

¹ ФГБУН «Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН», г. Тюмень, Россия

² АНО «Губернская академия», г. Тюмень, Россия

УДК 691.618.93+666.3-492]:678.027.39

ЭКСТРУЗИОННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОГРАНУЛИРОВАННОЙ ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ ИЗ ЦЕОЛИТОВЫХ ПОРОД

Предложен новый способ синтеза пористых стеклокерамических гранул размерами менее 1 мм из цеолитовых пород. Способ состоит в продавливании шихты шнеком через гранулирующую решетку, что позволяет интенсифицировать реакцию силикатообразования. В результате были установлены оптимальная кратность экструзии шихты и ее влияние на конечные свойства материала после обжига. К достигнутым преимуществам относятся вовлечение в производство местных цеолитовых пород, простота экструзионного способа и снижение содержания в шихте щелочного компонента. Полученный материал имеет широкую перспективу применения в высокопрочных бетонах специального назначения, в сферах обеспечения энергосбережения и пожаробезопасности.

Ключевые слова: цеолитовая порода, пеностеклокерамика, экструзия, кратность экструзии, реакция силикатообразования, микрогранулированный материал, пористая структура.

Освоение удаленных от промышленно развитых регионов территорий (например, Арктической зоны) требует максимальной локализации производств для сокращения объема перевозок. Как известно, наименее рентабельна транспортировка теплоизоляционных материалов из-за их сравнительно низкой плотности. Сегодня стоимость транспортировки пенополистирола из центральной части России в Якутиюкратно превышает его отпускную стоимость. Таким образом, применение местных сырьевых ресурсов для производства теплоизоляционных материалов является актуальной задачей, способствующей рациональному развитию промышленности и экономики при освоении Арктической зоны Российской Федерации [1].

Известно, что Арктическая зона России обладает собственным сырьевым потенциалом для получения востребованных экологически чистых теплоизоляционных материалов. Например, Ямало-Ненецкая опорная зона освоения Арктики обладает крупнейшими в стране запасами опал-кристаллитовых пород с ресурсным

потенциалом выше 300 трлн м³ [2]. Согласно публикациям последних лет эти породы являются перспективной сырьевой базой керамической промышленности и индустрии теплоизоляционных материалов для получения пеностеклокерамики [3–7]. В отличие от традиционных органических теплоизоляторов пеностеклокерамика является негорючим и безопасным материалом с температурой применения до 600 °С. Наиболее перспективно применение пеностеклокерамики в виде гранул размерами от 5 до 20 мм, что делает материал полифункциональным, позволяя применять его в насыпном виде в сооружениях транспортной инфраструктуры для теплоизоляции оснований или отвода дренажных вод в зимний период [8].

Еще одной сферой применения гранулированной пеностеклокерамики могут стать специальные виды бетонов и растворов с заданными функциональными свойствами. Использование гранул с размерами, равными долям миллиметра, позволяет получать облегченные высокопрочные бетоны, бетоны с требуемыми реологическими свойствами, тампонажные растворы для цементирования скважин и т. п.

Другим перспективным сырьем для получения пеностеклокерамики являются цеолитовые породы благодаря их пористому строению и высокой реакционной способности к взаимодействию со щелочами с образованием щелочных силикатов. Крупные месторождения цеолитовых пород прослеживаются в приарктических



К. С. Иванов
E-mail: sillicium@bk.ru

районах Красноярского края, Якутии и Чукотки. Например, Кемпендяйский цеолитоносный район западной Якутии насчитывает прогнозные запасы около 3,5 млрд т цеолитового сырья [9]. Освоение сырьевой базы цеолитовых пород за счет использования перспективных технологий пеностеклокерамики способствует концепции обеспечения экологической безопасности и устойчивого экономического развития Арктической зоны России.

Однако анализ литературных источников последних лет [3–7] не позволяет сделать вывод о полной исчерпанности проблемы получения пеностеклокерамики из цеолитовых пород. В общем случае суть синтеза пеностеклокерамики сводится к смешиванию измельченной в порошок цеолитовой либо опал-кристобалитовой породы с раствором щелочи с образованием на первом этапе гидратированных щелочных силикатов. На втором этапе происходит нагрев смеси до 750–900 °С, сопровождаемый плавлением и дегидратацией гидратированных щелочных силикатов, сопровождаемой вспениванием. Материал представляет собой пористую силикатную массу в виде комбинации стекловидной и кристаллической фаз, которая

не вступает во взаимодействие со щелочью на первом этапе.

Несмотря на известные способы синтеза [3–7], на сегодняшний день отсутствует методология, позволяющая синтезировать пеностеклокерамику в виде мелкодисперсных гранул размерами менее 1 мм. Кроме того, необходимость использования для синтеза материала гидроксида натрия (каустик) требует применения способов, позволяющих снизить его содержание до 10 % и менее для удешевления материала. С учетом перечисленных недостатков цель настоящей работы состояла в исследовании особенностей экструзионного способа синтеза и свойств микрогранулированной пеностеклокерамики на основе цеолитовых пород.

В исследованиях применяли цеолитовую породу месторождения Хонгуруу Кемпендяйского цеолитоносного района Якутии (рис. 1). Химико-минеральный состав породы исследовали с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра S2 Ranger (фирмы Bruker, Германия) и дифрактометра ДРОН-6. Химический состав породы, мас. %: SiO₂ 66,2, Al₂O₃ 13,1, Fe₂O₃ 1,0, MgO 0,8, CaO 1,4, Na₂O 3,6, K₂O 1,2, TiO₂ 0,2, Δm_{прк} 12,5.

Идентификацию кристаллических фаз проводили с использованием базы данных American Mineralogist Crystal Structure Database. В составе цеолитовой породы идентифицируются в основном природные цеолиты типа клиноптилолита и гейландита, имеющие на дифрактограмме (рис. 2) схожие рефлексы в диапазоне 9–30 град. Остальная минеральная часть породы с общим содержанием около 20 % представлена кварцем, альбитом и иллитом. По химико-минеральному составу пробы цеолитового сырья относятся к клиноптилолит-гейландитовому типу. Высокое содержание аморфного кремнезема, а также природных цеолитов (клиноптилолита и гейландита) характеризует цеолитовую породу как потенциально пригодную для синтеза пеностеклокерамики. Природные цеолиты обладают высокой реакционной способностью к образованию гидратированных щелочных силикатов при взаимодействии со щелочами.

Анализ литературных источников свидетельствует, что качественные характеристики пеностеклокерамики напрямую зависят от протекания реакции силикатообразования на первой стадии синтеза. Процесс взаимодействия цеолитовой породы с раствором щелочи может быть интенсифицирован с применением механизированных способов, одним из которых является экструзия. В ее основе лежит процесс продавливания сырьевой смеси с помощью шнека сквозь калиброванные отверстия гранулирующей решетки. Обоснованием выбора этого способа являются простота и непрерывность процесса, при котором одновременно происхо-

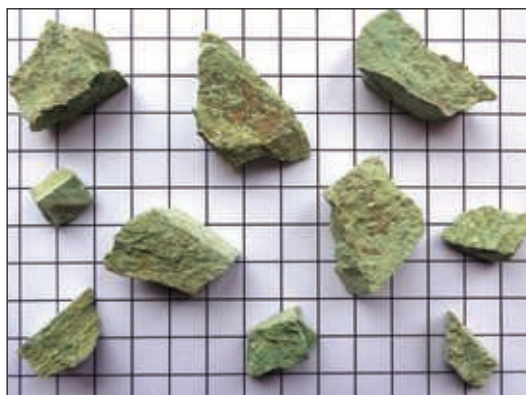


Рис. 1. Цеолитовая порода месторождения Хонгуруу

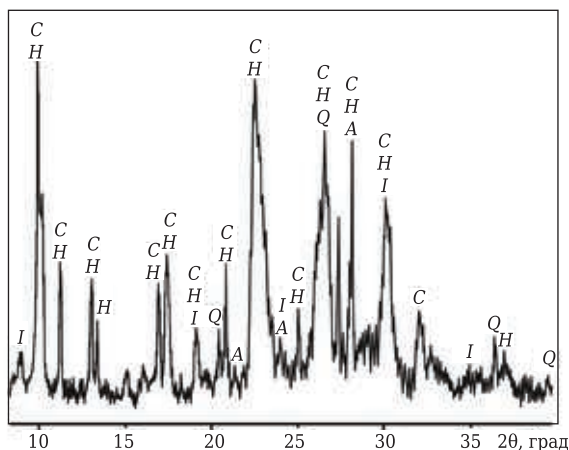


Рис. 2. Дифрактограмма цеолитовой породы: А — альбит; С — клиноптилолит; Н — гейландит; I — иллит; Q — кварц

дят смешивание компонентов, интенсификация реакции силикатообразования за счет интенсивного механизированного воздействия, а также уплотнение шихты с получением гранулированного полуфабриката.

Лабораторный экструдер (рис. 3) имел следующие характеристики: диаметр шнека 80 мм, число витков шнека 6, шаг витка 80 мм, число оборотов шнека 45 мин⁻¹, номинальный крутящий момент привода 490 Н·м, диаметр отверстий в гранулирующей решетке 5 мм; последний параметр задает диаметр гранул на выходе из экструдера. Под воздействием шнека шихта интенсивно перемешивается и уплотняется, превращаясь в тугопластичную массу. После ее продавливания сквозь отверстия гранулирующей решетки формируется полуфабрикат в виде гранул диаметром 5 и длиной 5–12 мм.

Породу высушивали до постоянной массы при 100 °С и измельчали в щековой дробилке до получения частиц размерами не более 5 мм. Затем с помощью вибрационной мельницы породу измельчали в порошок до полного прохода через сито с размером ячейки 0,16 мм. Шихту из порошка цеолитовой породы и раствор NaOH концентрации 40 % обрабатывали в экструдере. Содержание в смеси NaOH (в пересчете на сухое вещество) было принято равным 10 %, так как более высокое содержание NaOH не оправдано экономически и удорожает материал. При более низком содержании щелочи не достигается требуемая кратность вспенивания шихты, в результате чего ухудшаются теплоизоляционные свойства пеностеклокерамики.

После обработки в экструдере шихту в виде гранулированного полуфабриката высушивали при 80 °С до достижения им твердости, равной 3 ед. по шкале Мооса. В дальнейшем полуфабрикат измельчали с помощью молотковой дробилки до получения частиц с максимальным размером 0,5 мм. Вспенивание материала производили во вращающейся трубе из жаростойкой стали длиной и диаметром 3 и 0,15 м соответственно, установленной с небольшим горизонтальным уклоном. Снаружи были установлены электронагреватели, позволяющие поддерживать в затрубном пространстве температуру 800 °С. Осевое вращение трубы обеспечивало подачу материала вдоль трубы и его вспенивание за счет косвенного нагрева.

Для устранения взаимного слипания частиц материала при обжиге использовали разделяющую среду в виде тонкомолотого каолина. После отсеивания каолина с помощью сита с размером ячейки 0,1 мм были получены гранулы пеностеклокерамики полифракционного состава размерами от 0,1 до 1 мм. Основные свойства гранул (гранулометрический состав, насыпную плотность и эффективную теплопроводность) определяли по стандартным методикам [10, 11].

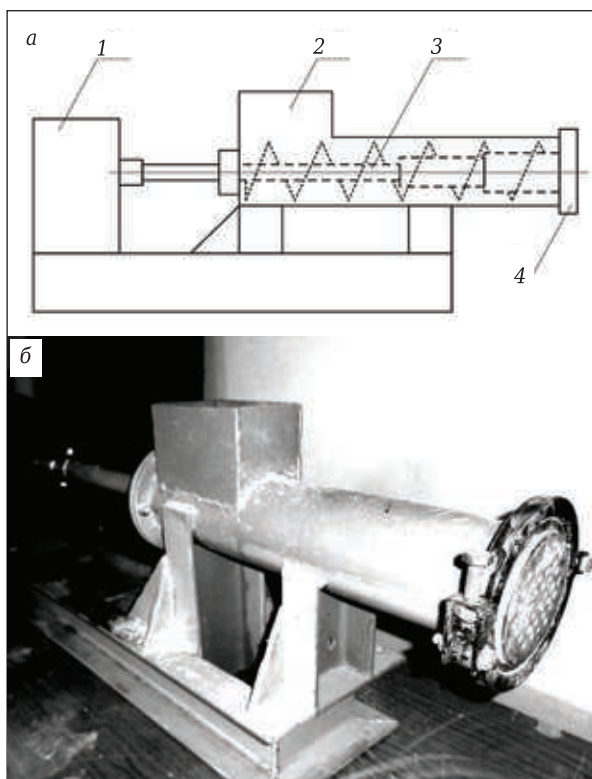


Рис. 3. Лабораторный экструдер в разрезе (а) и общий вид (б): 1 — механизм электропривода; 2 — загрузочное отверстие; 3 — шнек; 4 — гранулирующая решетка

Как было отмечено выше, кратность вспенивания шихты, а следовательно, и средняя плотность пеностеклокерамики напрямую зависят от условий протекания процесса силикатообразования. В этой связи одним из основных факторов, качественно характеризующих процесс химического взаимодействия цеолитовой породы со щелочью, является гомогенизация шихты. Очевидно, что в экструдере этот параметр будет зависеть от числа проходов шихты через гранулирующую решетку, т. е. кратности экструзии. Для этого исследовали влияние кратности экструзии шихты на конечные свойства гранул после вспенивания.

Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о резком снижении насыпной плотности и эффективной теплопроводности гранул при кратности экструзии шихты более 1, однако ее увеличение более 3 невозможно из-за высоких адсорбционных свойств цеолитовой породы. В результате происходит резкое снижение пластичности и ее отвердевание, что вызывает перегрев и аварийную остановку экструдера. Из табл. 1 следует, что оптимальной является двукратная экструзия шихты, так как при трехкратной экструзии достигается одинаковый результат. В этой связи дальнейшие исследования проводили с применением гранулированной пеностеклокерамики, полученной из шихты с оптимальной кратностью экструзии.

Таблица 1. Влияние кратности экструзии на свойства материала

Кратность экструзии	Насыпная плотность, кг/м ³	Эффективная теплопроводность, Вт/(м·°C)
1	570	0,124
2	340	0,078
3	340	0,78
4	Экструзия невозможна	

Гранулы из цеолитовой породы показаны на рис. 4, а. Средний размер гранулы составляет 0,3 мм. Гранулы имеют окатанную сферическую форму, цвет изменяется от серого до светло-коричневого. С помощью ситового анализа был установлен гранулометрический состав материала. Частные остатки гранул на ситах с размерами ячейки 0,1, 0,315, 0,63 и 1 мм составили 54, 28, 7 и 1 % соответственно. Следовательно, более половины гранул представлено частицами размерами 0,1–0,315 мм, что позволяет рассматривать полученный материал как мелкодисперсный или микрогранулированный.

На рис. 4, б показана электронная микроскопия внутреннего строения гранулы. Скол гранулы характеризуется неупорядоченной пористой структурой, имеющей двухуровневую иерархию. На первом уровне преобладают хаотично распределенные поры со средним размером 20 мкм, часть из которых сообщаются между собой. Поры второго уровня более равномерно распределяются между порами первого уровня, имея более округлую форму и размеры от 0,5 до 8 мкм. Благодаря такой структуре пеностекло-

керамика из цеолитовой породы имеет низкую плотность наряду со сравнительно высокой механической прочностью, что предопределяет применение микрогранулированного материала в качестве наполнителя бетонов специального назначения.

Для обоснования перспективы применения микрогранулированной пеностеклокерамики были изготовлены образцы мелкозернистых бетонов. Их основные свойства были исследованы в сравнении с полыми алюмосиликатными микросферами (табл. 2), которые традиционно применяются в бетонах как облегчающая добавка. К основным недостаткам алюмосиликатных микросфер относится их высокая стоимость, которая может в несколько раз превышать стоимость цеолитовых микрогранул. Строение микросфер, представляющих собой полые пузырьки диаметром 0,03–0,5 мм, также является их существенным недостатком. В отличие от более развитой пористой структуры микрогранулированной пеностеклокерамики (см. рис. 4, б) полые микросферы склонны к разрушению и схлопыванию при высоких нагрузках, которые испытывают бетоны.

Для изготовления образцов применяли портландцемент марки 500. Бетонную смесь литой консистенции помещали в стальные призматические формы размерами 4×4×16 см. Как следует из табл. 2, бетоны на основе полученных микрогранул не уступают по теплопроводности бетонам на традиционном облегчающем наполнителе, имея более высокий предел прочности

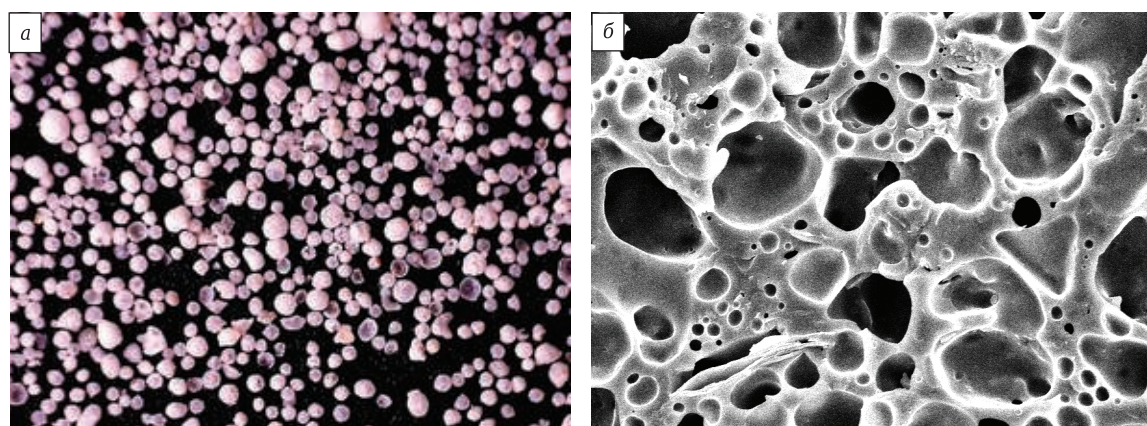


Рис. 4. Микрогранулированная пеностеклокерамика из цеолитовой породы, ×7 (а) и электронная микроскопия внутреннего строения гранулы, ×200 (б)

Таблица 2. Свойства мелкозернистых бетонов с облегчающей добавкой

Соотношение цемент : : наполнитель	Плотность бетона, кг/м³	Предел прочности, МПа		Теплопроводность, Вт/(м·°C)
		при изгибе	при сжатии	
Наполнитель — микрогранулы из цеолитовой породы				
2 : 1	1290	5,8	21,0	0,254
1 : 1	830	1,9	13,2	0,196
Наполнитель — алюмосиликатные микросферы				
2 : 1	1410	4,5	20,2	0,262
1 : 1	850	1,5	12,8	0,202

при сжатии и изгибе. По-видимому, это объясняется существенной разницей в строении цеолитовых микрогранул (см. рис. 4, б) и микросфер. Таким образом, перспективной сферой применения микрогранул из цеолитовой породы могут стать тампонажные растворы, специальные виды мелкозернистых бетонов для строительства плавучих нефтедобывающих платформ, облегченных железобетонных конструкций и т. п.

Сравнивая результаты исследований с данными других авторов [6], синтезировавших пеностеклокерамику из цеолитовых пород, необходимо отметить преимущества предлагаемого способа синтеза:

механизированное воздействие шнека на сырьевую смесь способствует интенсификации реакции силикатообразования, что в сравнении с известными способами позволяет снизить содержание щелочи в 1,8 раза и существенно удешевить материал;

благодаря объединению процессов смешивания компонентов, интенсификации реакции силикатообразования и грануляции шихты в экструдере достигнуто существенное упрощение синтеза материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованная цеолитовая порода имеет широкую перспективу применения для синтеза

микрогранулированной пеностеклокерамики экструзионным методом в удаленных от промышленно развитых регионов Арктических зонах. Достигнуты существенное упрощение процесса и удешевление материала за счет снижения содержания щелочного компонента в сравнении с известными способами синтеза. К преимуществам экструзионного способа относится возможность разделения технологического процесса на две части, что позволяет сконцентрировать выпуск гранулированного полуфабриката вблизи месторождений сырья, а его вспенивание организовать на месте потребления, т. е. вблизи объектов строительства. Учитывая значительную протяженность Арктической зоны России такой подход более рационален и экономически целесообразен в сравнении с транспортировкой легковесных теплоизоляционных материалов на дальние расстояния. В этой связи особую актуальность приобретают мобильные комплексы для вспенивания гранулированного полуфабриката. Например, такой комплекс может быть разработан на базе железнодорожной платформы с применением серийно выпускаемого технологического оборудования, работающего на разных видах жидкого и газообразного топлива.

Работа выполнена в рамках темы госзадания: рег. № НИОКТР АААА-А17-117051850061-9.

Библиографический список

1. **Смирнова, О. О.** Формирование опорных зон в Арктике: методология и практика / О. О. Смирнова, С. А. Лунина, Е. В. Кудряшова [и др.] // Арктика и Север. — 2016. — № 25. — С. 148–157.
2. **Нестеров, И. И.** Западно-Сибирская провинция кремнисто-опаловых пород / И. И. Нестеров, П. П. Генералов, Л. Л. Подсосова // Советская геология. — 1984. — № 3. — С. 3–10.
3. **Yatsenko, E. A.** Peculiarities of foam glass synthesis from natural silica-containing raw materials / E. A. Yatsenko, B. M. Goltsman, L. V. Klimova, L. A. Yatsenko // J. Therm. Anal. Calorim. — 2020. — Vol. 142. — P. 119–127.
4. **Goltsman, B. M.** Production of foam glass materials from silicate raw materials by hydrate mechanism / B. M. Goltsman, L. A. Yatsenko, N. S. Goltsman // Solid State Phenomena. — 2020. — Vol. 299. — P. 293–298.
5. **Erofeev, V. T.** Biostable silicic rock-based glass ceramic foams / V. T. Erofeev, A. I. Rodin, A. S. Kravchuk [et al.] // Magazine of Civil Engineering. — 2018. — Vol. 84, № 8. — P. 48–56.
6. **Kazantseva, L. K.** Optimization of porous heat-insulating ceramics manufacturing from zeolitic rocks /

L. K. Kazantseva, S. V. Rashchenko // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 16. — P. 19250–19256.

7. **Ivanov, K. S.** Preparation and properties of foam glass-ceramic from diatomite / K. S. Ivanov // Journal Wuhan University of Technology, Mater. Sci. Ed. — 2018. — Vol. 33, № 2. — P. 273–277.

8. **Ivanov, K. S.** Granulated foam-glass ceramics for ground protection against freezing / K. S. Ivanov // Magazine of Civil Engineering. — 2018. — № 3. — P. 95–102.

9. **Колодезников, К. Е.** Цеолитоносные провинции востока Сибирской платформы / К. Е. Колодезников. — Новосибирск : Наука, 2003. — 204 с.

10. **ГОСТ 9758–2012.** Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний. — М. : Стандартинформ, 2014. — 84 с.

11. **ГОСТ 7076–99.** Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. — М. : Стандартинформ, 2000. — 24 с. ■

*Получено 22.12.20
© К. С. Иванов, 2021 г.*