

## Способ получения вермикулита с пониженной температурой вспучивания

О.Н. Крашенинников, С.В. Бастрыгина, А.Д. Журбенко

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты*

**Аннотация.** Показана возможность получения вермикулита с коэффициентом вспучивания не менее 3 при температуре обжига 300°C за счет обработки раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Установлены зависимости вспучиваемости модифицированного вермикулита от концентрации и продолжительности насыщения раствором соли при фиксированной температуре обжига.

**Abstract.** The possibility of producing vermiculite with an expanding coefficient 3 by treating it with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution at roasting temperature of 300°C has been shown. The dependences of the modified vermiculite expansion degree on salt concentration and time of solution saturation at a fixed roasting temperature have been found.

### 1. Введение

Вермикулит относится к алюмосиликатам слоистой структуры, образующимся в природе из слюд, преимущественно флогопита и биотита. Отличительной его особенностью является способность вспучиваться при обжиге, многократно увеличиваясь в объеме. Низкие насыпная плотность вспученного вермикулита (как правило, не более 150 кг/м<sup>3</sup>) и коэффициент теплопроводности, негорючесть, химическая и биологическая стойкость, высокая звукопоглощающая способность, достаточно высокая рабочая температура применения (не менее 1000°C) определяют эффективность его использования для получения ряда строительных материалов, в первую очередь теплоизоляционных и огнестойких (*Вермикулит*, 1965; *Ковдорский вермикулит*, 1966; *Дубенецкий, Пожнин*, 1971). Вспучиваемость вермикулита существенно зависит от температуры обжига. В промышленных условиях для получения вермикулита с наибольшим коэффициентом вспучивания обжиг вермикулитового концентрата (ВК) осуществляется при достаточно высоких температурах (в пределах 700-900°C). При температурах ниже 300-400°C вспучивание природного вермикулита практически не происходит. Однако для производства некоторых видов специальных материалов необходимо, чтобы для обеспечения их самоуплотнения при воздействии температуры вермикулит начинал вспучиваться при сравнительно низких температурах – ниже 400°C. Решение указанной задачи является предметом настоящих исследований.

Поиску новых путей вспучивания вермикулита и изучению происходящих при этих процессах посвящен ряд публикаций. Так, представляет интерес изучение вспучивания вермикулита предварительной обработкой раствором пероксида водорода (*Мамина и др.*, 1987; *Муромцев и др.*, 1990; *Муромцев, Нелидов*, 1991). Исследована возможность повышения коэффициента вспучивания вермикулита и высказано предположение о механизме действия фосфатных связующих:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , АХФС, АБФС, АБФК (*Корольков и др.*, 1990). Для снижения температуры вспучивания вермикулитовую породу предлагается подвергать воздействию солей, содержащих ионы калия (*Сусуми и др.*, 1981). Достоинством модифицирования вермикулита солями является возможность образования устойчивой формы во времени, в то время как пероксид водорода разлагается, а фосфатные связующие затвердевают. Основная задача наших исследований состоит в изучении влияния ряда аммонийных и нитратных солей на снижение температуры вспучивания ВК.

### 2. Методика исследований

Для работы в качестве исходного сырья использовался ВК ОАО "Ковдорслюда" по ТУ 21-25-73-87 рабочей фракции 0.14-1.25 мм и соли:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ .

Для насыщения проб ВК готовились растворы солей требуемой концентрации. Исследуемые пробы после насыщения в растворе соли в течение суток высушивались при температуре около 100°C до постоянной массы, после чего замерялся их объем. Следует отметить, что при увеличении концентрации раствора соли объем пробы ВК увеличивался (соответственно уменьшалась насыпная плотность); для обработанных в насыщенных растворах солей увеличение объема ВК достигает 40 %.

Для определения вспучиваемости пробы модифицированного ВК, помещенные в металлические поддоны, нагревались до требуемой температуры в силитовой печи. После выдержки при заданной

температуре в течение 15 мин. вермикулит охлаждали до комнатной температуры, определяли объем вспученного материала и рассчитывали объемный коэффициент вспучивания ( $K_6$ ).

### 3. Результаты исследований

Одним из требований к применяемым для обработки вермикулита солям является их разложение при заданной температуре, в данном случае начиная с 300°C. При этом  $K_6$  должен составлять не менее 1.5 (исходный вермикулит при этой температуре практически не вспучивается). Изучение свойств солей и их бинарных смесей (Ефимов, Белорукова, 1983; Посыпайко, Алексеева, 1977) показало, что некоторые из них имеют низкую температуру разложения. Следует отметить, что соли нитратов в большинстве случаев являются сильными окислителями и сами по себе имеют склонность детонировать при сильном нагревании. При смешивании с такими веществами как сера, графит и др., они образуют взрывчатые вещества (Демидов, 1939).

После обжига при 300°C ВК, обработанного насыщенными растворами солей  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , получается вермикулит, имеющий коэффициент вспучивания 1.6, 2.9, 3.1, соответственно. При этом прослеживается зависимость  $K_6$  от температуры разложения этих солей, которые составляют 380, 320 и 210°C. Дальнейшие исследования проводились с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , дающей сравнительно более высокий  $K_6$ .

Для нахождения оптимальных условий модифицирования вермикулита соевыми водными растворами, содержащими ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ , были изучены зависимости  $K_6$  от концентрации раствора соли и продолжительности насыщения при фиксированном значении температуры обжига. С этой целью проведена серия экспериментов по модификации вермикулита растворами  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  различной концентрации. Опыты проводились в статических условиях контакта вермикулита с растворами указанной соли при комнатной температуре и атмосферном давлении. Результаты приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что повышение концентрации раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до 50 % приводит к увеличению коэффициента вспучивания модифицированного вермикулита. Дальнейшее снижение  $K_6$ , по всей видимости, обусловлено образованием на поверхности вермикулита излишнего количества вязкого расплава соли, препятствующего естественному процессу вспучивания.

На рис. 2а приведена кривая, характеризующая зависимость  $K_6$  модифицированного 50 %-м раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ВК от температуры обжига; вспучивание модифицированного вермикулита начинается уже при 140°C. Данные рис. 2а подтверждаются наблюдениями за вспучиванием частиц модифицированного вермикулита на высокотемпературном микроскопе.

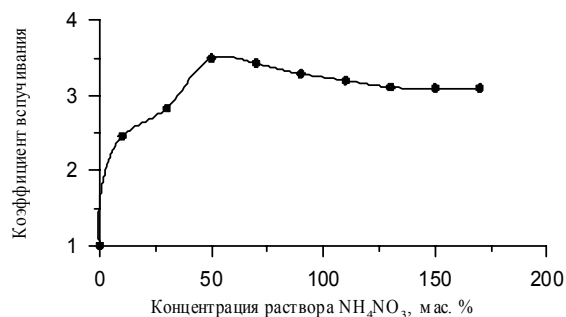


Рис. 1. Зависимость  $K_6$  ВК от концентрации раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

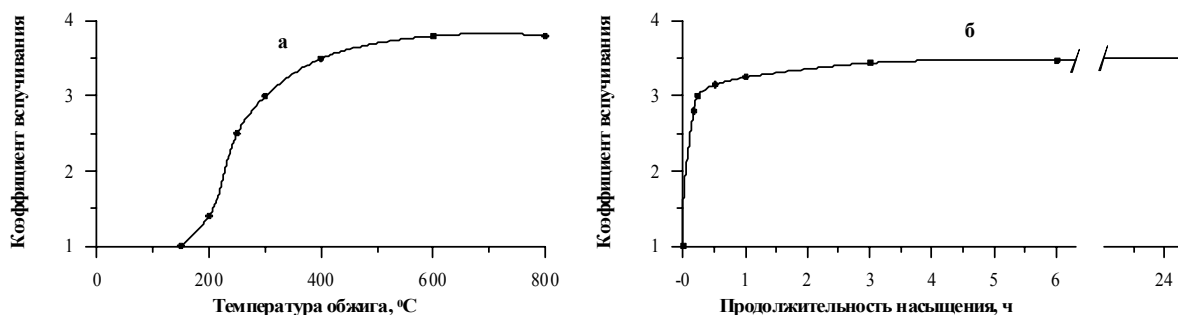


Рис. 2. Зависимость коэффициента вспучивания модифицированного вермикулита: а) от температуры обжига; б) от продолжительности насыщения в растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Для исследования зависимости  $K_6$  от продолжительности насыщения исходный вермикулит выдерживался в 50 %-м растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  определенное время и обжигался при  $T = 300^\circ\text{C}$ . Результаты экспериментов приведены на рис. 2б; по мере насыщения ВК раствором соли, коэффициент вспучивания увеличивается. После получасового насыщения  $K_6$  изменяется незначительно.

По данным (Хвостенков и др., 1971; Маковчук и др., 1971) предполагалось, что в основе механизма модифицирования вермикулита соевыми растворами лежат сорбционные процессы на поверхности частиц, в частности, ионный обмен межпакетных магниевых-водных комплексов на другие ионы солей-модификаторов.

Как видно на рис. 3 (кривая 1), исходному вермикулиту присущи характерные низкотемпературные эффекты, обусловленные удалением свободной (187°C) и связанной (264°C) воды, а также высокотемпературные эффекты (785, 840 и 885°C), связанные с удалением ОН-групп и перекристаллизацией вермикулита. За счет модифицирования вермикулита 50 %-м раствором нитрата аммония в течение 3 ч (рис. 3, кривая 2) первый эндоэффект сдвигается в область более низких температур (130°C), а второй – захватывает значительно большую область 220-385°C, что обуславливается, по-видимому, процессами, происходящими в вермикулите в присутствии  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : плавление соли, разложение, взаимодействие с вермикулитом и др.

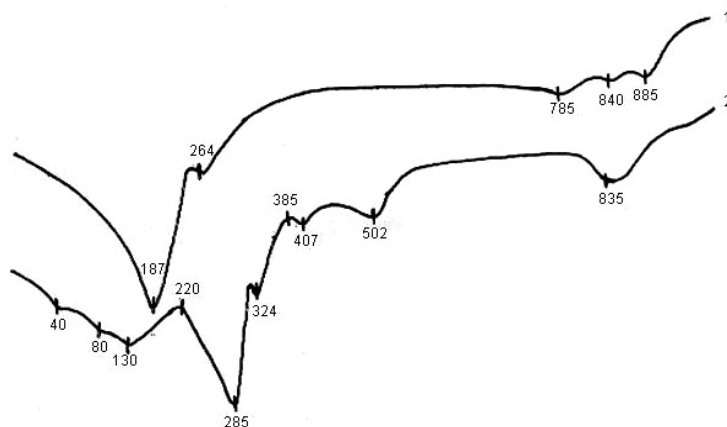


Рис. 3. Термограммы исходного вермикулита (1) и вермикулита, обработанного 50 %-м раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (2)

#### 4. Выводы

1) Показана возможность получения вермикулита с коэффициентом вспучивания не менее 1.5 при пониженной температуре обжига ВК в интервале 300-400°C за счет обработки растворами солей:  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . После обжига при 300°C коэффициент вспучивания вермикулитового концентрата, обработанного насыщенными растворами указанных солей, составил 1.6, 2.9, 3.1, соответственно.

2) Установлено, что для получения ВК с коэффициентом вспучивания не менее 3 при температуре обжига 300°C рекомендуется 50 %-я концентрация раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при продолжительности насыщения не менее 0.5 ч.

#### Литература

- Вермикулит (свойства, технология вспучивания, комплексные ограждающие конструкции и изделия). Под ред. А.А. Марченко. М., Стройиздат, 216 с., 1965.
- Демидов А.Н. Введение в пиротехнику. М., НКО СССР, 100 с., 1939.
- Дубенецкий К.Н., Пожнин А.П. Вермикулит (свойства, технология и применение в строительстве). Л., Стройиздат, 175 с., 1971.
- Ефимов А.И., Белорукова И.В. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л., Химия, 392 с., 1983.
- Ковдорский вермикулит. Сб. научн. трудов под ред. Д.Д. Теннера, С.И. Хвостенкова. М.-Л., Наука, 149 с., 1966.
- Корольков А.П., Факторович Г.С., Хинская Г.И. Применение фосфатных связующих для повышения коэффициента вспучивания вермикулита. Тез. докл. всес. семинара "Фосфатные материалы", ч. II. Апатиты, КНЦ РАН, 200 с., 1990.
- Маковчук В.П., Журбенко А.Д., Хвостенков С.И. Исследование кинетики ионообменной сорбции никеля вермикулитом. В кн.: Химия и технология силикатных материалов. Л., Наука, с.130-140, 1971.
- Мамина А.Х., Муромцев В.А., Золотухина Н.М. Химическое расщепление слюды и перспективы его использования в технике и технологии. Тез. докл. конф. молодых ученых. Апатиты, КФАН СССР, 81 с., 1987.
- Муромцев В.А., Золотухина Н.М., Мамина А.Х. Рентгеновский, ИК-спектроскопический и химический анализы продуктов взаимодействия вермикулита с раствором пероксида водорода. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, т.26, № 5, с.1031-1034, 1990.
- Муромцев В.А., Нелидов А.Ю. Применение растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  в процессе получения слюдобумаг. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, т.27, № 11, с.2463-2464, 1991.
- Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. М., Металлургия, 259 с., 1977.
- Сусуми Аоки, Хироси Асуами, Мицуоки Сирапси. Вспучивающийся материал в форме пластин. Япон. заявка, С 04 В 25/02, С 04 В 21/08, № 56-104769 от 25.01.80, опубл. 20.08.81.
- Хвостенков С.И., Журбенко А.Д., Шандрик Л.Л. Исследование катионзамещенных форм вермикулита. В кн.: Химия и технология силикатных материалов. Л., Наука, с.117-130, 1971.