

На правах рукописи

СМИРЕНСКАЯ ВЕРА НИКОЛАЕВНА

**ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ВЯЖУЩИЕ
ПОВЫШЕННОЙ ВОДОСТОЙКОСТИ
И ИЗДЕЛИЯ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 05.17.11 – Технология керамических, силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 1998

Работа выполнена на кафедре физической химии, технологии силикатов и неорганических веществ Томского политехнического университета.

Научный консультант
доктор технических наук, профессор

В.И. Верещагин

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор

Ю.С. Саркисов

кандидат технических наук, доцент

Ю.Ф. Главацкий

Ведущая организация – СПАО «Сибкадемстрой» г.Новосибирск

Защита диссертации состоится 30 декабря 1998г. в 11 час. На заседании диссертационного совета К 063.80.11 в Томском политехническом университете по адресу: 634004, г.Томск, пр.Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Формирование рыночных отношений в экономике России предопределило создание новой концепции производства основных видов строительных материалов. Исходя из современных проблем строительного комплекса, создание новых и совершенствование существующих технологических процессов должно быть направлено на разработку и производство эффективных и конкурентоспособных строительных материалов, изделий и конструкций при максимальном использовании местных и нетрадиционных видов сырья

Геолого-минералогической особенностью районов Сибири и Дальнего Востока является повсеместное распространение пород вулканического происхождения, в том числе и высококремнеземистых цеолитов. В России цеолиты были признаны самостоятельным видом полезного ископаемого только в последнее десятилетие. Месторождения цеолитов характеризуются высокими прогнозными запасами, большими мощностями пластов и благоприятными для разработки условиями залегания.

Разработка вяжущих материалов и изделий на их основе с использованием природных цеолитов - новое направление в исследованиях как цеолитового сырья, так и в химии и технологии вяжущих строительных материалов.

Настоящий этап исследований цеолитовых пород для использования их в одной из самых ресурсоемких отраслей промышленности - строительной индустрии - является весьма актуальным и перспективным, создающим необходимые предпосылки для промышленного освоения месторождений по различным технологическим направлениям строительных вяжущих материалов. Применение результатов этих исследований позволит сделать научно обоснованные рекомендации по расширению сырьевой базы и вовлечению в производственный процесс нетрадиционных видов местного сырья, снизить стоимость широко используемых в строительной практике материалов и изделий.

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета в рамках республиканской Научно-исследовательской программы «Теоретические и технологические основы получения и применения силикатных и других неорганических материалов с функциональными свойствами», код темы по ГАСНТИ 61.35.29. Государственной научно-технической программы «Экогорметкомплекс будущего» по разделу «Цеолиты России», 1995-1998гг.

Цель работы. Разработка технологий и показателей активности цеолитсодержащих вяжущих повышенной водостойкости и изделий из них по результатам исследований процессов взаимодействия цеолитовых пород с различными реагентами.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- комплексные исследования цеолитовых пород Сахаптинского и Холинского месторождений по методологической схеме, принятой в технологии вяжущих силикатных материалов;
- разработка критериев оценки пригодности цеолитовых пород для технологии вяжущих;
- изучение особенностей поведения природных цеолитов в составе цеолитсодержащих вяжущих воздушного и гидравлического твердения;
- обоснование выбора оптимальных составов цеолитсодержащих вяжущих;
- разработка научно обоснованных рекомендаций по использованию природного цеолитового сырья в технологии гипсоцеолитовых, известково-цеолитовых, цеолитмагнезиальных и цементно-цеолитовых вяжущих и изделий на их основе.

Научная новизна работы. - Установлены природа и механизм проявления клиноптилолитсодержащими цеолитовыми породами гидравлической активности, выражающейся в способности клиноптилолита взаимодействовать с продуктами гидратации вяжущих веществ, численное значение гидравлической активности является объективно - информативным и надежным технологическим параметром, приемлемым для оценки пригодности цеолитовых пород в качестве сырья в технологии вяжущих.

- Установлена способность клиноптилолитовых пород к модифицированию их сульфатом кальция в процессе низкотемпературной варки гипсоцеолитовых вяжущих, проявляющаяся в активном участии цеолитовой составляющей в формировании мелкокристаллических плотных и водостойких структур продуктов твердения ГЦВ.

- Развита представления об особенностях протекания процессов гидратации и структурообразования цеолитмагнезиальных вяжущих, которые заключаются в способности клиноптилолита изменять характер жидкой среды, направленно воздействуя на фазообразование в системе, и одновременно изолировать неводостойкие продукты твердения в полостях и порах алюмосиликатной матрицы.

- Установлены особенности поведения клиноптилолитовых пород при тепловлажностной обработке в составе известково-цеолитовых вяжущих, проявляющиеся в активизирующем воздействии извести на процессы деструкции кристаллической решетки, что обеспечивает непосредственное участие структурных элементов кремнеалюмоокислородного каркаса в синтезе гидроалюминатов и гидросиликатов кальция.

- Показано, что клиноптилолитовые породы проявляют селективность к водносолевым растворам с поглощением катионов в ряду (по мере убывания). $Ba^{2+} > Fe^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Al^{3+}$; возможно отверждение промышленных отходов в составе цементно-цеолитовых матриц.

Практическое значение выполненных исследований. 1 Разработаны составы цеолитсодержащих вяжущих воздушного твердения (гипсоцеолитовые, известково-цеолитовые, цеолитмагнезиальные) с оптимальным и предельно высоким содержанием цеолитовой породы и получены:

- гипсоцеолитовые вяжущие повышенной водостойкости - оптимальным технологическим приемом является добавка природного цеолита в небольших количествах (от 5 до 10% по массе при использовании цеолита Холинского месторождения и до 20% - Сахаптинского месторождения);
- цеолитмагнезиальные вяжущие, в которых цеолитовая порода выполняет роль силикатной матрицы и может быть введена в состав вяжущего в количестве от 50 до 70% по массе, цеолитмагнезиальное вяжущее, обладающее высокими физико-механическими свойствами, повышенной водо- и солестойкостью, защищено авторским свидетельством N1754686;
- известково-цеолитовые вяжущие состава 40:60, где цеолит является активным кремнезем содержащим компонентом, обеспечивающим вполне удовлетворительные строительно-технические свойства вяжущим при тепловлажностной обработке как запариванием, так и пропариванием;
- цементно-цеолитовые вяжущие специального назначения, которые имеют состав 70% портландцемента и 30% цеолитовой породы, возможно предварительно термоактивированной для цеолитов Сахаптинского месторождения при температурах 200-300°C, для цеолитов Холинского месторождения - 400-500°C. 2 Получены и испытаны строительные материалы и изделия на основе цеолитсодержащих вяжущих

Реализация результатов исследования. Разработаны и переданы в управления Научно-производственной фирмы ЦеНС г. Красноярск и Забайкальской ГОК рекомендации по использованию цеолитовых пород Сахаптинского и Холинского месторождений. Составлен технологический регламент на производство цеолитмагнезиальных вяжущих. Даны рекомендации к технологии строительных вяжущих материалов с использованием цеолитовых пород Сахаптинского и Холинского месторождений. Проведена апробация цементно-цеолитового вяжущего для отверждения водно-хвостовых отходов СХК г. Томска.

Апробация работы. Основные положения и практические результаты диссертационной работы доложены и обсуждены: на Региональной конференции «Особенности проектирования и строительства жилья для районов Западной Сибири» в г. Новокузнецке, 1990г., на научно-технической конференции в г. Новосибирске, 1990, 1993гг.; на научно-технической конференции «Материалы, технология, организация и экономика строительства» в г. Новосибирске, 1991г.; на Региональной конференции «Резервы производства строительных материалов» в г. Барнауле, 1991г., на Всесоюзном научно-техническом совещании по химии и технологии цемента в г. Москве, 1991г; на Всесоюзной конференции «Физико-химические проблемы материаловедения и новые технологии» в г. Белгороде, 1991г.,

на Всесоюзной научно-технической конференции «Перспективные направления развития науки и технологии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов» в г. Днепропетровске, 1991г.; на Региональной научно-технической конференции «Естественные науки» в г.Томске, 1994г.; на Международной конференции «Прогрессивные материалы и технологии для строительства», г. Новосибирск, 1994г.; на Всероссийской межвузовской научно-практической конференции «Конверсия вузов - защите окружающей среды» в г. Екатеринбурге, 1994г., на Всероссийском совещании «Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики» в г. Москве, 1995г.; на Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительного материаловедения» в г. Томске, 1996г.; на Международной Научно-технической конференции «Ресурсосберегающие технологии в производстве строительных материалов», г. Новосибирск, 1997г.; на Всероссийской конференции «Актуальные проблемы строительного материаловедения», г. Томск, 1998г.

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в десяти статьях, шестнадцати тезисах докладов, одном экспресс-обзоре. По материалам исследований получено авторское свидетельство.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, поставлена цель работы, определены основные задачи исследований, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе приведен обзор литературы, посвященный исследованию природных цеолитов. Цеолиты представляют собой водные алюмосиликаты с каркасной структурой, в которой имеются полости, занятые крупными ионами и молекулами воды, характеризующиеся высокой подвижностью.

В настоящее время из 40 природных цеолитовых минералов наибольшее распространение и практическое значение имеют высококремнеземистые цеолиты, в частности, минералы ряда гейландит - клиноптилолит. Рассмотрены вопросы развития классификации цеолитов, отражены особенности структурной классификации природных и искусственных цеолитов по В. Мейеру и особенности строения гейландита и клиноптилолита.

Возможности практического применения природных цеолитов определяются их свойствами. В данной главе приведены сведения по физико-механическим, термическим и химическим свойствам цеолитов. Обращают на себя внимание уникальная способность цеолитов к ионному обмену и их адсорбционные свойства. Цеолитовая вода может быть обратимо удалена из структуры цеолита путем умеренного нагрева, при этом в каркасе образуется система каналов, размеры которых сравнимы с размерами молекул.

Выполнен обзор публикаций по применению природных цеолитов в различных областях народного хозяйства. В настоящее время можно выделить два основных направления использования природных цеолитов: сельское хозяйство и промышленность. В промышленности цеолиты могут быть использованы для природоохраных целей в качестве адсорбентов. Цеолит-содержащие катализаторы находят применение в нефтехимической промышленности. В силикатной промышленности природные цеолиты опробованы как щелочесодержащий компонент в керамических массах и глазурях, для синтеза керамических пигментов. Установлена высокая гидравлическая активность цеолитов по отношению к раствору $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и значительная часть работ посвящена использованию природных цеолитов в качестве активной минеральной добавки в цементы. Однако практически отсутствуют сведения по применению цеолитов в составе вяжущих воздушного твердения. На основании анализа литературных данных показана целесообразность изучения природных цеолитов в составе гипсоцеолитовых, известково-цеолитовых, цеолитмагнезиальных вяжущих, обоснована цель и поставлены задачи исследований.

Во второй главе приведены химико - минералогические составы и технологические свойства природных и технических материалов, используемых в работе: цеолитовых пород Сахаптинского (Красноярский край) и Холинского (Читинская обл.), гипсового камня Заларинского, магнезита Онотского, кварцевого песка Кудровского месторождений, воздушной извести, строительного гипса, каустического магнезита, портландцемента.

Для решения поставленных в работе задач, привлечен широкий спектр физико-химических методов анализа. Классические химические методы анализа применяли для установления валового химического состава материалов. С целью определения содержания аморфной SiO_2 и свободного кварца использовали рациональный химический анализ.

Активность природных цеолитов изучали по ГОСТам 25094-82 и 8269-91, методу М.И. Стрелкова и методикам, принятым и видоизмененным по технологии вяжущих.

Фазовый состав исходных материалов, продуктов химического взаимодействия цеолитов с различными реагентами, вяжущих и изделий из них исследовали с помощью рентгенографического (на дифрактометре ДРОН-ЗМ), комплексного термофизического (на дериватографе системы «Паулик»), дифференциально-термического и термогравиметрического методов анализа. Процессы кристаллизации гипсоцеолитовых вяжущих изучали на дифференциально-термической установке (без нагревания), а также используя оптическую микроскопию.

Электронно-микроскопические снимки топографии новообразований цеолитмагнезиального вяжущего выполнены на электронном микроскопе YSM-20T фирмы JEOL.

Испытания физико-механических свойств цеолитсодержащих вяжущих и изделий из них проводили по стандартным методикам, соответствующим конкретной технологии вяжущих.

Третья глава посвящена комплексному исследованию цеолитовых пород Сахаптинского и Холинского месторождений. Приведены общие сведения о месторождениях цеолитовых пород; определен их химический состав (табл. 1)

Таблица 1
Средний химический состав цеолитовых пород

Порода	Содержание оксидов, % масс									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Δm _{пр}	Сумма
C _к	66,01	0,34	12,51	2,36	1,66	2,27	1,04	3,24	10,28	100,02
C _з	64,84	0,35	12,77	2,46	1,79	2,50	0,63	3,20	11,12	99,93
X	67,70	0,08	11,97	1,04	0,42	1,37	2,52	3,63	11,39	100,12

C_к - светлокориичневая разновидность сахаптинского цеолита

C_з - светлозеленая разновидность сахаптинского цеолита

X - цеолитовая порода Холинского месторождения

Содержание растворимого кремнезема в исследуемых пробах цеолитовых пород при анализе содовой вытяжки составило для сахаптинского цеолита 12%, холинского - 8,4%; свободного кварца по методике Добровольского - 8,6% и 6,1% соответственно.

Петрографическим анализом установлено, что цеолитовые породы исследуемых месторождений полиминеральны, цеолитовая составляющая, в основном, представлена гейландиг - клиноптилолитовой минерализацией. По данным рентгенофазового анализа относительное количественное содержание минералов в Сахаптинской породе представлено в ряду - клиноптилолит > кварц > гейландит > монтмориллонит > полевои шпат; а в Холинской породе - клиноптилолит > кристобалит > гейландит > кварц > полевои шпат.

Существенные различия между клиноптилолитом и гейландитом проявляются в их термических свойствах. Непрерывные интенсивные процессы дегидратации цеолитов обратимо протекают в интервале температур 20-600°С. Активность термообработанных цеолитовых пород, определенная по методу М.И Стрелкова, увеличивается при нагреве до 180°С и снижается при прокаливании до температур 650-700°С, но остается выше активности исходной пробы.

Термические исследования цеолитовых пород в сочетании с рентгенофазовым и петрографическим анализами позволили отнести цеолиты Холинского месторождения к клиноптилолитовым, а Сахаптинского месторождения - к промежуточной разности гейландиг - клиноптилолитового ряда с преимущественным содержанием клиноптилолита и выбрать режимы низко- и высокотемпературной активации цеолитов.

Таблица 2.

Гидравлическая активность цеолитовых пород после термообработки

Температура обработки, °С	Гидравлическая активность цеолита по поглощению CaSO ₄ из насыщенного раствора	
	Сахаптинский	Холинский
80 - 100	460	410
160 - 180	770	650
650 - 700	420	400
Исходная проба (без термообработки)	370	350

Изучение гранулометрического состава природных цеолитов показало, что по содержанию тонких, менее 0,001мм, фракций исследуемые породы являются низкодисперсными, выход фракций 0,06-0,01мм и 0,01-0,005мм составляет более 60%, и именно в этих фракциях сосредоточены цеолитовые минералы. Цеолиты легко подвергаются тонкому измельчению, интенсивность дифракционных отражений от базальных плоскостей клиноптилолита возрастает по мере увеличения удельной поверхности порошкообразного материала от 3000 до 5000см²/г и остается практически неизменной при измельчении до 7000см²/г, активность цеолитовых порошков изменяется таким же образом. Эти данные позволяют утверждать, что уровень дисперсности, характеризуемый удельной поверхностью 5000см²/г, обеспечивает оптимально высокую степень дезинтеграции кристаллов клиноптилолита.

Химические свойства природных цеолитов исследовали при взаимодействии их с водой, растворами соляной кислоты и щелочи (NaOH) в статических условиях опыта (в течение 1, 3, 7, 14, 28 суток), в динамических условиях (при перемешивании в течение 2, 4, 6, 8, 10, 12 часов) и при кипячении в течение часа. По результатам химического анализа водной, кислотой и щелочной вытяжек выполнены расчеты степени декатионирования пород. Цеолиты при взаимодействии с водой дают слабощелочную реакцию через 2 часа (Сахаптинский) и 4 часа (Холинский), после 28 сут. - водородный показатель становится равным 8,28 в водной вытяжке сахаптинского цеолита и 8,15 - холинского цеолита. При взаимодействии природных цеолитов с водой происходит декатионирование цеолитов за счет извлечения калия и натрия из кристаллической решетки минерала. Степень декатионирования и деалюминирования в растворе кислоты цеолитовой породы Сахаптинского месторождения выше, чем у Холинского цеолита. При обработке щелочными растворами происходит, в первую очередь, растворение аморфной составляющей с выходом в раствор SiO₂ и в меньшей степени – Al₂O₃. Кипячение приводит к максимальному выходу катионов в раствор.

Под гидравлической активностью минеральных добавок (в широком смысле) понимают способность их вступать в химическое взаимодействие с различными реагентами с образованием водостойких соединений. Гидравлическая активность цеолитовых пород изучена комплексом испытаний и включает определение - гидратацией но и активности, гидравлической активности по ГОСТ 25094-82, пуццолановой активности, активности по методу М.И. Стрелкова, реакционной способности по отношению к растворам $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCl_2 , MgSO_4 , CaSO_4 - известково-гипсовому; потенциальной реакционной способности по ГОСТу 8269-91; содержания растворимого глинозема.

В работе выполнены исследования гидратационной активности пород, измельченных до различной степени дисперсности, и показано, что прочность образцов, затворенных водой, характеризуется низкими значениями (0,1-0,2МПа) и обусловлена только физическими процессами высыхания тонкодисперсных материалов .

Таблица 3.

Гидравлическая активность цеолитовых пород по ГОСТ 25094 - 82

Цеолитовая порода	Конец схватывания, сутки	Водостой- кость через 3 суток	Предел прочно- сти после пропаривания образцов из теста, МПа		Содержание СаО, поглощенного из раствора, мг/г
			изгиб	сжатие	
Сахаптин- ская - С _к	1	удовл.	2,6	7,8	170
Сахаптин- ская - С _з	1	удовл.	2,4	7,5	160
Холинская	1	вполне удовл.	2,7	8,3	165

Пуццолановая активность цеолитовых пород при кипячении в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, определенная по методике, предложенной Массаче, для холинского цеолита равна 76,44%, а сахаптинского - 80.3%, что позволяет считать породы высокоактивными.

Значения гидравлической активности по связыванию CaSO_4 из насыщенного раствора, определенные по методу М.И. Стрелкова, выше, чем у традиционных минеральных добавок, используемых в технологии вяжущих, и составляют 350 - 380, табл 2.

Реакционная способность цеолитовых пород по отношению к растворам $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCl_2 , MgSO_4 , CaSO_4 и известково-гипсовому - высокая (табл.4)

Таблица 4.

Реакционная способность цеолитовых пород ($S_{уд}=3000\text{см}^2/\text{г}$)
по отношению к растворам, мг/г

Рабочий раствор	Месторождение цеолитовой породы			
	Сахаптинское		Холинское	
	статические условия, 28сут.	кипячение, 1 час	статические условия, 28сут.	кипячение, 1 час
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	185	180	174	165
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	175	170	165	160
MgCl_2	84	80	80	75
MgSO_4	87	90	85	80
CaSO_4	160	180	150	170
известково	100	95	90	80
-гипсовый	240	200	210	190

Потенциальную реакционную способность цеолитовых пород характеризовали количеством оксидов SiO_2 и Al_2O_3 , перешедших в щелочную вытяжку через 24 часа выдержки в термостатических условиях при 80°C при обработке 1N раствором NaOH (табл. 5).

Таблица 5.

Потенциальная реакционная способность исследуемых цеолитов

Цеолитовая порода	Количество оксидов перешедших в щелочную вытяжку, % масс.	
	SiO_2	Al_2O_3
Сахаптинская	18,6	13,5
Холинская	16,5	10,7

При кипячении цеолитовых пород в 6M растворе HCl содержание растворимого глинозема составило в сахаптинском цеолите 3,24%, в холинском -3,1%. Таким образом, гидравлическая активность исследуемых пород, определенная различными методами, высокая.

В четвертой главе выполнены систематические исследования физико-химических процессов получения цеолитсодержащих вяжущих с использованием цеолитов Холинского и Сахаптинского месторождений. Разработаны составы и технологии получения гипсоцеолитовых, известково-цеолитовых, цеолитмагнезиальных вяжущих.

Гипсоцеолитовые вяжущие. При получении смешанных гипсоцеолитовых вяжущих измельченный ($3000\text{см}^2/\text{г}$) цеолит вводили тремя способами: - механическим смешением с гипсовым вяжущим (вяжущие 1 типа); - после предварительной термообработки при различных температурах (до 100, 200, 750°C) механическим смешением с гипсовым вяжущим (вяжущие 2 типа); - в состав сырьевой массы для совместной варки (вяжущие 3 типа).

Исследованы составы смешанных гипсоцеолитовых вяжущих с содержанием цеолитовой породы от 5 до 70%, а при совместной варке - от 5 до 50% по массе по отношению к 100% гипсоцеолитового вяжущего. Введение добавок цеолита в вяжущие 1 типа в пределах от 5 до 20% повышает прочностные показатели в 1,2-1,4 раза, а содержание цеолитовой породы в смешанном вяжущем в количестве более 30% приводит к закономерному снижению прочности образцов. По показателям прочностных характеристик выбраны и детально исследованы составы с предельным содержанием цеолитовой породы 30%. Прочность образцов гипсоцеолитовых вяжущих (1 типа) в водонасыщенном состоянии оказывается выше прочности подобных образцов из гипсового вяжущего на 25 -30%, и это приводит к увеличению коэффициента размягчения от 0,42-0,45 до 0,63-0,67 (табл.6).

Процессы схватывания и твердения гипсоцеолитовых вяжущих изучали с привлечением методов оптической микроскопии, рентгенофазового, дифференциально-термического, термогравиметрического анализов и измерения тепловыделений при кристаллизации твердеющей системы.

Цеолит в составе гипсоцеолитовых вяжущих 1 типа участвует в процессах структурообразования твердеющих систем только на физическом уровне. Являясь более тонко дисперсным, чем гипсовая матрица, он, заполняя норы гипсового камня, способствует формированию более плотной структуры. Обладая высокой адсорбционной способностью, цеолит регулирует распределение жидкой фазы при протекании процессов растворения и коллоидации. Активность цеолита по отношению к образующимся в системе растворам (поровой жидкости) приводит к образованию адгезионных структур, способствующих повышению прочности затвердевшего камня. С увеличением доли цеолита в составе гипсоцеолитового вяжущего отмечается уменьшение максимальных размеров кристаллов, образующихся при твердении, от 59 до 38мкм, в отличие от гипсовых вяжущих, у которых максимальный размер кристаллов 67-70мкм. Средняя скорость роста кристаллов в системе смешанного магнезиального вяжущего составляет 2,7-2,9мкм/мин.

В гипсоцеолитовых вяжущих 2 типа пределы содержания цеолита сохраняются от 5 до 30%. Расход воды затворения смешанных гипсоцеолитовых вяжущих на термообработанных цеолитах (30%) снижается до 60-62% против 66-70% у гипсовых вяжущих. Это приводит к уменьшению общей и особенно открытой пористости продуктов твердения, уплотнению структуры, повышению прочности изделий и коэффициента размягчения (табл. 6). При термообработке в процессе постепенной дегидратации

цеолитов участвуют и обменные катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , происходит их миграция на новые места локализации в каналные полости, а кристаллическая решетка в определенной степени активизируется за счет появления ослабленных связей. Вода затворения проникает в полости и пустоты, насыщается ионами-электролитами и становится более подвижной, она принимает участие в формировании теста гипсоцеолитовых вяжущих как физическая влага системы и как раствор электролита. В процессе схватывания и твердения гипсоцеолитового вяжущего зерна термоактивированного цеолита, имеющего высокую активность к раствору CaSO_4 , выступают центрами кристаллизации двуводного гипса, создавая при этом условия для тонкодисперсной кристаллизации. Кроме того, аморфизированная часть (субмикроскопические частицы) цеолитовой породы, адсорбируя своей развитой сетью макро- и микропор влагу, а также солевой раствор, со временем затвердевают, аналогично тому, как идут процессы схватывания и твердения коллоидных масс, образующих твердую фазу типа «гелевого цемента». Это способствует дополнительному уплотнению системы, улучшению качества затвердевшего гипсоцеолитового камня.

Совместную термическую обработку (варку) гипсоцеолитовых вяжущих (3 типа) производили в низкотемпературном - $160-180^\circ\text{C}$ - режиме. Содержание цеолитовой породы в составах сырьевых масс изменяли от 5 до 50% по массе. Оптимальное содержание цеолитовой породы в гипсоцеолитовых вяжущих 3 типа при использовании цеолита Сахаптинского месторождения составило 20%, Холинского - 10%. Вяжущие характеризуются уменьшением нормальной плотности теста - на 4,5-12% и увеличением сроков схватывания. Изделия из гипсоцеолитового вяжущего имеют прочность при сжатии в высушенном состоянии в 1,3-1,5раза, в водонасыщенном - в 2,4-2,7раза выше, чем у изделий из гипсового вяжущего. Открытая пористость образцов гипсоцеолитового вяжущего уменьшилась до 19,4 и 20,3% против 41,4% у изделий из гипсового вяжущего, с одновременным увеличением доли закрытых пор до 16,6 и 17,3%. В табл. 6 приведены данные по свойствам изделий гипсоцеолитовых вяжущих оптимального состава (20% цеолита) с использованием цеолита Сахаптинского месторождения.

Снижение значений величин общей пористости образцов из смешанных гипсоцеолитовых вяжущих обусловлено увеличением плотности образцов и их объемной массы, а значит, и уменьшением среднего диаметра открытых пор и открытой пористости в целом. При общем снижении пористости образцов отмечено увеличение в них доли закрытых пор, что уменьшает возможности контакта гипсового камня с влагой окружающей среды.

Таблица 6.

Технические свойства смешанных гипсоцеолитовых вяжущих

Свойство	Гипсовое вяжущее	Гипсоцеолитовые вяжущие			ГЦВ с добавкой известки
		1 тип	2 тип	3 тип	3 тип
Предел прочности при изгибе (высушивание), кг/см ²	-	17,2	20,4		34,2
Предел прочности при сжатии, кг/см ²					
- высушивание	63,1	63,7	68,1	82,0	85,5
- возд.-вл. среда	28,4	39,1	47,6	71,0	92,8
Коэффициент размягчения	0,45	0,63	0,70	0,86	1,1
Плотность изделий, кг/м ³	2340	2280	2245	2350	2365
Объемная масса, кг/м ³	1216	1320	1310	1480	1485
Пористость, %					
- общая	48,0	43,0	41,5	36,9	36,5
- открытая	41,4	34,96	32,30	20,3	20,0
- закрытая	6,60	8,04	9,77	16,6	16,5
Объемное расширение, %	0,20	0,15	0,13	0,10	0,14

Результаты изучения процессов тепловыделения при протекании гидратации гипсоцеолитовых вяжущих показали, что в механически смешанных гипсоцеолитовых вяжущих (1 типа) имеет место уменьшение тепловыделения, пропорциональное количеству цеолита в вяжущем (рис.1). Максимум на кривых тепловыделений смещается во времени. Это свидетельствует о том, что цеолит в смешанных вяжущих является механической добавкой, на нагрев которой затрачивается тепло, выделяющееся при гидратации полуводного гипса. В низкотемпературных гипсоцеолитовых вяжущих (3 типа) тепловыделение при гидратации выше, чем в гипсоцеолитовых вяжущих (1 типа), а максимум на кривых тепловыделения почти совпадает по времени с чистым гипсовым вяжущим. Это позволяет сделать заключение о том, что цеолит в низкотемпературных гипсоцеолитовых вяжущих активнее участвует в процессах гидратации, так как при совместной варке полости, поры и каналы цеолитовых минералов и их агрегированных зерен заполняются насыщенным раствором сульфата кальция, образующегося при дегидратации гипсового камня. При затворении такого вяжущего раствор кристаллизуется с образованием двуводного гипса и последующим ростом кристаллов в направлении их преимущественного роста, обеспечивая взаимное прорастание кристаллов друг в друга, их тонкозернистую структуру (максимальный размер кристаллов составил 28,5 мкм), следствием чего является уплотнение, упрочнение и повышение водостойкости. Это подтверждается наблюдениями за процессами

схватывания и твердения низкотемпературных вяжущих в препаратах под микроскопом, измерением максимального размера и скорости роста кристаллов двуводного гипса, результатами дифференциально-термического и термогравиметрического анализов.



Высокотемпературным обжигом (до 900°C) гипсоцеолитовой смеси, содержащей от 10 до 30% цеолитовой породы, получали ангидритоцеолитовые вяжущие марки Г-10 - Г-15 с коэффициентом размягчения 0,91-0,95. Введение извести в состав исходных смесей способствует улучшению свойств гипсоцеолитовых вяжущих, увеличению прочностных характеристик и особенно коэффициента водостойкости. Образцы выдержали испытания при хранении в воде с незначительным снижением прочности. Особенностью этих вяжущих являются короткие сроки схватывания, поэтому рекомендуется использовать замедлители твердения - тетраборнокислый натрий в количестве 0,75-1%, что позволит увеличить сроки схватывания: начало до 10 мин, конец до 15-18 мин.

Известково-цеолитовые вяжущие. В составе известково-цеолитовых вяжущих природные цеолиты выполняют роль силикатного компонента. В отличие от малоактивного состояния кристаллической решетки SiO₂ в кварце, кремнезем цеолитовой породы более активен.

Известково-цеолитовые вяжущие получали смешением измельченных (раздельным помолем до удельной поверхности 5000 см²/г) компонентов - извести и цеолита. Содержание цеолита в составе известково-цеолитовых вяжущих изменяли от 20 до 90% по массе. Зависимость основных свойств известково-цеолитовых вяжущих (прочности, объемной массы, водопоглощения и коэффициента водостойкости) от содержания цеолита в вяжущем имеет экстремальный характер. Введение цеолита и тепловлажностная обработка (пропариванием или запариванием) известково-

цеолитового вяжущего положительно сказываются на свойствах конечного продукта. Показатели свойств образцов на основе Сахаптинского цеолита выше, чем у образцов с использованием Холинского цеолита. По результатам определения основных свойств известково-цеолитовых вяжущих выбран оптимальный состав вяжущего с соотношением известь:цеолит, равным 2:3, что в пересчете на $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ составило 0,9. Свойства известково-цеолитовых вяжущих оптимального состава приведены в табл.7

Таблица 7.

Свойства известково-цеолитовых вяжущих оптимального состава

Свойство	Известково-цеолитовое вяжущее на основе	
	Сахаптинского цеолита	Холинского цеолита
Объемная масса, кг/м ³ ; до ТВО после пропаривания запаривания	1450	1500
	1364	1307
	1420	1340
Предел прочности при сжатии, МПа; до ТВО после пропаривания запаривания	0,55	0,45
	14,25	8,59
	24,00	15,80
Водопоглощение, %; после пропаривания запаривания	15,00	15,50
	13,80	14,25
Коэффициент водостойкости после пропаривания запаривания	0,85	0,84
	0,90	0,88

Результаты показывают, что данные известково-цеолитовые композиции можно использовать в качестве самостоятельных вяжущих.

На основе известково-цеолитовых вяжущих составлены и исследованы силикатные массы, содержащие 30% вяжущего и 70% заполнителя - кварцевого песка; в вяжущем изменяли соотношение извести и цеолитовой породы от 1:9 до 4:1 (1:9, 1:4, 3:7, 2:3, 3:2, 7:3, 4:1) при неизменном содержании его в составе силикатной массы- 30%. Образцы силикатного кирпича (размерами 22x12x6см), сформованные при давлении 20Мпа, испытаны в лабораторных (пропаривание) и промышленных (запаривание)

условиях. Оптимальным является состав силикатной массы с содержанием цеолита 18%, извести - 12%, кварцевого песка - 70%. Прочность образцов при запаривании выше, чем при пропаривании в 1,2раза (на сахаптинском цеолите) и в 1,7раза (на холинском цеолите), т.е. изделия на основе Сахаптинского цеолита могут быть получены как пропариванием, так и запариванием; а для изделий на основе холинского цеолита предпочтительнее запаривание. Свойства запаренных образцов силикатного кирпича на основе силикатных масс оптимального состава представлены в табл.8.

Таблица 8.

Основные свойства запаренных образцов силикатного кирпича на основе силикатных масс оптимального состава

Цеолитовая порода в составе силикатных масс	Истин. плотность, кг/м ³	Объем. масса, кг/м ³	Пористость общая %	R _{изг} МПа	R _{сж} , МПа (марка)	Водопоглощение %	M _{рз} , цикл	K _{в/ст}
Сахаптинск.	2589	1865	28		20	14	25	0,87
Холинская	2574	1828	29		20	15	15	0,85
Заводской	2600	1900	27		25	12	50	0,9

Образцы, полученные на основе известково-цеолитовых вяжущих, уступают по свойствам заводским изделиям, однако удовлетворяют требованиям ГОСТ 379-79 и имеют гарантированную марку 20.

Цеолитмагнезиальные вяжущие. Исследованы смешанные цеолитмагнезиальные вяжущие с содержанием цеолитовой породы от 10 до 90% по массе, остальное (до 100%) каустический магнезит, полученный умеренным обжигом природного магнезита Онотского месторождения. Компоненты вяжущего измельчали по отдельности до удельной поверхности 3000см²/г. В результате физико-механических испытаний цеолитмагнезиальных вяжущих установлено, что составы с соотношением компонентов (цеолит: каустический магнезит), равным 50:50, 60:40, 70:30 имеют высокие значения механической прочности и водостойкости. Прочность образцов при твердении в воздушной среде составила 54,4 - 58,2МПа, в воздушно-влажной - 53,86 - 67,50МПа, а коэффициент водостойкости равен 0,85- 1,16. Кинетическими исследованиями пластической прочности, электросопротивления и химического взаимодействия твердеющих систем цеолитмагнезиальных вяжущих в сочетании с методом оптической микроскопии выделены две основные стадии процесса твердения. Введение в состав магнезиального вяжущего тонкодисперсного компонента (цеолитовой породы) с развитой поверхностью и в значительных количествах (50-70%)

замедляет первую стадию процесса - гидратообразование и активизирует протекание начала кристаллизации метастабильных фаз. Показано, что цеолит, имеющий щелочную реакцию в воде, изменяет состав жидкой фазы и приводит к усилению гидролиза хлорида магния до гидроксида магния. Это способствует раннему (в сравнении с каустическим магнезитом) образованию более основной соли - пентаоксигидрохлорида магния и превращению ее в стабильный триоксигидрохлорид магния. Рентгенофазовым анализом установлено, что продукты гидратации магнезиальной составляющей цеолитмагнезиального вяжущего представлены преимущественно триоксигидрохлоридом магния, частично - гидроксидом магния в форме брусита и незначительным количеством пентаоксигидрохлорида магния. Основная масса новообразований затвердевшего камня цеолитмагнезиального вяжущего состоит из хорошо оформленных игольчатых и плоскопризматических кристаллов пента- и триоксигидрохлорида магния, часть из которых сосредоточена в порах цеолитовой матрицы и изолирована от воздействия влаги. Термические исследования продуктов твердения цеолитмагнезиальных вяжущих указывают на смещение эндоэффектов (на 20 -30°C), соответствующих дегидратации триоксигидрохлорида магния, в область более высоких температур. Это свидетельствует о том, что гидратная вода прочно связана со структурой. Смешанные цеолитмагнезиальные вяжущие характеризуются нормальной плотностью затворения - 40 - 42%; подвижностью 140 - 145мм (при испытании на стандартном конусе); сроки схватывания удовлетворяют ГОСТ 1216-87: начало - 45-55мин, конец - 2 часа 30 мин. - 2 часа 45мин.; прочностью при сжатии % 50 - 55МПа и коэффициентом водостойкости - 0,95; образцы выдерживают испытания на равномерность изменения объема при твердении.

Цементноцеолитовые вяжущие. На данном этапе работы исследованы смешанные цементноцеолитовые вяжущие состава 70% портландцемента и 30% измельченного (до удельной поверхности 3000см²/г) цеолита Холинского месторождения для отверждения имитационных водно-хвостовых растворов. Компонентный состав растворов включает: кальций, магний, барий, железо, алюминий, кремнезем и др. элементы. Растворы (Рн <2, Рн <4, Рн >10, Рн 4-5) использовали в качестве затворителя, рабочую плотность определяли по удобоукладываемости (40 - 47%), разогрев смеси (до 45°C) при затворении приводит к ускорению сроков схватывания. Испытания образцов на механическую прочность показали, что прочность образцов через 28 суток твердения составила 25 -35МПа, это на 10 - 12% ниже прочности контрольных образцов (портландцемент, цеолит, вода), но выше установленных значений в три раза. Важным параметром технологии отверждения является выщелачиваемость образцов. Методами химического анализа, Рн-метрии, физико-механическими испытаниями образцов на выщелачиваемость показано, что цементноцеолитовые вяжущие надежно связывают солевые растворы, выщелачиваемость образцов (через 28сут. хранения в воде) равна 0,023 - 0,027г-экв/л при скорости выщелачивания

$4,79 \times 10^{-5}$ г/см сут. При изучении адсорбции цеолитами модельных солевых растворов установлена высокая их активность к поглощению бария, железа, магния, кальция и алюминия, что хорошо согласуется с результатами исследования гидравлической активности цеолитов.

В пятой главе приведены краткие данные по технологии цеолитсодержащих вяжущих, отмечены особенности их приготовления, даны рекомендации по применению. Представлены результаты лабораторных испытаний по изготовлению изделий на основе цеолитсодержащих вяжущих: - строительных и штукатурных растворов; - мелкозернистых бетонов; - декоративно-отделочных плиток; - ксилолитовых композитов.

Строительные растворы на основе известково-цеолитовых (состава 40:60) и цеолитмагнезиальных вяжущих (состава 70:30) приготовлены смешением вяжущего и заполнителя (кварцевого песка) в соотношении 1:3 (или 1:2), предел прочности при сжатии через 28 сут. твердения - 2,0 - 5,0 МПа.

Мелкозернистые бетоны на основе гипсоцеолитовых, цеолитмагнезиальных вяжущих имеют состав - 70% заполнителя ($M_{кр}$ не более 1,5) и 30% вяжущего; нормальную плотность - 56 - 58% и 40 - 42%, объемную массу - 1600 - 1650 кг/м³ и 1850 - 2000 кг/м³, прочность при сжатии - 10 - 15 МПа и 25 - 30 МПа.

Ксилолитовые композиты на основе цеолитмагнезиальных вяжущих содержат 20 - 40% древесных опилок и 80 - 60% вяжущего, изготовлены по литьевой технологии и имеют объемную массу - 600 - 900 кг/м³, пористость - 45 - 50,0%, механическую прочность - 9,5 - 10,0 МПа.

Декоративно-отделочные плитки сформованы по литьевой технологии на основе гипсоцеолитовых, цеолитмагнезиальных вяжущих оптимального состава и красящих пигментов. Изделия характеризуются объемной массой - 1300 - 1400 кг/м³, механической прочностью - 10 - 15 МПа и 20 - 25 МПа, коэффициентом размягчения - 0,8 и 0,95.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. По химическому составу цеолитовые породы Холинского и Сахаптинского месторождений относятся к высококремнеземистым, содержащим до 8,4 - 12,0 % растворимого кремнезема и до 6,1 - 8,6% свободного кварца. Мольное отношение SiO_2 / Al_2O_3 составляет 8,94 для Сахаптинского цеолита и 9,64 для Холинского. По минералогическому составу цеолитовая составляющая пород Холинского месторождения представлена клиноптилолитом и небольшим содержанием гейландита, а породы Сахаптинского месторождения относятся к промежуточной разности гейландит-клиноптилолитового ряда с преимущественным содержанием клиноптилолита. В качестве примесей присутствуют кремнезем в форме кварца и кристобалита, монтмориллонит, полевой шпат, что предполагает целесообразность их использования в качестве активных компонентов в смешанных цеолитсодержащих вяжущих.

2. Цеолитовые породы гейландит-клиноптилолитового состава, измельченные до удельной поверхности $2500-3000\text{см}^2/\text{г}$, при взаимодействии с водой декатионируют с выходом в раствор ионов калия и натрия. При обработке кислотой степень декатионирования увеличивается, и наблюдается дополнительно выход ионов алюминия, в щелочных растворах происходит избирательное выделение кремнезема. Данные породы проявляют высокую активность по отношению к растворам $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCl_2 , MgSO_4 , CaSO_4 , известково-гипсовому, что позволяет рекомендовать их для получения гипсоцеолитовых, известково-цеолитовых, цеолитмагнезиальных и цементно-цеолитовых вяжущих.
3. Показатель гидравлической активности по отношению к соответствующим растворам: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCl_2 , MgSO_4 , CaSO_4 , известково-гипсовому является объективно-информационным и технологически надежным критерием оценки пригодности цеолитовых пород для конкретных составов и технологий цеолитсодержащих вяжущих.
4. При получении гипсоцеолитовых вяжущих механическим смешением компонентов при дисперсности цеолита $2500-3000\text{см}^2/\text{г}$ формируется плотная адгезионная структура за счет заполнения порового пространства гипсового камня дисперсными частицами цеолита. Это обеспечивает увеличение прочности в 1,2 - 1,4 раза и коэффициента размягчения до 0,63 - 0,67 в сравнении с 0,42 - 0,45 для гипсового вяжущего.
5. Предварительная низкотемпературная (до 200°C) активация цеолитов обеспечивает миграцию ионов калия и натрия в каналные полости цеолитовой структуры, что при сорбции поровой жидкости, обеспечивает высокую подвижность образующегося раствора, следствием чего является интенсивная кристаллизация двухводного гипса у поверхности цеолитовых частиц. Аморфная составляющая, активизированная в процессе термообработки, самостоятельно твердеет подобно «гелевому» цементу. При этом увеличивается плотность, прочность в 1,1 раза и коэффициент размягчения до 0,7 гипсоцеолитового камня.
6. В процессе совместной низкотемпературной варки ($160-180^\circ\text{C}$) вяжущих с добавкой 10-20% цеолита гейландит-клиноптилолитового состава происходит насыщение кристаллов и агрегатов цеолитовых минералов раствором сульфата кальция. При затворении вяжущих они активно участвуют в формировании гипсоцеолитового камня. При твердении гипсоцеолитовых вяжущих наблюдается направленный рост кристаллов двухводного гипса из пор и полостей цеолитовых минералов и их агрегатов, что приводит к увеличению плотности, прочности до $82\text{кг}/\text{см}^2$ и коэффициента размягчения до 0,86.
7. Совместный высокотемпературный обжиг (до 900°C) обеспечивает получение ангидритоцеолитового вяжущего марки Г-10 - Г-15. Положительная роль цеолита в таком вяжущем заключается в том, что при затворении водой происходит как самостоятельное твердение ангидритового цемента, так и твердение за счет высокой степени аморфизации продуктов термической деструкции цеолитовых минералов.

8. Добавка извести в гипсоцеолитовые и ангидритоцеолитовые вяжущие обеспечивает повышение прочностных характеристик в 1,4раза и водостойкости в 2,5раза. Добавка извести способствует достижению максимального значения водостойкости до 0,86 в случае низкотемпературной варки. Высокая водостойкость (при низкотемпературной варке) связана с образованием при твердении гидросульфоалюминатов, гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Особенностью вяжущих с добавкой извести являются короткие сроки схватывания, что требует введения замедлителей твердения в виде, например, тетрабората натрия в количестве 0,75-1%.
9. В составе известково-цеолитовых вяжущих цеолиты гейландит-клиноптилолитового состава выполняют роль активного кремнеземсодержащего компонента, при этом в отличие от известково-кремнеземистого вяжущего, процессы твердения протекают при стандартных условиях. Тепловлажностная обработка (пропариванием и запариванием) обеспечивает получение силикатного камня высокой механической прочности до 20МПа.
10. Цеолитовые породы гейландит-клиноптилолитового состава при введении в цеолитмагнезиальные вяжущие изменяют состав жидкой фазы, направленно воздействуют на процессы фазообразования, способствуя формированию стабильных соединений триоксигидрохлорида магния и гидроксида магния в форме брусита. Дополнительно, измельченные цеолитовые породы выполняют роль водостойкой пористой алюмосиликатной матрицы, которая изолирует неводостойкие продукты твердения магнезиального вяжущего, в основном, пентаоксигидрохлорид магния, образующийся как первоначальная метастабильная фаза и сосредоточенный в порах и каналах алюмосиликатной цеолитовой матрицы. В результате этого обеспечиваются высокие значения механической прочности цеолитмагнезиальных вяжущих до 50-60МПа и водостойкости до 0,9-1,2.
11. Установлена высокая избирательная способность цеолитовых пород к адсорбции в ряду $Ba^{2+} > Fe^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{3+} > Al^{3+}$ что позволяет использовать их для отверждения промышленных отходов.
12. Установленные свойства цеолитовых пород гейландит-клиноптилолитового состава дают возможность рекомендовать их для производства смешанных цеолитсодержащих вяжущих повышенной водостойкости и изделий на их основе, отличающихся более высокой прочностью и водостойкостью. Гипсоцеолитовые вяжущие рекомендованы для изготовления строительных и штукатурных растворов, мелкозернистых бетонов, декоративно-отделочной плитки и гипсокартона. Цеолитмагнезиальные вяжущие рекомендованы для изготовления строительных и штукатурных растворов, мелкозернистых бетонов, ксилолита и декоративно-отделочных материалов типа «искусственный мрамор».

Известково-цеолитовые вяжущие рекомендованы для производства строительных растворов и силикатного бетона.

Публикации.

- 1 В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская, С.В. Филина. Исследование смешанного вяжущего для изготовления бетона. Тез. докл. научно-технического совещания. Свердловск, 1990, с. 30-32.
2. В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская, С.В. Филина. Гипсоцеолитовое вяжущее из цеолитов Читинской области. Тез. докл. научно-техн. конф., НИСИ, Новосибирск, 1990, с 154-155.
3. В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская, С.В. Филина. Декоративно-отделочная плитка с использованием гипсоцеолитового вяжущего. Тез. докл. научно-техн. конф., Новокузнецк, 1990, с.95-96.
4. В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская, С.В. Филина. Декоративно-отделочная плитка на основе отработанных гипсовых форм. Тез. докл. Всесоюзной конф., Белгород, часть 2, 1991, с. 144-146.
5. В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская, С.В. Филина. Известково-цеолитовое вяжущее. Тез. докл. научно-техн. конф., НИСИ, Новосибирск, 1991, с.28.
6. В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская, С.В. Филина. Изучение процессов гидратации в цеолитсодержащем вяжущем Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф., ДХТИ, Днепропетровск, 1991, с.117-118.
7. В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская, С.В. Филина. Возможности получения бесцементного вяжущего на основе природных цеолитов. Докл. на VIII науч.-техн. совещании по химии и технологии цемента., Москва, ч.4, 1991, С.137-139.
8. В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская, С.В. Филина. Оценка общетехнологических свойств Холинских цеолитов для изготовления декоративно-отделочной плитки. Тез. докл. рег. научно-практич конф., Барнаул. 1991, с. 109-111.
9. Вяжущее. А.С. N 1754686, С 04 В 9/00, 1992//В.И. Верещагин, С.В. Филина, В.Н. Смирнская.
10. В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская, С.В. Филина. Бесцементное вяжущее на основе природных цеолитов. Экспресс-обзор, ВНИИЭСМ, Москва, 1992, с.5-6.
11. С.В. Филина, В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская. Композиционное цеолитмагнезиальное вяжущее. Тез. докл. научно-тех. конф., Новосибирск, 1993, ч.2, с.17-18.
12. С.В. Филина, В. И. Верещагин, В.Н. Смирнская. Исследование процессов структурообразования в системе цеолит-цемент Сореля. Сб. статей под ред. Ю.С. Саркисова и А.И. Гныри, Томск, 1993, с.21-25.
13. С.В. Филина, В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская. Использование природного силикатного сырья при создании смешанных магнезиальных вяжущих. Сб. статей под ред. Ю.С. Саркисова и А.И. Гныри, Томск, 1993, с.21-25.

14. В.И. Верещагин, В.Н. Смиренская, С.В. Филина. Поиск и оценка физико-химических критериев, определяющих создание водостойких композиций цемента Сореля с силикатными компонентами //Строительство. Изв. Высших учебных заведений. Новосибирск, 1994, N 11, с. 70-75.
15. О.П. Лобас, Л.А. Мишина, В.А. Лотов, В.Н. Смиренская, Л. Д. Анисимов, В.Ф. Стихин, В.М. Таврин. Выбор и апробация материалов для утверждения водно-хвостовых растворов. Тез. докл. Всероссийской межвузовской научно-практич. конф., Екатеринбург, 1994, с. 121-126.
16. С.В. Филина, В.И. Верещагин, В.Н. Смиренская, З.Г. Лазарева. Строительные материалы на основе смешанных магнезиальных вяжущих Тез. докл. междуна. научно-тех. конф., Самара, 1995, с.161-163.
17. В.Н. Смиренская, С.В. Эрдман, В.И. Верещагин. Смешанные магнезиальные вяжущие повышенной водостойкости. Тез. научно-практ. конф. «Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки и образования», Томск, 1996, с.28.
18. В.Н. Смиренская, С.В. Эрдман. Природные цеолитсодержащие материалы - перспективное сырье в технологии вяжущих. Тез. научно-практ. конф. «Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки и образования», Томск, 1996, с.28.
19. С.В. Эрдман, В.Н. Смиренская, И.Н. Якимова. Смешанные магнезиальные вяжущие повышенной водостойкости. Сб. тез. докл. «Международная конф. Молодых ученых по химии и химическим технологиям», Москва, 1996, с. 11.
20. В.Н. Смиренская, С.В. Эрдман. Природные цеолитсодержащие материалы - перспективное сырье в технологии вяжущих. Тез. научно-практ. конф., Томск, 1996, с.28.
21. В.Н. Смиренская, С.В. Эрдман, В.И. Верещагин. Строительные магнезиальные вяжущие повышенной водостойкости. В сб. «Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки и образования», Томск.- ТПУ, 1996, с.28.
22. В. И. Верещагин, В.Н. Смиренская. С.В. Эрдман. Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие //Стекло и керамика, 1997, №11, с.33-37.
23. В.Н. Смиренская, В.И. Верещагин, С.В. Эрдман, Л.К. Казанцева. Оценка свойств природных цеолитов Сахаптинского месторождения для технологии вяжущих. Барнаул, 1997, ч.2., с.15
24. В.Н. Смиренская, С.В. Эрдман. Некоторые аспекты получения строительных материалов на основе цеолитсодержащих вяжущих.- //В сб.: Ресурсосберегающие технологии в производстве строительных материалов. - Новосибирск, 1997,ч.1, с 13-14.
25. В.Н. Турина, В.Н. Смиренская, С.В. Эрдман. //Исследование характера взаимодействия природных цеолитов со щелочами, кислотами, водой.- Там же, с.15-16.
26. В.Н. Смиренская, Э.Н. Беломестнова, С.В. Эрдман. Природные цеолиты в технологии гипсовых вяжущих повышенной водостойкости - В сб : Акту-

альные проблемы строительного материаловедения. - Томск. : ТГАСА, 1998,
с.162-163.