

УДК 544.032.2

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТОВЫХ ПОРОД, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖИДКИМ СТЕКЛОМ

О.Н. Дабижа<sup>1\*</sup>, Т.П. Солобоева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

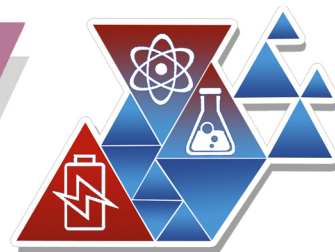
<sup>2</sup>Иркутский государственный университет путей сообщения, Иркутск, Россия

\*e-mail: dabiga75@mail.ru

Электропроводность цеолитов обусловлена перемещением катионов вдоль каналов и наноразмерных полостей [1] в структуре микропористых каркасных алюмосиликатов. Вследствие механической активации накапливаются дефекты, изменяются размеры каналов цеолитов [2] что должно приводить к изменению проводимости. Однако Ланкин С.В. указывает, что уменьшение размера зерна особенно не отражается на электрических свойствах клиноптилолита [3], идеализированный состав которого описывается формулой  $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ . Применение модификаторов (соли, металлы и др.) способствует повышению проводимости цеолитных материалов [4, 5]. Цель работы – исследование электрофизических свойств модифицированных жидким стеклом механоактивированных клиноптилолитовых пород.

В качестве исходных материалов использовали клиноптилолит-стильбитовую и клиноптилолитовую породы Холинского (I) и Шивыртуйского (II) месторождений Забайкальского края (Россия) и стекло натриевое жидкое (ГОСТ 13078-81, Россия). Химический состав цеолитовых пород, w, %:  $\text{SiO}_2$  74,94 и 69,42;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  11,92 и 13,06;  $\text{TiO}_2$  0,12 и 0,34;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,67 и 2,14;  $\text{CaO}$  1,54 и 3,00;  $\text{MgO}$  0,18 и 0,84;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,72 и 1,30;  $\text{K}_2\text{O}$  4,24 и 2,95 для I и II, соответственно. Цеолиты в породах составляют более 60 масс.%, остальное – кварц и полевой шпат. Воздушно-сухие цеолиты помещали в дробилку BOYD MK III и подвергали измельчению до крупности  $r < 2,00$  мм длительностью 2 минуты, далее цеолитный порошок диспергировали и активировали в течение 3 минут посредством дисковой вибрационной мельницы Essa LM2-P до фракции  $r < 0,50$  мм. Минеральные породы пропитывали водными растворами натриевого жидкого стекла  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n + m\text{H}_2\text{O}$  4 и 8 % в массовом соотношении 1:1 и 2:1 (а и б, соответственно), тщательно перемешивали, оставляли на несколько суток для высыхания на воздухе при 25 °С. Полученные модифицированные цеолитные порошки растирали и готовили из них таблетки.

Проводимость таблетированных образцов диаметром 16 мм и толщиной 3-4 мм (сухое прессование, пресс ИП-1А-1000) измеряли в интервале температур от 25 до 100 °С с помощью тераомметра Е6-13А ( $\delta = 5\%$ ; режим постоянного тока;  $U = 100$  В; влажность воздуха 26 %) и трехэлектродной схемы. Пористость



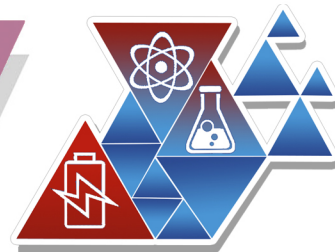
слоя определяли экспериментально-расчетным методом [4], используя значения истинной и насыпной плотностей, найденные пикнометрическим и гравиметрическим методами, соответственно. Гигроскопическую влажность определяли весовым методом. Данные измерений сравнивали с характеристиками механоактивированных в течение 3 минут в виброистирателе ИВЧ-3 клиноптилолит-стильбитовой (I') и клиноптилолитовой (II') пород [2].

Полученные результаты электрофизических характеристик исследуемых образцов – гигроскопической влажности ( $W$ ), истинной плотности ( $d_{и}$ ), насыпной плотности ( $d_{н}$ ), пористости ( $\epsilon$ ), электропроводности ( $\sigma$ ), коэффициентов детерминации ( $R^2$ ) зависимости  $\ln \sigma = f(1/T)$  в диапазоне температур от 25 до 100 °C, энергия активации проводимости ( $E_a$ ) приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Электрофизические характеристики цеолитных образцов.

| Образцы | W,<br>% | $d_{и}$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $d_{н}$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $\epsilon$ , % | $\sigma \cdot 10^7$ , См·м <sup>-1</sup> |        | $R^2$  | $E_a$ , эВ |
|---------|---------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|------------------------------------------|--------|--------|------------|
|         |         |                                |                                |                | 25 °C                                    | 100 °C |        |            |
| I'      | 3,30    | 2,32                           | 0,96                           | 55             | 25,5                                     | 95,2   | 0,9401 | 0,17       |
| I4a     | 1,17    | 2,25                           | 0,68                           | 70             | 7,2                                      | 77,0   | 0,9152 | 0,28       |
| I4b     | 2,58    | 2,17                           | 0,66                           | 70             | 21,6                                     | 230,9  | 0,9132 | 0,27       |
| I8a     | 1,05    | 1,96                           | 0,67                           | 66             | 6,0                                      | 42,5   | 0,9340 | 0,22       |
| I8b     | 2,15    | 2,06                           | 0,64                           | 69             | 47,1                                     | 371,8  | 0,9193 | 0,24       |
| II'     | 3,72    | 2,46                           | 0,93                           | 56             | 0,8                                      | 7,5    | 0,9136 | 0,55       |
| II4a    | 1,20    | 2,24                           | 0,58                           | 74             | 0,6                                      | 1,4    | 0,9799 | 0,10       |
| II4b    | 2,35    | 2,29                           | 0,63                           | 73             | 2,0                                      | 3,6    | 0,9957 | 0,07       |
| II8a    | 1,19    | 2,16                           | 0,53                           | 76             | 2,6                                      | 11,6   | 0,9729 | 0,18       |
| II8b    | 2,39    | 2,04                           | 0,63                           | 69             | 8,4                                      | 39,0   | 0,9653 | 0,18       |

Снижение гигроскопической влажности указывает на потерю влаги модифицированных жидким стеклом клиноптилолитовых пород, особенно серии b с массовым соотношением 1 : 1. Насыпная и истинная плотности для модифицированных жидким стеклом клиноптилолит-стильбитовых пород (серия I) снижаются на 29 ÷ 33 и 3 ÷ 36 %, соответственно, а для модифицированных клиноптилолитовых пород (серия II) – на 32 ÷ 43 и 7 ÷ 17 %, соответственно. Пористость слоя порошковых модифицированных цеолитных образцов, используемых для прессования и получения таблеток, составляет ~ 70 %, что на 14–15 % превышает пористость механоактивированных образцов сравнения (I' и II'). Выявлено, что наибольшую электропроводность –  $4,7 \cdot 10^{-6}$  и  $3,7 \cdot 10^{-5}$  См/м при 25 и 100 °C, соответственно, имеет таблетированный образец I8b – механоактивированная клиноптилолит-стильбитовая порода, пропитанная водным раствором 8 мас.%



жидкого стекла в соотношении 2 : 1 по массе. По тангенсу угла наклона линейных зависимостей логарифма электропроводности от обратной температуры с коэффициентами детерминации от 0,91 до 0,99 найдено, что энергия активации проводимости в температурной области 25–100 °С для модифицированных жидким стеклом цеолитных образцов варьируется в пределах значений от 0,07 до 0,28 эВ, что соответствует примесной проводимости. После проведения электрических измерений обнаружили растрескивание модифицированных жидким стеклом цеолитных таблеток, что свидетельствует об их неустойчивости. Электропроводность цеолитовых пород, модифицированных жидким стеклом в массовом соотношении 2 : 1 выше в 2 и 4 раза для клиноптилолит-стильбитовых и в 10 и 5 раз для клиноптилолитовых пород при 25 и 100 °С соответственно, в сравнении с проводимостью тех же пород, механически активированных в течение 3 минут в вибрационном истирателе ИВЧ-3.

## Список литературы

1. Дж. Рабо. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. 2. М.: Мир, 1980.
2. Soloboeva T.P., Dabizha O.N. // The Book of Abstracts of the VI Inter. Conf. «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies». Novosibirsk: ISSCM SB RAS, 2022. P. 46.
3. Ланкин С.В. // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование. 2019. С. 86–89.
4. Dabizha O.N., Soloboeva T.P., Khamova T.V., Shilova O.A. // Glass Physics and Chemistry. 2023. V. 49. N. 3 . P. 293 – 305.
5. Радомский В.С., Астапова Е.С. // Естественные и технические науки. 2012. № 1. С. 42–46.