

КАЗАНЦЕВА

Лидия Константиновна

**ФОРМИРОВАНИЕ ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕХНОЛО-
ГИЯ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО
СЫРЬЯ**

05.17.11. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Томск – 2001 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из важнейших путей экономии топливно-энергетических ресурсов является сокращение тепловых потерь через ограждающие конструкции зданий и сооружений. Наряду с минеральной ватой, к высокоэффективной теплоизоляции в строительстве относятся неорганические материалы ячеистой структуры: гранулированные (вспученные перлит, вермикулит, жидкое стекло, керамзит) и штучные изделия типа блочного пеностекла. Многие регионы России, в особенности Западная Сибирь и Дальний Восток, не имеют подходящего природного сырья для изготовления таких теплоизоляционных пеноматериалов.

В настоящее время практически во всех регионах России и, особенно, в Сибири и на территории Дальнего Востока открыты многочисленные месторождения цеолитсодержащих пород. Так как некоторые цеолитизированные породы обладают способностью вспучиваться при высоких температурах, они, наряду со вспучивающимися легкоплавкими глинами, перлитом, вермикулитом, представляют собой перспективное минеральное сырье для изготовления различного рода пористых теплоизоляционных материалов. До настоящего времени природа вспучиваемости цеолитизированных пород не изучалась, поэтому было неизвестно, по каким основным критериям можно оценивать интенсивность вспучивания этого минерального сырья. Отсутствие научных основ протекания процесса вспучивания в цеолитизированных туфах не позволяло рекомендовать эти горные породы в качестве алюмосиликатного сырья для крупномасштабного производства теплоизоляционных материалов.

Таким образом, актуальность диссертационной работы обусловлена следующими составляющими: потребностью строительства в теплоизолирующих материалах; отсутствием во многих регионах минерального сырья для производства таких изделий; широкой географической распространенностью, высо-

кой хозяйственной значимостью цеолитизированных пород и их способностью к высокотемпературному вспучиванию; отсутствием научных основ и понимания механизма высокотемпературного вспучивания природных цеолитов.

Работа выполнялась в соответствии с постановлением Совета Министров № 199 от 22.06.89 г. в 1992-2000 гг. в рамках научно-технических программ “Цеолиты Сибири”, “Цеолиты России” и блока цеолитовых проектов в рамках ГНТП “Экогорметкомплекс будущего”. В рамках последней программы разработка технологий теплоизоляционно-строительных материалов из цеолитизированных пород принята в Министерстве науки России в 1996 г, как готовая к промышленному внедрению.

Цель работы заключается в установлении общих физико-химических закономерностей и механизма высокотемпературного вспучивания природных цеолитов с различными структурно-минералого-физико-химическими свойствами и создании технологий изготовления пеноматериалов широкого спектра назначения из цеолитизированных пород.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установление общих закономерностей эволюции молекулярной “цеолитовой” воды при дегидратации цеолитов с различной топологией каркаса и ее роли в процессах вспучивания природных цеолитов;
2. Определение роли внекаркасных катионов при вспучивании природных цеолитов;
3. Установление общих закономерностей термопревращений цеолитизированных пород с различными структурно-минералого-физико-химическими свойствами в широком диапазоне температур и механизма вспучивания цеолитов;

4. Теоретическое моделирование процесса вспучивания и определение области устойчивого состояния расплава ячеистой структуры из цеолитизированного сырья;
5. Установление основных критериев, определяющих интенсивность вспучивания цеолитизированных пород и их пригодность для изготовления пеноматериалов;
6. Создание технологий изготовления пеноматериалов широкого спектра назначения из цеолитизированных пород;
7. Исследование основных физико-механических свойств полученных пеноматериалов.

Научная новизна работы заключается в разработке теоретических основ высокотемпературного вспучивания природных цеолитов, что стало основой создания технологий пеноматериалов из цеолитсодержащих пород. При этом установлено, что:

- источником высокотемпературного пара воды, вспучивающего природные цеолиты, является не первичная молекулярная вода цеолитов, а структурные ОН-группы, образующиеся при дегидратации (в условиях дефицита H_2O) за счет протонирования каркаса цеолитов;

- термоактивированное протонирование каркаса цеолитов, осуществляемое при диссоциации первичных молекул “цеолитовой” воды на последних стадиях дегидратации под воздействием электростатического поля двухвалентных катионов, является типичным процессом для всех структурных типов природных цеолитов, а процесс дегидратация→аморфизация цеолитов с двухвалентными катионами усложняется: дегидратация→протонирование→дегидроксилирование→аморфизация;

- интенсивность термоактивированного вспучивания природных цеолитов не зависит от топологии каркаса цеолитов, а определяется концентрацией двухвалентных внекаркасных катионов в них и вязкостью расплава,

при этом в порядке уменьшения интенсивности вспучивания природные цеолиты выстраиваются в ряд, соответствующий тенденции уменьшения в них концентрации двухвалентных катионов: шабазит→сколецит→мезолит→стеллерит→стильбит→гейландит;

- термоактивированное вспучивание цеолитизированных пород может осуществляться только в том случае, если их термопреобразования включают этапы: 1 – высокотемпературное протонирование каркаса цеолита, при котором слабосвязанная с ним молекулярная вода переходит в прочно связанные с каркасом минерала гидроксильные группы; 2 – плавление постцеолитовой аморфизованной составляющей при 1000°C и спекание туфа при температуре не выше 1100°C, в результате чего осуществляется капсуляция газовой фазы в микропорах материала; 3 – образование расплава при 1100-1200°C, способного формировать и сохранять ячеистую структуру;

- область устойчивого состояния расплава ячеистой структуры на основе цеолитового сырья лежит в пределах вязкости 10^3 - $10^{7,5}$ Па·с. При этом, мелкопористая ячеистая структура с диаметром пор не более 1 мм образуется в высоковязких расплавах ($\lg \eta \geq 5$), а поры в таких расплавах укрупняются пропорционально кубическому корню от времени ($r \approx \tau^{1/3}$). Крупнопористая ячеистая структура образуется в маловязких расплавах ($\lg \eta \leq 5$), а поры в них укрупняются прямо пропорционально времени ($r \approx \tau$).

Практическая значимость работы. Определены основные критерии для оценки вспучиваемости и применимости гейландит-клиноптилолитового сырья для изготовления пеноматериалов:

- высоко- и среднецеолитизированные гейландит-клиноптилолитовые породы относятся к вспучивающимся при отношении

$\Sigma RO/SiO_2+Al_2O_3=4,0 \cdot 10^{-2}-8,5 \cdot 10^{-2}$ и $\Sigma(RO+R_2O)/SiO_2+Al_2O_3=9,0 \cdot 10^{-2}-13,0 \cdot 10^{-2}$ (RO и R₂O – оксиды щелочеземельных и щелочных металлов), а минеральный состав для высокоцеолитизированных пород (цеолита $\geq 70\%$) соответствует ряду: цеолит >>> монтмориллонит+полевой шпат+кварц > кальцит (монтмориллонит может отсутствовать) и для пород со средней цеолитизацией (цеолита 40–70%) минеральный состав соответствует ряду: цеолит+монтмориллонит >>> полевой шпат+кварц > кальцит;

- основным критерием пригодности цеолитизированных пород для изготовления пеноматериалов по порошковой технологии (однороднопористая макроструктура изделий) с дополнительным газообразователем в пенообразующем составе является сумма оксидов щелочных и щелочеземельных металлов, которая должна быть не менее 7,5%, а при изготовлении изделий по методу “гравий-пудра” (брекчиевидная макроструктура изделий) – туфовая порода гравийной части должна характеризоваться хорошей природной термоактивированной вспучиваемостью, обусловленная вышеизложенными факторами;

Научные положения работы стали основой создания эффективных технологий изготовления пеноматериалов широкого спектра назначения из цеолитизированного сырья: гранулированных с насыпной плотностью 190-340 кг/м³ и прочностью не менее 1,1-1,8 МПа и блочных с однороднопористой и брекчиевидной макроструктурой с плотностью в диапазоне 200-950 кг/м³, с прочностью 3,5-17,5 МПа и с коэффициентом теплопроводности 0,06–0,208 Вт/м·К.

Реализация результатов исследований. На основе лабораторно-технологических регламентов в условиях производственного цеха ЗАО “Золочерам” (г. Новосибирск) проведены опытно-промышленные испытания изготовления блочного теплоизоляционно-конструкционного пеноматериала из цеолитизированной породы Шивыртуйского месторождения и

гранулированного пеноматериала совместно с НПФ “Дальцеолит” из пород Середочного месторождения на технологической линии керамзитового цеха г. Комсомольска-на-Амуре. Разработанная технология изготовления блочного пеноматериала принята в качестве производственной при строительстве завода продукции Сибирфом в НПФ “ЦеНС” г. Красноярск на базе Сахаптинского месторождения цеолитизированных туфов.

Автор защищает:

- положение о том, что термозволюция “цеолитовой” воды в природных цеолитах любого структурного вида зависит от валентности внекаркасных катионов. При частичной дегидратации цеолитов двухвалентные катионы (Ca, Mg), обладающие высокой поляризующей силой, вызывают диссоциацию оставшихся молекул H₂O и присоединение протона к каркасу цеолита ($M^{2+}(OH_2) \leftrightarrow MOH^+ + H^+$). Протонирования каркаса цеолитов с одновалентными катионами (K, Na) не происходит;

- положение о том, что источником высокотемпературного пара воды, вспучивающего природные цеолиты любого структурного и генетического типа, является не исходная молекулярная вода цеолитов, а структурные OH-группы, образующиеся за счет протонирования каркаса цеолитов при дегидратации;

- положение о том, что способность цеолитизированных пород вспучиваться при нагревании определяется тремя основными характеристиками сырья: 1 – концентрацией двухвалентных внекаркасных катионов в цеолитах, которая приближенно оценивается по содержанию щелочеземельных оксидов в породе; 2 – суммарным содержанием оксидов щелочных и щелочеземельных металлов, которое определяет вязкость расплава; 3 – минеральным составом сырья. При этом, высоко- и среднецеолитизированные гейландит-клиноптилолитовые породы относятся к вспучивающимся при отношении $\Sigma RO/SiO_2 + Al_2O_3 = 4,0 \cdot 10^{-2} - 8,5 \cdot 10^{-2}$ и

$\Sigma(\text{RO}+\text{R}_2\text{O})/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3=9,0\cdot 10^{-2}-13,0\cdot 10^{-2}$, а минеральный состав для пород, содержащих цеолита ≥ 70 %, соответствует ряду: цеолит >>> монтмориллонит + полевой шпат + кварц > кальцит (монтмориллонит может отсутствовать) и для пород, содержащих цеолита 40–70 % – цеолит + монтмориллонит >>> полевой шпат + кварц > кальцит;

- положение об основных процессах, определяющих термоактивированное вспучивание цеолитизированных пород, которое может осуществляться только в том случае, если их термопреобразования включают этапы: 1 – термоактивированное протонирование каркаса цеолита; 2 – оплавление постцеолитовой аморфизованной составляющей при 1000°C и спекание туфа при температуре не выше 1100°C ; 3 – образование расплава при температуре $1100-1200^\circ\text{C}$, способного формировать и сохранять ячеистую макроструктуру;

- положение о том, что формирование ячеистого расплава из цеолитового сырья осуществляется при вязкости $10^3-10^{7.5}$ Па·с, а образование мелкопористого расплава, мало изменяющегося во времени, протекает в области диапазона вязкости $10^5-10^{7.5}$ Па·с;

Публикации. По теме диссертации опубликовано 48 печатных работ, включая 2 монографии и 13 Российских патентов. Разработанные технологии изготовления теплоизоляционных пеноматериалов из цеолитизированных пород отражены в 5 научно-технических отчетах.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на научно-практических конференциях в гг. Чите (1990), Красноярске (1998), Республиканских совещаниях в г. Новосибирске (1991, 1992), Региональной конференции в г. Новосибирске (1995), Международных конференциях в гг. Софии (Болгария, 1995), Иркутске (1996), Барнауле (1997),

в Ishia (Италия, 1997), Международных конгрессах в г. Новосибирске (1998, 2001).

Технологическая разработка получения пеноматериалов из цеолитизированных пород получила 2-е место по техническим разработкам СО РАН в 1990 г, а на Всемирной выставке изобретений в Бельгии (г. Брюссель) в 1995 г. удостоена серебряной медали.

Личное участие автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором, либо при непосредственном участии или под его руководством. Автору принадлежит постановка и осуществление всего объема исследований, обобщение результатов, выявление закономерностей и формулирование основных выводов. Автор принимал личное участие в разработке лабораторно-технологических регламентов, в изготовлении пеноматериалов и определении их основных физико-механических свойств, а также в расширенных и опытно-промышленных испытаниях.

Особую признательность за консультации, советы и конкретные конструктивные предложения в технологических разработках выражаю И.А. Белицкому и В.А. Кутолину.

Диссертация состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка использованных источников литературы из 212 наименований, содержит 240 страниц, 73 рисунка, 29 таблиц и 7 приложений.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА О ФОРМИРОВАНИИ ЯЧЕИСТОГО РАСПЛАВА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Теоретические основы высокотемпературного формирования алюмосиликатных расплавов ячеистой структуры разработаны наиболее полно в трудах И.И. Китайгородского, Т.Н. Кешияна, Б.К. Демидовича, Ф. Шилла, Я. Н. Черняка (пеностекло), М.И. Рогового, Г.И. Книгиной, С.П. Онац-

кого (керамзит), С.П. Каменецкого (вспученный перлит), А.П. Пожнина (вспученный вермикулит), Ю.П. Горлова, А.П. Меркина и А.А. Устенко (вспученное жидкое стекло).

Формирование расплава ячеистой структуры обусловлено тремя основными факторами – пиропластическим состоянием материала с оптимальной вязкостью, интенсивным выделением газов при этом и постоянством реологических свойств массы в течение всего периода вспучивания. В основе всех современных технологий неорганических материалов ячеистой структуры лежат теоретические и экспериментальные исследования высокотемпературных процессов в сырье, при которых осуществляется реализации этих положений. Анализ литературных данных показывает, что температурные режимы и условия изготовления пористых теплоизоляционных материалов определяются, в основном, химизмом газообразования.

Механизм формирования ячеистого расплава в цеолитизированном сырье до настоящего времени не изучался. Хорошо известное свойство некоторых природных цеолитов вспучиваться в пламени паяльной трубки объяснялось давлением паров воды, образованных за счет молекулярной воды цеолитов, не успевшей удалиться при быстром нагревании. Однако этот факт никак не объяснял причину вспучиваемости только некоторых природных цеолитов. Тем более была неясна природа газа, вспучивающего цеолитизированную породу при нагревании в режиме медленного подъема температуры (100°С/ч). Известно, что молекулярная вода цеолитов, присутствующая в исходных кристаллах, удаляется полностью при дегидратации до аморфизации цеолитов, т.е. до 700-900°С, а структурные ОН-группы в кристаллохимических формулах цеолитов отсутствуют (Брек Д, 1975; Gottardi G., Galli E, 1985). Однако в реальных структурах цеолитов всегда имеется определенная концентрация дефектов, на которых могут

локализоваться гидроксильные группы. Из области исследований каталитической активности искусственных широкопористых цеолитов (Y цеолит) известно (Ward J.W., 1968), что после частичной термодегидратации (вакуумирование при 500°C) цеолитов с двух- и трехвалентными катионами в ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям в группировках Si-OH, в то время как в спектрах Y цеолитов с одновалентными катионами аналогичных полос поглощения нет. Этот факт объясняют высокой поляризующей силой двухвалентных катионов, под воздействием которой осуществляется диссоциация оставшихся молекул воды и протонирование каркаса цеолитов ($M^{2+}(OH_2) \leftrightarrow MOH^+ + H^+$). До настоящего исследования было неизвестно, распространяется ли этот процесс на природные цеолиты с различной топологией каркаса.

Таким образом, в качестве вероятных источников газа, вспучивающих природные цеолиты, могут рассматриваться три вида воды: 1 – молекулярная “цеолитовая” вода, по каким-то причинам сохраняющаяся до температуры плавления породы только в некоторых минералах; 2 – OH-группы, локализованные на дефектах каркаса цеолитов; 3 – структурные OH-группы, вероятно, образующиеся при дегидратации природных цеолитов с двухвалентными внекаркасными катионами.

В связи с неясностью основного вопроса формирования расплава ячеистой структуры – химизма высокотемпературного газообразования в природных цеолитах, первоочередной задачей работы стало исследование природы высокотемпературного пара воды, определение механизма и химизма его выделения. Большое разнообразие туфов по структурно-минералого-химическим характеристикам цеолитов определило необходимость высокотемпературного изучения широкого круга наиболее распространенных проявлений цеолитов, встречающихся в природе, для выделения общих закономерностей термопревращения в них. Эти исследо-

вания послужили теоретической основой для создания технологий изготовления теплоизоляционных пористых материалов из цеолитизированных пород.

ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕОЛИТОВ И СЫРЬЕВАЯ БАЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНОМАТЕРИАЛОВ

Цеолиты – это каркасные алюмосиликаты, структура которых пронизана системой каналов и полостей, занятых катионами различных элементов (чаще щелочных и щелочеземельных – Na^+ , K^+ , и Mg^{2+} , Ca^{2+}) и молекулами воды, способными свободно удаляться и поглощаться без разрушения структуры. Присутствие в пустотах цеолитов воды и катионов объясняется замещением Si^{4+} на Al^{3+} и необходимостью компенсировать отрицательный заряд каркаса. Одним из первых диагностических признаков цеолитов являлось "вскипание" при их быстром нагревании в пламени паяльной трубки до пиропластического состояния, что нашло отражение в названии этих минералов. Термин "цеолит" в переводе с греческого означает кипящий камень (zeo – вскипаю и lithos – камень).

В качестве основных свойств цеолитов, определяющих области их традиционного использования рассматривают, как правило, морфологию и плотность цеолитов, свободный объем или открытую пористость, адсорбцию цеолитами газов, дегидратационные свойства, термостабильность, каталитическую способность и ионный обмен. В высокотемпературных технологиях изготовления пеноматериалов наибольшее значение имеют дегидратационные свойства цеолитов, а также их высокотемпературные морфологические изменения.

Сырьевая база для производства пеноматериалов и объекты исследований. В настоящее время на территории стран СНГ выявлено около 50 крупных месторождений и проявлений цеолитизированных пород с

общими прогнозными ресурсами более 3,5 млрд т. Масштабы ресурсов цеолитсодержащих пород позволяют относить их к категории распространенных и широко использовать как местное сырье в современном хозяйственном комплексе сложившихся региональных экономических структур.

В Сибирском регионе наиболее крупными и перспективными месторождениями являются следующие: Шивыртуйское (Читинская область), Холинское (Бурятия), Хонгуриновское (Саха-Якутия), Пегасское (Кузбасс), Сахатинское и Пашенское (Красноярский край). Основные цеолитовые минералы месторождений Сибири – это изоструктурные клиноптилолит и (или) гейландит. На ряде месторождений функционируют опытные карьеры, а на Шивыртуйском ведется добыча и переработка породы.

В работе представлены результаты исследований 31 пробы наиболее типичных цеолитизированных туфов 29 месторождений СНГ и Дальнего Зарубежья, а также крупнокристаллических мономинеральных цеолитов из базальтов с различной топологией каркаса и типом внекаркасных катионов. Последние исследовались в связи с полиминеральностью цеолитизированных туфов и наложением в них процессов дегидратации различных водосодержащих минералов.

Методы исследования. Идентификация цеолитов в породах и продуктах их термпереработки осуществлялась методами рентгеновского (Дрон-3), термического анализа (Mettler TA-3000, Paulik-Paulik-Erdey), электронной микроскопии (JSM-35), термохимии (ПЦЛ-2), рентгенофлуоресцентного анализа (рентгеновский анализатор VRA-20). Термоэволюция “цеолитовой” воды исследовалась ИК-спектроскопически с использованием методики термовакуумного режима съемки спектров прессованных таблеток природных цеолитов без связующих материалов. Съемка спектров на спектрофотометре UR-20 осуществлялась с нормированием интенсивности полос поглощения к массе образца на 1 см^2 свечения светового

потока и представлены в шкале “поглощение/грамм”. Спектры на “Bruker” снимали без нормирования и представлены в шкале “поглощение”.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТАХ

Вспучивание крупнокристаллических мономинеральных цеолитов. В таблице 1 приведены составы этих цеолитов и их характеристика после обжига при 1200°C в течение 15 мин. Скорость подъема температуры – 500°C/час. Экспериментально установлено, что вспучиваются только те цеолиты, внекаркасные катионы в которых преимущественно двухвалентные элементы. Цеолиты, в каналах которых присутствуют преимущественно одновалентные катионы (Na, K), образуют прозрачное стекло. В дальнейшем такие цеолиты будут обозначены, как Ca-цеолит и Na-цеолит.

Так как на ИК-спектрах цеолитов (рис. 1) после вакуумирования при 400°C отсутствует полоса поглощения деформационного колебания воды (1645 см^{-1}), полосы поглощения в области валентных колебаний OH_n -группировок при 400°C и при более высоких температурах могут соответствовать только колебаниям гидроксильных групп, связанных с каркасом цеолита. Гидроксильные группы, соответствующие полосе поглощения 3745 см^{-1} , могут быть отнесены к Si-OH группировкам, локализованным на дефектах структуры, так как эту полосу относят к колебаниям OH -групп на концах алюмокремнекислородных цепочек или на аморфном кремнеземе. Эта полоса поглощения самая слабая и наблюдается практически во всех спектрах природных цеолитов независимо от типа катионов, поэтому можно считать, что этот тип OH -групп не определяет вспучиваемость природных цеолитов.

Таблица 1. Характеристика цеолитов после обжига при 1200°C

Цеолит	Месторождение	Состав элементарной ячейки цеолита по данным химического анализа	$\frac{Na+K}{Si+Al}$	$\frac{Ca+Mg}{Si+Al}$	Характеристика образца после обжига
Цеолиты с преимущественным содержанием Na					
Анальцит	р. Нидым, Россия	$Na_{15,2} [Al_{16,5}Si_{31,8}O_{96}] \cdot 15,5H_2O$	0.31	0.0	Прозрачное стекло
Натролит	Хибины, Россия	$Na_{14,4} Ca_{0,2} Mg_{0,4} [Al_{16,6} Si_{23,6} O_{80}] \cdot 16,4 H_2O$	0.36	0.015	Прозрачное стекло
Цеолиты с преимущественным содержанием Ca					
Сколецит	Беруфиод, Исландия	$Na_{2,0} Ca_{6,9} [Al_{15,8} Si_{24,3} O_{80}] \cdot 24H_2O$	0.05	0.17	Вспученный, поры крупные
Шабазит	Приморский край, Россия	$Na_{0,1} K_{0,3} Ca_{1,8} [Al_{3,9} Si_{8,1} O_2] \cdot 12,2 H_2O$	0.03	0.15	Вспученный, поры крупные
Стеллерит	Забайкалье, Россия	$Na_{0,2} Ca_{3,8} [Al_{7,9} Si_{28,2} O_{72}] \cdot 27,5 H_2O$	0.005	0.1	Вспученный, поры мелкие
Стильбит	р. Нидым, Россия	$Na_{1,47} Ca_{4,06} [Al_{9,22} Si_{26,69} O_{72}] \cdot 28,5 H_2O$	0.04	0.11	Белое стекло, пористость незначительная
Цеолиты Ca-Na состава					
Мезолит	Пуна, Индия	$Na_{14,5} K_{0,2} Ca_{16,5} [Al_{48} Si_{72} O_{240}] \cdot 62,56 H_2O$	0.12	0.14	Вспученный, поры средние
Гейландит	р. Нидым, Россия	$Na_{1,5} K_{0,2} Ca_{3,4} [Al_{8,6} Si_{27,5} O_{72}] \cdot 24 H_2O$	0.05	0.09	Белое стекло, отдельные поры
Клиноптилолит	Тедзами, Грузия	$Na_{2,6} K_{0,5} Ca_{1,6} [Al_{6,6} Si_{29,5} O_{72}] \cdot 20,8 H_2O$	0.09	0.04	Прозрачное стекло

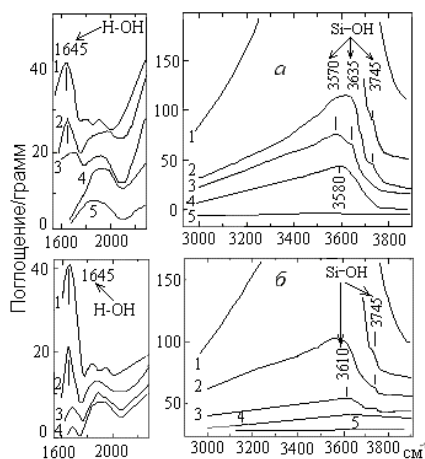


Рис. 1. ИК-спектры крупнокристаллических мономинеральных цеолитов после нагревания в вакууме при, °C: 1 – 25; 2 – 200; 3 – 400; 4 – 600; 5 – 800.

а – гейландит (р. Нидым, Россия);
б – клиноптилолит (Тедзами, Грузия).

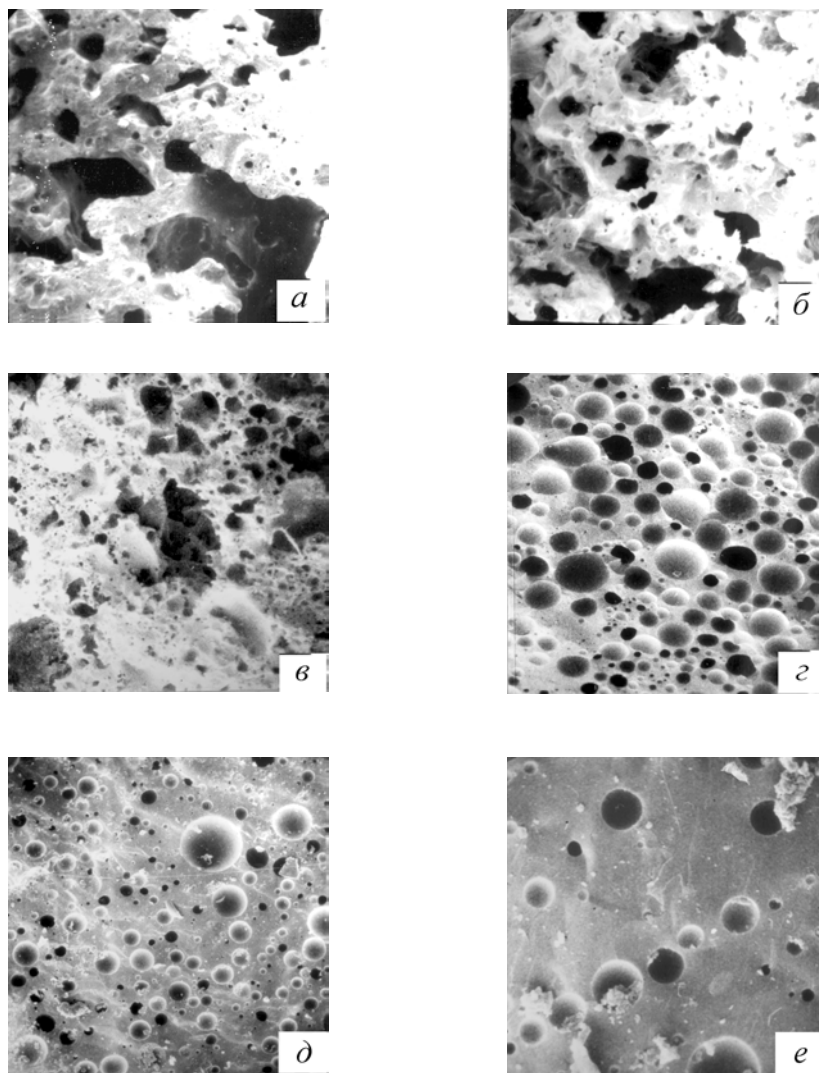


Рис. 2. Микрофотографии пористой макроструктуры вспученных при 1200°C крупнокристаллических мономинеральных цеолитов.

a – шабазит; *б* – сколецит; *в* – мезолит; *г* – стеллерит; *д* – стильбит; *е* – гейландит. Увел.: *a, б, в, г, д* – $\times 25$; *е* – $\times 120$.

Интенсивность полос поглощения в области 3500–3600 см⁻¹ зависит от катионного состава цеолитов – сильные в спектрах гейландита и слабые в спектрах клиноптилолита, что соответствует уменьшению концентрации двухвалентных катионов в них.

По интенсивности вспучивания крупнокристаллические мономинеральные цеолиты составляют ряд: шабазит > сколецит > мезолит > стеллерит > стильбит > гейландит (рис. 2), который отражает тенденцию уменьшения содержания в цеолитах двухвалентных катионов.

Интенсивность вспучивания цеолитизированных туфов. Для высоко- и среднецеолитизированных пород катионный состав цеолитов оценивался приблизительно по содержанию оксидов Ca, Mg, Na и K, так как эти элементы связаны, преимущественно, с основным минералом породы – цеолитом. При этом учитывалось содержание в породе других минералов с указанными элементами. Установлено, что при CaO+MgO<3,0% цеолитизированные туфы вспучиваются плохо, а при содержании менее 2,0% не вспучиваются (табл. 2, 3; рис. 3, 4).

Таблица 2. **Вспучиваемость высокоцеолитизированных туфов с не клиноптилолитовой структурой**

Месторождение	Содержание, % CaO+MgO/Na ₂ O+K ₂ O	Цеолит ¹	Вспучиваемость при ² 1200°С
Backhom, США	5.79/9.13	Шабазит	+++
Bowie, США	5.34/3.9	–“–	+++
Severino Quarry, Италия	4.29/6.88	–“–	+++
Bowie, США	0.42/7.69	Морденит	–
Crooked Creek, США	5.48/7.49	–“–	+++
Pine Valley, США	0.53/9.97	Филлипсит	–
Sho Shone, США	2.76/10.8	–“–	+
Rome, США	2.94/7.09	Эрионит	++
Pine Valley, США	0.51/9.71	–“–	–
Wikieup, США	1.76/11.15	Анальцим	–

¹Приведен только цеолитовый минерал, так как количество остальных минералов незначительное. ²Оценка интенсивности вспучивания аналогична табл. 3.

Таблица 3. Интенсивность вспучивания гейландитовых и клиноптилолитовых туфов при 1200°C

Месторождение	Содержание, % CaO+MgO/ Na ₂ O+K ₂ O/ SiO ₂ +Al ₂ O ₃	$\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3}$	$\frac{R_2O+RO^1}{SiO_2+Al_2O_3}$	Минеральный состав ²	Вспучиваемость ³
Высокоцеолитизированные туфы (цеолита ≥70%)					
Дзегви	6.0/3.25/73.35	0.081	0.126	Кп(90), кв	+++
Тушлег	3.94/4.83/76.12	0.052	0.115	Кп(90), см, пш, кв	+++
Sheaville	1.58/5.83/76.4	0.021	0.097	Кп(90), пш	–
Баня	4.62/2.52/77.93	0.059	0.092	Кп(70), см, пш, кв	+++
Цаганцап	1.79/7.35/79.85	0.022	0.114	Кп(70), см, пш, кв	–
Хонгуруу (Хн-г)	4.8/2.39/78.42	0.061	0.092	Гл(72), пш, кв	++
Хонгуруу (Хн/к)	1.83/5.75/80.84	0.023	0.094	Кп(75), пш, кв	–
Бели пласт	3.59/3.78/76.82	0.047	0.096	Кп(70), анортит см	–
Холинское	1.96/6.15/79.67	0.025	0.102	Кп(70), пш, кр	–
Туфы со средней цеолитизацией (цеолита 40-70%)					
Пегасское	5.84/1.58/74.86	0.078	0.099	Гл(65), кв	–
Середочное	3.54/4.34/79.87	0.044	0.099	Гл(65), мн, кв, пш	+++
Лютюгское	3.39/4.28/81.93	0.041	0.094	Кп(60), кв, пш	–
Шивыртуй	4.63/4.22/74.6	0.062	0.119	Кп(55), мн, пш, кв	+++
Сахаптинское (Сх/з)	4.34/3.83/77.57	0.059	0.105	Гл(42), мн, пш, кв	++
Пашенское	4.91/3.88/80.2	0.061	0.110	Гл(40), пш, кв, кл	–
Низкоцеолитизированные туфы (цеолита <40%)					
Цаганцап	1.25/7.04/79.91	0.016	0.016	Кп(20), см, сл	+++
Хетинское	4.04/2.94/79.24	0.051	0.088	Кп(30), кв, пш	–

¹R₂O+RO – сумма щелочных и щелочземельных оксидов в породе.

²В скобках указано содержание цеолита в породе (мас. %), Кп – клиноптилолит; Гл – гейландит; пш – полевой шпат; кв – кварц; мт – монтмориллонит; кл – кальцит, кр – кристобалит.

³Интенсивность вспучивания: +++ – хорошая ($d < 1,0 \text{ г/см}^3$), ++ – средняя ($d = 1-1,5 \text{ г/см}^3$), + – плохая ($d = 1,5-1,8 \text{ г/см}^3$), – образцы не вспучиваются ($d > 1,8 \text{ г/см}^3$).

Необходимость учета минерального состава при анализе вспучиваемости породы по оксидному составу видна на примере образцов породы месторождения Бели пласт. Они не вспучиваются при CaO+MgO=3,59 %, так как реальная концентрация двухвалентных катионов в цеолитах этого туфа меньше, чем можно ожидать по оксидному составу в связи с наличием в породе анортита (Са-полевой шпат).

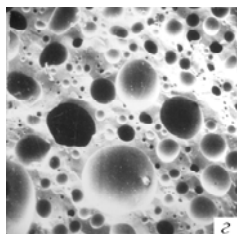
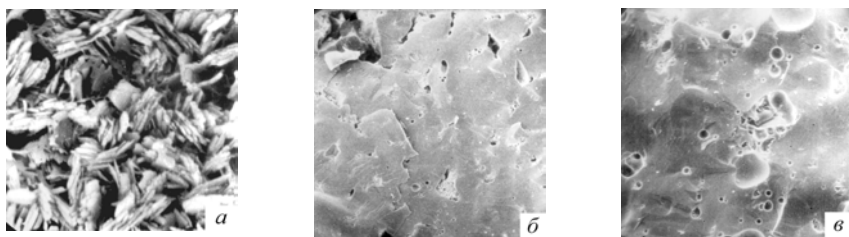


Рис. 3. Микрофотографии гейландитового туфа Хонгуринаского месторождения (Хн/г-78, цеолита более 70 %) с преимущественно двухвалентными катионами в цеолитах.

Обжиг в течение 15 мин при температурах, °С: *a* – 900; *б* – 1000; *в* – 1100; *з* – 1200. Увел.: *a, б* – х1500; *в* – х150; *з* – х30.

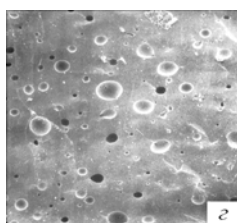
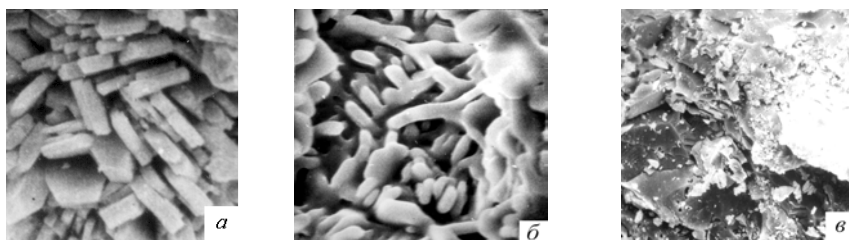


Рис. 4. Микрофотографии клиноптилолитового туфа месторождения Sheaville (цеолита более 90%), с преимущественно одновалентными катионами в цеолитах.

Обжиг в течение 15 мин при температурах, °С: *a* – 900; *б* – 1000; *в* – 1100; *г* – 1200. Увел.: *a, б* – х1500; *в* – х150; *з* – х30.

ИК–спектры высокоцеолитизированных туфов, не содержащих, кроме цеолитов, других водных минералов, после термовакуумной обработки (рис. 5) близки спектрам аналогичных крупнокристаллических мономинеральных цеолитов и характеризуются интенсивными полосами поглощения валентных колебаний структурных ОН–групп после обжига при 400°С только в туфах с Са–цеолитами.

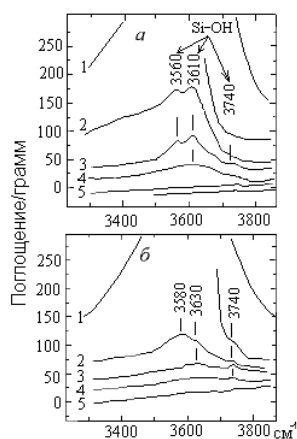
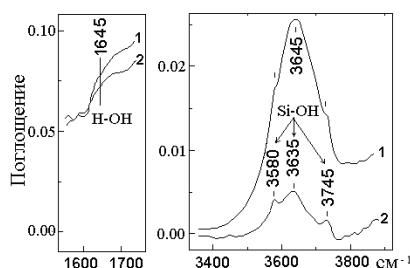


Рис. 5. ИК-спектры высокоцеолитизированных туфов после обжига в вакууме при, °С: 1 – 25; 2 – 200; 3 – 400; 4 – 600; 5 – 800.

а – гейландитовый туф (Хонгуриновское месторождение Хн/г) преимущественно с двухвалентными катионами в цеолите; *б* – клиноптилолитовый туф (месторождение Sheaville) преимущественно с одновалентными катионами в цеолите.

В спектре Хонгуриновского туфа (рис. 6), обожженного на воздухе при 900°С, также отсутствуют частоты, соответствующие деформационным колебаниям воды (1645 см⁻¹), а спектры характеризуются типичным набо-

Рис. 6. ИК-спектры гейландитового туфа (Хонгуриновское месторождение, Хн/г-78). Обжиг на воздухе при 900°С в течение 30 мин. Спектральные образцы перед съемкой прокаливали в условиях: 1 – при 500°С на воздухе 1 ч; 2 – при 500°С в вакууме 1 ч.



ром полос поглощения (3745, 3635 и 3580 см^{-1}), соответствующих колебаниям в группировке Si–O–H, локализованных в различных структурных позициях в каналах цеолитов. Соответствие этих частот колебаниям в группировках Si–O–H подтверждается аналогичным проявлением трех полос поглощения в спектрах обожженного структурированного аморфного кремнезема (Казанцева Л.К. и др., 1988), где эти частоты также связаны с колебаниями разноструктурных группировок Si–O–H.

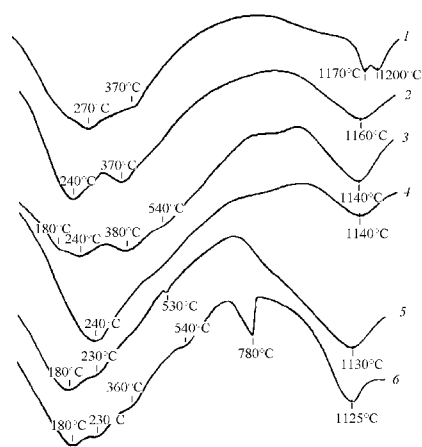
Следовательно, при более высоких температурах в породе могут присутствовать только структурные OH-группы цеолитов и продукты их дегидроксилирования, что подтверждено ИК-спектрами цеолитизированных туфов, обожженных при 1000 и 1100°C. Таким образом, источником высокотемпературного пара воды, вспучивающего высокоцеолитизированные породы, являются только структурные OH-группы, образованные при дегидратации цеолитов, а не исходная молекулярная “цеолитовая” вода.

Аналогичные ИК-спектроскопические исследования монтмориллонитовой глины (Лионозовское месторождение) показали, что структурные OH-группы, связанные с каркасом цеолитов, являются более температуростойчивыми, чем в структуре монтмориллонита в глинах. Тем не менее, туфы со средней и низкой цеолитизацией (см. табл. 3) вспучиваются только в том случае, если в них, кроме цеолитов, присутствует монтмориллонит, который является дополнительным источником высокотемпературного пара воды, обеспечивая вспучивание породы. В туфах со средней цеолитизацией не удалось однозначно установить зависимость интенсивности вспучивания от концентрации в породе CaO+MgO, однако, вспучивание таких туфов осуществляется при концентрации указанных оксидов более 3%. Это говорит о еще достаточно высокой роли цеолитового источника высокотемпературного пара воды в процессе вспучивания породы. В низкоцеолитизированных туфах, где основным источником вспучи-

вающего газа являются монтмориллонит и другие водосодержащие минералы, концентрация оксидов щелочеземельных металлов в породе не является значимой для вспучивания.

Независимо от типа цеолита в породе, образования новых кристаллических фаз в области температур появления расплава и вспучивания (1100-1200°C) рентгенофазовым анализом не обнаружено.

На кривых ДТА (рис. 7) цеолитизированных пород низкотемпературные эндоэффекты связаны с процессами дегидратации водосодержащих минералов – цеолитов и монтмориллонита. На область высокотемпературного эндоэффекта (1100-1200°C) приходится два процесса – плавление породы и дегидроксилирование алюмосиликатной поверхности с выделением пара воды ($\text{Si-OH} + \text{SiOH} = \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$) в замкнутые микропоры.



ласти 25-1200°C.

Рис. 7. Кривые ДТА цеолитизированных туфов из месторождений:

1 – Пегасское (13,77); 2 – Хонгури-
нское (11,32); 3 – Сахаптинское
(8,67); 4 – Холинское (11,46); 5 –
Шивыртуйское (12,59); 6 – Пашен-
ское (8,9). В скобках указаны потери
массы (мас. %) по данным ТГ в об-

температурного пара воды и оптимальную для вспучивания вязкость расплава. Высоко- и среднецеолитизированные гейландит-клиноптилолитовые породы вспучиваются при отношении $\Sigma RO/SiO_2+Al_2O_3=4,0 \cdot 10^{-2}-8,5 \cdot 10^{-2}$ и $\Sigma(RO+R_2O)/SiO_2+Al_2O_3=9,0 \cdot 10^{-2}-13,0 \cdot 10^{-2}$ (RO и R₂O – оксиды щелочеземельных и щелочных металлов). При этом, минеральный состав для высокоцеолитизированных пород (цеолита ≥ 70 %) соответствует ряду: цеолит >>> монтмориллонит + полевой шпат + кварц > кальцит (монтмориллонит может отсутствовать) и для пород со средней цеолитизацией (цеолита 40–70 %) – цеолит + монтмориллонит >>> полевой шпат + кварц > кальцит;

Таким образом, механизм вспучивания природных цеолитов включает преобразование молекулярной воды цеолитов в температуроустойчивые структурные гидроксильные группы, спекание породы, приводящее к капсуляции в замкнутых микропорах паров воды, образующихся при дегидроксилировании алюмосиликатной поверхности и плавление породы до пиропластического состояния, при котором давление газа в порах приводит к их росту.

Устойчивость алюмосиликатных расплавов ячеистой структуры. Двухфазная система газ–жидкость является агрегативно неустойчивой из-за избытка поверхностной энергии пропорциональной общей площади поверхности раздела газ–жидкость или, иначе говоря, суммарной площади поверхности газовых пузырьков, и обратно пропорциональной среднему радиусу кривизны этих пузырьков. При коалесценции пузырьков происходит уменьшение свободной поверхностной энергии и система газ–жидкость переходит в более устойчивое состояние. Разрушение пен происходит, в основном, в результате истечения между пленочной жидкости (синерезис) и (или) диффузии газа между пузырьками.

• **Разрушение пен за счет истечения жидкости.** Истечение жидкости из междупорового пространства происходит по двум основным структурным формам: а) по каналам Плато–Гиббса, представляющим собой места стыков пленок трех и более пузырьков; б) по межпоровым плоскостям, возникающим между двумя соседними пузырьками. Совместно каналы Плато–Гиббса и пленки образуют во вспененном материале сложную систему пересекающихся плоскостей, по которым происходит перегруппировка жидкости.

В работе выведена система уравнений (1), позволяющая определять значения критической или равновесной вязкости жидкости, необходимой для устойчивости пористой структуры при $x_n \leq 0,76$ (доля объема шаров в плотнейшей упаковке) :

$$\begin{cases} \eta_{\text{п}} = \frac{4\tau\sigma}{3r^3} \frac{1}{1/\delta_{\text{кр}}^2 - 1/\delta_{\text{п}}^2}, \\ \eta_{\text{к}} = \frac{\tau\sigma}{306r} \frac{1}{\ln(\delta_{\text{к}}/\delta_{\text{кр}})}. \end{cases} \quad (1),$$

где, $\eta_{\text{п}}$ и $\eta_{\text{к}}$ – вязкость в пленках и в каналах; r – радиус пузырьков; τ – время устойчивости пористой структуры; σ – поверхностное натяжение жидкой фазы. $\delta_{\text{кр}}$ – критическая толщина пленок при которой происходит коалесценция пузырьков.

Для силикатных расплавов эта толщина приблизительно равна $\delta_{\text{кр}} = 0,01 - 0,005$ мм; $\delta_{\text{п}}$ – начальная толщина пленок между пузырьками; $\delta_{\text{к}}$ – начальная толщина сечений каналов Плато–Гиббса.

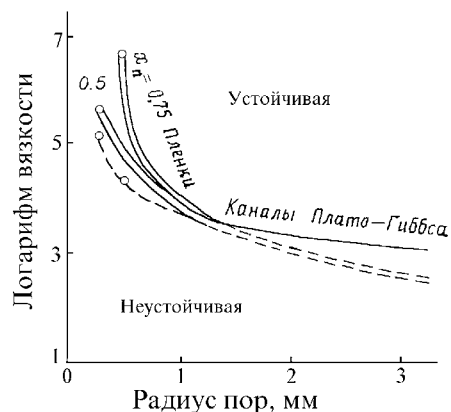
Область неустойчивости пористой структуры определяется следующей системой неравенств:

$$\begin{cases} \eta_{\text{п}} \geq \frac{4\tau\sigma}{3r^3} \frac{1}{1/\delta_{\text{кр}}^2 - 1/\delta_{\text{п}}^2}, \\ \eta_{\text{к}} \leq \frac{\tau\sigma}{306r} \frac{1}{\ln(\delta_{\text{к}}/\delta_{\text{кр}})}. \end{cases} \quad (2).$$

По аналитическим зависимостям построена диаграмма (рис. 8) для определения устойчивости пористой струк-

туры силикатных расплавов, из которой следует, что при относительно малых размерах пузырьков ($r < 1,5$ мм) истечение жидкости происходит по пленкам, а при более крупных размерах – по каналам Плато–Гиббса.

Рис. 8. Диаграмма для определения устойчивости и неустойчивости пористой структуры вспененных силикатных расплавов, обусловленной истечением жидкости из междупорового пространства в пленках и каналах Плато–Гиббса.



Двойная линия – равновесие по пленкам, одинарная – по каналам Плато–Гиббса. Штрихами выделены участки кривых равновесия, не влияющие на общую устойчивость пористой структуры. Крестик в начале кривых показывают критические размеры пузырьков, определяемые условием $\delta_p > \delta_{кр}$ и $\delta_k > \delta_{кр}$, где δ_p – начальная толщина пленок между пузырьками; δ_k – начальная толщина сечений каналов Плато–Гиббса. Для каналов Плато–Гиббса кривые для $x_p = 0,5$ и $0,75$ практически совпадают и выделены одной линией.

Важной особенностью уравнений (1) и неравенств (2) является существенные различия зависимости радиуса пузырьков от времени формирования структуры в расплаве. При истечении жидкости по каналам Плато–Гиббса – $r \sim \tau$, а при истечении по пленкам – $r \sim \tau^{1/3}$. В первом случае радиус пор сильно зависит от времени жизни расплава, а во втором – незначи-

тельно. Такая аналитическая зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 9).

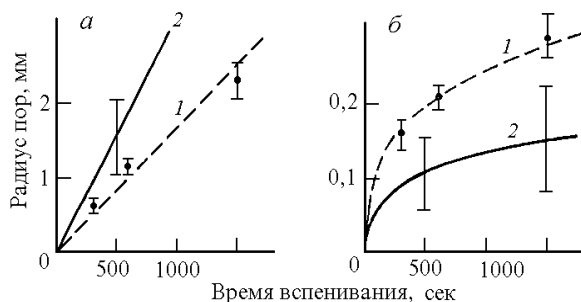


Рис. 9. Зависимость радиусов равновесных пузырьков в пористых структурах от времени вспенивания расплава.

а – андезитовая порода с расчетной вязкостью расплава $10^{3,91}$ Па·с;

б – цеолитовая порода с расчетной вязкостью расплава $10^{7,66}$ Па·с.

1 – результаты экспериментов; *2* – расчетная зависимость. Доверительный интервал для экспериментальных данных рассчитан из разброса измерений радиусов в пеноматериалах, а для расчетных линий – исходя из неопределенности вычислений вязкости расплавов.

Этот вывод имеет большое значение для выбора составов исходных расплавов при изготовлении пористых материалов. Более устойчивые структуры, слабо зависящие от случайных колебаний технологического времени вспучивания, должны быть для условий истечения жидкости по пленкам, а это требование выполнимо для высоковязких расплавов с вязкостью $\geq 10^5$ Па·с. Химические составы большинства цеолитизированных туфов России и стран СНГ соответствуют указанной области вязкости расплавов.

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ ЦЕОЛИТИЗИРОВАННЫХ ТУФОВ

Интенсивность вспучивания смеси цеолитизированных туфов с технологическими добавками. Для повышения природной вспучиваемости цеолитизированных пород в состав шихты дополнительно вводился газообразователь – карбид кремния марки М7 или материалы, содержащие в своем составе карбид кремния (отходы от производства карбида кремния, шлам ферросилиция, силицированный графит).

В шихту вводились также железосодержащие материалы – сталеплавильная пыль, пиритные огарки и металлургическая пыль. В качестве флюсов исследовались кальцинированная сода, содо-сульфатный плав, флюорит, а также смесь тонко измельченного оконного стекла и кальцинированной соды.

Установлено, что интенсивность вспучивания шихты из цеолитизированных пород с газообразователем определяется, главным образом, концентрацией в породе суммы оксидов щелочных и щелочземельных элементов и в меньшей степени минеральным составом. Отмечается более длинный интервал вспучивания для высокоцеолитизированных пород. Однородный, мелкопористый ячеистый расплав формируется из цеолитизированного сырья, содержащего $R_2O+RO=7,5-10\%$. Вспучиваемость цеолитизированных туфов без добавления газообразователя значительно повышается в смеси порошка породы со сталеплавильной пылью.

Устойчивое состояние ячеистого расплава и высокое качество пеноматериалов достигается при содержании в пенообразующем составе боя стекла до 40 % и щелочесодержащих плавней до 10 %. Температура вспенивания такой сырьевой смеси 800-900°C при плотности полученного пеноматериала 250-700 кг/м³.

Основные критерии, определяющие пригодность цеолитизированных пород для изготовления пеноматериалов. Пригодность любой алюмосиликатной породы, в том числе и цеолитизированной, для изготовления пористых материалов ячеистой структуры определяется двумя основными характеристиками: 1 – достаточно низкой температурой плавления породы; 2 – способностью расплава породы вспучиваться и сохранять ячеистую структуру.

Экспериментальные исследования вспучиваемости большого количества проб цеолитизированных пород различных месторождений, а также моделирование процесса формирования ячеистых расплавов позволили выделить химический состав туфов с температурами плавления в области 1100–1200°C, вязкость которых позволяет формировать устойчивые ячеистые расплавы, мас. %: 56–71 SiO₂; 10–16 Al₂O₃; 0,5–3,5 Fe₂O₃; 0,7–5,2 CaO; 0,44–3,0 MgO; 0,7–5,0 Na₂O; 0,8–5,0 K₂O, остальное п.п.п. Оптимальная вязкость расплава (10⁵-10⁷ Па·с) с интервалом вспучивания не менее 80°C формируется при содержании суммы оксидов щелочных и щелочземельных элементов в породе в пределах 7,5-10,0 %, при этом минеральный состав туфов представлен следующим рядом: цеолит+сметитовые минералы>>>>(полевошпатовый шпат+кварц)> кальцит. Для производства пеноматериалов рационально использовать цеолит-монтмориллонитовые породы со средней и низкой степенью цеолитизации.

Отрицательное влияние на интервал вспучиваемости составов и на качество пористой структуры оказывают карбонатные примеси. Для устойчивого состояния расплава ячеистой структуры отношение SiO₂/CaO в сырье должно быть более 12. Нежелательной примесью в цеолитизированных туфах является также минералы группы кремнезема (кварц, кристобалит и др.).

Особенности технологии и свойства пеноматериалов, изготовленных из цеолитизированных горных пород (Сибирфом®). Пеноматериал, изготовленный из цеолитизированных пород, характеризуется мелкопористой макроструктурой (для большинства пород средний диаметр пор составляет 0,5-2 мм) с однородным распределением размера пор (рис. 10а) и, вследствие этого, высокими показателями механической прочности. Блочный пенокамень с брекчиевидной текстурой (рис. 10б) имеет, кроме того, оригинальный декоративный внешний вид.

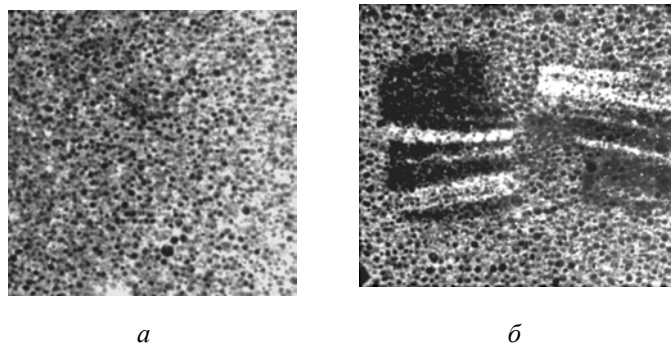


Рис. 10. Пористая макроструктура Сибирфома:

***а* – однороднопористая; *б* – брекчиевидная.**

Пеноматериал, полученный высокотемпературным вспениванием составов на основе цеолитизированного сырья назван – Сибирфом®. К Сибирфому относится как гранулированное пеностекло, так и блочное с однородной и брекчиевидной макроструктурой. Таким образом, Сибирфом представляет собой пористый алюмосиликатный материал типа пеностекла–пеностеклокристаллита с низкой плотностью (200–900 кг/м³), замкнутой пористостью (диаметр пор 0,5–5 мм), высокой механической прочно-

стью при сжатии (до 18 МПа) и на изгиб (до 6 МПа), теплоизолирующий (коэффициент теплопроводности 0,06–0,28 Вт/м·К), негорючий. Он морозостоек, огнестоек, не размокает в воде, экологически безвреден, легко обрабатывается под любой профиль, имеет оригинальные декоративные качества (рис. 11).

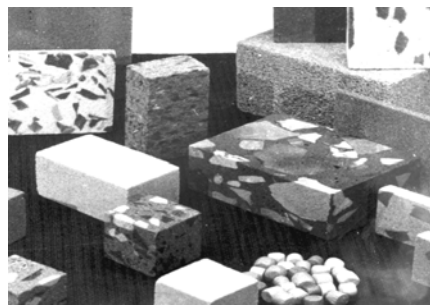
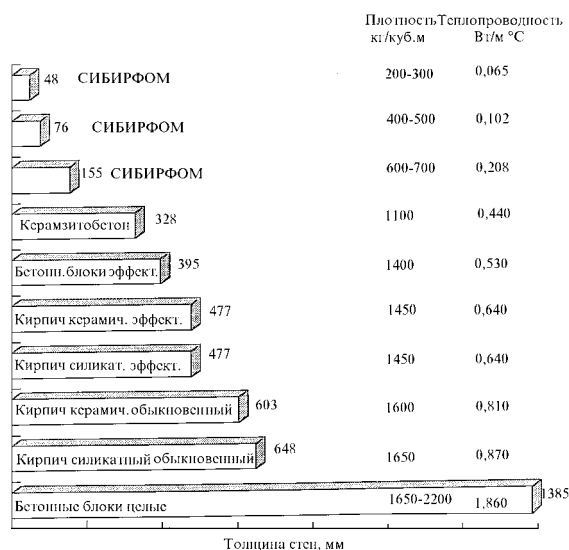


Рис. 11. Сибирфом блочный и гранулированный.

По предварительным расчетам использование блочного Сибирфома в зданиях позволяет в 4-13 раз уменьшить толщину стен по сравнению с толщиной из обыкновенного керамического кирпича (рис. 12).

Рис. 12. Требуемая толщина стен из различных стеновых материалов на расчетную зимнюю температуру наружного воздуха – 37 °С (Сашко М.П., 1998).



ТЕХНОЛОГИЯ

ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ ЦЕОЛИТИЗИРОВАННЫХ ТУФОВ

Искусственный пористый наполнитель (гранулированный Сибирфом) можно изготавливать по традиционным керамзитовым технологиям (Онацкий С.П., 1987). По сухому способу были разработаны основные технологические параметры получения искусственного пористого наполнителя из Лютогского туфоаргиллита и Шивыртуйского туфа. Из Лютогского туфоаргиллита минимальная насыпная плотность пористого наполнителя 225 кг/м^3 при $K_{всп}=5$, из Шивыртуйского туфа – 260 кг/м^3 при $K_{всп}=5,97$.

Изготовление гранулированного Сибирфома из цеолитизированного сырья пластическим способом осуществлялось по типовым технологиям, принятым в керамзитовом производстве. В лабораторных условиях получен пористый наполнитель с насыпной плотностью от 190 до 340 кг/м^3 и прочностью при сдавливании в цилиндре от $1,1$ до $1,8$, что соответствовало маркам $200-350$ по ГОСТ 9759-83. После разработки лабораторно-технологических регламентов были проведены испытания по изготовлению гранулированного Сибирфома пластическим способом на модельной вращающейся печи и промышленные испытания из сырьевой смеси на основе пород Шивыртуйского и Середочного месторождений.

Результатом промышленных испытаний на технологической линии цеха по производству керамзита (ППСД КПД г. Комсомольск-на-Амуре) стал выпуск партии гранулированного Сибирфома из туфа Середочного месторождения с насыпной плотностью 340 кг/м^3 и прочностью при сжатии $1,2 \text{ МПа}$.

Сопоставление основных физико-механических свойств гранулированного Сибирфома, полученного пластическим способом в лабораторной муфельной печи, при укрупненных лабораторных испытаниях в модельной

вращающейся печи и при опытно-промышленных испытаниях показали, что эти свойства близки.

Штучный пеноматериал (блочный Сибирфом) с однороднопористой и брекчиевидной макроструктурой. Изготовление блочного Сибирфома осуществляется по одностадийной схеме без предварительного расплавления породы и получения стеклогранулята. Приготовление шихты не требует тонкого измельчения породы. Последнее обусловлено естественной микрокристалличностью цеолитов (размер кристаллов 0,5-5,0 мкм), распределенных в массе породы равномерно, что обуславливает равномерное распределение флюсующих оксидов и источника вспучивающего газа в цеолитизированном сырье, а также развитой вторичной пористостью породы, которая определяет высокую газопроницаемость и, соответственно, равномерность взаимодействия породы с газовой фазой.

В рамках настоящей работы отработаны три основных метода получения блочного Сибирфома: порошоквый, метод «гравий-пудра» и бесформовый.

Порошковым способом получают блочный Сибирфом с однороднопористой макроструктурой. Цеолитовую породу измельчают до порошка с размером зерен 0,25-0,5 мм или до более грубой фракции (менее 1 мм) в зависимости от свойств конкретной породы, смешивают при необходимости с газообразователем и другими технологическими добавками, засыпают в жаростойкие формы, вспенивают или при собственной температуре размягчения цеолитовой породы (1100-1250°C), или при меньшей температуре при добавлении в шихту плавней.

Метод «гравий-пудра» в большей степени, чем порошоквый способ, основан на особенностях и свойствах как основного минерала сырья – цеолита, так и в целом породы. Изготовление Сибирфома с брекчиевидной текстурой отличается от порошоквого тем, что шихта состоит из смеси

порошка цеолитсодержащей породы с технологическими добавками и гравия вспучивающейся цеолитизированной породы (до 50 %). Этот метод характеризуется энергосберегающим эффектом, так как состав шихты состоит на 50 % из грубого гравия породы. Допустимый размер гравия составляет от 0,5 до 50 мм. Оптимальным размером гравия могут считаться изометричные зерна с максимальным размером 1,5- 3,0 мм.

Формирование пеноматериала из цеолитизированного сырья базируется на общих принципах порообразования в алюмосиликатных системах. Формирование блочного Сибирфома включает следующие процессы:

1 – 0-1100°C – дегидратация, аморфизация цеолитов и других водных алюмосиликатных минералов, спекание смеси, размягчение массы;

2 – 1100- $T_{\text{мак}}$ °C – плавление породы, стеклообразование, образование газовой фазы в замкнутых порах и формирование ячеистой структуры.

3 – $T_{\text{мак}}$ °C – созревание ячеистой структуры;

4 – $T_{\text{мак}}$ – 900°C – затвердевание ячеистой структуры;

5 – 900 – 50°C – отжиг пористой структуры (снятие напряжений).

Физико-механические свойства блочного Сибирфома, как и любого другого пористого материала, определяются, в основном, его фазовым составом и макроструктурой, т.е. размером пор, их однородностью по размерам и толщиной стенок между порами. Эти показатели зависят, главным образом, от химического и минерального состава породы и от температурного режима вспенивания шихты.

Основные физико-механические свойства блочного Сибирфома были определены на образцах, полученных в муфельной лабораторной печи KS-600 при отработке лабораторно-технологических регламентов. Сибирфом, изготовленный из цеолитизированного сырья разных месторождений, отличается по цвету материала, характеру пористой макрострукту-

ры, размеру пор и др. Преимущественная цветовая гамма естественного окрашивания пеноматериала представлена цветами от темно- до светлокоричневого и от серого до практически белого. Цвет Сибирфома, в основном, определяется концентрацией железа в породе и степенью его окисления. Размер пор определяется вязкостью расплава, которая контролирует механизм коалесценции отдельных пузырьков и кинетику роста пор. Расчетные значения устойчивого размера пор для температуры вспучивания 1200°C из пород разных месторождений, в основном, близки значениям радиусов пор экспериментально полученных образцов Сибирфома (табл. 4), что говорит об устойчивом состоянии пены в температурном режиме эксперимента и о соответствии аналитических зависимостей (см. стр. 26) реальному процессу пенообразования в цеолитизированном сырье.

Таблица 4. Расчетные и экспериментальные значения радиуса пор Сибирфома

Туф месторождения	Логарифм вязкости расплава	R ср, мм (экспериментальные значения)	R , мм (расчетные значения)
Шивыртуйский	7.49	0.32	0.22
Хонгуринский	7.37	0.20	0.23
Середочный	6.62	0.55	0.42
Пашенский	6.18	0.61	0.59

В результате опытно-промышленных испытаний изготовления блочного Сибирфома из состава на основе цеолитизированной породы Шивыртуйского месторождения в условиях производственного цеха ЗАО “Золокерам” (г. Новосибирск) были получены блоки Сибирфома размером 450x450x140 мм с плотностью 350 кг/м³ и пределом прочности на сжатие 6,4 МПа.

Обобщенные показатели физико–механических свойств блочного Сибирфома приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Физико–механические свойства блочного Сибирфома

Показатели	Плотность, кг/м ³		
	200–350	400–650	700–950
Предел прочности на сжатие, МПа	3,5–6,5	7,5–14,1	15–17,5
Предел прочности на изгиб, МПа	1,6–2,0	2,2–4,3	5,0–5,8
Водопоглощение, %	3,0–5,5	1,5–3,5	0,5–0,9
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,06–0,05	0,07–0,09	0,1–0,21
Морозостойкость	>100	>100	>100
Кислотостойкость	99,21	99,45	99,45

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Высокотемпературным вспучивающим газом в природных цеолитах является пар воды независимо от структурного вида цеолита; источником высокотемпературного пара воды служат структурные ОН-группы, образующиеся на последних стадиях дегидратации цеолитов с двухвалентными обменными катионами при диссоциации оставшихся молекул Н₂О и протонировании каркаса цеолитов.

2. Термоактивированное вспучивание цеолитизированных пород осуществляется только в том случае, если: 1 – температурная эволюция цеолитов включает протонирование каркаса цеолита (до 400°С), при этом слабо связанная с каркасом “цеолитовая” вода переходит в прочно связанные со структурой минерала температуроустойчивые гидроксильные группы; 2 – оплавление постцеолитной аморфизованной составляющей при 1000°С и спекание туфа при 1000-1100°С, что обеспечивает герметизацию паров воды при дегидроксилировании алюмосиликатной поверхности в замкнутых микропорах; 3 – образование при температуре 1100-1200°С

расплава с вязкостью, позволяющей стенкам пор растягиваться под давлением газовой фазы.

3. Основными факторами, определяющими вспучивание цеолитизированных пород, являются: 1 – концентрация двухвалентных обменных катионов в цеолитах (определяет степень протонирования каркаса цеолитов); 2 – общая концентрация оксидов щелочных и щелочноземельных металлов (определяет вязкость расплава породы). Для высоко- и среднецеолитизированных гейландит-клиноптилолитовых пород эти факторы представлены следующими отношениями: $\Sigma RO/SiO_2+Al_2O_3=4,0\cdot 10^{-2}-8,5\cdot 10^{-2}$ и $\Sigma(RO+R_2O)/SiO_2+Al_2O_3=9,0\cdot 10^{-2}-13,0\cdot 10^{-2}$ (RO и R₂O – оксиды щелочноземельных и щелочных металлов). При этом, минеральный состав для высокоцеолитизированных пород (цеолита $\geq 70\%$) должен соответствовать ряду: цеолит >>> монтмориллонит + полевой шпат + кварц > кальцит (монтмориллонит может отсутствовать), а для пород со средней цеолитизацией (цеолита 40–70 %) – цеолит + монтмориллонит >>> полевой шпат + кварц > кальцит.

4. Область устойчивого состояния расплава ячеистой структуры на основе цеолитового сырья лежит в пределах вязкости $10^3-10^{7.5}$ Па·с. Оптимальная вязкость расплава, при которой осуществляется формирование мелкопористых ячеистых структур, мало изменяющихся во времени, соответствует диапазону 10^5-10^7 Па·с. Разработанная теоретическая модель устойчивого состояния ячеистого расплава на основе цеолитового сырья хорошо подтверждается результатами экспериментов.

5. Вязкость расплавов цеолитовых составов большинства Российских месторождений цеолитизированных пород в температурном интервале 1100-1250°C соответствует оптимальным значениям вязкости 10^5-10^7 Па·с, т.е. характеризуются устойчивым состоянием ячеистого расплава, что по-

звоняет изготавливать из них высококачественный пеноматериал с однородной мелкопористой ячеистой структурой.

6. Основным критерием пригодности цеолитизированного сырья для изготовления пеноматериалов по порошковой технологии (однороднопористая макроструктура изделий) с дополнительным газообразователем в пенообразующем составе является сумма оксидов щелочных и щелочземельных металлов, которая должна быть не менее 7,5 %, а при изготовлении изделий по методу “гравий-пудра” (брекчиевидная макроструктура изделий) – туфовая порода гравийной части должна характеризоваться хорошей природной термоактивированной вспучиваемостью;

7. В высокотемпературных технологиях изготовления пеноматериалов с ячеистой структурой может быть использовано цеолитизированное сырье с различной топологией каркаса цеолитов. Химический состав таких пород содержит, мас. %: 56–71 SiO₂; 10–16 Al₂O₃; 0,5–3,5 Fe₂O₃; 0,7–5,2 CaO; 0,44–3,0 MgO; 0,7–5,0 Na₂O; 0,8–5,0 K₂O, остальное п.п. Оптимальный минеральный состав сырья для пеноматериалов: цеолит+ смектитовые минералы >>> (полевошпат+кварц) >> кальцит.

8. Разработанные технологии изготовления пеноматериалов широкого спектра назначения позволяют получать гранулированный Сибирфом с насыпной плотностью 190-340 кг/м³ и прочностью не менее 1,1-1,8 МПа и блочного Сибирфома с однороднопористой и брекчиевидной макроструктурой с плотностью в диапазоне 200-950 кг/м³, прочностью 3,5-17,5 МПа и коэффициентом теплопроводности 0,06-0,208 В/м К.

9. Полученные результаты могут быть положены в основу исследования следующего этапа: разработки научной концепции низкотемпературных пеноматериалов на основе цеолитизированных пород и разработки низкотемпературных технологий (700-900°С) изготовления пеноматериалов ячеистой структуры. Для успешного продвижения в этом направлении

необходимо более полно использовать специфические свойства цеолитов и цеолитизированной породы в целом.

Содержание диссертации отражено в следующих публикациях

Монографии:

1. Овчаренко Г.И., Свиридов В.Л., Казанцева Л.К. Цеолиты в строительных материалах. – Барнаул: Изд-во Алт. ГТУ, 2000. – 320с

2. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы. – Новосибирск: Наука, 1987. – 180 с.

Статьи:

3. Казанцева Л.К., Калинин Д.В., Паукштис Е.А. Дегидроксилирование монодисперсных сферических частиц аморфного кремнезема // Известия СО АН СССР, серия хим. Наук. – 1988. – Вып. 3. – С.57-63. 4. Прусевич А.А., Казанцева Л.К., Кутолин В.А. Устойчивость пористой текстуры в силикатных расплавах // Геохимия. – 1991. – №1. – С.1387-1397.

5. Белицкий И.А., Васильева Н.Г., Казанцева Л.К. Гранулированный пористый наполнитель из цеолитсодержащих пород Шивыртуйского месторождения // Природные цеолиты России. – Новосибирск, 1992. С.153-166.

6. Казанцева Л.К., Белицкий И.А., Фурсенко Б.А., Дементьев С.Н. Сибирфом с брекчиевидной текстурой // Стекло и керамика. – 1995. – №12. – С. 6-9.

7. Казанцева Л.К., Белицкий И.А., Фурсенко Б.А., Дементьев С.Н. Физико-механические свойства Сибирфрома - пористого строительного материала из цеолитсодержащих пород // Стекло и керамика. – 1995. – №10. – С.3-6.

8. Казанцева Л.К., Белицкий И.А., Фурсенко Б.А., Васильева Н.Г. Конструкционно-строительный материал с низкой плотностью на основе цеолитсодержащих пород - Сибирфом // Техника и технология силикатов. – 1995. – № 3-4. – С.32-36.

9. Казанцева Л.К., Белицкий И.А., Фурсенко Б.А. Сибирфом – семейство новых строительных и конструкционных материалов из цеолитсодержащих материалов // Тез. на конф. "Материалы Сибири". – Новосибирск, 1995. С.35-37.

10. Belitsky I.F., Kazantseva L.K., Fursenko B.A. Sibeerfoam - new family of building and construction materials made from zeolite-containing rocks // Abstracts of Sofia Zeolite'95 Intern. Conference. – Sofia, 1995. P.123.
11. Казанцева Л.К., Белицкий И.А., Фурсенко Б.А., Васильева Н.Г. Цеолит-содержащие породы - перспективное сырье для производства теплоизоляционно-строительного материала - Сибирфома // Экспресс-обзор «Стекольная промышленность». –1996. – Сер.9, Вып. 1-2. – С.2-9.
12. Казанцева Л.К., Дементьев С.Н. Поведение цеолитсодержащих туфов при нагревании // Сб. докл. Межд. Конф. – Иркутск, 1996. С.55-62
13. Власов А.В., Казанцева Л.К., Дементьев С.Н., Махнева Г.Г., Смиренская В.Н. Комплексное использование месторождений цеолитсодержащих пород на примере Сахаптинского месторождения // Техника и технология силикатов. – 1997. – N 3-4, Т. 4. – С.7-17.
14. Kazantseva L.K., Belitsky I.A., Fursenko B.A. Zeolite-containing rocks as raw material for Sibeerfoam production: in Natural Zeolites Sofia'95, Proceeding of the Sofia, G.Kirov, L.Filizova and O.Petrov, eds. – Sofia-Moscow, 1997. P.33-42.
15. Kazantseva L.K., Paukshtis E.A., Danilova I.G., Demidov A.V. Thermally induced foaming of zeolitic tuffs: origin and conditions // Zeolite '97. 5th Int. Conf. On the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Ischia, Italy. 21-29 Sept. 1997: Abs. – Naples, 1997. P.185-188.
16. Fursenko B.A., Kazantseva L.K., Belitsky I.A. Zeolite tuff utilization in manufacture of innovation materials: a review: Abs. of Zeolite'97 Intern. Conference. – Italy, 1997. P.23–15.
17. Казанцева Л.К., Овчаренко Г.И. Перспективы применения пеностекла в ограждающих конструкциях // Научные труды I международного конгресса «Ресурсосберегающие и энергосберегающие технологии реконструкции и нового строительства» 9-13 февраля 1998 г. – Новосибирск, 1999. С.75-80.
18. Коледин В.В., Коледина А.М., Казанцева Л.К. Теплоизоляционные материалы на основе цеолитсодержащих горных пород // Изв. ВУЗ. Строительство. – Новосибирск, 1999. № 7. С.79-84.

19.Казанцева Л.К. Пористые теплоизоляционно-строительные материалы на основе цеолитсодержащих пород // Межвузовский сб. тр. “Резервы производства строительных материалов”. – Барнаул, 1999. С.149-153.

20.Казанцева Л.К., Белицкий И.А., Дементьев С.Н., Фурсенко Б.А., Паукштис Е.А. Термоактивированное вспенивание Са, Na- цеолитов // Геология и геофизика. – 2000. – N 1. – С.135-141.

21.Казанцева Л.К., Паукштис Е.А., Завадский В.Ф., Овчаренко Г.И. Роль воды при вспучивании глин и цеолитсодержащих пород // Изв. ВУЗ. Строительство. – Новосибирск, 2000. № 3-4. С.49-56.

22.Kazantseva L.K., Paukshitis E.A. Thermally induced foaming of clinoptilolite and heulandite zeolitic tuffs // Pr. Int. Conf. Natural zeolite meeting-Ishia'98, september 9-19 1998. – Italy, 2000. P.351-361.

23.Fursenko V.A., Kazantseva L.K., Belitsky I.A. Zeolitic tuff utilization in manufacture of innovative materials: a review // Pr. Natural zeolite meeting-Ishia'98, september 9-19 1998. – Italy, 2000. P.337-349.

24.Казанцева Л.К., Верещагин В.И., Овчаренко Г.И. Вспененные стеклокерамические теплоизоляционные материалы из природного сырья // Строительные материалы. –2001. – N 4. – С.33-35.

Патенты и авторские свидетельства:

25.Патент 1708784 (Россия) МКИ 5С 03 С 11/00. Шихта для получения пеностекла /Казанцева Л.К., Белицкий И.А., Кутолин В.А., Прокудин С.Д., Василенко А.В. БИ 4, 1989.

26.А.с. 1675258 (Россия), МКИ С 04 В 14/12. Сырьевая смесь для изготовления пористого заполнителя /Казанцева Л.К., Белицкий И.А., Кутолин В.А. БИ 33, 1991.

27.Патент 1730075 (Россия), МКИ С 04 В 18/04. Сырьевая смесь для изготовления пористого заполнителя /Казанцева Л.К., Кутолин В.А., Кривенко Т.М., Аржевитин Г.И., Прокудин С.Г., Василенко А.В. БИ 16, 1992.

28.Патент 18214452 (Россия), МКИ С 03 С 11/00. Шихта для получения пеностекла /Казанцева Л.К., Белицкий И.А., Коридзе З.И., Цхкакая Н.Ш., Тандилашвили А.О. БИ 22, 1993.

29. Патент 202302 (Россия), МКИ 5 С 04 В 14/14. Сырьевая смесь для изготовления пористого заполнителя /Казанцева Л.К., Белицкий И.А., Коридзе З.И., Тандилашвили А.О., Цхкакая Н.Ш. БИ 22, 1994.

30. Патент 2051869 (Россия) Шихта для получения пеностекла /Казанцева Л.К., Белицкий И.А., Васильева Н.Г., Горбунов А.В., Фурсенко Б.А. БИ 1, 1996.

31. Патент 2033982 (Россия), МКИ 6 С 03 С 11/00. Шихта для изготовления пеностекла /Белицкий И.А., Горбунов А.В., Казанцева Л.К., Фурсенко Б.А. БИ 12, 1995.