

Таким образом, экспериментально подтверждены преимущества электроплазменного способа плавления при получении силикатных расплавов. Вследствие повышения температуры значительно сокращается общее время плавления и обеспечивается высокая химическая однородность расплава. Этот способ может быть применен при получении таких востребованных строительных материалов, как минеральное волокно и стеклокристаллические материалы. По результатам исследований разработана экспериментальная плазменная установка для плавления мелкодисперсного однокомпонентного полифазного сырьевого материала, отличающаяся принципиально новой схемой подачи золошлаковых отходов. Установлена возможность получения высокотемпературного силикатного расплава из мелкодисперсной золы, образующейся при сжигании каменного угля. Полученный расплав обладает требуемой для производства минеральных волокон вязкостью. Энергии низкотемпературной плазмы достаточно для получения силикатного расплава с температурой плавления более 1700 °С. Плавление осуществляется не только за счет энергии низкотемпературной плазмы, но и за счет омического нагрева, поскольку расплав золы обладает электропроводностью, и электрический ток, проходящий через толщу расплава, дополнительно нагревает и гомогенизирует его изнутри.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Плазменные технологии в строительстве / Г. Г. Волокитин, А. М. Шилияев, Н. К. Скрипникова [и др.]. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2005. – 291 с.
2. Плазменная обработка материалов / Г. Г. Волокитин, И. А. Лысак, А. С. Аньшаков [и др.]. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2009. – 200 с.
3. Шеремет М. А., Никифоров А. А., Волокитин О. Г. Комплекс для получения силикатного расплава из золоотходов // Стекло и керамика. – 2007. – № 9. – С. 23–26.
4. Скрипникова Н. К., Никифоров А. А., Волокитин О. Г. Электроплазменная установка получения минерального волокна из тугоплавких силикатсодержащих материалов // Стекло и керамика. – 2008. – № 11. – С. 14–16.
5. Волокитин О. Г. Исследование физических характеристик струи силикатного расплава в условиях дополнительного подогрева // Вестник ТГАСУ. – 2010. – № 4. – С. 117–120.
6. ГОСТ 4640-93. Вата минеральная. Технические условия.
7. Пат. 2344093 Российская Федерация, МПК 51 C03B 37/04. Установка для получения минеральных волокон / Волокитин О. Г., Никифоров А. А., Скрипникова Н. К. – № 2007115745/03; заявл. 25.04.07; опубл. 20.01.09, Бюл. № 2. – 5 с.
8. Пат. 2355651 Российская Федерация, МПК 51 C03B 37/04. Установка для получения минерального расплава плазменным нагревом / Волокитин О. Г., Гайслер Е. В., Никифоров А. А. [и др.]. – № 2007123894/03; заявл. 25.06.07; опубл. 20.01.09, Бюл. № 14. – 8 с.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТА ТИПА ЖИСМОНДИНА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ

***Г. А. Мамедова (chinashka89@yahoo.com),  
Нахчыванское отделение Национальной Академии наук Азербайджана,  
Институт природных ресурсов, г. Нахчывань, Азербайджан***

**Ключевые слова:** цеолиты, жисмондин, природные силикаты, галлуазит, доломит, обсидиан, гидротермальный синтез

**Key words:** zeolites, jismondine, natural silicates, halloysite, dolomite, obsidian, hydrothermal synthesis

Открытие в 1756 г. шведским минералогом Ф. Кронштедтом цеолитного минерала стильбит послужило началом изучения и использования цеолитов [1]. В настоящее время этот минерал имеет огромный спектр применения [2, 3] и достаточно широко используется в США, Японии, России и других странах. В промышленности его применяют для выделения, очистки и синтеза углеводородов, разделения жидкостей и газов, очистки воды, в качестве наполнителя бумаги, для создания глубокого вакуума и т. д., в сельском хозяйстве – при внесении

удобрений в почву и в качестве минеральной добавки в корм животным и птице. Цеолиты используются практически во всех сферах жизнедеятельности человека и совершенно безвредны для него, что доказано результатами токсикологических исследований. Тем не менее сейчас делаются лишь первые шаги в освоении этого уникального материала, подаренного человеку природой. Цеолит по праву называют камнем XXI века.

Началом структурного изучения цеолитов было определение кристаллической структуры анальцима В. Тейлором в 1930 г. [4]. Однако далее был перерыв, и большинство из известных к настоящему времени цеолитных структур расшифровано в последние 25 лет. Цеолиты – это нестехиометрические соединения, составы которых изменяются в широких пределах, образуя ряды твердых растворов. Кристаллическая решетка цеолитов сформирована тетраэдрами, в центре которых находятся атомы кремния и алюминия, а в вершинах – атомы кислорода. Суммарный отрицательный заряд атомов кислорода не скомпенсирован суммарным положительным зарядом атомов кремния и алюминия, поэтому кристаллическая решетка несет в себе избыточный отрицательный заряд. Это приводит к тому, что во внутренних полостях цеолитов содержится много катионов, в основном щелочных и щелочноземельных металлов, которые могут заменять друг друга.

Первые попытки получить цеолиты синтетическим путем были предприняты еще в 1862 г. французским химиком Сент-Клер Девилем. В результате нагревания в запаянной стеклянной трубке смеси силиката и алюмината калия при температуре 200 °С им был получен синтетический калиевый филлипсит. В близких условиях, при нагреве силиката калия и алюмината натрия при температуре до 170 °С был получен синтетический шабазит. Проведенные затем многочисленные опыты, преследовавшие целью синтез аналогов природных цеолитов, проводились в условиях высоких температур (250–450 °С) и давлений.

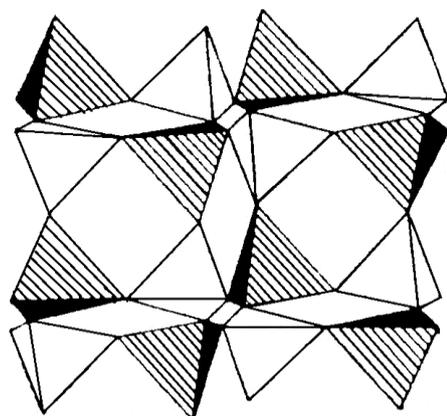


Рис. 1. Проекция структуры жисмондина (B-цепочка)

Нами впервые в системе галлуазит–доломит–обсидиан получен цеолит типа жисмондина. Жисмондин представляет собой минерал группы цеолитов – водный алюмосиликат кальция состава  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Этот цеолит кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 9,84 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,62 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92^\circ 25'$  [5]. Жисмондин относится к В-каркасам. В нем имеются батиситовые цепочки в двух направлениях (рис. 1). При конденсации различных веществ, выступающих в роли катализатора, в его структуре появляются двойные ленты стенок филлипсито-гармотомового типа. В В-цепочках трансляция вдоль оси вытянутости цепочки сохраняется независимо от того, будет ли  $\text{Si}^{4+}$  в тетраэдрах статически замещаться  $\text{Al}^{3+}$  или будет наблюдаться строгое разделение  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в пределах одной диортогруппы  $[(\text{Si} + \text{Al})_2\text{O}_7]$ . В структуре жисмондина проходят сдвоенные гофрированные тетраэдрические ленты из четырехчленных колец [6].

В качестве исходного сырья для гидротермального синтеза были выбраны галлуазит  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_8$ , доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  и обсидиан. Среди глинистых минералов особенно замечателен галлуазит. Он давно привлекает внимание исследователей не только как ценное промышленное сырье, но и как один из немногих минералов, встречающихся в виде трубчатых кристаллитов. Доломит – минерал из класса карбонатов. По своей структуре он сходен с кальцитом –  $\text{CaCO}_3$ , но вдоль каждой из тройных осей атомы Ca через один заменены атомами Mg. Это приводит к снижению симметрии кристаллов. Образцы доломита в качестве объекта исследования с целью получения алюмосиликатов кальция и магния были взяты из Неграмского месторождения (Нахчыванская Автономная Республика). Обсидиан – это вулканическое стекло, представляющее собой нераскристаллизовавшийся продукт быстро остывшей лавы, образующийся при закалке магматического расплава, достигшего земной поверхности.

Эксперименты по гидротермальному синтезу проводили в автоклавах типа «Мори» объемом 30 см<sup>3</sup> при температуре 200 °С. Концентрация термального раствора NaOH составляла 2 N, соотношение галлуазита, доломита и обсидиана 1:1:1. Фазовый и химический состав исходных, промежуточных и конечных продуктов определяли рентгенографическим

(ДРОН-3,5;  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр), термографическим (дериватограф Q-1500D) и рентгеноспектральным (СРМ-18) методами анализа.

### Рентгенографические данные природного и синтезированного жисмондина

Природный жисмондин [5]		Синтезированный жисмондин	
$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$
2	9,99	10	10,05
26	7,28	30	8,05
2	5,93	4	5,80
4	5,76	4	5,65
2	5,28	4	5,17
4	5,01	6	5,02
16	4,91	20	4,81
4	4,67	6	4,73
4	4,47	4	4,41
35	4,27	40	4,18
12	4,19	15	4,09
4	4,05	6	3,95
2	3,61	4	3,54
2	3,43	2	3,40
100	3,34	100	3,39
18	3,19	20	3,09
14	3,13	15	3,01
14	2,74	18	2,68
18	2,70	25	2,61
10	2,66	8	2,59
8	2,46	10	2,41
6	2,28	6	2,19
6	2,13	10	2,09
4	1,98	4	1,87

Рентгенографические данные полученного цеолита – жисмондина – в сопоставлении с аналогичными данными природного жисмондина представлены в таблице.

Методом термографического анализа установлены область дегидратации, содержание воды и термостабильность синтезированного Са-замещенного жисмондина. Кривые ДТА и ТГ приведены на рис. 2. Кривая ДТА характеризуется одним эндотермическим и одним экзотермическим эффектами. Эндотермический эффект связан с дегидратацией образца. Дегидратации подвергается гидратная оболочка из окружения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (с максимумом  $135^\circ\text{C}$ ); при этом потеря массы по кривой ТГ составляет 13,5%. Экзотермический эффект, обнаруженный при температуре с максимумом  $360^\circ\text{C}$ , по данным рентгенофазового анализа, относится к образованию кальциевого полевого шпата из подгруппы плагиоклазов – анортита. Это распространенный минерал основных магматических горных пород. Его название связано с характерной косоугольной формой кристаллов (от греч. *anorthos* – косою). Впервые данный минерал был описан немецким минералогом Г. Розе по образцам, найденным в окрестностях Везувия (Италия) в 1823 г. Его состав представлен алюмосиликатом кальция  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ . Характерные примеси – барий, железо, калий, стронций, титан [7].

Цеолитный характер полученного образца определен в результате вычисления кислородного объема, изучения де- и регидратационной, а также катионообменной способности. Как известно, общее содержание воды в цеолитах определяется объемом каркасных пустот, доступных для молекул воды. В связи с этим

представляет интерес вычисление кислородного объема  $V_0$  (объема на одну молекулу кислорода в  $\text{Å}$ ) [8]:

$$V_0 = V_m/2p + q,$$

где  $V_m$  – абсолютный молекулярный объем;  $2p$  – число молекул кислорода в алюмосиликатном каркасе;  $q$  – число молекул кислорода в воде, находящейся в пустотах каркаса.

Графическая зависимость абсолютного молекулярного объема  $V_m$  от числа молекул кислорода ( $2p + q$ ), имеющая линейный характер, показывает, что для цеолитов  $V_0$  составляет приблизительно  $21,66 \text{ Å}$ . Вычисленное значение  $V_0$  для полученного впервые в данной системе жисмондина равно  $22,07 \text{ Å}$ , что хорошо согласуется с постоянной величиной  $V_0 = 21,66 \text{ Å}$ , характерной для цеоли-

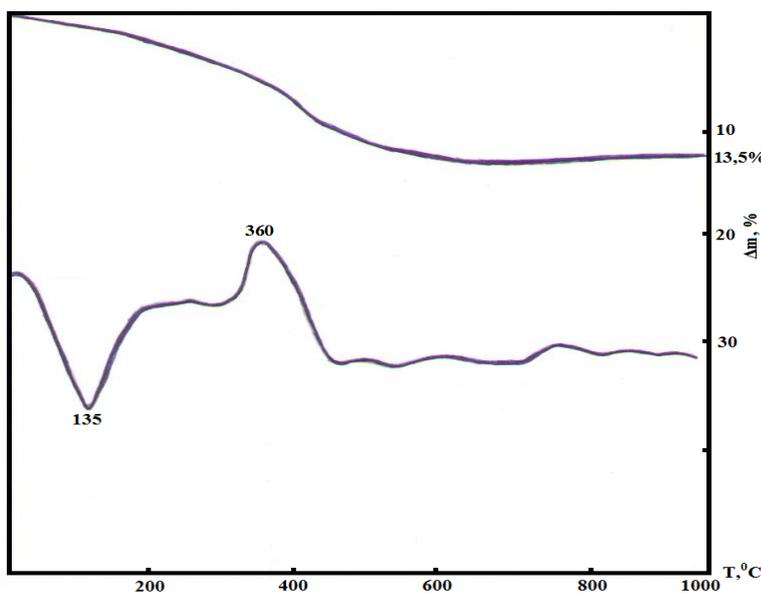


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГ жисмондина

тов. Цеолитный характер полученного жисмондина подтвержден и его ионообменными свойствами. Эксперименты по ионному обмену исходных катионов на катионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Cd}^{3+}$  из растворов соответствующих солей с концентрацией 1–2 N проводили при температуре 80–90 °C в течение 10 сут.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF/GAM-1-2011-2(4)-26/20/4).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. – М.: Мир, 1985. – 424 с.
2. Цеолиты: эффективность и применение в сельском хозяйстве / под ред. Г. А. Романова. Ч. 2. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2000. – С. 60–61.
3. Жданов С. П., Самулевич Н. Н., Егорова Е. Н. Химические аспекты процессов кристаллизации синтетических цеолитов // Цеолиты, их синтез, свойства и применение. – М.: Наука, 1965. – С. 129–139.
4. Жданов С. П., Хвощев С. С., Самулевич Н. Н. Синтетические цеолиты. – М.: Химия, 1981. – 261 с.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
6. Брегг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. – М.: Мир, 1967. – 389 с.
7. Ганбаров Д. М., Амиров С. Т. Структурная химия цеолитов. – Баку: Элм, 2001. – 250 с.
8. Амиров С. Т., Мамедов Х. С. Некоторые вопросы кристаллохимии цеолитов // Геохимия. – 1968. – № 11. – С. 1297–1307.

## КНИГИ, КОТОРЫХ ДАВНО ЖДАЛИ

**Бакунов В. С., Лукин Е. С., Шаяхметов У. Ш. Высокотемпературная деформация керамики и огнеупоров. – Уфа: Гилем, 2011. – 252 с.**

Изложены результаты изучения процессов, происходящих при высоких температурах в неорганических неметаллических материалах с ионно-ковалентным типом химических связей. Объекты исследований – техническая керамика и огнеупоры. Рассмотрена деформация образцов при действии внешней механической нагрузки и оценены изменения их структуры при длительной выдержке без нагрузки. Выявлены различия в поведении поликристаллической оксидной керамики и сложных по фазовому составу огнеупоров, для которых характерно наличие заметного количества легкоплавкой стекловидной фазы. Высокотемпературная ползучесть керамики осуществляется по механизму диффузионно-вязкого течения. Разрушение при ползучести керамики происходит вследствие коагуляции вакансий в зоне действия растягивающих напряжений на границе кристаллов при малых общих деформациях. Разрушение огнеупоров происходит после значительной деформации в результате их растекания.

Книга предназначена для технологов-керамиков, а также для широкого круга инженерно-технических работников и конструкторов, деятельность которых связана с применением керамики в современной технике высоких температур.

**В'яжучі речовини: підручник / Р. Ф. Рунова, Л. Й. Дворкін, Ю. Л. Носовський [та інш.]. – Киев: Основа, 2012. – 448 с.**

С позиции развития научных основ материаловедения даны представления о вяжущих материалах по всей номенклатуре с анализом классификационных признаков и основных тенденций развития. Все представленные минеральные и органические вяжущие материалы рассмотрены системно, приведены их характеристики, указана сырьевая база для производства, освещены физико-химические процессы, сопровождающие их гидратацию и твердение, перечислены основные области применения.

Учебник предназначен для студентов вузов, обучающихся по специальности «Технология строительных конструкций, изделий и материалов», а также для аспирантов и научных сотрудников, работающих в области строительства.

**Саницкий М. А., Соболев Х. С., Марків Т. Є. Модифіковані композиційні цементы. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 130 с.**

Представлены композиционные цементы, включенные в Государственный стандарт Украины на цементы, предназначенные для строительной индустрии (ДСТУ Б В.2.7-46-96). Освещены теоретические основы создания модифицированных композиционных цементов, рассмотрены особенности процессов их гидратации, указаны рекомендованные области применения.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Строительство», а также по другим специальностям, связанным с производством строительных материалов.