

**ЦЕОЛІТИ:
структура, класифікація та
фізико-хімічні властивості**



Цеоліти

активна добавка при помелі клінкеру

Цеоліти — це велика група водних алюмосилікатів кальцію і натрію, в каркасі кристалічної ґратки яких є порожнини, сполучені між собою відкритими каналами — вікнами.



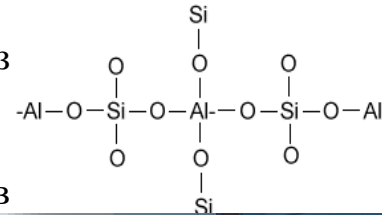
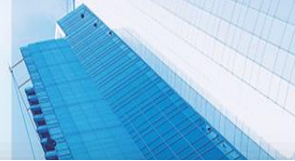
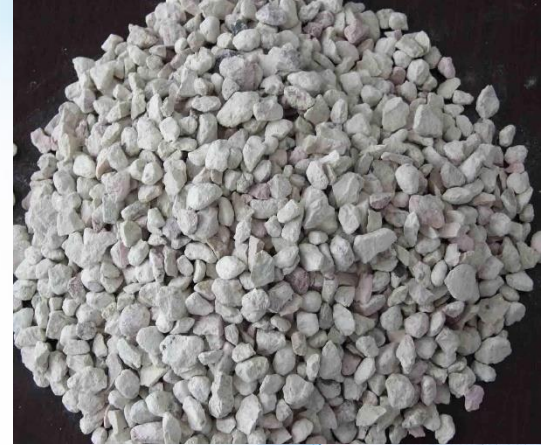
де М – лужний або лужноземельний метал,
n – ступінь його окиснення.

Основу структури цеолітів становлять кільця з тетраєдрів, утворених SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} , великі порожнини між якими з'єднані каналцями.

Під час нагрівання цеолітів вода виділяється поступово, без руйнування кристалічної решітки.

Цеоліти — безбарвні або білого кольору, іноді забарвлені в жовтий, червоний колір, мають іонообмінні властивості.

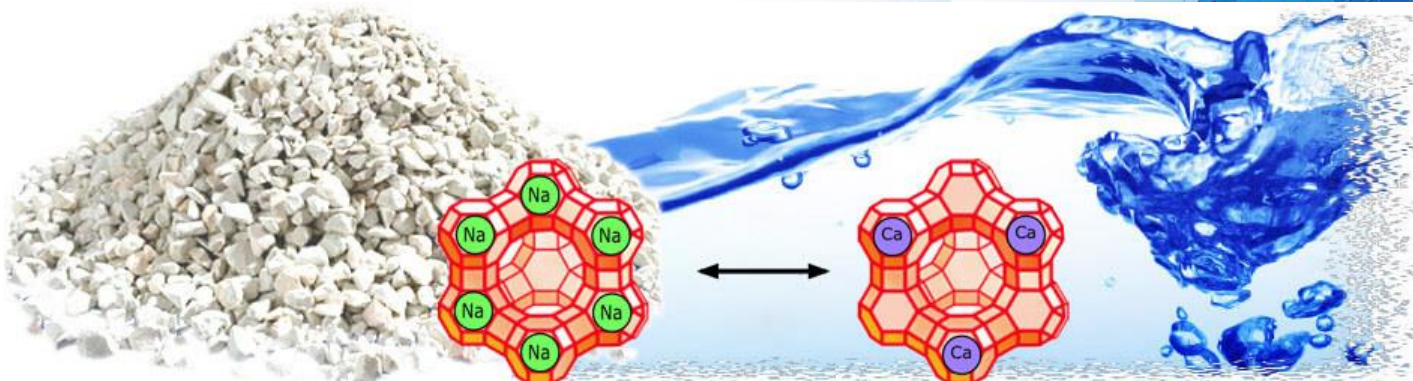
Діаметр цих каналів переважно змінюється в межах 2,6-8 Ангстрем, що дозволяє вільно проникати в порожнини цеолітів молекул води, аміаку, вуглекислого газу, сірководню та органічних молекул (ізобутану або ізопентану).



Цеоліти

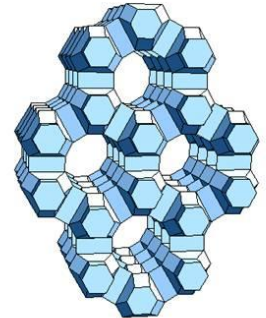
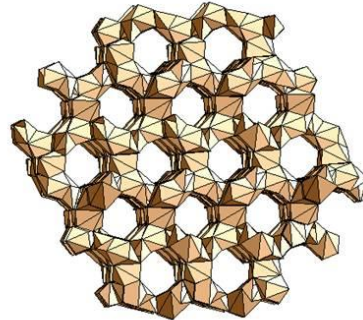
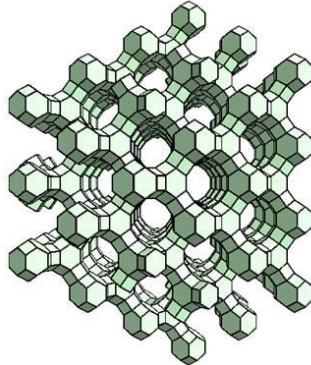
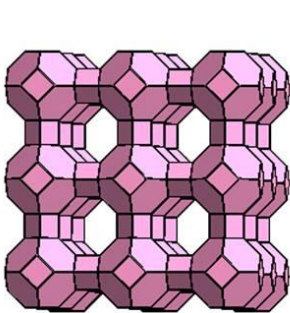
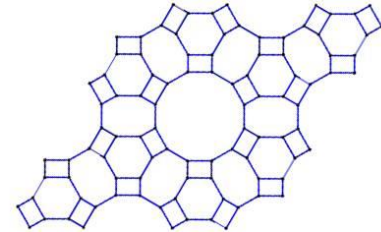
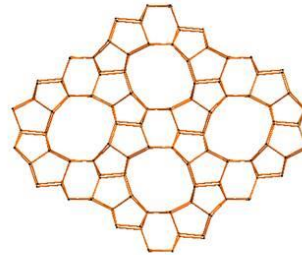
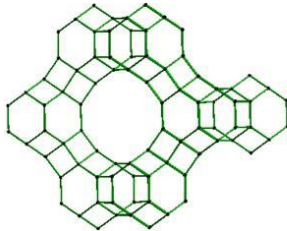
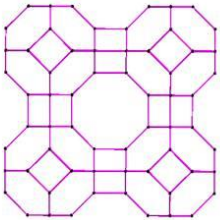
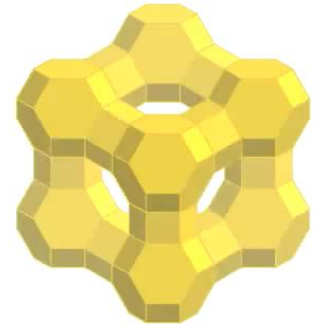
Переваги цеолітів:

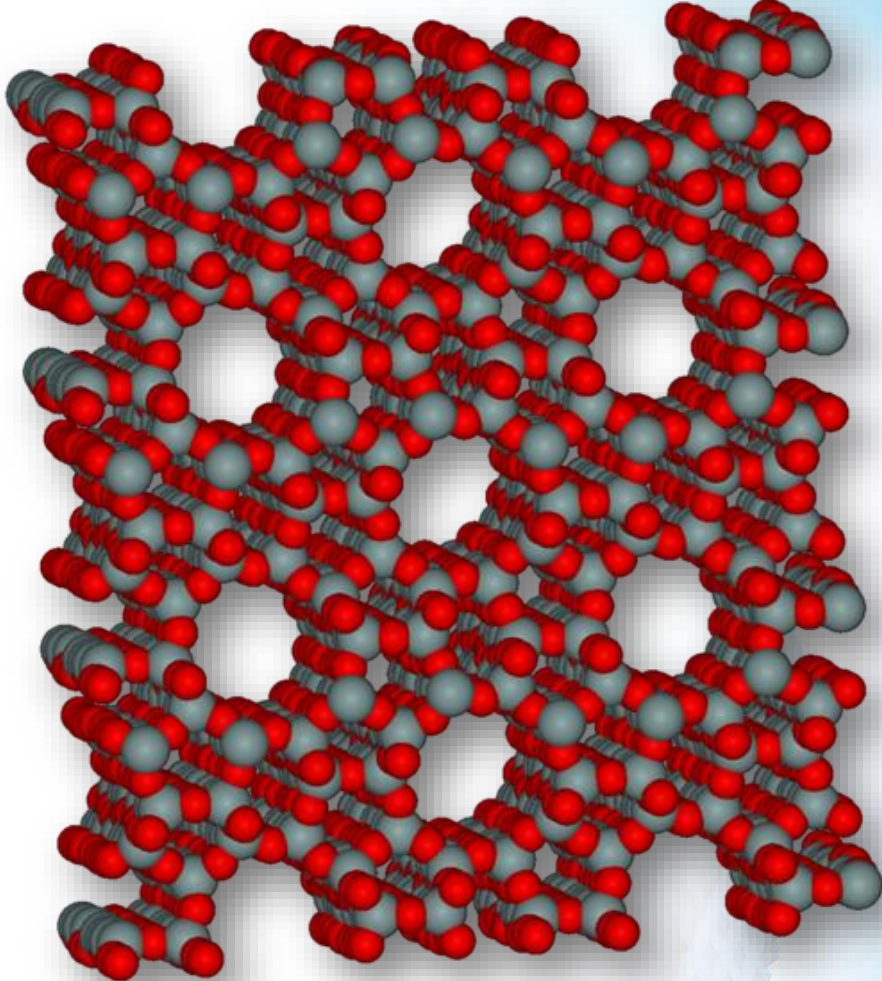
- ✓ **адсорбційні властивості** (цеоліти високо ефективні сорбенти різних речовин із газових сумішей і розчинів)
- ✓ **«молекулярні сита»** (кожний вид цеоліту сорбує молекули тільки певного розміру, не перевищуючого діаметру «вікна»)
- ✓ **катионообмінні властивості** (слабозв'язані катіони на внутрішній поверхні пор і вікон можуть легко обмінюватися на інші катіони)
- ✓ **каталітичні властивості** (енергія активації молекул у порах кристалічної ґратки цеолітів для ряду реакцій знижується).



Цеоліти

Густина 2-2,5. Твердість 3-5. Безбарвні або білі. Утворюються при температурі 250°C і тиску 200-300 МПа в результаті гідротермальних і метаморфічних процесів у вулканічних і вулканогенно-осадових породах.





Мікропориста молекулярна структура цеоліту, ZSM-5



Цеоліти

Цеоліт застосовується для виробництва високоміцного бетону, що дозволяє отримати на виході кращі характеристики, ніж у високоякісних портландцементях.

Для виробництва високоякісного бетону використовується суміш цементу та цеоліту в пропорціях від 19: 1 - до 6: 1.

Переваги цеоліту при додаванні в цемент:

- дозволяє підвищити активність цементу за рахунок оптимізації гранулометричного складу
- часткова заміна клінкера на 15-20% цеоліту дозволяє отримувати цемент марки 400, 500, пуццолановий портландцемент марки 300 зі скороченим часом схоплення
- підвищує марку цементу на 30-40 одиниць
- дозволяє покращити на 12 % розмелоздатність в'язучого



Внесення до складу бетонів цеоліту в оптимальних кількостях дозволяє зменшити витрату цементу в середньому на 50 кг на 1 куб.м бетону при збереженні марки бетону за міцністю.

Дослідження показали, що природні цеоліти можуть бути використані і **в ядерній енергетиці**, так як вони стійкі до ядерної деградації та дешевше органічних іонно-обмінних смол. Цеоліти швидко реагують з цементом і склом, що дозволяє створювати більш надійні **бетонні сховища для радіоактивних матеріалів**. Значні дослідницькі роботи в цій області проводилися в останні 15-20 років в таких країнах, як США, Канада, Болгарія, Франція, Німеччина, Великобританія, Японія.

Цеоліти особливо добре придатні **для виробництва гідралічних цементів**, стійких до хімічної дії середовища, наприклад таких, як морська вода.



Родовище: Сокирницьке родовище цеолітів площею 32 га в Хустському районі Закарпатської області.

Запаси родовища оцінюються понад 100 млн. т, з яких близько 30 млн. - цеоліт високої якості.

Цеоліти Закарпаття є найбільш якісними в Європі!

Природні цеоліти Сокирницького родовища мають високу пуццоланову активність (до 300 мг СаО на 1 грам) і можуть вводитися в дозах 10-20% від маси клінкеру. Крім того, цеоліт відіграє роль інтенсифікатора помелу клінкеру, збільшуючи продуктивність млина на 5-15%.



Цеоліти Закарпаття є алюмосилікатами лужних і лужноземельних металів, містять від 60 до 80% клиноптилоліту $(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, пластинчатого цеоліту моноклінної сингонії, що відносяться до висококремнеземистих різновидів. Це природні кристалічні алюмосилікати, структура яких утворена тетраедрами SiO_4 і AlO_4 , що об'єднані спільними вершинами в тривимірний каркас, пронизаний порожнинами та каналами (від 0,2 до 1,5 нм), які займають до 50% об'єму кристалу. Порожнини заповнені крупними іонами, що здатні до катіонного обміну без руйнування структури

Показник пуцоланової активності природного цеоліту в 2,3 рази вищий порівняно з золою винесення (активність за поглинанням CaO - 129,7 мг/г та CaSO_4 - 41,5 мг/г). Високі показники пуцоланової активності цеоліту (за поглинанням CaO - 300 мг/г та CaSO_4 - 147 мг/г) забезпечують інтенсивне зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у низькоосновні гідросилікати, гідросульфоалюмінати і гідроалюмінати кальцію [3].

Введення в процесі помелу додатково цеоліту до портландцементного клінкеру з доменним гранульованим шлаком дозволяє покращити на 12 % розмелоздатність в'язучого, при цьому добавка вапняку дозволяє підвищити активність композиційних портландцементів за рахунок оптимізації їх гранулометричного складу із забезпеченням більш широкого діапазону розподілу зерен за фракціями і тим самим зменшення об'єму пустот між зернами клінкеру.

*Композиційні портландцементи з добавками природного цеоліту та вапняку /
І. М. Гев'юк, Т. П. Кропивницька, М. А. Саницький // Ресурсоекономні матеріали,
конструкції, будівлі та споруди. - 2015. - Вип. 31. - С. 149-156.*

Цеоліт застосовується в тампонажних розчинах, що використовуються при оснащенні газових та нафтових свердловин.

Тампонажний цемент («ПЦТ») – це тип спеціального цементу, який використовується для облаштування свердловин для видобутку нафти або газу.

Поряд з високими вимогами до реології (рухомості) розчинів закладено і високі вимоги до температури експлуатації. Так, позначка **ПЦТ-50 (100)** означає робочу температуру до 50 °С (до 100 °С) відповідно.

Крім того, тампонажні розчини працюють при високих (і дуже високих) тисках навколишніх пластів *на глибинах до 10 км* в оточенні агресивного середовища. Грунтові води, розчини солі, нафта, газ (дуже часто із сірководнем), висока температура – це ті несприятливі фактори, впливу яких можуть зазнавати тампонажні цементы.



На ПрАТ «Івано-Франківськцемент» освоєно випуск 2-х тампонажних цементів – ПЦТ-50 і ПЦТ-100.

Речовинний склад тампонажного цементу виробництва ПАТ «Івано-Франківськцемент» становлять:

- ✓ клінкер нормованого мінералогічного складу – 75-95 % ;
- ✓ спеціальні добавки – до 20 %;
- ✓ кальцію сульфат – до 5%.

