в.перлит- вспученный перлит; * - модифицирование с последующей термической обработкой

Из таблицы видно, что немодифицированными цеолитами удаляется около половины примесей нефтепродукта в воде, модифицированными – ¾ части. Для применения вспученного перлита необходимо его модифицирование гидрофобизирующим агентом. Керамзит необходимо применять в дробленном виде. Однако следует отметить, что ни в одном опыте не достигнута необходимая глубина очистки до ПДС 0.03 мг/л.

Для очистки воды от турбинного масла исследованы сорбционные свойства тугнуйского угля, применяемого на ГО ГРЭС в качестве топлива. Эксперименты проведены в описанных выше условиях, размер частиц

тугнуйского угля 1-2 мм (табл. 5.15). Полученные результаты показали высокую эффективность очистки воды от турбинного масла с использованием тугнуйского угля.

Таблица 5.15

Результаты применения тугнуйского угля (d=1-2 мм) для очистки воды от турбинного масла

Взято масла, мг/л	Остаточное содержание масла, мг/л	Поглощенное количество масла, мг/г	Степень поглощения, %
17	13	0.40	23.5
26	7.1	1.89	82.5
50	8.75	4.12	72.7
100	8.97	9.10	91.0
200	8.11	19.19	95.9
500	90	41.00	82.0
1000	110	89.00	89.0
1500	39.5	146.05	97.4
2000	228	177.20	88.6
2500	167	233.60	93.3

Очистка воды от турбинного масла изучена в динамических условиях в различных вариантах: при фильтровании через однородную загрузку в исходной и модифицированной формах, через двух- и трехслойные разнородные загрузки, а также исследовано двух- и трехступенчатое фильтрование. Варьировалась также концентрация масла от 20 до 200 мг/л.

Для сорбции турбинного масла в динамических условиях (рис.5.32–5.34) характерна низкая задерживающая способность в начальный период времени: наблюдается проскок масла в первых порциях фильтрата, в особенности, при фильтровании через немодифицированные формы сорбентов. При дальнейшем фильтровании наблюдается снижение концентрации масла, сохраняющееся в течение продолжительного времени. Подобные кривые наблюдались для динамики фильтрационного концентрирования суспензий, что объяснено “зарядкой” поверхности сорбента (Веницианов и др., 1983). Под “зарядкой” поверхности понимается образование гидрофобного монослоя на поверхности сорбента, способного притягивать к себе следующие гидрофобные молекулы из раствора. Выходные кривые турбинного масла обнаруживают периодическое повышение остаточного содержания масла. Предполагается, что периодический проскок турбинного масла в фильтрат происходит в результате проявления коалесценции. Особенностью сорбции турбинного масла в динамических условиях явилась невозможность достижения полного длительного отсутствия масла в фильтрате и полного насыщения сорбентов, наступающего при равенстве концентраций масла в исходном и вытекающем растворах.

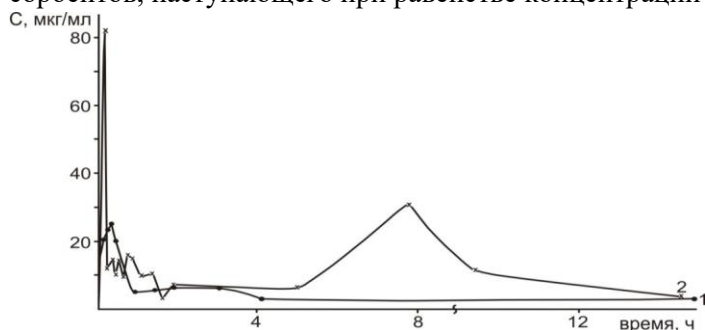


Рис. 5.32. Выходные кривые сорбции турбинного масла на вспученном перлите: 1 – модифицированном ГКЖ-10; 2 – немодифицированном (d 7-10 мм, масса сорбента 30 г, концентрация масла 50 мг/л, пропущено 1911 мл, извлечено масла 935.6 мг)

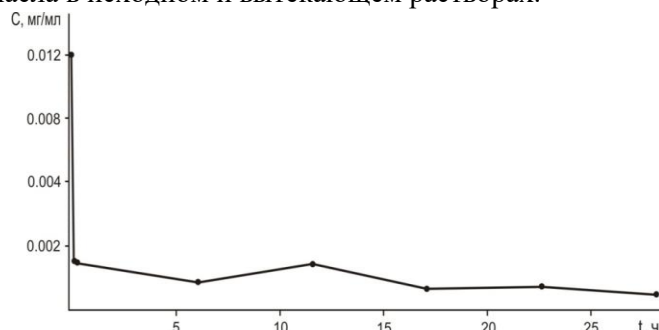


Рис. 5.33. Выходные кривые сорбции турбинного масла двухслойной загрузкой клиноптилолитовый туф – вспученный перлит, модифицированный ГКЖ-10 (нижний слой – клиноптилолитовый туф, масса 30 г, верхний слой – модифицированный вспученный перлит, масса 30 г, концентрация турбинного масла 20 мг/л, пропущено 10700 мл, извлечено 1550 мг масла)

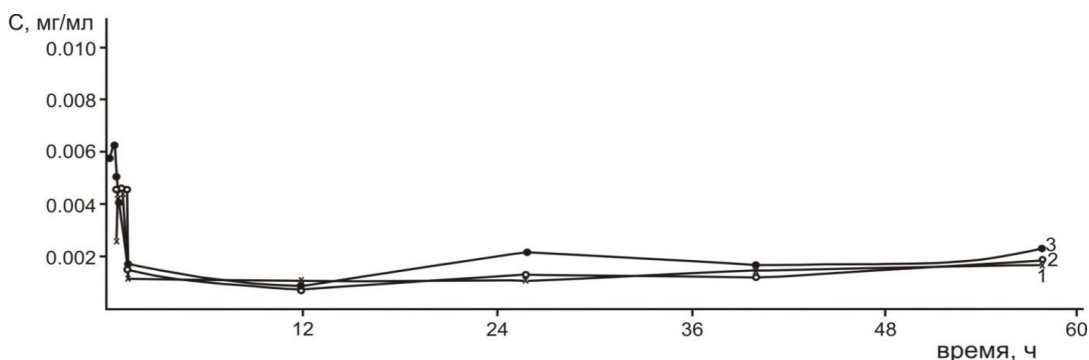


Рис. 5.34. Трехступенчатое фильтрование раствора турбинного масла через модифицированные двухслойные загрузки клиноптилолитовый туф – вспученный перлит: 1 – первая ступень; 2 – вторая ступень; 3 – третья ступень (нижний слой- модифицированный ГКЖ-10 клиноптилолитовый туф, d 2-3 мм, масса 30 г, верхний слой – вспученный перлит, модифицированный ГКЖ-10, d 7-10 мм, масса 30 г, концентрация турбинного масла 20 мг/л, пропущено 8130 мл, извлечено на первой ступени – 1517.1; на второй – 1515; на третьей – 1452 мг масла)

Проведенные эксперименты показали, что при применении клиноптилолитового туфа исходная концентрация масла 50 мг/л снижается до 2 - 6 мг/л, вспученного перлита 4 - 9 мг/л, модифицированного перлита 3.5 - 6 мг/л, керамзита (d=10-20мм) 2.5 - 8 мг/л, керамзита (d=5 - 10мм) 1.8 - 8 мг/л, модифицированного керамзита (d=5-10мм) 3 - 6 мг/л. Пропускание очищаемой воды через двухслойный фильтр туф-керамзит (d=5-10мм) снижает концентрацию масла до 1.4 - 8 мг/л, туф-керамзит (d=10 - 20 мм) 1.4 - 7 мг/л.

Концентрация 200 мг/л в исходной воде снижается до 1.1 - 4 мг/л при применении состава туф - вспученный перлит, до 2.2 - 4 мг/л для состава керамзит - вспученный перлит. Использование 3-хслойного фильтра туф - керамзит - вспученный перлит позволяет достигнуть остаточной концентрации масла 0.2 - 4 мг/л. При применении модифицированных сорбентов в 2-хслойной загрузке туф-вспученный перлит остаточное содержание масла находится в пределах 2 - 4 мг/л. Применение колонки с 2-хслойными модифицированными загрузками туф - вспученный перлит снизило остаточное содержание масла до 1.3 - 4 мг/л.

Трехступенчатое фильтрование раствора концентрацией 20 мг/л через 3 колонки с 2-слойными загрузками туф - вспученный перлит позволило получить остаточное содержание масла в фильтрате 1 - 4 мг/л.

Таким образом, сорбционная очистка воды в динамических условиях, независимо от исходного содержания масла (от 20 до 200 мг/л), обеспечивает глубину очистки до остаточного содержания < 10 мг/л. Применение 2-хслойной загрузки в любом из изученных сочетаний более эффективно, чем однослойной. Достаточно стабильное снижение концентрации масла в вытекающем растворе до 0.5 – 1.5 мг/л наблюдается при применении 2-хслойной загрузки немодифицированный цеолитовый туф - модифицированный вспученный перлит (рис.5.33). Трехслойная загрузка цеолитовый туф – керамзит - вспученный перлит мало отличается по эффективности от двухслойной. Применение двух- и трехступенчатого фильтрования позволяет добиться более устойчивых показателей качества воды (рис.5.34).

Для сравнения, применение антрацита, песка при очистке сточной воды от нефтепродуктов позволяет достигнуть снижения их концентрации до 5 - 10 мг/л. Достигаемая глубина очистки воды от нефтепродуктов при исходной концентрации 100 мг/л методом коалесценции составляет 10 - 15 мг/л, методом флотации достигается снижение от 200 мг/л до 20 - 60 мг/л, адсорбции от 100 до 1 - 3 мг/л, химическим методом от 50 до 1 - 10 мг/л, биохимическим от 100 до 1 - 10 мг/л (Кузубова и др., 1992). Таким образом, полученные нами результаты показывают возможность применения вспученного перлита, керамзита и цеолитовых туфов для сорбционного метода снижения концентрации нефтепродуктов в сточной воде.

Проведены эксперименты по регенерации отработанных сорбентов в статических и динамических условиях водой комнатной температуры, горячей водой (80-90°C) и обжигом в муфельной печи (табл.5.16).

Степень регенерации сорбентов вспученного перлита (d 7-10 мм) в статических условиях водой комнатной температуры достигает 55 %, клиноптилолитового туфа 1 %, туфа горячей водой 10 %. В динамических условиях степень регенерации вспученного перлита горячей водой объемом 1100 мл составила 16 %.

При термическом способе регенерации полное выгорание масла в течение 1 часа происходит при 500° С (табл.5.16).

Таблица 5.16

Определение температуры обжига турбинного масла

Навеска масла, мг	Температура, °С	Найдено масла после обжига, мг	Степень обжига, %
50.0	100	49.3	1.40
49.8	200	48.3	2.95
50.1	300	3.5	93.20
49.9	400	0.3	99.30
50.0	500	0	100

По нашим рекомендациям на очистных сооружениях промливневых сточных вод ГО ГРЭС были установлены два открытых безнапорных фильтра с металлическим корпусом перед двумя соединенными между собой прудами-отстойниками. Очищаемая вода проходила последовательно через оба пруда и, разделяясь на два потока, попадала на фильтры. Размеры прямоугольных в плане фильтров – 4х4м, высота 2 м, днище конусообразное. В феврале 1990 г. оба фильтра были загружены цеолитом Холинского месторождения крупностью 1-3 мм на высоту 20 см, в марте были взяты пробы воды на анализ (табл. 5.17). По сравнению с данными табл. 4.78 видно значительное снижение ХПК и концентрации нефтепродуктов после дополнительной очистки на цеолитовых фильтрах.

Достаточно высокая эффективность очистки воды от турбинного масла с использованием тугнуйского угля позволяет рекомендовать его для включения в предлагаемую схему очистки наравне или взамен цеолита. Отработанный уголь можно использовать в качестве топлива, что позволит решить проблему его безотходной утилизации.

Таблица 5.17

Суточный анализ сточных вод ГО ГРЭС после установки фильтров с цеолитовой загрузкой

Показатели	Место отбора проб									
	Из главного корпуса	Перед фильтрами							После фильтров	
		Время отбора проб								
	12	8	10	12	14	16	18	20	8	20
Хлориды, мг/л	4.4	5.3	5.3	4.6	4.7	5.1	5.0	5.1	4.5	4.9
Сульфаты, мг/л	60.2	50.4	50.4	52.5	56.0	53.2	55.3	56.0	56.0	63.0
ХПК	25.2	79.6	80.6	49.5	69.9	40.8	46.6	68.9	19.4	18.4
Железо общ, мг/л	0.4	0.6	0.7	1.8	1.0	1.0	0.8	0.6	0.7	0.6
Нефтепродукты, мг/л	1.3	2.3	4.1	4.0	3.2	5.4	2.1	5.8	0.3	0.2

Глава 6.

ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТИТОВ В АГРОПРОМЫШЛЕННОСТИ

6.1. Биологическая активность цеолитов

В настоящее время не вызывает сомнений проявление природными цеолитами биологической активности. Исследованиям механизма биологического действия, начатым в 70-х годах XX-го столетия, посвящено множество работ, наиболее полный перечень которых приведен в обзорах (Паничев и др., 2001; Голохваст и др., 2009). В настоящее время бурно развивается новое направление медицинской минералогии (Голохваст и др., 2008).

Интерес к природе биологической активности цеолитов возник в связи с замеченным в 1922 г. известным сибирским геологом П.Л. Дравертом явления литофагии (литос - камень, фагос – пожирание) среди диких животных. Однако природные цеолиты не являются единственными минералами, проявляющими биологическую активность. Выделено 12 групп съедобных пород (кудюритов): силицитовая, цеолитовая, смектитовая чистая, смектитовая смешанная, слюдисто - смектитовая, слюдисто - каолининовая, хлорит - слюдистая, хлорит – слюдисто - карбонатная, карбонатно- глинистая, карбонатная, вермикулитовая, смектит - хлоритовая, из которых наиболее высокой активностью обладают цеолитовые кудюриты, на порядок ниже смектитовые кудюриты и еще меньше кудюриты гидрослюдистых минеральных линий (Паничев и др., 2001). Механизм их биологического действия основан не только на ионообменных и адсорбционных свойствах, но и регулировании внутреннего минерального гомеостаза, обмена веществ в организме (Бгатов, 1993; 1999; Голохваст и др., 2009, а). Роль минералов как ионорегуляторов состоит в нейтрализации токсического действия избыточных количеств калия и /или магния путем их избирательной сорбции или ионного обмена на дефицитные элементы - натрия и кальций. Минеральный гомеостаз организма обеспечивается поддержанием на должном уровне концентрации различных химических элементов, недостаток или избыток которых приводит к различным патологическим изменениям. В настоящее время требуется создание и внедрение в практику методов “фоновой” терапии, позволяющих нормализовать минеральный гомеостаз человеческого организма и повысить структурные и функциональные резервы здоровья, оптимизировать функционирование адаптационных механизмов человека. Авторы (Паничев и др., 2001; Голохваст и др., 2009, б) глубоко убеждены в том, что медицина будущего должна строиться на технологиях естественной авторегуляции живых систем, в т. ч. с использованием природных минералов.

Отсутствие мутагенных, канцерогенных свойств Холинских цеолитов позволило использовать их для получения целого ряда биологически активных пищевых добавок (БАД) с различными растительными наполнителями (Природные, 1999). Употребление их позволяет нормализовать липидный, белковый, углеводный, обменные процессы, повысить иммунитет, устойчивость к стрессу, улучшить репродуктивную функцию, функцию печеночной клетки, оптимизировать макро- и микроэлементный состав, снизить действие токсичных, радиоактивных веществ, вывести из организма ионы тяжелых металлов, увеличить площадь биохимических реакций в кишечнике, повысить уровень гемоглобина в крови. Так, излечение больных вирусным гепатитом с применением “Литовита” происходит быстрее, чем у пациентов, получавших “Урсосан” (препарат на основе медвежьей желчи) при стандартной патогенетической терапии (Голохваст и др., 2009). Включение «Литовита» в комплексную терапию различных заболеваний повышает эффективность лечения, сокращает период манифестации основных климатических симптомов, способствует нормализации в более короткие сроки лабораторных показателей, уменьшает побочное действие токсичных лекарственных препаратов.

В середине 90-х годов XX века впервые были созданы научно-производственные фирмы, занимавшиеся разработкой и выпуском биологически активных минеральных добавок к пище на основе цеолитовых пород: “Новь” в г. Новосибирске и “Колос” в г. Уссурийске (Паничев и др., 2003). К началу 2000 г. появились еще три предприятия: “Литос” в г. Тюмень, “Цамакс” в г. Москва, “Ковчег II” в г. Владивосток. В настоящее время производятся различные БАД на основе цеолитов: Бактистатин (ОАО “Щелковский витаминный завод”, Россия), Бицеол (НПВ ООО “Цеолит”, Россия, Шивыртуйское месторождение), Литовит и Оптисорб (НПФ “Новь”, Россия, Холинское месторождение), Сахабактисубтил (ГНУ ЯНИИСХ СО РАСХН, Россия), Цесейдин (ОАО “БИОСП”, Россия).

Первый зарубежный препарат Мегамин, разработанный совместными усилиями хорватских, австрийских, немецких и американских ученых (Tribo Min, Хорватия) появился в 2003 г. (Паничев и др., 2003). Далее последовало появление препаратов ACZ nano (Results RNA, США), Super-Z-Lite Zeolite (Omica Organics, США), ZNatural (LifeLink Pharmaceuticals, США), Natural Cellular Zeolite Powder (ZeoPure) (Zeo Health, США), Ultra Liquid Zeolite (Liquid Zeolite Company Inc. , США), Natural Cellular Defense (Waiora (США) (Голохваст, 2010; Борисов, 2014).

По результатам исследований произведены промышленный выпуск противодиарейного препарата с условным названием “Климонт” (АКО “МПИ Синтез”, г. Курган), противоязвенный препарат на основе Закар-

патского цеолита “Грацемет”. Установлено, в частности, что по противоязвенной активности “Грацемет” превышает облепиховое масло в 2 раза, а метилурацил – в 4.5 раза. Биологически активная добавка Гликолит на основе клиноптилолита эффективна при лечении сахарного диабета (Голохваст, 2008, а). Создано раневое покрытие “Литопласт” на основе цеолитового порошка в полупроницаемой оболочке, способствующее ускоренной регенерации нарушенных тканей. Получен положительный результат при лечении иммунодефицитных состояний биологически активной добавкой Мегамин, представляющей собой трибомеханически активированный цеолит (ТМАЦ) (Голохваст и др., 2008, а).

Однако, по мнению ряда авторов, высокая эффективность применения цеолитов в медицине, иногда превосходящая эффективность сильнодействующих фармпрепаратов, не может являться основанием для перевода их в разряд фармакологических препаратов (Артеменко, 2009). Одной из причин является зависимость биологической активности природных цеолитов от состава и морфологии частиц, которая проявляется в различных, иногда во взаимоисключающих механизмах, в условиях прямого контакта с организмом человека. Будучи разнообразными по составу даже в пределах пласта одного месторождения, применение цеолитов в медицине может привести к получению препаратов с разными медико-биологическими характеристиками, поэтому это требует введения стандартизации состава и свойств цеолитов каждого месторождения. Для примера, цеолиты Вангинского месторождения проявляют иммунопротекторные и антиоксидантные свойства в отличие от цеолитов Куликовского месторождения, которые усиливают свободнорадикальные реакции и подавляют систему местного иммунитета. Причина кроется в различии их структур: клиноптилолитсодержащая порода Вангинского месторождения имеет пластинчатую структуру, а морденитсодержащая порода Куликовского месторождения – игольчатую, которая оказывает механическое повреждающее действие на клетки (Голохваст, 2011).

6.2. Применение цеолитов в качестве кормовой добавки

В подавляющем большинстве исследований, посвященных применению природных цеолитов в качестве добавок, используется их природная форма. В наших исследованиях цеолитовые туфы служили носителями микроэлемента – лантана или селена.

В течение многих лет селен и его соединения считались исключительно ядовитыми для живых организмов (Хеннинг, 1976). Впервые случаи токсикоза описаны в США в 30-40 гг. 20-го века. Позднее территории с избытком селена в почвах и растениях были установлены во многих странах: в России, Канаде, Ирландии, Колумбии, Англии, Австрии и др. В России к регионам с высоким содержанием селена в почвах, превышающим ПДК, относятся Барыкская долина Тувы, Челябинская область. Крупные селенодефицитные регионы выявлены в Китае, Новой Зеландии, Монголии, в России – Забайкалье, Ярославская область, Удмуртия, Карелия, некоторые области Сибири и Дальнего востока (Хеннинг, 1976; Кудрявцев, 1961).

Заболевание людей от нехватки селена (эндемическая кардиомиопатия) впервые зарегистрировано в 1935 г в Китае, в провинции Кешан. Однако систематическое изучение этого заболевания было проведено только в 60-е годы прошлого века. В 1986-1987 гг. выявлена болезнь Кешана со стертым латентным и хроническим течением в Читинской области (Вощенко, 1989). Подсчитано, что около 80 различных заболеваний людей возникает из-за дефицита селена (Ковалевский, 1993).

В 1936 г в Бурятии зарегистрирована беломышечная болезнь среди ягнят, причиной которой был недостаток селена в кормах (Жарников и др., 1973). Введение селенита натрия в корм овцам обусловило эффект выздоровления животных (Андреев и др., 1965). В Читинской области недостаток селена привел к массовой болезни ягнят и телят, вплоть до их гибели (Прудеева, 2004). Введение селенита натрия в корм овец при беломышечной дистрофии привело к их выздоровлению.

Исследование жителей Улетовского района Читинской области показало низкое, в 2-2.5 раза, потребление нутриента по сравнению с населением остальной части области: взрослые потребляли не более 48-49 мкг, а дети и подростки - около 23 мкг (Самойленко и др., 1989). Проведено также изучение пищевой селеновой цепи в с. Танха (Забайкалье), которое выявило значительную обедненность (до 2.4 мкг/кг) селеном ячменя, овса, пшеницы, выращенных в этой местности (Осипова, 1989).

Обнаружение связи между низким содержанием элемента в кормах и некоторыми заболеваниями позволило предположить о необходимости селена животным. Современными исследованиями установлено, что сдвиги в экологии селена влекут множество повреждений различных органов, систем человека и животных (Селен, 1989; Кудрявцев, 1961; Селен, 1995; Авцын и др., 1991). Установлено, что селен является функциональным компонентом фермента глутатионпероксидазы, который обладает антиоксидантными свойствами и предупреждает некоторые заболевания у животных, реактивные состояния у человека. Специальная исследовательская группа ВОЗ пришла к выводу, что селен удовлетворяет критериям необходимости для человека (Селен, 1989). В 2000 г в России принято Постановление Главного государственного санитарного врача РФ “О коррекции качества питьевой воды по содержанию биогенных элементов”, в т.ч. селена (Онищенко, 2001). По данным Минздрава, 80 % россиян испытывает недостаток содержания селена в пищевом рационе. В организме взрослого человека количество селена колеблется от 3 до 14.6 мкг. Согласно рекомендациям, для профилактики и лечения селенодефицитных состояний суточный рацион питания человека должен содержать не менее 50 мкг селена (Селен, 1989). Для взрослого человека предел безопасного и адекватного суточного потребления составляет 5-200 мкг или в расчете на массу тела 0.7-2.8 мкг/кг (Кудрявцев, 1961; Голубкина, 2006). По данным Национальной Академии США, для большинства видов животных считается достаточной концентрация селена 100-2000 мкг/кг рациона (Gooyer, 1989). Однако исследования последних лет повлияли на изменение официальных рекомендаций по потреблению селена. В Европе рекомендуемый уровень потребления селена для взрослых людей составляет 55 мкг/сутки при верхнем уровне 300 мкг/сутки (Багрянцева и др., 2012). В России в соответствии с МР 2.3.1. 2432-08 “Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации” норма потребления селена для женщин составляет 55 мкг/сутки, для мужчин – 70 мкг/сутки при верхнем допустимом уровне 300 мкг/сутки.

Биогеохимические пути миграции селена те же, что любого другого элемента: горные породы – почвы, природные воды – растения – животные организмы – человек. Содержание селена в почвах зависит от почвообразующей породы и типа почв и варьирует от $10 \cdot 10^{-6} \%$ до $1 \cdot 10^{-4} \%$ (Лебедев, 1973; Ермаков, 1967). Некоторые почвы биогеохимических селеновых провинций содержат селена до $10^{-3} \%$. Наиболее богаты им торфяные, серые лесные, лесново - подзолистые почвы, черноземы. Среднее содержание селена в почвах на территории бывшего СССР составляет $20^{-4} - 10^{-5} \%$ (Ермаков и др., 1974).

Основными источниками поступления микроэлемента в организм человека и животных являются продукты питания и вода. Из продуктов наиболее богаты селеном мясо и продукты морского происхождения (0.4-1.5 мг/кг) (Селен, 1989). Некоторые виды круп, зерновых и злаковых продуктов могут вносить ощутимый вклад в потребление селена с рационом, однако содержание в них микроэлемента в зависимости от условий произрастания находится в пределах 0.1 – 0.8 мг/кг. Молочные продукты содержат небольшое количество селена - до 0.3 мг/кг, фрукты и овощи и того меньше - до 0.1 мг/кг.

Концентрация селена в природной воде обычно колеблется от нескольких десятых до 2 - 3 мкг/л. Наибольшее количество селена (>10 мкг/л) содержится в водах регионов с повышенным содержанием селена в почве. Поступление селена с воздухом очень незначительно, менее 0.04 нг/м³ (Селен, 1989).

Селен локализуется преимущественно в белковой фракции растительных и животных тканей (Селен, 1989). В зернах пшеницы, ржи, ячменя, овса, семенах гороха, подсолнечника и льна, селен полностью находится в органической, белковой форме (Hamilton, 1963). Поглощенные растениями селенит - и селенатионы восстанавливаются до Se (II), который находится в белках, главным образом, в виде селенметионина (Селен, 1995). В отличие от растений, животные не могут синтезировать селенметионин, селен входит в состав селенопротеидов в виде остатка селеноцистеина.

Биодоступность селена различных продуктов и источников оценивается по способности селена предотвращать и снижать селенодефицитные состояния, накапливаться органами, повышать активность глутатионпероксидазы (Микронутриенты, 2002). Исследована биодоступность органических и неорганических форм селена по предотвращению цирроза печени у Se-дефицитных крыс. Выявлено, что только у 16 из 281 крысы биодоступность органического селена выше на 20 %, чем селенита натрия; биодоступность селенсодержащих аминокислот сравнима с таковой селенита натрия, селената натрия выше на 22 % биодоступности селенита натрия,

а элементарный селен неактивен (Schwarz et al., 1974). Вопрос о преимуществе селената перед селенитом остается спорным, т.к. результаты оценки сильно различаются (Arduser et al., 1985; Thomsom et al., 1986). Природные источники селена (мясо, зерно, дрожжи, корма) при лечении экссудативного диатеза цыплят характеризовались низкой биодоступностью по сравнению с селенитом натрия на 9-25 %, биодоступность продуктов растительного происхождения составила 79 %, за исключением люцерны (96 %) (Тутельян и др., 2002). При содержании в рационе цыплят 250 мкг/кг биодоступность селена составила 78-80 %, при содержании 20, 40 мкг/кг она достигает соответственно 194 и 225 % (Cantor et al., 1975). При лечении атрофии поджелудочной железы у цыплят установлена высокая биодоступность селенметионина пшеницы, составившая 360-377 % от биодоступности селенита натрия (Cantor et al., 1975; Bunk et al., 1981). Таким образом, удовлетворительной биодоступностью обладает селен, содержащийся в пшенице. Повышению биодоступности селена способствуют высокие дозы витаминов и других антиоксидантов (Тутельян и др., 2002).

Институтом питания РАМН и рядом научно-исследовательских учреждений выработаны следующие рекомендации по коррекции селенодефицита: 1) смешивать богатую селеном пшеницу, импортируемую из США, Канады и Австрии, с пшеницей отечественного происхождения для повышения содержания селена в хлебобулочных изделиях; 2) вносить в минеральные удобрения неорганический селен для трансформации элемента в растениях, предназначенных для пищевых и кормовых целей; 3) создавать и осваивать производства по обогащению селеном пищевых продуктов массового потребления и использовать биологически активные добавки к пище, содержащие органическую форму селена. Данный подход ликвидирует недостаточность селена и позволит дозировать потребление микронутриента в зависимости от степени имеющегося дефицита. Добавление селена в почву или корма животных признается наиболее простым и эффективным решением проблемы селенодефицита (Багрянцева и др. 2012).

В последние десятилетия получен ряд селенсодержащих препаратов и пищевых БАДов, запатентованы лечебно-профилактические средства, часть которых прошла испытания на биологическое действие. Например, препараты “Селена” и “Биоселен”, полученные на основе селенобогатых дрожжей, способствуют снижению количества перекисей у больных гепатитами А и В (Голубкина и др., 1997), оказывают радиопротекторное действие у крыс (Книжников и др., 1991). Автолизат пекарских дрожжей «Se-Витасил» нормализует макромолекулярную кишечную проницаемость у крыс при анафилаксии (Гмошинский и др., 1998). Рекомендуется использовать также селенсодержащие продукты биотехнологии – дрожжи, лактобактерии, цианобактерии (Мазо и др., 2009; Зорин и др., 2006).

Содержание микроэлемента в селенсодержащих препаратах, выпускаемых в виде кормовых добавок, полученных с использованием высушенного экстракта дрожжей (типа «Селениум», «Микосорб» и др.), достигает до 1000 и 2000 мкг/кг. Также выпускается множество препаратов с неорганической формой селена, представляющих собой механическую смесь с сорбентом, в том числе, с природными цеолитами. Для пищевых целей промышленностью выпускаются селенизированные яйца птицефабриками страны в Нижневартовске Омской области и Магнитогорске. Яйца концентрируют селен до 40 мкг при вводе в корма несушек в дозе 0.06 мг в сутки. Однако следует сказать, что авторы работы (Багрянцева и др., 2012) ставят под сомнение масштабное обогащение селеном продуктов массового потребления ввиду недостаточной изученности проблемы обеспечения безопасности их применения.

За рубежом накоплен богатый опыт использования селеновых удобрений с целью повышения селенового статуса районов, обедненных селеном. В Финляндии, в соответствии с программой повышения уровня потребления селена населением, микроэлемент вносится в удобрения сельскохозяйственных культур с 1980-х гг., в результате чего удалось увеличить содержание Se в зерне овса до 0.016-0.460 мг/кг в зависимости от сорта овса и вида почвы (Aspila, 2005). Применение в Финляндии селеновых удобрений позволяет повысить содержание селена в зерне пшеницы до 230 мкг/кг, в картофеле – до 60 мкг/кг (Ylaranta, 1986).

В России исследования по обогащению культурных растений приведены в работах В. К. Космачева (1974), С. П. Торшина с соавт. (1996, а), А. А. Дудецкого (1998), Б. А. Ягодина с соавт. (1999). Опыты по определению влияния селеновых добавок на урожай позволяют говорить об угнетении урожая, начиная с дозы селенита натрия 1000 мкг/л (Ягодин и др., 1999). В работах С. П. Торшина с соавт. (1996), А. А. Дудецкого (1998)

установлено, что селен не влияет на продуктивность растений и не относится к числу необходимых для них микроэлементов. Накопление селена пшеницей и рапсом исследовано в зависимости от вносимых доз удобрения NPK и микроэлементов Mo, Zn и S (Торшин и др., 1996; Ягодин и др., 1999). При внесении биселенита натрия в дозе 2.5 мг/кг серо-лесной почвы, накопление селена в зернах яровой пшеницы достигает до 3700 мкг/кг при контроле 70 мкг/кг на фоне NPK. По данным Л. А. Решетника (2002), клубни топинамбура концентрируют элемент до 0.068, свеклы – 0.139, картофеля – 0.142 мг/кг. Зерно кукурузы может накапливать от 65 до 845 мкг/кг (Космачев, 1974). Авторами (Давыденко, 2012) апробирована технология выращивания пшеницы с повышенным содержанием селена на опытной делянке площадью 1 га в условиях Кемеровской области. Селен вносился в начале фазы цветения и в фазе молочной спелости путем опрыскивания водными растворами селенита натрия разных концентраций 0.05 – 0.075 %. Установлена способность пшеницы к аккумуляции селена до 0.037 мг/кг. Опрыскивание раствором селенита натрия повлияло на некоторое увеличение содержания клейковины и натуры.

Основываясь на результатах исследований изотерм, кинетики сорбции ионов селена на цеолититах (Зонхоева и др., 2002 а; 2004; Санжанова и др. 2006), нами готовились селенсодержащие добавки к кормам (Патенты 2321269, 2340206) и удобрениям (Патент 2283821) на основе клиноптилолитового туфа Холинского месторождения (Ревенский и др., 2006; Зонхоева и др., 2007; Хонихоева и др., 2012).

Токсичность селена требует предварительных исследований по определению зоны безопасного действия селенсодержащих кормовых добавок. Исследована токсичность цеолитита с сорбированной формой селена, а также цеолитита, предварительно обработанного белковым гидролизатом – эластином перед проведением сорбции селенита натрия (Мангутова и др., 2006; Санжанова и др. 2006, а; Санжанова и др. 2007). Гидролизат белка эластина представляет собой смесь пептидов, образующихся в результате действия пепсина. Пептиды обладают биологической активностью, проявляя соматомиметическое, иммуномодулирующее действия (Комаров и др., 1990). Связывание селена гидролизатом эластина позволяет снизить токсичность неорганической формы селена и повысить биологическую ценность кормовой добавки (Бубеев и др., 2006; 2007).

Сорбция ионов селена на цеолитите проводилась из 0.001; 0.005; 0.01; 0.05 0.1 М растворов селенита натрия. Анализ селена в фазе сорбентов проведен на приборе VRA-30. Токсичность кормовых добавок определялась экспресс-методом с использованием тест-культуры *Tetrachimena Pyriforms* (ГОСТ 13496-97) (табл.6.1).

Таблица 6.1

Влияние концентрации селена на токсичность селенсодержащего цеолитита

№	носитель	Концентрация раствора Na ₂ SeO ₄ , М	Сорбировано селена, мг/г	Токсичность (+ или -)
1	Цеолитит (Ц)	0.0001	0.06	-
2	Цеолитит	0.001	0.13	-
3	Цеолитит	0.005	0.19	-
4	Цеолитит	0.01	1.22	+
5	Цеолитит	0.05	12.7	+++
6	Цеолитит	0.1	20.9	+++
7	Ц+эластин	0.0001	0.04	-
8	Ц+эластин	0.001	0.11	-
9	Ц+эластин	0.01	3.54	-
10	Ц+эластин	0.05	14.7	-
11	Ц+эластин	0.1	20.7	+

Примечание: (-) – не токсично; (+) – мало токсично; (++) – средне токсично; (+++) – сильно токсично

Предварительная обработка цеолитита гидролизатом привела к повышению содержания селена в его фазе, при этом разница между немодифицированной и модифицированной эластином формой более заметна в случае сорбции из разбавленных растворов селенита натрия.

Токсичность селена проявляется при содержании 1.22 мг/г, сорбированного цеолититом из 0.01 М раствора селенита натрия. Однако селен, сорбированный из раствора с такой же концентрацией на цеолитите,

предварительно обработанном эластином, токсичности не проявляет, хотя его содержание в три раза выше. Токсичность селена, сорбированного цеолитом, модифицированного эластином, начинает проявляться при концентрации свыше 20 мг/г. Зоной безопасного действия селенсодержащего препарата на основе цеолитита можно считать количество селена ниже 0.19 мг/г, а модифицированного белковым гидролизатом цеолитита – ниже 14.7 мг/г. Таким образом, предварительная обработка цеолитита белковым гидролизатом уменьшает почти на порядок токсичность селена, расширяя тем самым зону его безопасного действия.

Для проведения совместных (Мангутова и др., 2006; Жамсаранова и др., 2007) экспериментов по применению селенсодержащих добавок в рационе кур нами были подготовлены препараты Ц+Se и Цеохол-Se (Ц+Г+Se). Селенсодержащая кормовая добавка (Ц+Se) состояла из селенита натрия, сорбированного на цеолитите Холинского месторождения; кормовая добавка «Цеохол - Se» представляла собой обработанный гидролизатом соединительно-тканного белка – эластином цеолитит Холинского месторождения, на котором затем проводилась сорбция селенита натрия.

Эффективность селенсодержащих кормовых добавок оценивалась на курах породы “Голландский леггорн” в возрасте 9 – 10 месяцев путем определения концентрации селена в яйцах, мясе и функционально-технологических показателей мяса кур в течение месяца. В эксперименте использовали пять групп кур. Первая группа – контрольная, получавшая кормовой рацион без добавления добавок. В кормах было низкое содержание селена 10 ± 0.15 мкг/кг. Вторая и третья группы – опытные, в рацион которых включали селенсодержащую кормовую добавку (Ц+Se) и “Цеохол – Se” (Ц+Г+Se) из расчета 5 % от массы корма. Суточное потребление селена при этом составляло в обеих группах 100 мкг/сутки. Четвертая группа кур получала корм с добавлением цеолитита без селена. В пятую группу входили куры, в рацион которых вводили 0.001 М раствор селенита натрия из расчета 100 мкг селена в сутки (табл.6.2, табл.6.3).

Таблица 6.2

Влияние селенсодержащих кормовых добавок на химический состав мяса кур

№	Схема кормления	Влага, %	Белок, %	Жир, %	Зола, %	Селен, мкг/г
1	Основной рацион (ОР)	74.64	21.02	4.39	1.11	0.20
2	ОР+Ц+Se	75.47	20.52	4.28	1.34	0.35
3	ОР+Ц+Г+Se	76.00	21.21	4.10	1.40	0.41
4	ОР+Ц	74.75	19.90	6.34	1.14	не обнаружен
5	ОР+Na ₂ SeO ₃	75.21	21.40	4.25	1.22	0.18

Таблица 6.3

Влияние селенсодержащих кормовых добавок на функционально-технологические показатели (%) мяса кур

№	Схемы кормления	Влагосвязывающая способность (ВСС)	Влагоудерживающая способность (ВУС)	Жирудерживающая способность (ЖУС)
1	Основной рацион (ОР)	68.38	74.41	75.25
2	ОР+Ц+Se	72.59	73.70	86.61
3	ОР+Ц+Г+Se	71.66	75.60	85.36
4	ОР+Ц	65.79	74.65	78.35
5	ОР+Na ₂ SeO ₃	70.58	75.01	81.69

Наилучшие результаты по химическому составу мяса кур получены при применении добавки Цеохол-Se, содержащей селен, связанный с эластином, адсорбированным на поверхности зерна цеолитита (табл.6.2). Кроме того, органическая форма селена лучше усваивается, что видно по результатам 3-го опыта. Кормление кур добавками с селеном в адсорбированной форме (опыты 2, 3) улучшает химический состав мяса кур по сравнению с экспериментом с 5-ой группой, куры в которой также получали селен, но без цеолитового туфа. В

группе кур, получавших только цеолитит (№ 4), количество жира достоверно выше. Полученный результат может быть обусловлен ионообменными, сорбционными и каталитическими свойствами цеолитита, являющегося, к тому же, источником макро- и микроэлементов. Проходя через желудочно-кишечный тракт, цеолитит удаляет избыток вредных газов, активизирует ряд пищеварительных ферментов, что положительно влияет на усвоение питательных веществ (Бубеев и др., 2006).

По функционально-технологическим показателям ВСС и ЖУС (табл.6.3) наилучшие результаты получены в экспериментах с применением добавок, содержащих селен (№ 2, 3, 5). Влияние на показатель ЖУС объясняется, очевидно, антиоксидантными свойствами селена, препятствующими окислительным процессам и деструкции жиров (Смоляр, 1989).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об улучшении химического состава мяса при кормлении кур добавками с селеном в адсорбированной форме, обогащении эссенциальным микроэлементом селеном в усвояемой и доступной для организма человека органической форме. Содержание селена составляет 41 мкг на 100 г мяса, что находится в пределах рекомендованных концентраций потребления (Рекомендованные, 2004).

Использование селенсодержащих кормовых добавок способствует получению продуктов птицеводства, обогащенных органической формой селена, что является актуальным для эндемичных регионов с недостатком селена.

Из других примеров применения цеолититов в качестве кормовой добавки можно привести весьма перспективный и рентабельный способ доочистки сточных вод Улан-Удэнского мясокомбината с использованием цеолитита (Чимитова и др., 1990). Нами проведены эксперименты по очистке сточных вод сульфитным щелоком, содержащим лигносульфоновые кислоты (Кузнецова и др., 1980), с последующей доочисткой сорбционным методом с применением цеолитита Холинского месторождения в лабораторных и полупромышленных условиях. В очищенной в лабораторных условиях сорбционным методом сточной воде, взятой из различных цехов, содержание взвешенных веществ и общих примесей снизилось в 2-3 раза, белка в 3-4- раза, жира в 2 раза. Эксперимент в полупромышленных условиях проведен в жировом цехе. Сточная вода объемом 1000 л обрабатывалась в рабочей емкости сульфитным щелоком при перемешивании путем барботирования сжатым воздухом. Выход белково – жировой массы (БЖМ) составил 90 кг. Фугат после сепарационного отделения БЖМ направляли на два последовательно соединенных резервуара, содержащих цеолитит с разными размерами зерен: 7 – 10 и 2 – 3 мм. При использовании мелкой фракции результаты оказались лучше: содержание белка с очищенной воде снизилось от 1700 до 600 мг/л, жира от 3200 до 1800 мг/л. Значения ХПК и БПК очищенной воды уменьшились соответственно от 600 – 780 до 200 -230 и от 900 – 2200 до 183 – 416 мг O₂ /л. ПДК соответствующих показателей сточной воды мясокомбината равны 272 и 125 мг O₂ /л. Полученная смесь цеолитита с белково-жировой массой после стерилизации представляла собой ценный кормовой продукт для животных. Так, питательная ценность смеси цеолитита с белково-жировой массой, извлеченной из сточных вод убойного цеха, составила 0.026 к.е. (кормовых единиц), колбасного цеха – 0.048 к.е., жирового цеха – 0.128 к.е., что равноценно питательности молочной сыворотки, пшеничной и мясо – костной муки. Способ очистки сточных вод от белков и жиров с помощью цеолититов позволит предотвратить сброс в водоемы ценных отходов, осуществить замкнутый водооборот, исключить из технологии очистки стадию регенерации отработанного сорбента и получить ценную органоминеральную кормовую добавку.

6.3. Применение цеолититов в составе удобрений

Для получения комплексного с гуминовыми препаратами селен-цеолитового минерального удобрения смешивали минеральное микроудобрение с измельченным цеолититом Холинского месторождения, содержащим селен в сорбированной форме (Ревенский и др., 2008). Гуминовый препарат (ГП) готовили из низинного торфа дельты р. Селенга. Для этого две пробы торфа массой по 100 г просеивали через сито с отверстиями диаметром 1 мм, затем заливали одну из них 0.001 % раствором NH₄OH, другую – 0.001 % NaOH, оставляли на 24 ч для наиболее полного выделения гуминового вещества. Приготовленное комплексное селен-цеолитовое

удобрение, доведенное до воздушно-сухого состояния, смешивали с минеральными удобрениями и испытывали в вегетационном опыте с пшеницей. В качестве микроудобрений использовали N_{aa} , P_{cd} и K_k в дозах: N – 2.9 г/сосуд, P_2O_5 – 2.3; K_2O –2.0 г/сосуд. Повторность каждого варианта 4-кратная. Содержание селена в зерне пшеницы определялось на энергодисперсионном поляризационном рентгеновском спектрометре ЭДПРС-1.

В 20-ти вариантах исследовалось влияние трех доз селена – 0.5; 5.0; 10.0 мг/кг (табл.6.4).

Разный способ получения гуминовых препаратов (ГП), выделенных из низинного торфа щелочью (NaOH) и 0.001 %-ной аммиачной водой (NH_4OH), практически не повлиял на урожай пшеницы (табл.6.4, варианты 2 и 3). При добавлении к фону цеолитита (вариант 4) достигнуто максимальное увеличение урожая надземной массы пшеницы на 7.9 %, зерна – на 4.8 %. Внесение Se в дозе 0.5 мг/кг по фону минеральных удобрений не повлияло на изменение урожая надземной массы и зерна пшеницы (вариант 5), как и обработка семян ГП (вариант 6).

Совместное внесение цеолитита (10 г/сосуд) и Se (0.5 мг/кг почвы) не повлияло на увеличение урожая зерна пшеницы (вариант 7). Дополнительная обработка семян пшеницы ГП (вариант 8) и введение механической смеси селена с цеолититом (вариант 9) снизило урожай надземной массы и зерна пшеницы соответственно на 7.5; 7.3; 7.8 и 13.2 %, но сказалось на увеличении массы 1000 зерен. Во всех остальных вариантах повышение дозы Se до 5.0 и 10.0 мг/кг привело к снижению урожая надземной массы и зерна пшеницы.

Фоновое содержание Se в зерне (варианты 1 и 2) очень низкое – 0.07 мг/кг. Внесение Se в дозе 0.5 мг/кг в вариантах 7, 8 совместно с цеолититом привело к повышению содержания Se в зерне до 0.54 и 0.79 мг/кг соответственно, без цеолитита – до 2.08 мг/кг. Отсюда следует, что при внесении в данной дозе селена цеолитовый туф сдерживает его усвоение пшеницей.

При повышении дозы Se до 5.0 мг/кг в присутствии цеолитита наблюдается, наоборот, увеличение его содержания в зерне от 9.1 мг/кг до 12.4 мг/кг. Следует отметить, что при внесении соли селенита натрия (вариант 10) достигается такой же уровень содержания селена, как при внесении механической смеси соли с цеолититом (вариант 14), что указывает на повышение усваиваемости селена пшеницей в присутствии цеолита. Введение ГП также способствовало увеличению содержания селена в зерне во всех экспериментах. При высокой дозе Se (10.0 мг/кг) получено наибольшее снижение урожая надземной массы и зерна пшеницы, но при этом наблюдается максимальное увеличение содержания Se в зерне, чему также способствовало присутствие в составе удобрения цеолитита и ГП.

Таким образом, полученные результаты показывают принципиальную возможность получения зерна пшеницы с достаточно высоким содержанием селена при применении сорбционной технологии введения селена в почву.

В следующих 2-летних опытах исследовалось влияние уровня азотного питания пшеницы на содержание селена в зерне яровой пшеницы при введении различных доз селенмодифицированного цеолитита и гуминовых препаратов (Ревенский и др., 2014).

Содержание селена в зерне пшеницы урожая 2007 года определяли флуориметрическим методом с 2,3-диаминонафталином по МУК 4.1.033-95 в НИИ медицинской экологии Читинской медицинской академии. Содержание селена в зерне пшеницы урожая 2008 года определяли рентгенфлуоресцентным методом на энергодисперсионном поляризационном спектрометре ЭДПРС-1(ГИН СО РАН). Предел обнаружения селена с доверительной вероятностью $P = 0,95$ первым методом составляет $8 \cdot 10^{-5}$ мкг/г, вторым – 3 мкг/г. Определения отдельных образцов проведены методом рентгенофлуоресцентного анализа с применением синхротронного излучения (РФА СИ) в Институте ядерной физики (г. Новосибирск); предел обнаружения 0.1 мкг/г. Расхождение между измерениями содержания селена в одной и той же пробе двумя последними методами не превышало норматива оперативного внешнего контроля точности.

Селен-цеолитовое минеральное удобрение смешивали с минеральными удобрениями $N_xP_{2,3}K_{2,0}$ и испытывали в течение 2-х лет (2007, 2008 гг) в вегетационных опытах. Влияние различных доз селена оценивали по следующим показателям: массе надземной части растения, массе зерна, средней массе колосьев, среднему количеству зерен, средней массе зерен, средней массе 1000 зерен, содержанию селена в зерне.

Влияние различных доз внесения селена на его содержание
в зерне яровой пшеницы

№	Вариант	Надземная масса, г/сосуд	Урожай зерна, г/сосуд	Масса 1000 зерен, г/сосуд	Содержание Se в зерне, мг/кг
1	N _{2,9} P _{2,3} K _{2,0} (фон)	73.2	35.6	43.3	0.07
2	Фон+ ГП NH ₄ OH	72.4	35.9	43.4	0.07
3	Фон+ГП NaOH	72.4	34.9	43.6	-
4	Фон+ Ц10	79.0	37.3	42.8	-
5	Фон+Se 0.5	74.0	34.9	42.9	2.08
6	Фон+Se +ГП NH ₄ OH	73.7	34.2	43.4	-
7	Фон+ Ц +Se	75.5	35.1	42.5	0.54
8	Фон+Ц10 +Se 0.5 +ГП NaOH	67.7	33.0	44.0	0.79
9	Фон+Ц10 +Se 0.5 (механич. смесь)	67.5	30.9	44.1	-
10	Фон+Se 5.0	68.8	31.8	43.7	9.1
11	Фон+Se 5.0 + ГП	64.0	30.5	42.0	11.3
12	Фон+Ц10 +Se 5.0	63.8	29.2	42.8	12.4
13	Фон+ Ц10+Se 5.0+ГП	62.9	31.6	42.0	12.4
14	Фон+Ц10+Se 5.0 (механич.смесь)	67.4	31.8	42.1	9.2
15	Фон+ Se10.0	68.3	31.9	41.4	28.3
16	Фон+ Se 10.0+ ГП	58.9	27.4	42.3	33.6
17	Фон+ Ц10+Se10.0	65.8	31.0	42.9	31.1
18	Фон+ Ц10+Se 10.0+ГП	67.0	30.4	40.3	30.1
19	Фон+ Ц10+Se10.0 (механич. смесь)	70.8	34.4	42.1	27.4
20	Фон+Ц10+Se 0.5+ГП NH ₄ OH	69.3	32.3	41.6	-

Примечание: Ц – цеолитит, ГП – гуминовый препарат. Размерность дозы внесения цеолитового туфа - г/сосуд; Se – мг/кг

Опыты 2007 г. (табл.6.5) были посвящены исследованию накопления селена в зерне пшеницы в зависимости от трех доз селена: 0.5; 1.5 и 2.5 мг/кг почвы при различном уровне минерального питания азотом: низким – 0.5, среднем – 1.0, высоком – 1.5, очень высоком – 2.5 г/сосуд. В качестве контроля служили опыты с использованием цеолитита, не содержащего селен. В опытах 2008 г. исследовали влияние гуминовых препаратов на накопление селена в зерне пшеницы при внесении высоких доз микроэлемента – 1.0; 2.5; 5.0; 10.0 мг/кг почвы (табл.6.6) на фоне постоянного уровня макроудобрения N_{2,5}P_{2,3}K_{2,0}.

В вариантах без внесения селена наибольшие значения изученных показателей получены на фоне средней дозы азота 1.0 г/сосуд (табл.6.5). При применении очень высокой дозы азота (2.5 г/сосуд) и Se в дозе 2.5 мг/кг отмечена тенденция к увеличению средней массы колосьев, среднего количества зерен и средней массы зерен, однако эти значения не превысили значений критерия достоверности НСР_{0,95}. Из этого следует, что доза селена 2.5 мг/кг не оказала явного угнетающего действия на растение. Аналогичный вывод в отношении отсутствия токсического действия на пшеницу дозы селена 2.5 мг/кг почвы сделан авторами работ (Ягодин и др., 1999; Торшин и др., 1996).

Максимальное значение по показателю средней массы 1000 зерен получено при азотном питании 0.5 – 1.0 г/сосуд и дозе селена 1.5 мг/кг почвы. Так, масса 1000 зерен увеличилась с 32.64 г в контрольном опыте (вариант 1) до 35.11 при дозе Se 1.5 мг/кг почвы (вариант 3).

Содержание селена в зерне яровой пшеницы возросло в соответствии с количеством внесенного с цеолититом микроэлемента при одной и той же дозе азота. Повышение уровня азотного питания пшеницы до максимального значения 2.5 г/сосуд привело к снижению содержания селена в зерне, кроме варианта со средней дозой азота 1 г/сосуд. Внесение азота в дозе 1 г/сосуд способствовало наиболее интенсивному накоплению селена в зерне. В работах (Торшин и др., 1996; Ковалевич и др., 2010) также установлено закономерное уменьшение содержания селена в зерне яровой пшеницы с увеличением дозы азотных удобрений. Авторами в вегетационных опытах с яровой пшеницей селен вносился в почву в форме соли гидроселенита натрия. Макси-

мальное поступление селена в зерно при использовании соли составило 3.820 мг/кг (Ягодин и др., 1999) и 1.761 мг/кг (Торшин и др., 1996). При применении цеолитита в качестве носителя селена в нашем опыте (вариант 8) этот показатель составил 9.8 мг/кг. Как показано в табл.6.4, селен поступает в зерно в сорбированной на цеолитите форме в большей степени, чем при использовании соли селенита натрия и механической смеси селенита натрия с цеолититом (Ревенский и др., 2008). Полученные данные послужили еще одним подтверждением повышения уровня накопления селена в зерне пшеницы при применении цеолитита в качестве его носителя.

Таблица 6.5

Влияние азотного питания на накопление Se в зерне яровой пшеницы (2007 г.)

№ п/п	Варианты	Масса колос-сьев, г	Количество-зерен, шт.	Масса зерен, г.	Масса 1000 зерен, г	Содержание Se в зерне (*), мг/кг	Содержание Se в зерне (**), мг/кг
1	N0.5 PK+ Ц 10	23.88	559	18.25	32.64	не обн.	0.9
2	N0.5 PK Se 0.5 + Ц	25.57	606	19.71	32.02	не обн.	3.9
3	N0.5 PK Se 1.5 + Ц	27.02	600	21.07	35.11	5.4	н/ опред.
4	N0.5 PK Se 2.5 + Ц	24.05	549	18.59	33.86	7.8	4.6
5	N1.0 PK + Ц	27.32	626	21.58	34.47	не обн.	0.9
6	N1.0 PK Se 0.5 + Ц	24.86	575	19.02	33.07	4.9	6.1
7	N1.0 PK Se 1.5 + Ц	26.75	602	20.60	34.21	3.0	5.9
8	N1.0 PK Se 2.5 + Ц	29.08	664	21.75	32.75	5.8	9.8
9	N1.5 PK + Ц	23.98	575	17.99	31.28	не обн.	0.9
10	N1.5 PK Se 0.5 + Ц	22.59	566	16.52	29.18	не обн.	2.9
11	N1.5 PK Se 1.5 + Ц	27.75	681	21.51	31.58	не обн.	3.3
12	N1.5 PK Se 2.5 + Ц	27.01	669	20.29	30.32	не обн.	5.0
13	N2.5 PK + Ц	21.77	570	15.72	27.57	не обн.	0.9
14	N2.5 PK Se 0.5 + Ц	25.05	648	17.98	27.74	не обн.	3.9
15	N2.5 PK Se 1.5 + Ц	25.12	625	18.13	29.00	не обн.	2.3
16	N2.5 PK Se 2.5 + Ц	29.94	777	21.98	28.28	не обн.	2.5
	HCP _{0,95}	10.14	65.97	7.71			1.25

Примечания: Ц – цеолитит, ГП – гуминовый препарат. Размерность дозы внесения удобрения NPK и цеолитита – г/сосуд; Se – мг/кг. HCP_{0,95} – наименьшая средняя разность при доверительной вероятности 0,95. (*) – анализ селена проведен рентгенофлуоресцентным методом, (**) – флуорометрическим методом с 2,3-диаминонафталином.

Исследования, проведенные нами в 2008 г., показали максимальное увеличение надземной массы яровой пшеницы при внесении селена в дозах 2.5 мг/кг почвы (табл.6.6, варианты 5,6), что явилось подтверждением сделанного выше вывода об отсутствии угнетающего действия дозы микроэлемента 2.5 мг/кг почвы на биомассу пшеницы. В этом диапазоне доз селена (до 2.5 мг/кг включительно) отмечается более заметное увеличение надземной массы при совместном применении сорбированной цеолититом формы селена и гуминового препарата, чем при использовании каждого в отдельности. При дальнейшем увеличении дозы селена до 5 и 10 мг/кг результаты несколько выше в вариантах без использования гуминового препарата.

Применение гуминового препарата (вариант 2) оказало положительное влияние на увеличение массы зерна по сравнению с контролем, в отличие от использования селенсодержащего цеолитита (вариант 3), однако совместное их внесение несколько снизило негативное влияние последнего. Так, масса зерен почти во всех вариантах с гуминовым препаратом выше на 6-9 %.

Увеличение дозы селена до 5 мг/кг привело к соответствующему росту содержания его в зерне. При использовании в наших экспериментах высоких доз селенсодержащего цеолитового микроудобрения достигнута высокая степень обогащения зерна селеном. Авторами (Ковалевич и др., 2010) также получено высокое содержание в зерне гречихи до 10.35, гороха – 9.584 мг/кг, что свидетельствует об их высокой аккумулирующей способности.

Влияние дозы Se на урожай и качество яровой пшеницы (2008 г.)

№	Вариант	Надземная масса, г	Масса зерна, г	Содержание Se в зерне, мг/кг
1	N _{2,5} P _{2,3} K _{2,0} (фон)	62	17.34	0.1
2	Фон + ГП NaOH + Ц10	55	18.84	0.9
3	Фон + Se 1.0 + Ц	58	15.89	3.0
4	Фон + Se 1.0 + ГП NaOH + Ц	61	17.33	3.6
5	Фон + Se 2.5 + Ц10	65	16.46	8.5
6	Фон + Se 2.5 + ГП NaOH + Ц	67	15.63	9.6
7	Фон + Se 5.0 + Ц 10	66	16.36	15.0
8	Фон + Se 5.0 + ГП NaOH + Ц10	62	17.48	15.0
9	Фон + Se 10 + Ц10	62	14.70	19.6
10	Фон + Se 10 + ГП NaOH + Ц	58	15.92	20.9
	НCP _{0,95}	4.17	2.64	1.02

Примечания: Ц – цеолитит, ГП – гуминовый препарат. Размерность дозы внесения удобрения NPKи цеолитового туфа - г/сосуд; Se – мг/кг.

Присутствие гуминового препарата оказало положительное влияние на накопление селена в зерне, причем тем значительнее, чем меньше доза внесенного селена. Так, при дозе селена 1 мг/кг почвы разница в содержании селена в 4-м и 5-м вариантах составила 20 %, в 6-м и 7-м вариантах – 13 %, а в 10-м и 11-м вариантах – 6 %.

Таким образом, применение селенсодержащего цеолитового микроудобрения позволяет получить пшеницу с высоким содержанием селена, что может быть использовано для коррекции селенового статуса населения в регионах с дефицитом микроэлемента.

Исследованы технологические свойства зерна мягкой яровой пшеницы, выращенной в полевых условиях, при внесении селенсодержащего цеолитита Холинского месторождения и определено содержание селена в готовой хлебобулочной продукции (Аюшеева и др., 2014).

В микрополевым опыте посев растений производился в конце мая, площадь опытной и контрольной делянок 1 м². Для опытов использовали районированный сорт яровой мягкой пшеницы Бурятская-79. Перед посевом в почву вносили смесь минерального удобрения N_{2,9}P_{2,3}K_{2,0} и селенсодержащего цеолитита в количестве 433 г/м² с содержанием селена в количестве 3 мг/г сорбента. Контролем в опыте служил вариант без удобрений. Повторность опытов 10-кратная.

Селенсодержащий цеолитит был получен путем его контакта в течение 1 суток с цеолититом (d 3–5 мм) с 0.06 М раствором селенита натрия.

После уборки урожая исследовали массу зерна с каждого растения, определили доли анатомических частей зерновки, физико-химические показатели зерна, выход муки по системам, содержание селена в зерне и муке. Определение геометрических размеров зерновок с точностью до 0.01 мм проведено их сканированием и расчетами на ЭВМ по автоматизированной программе (Программа, 2006; Аюшеева и др., 2007). Белизну муки, характеризующую сортность, определяли на приборе БЛИК-3, качество клейковины – на приборе ИДК-1. Для исследования мукомольных свойств зерна помол проводили на лабораторной мельнице марки МЛУ-202. Содержание селена в зерне и муке определяли флюорометрическим методом с 2,3-диаминонафталином.

Масса зерна с одного колоса характеризует урожайность сорта. Величина долей анатомических частей зерна является косвенным показателем содержания основных химических веществ: крахмала, белка, жира, пищевых волокон, микро- и макроэлементов. Влияние применения селенсодержащего цеолитита на указанные характеристики представлено в табл. 6.7. Для сравнения приведены данные контрольного варианта без использования селенсодержащего цеолитита. Показано, что минимальная масса зерна с одного колоса пшеницы, выращенной в почве с повышенным содержанием селена, составила 7.4, средняя – 12.2, максимальная 15.0 г.

Средняя масса с одного колоса контрольного зерна была больше на 1.1г, т.е. присутствие селенсодержащего цеолитита снизило урожай зерна с одного колоса в среднем на 8.3 %.

Количественное соотношение составных частей зерновок пшеницы имеет большое технологическое значение: чем больше величина соотношения массы эндосперма к суммарной массе зародыша и оболочек, тем больше количество извлекаемой муки. В среднем на долю эндосперма приходится 80–84 %, зародыша – 1.4–3.2 %, плодовых и семенных оболочек 5.6–8.9 % (Казиков, 1973). По содержанию анатомических частей контрольный и опытный образцы имели незначительные расхождения, т.е. селенсодержащий цеолитит практически не повлиял на процесс налива зерна и соотношение массы его анатомических частей.

Физико-химическая характеристика зерна представляет совокупность показателей, оказывающих существенное влияние на его технологические свойства и выход готовой продукции. Показано, что зерна контрольного варианта имели большие размеры по сравнению с зернами опытного варианта, что обеспечило больший выход готовой продукции (табл. 6.8). У зерна контрольного варианта несколько больше величина натуры, что соответствовало большей массе эндосперма и меньшей – плодовой и семенной оболочек. Зерна в контрольном опыте превосходили зерна опытного варианта по показателю стекловидности, который связан с сопротивлением раздавливанию и скалыванию: размол зерна с большей стекловидностью требует больше энергии, чем размол мучнистого зерна. Выход муки из стекловидного зерна больше, чем из мучнистого.

Таблица 6.7

Влияние селен-цеолитового микроудобрения на массу зерна с одного колоса и массу анатомических частей зерновок

Показатель	Варианты		Сравнение с контролем, %
	Контрольный	Опытный	
Масса зерна, г/колос			
максимальная	15.9	15.0	-5.7
средняя	13.3	12.2	-8.3
минимальная	9.4	7.4	-21
Доля анатомических частей зерновок от целой зерновки			
плодовые оболочки	3.9	4.1	+ 5.1
семенные оболочки	7.3	7.1	- 2.7
зародыш	1.3	2.0	+ 53.8
эндосперм	87.5	86.8	- 1.1

Таблица 6.8

Физико-химические показатели зерна пшеницы

Показатель	Вариант		Сравнение с контролем, %
	Контрольный	Опытный	
Средний размер зерновки, мм			
длина	6.95	6.87	-1.2
ширина	2.99	2.87	-4.0
Натура, г/л	799	798	-0.1
Стекловидность, %	100	95	-5.0
Масса 1000 зерен, г	31.8	29.0	-8.8
Влажность, %	9.8	8.9	-9.1
Массовая доля, %			
жира	2.7	1.9	-30
белка	11.2	10.8	-3.6
крахмала	73.0	75.3	+3.1

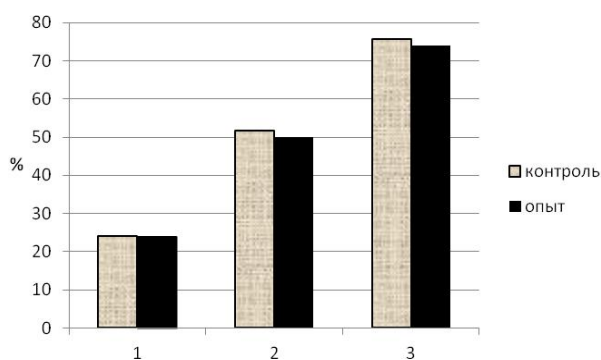


Рис.6.1. Влияние условий выращивания мягкой яровой пшеницы на выход муки по системам: 1 – драная, 2 – размольная, 3 – общая.

Мука с драной системы контрольного варианта по белизне соответствовала муке высшего сорта, с первой и второй размольных систем – муке 1-го сорта. Мука с драной и суммы первой и второй размольных систем опытного варианта соответствовала муке 1-го сорта. Мука с 3-й размольной системы отнесена ко 2-му сорту.

По количеству клейковины, связанной с содержанием белковых веществ в муке, мука обоих вариантов отнесена, согласно ГОСТ 9353-90, к первому классу (> 28 %), что позволяет использовать ее в производстве хлебопекарных, макаронных и кондитерских изделий. По показателю качества клейковины, определенному по реологическим свойствам, мука обоих вариантов отнесена ко 2-й группе – “удовлетворительно слабой”.

Таблица 6.9

Показатели качества муки

Показатель	Вариант	
	Контрольный	Опытный
Белизна муки по системам, ед. прибора		
драная	57	53
размольная (1р.с + 2р.с)*	55	52
размольная (3р.с)**	35	28
Содержание клейковины, %	44	39
Качество клейковины, ед. прибора ИДК-1	80	80
Число падения, с	474	446

Примечание: (*) - Суммарный выход муки с 1-й и 2-й размольной систем. (**) - Выход муки с 3-й размольной системы.

Показатель “число падения”, характеризующий активность α -амилазы муки, был больше у муки опытного варианта, поэтому ожидалось, что при ее использовании в хлебопечении процесс брожения будет происходить интенсивнее.

Содержание селена выше в зерне и муке опытных вариантов, чем контрольных, соответственно на 32 и 120 % (табл. 6.10). При переработке зерна в муку содержание селена снижено в муке контрольного варианта на 151, опытного – на 70 %. Существенное снижение содержания селена в муке контрольного варианта можно объяснить потерей микроэлемента при помоле вместе с отрубями, что косвенно указывает на его накопление преимущественно в оболочках зерна. Меньшая потеря селена при помоле зерна опытного варианта обусловлена, вероятно, нахождением селена в связанной форме в эндосперме.

Таблица 6.10

Содержание селена в зерне и муке

Se, мкг/кг	Вариант		Прибавка к контролю, %
	Контрольный	Опытный	
Зерно	294	387	32
Мука	144	317	120

Для выпечки хлебобулочного изделия была выбрана рецептура булочки “Домашняя” следующего состава: мука – 100 г, сахар – 10 г, маргарин – 9 г, меланж – 3 г, дрожжи – 3 г, соль – 3.5 г, вода – 46 мл. Для контрольной выпечки использована мука 1-го сорта, выработанная на Алейском КХП Алтайского края, широко употребляемая населением Республики Бурятия, для опытной – мука после помола пшеницы, выращенной с применением селенсодержащего цеолитита. Далее изделия были подвергнуты анализу на содержание селена. В булочке контрольного варианта содержание селена составило 42, опытного – 272 мкг/кг, что соответствовало переходу селена из муки в конечный продукт в количестве 86 %. Высокую сохранность селена в конечной продукции можно расценить как доказательство в пользу механизма закрепления селена в эндосперме при использовании цеолитита. К примеру, обогащение хлебопекарных прессованных дрожжей солью селенита натрия позволяет достигнуть содержания селена в хлебобулочных изделиях не выше 45 мкг/100 г, при этом наибольшие (до 45-60 %) потери селена происходят на этапе производства (Давыденко, 2013). Учитывая, что предел безопасного и адекватного суточного потребления селена составляет 50–200 мкг/сут (Селен, 1995), можно сделать вывод о содержании суточной нормы в 0.6 кг выпеченного изделия. Для широкого применения полученную муку можно смешивать с мукой с низким содержанием селена, для ограниченного применения данную муку можно использовать в лечебно-профилактических целях.

Результаты наших исследований сорбции ионов лантана были использованы для получения добавок к удобрениям на основе цеолитита Мухор-Талинского месторождения (Абашеева и др., 1999; Меркушева и др. 1999). Сорбция ионов лантана на цеолитите (d 1-2 мм) проведена из 0.1 % раствора сульфата лантана. Продолжительность контакта фаз 36 ч.

В качестве опытных культур в вегетационных опытах использовались горох сорта “Уладовский”, овес “Догой”, столовая свекла “Бордо”, листовой салат “Московский”. Опыты проведены по методу З.И. Журбицкого (1968) на каштановой легкосуглинистой почве с содержанием гумуса 2.4 %, рН 6.8. Почва удовлетворительно обеспечена подвижным фосфором 21 мг P₂O₅ /100 г почвы, характеризуется низким содержанием обменного калия 11 мг/100 г почвы. Химические анализы выполнены по общепринятым в агрохимии и почвоведении методам (Агрохимические, 1988), анализы растений по Б.А.Ягодину (1987). Математическая обработка данных по урожаю проведена методом дисперсионного анализа (Доспехов, 1985).

Посев гороха по 15 семян проводился в сосудах (масса почвы 6 кг), для уборки оставляли по 5 растений. Влажность почвы поддерживалась на уровне

60 % от полной влагоемкости. Повторность опытов 6-кратная. Полученные результаты приведены в табл. 6.11.

Таблица 6.11

Влияние лантаносодержащих микроудобрений на урожай сухой массы гороха

№	вариант	Урожай, (г/сосуд)	Прибавки к фону	
			(г/сосуд)	%
1	N _{0.15} P _{0.15} K _{0.15} - фон	7.9	-	-
2	Фон + La 3 мг/кг	8.8	0.9	11.4
3	Фон + LaЦ 3 мг/кг	10.8	2.9	36.7
4	Фон + La 6 мг/кг	12.4	4.5	57.0
5	Фон + LaЦ 6 мг/кг	11.4	3.5	44.3
	HCP ₀₅		1.4	
	V%		2.2	

Примечание: La – сульфат лантана; LaЦ – сорбированная цеолититом форма лантана

Использованная в опытах 2.3 доза лантана 3 мг/кг выбрана в соответствии с рекомендациями по введению молибдена под горох (Ковальский и др., 1971). Применение данной дозы лантана в виде соли сульфата не обеспечило достоверной прибавки урожая гороха, однако при внесении лантана в составе морденитового туфа получена прибавка урожая сухой массы на 36.7 % по отношению к фону. Увеличение дозы лантана до 6 мг/кг привело к значительному увеличению выхода сухой массы гороха, но при внесении этой же дозы в составе

цеолитита отмечается снижение урожая. Предполагается, что одной из возможных причин может быть увеличение массы цеолитита, внесенного в почву, что обусловило сорбцию питательных элементов с последующим снижением их концентрации в почвенном растворе и доступности растениям.

В химическом составе зеленой массы гороха отмечается существенное увеличение количества азота при внесении сорбированной цеолититом формы лантана (табл. 6.12). Доза лантана 3 мг/кг в виде соли оказалась недостаточной для активного влияния на азотный обмен растений, т.к. уровень азота в этом варианте самый низкий. Введение лантана во всех опытах повлияло на увеличение зольности растений, содержание кальция, за исключением опыта № 3, уменьшение количества калия в растениях по сравнению с фоном.

Таблица 6.12

Химический состав зеленой массы гороха, %

№	вариант	N	зола	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
1	N _{0.15} P _{0.15} K _{0.15} - фон	1.28	9.52	0.11	1.27	0.07	2.82	1.03
2	Фон + La 3 мг/кг	1.06	11.34	0.09	0.80	0.07	3.43	0.76
3	Фон + LaЦ 3 мг/кг	4.49	11.35	0.09	0.98	0.17	2.61	1.33
4	Фон + La 6 мг/кг	2.18	10.30	0.09	0.82	0.12	3.46	0.68
5	Фон + LaЦ 6 мг/кг	3.36	10.48	0.11	1.07	0.17	3.67	0.32

С целью определения последствия в эти же сосуды после уборки гороха был посеян листовой салат по 0.1 г семян на сосуд (табл. 6.13). В качестве подкормки перед посевом введено по 0.8 г аммиачной селитры.

Таблица 6.13

Влияние последствия лантаносодержащего микроудобрения на урожай листового салата

№	вариант	Сырая масса			Сухая масса, г/сосуд
		урожай г/сосуд	прибавка		
			г/сосуд	%	
1	N _{0.15} P _{0.15} K _{0.15} - фон	30.2	-	-	3.0
2	Фон + La 3 мг/кг	56.6	26.4	87.4	4.3
3	Фон + LaЦ 3 мг/кг	57.0	26.8	88.7	4.7
4	Фон + La 6 мг/кг	54.6	24.4	80.8	4.5
5	Фон + LaЦ 6 мг/кг	59.9	29.7	98.3	4.2
	HCP ₀₅	6.5			
	V%	3.9			

Из таблицы видно, что урожай сырой массы салата по отношению к фону во всех удобренных лантаном вариантах достоверно выше на 81-98 %, причем наибольшее увеличение получено при использовании сорбированной формы лантана в дозе 6 мг/кг.

Данные химического анализа показали, что, несмотря на внесение невысокой дозы азота в почву перед посевом, растения испытывали его дефицит (табл. 6.14), кроме вариантов № 3,5, в которых лантан внесен в сорбированной форме. Следовательно, цеолитит активизировал азотный обмен в растениях. В минеральном составе существенных изменений не отмечено.

Таблица 6.14

Химический состав листового салата, %

№	вариант	N	зола	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
1	N _{0.15} P _{0.15} K _{0.15} - фон	0.38	19.56	0.17	4.96	0.20	2.12	0.67
2	Фон + La 3 мг/кг	0.42	18.43	0.18	4.85	0.20	2.31	0.66
3	Фон + LaЦ 3 мг/кг	4.06	20.39	0.18	4.99	0.21	2.47	0.62
4	Фон + La 6 мг/кг	0.55	20.04	0.17	4.97	0.20	2.42	0.67
5	Фон + LaЦ 6 мг/кг	2.55	20.87	0.17	4.90	0.22	2.15	0.69

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большие запасы, широкая распространенность, низкая стоимость природных цеолитов обусловили появление множества работ, посвященных их применению. В 90-х годах XX века цеолиты были названы новым типом минерального сырья многоцелевого назначения (Челищев и др., 1987). Класс цеолитов насчитывает более 100 искусственных аналогов и свыше 50 природных цеолитов, каждый из которых обладает своими уникальными свойствами, требующими изучения. На территории России основные месторождения с крупнейшими запасами природных цеолитов сосредоточены в Забайкалье, высокое качество которых оценено различными исследователями. Однако общеизвестно также, что в силу неоднородности свойств, проявляемых природными цеолитами даже в пределах одного месторождения, требуется тщательное всестороннее исследование их свойств и применения.

Проведенные исследования по определению сорбционных свойств природных цеолитов Забайкалья по отношению не только к катионам, но и анионообразующим элементам, расширили представление о механизме их сорбции. Для подтверждения предполагаемого механизма сорбции привлечены физические методы, из которых весьма информативным оказался метод сканирующей электронной микроскопии. Испытания цеолитов Забайкалья для очистки питьевой и сточной воды показали их высокую эффективность при задержании дисперсных примесей. При применении природных цеолитов для очистки питьевой воды достигается не только основная цель, но и происходит обогащение очищаемой воды комплексом биологически важных химических элементов, что придает воде биологическую активность. При очистке сточных вод горнодобывающей промышленности попутно извлекаются ценные редкоземельные элементы.

Однако невысокая по сравнению с синтетическими смолами ионообменная емкость цеолитов по отношению к растворенным примесям металлов требует частого проведения дорогостоящей операции периодической регенерации. Процесс очистки воды становится рентабельным в случае выбора дешевого способа утилизации отработанного сорбента, например, при использовании отработанного сорбента в качестве сырья для другого процесса. Так, весьма перспективен способ очистки воды в пищевой промышленности от белков и жиров с последующей утилизацией сорбента с извлеченными примесями в виде ценной кормовой добавки. Очистка воды от избыточного содержания ионов селена может стать рентабельной при последующем применении отработанного сорбента в качестве добавки к кормам и удобрениям, обогащенной эссенциальным микроэлементом – селеном. Исследование сорбции ионов селена завершилось применением селенмодифицированного цеолитита в составе удобрительных смесей в посевах пшеницы, в результате чего получена обогащенная селеном яровая пшеница, использованная для производства селенсодержащей хлебобулочной продукции. Полученная конечная продукция содержит повышенное количество селена, что позволит решить проблему дисбаланса данного микроэлемента в селендефицитных регионах. Проведенные исследования расширяют диапазон применения природных цеолитов Забайкалья, открывают новые возможности их применения.

ЛИТЕРАТУРА

- Абашеева, Н. Е. Получение и применение удобрений пролонгирующего действия на основе сорбционной технологии / Н. Е. Абашеева, Н.М. Кожевникова, М.Г. Меркушева, Э.Л. Зонхоева, Л.Л. Убугунов, Б.Б. Митыпов, З.А. Солдатова, С.В. Тоневицкая, Л.И. Миронова - Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 1999. - 42 с.
- Абашеева, Н.Е. Влияние лантансодержащих микроудобрений на нитрификационную способность почвы, урожай и качество растений / Н.Е. Абашеева, Н.М. Кожевникова, М.Г. Меркушева, Л.Н. Болонева, З.А. Солдатова // *Агрохимия*. - 2001. - № 10. - С. 44-48.
- Абашеева, Н.Е. Комплексные удобрения из природного и техногенного сырья Забайкалья / Абашеева Н.Е., Меркушева М.Г., Убугунов Л.Л. и др. - Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2002. - 195 с.
- Абашеева, Н.Е. Влияние лантансодержащих микроудобрений на биологическую активность каштановых почв / Н.Е. Абашеева, Е.Г. Инешина, М.Г. Меркушева, Н.М. Кожевникова, Б.Б. Митыпов // *Агрохимия*. - 2003. - № 8 - С. 39-44.
- Абашеева, Н.Е. Влияние лантана и неодима на нитрификационную активность почвы, урожай и качество гороха / Н.Е. Абашеева, Н.М. Кожевникова, М.Г. Меркушева, Л.Л. Убугунов, А.А. Маладаев, З.А. Солдатова // *Агрохимия*. - 2005. - № 2. - С. 55 - 60.
- Абыкова, Э.А. Цеолиты Бурятской АССР и перспективы их использования / Э.А. Абыкова, И.В. Гордиенко, Л.Г. Жамойцина, В.Е.Леонов, В.Н.Семущин // *Проблемы прогноза, поисков и разведки месторождений неметаллических полезных ископаемых: сб. материалов II всесоюз. конф.*, Казань: ВНИИГеолнеруд, 1986. - Ч. 2. – С. 148-149.
- Аввакумова, Н.И. Основы планирования и обработки результатов эксперимента в работах по химии, технологии и переработке пластмасс: учеб. пособие / Н.И. Аввакумова, А.Н., Садова, Е.А. Харитонов, В.Г. Павлий, И.А. Дюдина – Казань: КХТИ, 1982. – 60 с.
- Авдель, А.Ф. Инструкция по анализу сточных вод электростанций/ А.Ф. Авдель, Н.П. Гурьянова, Г.М. Павлов и др. - М., 1969. – 42 с.
- Авцын, А.П. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология / А.П. Авцын, А. А. Жаворонков, М. А. Риш, Л. С. Строчкова. - М.: Медицина, 1991. – 496 с.
- Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1988. – 128 с.
- Адельшин, А.В. Условия очистки нефтепромысловых сточных вод с коалесцирующими насадками / А.В. Адельшин, Ф.И. Мутин, Н.С. Урмитова, Т.И. Ястребов // *Обзорная информация: Серия ХМ – 3*. М.: ЦИНТИХимНефтемаш, 1983. - 40 с.
- Александрова Е.А. Повышение продуктивных качеств свиней на основе использования нетрадиционной подкормки: автореф. дис.... канд. сельскохозяйств. наук - Улан-Удэ: ФГОУ ВПО "БурГСХА", 2005.
- Алекина, О.А. Основы гидрохимии. / О.А. Алекина - Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1970. – 208 с.
- Алферова, Л.А. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов / Л.А. Алферова, А.П. Нечаев - М.: Стройиздат, 1984. - 272 с.
- Аналитическая химия редких элементов / под ред. Ермакова А.Н. - М.: Наука, 1988. – С. 5 – 29.
- Аналитическая химия урана. Серия «Аналитическая химия элементов» / гл. ред. А.П. Виноградов. М.: АН СССР, 1962. - 62 с.
- Андреев, М.Н. Беломышечная болезнь и меры борьбы с ней / М. Н. Андреев, А. А. Кудрявцев - М.: Колос, 1965.
- Андрианов, М.А. О технологических свойствах хромит-лантановых масс / М.А. Андрианов, В.Л. Балкевич, Ю.С. Мосин.и др. // *Химия и технология технических силикатов: сб.* - М.: Труды МХТИ, 1980. - Вып.116. - С. 6-8.
- Арбузов, С.И. Геохимия радиоактивных элементов: учеб. Пособие / С.И. Арбузов, Л.П. Рихванов - Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – 2-е изд.- Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 300 с.
- Артеменко, П. Д. Современные медико-биологические проблемы использования минеральных и органических энтеросорбентов в качестве компонентов биологически активных добавок к пище / П. Д. Артеменко, А. В. Посохова, Г. А. Тарасенко // *Тихоокеанский медицинский журнал*. – 2009. - № 1 (35). – С. 29 - 32
- Ахунова, А.А. Анионообменная сорбция урана(VI) из концентрированных карбонатных растворов солей / А.А. Ахунова, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин, М.А. Михайленко // *Известия СПбГТИ (ТУ). Химия и химическая технология. Технология неорганических веществ*. – 2014. - №23. - С.13-15
- Аширов, А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов, газов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с.
- Аюкаев, Р.И. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды. Справ. пособие. / Р.И. Аюкаев, В.З. Мельцев - Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1985. - 120 с.

а. Аюкаев Р.И. Интенсификация работы водоочистных фильтров и совершенствование метода их расчета. Петроводск, 1985. - 92 с.

Программа автоматизированного определения геометрических параметров зерна: а.с. 2007610229 от 13.11.2006 об офиц. регист. прогр. для ЭВМ РФ) / О.Г. Аюшеева, Ц.Ц. Цыдыпов (Россия).

Аюшеева, О.Г. Методика автоматизированного определения геометрических размеров зерна / О.Г. Аюшеева, Ц.Ц. Цыдыпов // Хлебопродукты. - 2007. - № 10. - С. 43 - 45

Аюшеева, О.Г. Влияние внесения селенсодержащего цеолитового микроудобрения на технологическое качество зерна яровой мягкой пшеницы / О.Г. Аюшеева, Э.Л. Зонхоева, С.С. Санжанова, В.А. Ревенский, Ю.Б. Цыбенков // Агрохимия. - 2014. - № 11. - С. 46 - 51.

Бабенков, Е.Д. Оптимальная доза коагулянта при очистке воды. / Е.Д. Бабенков - М.: Транспорт, 1974. - 24 с.

Бабенков, Е.Д. Очистка воды коагулянтами. / Е.Д. Бабенков - М.: Наука, 1977. - 356 с.

Багрянцева, О.В. Использование селена при обогащении пищевых продуктов / О.В.Багрянцева, В.К.Мазо, С.А.Хотимченко, Г.Н.Шатров //Вопросы питания. - 2012. - Т. 81. - № 1. - С. 4 - 12

Базарова, Д.Ц. Влияние цеолита Бадинского месторождения на химический состав молока / Д.Ц. Базарова, А.А.Оножеев, В.Н. Струганов // Проблемы и перспективы ветеринарии в XXI веке: матер. междунар. науч.-практ. конф. - Улан-Удэ, 2005.- С. 7 - 8.

Бакакин, В.В. Унифицированные формульные и объемные характеристики в сравнительной кристаллохимии природных цеолитов / В.В. Бакакин, Ю.В. Сереткин // Журнал структурной химии. - 2009. - Т. 50, № Приложение. - С. 123-130.

Балкевич, В.Л. Получение и основные свойства высокотемпературных проводящих материалов на основе хромитов лантана и иттрия / В.Л. Балкевич, Р.Я. Попильский, М.А. Андрианов и др. // Синтез и исследование материалов на основе силикатов и других тугоплавких соединений: сб.- М.: Труды МХТИ, 1982. - С.16-23.

Баран, Б.А. Образование и свойства водородной формы морденита. Сообщение 8. Влияние предварительной термической обработки на свойства природного морденита / Б.А. Баран, И.М. Беленькая, М.М. Дубинин // Известия АН СССР. Сер.химич. - 1973. - № 8. - С.1702 - 1707

Баррер, Р. Гидротермальная химия цеолитов: пер. с англ. / Р. Баррер - М.: Мир, 1985. - 424 с.

а. Барковский, В.Ф. Кинетика сорбции селена и теллура на молибдофосфатах/ В.Ф. Барковский, Т.В. Великанова, Ю. А. Павлович, Н. В. Гаева // Журнал аналитической химии. - 1977. - Т. 32. - № 2. - С. 298-301.

б. Барковский, В. Ф. Сорбция селена и теллура солями молибдофосфорной кислоты в равновесных условиях / В. Ф. Барковский, Ю. А. Павлович // Журнал аналитической химии. - 1977. - Т. 32. - №10. - С.1913-1917.

Батоева, А. А. Совершенствование конструкции и интенсификации работы локальных очистных сооружений сточных вод гальванических производств: автореф. дис.... канд. техн. наук. - Иркутск, 1997.

Бгатов, В.И. Состав и распространение природных ионитов [в том числе цеолитов] на юге Сибири /В. И. Бгатов, А. В. Ван // Лечебно-оздоровительные факторы Алтая: (клинические и экспериментальные аспекты). - Новосибирск, 1993. - С.8 - 9

Бгатов, А.В. Биогенная классификация химических элементов / А.В Бгатов // Философия науки. - 1999. - № 2 (6).

Безорудько, О.В. Применение гидрофобизированного перлита для очистки поверхности воды от нефти / О.В. Безорудько, А.А. Крупа, Ю.Ю. Тарасевич и др. // Украинский химический журнал. - 1980. - Т. 46. - № 1. - С. 51 - 53.

Безорудько, О.В. Гидрофобный перлит и его применение для очистки воды от нефтяных загрязнений. Обзорная информация. Серия Транспорт и хранения нефти и нефтепродуктов. / О.В. Безорудько, К.А.Забела, А.А. Крупа и др - Вып. 5. - М.: ВНИИОНГ, 1985. - 56 с.

Белицкий, И.А. Классификация воды в цеолитах по данным протонного магнитного резонанса/ И.А. Белицкий, С.П. Габуда // Геология и геофизика. - 1968. - № 6. - С. 3-14

Белицкий, И.А. О природе цеолитной воды / И.А. Белицкий // Геология и геофизика. - 1970. - № 10. - С. 26-29.

Белицкий, И.А. Термографическое исследование цеолитов. / И.А. Белицкий // В кн. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии.- 1972. - Т.7. - С.255-310.

Белицкий, И.А. Проблемы диагностики и количественного определения содержания цеолитов в горных породах / И. А. Белицкий. - Новосибирск: ИГиГ СО РАН, 1985. - с. 6-24.

Беренштейн, Б.Г. Опыт использования природных цеолитов / Методы получения и использования модифицированных природных сорбентов. / Б.Г. Беренштейн - М., 1988. С.114-120.

Бильдуева, Д. Г. Кормовые добавки на основе цеолитов нового поколения: материалы науч. практ. конф. «Природные минералы на службе здоровья человека (Минеральная среда и жизнь)»/ Д. Г. Бильдуева, Н. Б. Дурдуева, Е. В. Мангутова, С. Д Жамсаранова. - Новосибирск: Экор,1999. - С.107-108.

- Бильдугева Д.Г. Разработка кормовой добавки на основе цеолитов и оценка ее иммуномодулирующей активности: автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Улан-Удэ, 2001. - 22 с.
- Благитко, Е.М. Биологически активная добавка Литовит в лечебной практике / Е.М., Благитко, Н.Е. Суходоева, Л.Н. Кирилин, Н. Г. Мезенцева, О.Н. Мичурина, А.С. Полякевич, Л.А. Обухова, Н.П. Бгатова // Новые методы диагностики, лечения заболеваний и управления в медицине. Новосибирск, 1998. - С. 164-165.
- Блувшейн, М.М. Повышение эффективности работы очистных сооружений водопровода. /М.М. Блувшейн - М.: Стройиздат, 1977. - 176 с.
- Бобкова, Л. А. Кинетика сорбции ионов редкоземельных элементов различными солевыми формами макросетчатых карбоксильных катионитов / Л. А. Бобкова // Деп. в ВИНТИ 01.07.98, № 2246 - В98. – Томск - 1998. – 8 с.
- Бобонич, Ф. М. Химический состав и пористость цеолитов / Ф. М. Бобонич // Адсорбция и адсорбенты. - 1979. - Вып. 7. - С. 61 - 68.
- Бобонич, Ф. М. Химический состав и адсорбционная активность цеолитов /Ф. М. Бобонич //Адсорбция и адсорбенты. - 1980. - Вып. 8. - С. 72 - 76.
- Богданова, В.И. Устойчивость природных цеолитов в соляной кислоте /В.И. Богданова, И.А. Белицкий // Геология и геофизика. – 1968. - № 4. – С. 44 – 53.
- Бодягин, Б.О. Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе / Б.О. Бодягин, В.Н. Пак // Оптическая спектроскопия : тез. 10 Всесоюз. сем., 6-8 сент. 1988 г. - Л., 1988. - С.100.
- Болдырев, А.И. Инфракрасные спектры минералов / А.И. Болдырев - М.: Недра, 1976. - 199 с.
- Борисов, С. Ю. Морфологические изменения во внутренних органах крыс при воздействии нано-, микро- и мезоразмерных частиц цеолитовых туфов: дисс... канд. биол. наук / С. Ю. Борисов; ФГАОУ ВПО Дальневосточ. фед. ун-т. - Владивосток – 2014. – 121 с.
- Боровиков, В.П. STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: Для профессионалов. - 2-е издание. / В.П. Боровиков – СПб.: Питер, 2003. – 688 с.
- Боярская, Р.В. Минералогия и генезис клиноптилолитов Забайкалья/ Р.В. Боярская, А.В. Магер, В.В. Наседкин, С.В. Соболев // Изв. АН СССР. Сер. геол. - 1988. - № 2. - С.80 – 92.
- Браудэ, П.И. Перспективы развития Холинского месторождения цеолитов. / П.И. Браудэ, В.Г. Индучный // Природные цеолиты России. Геология, физико-химические свойства и применение в промышленности и охране окружающей среды. Т.1. - Новосибирск: Институт минералогии и петрографии СО РАН, 1992. - С. 31-35.
- Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита. / Д. Брек - М.: Мир, 1976. - 781 с.
- Брежнева, Н. Е. Изучение ионообменных свойств цеолитов по отношению к радиоактивным редкоземельным элементам / Н. Е. Брежнева, В. Д. Дементьев, Ю. И Капшанинов. // Радиохимия. - 1971. - № 13. - С. 411-416.
- Бубеев, И. Т. Имобилизация селена на ферментированном белке животного происхождения / И. Т. Бубеев, Е.В. Мангутова, С.Д.Жамсаранова // Химия и биологически активные природные соединения: сб. науч. тр. ВСГТУ. – Улан-Удэ, 2006. – С. 33 - 34
- Бубеев, И. Т. Разработка способа получения обогащенных селеном продуктов питания: дисс... канд. техн. наук / И. Т. Бубеев - Улан-Удэ: ВСГУТУ, 2007. – 118
- Булах, А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов./ А. Г. Булах – М.: Недра, 1967. – 144 с.
- Буре, В.М. Методология статистического анализа опытных данных. / В.М. Буре – СПб: Изд-во СПб ун-та, 2007. – 141 с.
- Буров, А.И. Ресурсы природных цеолитов СССР и перспективы их использования в отраслях народного хозяйства/ А.И. Буров, А.С. Михайлов, Ю.Г. Гурдин, А.П. Пленкин, Н.Т. Шитовкин, П.О. Аблямитов /Добыча, переработка и применение природных цеолитов: матер. Всес. науч.-техн. конф., Гори, 19-21 ноября 1989г. - Тбилиси: Сакартвело, 1989. - С.33-36
- Буров, А.И. Сырьевая база природных цеолитов России /А.И. Буров // Природные цеолиты России: геология, физико-химические свойства и применение в промышленности и охране окружающей среды. Т.1. – Новосибирск, 1992. – С.11-14.
- Бусев, А.И. Аналитическая химия молибдена./ А.И. Бусев– М.: Академия наук СССР, 1962. – 305 с.
- Бусев, А.И. Аналитическая химия элементов. Золото. / А.И. Бусев, В.М. Иванов - М.: Наука, 1973. - 265 с
- Бутенко, Т.Ю. Сравнительное изучение ионообменных свойств природных цеолитов/ Т.Ю. Бутенко, Р.Х. Хамизов, Л.В. Броннов, М.Л. Вебер, Л.Н. Куриленко // ДВО АН ССР, Ин-т химии. – Владивосток, 1989. – 29 с. – Деп. В ВИНТИ 12.01.89, № 811-89.
- Бутикова, И.К. Структура гидратированной и дегидратированной (250 С) формы Са-шабазита / И.К.Бутикова, Ю.Ф. Шепелев, Ю.И. Смолин // Кристаллография. - 1993. - Т. 38, N 4. - С. 68-72.

Буцко, З.Л. Изучение процессов декатионирования и деалюминирования природного морденита при кислотной обработке / З.Л. Буцко, Ф.М. Бобонич, Б.М. Ершов / М-во высш. и средн. спец. образования УССР, Ужгородский гос. университет. – Ужгород, 1984. – 13 с. – Деп. В УкрНИИТИ, 1984, № 660Ук – 85 Деп.

Буцко, З.Л. Адсорбционные свойства природного морденита, модифицированного кислотной обработкой / З.Л. Буцко, Ф.М. Бобонич, Б.М. Ершов // Ужгород: М-во высш. и средн. спец. образования УССР, Ужгородский гос. университет., 1985. – 9 с. – Деп. В УкрНИИТИ, 1985, № 635Ук – 85 Деп.

Буцко, З.Л. Влияние кислотной обработки на пористую структуру природного морденита / З.Л. Буцко, Б.М. Ершов, О.Н. Линтур, М.Ф. Попович // Ужгород: М-во высш. и средн. спец. образования УССР, Ужгородский гос. университет. – 1987. – 11 с. – Деп. В УкрНИИТИ 16.10.1987, № 2918-Ук87.

Бушуев, Ю. Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов. / Ю. Г. Бушуев – Иваново: Иван. гос. хим. технол. ун-т. - 2011. - 104 с.

Вейцер, Ю.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. / Ю.М. Вейцер, Д.М. Минц - М.: Стройиздат, 1984.

Веницианов, Е.В. Динамика сорбции из жидких сред. / Е.В. Веницианов, Р.П. Рубинштейн. – М.: Наука, 1983. – 240 с.

Вершинин, В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента: уч. пособие. / В.И. Вершинин, Н.В. Перцев – Омск, 2005. – 216 с.

Влаев, Л.Т. Сорбция H_2SeO_3 из водных растворов твердыми адсорбентами / Л.Т. Влаев, С.Д. Гениева. // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. - № 1. – С.

Власов, В.В. Количественный фазовый анализ цеолитсодержащих пород. Инструкция З-РТ. Мингео СССР, ВИМС, Научный совет по методам минерал. исслед. Кристаллохимич. методы. / В.В. Власов, Е.Н. Шляпкина, М.А. Ура-син. - М., 1980.

Власова, Н.Н. Сорбция селена (IV) и (VI) из кислых растворов кремнеорганическими ионитами / Н.Н. Власова, Л.М. Станевич, С.А. Большакова, М.Г. Воронков // Журнал прикладной химии. – 1987. - Т. 60. - №7. - С. 1479-1482.

Возная, Н.Ф. Химия воды и микробиология. / Н.Ф. Возная. - М.: Высшая школа, 1979. 341 с.

Воронков, М.Г. Кремний и жизнь. Биохимия, фармакология и токсикология соединений кремния / М.Г. Воронков, Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. - Рига: Зинатне, 1978. — 588 с.

Войнов, О.В. О схеме захлопывания кавитационного пузырька около стенки и образовании кумулятивной струйки / О.В. Войнов, В.В. Войнов // Доклады АН СССР. – 1976. – Т. 227. - № 1. – С. 63 – 66.

Вощенко, А.В. Содержание селена в продуктах питания, рационах и сыворотке крови жителей эндемического по болезни Кешана района / А.В. Вощенко, В.Н. Иванов, И.В. Самойленко // Вопросы питания. – 1989. - №1. – С. 65 - 67.

Временные методические указания по радиационно-гигиенической оценке полезных ископаемых при проведении геологоразведочных работ на месторождениях строительных материалов. Мингео СССР. – Казань: ВНИИГеолнеруд, 1987. - 48 с.

Выявление и изучение перспективных участков среди цеолитсодержащих вулканологических пород Холинского перлит-цеолитового месторождения для производства из них облицовочных строительных материалов: отчет о НИР / Бурят. Геологич. ин-т СО РАН; рук. Гордиенко И.В.; исполн. Баянов В.Д., Семушин В.Н. – Улан-Удэ, 1994. – 33 с. (Архив Бурят. Науч. центра СО РАН, Улан-Удэ; Забайкальский ГОК, пос. Первомайский Читин. обл.)

Габуда, С.П. Исследование реориентации и диффузии молекул воды в цеолитах методом ЯМР / С.П. Габуда, Г.М. Михайлов // Радиоспектроскопия твердого тела. – М.: Атомиздат, 1967. - С. 146 – 14.

Габуда, С.П. Связанная вода. Факты и гипотезы. / С.П. Габуда - Новосибирск: Наука, 1982. - 159 с.

Габуда, С.П. Спектры ЯМР и структура гостевой подрешетки в монокатионных формах цеолитов клиноптилолита и гейландита / С.П. Габуда, С.Г. Козлова, Д.Г. Киров, Л.Д. Филизова, В.В. Лисин // Журнал структурной химии. – 1996. – Т. 37. - № 5. – С. 891 – 900.

Гагиева, Ф. А. Интенсификация процессов сорбционного извлечения ионов рения, молибдена и вольфрама из водных растворов сложного состава: автореф. дис...канд. техн. наук. - Владикавказ, 2014. - 19 с.

Гаранин, В.К. Электронно-зондовые методы изучения минералов. / В.К. Гаранин, Г.П. Кудрявцева, Т.В. Посухова, Н.Е. Сергеева - М.: Изд-во МГУ, 1987. - 231 с.

Гартман, Т.Н. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: уч. пособие. / Т.Н. Гартман, Д.В. Клушин - М.: ИКЦ “Академкнига”, 2008. – 416 с.

Гвахария В.Г., Долидзе Л.Ш., Эристави В.Д., Майсурадзе Г.В., Хухуня Ц.В. Изучение сорбции золота на клиноптилолитах: труды конф. по вопросам геологии, физико-химических свойств и применения природных цеолитов. Тбилиси, 1-5 ноября 1981 г. / Ред. Цицишвили Г.В. – Тбилиси: Мецниереба, 1985. – С.186 – 188.

Гвоздев В.Д., Ксенофонов Б.С. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков. М.: Химия, 1988. – 112 с.

Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 490 с.

Геологическое, минералогическое и технологическое исследование месторождений шабазита Западного Забайкалья: отчет о НИР /Бурят. Геологич. ин-т СО РАН; рук. Гордиенко И.В.; исполн. Семушин В.Н., Зонхоева Э.Л., Жамойцина Л.Г. и др. – Улан-Удэ, 1992. – 80 с. (Архив Бурят. Науч. центра СО РАН, Улан-Удэ; Ин-т петрографии и минералогии СО РАН, Новосибирск)

Герасев А.Д. Анализ механизма действия цеолита Шивыртуйского месторождения на водно-солевой обмен и функцию почек: автореф. дис.... доктора биол. наук. Новосибирск, 2005.

Гиллер Р.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т.1, II. М.: Недра, 1966.

Глушенко Ю. Г., Шестаков С. В., Нечаев А. В., Козырев А. Б., Сибилев А. С., Левин Б. В. Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты при переработке хибинских апатитовых концентратов: патент РФ 2528692. Заявл. 24. 11. 2011., опубл. 20.09.2014.

Гмошинский, И.В. Влияние биологически-активной добавки автолизата обогащенных селеном пекарских дрожжей на состояние кишечного барьера у крыс при анафилаксии / И.В. Гмошинский, Н.А. Голубкина, С.Н. Зорин, Л.Л. Данилина, А.В. Чистяков, В.К. Мазо // Вопросы питания – 1998. - №3. – С. 19-21.

Голохваст, К. С. Исследование биологической активности цеолитов месторождений Дальнего Востока in vitro // 1st Far-Eastern International Symposium on Life Sciences - Владив-к, 2008. сентябрь 2-7

а. Голохваст, К.С. Использование цеолитов в медицине и ветеринарии / К.С. Голохваст, А.М. Паничев, А.Н.Гульков // Вестник ДВО РАН.- 2008. -№ 3. - С.71-75

Голохваст, К.С. Цеолиты: обзор биомедицинской / К.С. Голохваст, А.М. Паничев // Успехи наук о жизни. – Владивосток: 2009. - № 1. С 118 – 152

а. Голохваст, К.С. Антиоксидантные и иммуномодулирующие свойства природных цеолитов // К.С. Голохваст, А.М. Паничев, А.Н. Гульков и др.// Тихоокеанский медицинский журнал. - 2009. - № 3. - С. 68-70.

б. Голохваст, К.С. Перспективы биомедицинского использования природных минералов / К.С. Голохваст, А.М. Паничев, А.Н. Гульков, А.А. Анисимова // Известия Самарского науч. центра РАН. – 2009. - Т. 11. - №1 (2). С. 208 - 211

Голохваст, К.С. “Генерики” биологически активных добавок на основе цеолитов // Биомедицина. – 2010. - №4. С.72-73

Голохваст, К. С. Реакция организмов на действие природных атмосферных взвесей (экспериментальное исследование): автореф. дис... докт. биол. наук / К. С. Голохваст. - Владивосток, 2011.

Гольдманский В.И. Исследования в области гамма- резонансной (мёссбауэровской) спектроскопии // Успехи физических наук. – 1966. – Т. 89. – Вып. 3 – С. 333 – 365.

Голубев В.С., Гарибянц А.А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. М.: Недра, 1968. – 192 с.

Голубев Е. А. Особенности применения методов сканирующей зондовой микроскопии в минералогических исследованиях // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины: тез. докладов 5 междунар. науч. конф., Иваново, 23-26 сент., 2008 г. - Иваново, 2008. - С. 88.

Голубкина Н.А., Соколов Я.А., Емельянов Б.А. // Иммунология. – 1997. - №6. – С. 27-29.

Голубкина Н.А. Селен в питании: растения, животные, человек - М.: КолосС, 2006. - 254 с.

Гордиенко И.В., Семушин В.Н., Леонов В.Е., Жамойцина Л.Г. Вулканические структуры в базальтовых полях Забайкалья и их цеолитоносность // Вулканические структуры (проблемы образования и связанная с ними металлогения). – Ташкент, 1986. Ч.II. – С.86-87.

Гордиенко, И.В. Геодинамические обстановки формирования Монголо-Забайкальской цеолитоносной вулканической провинции / И. В. Гордиенко, В.Н. Семушин //Вулканизм (эволюция, геодинамика, рудоносность): тез. докл. VIII Всесоюз. палеовулканол. симпоз.- Хабаровск, 1989. – Ч. 1.- С. 89 - 90

Гордиенко, И.В. Цеолиты Западного Забайкалья / И.В. Гордиенко, Л.Г. Жамойцина, В.Н. Семушин // Перспективы применения цеолитсодержащих туфов Забайкалья. – Чита, 1990. – С.20-32.

а. Гордиенко, И.В. Возможности применения морденитов Мухорталинского перлит-цеолитового месторождения для очистки сточных вод / И.В. Гордиенко, Э.Л.Зонхоева, Л.А.Онходоева, В.Н.Семушин //Природные цеолиты в народном хозяйстве : тез. докл. Всесоюз.совещ., Кемерово, 18 – 19 апр. 1990 . – Новосибирск, 1990. – С. 52 – 54

Гордиенко, И.В. Перспективы применения природных сорбентов Забайкалья в промышленной экологии / И.В. Гордиенко, Э.Л.Зонхоева, Л.Г.Жамойцина, Л.А.Онходоева // Байкал – природная лаборатория ... : тез. докл. междунар. симпоз. - Иркутск: ЛИСНА, 1994. – Т. 7. – С. 22 – 23

- а. Гордиенко, И.В. Состав и физико-химические свойства цеолитов Забайкалья и их использование в решении экологических задач / И.В.Гордиенко, Л.Г.Жамойцина, Э.Л.Зонхоева, Л.А.Онходоева // Объедин. междунар. симпоз. по проблемам прикл. геохимии: тез. докл. – Иркутск, 1994. – Т. 2 – С. 41 - 42
- Гордиенко И.В., Жамойцина Л.Г. Холинское перлит-цеолитовое месторождение / Месторождения Забайкалья. кол. авт.; под ред. акад. Н.П. Лаверова. (в 2 книгах). – М.: Геоинформмарк, 1995. – Т.1, кн. II. – С.218-225.
- а. Гордиенко И.В., Жамойцина Л.Г. Мухорталинское перлит-цеолитовое месторождение / Месторождения Забайкалья. кол. авт.; под ред. акад. Н.П. Лаверова. (в 2 книгах). – М.: Геоинформмарк, 1995. – Т.1, кн. II. – С. 226 – 233.
- Горшков В.А. Очистка и использование сточных вод предприятий угольной промышленности. М.: Недра, 1981. - 269 с.
- Горохов В.К, Дуничев В.М., Мельников О.А. Цеолиты Сахалина. Владивосток: Дальневост. кн. изд-во, 1982. - 108 с.
- Господинов Г. Г., Сукова Л. М., Петров К. И. ИК спектроскопическое изучение ряда кислых селенитов // Журнал неорганической химии. - 1988. – Т. 33. – Вып. 8. – С. 1975-1980.
- ГОСТ Р 51641-2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия. М.: Госстандарт России, 2001.
- ГОСТ 24026-80. Исследовательские испытания. Планирование эксперимента. Термины и определения. Research tests. Experiment planning. Terms and definitions.
- ГОСТ Р 51232-98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. М.: Госстандарт России.
- ГОСТ 18963-73. Вода питьевая. Методы санитарно-бактериологического анализа.
- Государственный баланс запасов полезных ископаемых РФ на 1 января 2002 года: Цеолиты. М.: Росгеолфонд, 2002. - В. 41. - 32 с
- Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2-х книгах. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. – р.
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. А.П. Карнаухова. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
- Грисбах, Р. Теория и практика ионного обмена. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. - 492 с.
- Гульков А. Н. Разработка концепции биологического действия цеолитов. Владивосток, 1998.
- Давыденко, Н.И. Формирование качества пшеницы с повышенным содержанием селена в региональных условиях [Электронный ресурс] //Техника и технология пищевых производств. – 2012. - № 4 (27). Режим доступа: <http://www.cyberleninka.ru>
- Давыденко, Н.И. Развитие теории и практики товародвижения обогащенных хлебобулочных изделий в условиях инновационной деятельности : автореф. дис.... докт. техн. наук – Кемерово: КемТИПП, 2013. – 38 с. Режим доступа: <http://www.library.nuft.edu.ua/ebook/file/Davidenko>
- Давыдов Ю.П., Давыдов Д.Ю. Формы нахождения металл-ионов (радионуклидов) в растворе. Минск: Беларуская навука, 2011. - 301 с.
- Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л., Миронов А.Г. Кинетика извлечения ионов золота (III) природными цеолитсодержащими туфами // Геология XXI века: сб. материалов Всерос. науч.конф., Саратов, 25 – 27 марта 2002. / СО ЕАГО. – Саратов, 2002. – С. 73 – 76.
- Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. Получение La-содержащего природного цеолита с целью получения микроудобрения // Молодежь и пути России к устойчивому развитию: тез. докладов Третьей Респ. шк.- конф., Красноярск, 14 -18 окт. 2003 г. – Красноярск, 2003. – С. 67 -69.
- Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. Селективность сорбции лантана на природных цеолитсодержащих туфах Забайкалья //Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова. Экология: Образование, наука, промышленность и здоровье: спецвыпуск материалов II Междунар. науч. практич. конф., Белгород, 2004. – Ч.II. - № 8. – С.47 – 48.
- Дампилова Б. В. Сорбция ионов лантана природными цеолитами: дис.... канд. хим. наук. - Иркутск, 2012.
- а. Дампилова Б. В., Зонхоева Э. Л. Исследование извлечения цеолитовым туфом ионов La, Pr, Yb из смешанных растворов методом симплекс-решетчатого планирования // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2012. - Т.12. - №3. - С.439 - 444.
- Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Радзилевич Т.М. Исследование сорбции ионов селена гидроксидами алюминия и железа // Адсорбенты и адсорбционные процессы в решении проблем охраны природы: материалы Всес.совещ. Кишинев, 23-24 мая 1985 г. - Кишинев: Штиинца, 1986. -С.111-112.

- Дашибалова Л.Т. Интенсификация биологической очистки хозяйственно-бытовых сточных вод с использованием биосорбционного фильтрования на природных цеолитах: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Иркутск, 2000. 25 с.
- Джеффри П. Химические методы анализа горных пород. - М.: Мир, 1973. - С.360-362.
- Дистанов У.Г., Конохова Т.П. Цеолитсодержащие осадочные кремнистые породы: генезис, перспективы использования // Разведка и охрана недр. - 2009. - №2. - С.31-37.
- Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки: справ. пособие – Днепрпетровск: Молодежная экологическая Лига Приднепровья, 2000. - 60 с.
- Доржиев Г.Д. Шивыртуйские цеолиты, обогащенные микроэлементами, при экспериментальном катаре желудка и кишечника у свиней: автореф. дис.... канд. вет. наук. Улан-Удэ, 2003.
- Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М.: Агропромиздат, 1985. - 351 с.
- Драго Р. Физические методы в химии. Т.2. М.: Мир, 1981. - 456 с.
- Дудецкий А.А. Накопление селена яровой пшеницей и яровым рапсом при разной обеспеченности растений селеном, цинком и микроэлементами: автореф. канд...биол. наук / М.: МСХА, 1998. – 16 с.
- Дырдуева Н.Б., Булыгова З.Д., Жамсаранова С.Д., Струганов В.Н. Использование препарата “Цеофрак” в комплексной терапии телят, больных бронхопневмонией: материалы науч. практ. конф. “Природные минералы на службе человека. (Минеральная среда и жизнь)”. – Новосибирск: Экор, 1999. – С.182 – 184.
- Евстафьева О.Н., Клушина Т.В.. Инфракрасные спектры поглощения селенитов щелочных металлов // Журнал неорганической химии. - 1973. - Т.18. - Вып.6. - С.1459-1464.
- Егиазаров Ю.Г., Устиновская Э.Я., Кудрявцев А.Х. Влияние ультразвука на скорость ионного обмена в цеолитах // Известия АН БССР. Сер. хим. наук. – 1975. - № 1. – С. 10 – 13.
- Егоров, В.Н. Изучение ионной ассоциации в водных растворах азотной кислоты по спектрам комбинационного рассеяния света / В.Н. Егоров, И.Е.Кузинец // Журн. неорган. химии. – 1975. – Т..20. – С. 3187 – 3190.
- Еремин, Н.И. Неметаллические полезные ископаемые: уч. пособие – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Изд-во МГУ; ИКЦ "Академкнига", 2007. – 459 с.
- Ермаков, В.В. Биогеохимическая провинция Тувы: автореф. дис... канд. биол. наук / М.: Изд. Моск. ун - та, 1967. - 19 с.
- Ермаков, В.В. Биологическое значение селена / В.В. Ермаков, В.В. Ковальский. - М.: Наука. 1974. - 298 с.
- Жамсаранова, С.Д. Использование кормовой добавки Цеохол - Se для обогащения продуктов питания селеном / С.Д. Жамсаранова, Э.Л.Зонхоева, Е.В.Мангутова, И. Т. Бубеев, С.С.Санжанова // Мясная индустрия. – 2007. - № 4. – С. 48 - 50
- Жамойцина Л.Г. Петрохимия и цеолитонность вулканитов Мухорталинского месторождения // Корреляция, петрология и рудоносность магматических и метаморфических комплексов. Эндогенные процессы в литосфере: тез. Докл. V Вост.-Сиб. регион. Петрограф. Сов. – Иркутск, 1989. – С.156-157.
- Жамойцина, Л. Г. Генетические типы цеолитовых месторождений Забайкалья и Монголии / Л. Г. Жамойцина, В. Н. Семушин, И. В. Гордиенко // Геология и геофизика. 1992. - №2. - С. 113-126.
- Жамойцина Л.Г. Мезозойский базальтовый вулканизм и цеолитовая минерализация Западного Забайкалья (на примере Маргинтуйского вулканического поля) // Геология и геофизика. 1997. – Т.38. № 8. – С. 1315-1323.
- Жарников, И.И. Минеральное питание сельскохозяйственных животных в Бур. АССР / И.И. Жарников, Балдаев С.Н., Собенникова Ф.Ф. - Улан-Удэ. - 1973. – 183 с.
- Жданов С.П., Егорова Е.Н.. Химия цеолитов. - Л.: Наука, Лен. отд-ние, 1968. - 158 с.
- Жданов С. П., Хвощев С. С., Самулевич Н. Н. Синтетические цеолиты - М.: Химия, 1981. - 264 с.
- Жолнин А.В. Общая химия. Под ред. Попкова В.А. 2012. – 400 с.
- Журбицкий З.И. Теория и практика вегетационного опыта. – М.: Наука, 1968. – 263 с.
- Залилов Р.В. Разработка технологии производства минеральной кормовой добавки «Кормилом»: автореф. дисс. ... канд. с.-х. наук. Великий Новгород, 2009. - 22 с.
- Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды. М.: ИД “Руда и металлы”, 2013. – 452 с.
- Зайцев Н.С., Коссовская А.Г., Петрова В.В. и др. Первые находки цеолитов в МНР // Литология и полезные ископаемые. – 1986. - № 2. – С. 125 – 128.
- Зеленин В.И., Рычков В.Н., Сухарев С.Б. Исследования сорбции ионов-компонентов каталитически активных композиций гидроксидами металлов из водных растворов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48 (1). – Вып.1. - С. 31- 34.
- Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. Применение гидроксидов железа и алюминия для удаления малых количеств селена // Химия и технология неорганических сорбентов: тезисы докл. X Всесоюзного семинара - Душанбе, 1986. - С. 69.

- Золин В.Ф., Коренева Л. Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии - М.: Наука, 1980. – 350 с.
- Золотарева А.М., Чиркина Т.Ф., Чебунина Е.И., Мангутова Е.В. К вопросу об использовании минералов Бурятии в плодоовощной промышленности: материалы науч.-практ. конф. “Природные минералы на службе человека. (Минеральная среда и жизнь)”. – Новосибирск: Экор, 1999. – С.35- 36.
- Зонхоева Э.Л., Беломестнова Н.В. Кинетика и механизм сорбции хлоридных комплексов золота (III) на природных цеолитах // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – Вып. 2. – С. 232 – 237.
- а. Зонхоева Э.Л., Жамойцина Л.Г. Исследование равновесия и кинетики сорбции стронция из воды и молока клиноптилолитовыми туфами Гавриловского цеолитового месторождения: сб. докладов междунар. науч. – практ. конф. “Природные цеолиты в народном хозяйстве России”, Иркутск, 3- сент – 4 окт. 1996. – Иркутск, 1996. - С. 82 – 86.
- Зонхоева, Э.Л. Использование природных цеолитов для водоподготовки при производстве хлеба / Э.Л. Зонхоева, В.Ж. Цыренов, Е.Г. Инешина, Т.Е. Данилова, Л.Ю. Прудова // Инженерная экология. – 1997. – 3 5. – С. 26 - 28
- Зонхоева Э.Л., Беломестнова Н.В., Фалилеева О.Ю., Инешина Е.Г. Получение серебросодержащего фильтра на основе цеолитсодержащего туфа //Принципы и процессы создания неорганических материалов. Превые Самсоновские чтения: тезисы междунар. симпоз., Хабаровск, 12 – 16 мая 1998 г. – Хабаровск, 1998. С. 162 – 163
- Зонхоева Э.Л., Гордиенко И.В. Опыт использования в Бурятии цеолитсодержащих туфов для очистки питьевых и сточных вод: материалы науч.-практ. конф. “Природные минералы на службе человека. (Минеральная среда и жизнь)”. – Новосибирск: Экор, 1999. – С.37- 39.
- Зонхоева Э.Л. Химическая устойчивость шабазита //Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. - № 1. – С. 28 – 30.
- Зонхоева Э.Л., Банзаракшеев Н.Ю., Архинчева С.И. Состояние воды и ионов железа по спектрам ПМР и ЯГР природных цеолитсодержащих туфов // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. - № 5. – С. 951 -953.
- а. Зонхоева Э.Л., Санжанова С.С. Исследование сорбции селена на природных цеолитах // Экологическая химия. – 2002. – Т.11. – Вып. 4. – С. 264 – 270.
- Зонхоева Э.Л., Санжанова С.С. Кинетика сорбции Se (IV) на природных цеолитсодержащих туфах Забайкалья // Журнал физической химии. - 2004. - Т.78. - №12. - С.2228 - 2232.
- Зонхоева, Э. Л. Получение селенизированной пшеницы с использованием природных цеолитов / Э. Л. Зонхоева, В.А.Ревенский, Г.Д.Чимитдоржиева, Д.Б.Андреева, С.С.Санжанова //Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15. - № 4. – С. 437 - 440
- Зонхоева Э. Л., Санжанова С. С. ИК-спектроскопическое исследование сорбции селена (IV) на природных цеолитах // Журнал физической химии. - 2011. - Т. 85. - № 7. - С.1339 – 1342.
- Зонхоева Э.Л. Исследование методом планирования эксперимента извлечения ионов металлов из смешанных растворов природным цеолитовым туфом // Вестник ВСГУТУ. – 2013. - №4. - С.30-34.
- Зонхоева Э.Л., Санжанова С.С., Дампилова Б.В. Создание искусственных геохимических барьеров на основе природных материалов для очистки сточных вод Джидинского вольфрамово-молибденового комбината // Вестник ВСГУТУ. - 2014. - №3. - С.28-34.
- Зорин, С. Н. Новые пищевые источники эссенциальных микроэлементов. Сообщение 7. Получение автолизатов селеносодержащих пищевых дрожжей и их физико-химическая характеристика / С. Н. Зорин, И. В. Гмошинский, Е. А. Бурдза, В. К. Мазо // Вопросы детской диетологии. – 2006. - Т. 4. - № 6. – С. 18-21
- Егоров В.Н., Кузинец И.Е.. Изучение ионной ассоциации в водных растворах азотной кислоты по спектрам комбинационного рассеяния света // Журнал неорганической химии. – 1975. – Т. 20. - С. 3187-3190.
- Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые: Учебное пособие – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Изд-во МГУ ИКЦ "Академкнига", 2007. – 459 с.
- Изучение цеолитовой минерализации юга Сибирской платформы и оценка возможности выявления промышленных месторождений: отчет о НИР /ВостСибНИИГГиМС; рук. Ключанский Н.Г., Овсянников В.К., Алексеева Н.В. – Иркутск, 1979. 208 с. (Фонды ПГО “Бурятгеология, Улан-Удэ)
- Ильин В.Г., Носаль Г.Д., Бобонич Ф.М. и др. Гидротермальная обработка природных цеолитов Закарпатья //Адсорбция и адсорбенты. – 1983. - № 11. – С. 53 – 61.
- Инструкция по анализу воды, пара и отложений в тепловом хозяйстве. М.: Энергия, 1967.
- Инструкция по применению местных зернистых материалов в водоочистных фильтрах / АКХ им. К.Д.Памфилова Минжилкомхоза РСФСР, НИИКВОВ. – М.: Стройиздат, 1987. – 32 с.
- Использование природных цеолитов Сибири в ветеринарии: рекомендации / РАСХН. Сиб. Отделение ИЭВСидВ. – Новосибирск, 2001. – 12 с.
- Использование местного природного сырья в животноводстве и ветеринарии. Методич. рекомендации / Лумбунов С.Т., Лузбаев К.В., Александрова Е.А. и др. – Улан – Удэ, 2003. – 27 с.

- Исследование свойств природных сорбентов (цеолитов и др.) и внедрение их в практику очистки питьевых и сточных вод: отчет о НИР; рук. Гордиенко И.В., исполн. Зонхоева Э.Л., Новокрещенных Л.Л., Бардина М.Ш. и др. – Улан-Удэ, 1999. – 67 с. (Архив Бурят. Науч. центра СО РАН, Улан-Удэ; Забайкальский ГОК, пос. Первомайский Читин. обл.).
- Казаков, Е.Д. Зерноведение с основами растениеводства. Изд-е 2-е. - М.: Колос, 1973. -287 с.
- Кантор И.Ю. Фазовые соотношения, структурные и электронные свойства ферропериклаза при высоких давлениях и температуре: автореф. дис. ...канд. геол.-минерал. наук. – М.: МГУ, 2007. - 25 с.
- Кастальский А.А., Минц Д.М. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. М.: Высш. шк., 1962. – 557 с.
- Кац Б.С., Покровская В.И. Талан-Гозагорское месторождение цеолитов (шабазитов). / Перспективы применения цеолитсодержащих туфов Забайкалья. – Чита, 1990. – С.33-35.
- Кац Э.М., Никашина В.А., Серова И.Б. Изучение сорбции урана на цеолитах, модифицированных полиэтиленмином, из карбонатсодержащих растворов и расчет динамики сорбции // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2014. - Т. 14. - Вып. 3. - С.406 - 412.
- Киндяков П.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч.3. Изд. 2. 1976. – 378 с.
- Киселев В. Я., Комаров В. М. Адсорбция на границе раздела “твердое тело – раствор”. М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2005. - 81 с.
- Климов, Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева. – Ульяновск : УЛГТУ, 2011. – 201 с.
- Книжников, В.А. Влияние повышенного поступления органического селена с диетой на резистентность крыс к воздействию ионизирующего излучения, афлатоксина В₁ и инфекции /В.А. Книжников, В.А. Комлева, В.А. Тутельян, Г.П. Новоселова, Н.А. Голубкина, Э.Н.Трушина, Й. Кумпулайнер, К. Эдельман // Вопросы питания. – 1991. - №4. – С. 52 - 55.
- Ковалевич, З.С. Накопление селена в зерне крупяных культур при использовании разных форм селеновых удобрений / З.С. Ковалевич, С.Е. Головатый //Весці нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі. - 2010. - № 3. - С. 49 – 55
- Ковалевский А.Л. Исследование селена в биологии и медицине за рубежом //Патология человека и роль препаратов селена и пантов в ее терапии: материалы науч.-практ.конф. - Чита: Забайкалье, 1993. - С.56-59.
- Ковальский В.В., Ермаков В.В. // Геохимия. 1967. - № 1. - С.86.
- Ковальский Ф.И., Костромин С.В., Костромина Л.Н. Геологическое строение и условия формирования месторождений вулканических стекол Забайкалья // Закономерности формирования и размещения вулканических стекол (свойства и применение). – М.: Наука, 1969. – С.62-67.
- Ковальский, В.В. Микроэлементы в растениях и кормах / В.В.Ковальский, Ю.И.Раецкая, Т.И.Грачева – М.: Колос, 1971. 234 с.
- Ковба Л.М., Трунов В.К.. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976. - 232 с.
- Кожевникова Н.М., Абашеева Н.Е., Зонхоева Э.Л., Митыпов Б.Б. Физико-химические основы получения лантансодержащих микроудобрений // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Т.7 - № 6. – С. 675 – 679.
- а. Кожевникова Н.М., Зонхоева Э.Л., Абашеева Н.Е., Меркушева М.Г., Митыпов Б.Б. Использование природных цеолитсодержащих туфов для получения новых микроудобрений // Новые идеи в науках о Земле: сб. материалов IV международного конф. – Москва, 1999. - Т. 2. - С. 149.
- Кожевникова Н.М., Митыпов Б.Б. Сорбция лантана природным клиноптилолитсодержащим туфом // Журнал физической химии. - 2001. - Т. 75. - № 11. - С. 2095-2097.
- Кожевникова Н. М., Цыбикова Н. Л. Исследование сорбции неодима природным клиноптилолитовым туфом // Химия в интересах устойчивого развития. - 2007. – Т. 15, № 3. - С. 347-350.
- Кожевникова Н. М., Ермакова Е. П. Сорбция самария природным морденитсодержащим туфом // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. - № 16. - С. 403-407.
- Кокотов Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. - 336 с.
- Кокотов Ю. А., Золотарев П. П., Елькин Г. Э. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986. – 280 с.
- Колодезников К.Е., И.Е.Дьяконов. Опыт использования портативной цеолитной лаборатории в полевых условиях: материалы Всесоюз. семинара ”Методы диагностики количественного определения содержания цеолитов в горных породах” / отв. ред. Н.В.Соболев. – Новосибирск, 1985. – С. 83.
- Колодный Ю.И., Санкин Н.Ф., Водин В.Г. и др. Очистка природных вод фильтрованием: учеб. пособие. – Горький, 1976. - 11 с.
- Количественный фазовый анализ цеолитсодержащих пород. Инструкция ЦНИИгеолнеруд № 3-РТ. М.: ВИМС; НСОММИ, 1979. - 39 с.

Кольцова Т.Н. Цеолиты натролит - томсонитной серии // Неорганические материалы. – 2005. – Т.41. - № 7. – С. 856 – 862.

Комаров, А.Т. Эффективность препарата Авиамин / А.Т.Комаров, С.В. Цыганкова, Л.Е. Трусова // Птицеводство. - 1990. - №12. - С.29-31.

Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты (Химия редких элементов). - М.: Наука, 1984. - 235 с.

Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М. и др. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы (Химия редких элементов) - М.: Наука, 1986. - 366 с.

Комплексная переработка шахтных вод /Пилипенко А.Т., Гороновский И.Г., Гребенюк В.Д. и др. Под ред. Пилипенко А.Т. – К.: Техніка, 1985. - 183 с.

Комплексное геологическое и минералого- физико-химическое изучение цеолитов Забайкалья с целью оценки их качества и применимости для очистки сточных вод промышленных предприятий городов, расположенных в бассейне оз. Байкал : отчет о НИР. /Бурят. Геол. ин-т СО РАН; рук. Горденко И.В.; исполн. Зонхоева Э.Л., Семушин В.Н. и др. – Улан-Удэ, 1992. – 232 с. (Архив Бурят. Науч. центра СО РАН, Улан-Удэ; Ин-т геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск)

Комплексное геологическое и минералого- физико-химическое изучение цеолитов Забайкалья с целью оценки их качества и применимости для очистки сточных вод промышленных предприятий городов, расположенных в бассейне оз. Байкал (Минералогия шабазита. Очистка питьевых вод г. Гусиноозерска): отчет о НИР. /Бурят. Геол. ин-т СО РАН; рук. Горденко И.В.; исполн. Зонхоева Э.Л., Семушин В.Н., Жамойцина Л.Г. и др. – Улан-Удэ, 1993. – 74 с. (Архив Бурят. Науч. центра СО РАН, Улан-Удэ; Ин-т геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск)

Конухин В.П., Комлев В.Н. Ядерные технологии и экосфера. Апатиты, 1995. – 339 с.

Космачев В.К. Селен, витамин Е и другие биологически активные вещества в профилактике некоторых заболеваний обмена веществ. М.: ВИНТИ. – 1974. – 88 с.

Коренман И.М. Микрокристаллоскопия. М.: Госхимиздат, 1955. - 433 с.

Корнелли, М.Э., Легенченко И.А. Кинетика сорбции редкоземельных элементов на катионите из растворов низкой концентрации // Исследование свойств ионообменных материалов. - М.: Наука, 1964. - С. 24-29.

Коробов А.Д. Некоторые особенности формирования высококремнистых цеолитов Бурятии (на примере Холинского месторождения перлитов) // Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов: тр. конф., Тбилиси, 1-5 ноября 1981. - Тбилиси: Мецниереба, 1985. - С. 49-52.

а. Коробов А.Д., Ульзутуев Н. М. Некоторые особенности формирования высококремнистых цеолитов Холинского месторождения перлитов (Бурятия) // Геология и геофизика. - 1985. - №2. - С. 129-136.

Коробов А.Д. Гидротермальная аргиллизация пород Мухорталинского перлитово-цеолитового месторождения (Западное Забайкалье). – Саратов. ун-т, 1987. – 41 с. Деп. в ВИНТИ 23.11.87, № 8484-В87.

а. Коробов А.Д., Ульзутуев Н.М. Морденитовые цеолиты месторождения Мухор-Тала (происхождение, состав и последующие изменения). – Саратов. ун-т, 1987. – 109 с. Деп. в ВИНТИ, № 8467-В87.

Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Коновчук Т.В., Миронец Е.В. Влияние дисперсного состава золы серебра и золота на их электрохимическую активность //Известия Томского политехнического университета. - 2010. - Т. 317. - № 3. С. 6 - 13

Коссовская А. Г. Генетические типы цеолитов стратиформных формаций // Литология и полезные ископаемые. 1975. - №2. - С. 23-44.

Космачев, В.К. Селен, витамин Е и другие биологически активные вещества в профилактике некоторых заболеваний обмена веществ. М.: ВИНТИ. – 1974. – 88 с.

Костандян М.Н., Бабаян С.Г. Исследование влияния щелочного модифицирования на структурные характеристики, физико-химические и адсорбционные свойства клиноптилолита: сб. / Особо чистые материалы и адсорбенты на основе природного сырья. – М.: 1983. – С. 82 – 88.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Химия переходных элементов. Ч.3. М.: Мир, 1969.

Кочнева В.Г. Новые технологии добычи и переработки природного сырья в условиях экологических ограничений: сб. материалов всеросс. науч.-техн. конф. с междунар. уч. Улан-Удэ, 26 – 30 июля 2004. – Улан-Удэ, 2004. С. 126 – 129.

Кошелева, Л.С. Влияние щелочного модифицирования на структуру гидротермально деалюминированных цеолитов Y по данным ИК-спектроскопии и ЯМР ^{29}Si // Известия Академии наук. Серия химическая. - 1994. - № 3. - С.387-391.

Кудрявский Ю. П. Исследование взаимодействия ионов скандия, иттрия и лантана с катионитами. II. Сорбция скандия, иттрия и лантана катионитами КБ-2□7 и КБ-2□7П // Журн. физ. химии. - 1975. - Т. XLIX. - № 9. - С. 2355-2357.

Кудрявский Ю. П. Казанцев А.С. Барышников Е. А. Исследование взаимодействия ионов скандия, иттрия и лантана с катионитами. III. Сорбция Sc, Y и La катионитом КФП-8 // Журн. физич. химии. - 1977. - Т. LI. - № 2. - С. 433-435.

- Кудрявцев А.А.. Химия и технология селена и теллура. М.: Высшая школа, 1961. - 285 с.
- Кузьмичева В.П., Краснопольская М.Б., Залеских Т.И., Ганелина Е.Ш. О существовании гидроселенитного иона в водных растворах // XXVI Герценовские чтения: сб. докл.: Сер. Химия. - Ленинград, 1973. - Вып.1. - С.139 – 140.
- Кузнецова В.А., Степанова О.А. Извлечение из производственных вод белково-жировых примесей с использованием лигносульфоновых кислот // Санитария и гигиена мясного производства. – М.: ВНИИМП, 1980. – С. 22 - 34
- Кузнецова Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания. Иркутск, 2005. – Режим доступа: <http://www.fineprint.com>.
- Кузубова Л.И., Морозов С.В. Очистка нефтесодержащих сточных вод: аналит. обзор / СО РАН. ГПНТБ, НИОХ. – Новосибирск, 1992. – 72 с.
- Кушеев Ч.Б., Тарнуев Ю.А. Репаративная регенерация печени животных при применении природных цеолитов // Тибетская медицина: состояние и перспективы исследований. Улан-Удэ, 1994. - С.124-131.
- Кушеев Ч.Б. Цеолиты Холинского месторождения при токсическом повреждении печени животных. Эксперим. исслед.: автореф. дисс. ... канд. вет. наук. Улан-Удэ, 1995. - 16 с.
- Кушеев Ч.Б. Влияние природного цеолита на течение патологических процессов в органах пищеварительной системы и коже. Эксперим. исслед.: автореф. дисс. ... д-ра вет. наук. Улан-Удэ, 2002.
- Лапутина И. П. Микрозонд в минералогии. М.: Наука, 1991. - 139 с.
- Лайдабон Ч.С., Лайдабон Е.С., Зонхоева Э.Л. Влияние ультразвука на сорбционные свойства природного клиноптилолита // Физико-химические и медико-биологические свойства природных цеолитов: сб. науч. тр., Новосибирск / АН СССР, Сиб. отд-ние; Ин-т геологии и геофизики, Научно-координационный совет программы “Цеолиты Сибири”; ред. Соболев Н.В. – Новосибирск, 1990. – С. 29 – 33.
- Лебедев, В.Н. Содержание селена в почвах БССР: автореф. дис... канд. с.- х. наук / Жодино, 1973. – 10 с.
- Летников Ф.А., Вилор Н.В. Золото в гидротермальном процессе. М.: Наука, 1981. – 224 с.
- Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии. М.: Колос, 2008. - 350 с.
- Лисицын А.П., Гурвич Е.Г., Лукашин В.Н., Емельянов Е.М., Зверинская И.Б., Куринов А.Д. Геохимия элементов-гидролизатов. М.: Наука, 1980. – 240 с.
- Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: ОАО "Иргиредмет", 1999. - 452 с.
- Лумбунов С.Г., Лузбаев К.В., Александрова Е.А. Природные минералы в животноводстве Бурятии // Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты: Сб. науч. тр. - Вып. 6. М.: Изд-во РАЕН, 2003. С. 322–324.
- Лумбунов С.Г., Лузбаев К.В., Александрова Е.А. Природные минералы в животноводстве Бурятии // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2006. - № 1М. С. 322-323.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1967. – 390 с.
- Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. – 448 с.
- Лыгина. Т.З., Михайлова О.А. Физико-химические и адсорбционные методы исследования неорганических природных минеральных сорбентов: уч. пособие. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. - 80 с.
- Мазо, В. К. Новые пищевые источники эссенциальных микроэлементов —антиоксидантов / В. К. Мазо, И. В. Гмошинский, Л. И. Ширина - М.: Миклош, 2009
- Макотченко Е.В., Малкова В.И., Белеванцев В.И. Электронные спектры поглощения галогенидных комплексов золота (III) в водных растворах // Координационная химия. – 1999. – Т. 25. - № 4. – С. 302 – 309.
- Максарова Д.Д., Убашеев И.О., Польшцева Л.В. Влияние цеолита Холинского месторождения на течение «Рейфлюкс-гастрита» у кроликов // Сб. науч. тр. Улан-Удэ: РИО ВСГТУ, 1998. С. 107–112.
- Максарова Д.Д. Оценка антиульцерогенного и ранозаживляющего действия цеолита Холинского месторождения: Автореф. дис.... канд. биол. наук. Улан-Удэ, 1998. - 26 с.
- Максимович Н.Г., Хайрулина Е.А. Геохимические барьеры и охрана окружающей среды: учеб. пособие. - Пермь: Перм. гос. ун-т, 2011. - 248 с.
- Макурин Ю.Н., Юминов А.В., Березюк В.Г. Сорбция растворимых соединений меди (II) на клиноптилолите // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 11. – С. 1753 – 1755.
- Мангутова, Е.В. Накопление биодоступного селена в яйцах кур, получавших селеносодержащие биологически активные добавки / Е.В.Мангутова, Бубеев И.Т., Жамсаранова С.Д., Зонхоева Э.Л., Санжанова С.С.//сб. науч. трудов. Серия: Химия и биологически активные природные соединения.– Улан-Удэ, 2006. - Вып. 11. - С. 26 - 28

Мартенсен В.Н., Аюкаев Р.И., Стрелков А.К., Шандалов С.М., Быкова П.Г. Дробленый керамзит – новый фильтрующий материал для водоочистных фильтров: уч. пособие. Куйбышев: Куйбышевский инженерно-строительный институт, 1976. - 168 с.

Марьянов Б.М. Расчеты ионных равновесий: пособие по аналитической химии. - 3-е изд., перераб. и доп. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2006. – 152 с.

Махмудов Ф.Т., Рустамов С.М., Амиров С.Т. Исследование кинетики обмена ионов серебра и никеля на модифицированном природном клиноптилолите // Азербайджанский химический журнал. – 1982. - № 5. – С. 83 – 89.

Мелихов И. В., Михеев Н. Б., Кулюхин С. А. Динамика образования твердого вещества в сильно пересыщенных средах // Журнал физической химии. - 2010. - Т. 84. - № 8. - С. 1417-1420.

Меркушева М.Г., Абашева Н.Е., Кожевникова Н.М., Зонхоева Э.Л., Меркушева М.Г., Мангатаев Ц.Д., Митыпов Б.Б. Новые микроудобрения на основе цеолитсодержащих туфов и соединений лантана // Достижения науки и техники - развитию сибирских регионов: сб. материалов Всеросс. науч.-практ. конф. – Красноярск, 1999. - С. 108-109.

Методическое руководство по анализу сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. – Киев: Наукова думка, 1968. – 288 с.

Микронутриенты в питании здорового и больного человека: справочн. рук-во / В. А. Тутельян, В. Б. Спиричев, Б. П. Суханов, В. А. Кудашева. – М.: Колос, 2002. – 423 с.

Минина Л. А., Шеина Т. К., Санин В. Л., Прудеева Е. Б. Патоморфологические изменения в организме кур при добавлении в их рацион Шивыртуйских цеолитов // Природные цеолиты в народном хозяйстве: Всесоюзное совещание. - Кемерово, Новосибирск, 1990. - С. 19-23.

Минина Л.А., Прудеева Е.Б., Цыренжапов О.Ц. Лечебно-профилактические препараты на основе цеолитов Шивыртуйского месторождения // Ветеринарные проблемы Забайкалья. Новосибирск, 1997. С. 24–29.

Минц Д.М. Теоретические основы технологии очистки воды. М. : Стройиздат, 1964. - 112 с.

Минц Д.М., Мельцер Б.З. Упрощенный метод технологического моделирования процесса фильтрования // Водоснабжение. Научные труды АКХ им. К.Д.Памфилова. – 1973. – Вып. 98. – С. 57 – 60.

Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961.

Миронов А.Г., Альмухамедов А.И., Гелетий В.Ф., Гаюк Д.С., Жатнуев Н.С., Жмодик С.М., Конников Э.Г., Медведев А.Я., Плюснин А.М. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радиоизотопных индикаторов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. – 281 с.

Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. Хлорогидроксикомплексы золота (III) в водных щелочных растворах // Журнал неорганической химии. – 2000. – Т. 45. - № 4. – С. 706 – 711.

Миронов И.В., Макотченко Е.В. Равновесия в системе хлороаквагидроксикомплексов золота (III) в водном растворе // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54. - № 12. – С. 2091 – 2099.

Митыпов Б.Б., Кожевникова Н.М., Зонхоева Э.Л. и др. Получение микроудобрений пролонгированного действия на основе сорбционной технологии // Проблемы устойчивого развития региона: сб. тезисов школы-семинара мол. уч., посвящ. 275 лет. РАН. - Улан-Удэ, 1999. - С. 118-119.

Митыпов Б.Б., Зонхоева Э.Л., Кожевникова Н.М., Пашинова Б.В. Сорбция ионов лантана (III) природным морденитсодержащим туфом // Журнал прикладной химии. - 2001. -Т. 74. - Вып. 4. - С. 564-567.

Митыпов Б.Б., Кожевникова Н.М. Биологическое активирование природных цеолитов по сорбционной технологии // Новые технологии переработки природного сырья в условиях экологических ограничений: матер. Всеросс. науч.-практ. конф. - Улан-Удэ. - 2004. С. 98-101.

Митыпов Б.Б. Физико-химические основы получения лантансодержащих микроудобрений по сорбционной технологии и оценка их влияния на биологическую активность почвы, урожай и качество гороха и овощных культур: автореф. дис...канд.биол.наук. – Улан-Удэ: БИП СО РАН, 2005. – 20 с.

Михайлов А. С., Буров А. И., Аблямитов П. О. Промышленная цеолитоносность Сибири и Дальнего Востока. - М.: ВИЭМС, 1980. - 45 с.

Михайлов А.С., Дистанов У.Г. Минеральное сырье. Цеолиты: справочник. – М.: Геоинформмарк, 1999. - 29 с.

Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957, 869 с.

Мицюк Б.М., Миронов А.Г., Плюснин А.М. и др. // Геохимия. – 1990. - № 6. – С. 860 – 870.

Мишин И.В., Клячко-Гурвич Н.Л., Рубинштейн А.М. О некоторых факторах регулирования глубины деалюминирования морденитов // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1973. - № 2. – С. 445 – 446.

Мицюк В.М., Миронов А.Г., Плюснин А.М., Беломестнова Н.В. Исследование сорбции золота кремнеземами различной природы из разбавленных хлоридных, тиосульфатных и аммиачных растворов // Геохимия. – 1990. - № 6. – С. 860 – 870.

- Морачевский Ю. В., Церковницкая И. А. Основы аналитической химии редких элементов: учеб. пособие. - Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1980. - 206 с.
- Мороз Н.К., Сереткин Ю.В., Афанасьев И.С., Бакакин В.В. Строение и диффузионная подвижность внекаркасной подсистемы в гидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабазита // Журнал структурной химии. – 2002. – Т. 43. - № 4. - С. 642 – 648.
- Мурашев И.А., Семенов Г.Н. Методика испытаний и оценка способности сорбции нефтепродуктов некоторыми материалами /Топливоиспользование на морских судах и технологические исследования. – М., 1979. С. 43 - 50
- Мурсалимова М.Л., Строева Э.В. Применение метода прерывания при изучении кинетики ионного обмена иттрия и лантана и железосодержащих пульп карбоксильным катионитом КБ-4 // Химическая промышленность сегодня. – 2007. - № 12. – С. 18 – 21.
- Нагибина М.С., Петрова В.В. Связь цеолитового оруденения с позднемезозойским вулканизмом Южной Монголии // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1988. - № 8. – С. 107 – 121.
- Назаренко И.И., Ермаков А.И. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. - 253 с.
- Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
- Назаренко О.Б., Зарубина Р.Ф., Вейсгейм А.С. Применение Сахаптинского цеолита для улучшения качества воды питьевого назначения // Известия Томского политехнического университета. - 2011. - Т.319. - № 3. - С. 28 – 31.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. - 1966.- 412 с.
- Найденко В.В., Губанов Л.Н. Очистка и утилизация промышленных стоков. Н. Новгород: ДЕКОМ, 1999. – 368 с.
- Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С., Аливисата П. М.: Мир, 2002. 292 с.
- Наседкин В.В., Наседкина В.Х. Генетические и морфологические типы клиноптилолит-морденитовой минерализации вулканических областей // Природные цеолиты. – М.: Наука, 1980. – С. 122-135.
- Наумов А.В. Состояние и перспективы мирового рынка селена // Цветная металлургия. – 2007. - №5. – С. 12-20.
- Наумова Л.Б., Киселёва М.А., Егорова Л.А. Изучение кинетики поглощения UO_2^{2+} из водных сред природными материалами // Вестник ТГАСУ. – 2013. - № 3. - С. 243 – 255.
- Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. Пер.с польск. М.: Металлургия, 1975. -424 с.
- Некрасова Н.А., Кудрявцева С.П., Милютин В.В. [и др.]. Исследование сорбции урана из азотнокислых растворов на различных ионообменных материалах // Радиохимия. – 2008. – № 2. – С. 156–157.
- Нечаев Е.А., Звонарева Г.В. Адсорбция хлоридных комплексов золота (III) на гематите // Геохимия. – 1983. - № 6. – С. 919 – 924.
- Никашина В.А., Галкин Н.К., Сенявин М.М. Расчет сорбции ионов металлов ионообменными фильтрами / АН СССР, Ин-т геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского. – Москва, 1975. – 45 с. – Деп. В ВИНТИ 19.09.77, № 3368 – 77.
- Николадзе Г.И., Минц Д.М., Кастальский А.А. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. Изд. 2-е перераб., доп. М.: Высшая школа, 1984. - 368 с.
- Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. М.: Высшая школа, 1987. - 479 с.
- Нистратова И.Е., Новикова В.А., Марсий И.М., Соколова А.Л. Сравнительное изучение минералогических и физико-химических свойств клиноптилолитовых туфов и оценка их использования // Литология и полезные ископаемые. – 1995. - № 5. – С. 491 – 499.
- Новикова В.А. Сравнительная оценка свойств клиноптилолитов Сибири и Дальнего Востока: тезисы докладов Респ. совещ. “Природные цеолиты России: Геология, физико-химические свойства и применение в промышленности и охране окружающей среды”, Новосибирск, 25-27 ноября 1991 г. – Новосибирск: РАН, Сиб. отд-ние, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии, 1992. - Т.1. – С. 82 – 85.
- Новоселов Б. Я. Основные технические операции при производстве продукции пищевого и медицинского назначения на основе цеолитов Холинского месторождения: матер. н.-п. конф. «Природные минералы на службе здоровья человека». - Новосибирск, 2001. - С. 37-40.
- Обзор рынка природных цеолитов в СНГ. М.: ИнфоМайн, 2010. - 85 с.
- Овсейчик М.Г., Евсеева О.Я., Евсеева А.А. Отделение и очистка масленефтесодержащих сточных вод в больших городах // Обзорная информация. Вып. 29. - М.: МГЦНТИ, 1986.
- Овчаренко Ф.Д., Бобонич Ф.М., Волков А.А. Кислотная активация морденитсодержащего туфа // Украинский химический журнал. – 1987. – Т. 53. - № 12. – С. 1267 – 1271.

- Овчинникова О.В., Черняк А.С. Поглощение ионов серебра и коллоидных частиц золота и серебра магнетитом // Журнал прикладной химии. – 1998. – Вып. 9. – С. 1451 – 1455.
- Онищенко А.Д., Турутина Н.В., Ильин В.Г. Влияние кислотной обработки на физико-химические свойства морденитовых пород Закарпатья. //Украинский химический журнал. – 1988. – Т. 54. - № 4. – С. 361 – 364
- Онищенко, Г.Г. О коррекции качества питьевой воды по содержанию биогенных элементов: Постановление № 05 от 11.07.00 гл. гос. сан. врача РФ // Питьевая вода. – 2001. - №1, 3 - 4.
- Ольшанова К. М., Потапова М. А., Копылова В. Д., Морозова Н.М. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. М.: Химия, 1965. - 200 с.
- Опыт экспрессного определения содержания цеолитов в горных породах с использованием портативных цеолитных лабораторий ПЦЛ-1 и ПЦЛ-2 / Белицкий И.А., Дробот И.В., Валуева Г.П. и др. Новосибирск, 1979. - 80 с.
- Опытно-методические работы по совершенствованию методики поисков цеолитовой минерализации на юге Сибирской платформы на примере Ангарской железорудной провинции: отчет о НИР /ВостСибНИИГТиМС; рук. Ключанский Н.Г.; исполн. Алексеева Н.В. и др. – Иркутск, 1981. 241 с. (Фонды ПГО “Бурятгеология”, Улан-Удэ)
- Осипова, Т.Р. К вопросу о геохимии селена // Эндемичные болезни Забайкалья. – Чита, 1989. – С. 68 - 71
- Оспанова Г.Ш., Буркитбаев М.М., Наурызбаев М.К., Айбасов Е.Ж., Омарова А.Ш. Сорбция ионов благородных металлов на клиноптилолите // Цветные металлы. – 2000. - № 11 – 12. – С. 68 – 70.
- Оура К., Лившиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М.. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. - 490с.
- Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии / Баймаханов М.Т., Лебедев К.Б., Антонов В.Н., Озеров А.И. - М.: Металлургия, 1983. - 192 с.
- Очистка сточных вод ГО ГРЭС с помощью природных цеолитсодержащих материалов: отчет о НИР с приложением актов о внедрении/ Бурят. Геол. ин-т СО АН СССР; рук. Гордиенко И.В., исполн.: Зонхоева Э.Л., Онходоева Л.А. – Улан-Удэ, 1990. – 110 с. – (Архив Бурят. филиала СО АН СССР)
- Павленко Ю.В. Промышленная цеолитонность Забайкалья. Месторождения Забайкалья. /кол. авт.; под ред. Н.П. Лаверова. (в 2 книгах). – М.: Геоинформмарк, 1995. – Т.1, кн. II. – С.211-213.
- а. Павленко Ю.В. Шивыртуйское месторождение монтмориллонит-цеолитсодержащих пород / Месторождения Забайкалья. кол. авт.; под ред. Н.П. Лаверова. (в 2 книгах). – М.: Геоинформмарк, 1995. – Т.1, кн. II. – С.213-217.
- Павленко Ю.В. Промышленная цеолитонность орогенно-активизированных структур Восточного Забайкалья : автореф. дис....докт. геол.-минерал.наук / Павленко Ю.В. – Чита: Чит. гос. техн. ун-т, 2000. – 45 с.
- Павлова Л.А., Белозерова О.Ю., Парадина Л.Ф., Суворова Л.Ф. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. М.: Наука, 2000. - 218 с.
- Паддефет Р. Химия золота. М.: Мир, 1982. - 264 с.
- Паничев А.М., Гульков А.Н. Природные минералы и причинная медицина будущего. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2001. - 210 с.
- Паничев А.М., Кулаков Ю.В., Гульков А.Н. Применение цеолитов в медицине // Тихоокеанский медицинский журнал, 2003. № 4. С. 21-24.
- Пат. 2283821 Российская Федерация, МПК (51) 2 283 821 С1. Способ получения комплексного селен-цеолитового минерального удобрения пролонгирующего действия /Ревенский В.А., Зонхоева Э.Л., Чимитдоржиева Г.Д., Андреева Д.Б., Цыбенков Ю.Б., Санжанова С.С.; заявители и патентообладатели Инст-т общей и экспер.биологии СО РАН, Геологич.ин-т СО РАН. - № 2005117905; заявл.09.06.2005; опубл. 20.09.2006. Бюл. №26
- Пат. 2321269 Российская Федерация, МПК(51) 2 321 269 С1. Селенсодержащая кормовая добавка “Цеохол-Se” /Жамсаранова С.Д., Зонхоева Э.Л., Бубеев И.Т., Мангутова Е.В., Битуева Э.Б., Санжанова С.С.; заявитель и патентообладатель ГОУВПО Восточно-Сибирский гос. технолог. ун-т. - № 2006128050; заявл.01.08.2006; опубл.10.04.2008, Бюл. №10.
- Пат. 2340206 Российская Федерация, МПК(51) 2 340 206 С2. Селенсодержащая кормовая добавка /Жамсаранова С.Д., Зонхоева Э.Л., Бубеев И.Т., Мангутова Е.В., Санжанова С.С.; заявитель и патентообладатель ГОУВПО Восточно-Сибирский гос. технолог. ун-т. - № 2006128049; заявл.01.08.2006; опубл.10.12.2008, Бюл.№34.
- Пахолков В.С., Ращупкин Г.В., Дрейпа Е.Ф. Сорбция ионов селена (IV) анионитами и гидроксидом циркония // Комплексное использование минерального сырья. – 1981. - №12. - С.72 - 75.
- Пашинова Б.В., Зонхоева Э.Л., Новокрещенных Л.Л. Кинетика и равновесие извлечения ионов лантана из растворов природными клиноптилолитсодержащими туфами Забайкалья // Экологобезопасные технологии освоения недр Байкальского региона: современное состояние и перспективы (к 300-летию учреждения Приказа рудокопных дел): сб.материалов Всерос.науч.-практ.конф., Улан-Удэ, 29 – 31 марта 2000 г. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2000. – С.202 – 204.

- Пашенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.А. и др. Гидрофобизация. – Киев: Наукова думка, 1973. - 240 с.
- Пашенко А.А., Воронков М.Г., Крупа А.А. и др. Гидрофобный вспученный перлит. – Киев: Наукова думка, 1977. – 202 с.
- Перспективы промышленной цеолитоносности NZ-KZ отложений юга Восточной Сибири: отчет о НИР /ВостСибНИИГГиМС; рук. Ключанский Н.Г. – Иркутск, 1987. 140 с. (Фонды ПГО “Бурятгеология”, Улан-Удэ
- Петрова В.В., Бадамгарав Д., Соколова А.Л., Серебrenникова Н.Д. Новый тип цеолитов вулканогенно-лимнического генезиса (Южная Монголия) // Литология и полезные ископаемые. – 1987. - № 4. – С. 88 – 109.
- Пехтерев С. Н., Нечепаев Е. В., Артамонова Н. А., Вологдин М. А., Духовский А. А., Еникеев Ф. И., Кожунова С. В., Круткина О. Н., Ступина Т. А., Четвериков М. Е., Шор Г. М. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Алдано - Забайкальская. Лист М 49 – Петровск - Забайкальский. Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2012. - 438 с.
- Печенюк С.И.. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2008. - Т.8. - Вып.3. С.380 – 429.
- Погребняк Ю.Ф. Золото в природных водах Забайкалья. М.: Наука, 1983. - 54 с.
- Подшивалова А.К., Черняк А.С., Карпов И.К. Р некоторых превращениях форм молибдена (VI) в кислых растворах //Журнал неорганической химии. – 1984. – Т. 29. – Вып.11. – С. 2554 – 2557.
- Полынцева Л. В. Влияние модифицированного цеолита на течение патологических процессов в желудке и коже: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 16.00.02 - Улан-Удэ, 2004. – 24 с.
- Поляков Е.В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. - 279 с.
- Поляков Е.В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов в водных растворах: дис.... докт. химич. наук; УрО РАН. – Екатеринбург, 2004. - 375 с.
- Применение клиноптилолитсодержащих туфов в растениеводстве: сб. статей. Тбилиси: Мецниереба, 1988. -146 с.
- Природные минералы на службе человека: материалы конф., 21-25 окт. 1999 г. - Новосибирск: Экор, 1999. - 212 с.
- Природные цеолиты / Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
- Приходько В.И. Проблемы освоения цеолитизированных пород Мухор-Талинского комплексного перлитцеолитового месторождения // Новые технологии добычи и переработки природного сырья в условиях экологических ограничений : сб. материалов Всерос. науч.-техн. конф. с междунар.участием, Улан-Удэ, 26-30 июля 2004. – Улан-Удэ, 2004. – С. 72 – 74.
- Профилактические и лечебные свойства природных цеолитов (биологически активные пищевые добавки типа «Литовит») / под ред. Е. М. Блажитко, Ф. Т. Яншина. – Новосибирск, 1999. - 159 с.
- Прудеева Е.Б. Энзоотические болезни жвачных животных в зоне селеновой недостаточности Восточного Забайкалья: автореф. дис... докт. вет. наук / Улан-Удэ, 2004. – 40 с.
- Пылев Л.Н., Васильева Л.А., Валамина И.Е. Анализ биологической агрессивности цеолитов различных месторождений РФ: Материалы науч.- практ. конф. «Природные минералы на службе человека (Минеральная среда и жизнь)». - Новосибирск, 1999. - С. 68-70.
- Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. - М.:Мир, 1980. - Т. 1. - 502 с.- Т. 2. – 422 с.
- Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода: учеб. пособие для ун-тов /под ред. В.Б.Лукиянова. – 3-е изд., перераб. и доп.- М.: Высшая школа, 1985. - 287 с.
- Радиоспектроскопия твердого тела. М.: Атомиздат, 1967. – с.
- Радиоспектроскопия слюды и амфиболов / Матяш И.В., Калининченко А.М., Литовченко А.С. и др. Киев: Наукова думка, 1980. - 188 с.
- Размахнин К.К. Характеристика вещественного состава и технолого-минералогические характеристики цеолитсодержащих туфов Восточного Забайкалья // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – Том 1, № 12. – С.315-328.
- Райнер М., Райнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. М.: Вильямс, 2004. – С. 169.
- Ракитская Т. Л., Труба А. С., Раскола Л. А., Стоянова И. В. Изучение модифицированного галогенидами 3d-металлов клиноптилолита методами ИК спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения // Вісник ОНУ. Хімія. - 2015. – Т. 20. - Вип. 2(54) [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50624](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50624)
- Ракчеев А.Д. Новые физико-химические методы изучения минералов, горных пород и руд: Справочник. – М.: Недра, 1989. – 230 с.

Рахлевская М.Н. Планирование эксперимента при исследовании адсорбции из многокомпонентных растворов. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1980. 64 с.

Ревенский, В.А. Экологически безопасные приемы обогащения продукции растениеводства селеном / В.А.Ревенский, Э.Л.Зонхоева, Г.Д.Чимитдоржиева, Д.Б.Андреева, Ю.Б.Цыбенков, Ц.Д.Ц. Корсунова, С.С.Санжанова: тез. Всерос. конф. с междунар. уч., Улан-Удэ, 5-10 сент. 2006. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2006. - Т.1. – С. 62 - 63

Ревенский, В.А. Приемы обогащения зерна пшеницы селеном / В.А.Ревенский, Г.Д.Чимитдоржиева, Э.Л.Зонхоева, С.С.Санжанова // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. – 2008. - № 6. – С. 26 – 28

Ревенский, В.А. Применение селенсодержащего цеолитового туфа и гуминовых препаратов для обогащения селеном зерна яровой пшеницы / В.А.Ревенский, Э.Л.Зонхоева, Ю.Б.Цыбенков, Д.Б.Андреева, Г.Д.Чимитдоржиева, С.С.Санжанова // Агрехимия. – 2014. - № 9. – С. 67 - 71

Редкоземельные элементы (получение, анализ, применение). М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 331 с.

Рекомендованные уровни потребления пищевых и биологически активных веществ: Методические рекомендации МР 2.3.1.1915 – 04. – М., 2004

Решетник, Л.А. Сравнительная оценка пищевой ценности топинамбура: материалы I междунар. науч.- практ. конф “Растительные ресурсы для здоровья человека: возделывание, переработка, маркетинг”. – М.: «Арес», 2002. – С.387-392.

Ровенькова Т.А. Планирование эксперимента в производстве химических волокон. М.: Химия, 1977. 176 с.

Розенберг Л.Д. Ультразвуковая технология. Т. 3. – М.: Наука и техника, 1968. – 266 с.

Руденко Б.Я. Холинский цеолит и некоторые свойства его применения: сб. / Перспективы применения цеолитсодержащих туфов Забайкалья. - Чита, 1990. - С. 72-77.

Рузимов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. М.: Химия, 1980. – 280 с.

Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота /под ред. С.И. Гинзбург и др. - М.: Наука, 1965. – С. 185 - 186

Рустамов С.М., Зейналова И.И., Махмудов Ф.Т., Баширова З.З. Ионообменная очистка промышленных сточных вод от ртути // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15. № 5. – С. 378- 382.

Савенко, А.В. Сорбция уранил-ионов на алюмосиликатных гелях /А.В. Савенко, С.А. Лапицкий // Радиохимия. – 2002. – № 5. – С. 445–447.

Савельева, Е.Г. Отчет Мухор-Талинской партии о результатах поисковых работ на цеолитовое сырье: отчет о НИР / Бурятгеология. – Улан-Удэ, 1988 (Фонды ПГО “Бурятгеология”, Улан-Удэ

Савинцев Ю.П. Оценка содержания цеолитов в горных породах методом количественного экспрессного определения воды: материалы Всесоюз. семинара “Методы диагностики количественного определения содержания цеолитов в горных породах”; отв. ред. Н.В.Соболев. – Новосибирск, 1985. – С.84 - 87.

Самойленко, И.В. Селен в продуктах питания и рационах жителей эндемического по болезни Кешана района / И.В. Самойленко, Смекалов В.П. // Эндемичные болезни Забайкалья. – Чита, 1989. – С. 85-87.

Санжанова, С.С. Химические и физико-химические методы исследования сорбции селена (IV) клиноптилолитсодержащим туфом Холинского месторождения / С.С.Санжанова, Э.Л.Зонхоева: сб. науч. трудов. Серия: Химия и биологически активные природные соединения.– Улан-Удэ, 2006. - Вып. 11. - С. 154 – 157

а. Санжанова, С.С. Получение и оценка токсичности селенсодержащих природных цеолитовых туфов Забайкалья /Санжанова С.С., Э.Л.Зонхоева, Е.В.Мангутова, С.Д. Жамсаранова //Химия в интересах устойчивого развития. - 2006. - Т.14. - № 5. -С.479-483.

Санжанова С.С. Получение селенсодержащей добавки к кормам и удобрениям на основе природных цеолитовых туфов: автореф. дис...канд. техн. наук – Улан-Удэ, 2007.

СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы.

Свиридов В.Л. Строительные материалы и изделия на основе природных цеолитов Сибири и Дальнего Востока: автореф. дис....докт. техн. наук – Барнаул: Алтайский ГУ, 2000.

Селен: Гигиенические критерии состояния окружающей среды 58. Женева: ВОЗ, 1989. - 270 с.

Селен в жизни человека и животных / Л.П. Никитина, В.Н.Иванов. - М.: Экор, 1995. - 242 с.

Семенов С.А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Т.1 – М.: ИПЦ МИТХТ, 2001. - 93 с.

Семенов С.А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Т.2 – М.: МИТХТ, 2005. 29 с.

- Семушин В.Н. Рентгенографический определитель цеолитов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1986. - 127 с.
- Семушин В.Н., Жамойцина Л.Г., Алсагаров В.И. Минералогическая зональность Мухорталинского месторождения цеолитов / Минералогия магматических пород и месторождений Забайкалья. – Улан-Удэ: БНЦ СО АН СССР, 1989. – С. 194-203.
- а. Семушин В.Н. Клиноптилолиты Восточной Монголии – новые находки. //Геология и геофизика. – 1989. - № 12. – С. 131 – 134.
- б. Семушин В.Н. Рентгенографический определитель цеолитов (дополнительные данные): методические указания. - Улан-Удэ: БНЦ СО АН СССР, 1989. - 36 с.
- Семушин, В.Н. Природный шабазит (свойства, генезис, добыча и применение). Препринт / В.Н. Семушин, Л.Г. Жамойцина, Э.Л. Зонхоева / под. ред. И.В.Гордиенко. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 1992. – 53 с.
- Сенявин М.М., Новикова В.А., Никашина В.А. и др. О результатах эксплуатации клиноптилолита в качестве фильтрующей и сорбционной загрузки на водоочистных станциях // Добыча, переработка и применение природных цеолитов: сб. материалов всес. науч.-техн. конф. – Тбилиси: Сакартвело, 1989. - С. 195-200.
- Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов (Скандий, иттрий, лантаноиды): в 2 т., кн. 2. - Томск: Изд-во Томского ун-та, 1961. - 801 с.
- Серебренников В.В., Алексеенко Л.А. Курс химии редкоземельных элементов. - Томск: Изд-во Томского ун-та, 1963. - 441 с.
- Сибгатуллин А.Х., Буров А.И., Тюрин А.Н., Непряхин А.Е. Цеолитсодержащие породы Европейской части России и перспективы их использования. Природные цеолиты России. / Геология, физико-химические свойства и применение в промышленности и охране окружающей среды. Т.1. - Новосибирск: Институт минералогии и петрографии СО РАН, 1992. - С. 14-18.
- Сибиркин А.А., Замятин О.А., Чурбанов М.Ф. Взаимное превращение изополисоединений молибдена(VI) в водном растворе // Вестник Нижегородского университета. - 2008. - № 5. – С. 45–51.
- Скрябина О.А. Минералогический состав почв и почвообразующих пород: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2010.
- Слюсаренко Т.Н. Лабораторный практикум по микробиологии пищевых производств. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 208 с.
- Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии / А.Н. Смагунова, Иркутск: Изд-во ИГУ, 2008. 339 с.
- Смола В.И., Егостаев С.М., Февралев А.П. и др. Очистка газов природными цеолитами // Цветная металлургия. – 1994. № 9. – С. 29 – 32.
- Смоляр В.И. Гипо- и гипермикрэлементозы / В.И. Смоляр. - М., 1989. - 149 с.
- СНиП 2.04.02.84. Водоснабжение, наружные сети и сооружения. М.: Госстрой СССР, 1985. 135 с.
- Собохоева Т.С., Латышева Л.Е., Скорникова С.А. // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 12. – С. 1965.
- Соколов А.В. Вегетационный метод. Агрохимические методы исследования почв. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 471-490.
- Сомин В. А. Разработка технологий очистки сточных вод гальванических производств предприятий машиностроения на примере ОАО ХК Барнаултрансмаш: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Барнаул, 2009.
- Спиридонов С. Э., Насуханов Х. С.-У., Крюков О. В. и др. О распределении катионов лантаноидов и гидроксилсодержащих комплексов Ln-OH в редкоземельных обменных формах цеолитов типа Y // Кинетика и катализ. - 1992. - Т. 33, вып. 2. - С. 392-400.
- Стерина Р.М. Физико-химические способы очистки бытовых сточных вод с использованием извести. Обзорная информация. Серия: Инженерное оборудование населенных мест, жилых и общественных зданий. - Вып.7. - М.: Гражданское строительство и архитектура, 1981. - 60 с.
- Строкач В.П., Кульский Л.А. Практикум по технологии очистки природных вод. Минск: Высшая школа, 1980. - 320 с.
- Струганов, В.Н. Краткий отчет о результатах исследований по применению цеолитов и бентонитов местных месторождений в рационах сельскохозяйственных животных и птицы / В.Н.Струганов.Улан-Удэ,1988.-15с.
- Струганов, В. Н. Использование цеолитовых туфов Холинского месторождения в кормлении цыплят-бройлеров / В. Н. Струганов, Б. И. Лумбунов, Л. И. Якимов // Использование природных цеолитов в народном хозяйстве. Новосибирск, 1991. - Ч. 2. - С. 85-95.

Струганов, В. Н. Отчет о результатах оценочных работ на цеолиты и бентонитовые глины на Мухор-Талинском месторождении за 1999-2004 гг с подсчетом запасов по состоянию на 01.01.2005 (Мухор-Булыкский участок) / В. Н. Струганов. ОАО “Перлит”. – Улан-Удэ, 2005. 515 с.

Сухарев Ю.И., Волович А.И. Неорганические сорбенты, специфичные к селену и теллуру // Химия и технология неорганических сорбентов: сб. науч. тр. - Пермь: Перм. политехн. ин-т, 1980. - С.40-46.

Сычев И.И. Качественная и количественная оценка месторождений природных цеолитов: материалы Всесоюз. семинара “Методы диагностики количественного определения содержания цеолитов в горных породах”; отв. ред. Н.В.Соболев. – Новосибирск, 1985. – С.202 - 210.

Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей. Справ.изд. Бродский В.З. и др. / ред. Налимов В.В. - М.: Металлургия, 1982. – 751 с.

Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова думка, 1981. – 208 с.

а. Тарасевич Ю.И., Крупа А.А., Безорудько О.В. Технология производства олеофильного адсорбента на основе вспученного перлита для очистки воды от нефти //Химия и технология воды. – 1981. – Вып. 3. - № 2. – С. 148 – 152.

Тарасевич Ю. И. Кристаллохимический принцип избирательности природных цеолитов к крупноразмерным катионам // Химия и технология воды. - 1989. - Т. 11. - № 4. - С. 305-310.

Тарасевич Ю. И. Кластеры в адсорбционных слоях и на поверхности твердых тел // Украинский химический журнал. - 2009. – Т. 75. - № 9-10. - С. 3-12.

Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, 2012. – 22 с.

Тарнуев Ю.А., Санданов Ч.М., Лубсанова Л.Б., Бугатов А.Б. Оценка природного цеолита (Щ) при желудочно-кишечных болезнях ягнят аборигенной бурятской овцы: материалы междунар. науч. конф. - Улан-Удэ: Изд-во БГСХА, 2003. - С. 76-78.

Технология очистки шахтных вод шахты “Гусиноозерская” от взвешенных веществ: отчет о НИР с приложениями / Бурят. Геол. ин-т СО РАН; рук. Гордиенко И.В.; исп.: Зонхоева Э.Л., Онходоева Л.А. и др. – Улан-Удэ, 1991.

Тихомирова Т. И. Неорганические оксиды, модифицированные органическими реагентами, для концентрирования и разделения ионов элементов и органических соединений: автореф. дис...докт. хим. наук. – Москва, 2011. – 30 с.

Толстопятов, С.И. Геологическое строение месторождений цеолитизированных туфов Бурятской АССР / С.И.Толстопятов, В.И.Приходько //Перспективы применения цеолитсодержащих туфов Забайкалья: сб.ст. /Мин-во геологии ССР, ПГО “Читагеология”. – Чита, 1990. – С. 11-19

Торшин, С.П. Влияние микроэлементов Se, Zn, Mo при разной обеспеченности почвы микроэлементами и серой на содержание Se в растениях яровой пшеницы и рапса / С.П. Торшин, С.П. Ягодин, Т.М. Удельнова, Н.А. Голубкина, А.А. Дудецкий // Агрохимия. – 1996. - №4. – С.54-64.

а. Торшин, С.П. Биогеохимия и агрохимия селена и методы устранения селенодефицита в пищевых продуктах и кормах / С.П. Торшин, Т.М. Удельнова, Б.А. Ягодин //Агрохимия. – 1996. - № 8-9. – с. 13-20.

Трохимец А. И. Структура и кислотная сила ОН-групп цеолитов и кремнийалюмофосфатов // Журн. физич. химии. - 1997. - Т. 71, № 11. - С. 2013-2020.

Тутельян, В.А. Селен в организме человека. Метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе / В.А.Тутельян, В.А. Княжев, С.А. Хотимченко, Н.А. Голубкина, Н.Е. Кушлинский, Я.А. Соколов – М.: Изд. РАМН, 2002. – 224 с.

Убашеев И.О. Природные лекарственные средства при повреждениях органов и тканей. Улан-Удэ, 1998. - 224 с.

Убугунов, Л. Л., Дорошкевич С. Г., Мангатаев Ц. Д. Эколого-агрохимическая активность осадков городских сточных вод и цеолитсодержащих туфов. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2001. – 140 с.

Угорец М.З., Байпешова Б.С. и др. Осаждение оксианионов As, Sb, Se и Te из сернокислых растворов на гидроксиде Ti // Химия и технология неорганических сорбентов: тезисы докл. X Всес. семинара - Душанбе, 1986. - С. 69.

Умарахунов М. Х. Изучение форм нахождения молибдена в растворах и его выделение: автореф. дис...канд. техн. наук.- Ташкент, 1990. - 19 с.

Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод. Изд. 3. - М.: СЭВ, 1977. С. 372 – 374.

Унифицированные методы исследования качества вод. Методы технологического анализа вод. Ч.5. Совещание руководителей водохозяйственных органов стран-членов СЭВ.- М., 1983.

Урбышев И. О., Дондокова Д. Д. Безопасность цеолита холинского месторождения (Бурятия) и оценка его влияния при язве желудка у белых крыс // Природные минералы на службе человека (Минеральная среда и жизнь): междунар. науч.- практ. конф. —Новосибирск: Экор, 1999. - С. 72-74.

Фалилеева О.Ю., Зонхоева Э.Л., Инешина Е.Г., Беломестнова Н.В., Цыренов В.Ж. Исследование бактерицидных свойств цеолитсодержащих туфов, модифицированных H^+ -, Na^+ -, Ag^+ -ионами // Технология и биотехнология пищевых и кормовых продуктов: сб. науч. тр. ВСГТУ.- Улан-Удэ, 1998. – Вып. 5. – С. 113 - 119

Филипповский В.И., Русак О.В. Повышение безопасности долговременного захоронения радиоактивных отходов путем применения природных неорганических сорбентов // Вопросы материаловедения.- 1997. - № 2. – С. 147 – 154.

Фрей К. Минералогическая энциклопедия. - Л.: Недра, 1985. – 512 с.

Хатькова А.Н., Мязин В.П., Карасев К.И. Применение цеолитсодержащих туфов Сибири и Дальнего Востока для очистки сточных вод горнодобывающих предприятий: Учебно-методическое пособие. - Чита: ЧитГТУ, 1997. - 75 с.

Хатькова А.Н. Минералого-технологическая оценка промышленного цеолитсодержащего сырья для обоснования методов обогащения и получения товарной продукции: дис. докт. ...техн. наук. Читинский гос. ун-т. – Чита, 2004. – 303 с.

Хеннинг А. Минеральные вещества, витамины, биостимуляторы в кормлении сельскохозяйственных животных. Пер. с нем. М.: Колос, 1976. - 560 с.

Химия цеолитов и катализ на цеолитах / ред. Дж. Рабо. – Т.1. – М.: Мир, 1980. – 506 с.

Хирохиса Э. Цеолит, поглощающий Se и его производство. Заявка 63-50314 Япония. МКИ4 С 01 В 33/28, Н 01 L 21 /06/. 61-190849. Заявл.14.08.86. Опубл.03.03.88.

Холинское месторождение вулканогенных пород. Результаты поисково-оценочных работ на цеолитовое сырье: отчет Мохейской партии за 1983-85 гг /Бурятгеология; рук. Савельева Е.Г.; исполн. Кодачигов В.Н. и др.- Улан-Удэ, 1985 (Фонды ПГО “Бурятгеология”, Улан-Удэ)

Холинское перлит-цеолитовое месторождение. Мохейский участок цеолитизированных туфов: отчет Холинской партии за 1986-90 гг о результатах детальной разведки с подсчетом запасов на 01.01.91 /Бурятгеология; рук. Савельева Е.Г. - Улан-Удэ, 1991 (Фонды ПГО “Бурятгеология”, Улан-Удэ)

Хонишоева, С.В. Модифицирование природных цеолитовых туфов Мухор-Талинского месторождения органическими комплексами селена и йода / С.В.Хонишоева, С.Д.Жамсаранова, Е.В.Сордонова, Э.Л.Зонхоева //Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. - № 2. – С. 259 - 264

Цеолитоносность базальтоидов Забайкалья: отчет о НИР в 2-х т. / Геологич. ин-т СО РАН; рук. Гордиенко И.В.; исполн.: Леонов В.Е., Жамойцина Л.Г., Семушин В.Н. и др. – Улан-Удэ, 1986. 280 с. (Фонды ПГО “Бурятгеология”, Улан-Удэ)

Цеолитоносность базальтов Забайкалья / Гордиенко И.В., Жамойцина Л.Г., Зонхоева Э.Л., Леонов В.Е., Семушин В.Н. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. – 96 с.

Цицишвили Г.В., Бокштейн Б.С., Майсурадзе Г.В., Астахов М.В., Хвтисиашвили З.И. Мессбауэровское исследование железосодержащих цеолитов // Известия АН Грузинской ССР, серия химическая. – 1985. – Т. 11. - № 1. – С. 51 – 56.

Цицишвили Г.В., Бокштейн Б.С., Астахов М.В., Майсурадзе Г.В., Хвтисиашвили З.И. Мессбауэровские спектры клиноптилолитов месторождений Грузии: материалы Всесоюз. науч.- технич. конф. По добыче, переработке и применению природных цеолитов, Гори, 19 – 21 ноября 1986 г. – Тбилиси: Сакартвело, 1989. - С.85 – 87

Чарквиани М.К., Цицишвили Г.В., Цинцкаладзе Г.П. Инфракрасные спектры клиноптилолита месторождения Херкордзула // Клиноптилолит: тр. симпоз. – Тбилиси: Мецниереба, 1977. – С. 90 – 95.

Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Недра, 1987. – 176 с.

Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионнообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. – М.: Недра, 1988. – 128 с.

Черепов А.Г., Ворожбитова Л. Н. Методы исследования пористой структуры высокодисперсных пористых тел: учебное пособие. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1984. - 72 с.

Чимитова Ц. Б., Зонхоева Э. Л., Тугутов Ф. Д. Очистка сточных вод предприятий мясоперерабатывающей промышленности цеолитсодержащими туфами // Природные цеолиты в народном хозяйстве: тез. Всесоюз. совещ., 18-19 апр. 1990 г. - Новосибирск:, 1990. - С. 75-76.

Шагжиев К.Ш., Ральдин Б.Б., Раднаев Б.Л. и др. Бурятия: природные ресурсы. Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 1997. - 280 с.

Шадрин А.М., Сеницын В.А., Белоусов Н.М. Роль природных и модифицированных цеолитов в профилактике кормовых и экологических стрессов у животных и птиц // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. - 2006. - № 6. - С. 43-49.

Шамбаева С.Д., Шамбаева М.Ц. Эффективность применения цеолитов Мухор-Талинского месторождения в кормлении ремонтного молодняка кур // Современные методы повышения продуктивности сельскохозяйственных животных: материалы науч.- практ. конф. - Улан-Удэ: Изд-во БГСХА, 2006. - С. 119-122.

- Шевырев В.С., Блинов А.И. Исследование адсорбционных свойств цеолита холинского месторождения по отношению к микроорганизмам // Природные цеолиты России. Новосибирск, 1992. С. 44–45.
- Шивыртуйские цеолиты на службе здоровья животных и человека / Под ред. Н.И. Богомолова, Л.А.Мининой, А.М. Паничева. - Чита: Экспресс-издательство, 2005.- 148 с.
- Шурубикова А.А. Влияние природных цеолитов на *Saccharomyces cerevisiae*: Автореф. дис....канд. биол. наук. Улан-Удэ, 2004. - 23 с.
- Шутилов Р. А., Гаврилов В. Ю., Ларина Т. В. Исследование кластеров ионов $\text{Cu}\{2+\}$ в пористом пространстве цеолита ZSM-5 // Современная химическая физика: тез.докл. 21 симпоз., Туапсе, 25 сент.- 6 окт. 2009 г. - 2009. - С. 104.
- Шушков Д.А., Шуктомова И.И. Сорбция радиоактивных элементов цеолитсодержащими породами // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2013. – Вып. 1(13). - С.69-73.
- Эшкурбонов Ф.Б., Джалилов А.Т. Изучение кинетики сорбции молибдена комплексообразующим анионитом // Инновации в науке: сб. материалов XXVII междунар. науч.-практ. конф., Новосибирск, 2013. - Режим доступа: <http://cyberleninka.ru/article/n/izuchenie-kinetiki-sorbitsii-molibdena-kompleksoobrazuyuschim-anionitom>
- Юдилевич М.М. Определение содержания нефтепродуктов в производственных и сточных водах. – М.: Энергия, 1972. – 64 с.
- Юминов А.В., Макурин Ю.Н., Березюк В.Г. Исследование устойчивости клиноптилолита в растворах с переменным значением pH // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70. – Вып. 3. – С. 406 – 409.
- Ягодин Б.А. Практикум по агрохимии. М.: ВО Агропромиздат, 1987. – 870 с.
- Ягодин, Б.А. Накопление селена в растениях яровой пшеницы в зависимости от условий питания / Б.А. Ягодин, С.П. Торшин, И.Ю. Забродина, А.А. Дудецкий // Агрохимия. – 1999. - № 6. – С. 66-73.
- Якобс П. Карбонийионная активность цеолитов / Пер. с англ. Под ред. Слинкина А.А.- М.: Химия, 1983. - 144 с.
- Яцимирский К. Б., Костромина Н.А., Щека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / Под ред. Н. А. Костромина, З. А. Щека. - Киев: Наукова думка, 1966. - 494 с.
- Arduser, F. Active adsorbtion of selenate by rat ileum / F. Arduser, S. Wolfram, E. Scharer // J. Nutr. 1985. - Vol. 115. - P. 1203-1208.
- Aspila P. Nyt history of selenium supplementnted fertilization in Finland //Proceeding «Twenty years of selenium fertilization-2005, 8-9 Sept., Helsinki, ed – M. Eurola – P. 8-13.
- ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction date. Philadelphia, 1946 – С. 1969.
- Baerlocher, Маккаскер Л. Б., Olson DH. Framework Type. [Электронный ресурс] / Database of Zeolite Structures. – 2007 – Режим доступа: <http://www.iza-structure.org/databases>.
- Baker M. D., Olken M. M., Ozin G. A. Laser-induced fluorescence, far – infrared spectroscopy, and luminescence quenching of europium zeolite Y: site-selectiv probes of extraframwork cations // J. Amer. Chem. Soc. - 1988. - 110, № 17. - P. 5709-5714.
- Bunk, M.J. Relationship of selenium-dependent glutathione peroxidase active and nutritional pancreatic atrophy in selenium-deficient chicks / M.J. Bunk, G.F. Combs // J. Nutr. - 1981. - Vol. 111. - P. 1611.
- Cantor, A.H. Efficacy of selenium comdouds and feedstuffs for prevention of pancreatic fibrosis in chicks / A.H. Cantor, M.L. Langevin, T. Noguchbi, M.L. Scott // J. Nutr. - 1975. - Vol. 105. - P. 96-105.
- Coombs Douglas S., Alberti A., Armbruster T., et all. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names // The Canadian Mineralogist. Toronto, 1997. - Vol.35. - P. 1571-1606.
- Czakó-Nagy I., Vertes A., Czárán E. et al. Mössbauer spectroscopic characterization of same Hungarian zeolites utilized as catalysts //J. Radioanal. and Nucl. Chem. Lett. - 1988. – V. 128. - № 1. P. 9 – 14.
- Database of Zeolite Structures - IZA Structure Commission. <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Der-Shiuh Sh., Shiann-Horng Ch., Ian L., Shang-Bin L., Kuei-Iung Ch. Distribution of cations in lanthanum-exchanged NaY zeolits // J. chem. soc. faraday. Trans. - 1991. – 87, № 17. - P. 2855-2859.
- Elisseev A. A., Kolesnik A. N., Lukashin R. B., Vasiliev Y. D., Tretyakov. Nanoparticle separation by mesoporous molecular sieves // Mendeleev commun: international journal. – 2004. - № 4. - P. 173-174.
- Exhaust gas purifying catalyst and process for purifying exhaust gas by use of the catalyst: пат. 1468720 Япония : МПК7 B01 J29/40 / Yoshikawa T. ; ICT Co., Ltd. - опубл. 20.10.2004.
- Gottardi G., Galli E. Natural Zeolites. Berlin: Heidelbergers Springer-Verlag, 1985. - 409 p.
- Goyer, R.A. Heals standarts for selenium an toxic metal // Uses Selenium and Tellurium: Proc. 4th Int. Symp., Banff, may 7-10, 1989. – Banff, 1989. - P. 97 - 102.

- Hamilton J.W. Selenium uptake and conversion by certain crop plants / J.W. Hamilton, O.A. Beath // *Agron. J.* - 1963. - V.55. - N.6. - P.528-531.
- Fisher R.A., Mackenzie W.A.. Studies in Crop Variation. II. The Manual Response of Different Pateto Varieties. – *J.Agric. Sci.*, 1923, 13, 311.
- Hartford R. W., Kojima M., O'Connor C. R. Lanthanum ion exchange on H-ZSM-5 // *Ind. and eng. chem. res.* - 1989. – 28, № 12. - P. 1748-1752.
- Manceau A., Charlet L. The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide // *J.of Colloid and Interface Science.* – 1994. – V. 168. - P. 87-93.
- Marynen P., Maes A., Cremers A. Charge reduction of Zeolite Y through exchange with lanthanum ions: intracrystalline oxide and hydroxide formation // *Zeolites* - 1984. - Vol. 4, № 3. - P. 287 - 290.
- Meier W.M. Molecular Sieves // *Soc. Chem. Ind. London*, 1968. – P.10-27.
- Monteil-Rivera, Masset S., Dumonceau J. Sorption ions in hydroxyapatite // *J. of materials science letters* - 1999. – V.18 - P.1143-1145.
- Munson R.A., Sheppard R.A. Natural Zeolites: their properties, and uses // *Mineral. Sci. Eng.* 1974. -V. 6. - № 1, - P. 19 - 34.
- Natural Zeolites. Occurrence, Properties, USE. London: Pergamon Press, 1978. - 520 p.
- Zhe Jiang, Ping Ning, Hong-ping Pu, Chun-ling Deng // *Wuhan ligong daxue xuebao = J. Wuhan Univ. Technol.* – 2004. - № 6. - P. 18 - 20, 28.
- Poborchii V.V., Kolobov A.V., Oyanagi H., Romanov S.G., Tanaka K. Structure of selenium incorporated into nanochannels of mordenite: dependence on ion exchange and method of incorporation // *Chem.Phys.Lett.*- 1997. – V. 280. - № 1-2. - P.10 - 16.
- Schwarz, K. Factor 3 and 6-selenotic acid / K. Schwarz, C.M. Foltz, G. Bergson // *Acta Chem. Scand.* - 1958. - Vol. 12. - P. 1330.
- Senderov E.E., Bychkov A.M., Mishin I.V., Klyachko A.L., Beyer H.K. Isomorphous replacements in the framework of mordenite: Zeolites: facts, figures, future. Proc. 8th Int. Zeolite Conf., Amsterdam, July 10-14, 1989. Amsterdam etc, 1989/ P.355 – 362.
- Shiann-Horng Ch., Kuei-Iung Ch., Ting-Yenh L. Lanthanum-NaY zeolite ion exchange. 1. Thermodynamics and thermochemistry // *Ind. and Eng. Chem. Res.* - 1990. – 29, № 10. - P. 2020-2023.
- Simon A., Paetzold R. // *Z. anorg. Allgem. Chem.* – 1960. - V. 39. – P. 303.
- Supported noble metal nanometer catalyst particles containing controlled (111) crystal face exposure: пат.6746597 США : МПК7 C01 C07 C4/12 / B. Zhou, M. Rueter ; Hydrocarbon Technologies, Inc. - опубл. 08.06.2004; НПК 208. – 13 с.
- Terazaki O., Yamazaki K., Thomas J.M, Oysuna N., Watanabe D., Sanders J.V., Barry J.C. The incorporation of selenium into the channels of mordenite: an electron microscopic study // *J. of solid state chemistry* – 1988. - V.77. - P. 72 - 83.
- Thomsom, C.D. Urinary and fecal excretion and adsorption of a large supplement of selenium: superiority of selenate over selenite / C.D. Thomsom, M.F. Robinson // *Am. J. Clin. Nutr.* - 1986. - Vol. 233. - P. 245-251.
- Ting-Yenh L., Tsan-Sheng L., Shiann-Horng Ch., Kuei-Iung Ch. Lanthanum-NaY zeolite ion exchange.2. Kinetics // *Ind. and Eng.Chem. Res.* - 1990. – 29, № 10. - P. 2024-2027.
- Ylaranta, T. Increasing the selenium content of cereal and grass crops in Finland // *J. Sci. Food Agriculture.* - 1986. - V. 37. - № 11. – P. 1133-1137.
- Zhang X. Y., Liu X., Meng G. Пористая керамическая трубка из природного цеолита. Xiyou jinshu cailiao yu gong-cheng // *Rare Metal Mater.and Eng.* - 2003. - №. 1. - P. 91-94.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
ГЛАВА 1. Общие сведения о цеолитах.....	5
ГЛАВА 2. Месторождения природных цеолитов СНГ.....	8
2.1. Месторождения природных цеолитов Забайкалья.....	10
2.1.1. Цеолиты Маргинтуйского вулканического поля.....	11
2.1.2. Мухор-Талинское месторождение.....	12
2.1.3. Гавриловское месторождение.....	12
2.1.4. Холинское месторождение.....	12
2.1.5. Бадинское месторождение.....	13
2.1.6. Шивыртуйское месторождение.....	13
2.1.7. Талан-Гозагорское месторождение.....	14
ГЛАВА 3. Физико-химические методы исследования свойств цеолитов Забайкалья.....	14
3.1. Материалы и методы исследований.....	15
3.1.1. Объекты исследований.....	15
3.1.2. Методы исследований.....	15
3.1.3. Методики исследований.....	16
3.1.4. Методики и схемы проведения биологических опытов.....	19
3.2. Диагностика цеолитов методом рентгенометрического анализа.....	19
3.3. Химический анализ цеолитов.....	25
3.4. Физические свойства цеолитов.....	27
3.5. Химическая устойчивость цеолитов.....	28
3.6. Исследование цеолититов методами ЯГР, ПМР.....	37
Глава 4. Сорбционные свойства монокристаллов цеолитов и цеолититов.....	39
4.1. Сорбция 1-зарядных ионов (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+).....	43
4.2. Сорбция 2-зарядных ионов (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}).....	46
4.3. Сорбция 3-зарядных ионов (Fe^{3+} , Au^{3+} , PЗЭ).....	70
4.4. Сорбция 4-зарядных ионов (Se^{4+}).....	90
4.5. Сорбция 6-зарядных ионов (Mo^{6+} , U^{6+}).....	96
4.6. Исследования сорбционных взаимодействий в системе цеолит – сорбат физическими методами.....	102
4.6.1. ИК-спектроскопия.....	102
4.6.2. Растровая электронная микроскопия.....	109
ГЛАВА 5. Применение цеолититов в процессах очистки воды.....	120
5.1. Очистка воды от дисперсных примесей.....	120
5.1.1. Очистка питьевой воды.....	120
5.1.2. Очистка шахтных вод.....	131
5.2. Очистка сточных вод от ионов металлов.....	135
5.3. Очистка сточных вод от нефтепродуктов.....	144
Глава 6. Применение цеолититов в агропромышленности.....	152
6.1. Биологическая активность цеолитов.....	152
6.2. Применение цеолититов в качестве кормовой добавки.....	154
6.3. Применение цеолититов в составе удобрений.....	159
Заключение.....	168
Литература.....	169

Эльвира Лопсондоржиевна Зонхоева

Природные цеолиты Забайкалья: свойства и применение

Научное издание

Печатается по решению ученого совета ФГБУН «Геологический институт СО РАН»

Тематический план выпуска изданий СО РАН на 2017 г. № 59

Художник *Д. Т. Олов*

Редактор *Е. И. Борисова*

Компьютерная верстка и макет – *Д. Д. Дашинамаева*

Подписано в печать 13.06.2018. Формат 60x84 1/8.
Печать офсетная. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 22,3. Уч.-изд. л. 21,0. Тираж 500. Заказ № 9.

Редакционно-издательский отдел Издательства БНЦ СО РАН
670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8.

Отпечатано в типографии Издательства БНЦ СО РАН
670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.