

Введение Одним из направлений управления структурой и свойствами, экономической и технической эффективностью производства и применения вяжущих веществ является введение в их состав активных и инертных минеральных добавок природного и техногенного происхождения. При использовании в качестве минеральных добавок в вяжущие вещества отходов и побочных продуктов промышленности в определенной мере решаются и экологические проблемы, и задачи снижения потребления природных ресурсов [1-2]. В настоящее время при получении композиционных цементов применяется широкий перечень минеральных добавок с гидравлической и пуццолановой активностью различного происхождения. Разновидностью минеральных добавок с пуццолановыми свойствами являются молотые обожженные глины, применяемые еще в эпоху первых цивилизаций для повышения водостойкости известковых материалов. В последние десятилетия для повышения физико-технических свойств и долговечности цементных композиций находит применение метокаолин с высокой пуццолановой активностью, получаемый обжигом при температуре 600-800 °С каолинистых глин [3-5]. В связи ограниченностью месторождений каолинистых глин в ряде стран в качестве пуццолановых добавок в цементы и бетоны находят применение широко распространенные термоактивированные глины с ограниченным содержанием каолинита [6-8]. Одной из разновидностей минеральных добавок из готовых обожженных глин, обладающей пуццолановыми свойствами является отход производства керамзитового гравия – керамзитовая пыль. На каждом заводе керамзитового гравия ежедневно образуется 7-8 т. керамзитовой пыли [9]. Известна эффективность применения керамзитовой пыли в качестве минеральной добавки в цементных вяжущих [9-10]. В известных работах не представлены, однако, сведения о влиянии вещественного состава и дисперсности керамзитовой пыли на ее пуццолановые свойства. В настоящей работе приведены результаты таких исследований. Материалы и методы исследований В исследованиях использовались пробы керамзитовой пыли (КП): - цеха керамзитового гравия Нижнекамского ООО «Камэнергостройпром» с циклонов пылеочистки (КП-1) и с фильтров пылеочистки (КП-2); - цеха керамзитового гравия ООО «Строительное управление – 4» ОАО «Татстрой» с циклонов пылеочистки (КП-3); - цеха керамзитового гравия ООО «Уфимская гипсовая компания» с циклонов пылеочистки (КП-4). В таблице 1 приведены данные определения гранулометрического состава исследованных проб керамзитовой пыли. Таблица 1 - Гранулометрический состав проб керамзитовой пыли

Пробы	КП-1	КП-2	КП-3	КП-4	Остатки на ситах, %
1мм	26,71	8,20	-	-	0,63мм
26,66	10,83	0,74	1,41	0,5мм	8,21
4,3	3,08	3,57	0,315мм	11,58	4,38
15,94	18,17	0,2мм	11,41	1,07	23,42
29,06	0,1мм	11,65	2,85	23,25	35,39
0,05мм	3,48	16,88	22,51	10,5	Проход 0,05мм
0,3	51,94	11,06	1,9	При проведении исследований применялись методы:	- определение пуццолановой активности керамзитовой

пыли осуществлялось по поглощению CaO согласно методике ТУ 21-31-62-89; - определение удельной поверхности керамзитовой пыли на приборе ПСХ-9 методом Козени-Кармана по воздухопроницаемости и пористости уплотненного слоя порошка при атмосферном давлении; - определение гранулометрического состава молотой керамзитовой пыли методом лазерной диспергации объекта на приборе «LA-950» фирмы Horiba Instruments Ins; - рентгенофазовый анализ с использованием дифрактометра марки D8 ADVANCE корпорации «Bruker»; - комплексный дифференциально-термического анализа с использованием синхронного термоанализатора STA 409 PC компании «NETZSCH»; - электронной микроскопии шлифов образцов с напылением алюминия на электронном микроскопе РЭММА-202М ПО «Электрон». Результаты и обсуждение результатов Химический, фазовый и минеральный состав керамзитовой пыли На рисунках 1-2 приведены данные по глинистому сырью, используемому для производства керамзита на некоторых из заводов, где были отобраны пробы керамзитовой пыли, исследовавшиеся в данной работе. Керамзитовая пыль проб КП-1 и КП-2 получена на основе глины Биклянского месторождения, керамзитовая пыль пробы КП-3 получена на основе глины Тарн-Варского месторождения. Данные рентгенофазового анализа пробы глины Биклянского месторождения (рис. 1) показывают наличие монтмориллонита ($d = 14,3; 2,55; 1,49 \text{ \AA}$), присутствие каолинита ($d = 7,11; 4,44; 3,56 \text{ \AA}$) и гидрослюда ($d = 10,01; 5,02 \text{ \AA}$). Кроме того, в пробе присутствуют кварц ($d = 4,26; 3,34 \text{ \AA}$) и полевой шпат ($d = 3,18 \text{ \AA}$). По данным дифференциально-термического анализа пробы глины Тарн-Варского месторождения (рис. 2) установлено наличие эндоэффектов с максимумами при температурах 120 °C, 560 °C, 870 °C, характерных для монтмориллонита, являющегося основным компонентом данных глин и, возможно, гидрослюда, а также наличие эндоэффектов с максимумами при температурах 500 °C и 700 °C, характерных для каолинита. Рис. 1 - Рентгенограмма глины Биклянского месторождения В таблице 2 приведен химический состав исследованных проб керамзитовой пыли. Анализ приведенных в таблице 2 данных показывает, что по содержанию SiO₂ они отличаются незначительно. Проба КП-1 по сравнению с другими имеет повышенное содержание Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O и Na₂O. Рис. 2 - Термограмма глины Тарн-Варского месторождения

Таблица 2 - Химический состав проб керамзитовой пыли

Пробы	КП-1	КП-2	КП-3	КП-4	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ППП																																
Содержание в % на абсолютную сухую навеску	59,12	58,38	62,74	60,53	0,92	0,87	0,85	0,84	17,85	16,32	16,41	15,28	9,7	7,8	7,63	7,04	0,2	0,17	0,13	0,09	1,74	3,8	2,59	4,58	3,01	2,67	2,35	2,64	0,81	0,76	0,74	0,62	2,26	2,14	1,92	1,97	0,22	0,25	0,12	0,15	0,93	1,4	0,07	0,36	3,05	5,15	4,21	5,50

В таблице 3 приведены результаты исследований фазового и минерального состава проб керамзитовой пыли. Анализ данных таблицы 3. показывает, что проба КП-1 отличается от остальных проб повышенным суммарным содержанием негидратированных и дегидратированных глинистых минералов и

рентгеноаморфной фазы. Кристаллическая структура дегидратированных глинистые минералы, очевидно, в процессе термической обработки приобретает различную степень дефектности, рентгеноаморфная фаза включает продукты термообработки глинистых минералов, характеризующихся полным отсутствием кристалличности. Это, в частности, подтверждается отсутствием в минеральном составе керамзитовой пыли проб КП-1, КП-2 и КП-3 каолинита, присутствовавшего в составе исходного глинистого сырья (рис 1, 2), который при температурах 480-580 0С переходит в одноводный каолинит, а при температурах 580-590 0С – в метакаолин. В связи с этим целесообразно было определить содержание недегидратированной глины для рассмотренных в работе проб керамзитовой пыли. Анализ методом набухания по ГОСТ 8735-88 показал, что ее содержание в пробах КП-1, КП-2, КП-3 и КП-4 составляет, соответственно, 9,5; 11,3; 12,5 и 14,1 %. Таблица 3 - Минералогический состав проб керамзитовой пыли

Проба	Фазовый состав, мас. %
КП-1	Недегидратированные и дегидратированные глинистые минералы (гидрослюда, монтмориллонит) - 53; Кварц - 12; Полевые шпаты - 5; Ангидрит - 3; Рентгеноаморфная фаза - 27
КП-2	Недегидратированные и дегидратированные глинистые минералы (гидрослюда, монтмориллонит) - 46; Кварц - 17; Полевые шпаты - 6; Ангидрит - 3; Рентгеноаморфная фаза - 28
КП-3	Недегидратированные и дегидратированные глинистые минералы (гидрослюда, монтмориллонит) - 54; Кварц - 24; Полевые шпаты - 8; Рентгеноаморфная фаза - 14
КП-4	Недегидратированные и дегидратированные глинистые минералы (гидрослюда, монтмориллонит) - 45; Кварц - 14; Полевые шпаты - 8; Кальцит - 3; Рентгеноаморфная фаза - 30

Пуццолановая активность керамзитовой пыли и ее зависимость от удельной поверхности Исследования по стандартной методике ТУ 21-31-62-89 позволил установить, что в исходном состоянии пробы керамзитовой пыли КП-1, КП-2, КП-3 и КП-4 имеют пуццолановую активность по поглощению СаО, соответственно: 130;121;118 и 115 мг/г. Наиболее высокая пуццолановая активность пробы КП-1 по сравнению с другими связана с повышенным суммарным содержанием дегидратированных глинистых минералов и рентгеноаморфной фазы и пониженным содержанием недегидратированной глины. По представлениям авторов настоящей работы, повышение содержания недегидратированной глины приводит к повышенному экранированию ее частицами активных зарядных центров кристаллов дегидратированных минералов с нарушенной решеткой и снижению гидравлической активности керамзитовой пыли. Повышение содержания кварца может приводить к повышению гидравлической активности керамзитовой пыли в связи с увеличением содержания в ней аморфного кремнезема, образующегося на частицах кварца при обжиге и помоле. На рисунках 3-6 представлены результаты исследований гранулометрического состава методом лазерной диспергации проб керамзитовой пыли КП-1 в исходном немолотом состоянии и

молотой до удельной поверхности 250, 500 и 800 м²/кг. У исходной керамзитовой пыли наблюдается два ярко выраженных пика: первый – с максимальным содержанием частиц 6-15 мкм, соответствующий фракции 1-30 мкм, содержание которой в составе пробы составляет 25,2 %, второй – с максимальным содержанием частиц 300-800 мкм, соответствующий фракции 30-1500 мкм, содержание которой в составе пробы составляет 74,8 % (рис. 3). Средний размер частиц в пробе составляет 212,5 мкм. У керамзитовой пыли, размолотой до удельной поверхности до 250 м²/кг (рис. 4), наблюдается уменьшение среднего размера частиц до 183 мкм с некоторым увеличением доли более мелких фракций. Содержание фракции 1-30 мкм с максимумом, соответствующим размеру частиц 6-15 мкм, составляет 25,4 %; фракции 30-1000 мкм с максимумом, соответствующим размеру частиц 250-400 мкм – 74,6 %. При дальнейшем помоле керамзитовой пыли до удельной поверхности 500 м²/кг (рис. 5) средний размер частиц уменьшается до 101 мкм. Наблюдается увеличение содержания фракции 1-30 мкм с максимумом, соответствующим размеру частиц 6-15 мкм, до 32,9 % и, соответственно, уменьшение содержания фракции 30-1000 мкм с максимумом, соответствующим размеру частиц 200-350 мкм, до 67,1 %. Рис. 3 - Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц исходной немолотой пробы КП-1 У керамзитовой пыли, размолотой до удельной поверхности до 800 м²/кг (рис. 6), средний размер частиц уменьшается до 21 мкм. Содержание фракции 1-30 мкм с максимумом, соответствующим размеру частиц 6-15 мкм, составляет 55,6 %, содержание фракции 30-1000 мкм с максимумом, соответствующим размеру частиц 50-150 мкм, составляет 44,4 %. Рис. 4 - Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц пробы КП-1 молотой до удельной поверхности 250 м²/кг Рис. 5 - Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц пробы КП-1 молотой до удельной поверхности 500 м²/кг Рис. 6 - Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц пробы КП-1 молотой до удельной поверхности 800 м²/кг Увеличение тонкости помола свыше 800 м²/кг при существующем помольном оборудовании вызывает значительное увеличение продолжительности помола, что делает проведение дальнейших исследований в этом направлении нецелесообразным. В таблице 4 приведены результаты определения пуццолановой активности по поглощению СаО рассмотренных при проведении исследований проб молотой до различной удельной поверхности керамзитовой пыли. Анализ результатов исследований, приведенных в таблице 4 показывает, что с увеличением тонкости помола происходит закономерное повышение пуццолановой активности керамзитовой пыли. В зависимости от состава керамзитовой пыли по сравнению с исходными немолотыми пробами пуццолановая активность повышается при помоле до удельной поверхности 250 м²/кг – в 1,8-2,6 раза; до 500 м²/кг – в 3,2-3,3 раза, до 800 м²/кг – в 3,3-3,7 раза. Наиболее значительное повышение гидравлической

активности керамзитовой пыли достигается при ее помоле до 500 м²/кг. Таблица 4 - Пуццолановая активность по поглощению СаО проб керамзитовой пыли с различной удельной поверхностью

Проба	Удельная поверхность, м ² /кг	Активность, мг/г
КП-1	250	336
КП-2	250	316
КП-3	250	303
КП-4	250	292

Данные о целесообразности помола активных минеральных добавок до удельной поверхности 500-600 м²/кг при их введении, например, в шлакопортландцемент и шлакощелочные вяжущие приводятся и в работах [11, 12].

Заключение

Анализируя минеральный и фазовый состав керамзитовой пыли с учетом температурной области образования основного объема ее составляющих до 800 °С можно сделать вывод, что керамзитовую пыль следует рассматривать не в качестве керамического материала, а как термически активированную глину. Керамзитовая пыль является активной минеральной добавкой, пуццолановая активность которой возрастает с повышением суммарного содержания дегидратированных глинистых минералов с частично нарушенной решеткой и рентгеноаморфной фазы, включающей продукты термической обработки глинистых минералов, характеризующиеся полным отсутствием кристалличности, снижением содержания недегидратированной глины и увеличением дисперсности частиц. Установлен характер влияния на пуццолановую активность керамзитовой пыли ее химического, минерального, фазового и гранулометрического состава.