



*Приета: 18.03.2016 г.
Преработена: 11.04.2016 г.
Одобрена: 22.04.2016 г.*

ОЦЕНКА НА ПУЦОЛАНОВА АКТИВНОСТ НА АКТИВНИ МИНЕРАЛНИ ДОБАВКИ НА БАЗА НАКАЛЕНИ ГЛИНИ

Б. Братоев¹

Ключови думи: пуцоланова активност, накалявани на глини, активни минерални добавки

РЕЗЮМЕ

В статията е проведен анализ на пуцолановата активност на пет глини, намиращи се на територията на Република България. За оценка на пуцолановата активност са използвани три директни и един недиректен метод. От недиректните тестове са използвани тест на Фратини, тест на Шапел и тест съгласно БДС 16720-87. Като директен метод е приложен показател на активност за бетони. Проведени са изпитвания за *E*-модул на изготвените бетонни пробни тела. Направена е съпоставка между тест на Фратини и показател на активност.

1. Въведение

Бетонът без съмнение е най-широко използваният строителен материал в световен мащаб. Това се дължи главно на изобилието от суровини за производството на цимент, относително ниската себестойност, разнообразието и адаптивността на материала да бъде отлят и формован в различни форми. Свойствата на бетона могат да се изменят в широки граници и същевременно да му бъдат придавани почти всякакви форми. Бетонът е огнеустойчив и дълготраен материал, осигуряващ носеща способност на конструкции-те, изградени от него. Въпреки тези предимства набавянето на суровини и производството на цимент е индустрия, която използва значителни количества енергия, генерираща огромни количества въглероден диоксид (CO₂), които се освобождават в атмосферата. Това налага търсенето на алтернативни материали, които да позволяват заместване на

¹ Бранимир Димитров Братоев, инж. докторант, кат. „Строителни материали и изолации“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: branimir.bratoev@yahoo.com

част от масата на цимента при направата на бетони и циментови композитни материали. Те могат да бъдат естествени материали, индустриални отпадъци, продукти, получени при различни производства, или други материали, които изискват по-малко енергия за производство в сравнение с цимента. Част от тези материали са активните минерални добавки от естествен или изкуствен произход [1].

Активните минерални добавки представляват неорганични естествени или изкуствени материали, които ситно смлени и смесени с въздушна вар, придобиват хидравлични свойства, т.е. свързват се с въздуха и под вода, при което под вода не само запазват, но и увеличават якостта си. Естествените кисели и калцинирани пуцолани са част от активните минерални добавки, които могат да бъдат използвани за тези цели [2].

2. Цел и обхват на изследването

В настоящата научна тема са разгледани пет глинени, добити в кариери, намиращи се на територията на Република България, за които се проучва възможността от използването им като активни минерални добавки след процеси на изсушаване, смилане, накаливане и повторно смилане. В табл. 1 е представен минералния състав на глините. Използваните пет глинени са както следва:

- Огнеупорна глина от находище Славяново, област Плевен – обозначена като „С“.
- Огнеупорна глина от находище Сух Кладенец, област Плевен – обозначена като „СК“.
- Бентонитова глина от находище близо до гр. Кърджали – обозначена като „Б“.
- Глина от находище в с. Бутово, област Велико Търново – обозначена като „ББ“.
- Глина от находище в област Димитровград – обозначена като „Д“.

За оценка на пуцолановата активност са използвани три директни и един не директен тест. От не директните тестове са използвани тест на Фратини, тест на Шапел и тест съгласно БДС 16720-87. Като директен метод е приложен показател на активност за бетони. Проведени са изпитвания за определяне на E -модул на изготвените бетонни пробни тела. Изготвен е анализ на корелацията между тест на Фратини и показател на активност.

3. Подготовка и накаливане на глините

Всяка една от глините се изсушава предварително за 48 часа при температура от 105 °С, след което се смилва в стоманена топкова мелница. Така подготвената суровина се подлага на накаливане.

Съгласно [3] при производството на метакаолин следва да се получава активна минерална добавка, която има загуби при накаливане от 0.3 – 1%. Въпреки това най-добри резултати могат да се очакват между 0.5 – 0.7%. За активните минерални добавки, при които е възможно, ще се търси времетраене за изпичане при оптимална температура, при която загубите при накаливане са в интервала между 0.3 – 1% отнесено към глинестото вещество във всеки един от материалите. Избрани са две температури за накаливане при 650 и 800 °С.

При глини С, Б и ББ има съдържание на минерала калцит съответно 3.9, 11.5 и 4.4%. Калцитът се разлага между 600 и 800 °С [4] на CO_2 и CaO и при така подобрите първоначални температури за наляване на глините С, Б и ББ следва да се вземе предвид при определяне на загубите при наляване на материалите, така че резултатите не могат да послужат за пълно оценяване на степента на дехидроксилиране на глините. Резултатите са представени в табл. 1.

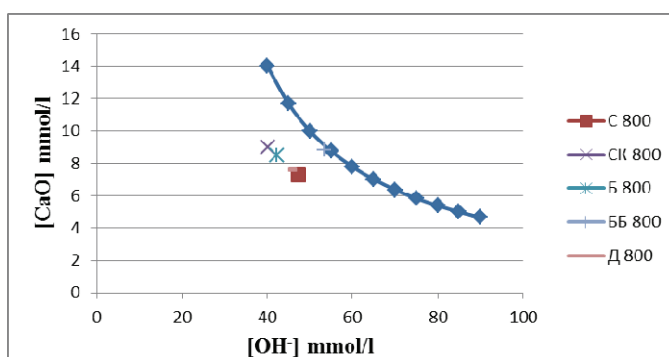
Таблица 1

Добавка	Съдържание на калцит [%]	Съдържание на глинести минерали	Желани загуби при наляване [%]	Време за наляване [мин]	Загуби при наляване [%]	Ново време за наляване [мин]	Нови загуби при наляване [%]	Окончателно прието време за наляване [мин]
С 650	3.9	51%	0,6 – 2	40	0.61	-	-	40
С 800				20	0.85	-	-	20
СК 650	0	82%	0.4 – 1.3	40	1.58	50	1.22	50
СК 800				20	0.74	-	-	20
Б 650	11.5	58%	0.6 – 1.8	40	4.68	-	-	40
Б 800				20	4.17	-	-	20
ББ 650	4.4	49%	0.7 – 2.1	40	3.09	-	-	40
ББ 800				20	1.96	-	-	20
Д 650	0	29%	1.1 – 3.5	40	3.34	-	-	40
Д 800				20	1.38	-	-	20

След анализиране на получените резултати от загубите при наляване е избрана температура от 800 °С и времетраене от 20 минути за изпичане на глините. Така подготвените активни минерални добавки се подлагат на повторно смилане за още 40 минути.

4. Резултати и изводи от изследването

4.1. Тест на Фратини



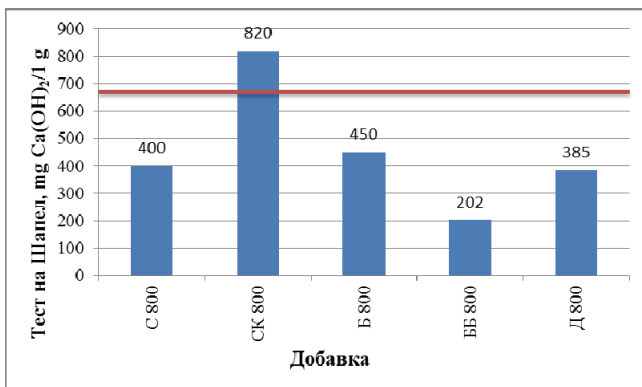
Фиг. 1. Тест на Фратини за добавки с накалени глини при 800 °С на 28-ия ден

За всяка една от добавките е проведен тест на Фратини съгласно БДС EN ISO 196-5. Резултатите са представени на фиг. 1. С изключение на добавка ББ 800, която лежи на кривата на разтворимост на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и е с нулева пуцоланова активност, всички останали добавки проявяват пуцоланови свойства.

4.2. Тест на Шапел

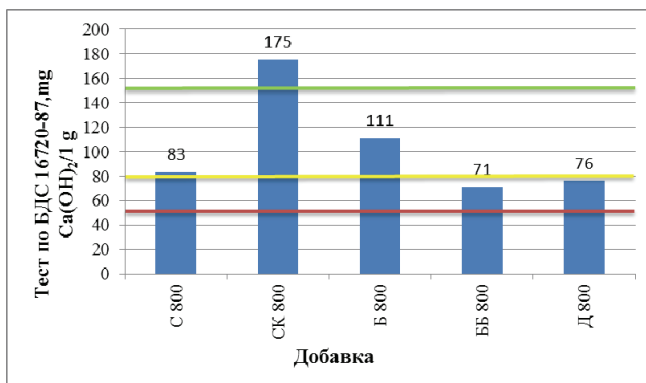
За определяне на пуцолановата активност на изпечените глинни е използван модифициран метод на Шапел съгласно френския патент NF P 18-513, Annexe A. Опитите за тест на Шапел са провеждани при съотношение 1 g CaO и 1 g изпечена глина. По останалите показатели е спазена процедурата на стандарта. Макар че методът на Chapelle е предназначен за определяне на пуцолановата активност на метакаолин, той успешно е прилаган и за други пуцолани, като глинни и пепели с различен състав и произход [5]. Резултатите са представени на фиг. 2.

Съгласно изискванията, посочени в патента при използване на 10% метакаолин, активността му следва да бъде минимум 660 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ пуцолан, еквивалентно на 872 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ пуцолан и добавка СК 800 удоледотворява това изискване.



Фиг. 2. Тест на Шапел за накалени при 800 °C глинни

4.3. Тест по БДС 16720-87



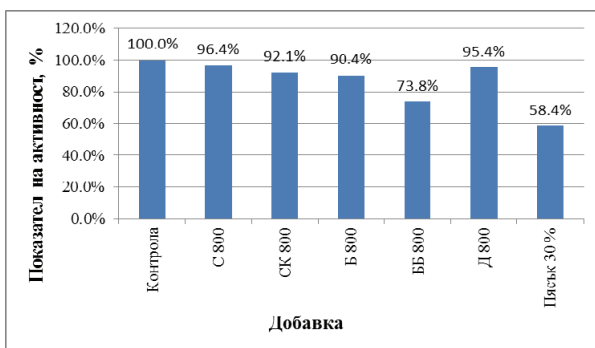
Фиг. 3. Тест за пуцоланова активност на добавки с накалени при 800 °C глинни, съгласно БДС 16720-87

Опитите за определяне на пуцолановата активност по БДС 16720-87 [6] се провеждат като определено количество пуцолан се смесва с наситен на вар разтвор в съотношение, осигуряващо излишък на варта за завършване на пуцолановата реакция и сместа отлежава до 30 дни при $T = 20 \pm 2$ °С, с периодично разбъркване. Чрез проследяване на степента на свързване на варта пуцоланите се делят на високоактивни, средноактивни и нискоактивни, всеки грам от които свързва съответно не по-малко от 150, 80 и 50 mg CaO. Резултатите са представени на фиг. 3.

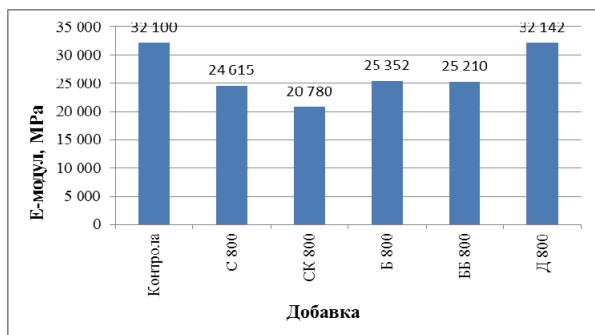
От получените резултати можем да заключим, че добавки ББ 800 и Д 800 са слабоактивни, С 800 и Б 800 средноактивни и единствено СК 800 проявява силна пуцоланова активност.

4.4. Показател на активност

Изготвени са кубични и призматични бетонни пробни тела със съдържание на активни минерални добавки 30% от масата на цимента. Водоциментовото отношение е $W = 0.55$, а класът на бетона на контролната проба е С30/37. Изготвен е състав без активна минерална добавка, като е използван кварцов пясък отново с 30% заместване от масата на цимента. Пробни тела са тествани на якост на натиск на 28-ия ден съгласно БДС EN 13892-2:2003 и E -модул. Резултатите, представени на фиг. 4, показват, че няма добавка, която да достигне якостта на контролната проба. Въпреки това всички добавки, с изключение на ББ 800, постигат показател на активност, по-голям от 90%.



Фиг. 4. Показател за активност на бетони, изготвени с добавки от накалени глинни при 800 °С на 28-ия ден

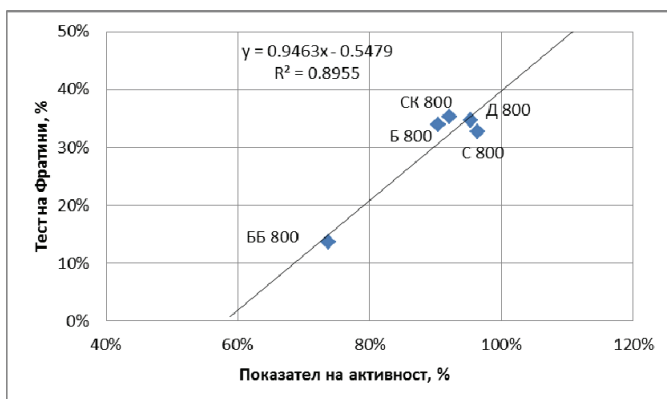


Фиг. 5. E -модул на бетони, изготвени с добавки от накалени глинни при 800 °С на 28-ия ден

Стойностите, получени за E -модула на бетоните, изготвени с пуцоланови добавки, са значително по-ниски от тези на контролния състав. Изключение прави единствено съставът с добавка Д 800, който има сходен E -модул с този на състава без активна минерална добавка. Резултатите са представени на фиг. 5.

4.5. Тест на Фратини и показател на активност

На фиг. 6 е представена зависимостта между тест на Фратини и показател на активност за бетоните с активни минерални добавки. По ордината е посочена степента на редуциране на ворта, отделена при хидратацията на цимента в проценти, а по абсцисата – показателят на активност. Налице е добра линейна зависимост между двете методики и висок корелационен коефициент ($R^2 = 0,8955$). При нулева стойност за теста на Фратини следва да се очаква показател на активност от около 60%, който напълно кореспондира с изложените по-горе резултати за състава, изготвен с кварцов пясък.



Фиг. 6. Сравнение между резултатите от тест на Фратини и показател на активност за 28-ия ден

5. Заключение

Проведено е изследване за пуцолановата активност на пет вида активни минерални добавки, получени от глини, които са смлени и накалени. Установена е оптимална температура и времетраене на накаляване от 800 °C и 20 минути. Посредством директни и не директни методи са установени пуцолановите свойства на добавките. Установена е линейна зависимост между тест на Фратини и показателя на активност.

Въз основа на комплексни химични методи е установена реактивоспособността на изготвените минерални добавки с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, освободена при хидратацията на цимента. От изготвените бетонни пробни тела със заместване на 30% от масата на цимента е установено, че четири от петте глини са подходящи за направата на пуцоланови активни минерални добавки. Въпреки високите резултати за показателя на активност, бетоните, с изключение на този, изготвен с добавка Д 800, остават с нисък E -модул.

Въз основа на получените резултати можем да заключим, че добавки С 800, СК 800, Б 800 и Д 800 проявяват пуцоланови свойства, докато добавка ББ 800 не притежава пуцоланови свойства. Изследванията разкриват възможности за провеждане на следващи етапи, насочени към разработване на технология за производство на изкуствени пуцолани на базата на изпечена глина и внедряването им в практиката. Крайната цел на

разработвания процес е разширяване на суровинната база за получаване на изкуствени пуцолани с оползотворяване на широко разпространени малоценни природни суровини.

Благодарности

Настоящата научноизследователска разработка по договор БН-162/2014 е подкрепена финансово от Център за научни изследвания и проектиране при УАСГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lopez, R. F.* Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries. PhD Thesis, Federal Polytechnic School Lausanne, Switzerland, p. 153, 2009.
2. *Tironi, A., Trezza, M., Scian, A., Irassar, E.* Assesment of pozzolanic activity of calcined clays. *Cem.&Concr. Composites* 37, 319 – 327, 2013.
3. Patent US 5792251 A. Method of producing metakaolin.
4. *Carlos Rodriguez-Navarro, Encarnacion Ruiz-Agudo, Ana Luque, Alejandro B. Rodriguez-Navarro and Miguel Ortega-Huertas.* Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals.
5. *Pontes, J., Silva, A. S., Faria, P.* Evaluation of pozzolanic reactivity of artificial pozzolans.
6. *BDS 16720-8:* Active mineral additives of natural origin for cement. Technical requirements. Testing procedures. p. 7, Sofia, 1988.
7. *S. Donatello, M. Tyrer, C. R. Cheeseman.* Comparison of test methods to assess pozzolanic activity.

POZZOLANIC ACTIVITY ASSESSMENT OF CALCINED CLAYS ADDITIVIES

B. Bratov¹

Keywords: *pozzolanic activity, calcined clays, mineral additives*

ABSTRACT

The article represents an analysis of the pozzolanic activity of five clays from the Republic of Bulgaria. For assessing the pozzolanic activity three direct and one indirect test were used. The direct methods are Frattini test, Chappelle test and test according to BDS 16720-87. The indirect method is strength activity index. Test for E-modulus of the concrete specimens and comparison between the results of Frattini test and strength activity index are done.

¹ Branimir Bratov, Eng. PhD student, Dept. "Building Materials and Insulations", UACEG, 1 H. Smirnski Blvd., Sofia 1046, e-mail: branimir.bratov@yahoo.com

