

Н.Г. ЧУМАЧЕНКО, д-р техн. наук,
Самарский государственный архитектурно-строительный университет

Влияние состава расплава и нерастворившегося остатка на свойства керамзитового гравия

Ведущее место в номенклатуре искусственных пористых заполнителей многие годы занимал керамзитовый гравий, поскольку технология производства этого заполнителя с большим диапазоном полезных свойств была хорошо освоена, а сырье широко распространено. Последнее десятилетие отмечено понижением значимости данного заполнителя и закрытием ряда предприятий. Это происходило прежде всего из-за ограниченности запасов кондиционного керамзитового сырья, а также из-за снижения спроса на этот заполнитель. Последнее определялось не только неудовлетворительными теплотехническими характеристиками «тяжелого» керамзитового гравия, но и переходом на новые (многослойные) конструктивные решения ограждающих конструкций. Эксплуатация таких конструкций выявила недостатки их решений. И в настоящее время все чаще рассматривается вопрос о возвращении к однослойным бетонным конструкциям с применением искусственных заполнителей, прежде всего алюмосиликатных.

Одним из направлений модернизации производства алюмосиликатного искусственного пористого заполнителя является переход на многокомпонентные природные и техногенные алюмосиликатные шихты, что, как правило, приводит к увеличению количества компонентов с 1–2 до 4–10. Для реализации данного подхода необходимо оперативно разрабатывать эффективные со-

ставы шихт, которые обеспечили бы получение материалов с заданными свойствами при оптимальном сочетании технико-экономических показателей. Подобную задачу приходится решать при переходе на новые источники сырья из-за истощения запасов или снижения качества эксплуатируемых месторождений, а также при использовании нетрадиционного сырья, например промышленных отходов. В этих условиях существующие методы оценки пригодности сырья для производства алюмосиликатных искусственных пористых заполнителей (АИПЗ) и проектирования составов становятся малоэффективными. Поэтому при проектировании составов из многокомпонентных сырьевых шихт необходим качественно новый подход, основанный на использовании методов математического моделирования и специального программного обеспечения.

Известно, что химический состав сырья влияет на фазовый состав керамзита [1–10] и соответственно на его свойства. Однако мнения специалистов противоречивы, что не позволяет использовать известные данные для направленного проектирования составов.

Достоверность прогнозируемых данных о количестве образующегося при обжиге расплава [11], полученных с использованием разработанного расчетного метода [12–14], позволяет проанализировать известные сведения и открывает широкие возможности для объяснения

Таблица 1

Химический состав керамзитовых глин и стеклофазы керамзита

Наименование керамзита	Вид определения	Химический состав, мас. %						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	R ₂ O
Смышляевский	Глины [15]	60,16	20,36	5,46	3,58	2,78	3,38	3,34
	Стеклофазы [15]	68	13,9	–	8,5	3,3	1,65	4,35
	Стеклофазы – расчетный при t = 1112°C	65,06	13,66	–	10,04	3,29	4	3,95
Ачинский	Глины [15]	65,24	19,09	3,98	2,73	1,96	2,15	3,95
	Стеклофазы [15]	66,2	17,3	–	6,9	2,08	1,77	5,9
	Стеклофазы – расчетный при t = 1084°C	68,25	13,16	–	8,16	2,54	2,78	5,11
Октябрьский	Глины [15]	61,56	21,19	2,42	5,2	1,92	1,53	4,66
	Стеклофазы [15]	61,4	21,4	–	7,91	2,43	–	6,96
	Стеклофазы – расчетный при t = 1024°C	70,38	12,03	–	10,68	0,15	–	6,75
Омский	Глины [15]	67,08	14,38	2,13	3,09	6,35	2,17	3,53
	Стеклофазы [15]	67,2	6,94	–	7,85	10	2,18	5,7
	Стеклофазы – расчетный при t = 1073°C	67,47	12,9	–	7,39	7,75	–	4,49
Кряжский	Глины [15]	61	18,21	3,12	4,87	4,15	3,56	4,47
	Стеклофазы [15]	64,8	11,9	–	9,66	5,5	1,82	6,17
	Стеклофазы – расчетный при t = 1039°C	69,11	12,28	–	10,33	2,28	–	6
Образцово-Печорский	Глины [15]	59,84	25,6	5,26	2,82	2,1	1,71	3,44
	Стеклофазы [15]	64,3	16,3	–	10,1	2,95	–	5,75
	Стеклофазы – расчетный при t = 1082,3°C	66,5	13,09	–	10,41	2,9	2,36	4,74
Энемский	Глины [15]	62,76	21,45	2,49	4,86	2,82	1,58	3,55
	Стеклофазы [15]	67,7	13,9	–	9,05	3,97	0,1	5,17
	Стеклофазы – расчетный при t = 1079°C	67,06	13,05	–	9,73	3,13	2,17	4,86

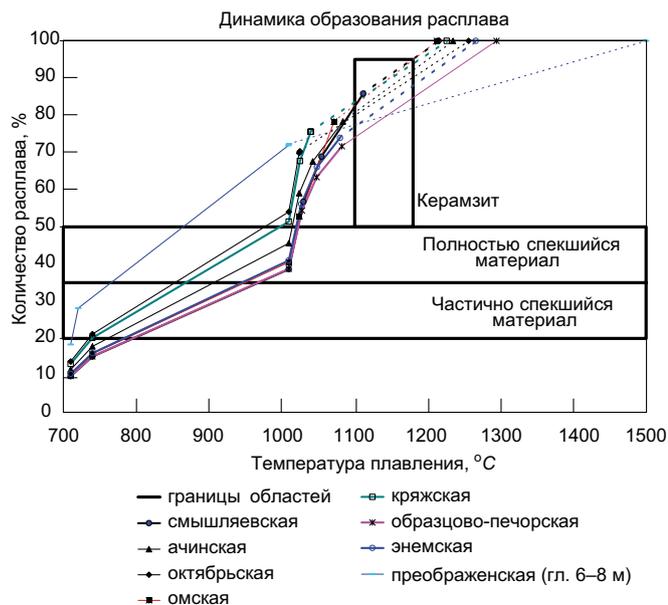


Рис. 1. Динамика образования расплава керамзитовых глин

процессов формирования структуры керамзита. Наиболее полные исследования о влиянии химического состава сырья на фазовый состав керамзита выполнены М.К. Кабановой под руководством В.В. Еременко. Были определены содержание и состав стеклофазы и кристаллических фаз для семи проб глинистого сырья разной степени вспучивания. По этим данным выполнен расчет в соответствии с разработанным методом [12–14] с учетом содержания в глинах кварца и частичного его растворения, наличия органических включений и полного восстановления оксидов железа. Сравнение экспериментальных и расчетных составов стеклофазы показано в табл. 1, а полного фазового состава – в табл. 2.

Общая оценка результатов сопоставления экспериментальных и расчетных данных приведена ниже. Как следует из табл. 1, расчетные составы расплава и фактические составы стеклофазы близки, хотя общее содержание расплава несколько выше фактического содержания стеклофазы. Это вполне объяснимо и связано с частичной кристаллизацией расплава при охлаждении. Наличие во всех пробах гематита является закономерным следствием недостаточного развития окислительно-восстановительных процессов на по-

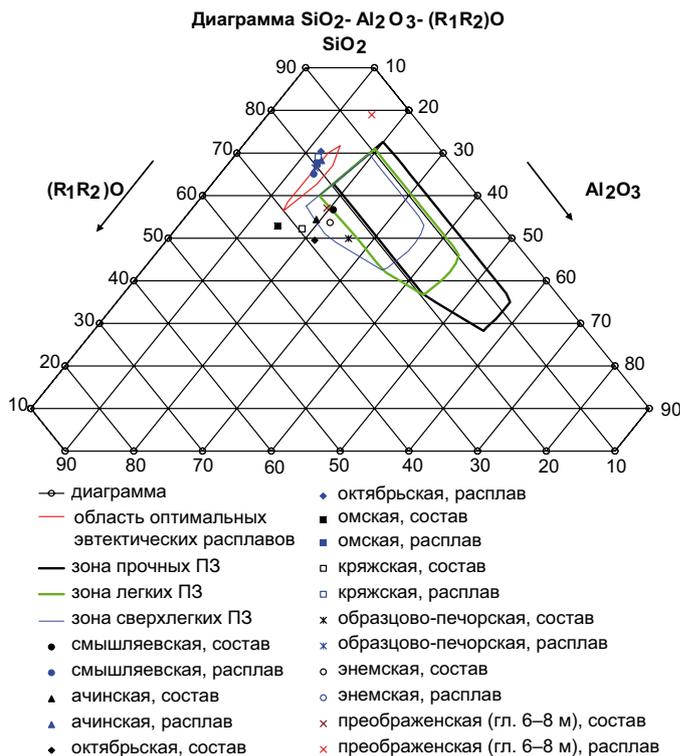


Рис. 2. Расположение фигуративных точек керамзитовых глин на диаграмме

верхности гранул: расчет же ориентирован на полное восстановление оксидов железа, что характерно для сердцевины гранул.

Обнаруженный во всех пробах полевой шпат является не остаточным, а образованным из расплава, что возможно для составов расплавов, находящихся в поле кристаллизации полевого шпата. Это согласуется с выполненным анализом изменения фазового состава керамзита, например для смышляевской глины. Рентгеноструктурным анализом полевой шпат зафиксирован вплоть до 800°C и вновь появляется при 1100°C.

Наличие во всех пробах муллита подтверждается присутствием в составе нерастворившегося остатка кремнезема и глинозема. Шпинель также обнаружена во всех пробах. Данное явление говорит о том, что входящие в состав кристаллической решетки монтмориллонита (основного глинистого минерала керамзитовых

Таблица 2

Фазовый состав керамзита

Наименование керамзита	Содержание фаз (факт./расчет.), %		Расчетный состав нерастворившегося остатка, %				Фактический минералогический состав кристаллических фаз, %					
	Стеклофаза	Кристаллическая	SiO ₂ аморф.	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Кварц	Кристаллит	Шпинель MgO Al ₂ O ₃	Гематит Fe ₂ O ₃	Муллит	Полевые шпаты
Смышляевский	73,7 79,01	26,3 20,99	5,23	8,95	–	–	6,2	1,5	7,8	2,9	4	3,9
Ачинский	66,8 67	33,2 33	12,64	9,03	–	–	16,5	1	3,5	2,2	4	6
Октябрьский	66,75 65,13	33,25 34,87	13,18	13,11	1,85	1,56	18,5	1	5,45	2,5	2,5	3,3
Омский	56,2 59	44,8 41	15,75	4,18	0,25	2,14	22,8	1	3,5	1	6,5	10
Кряжский	70,3 73,63	29,7 26,27	8,78	9,26	2,51	3,63	12,3	1	8,3	1,3	3,3	3,5
Образцово-Печорский	69,4 69,15	30,4 30,85	11,46	16,89	–	–	13,3	–	6,1	1,5	8,5	1
Энемский	67,7 71,13	32,3 28,87	14	12,08	–	–	14	Следы	5,5	1,3	10	1,5

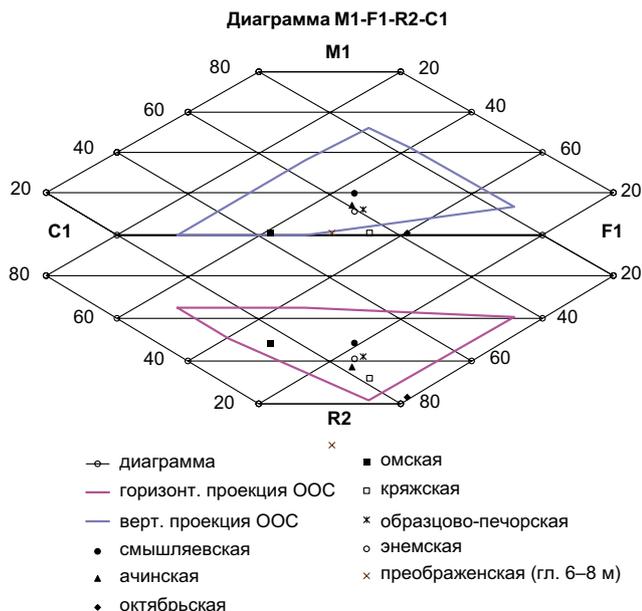


Рис. 3. Расположение фигуративных точек керамзитовых глин на диаграмме

глин) ионы магния способны образовывать в первую очередь двухкомпонентную шпинель, а не трехкомпонентную алюмосиликатную эвтектику.

Идентификация экспериментальных и расчетных данных (табл. 1 и 2) подтверждает выдвинутую гипотезу о последовательности вовлечения плавней в расплав [11]. Так, в стеклофазе наблюдается превышение содержания щелочей, железа и CaO, а содержание Al_2O_3 и MgO увеличивается в кристаллической фазе и уменьшается в стеклофазе. Кристаллические новообразования формируются в основном с участием щелочно-земельных оксидов, но только в сочетании с тугоплавкими оксидами – CaO с SiO_2 и MgO с Al_2O_3 .

Более наглядно влияние химического состава сырья на качество керамзита можно оценить по динамике образования расплава (рис. 1) и по расположению фигуративных точек относительно оптимальных областей (рис. 2 и 3).

Как следует из рис. 1, наиболее идеальное совпадение образования нужного количества расплава и интенсивного газовыделения свойственно для смышляевской глины. Во всех других глинах при обжиге образуется

меньше расплава, а температура его образования опережает процесс интенсивного газовыделения.

Анализируемые данные, полученные В.В. Еременко и М.К. Кабановой, подтвердили положения о том, что шихты, обеспечивающие максимальное вспучивание, расположены в теоретически обоснованных оптимальных областях. Из анализируемых глин только смышляевская удовлетворяет этим требованиям, что объясняет получение самого легкого керамзита. Любое отклонение от оптимального состава отрицательно сказывается на технологических характеристиках и свойствах керамзита.

Соотношение плавней в глине Ачинского месторождения, так же как и для смышляевской глины, соответствует оптимальному. Однако более высокое содержание кварца и меньшее количество расплава объясняют повышенную плотность.

Для октябрьского керамзита характерна самая высокая плотность, что согласуется с расчетно-графической оценкой. Глина по соотношению плавней (рис. 3), составу эвтектического расплава (рис. 2) не соответствует оптимальному. Из-за недостатка аморфного кремнезема оксид CaO играет отрицательную роль, а оксид MgO не выполняет функцию расширения интервала вспучивания.

На границе зоны оптимальных соотношений между эвтектическими расплавами располагается фигуративная точка омской глины (рис. 3). Сильно завышенное содержание CaO и отсутствие магниевого эвтектики отрицательно сказываются на свойствах керамзита.

В кряжской глине ощущается недостаток MgO (рис. 3), но увеличенное содержание глинозема повышает вязкость первичного расплава, что, с одной стороны, расширяет интервал вспучивания, а с другой – не способствует повышению коэффициента вспучивания. Марка керамзита довольно высокая – 500.

Анализируемая проба образцово-печорской глины по соотношению плавней относится к оптимальным керамзитовым, однако недостаточное количество расплава не обеспечивает максимального вспучивания. Аналогичную характеристику можно дать энемской глине.

Химический состав стеклофазы и фазовый состав керамзита оказывают существенное влияние на его прочность. Содержание щелочей в составе стеклофазы может изменяться в широком интервале. Положительное влияние щелочей на прочность силикатного стекла сказывается только в сочетании с глиноземом. Роль ионов щелочей в этом случае сводится к компенсации недостающего заряда алюмокремнекислородных цепей. Они не



Рис. 4. Стеклофаза керамзита: а – смышляевского; б – ачинского; в – образцово-печорского

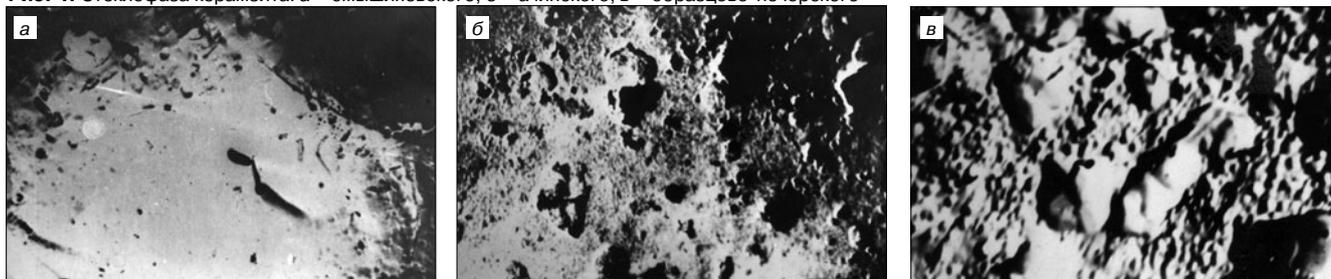


Рис. 5. Микроструктура керамзита на основе смышляевской глины с разным количеством кварца: а – 100% смышляевской глины; б – 95% смышляевской глины + 5% кварца; в – 80% смышляевской глины + 20% кварца

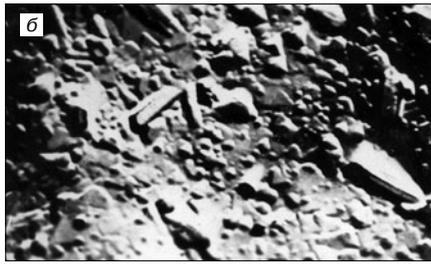
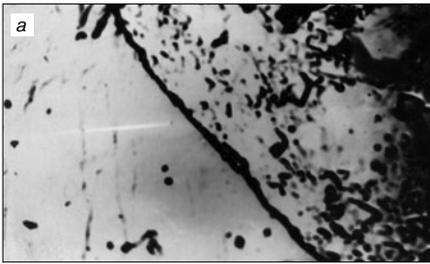


Рис. 6. Образование гематита в кряжском керамзите: а – внутренний слой; б – поверхностный слой



Рис. 7. Зерна кварца в смышляевском керамзите

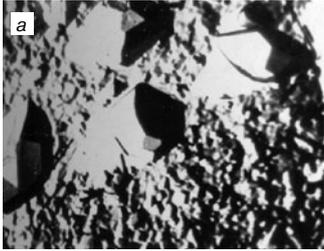


Рис. 8. Кристаллические новообразования в керамзите: а – кристаллы шпинели в смышляевском керамзите; б – кристаллы муллита в омском керамзите; в – кристаллы анортита в ачинском керамзите; г – кристаллы кристобалита в смышляевском керамзите

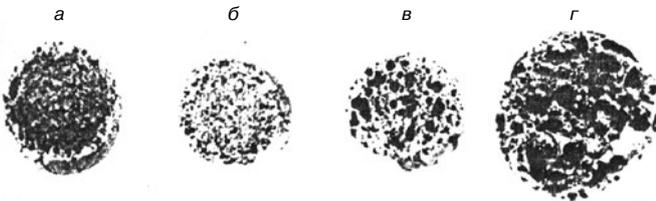


Рис. 9. Макроструктура керамзита: а – смышляевского; б – образцово-печорского; в – омского; г – октябрьского

являются деполимеризаторами и не уменьшают прочности. Только при избытке щелочей и недостатке глинозема и кремнезема прочность снижается, что связано с разрывом алюмосиликатных цепей, которое приводит к резкому снижению вязкости расплава и образованию крупнопористой структуры.

Преобладание в составе плавней щелочей и оксидов железа приводит к уменьшению интервала плавкости. Этот эффект также объясняется свойствами эвтектических алюмосиликатных расплавов. Оксиды Na_2O и FeO образуют легкоплавкие эвтектики, имеющие практически одинаковую температуру плавления (1050 и 1073°C). Поэтому натрий – железистое стекло имеет короткий интервал плавкости, легко разжигается при повышении температуры, что также приводит к образованию крупночешуйчатой структуры. Этот недостаток отсутствует, если в сырье есть оптимальное количество CaO и MgO .

При отсутствии или недостатке в шихте MgO , когда она располагается вблизи плоскости $\text{R}_2\text{C}_1\text{F}_1$ (рис. 3), процесс характеризуется коротким интервалом вспучивания – не более 20°C , так как максимальная температура образования расплава около 1118°C , что характерно для октябрьской, омской и кряжской глин.

Если в шихтах отсутствует CaO , то в интервале температур растворения эвтектики С1 в первичном расплаве, образованном R2 и F1, возможно его разжижение, что ухудшает структуру заполнителя, а в производственных условиях может привести к козлообразованию.

Электронно-микроскопические исследования керамзита (рис. 4–8) свидетельствуют о достоверности разработанного расчетного метода в прогнозировании фазового состава, вида и структуры остаточных минералов и новообразований.

Основная масса хорошо вспучившихся глин переходит в расплав (рис. 4). Количество расплава уменьшается с увеличением тугоплавких добавок. На рис. 5 показана микроструктура керамзита на основе смышляевской глины с разным количеством кварца. Гематит в основном

образуется в поверхностном слое при контакте с окислительной средой (рис. 6). К числу нерастворившихся остатков исходных минералов относится кварц (рис. 7).

Вид и структура новообразований определяются химическим составом шихты. К числу новообразований относятся: шпинель, муллит, анортит, а также кристобалит (рис. 8). Образование этих фаз согласуется с расчетными характеристиками (табл. 2).

Присутствие в нерастворившемся остатке смышляевской глины MgO , Al_2O_3 , и SiO_2 способствует образованию в первую очередь шпинели (рис. 8, а), что объясняется наибольшей подвижностью оксида магния. При отношении $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ в нерастворившемся остатке, близком к муллиту (характерно для омского керамзита – рис. 8, б), зафиксировано значительное образование последнего. Армирующие действия муллита сказались на повышении прочности керамзита. Расположение образовавшегося расплава в ачинском керамзите в поле кристаллизации полевого шпата способствовало образованию из расплава анортита (рис. 8, в), а неусвоенный расплавом аморфный кремнезем глинистых минералов, как свойственно для смышляевской глины, переходит в кристобалит.

Приведенный анализ свидетельствует о невозможности применения оценки качества керамзитового сырья по прямому соотношению плавней и тугоплавких оксидов, как это предлагается рядом исследований [2, 8, 16–18], а также с учетом принципа унификации катионов [19]. Предлагаемый расчетно-графический метод оценки более нагляден и достоверен.

Указанные прогнозируемые изменения вязкости и характер изменения интервала вспучивания согласуются с реальной структурой керамзита (рис. 9).

Проведенные исследования определили характер фазовых превращений, происходящих при получении керамических материалов (рис. 10), и расширили возможности расчетного метода, с помощью которого можно прогнозировать состав кристаллических фаз новообразований. Часть расчетного расплава может закристаллизоваться при охлаждении. Наиболее вероятной кристаллической фазой будут полевые шпаты, в поле кристаллизации которого попадают чаще всего керамзитовые глины. К оставшимся нерастворившимся тугоплавким фазам относится кварц, количество которого по сравнению с содержанием его в исходной глине изменяется незначительно. К кристаллическим фазам новообразований, сформированных из остатков глинообразующих минералов, относятся: муллит – образуется при наличии в нерастворившемся остатке SiO_2 и Al_2O_3 ; кристобалит – об-

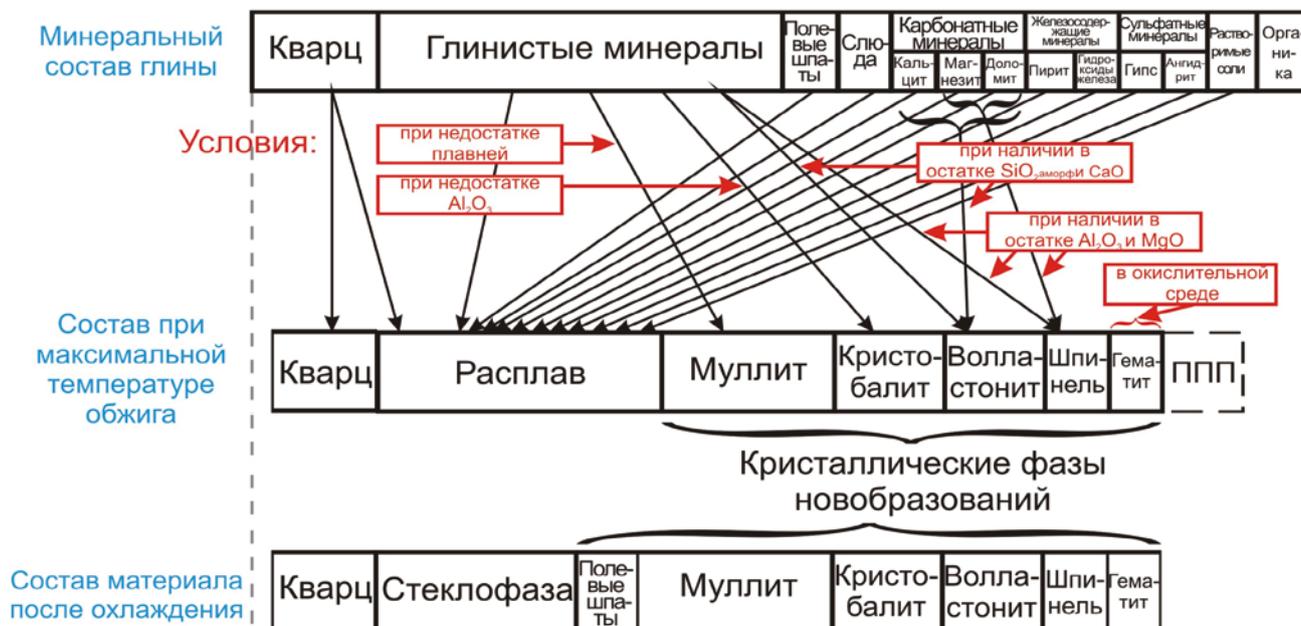


Рис. 10. Изменения фазового состава, происходящие при получении керамических материалов

разуется при недостатке в нерастворившемся остатке Al_2O_3 ; шпинель — образуется при наличии в нерастворившемся остатке Al_2O_3 и MgO ; волластонит — образуется при наличии в нерастворившемся остатке CaO и SiO_2 . Определенные условия этих фазовых превращений открывают широкие возможности в целенаправленном изменении их с целью получения материалов с заданными свойствами.

Список литературы

- Guband J. C., Murat M. Fabrication industrielle de largile expansse // SILICATES INDUSTRIELS, 1968, Pp. 145–151.
- Thone H.H. Ein Wirtschaftliches Verfahren zur Blahtonenzugnung / KERAM. Z. 1967. № 11. 19 p.
- Блюмен Л.М., Воронов А.Г. Физико-химические основы процессов вспучивания глинистых пород (образование керамзита) и задачи дальнейших исследований в этой области // Труды РосНИИМС. 1969. № 21.
- Жуков А.В. Искусственные пористые заполнители из горных пород. Киев: Госстройиздат УССР, 1962, 310 с.
- Коларова М., Карагозова Л., Коларов Н. Химичният състав като критерий за определяне пригодността на глините за производство на керамзит // Строителни материали и силикатна промишленост. НРБ. 1977. Т. 18. № 10. С. 18–22.
- Колесников Е.А., Волчек Л.Л. Влияние химического состава на вспучиваемость глин // Техн. информ. ВНИИЭСМ. Сер.: Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. 1971. Вып. 3. С. 21–23.
- Онацкий С.П. Производство керамзита. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1987. 333 с.
- Производство керамзита в ФРГ // Техн. информ. ВНИИЭСМ. Сер.: Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. 1970. Вып. 1. С. 17–19.
- Сафронов В.С., Шенн В.И., Савина В.Г. К вопросу оценки пригодности глинистого сырья для производства керамзита по химическому составу // Снижение материалоемкости и повышения долговечности строительных изделий. Киев, 1974. С. 58–68.
- Хоффманн Х. Трибомеханическая активация вспучивающихся глин. НИИКерамзит: ОНТИ. Перевод № 547. 19 с.

- Новопашин А.А., Шеняпин А.А., Чумаченко Н.Г. Определение количества и состава расплава, образующегося при обжиге керамических масс, Депомир. рук. № 1240. Указатель неопубликованных и ведомственных материалов. ВНИИЭСМ. Сер. 11: Стекло и стеклоизделия. Керамические материалы и изделия. Нерудные и неметаллорудные материалы. 1985. Вып. 6. № 313. 20 с.
- Чумаченко Н.Г., Чудин А.Н. Программы для ЭВМ № 990185. Программный комплекс для оценки минерального алюмосиликатного сырья. М.: РОСПАТЕНТ, 1999.
- Чумаченко Н.Г., Чудин А.Н. Компьютерная оценка минерального сырья для производства пористых заполнителей // Строительные материалы. 1999. № 4. С. 25–26.
- Чумаченко Н.Г., Чудин А.Н. Новые расчетно-графические методы прогнозирования качества строительной керамики // Сб. научн. тр.: Градостроительство, современные строительные конструкции, технологии, инженерные системы. Магнитогорск: МГТУ им. Г.И. Носова, 1999. С. 219–229.
- Ермоленко Н.Н. Исследование стеклообразования и кристаллизационных свойств стекол системы $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO-CaO-Na_2O$ // Новые стекла и стекломатериалы: Сб. Минск: Наука и техника, 1965.
- Еременко В.В., Лукоянчева Т.П., Петров В.П. Оценка качества сырья и опыт получения высокопористого керамзитового гравия // Техн. информ. ВНИИЭСМ. Сер.: Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. 1970. Вып. 2. С. 14–20.
- Павлов В.Ф. Вязкость легкоплавких глин в интервале 800–1200°C // Тр. НИИСтройкерамики. М., 1960. Вып. 16. С. 30–47.
- Петров В.П., Глуценко Л.Н. Выбор сырья для производства керамзита, применяемого в конструкционных бетонах // Реф. информ. ВНИИЭСМ. Сер.: Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. 1975. Вып. 11. С. 11–13.
- Новопашин А.А. Об унификации модифицирующих катионов в силикатных и алюмосиликатных системах // Труды НИИКерамзита. 1971. Вып. 5. С. 94–106.