



Гончар В.П.



Гончар О.А.



Блажис Г.Р.



Кочевих М.О.

**Гончар В. П.**, к.т.н., заст. директора ТОВ «Екотек-Енерго», 07300, Київ, вул. Кургузова 4а, тел.: +38 (050) 52 91 03, e-mail: vpgonchar@post.com,

**Гончар О. А.**, к.т.н., доцент, доцент кафедри будівельних матеріалів, **Блажис Г. Р.**, к.т.н., доцент, доцент кафедри будівельних матеріалів, **Кочевих М. А.**, к.т.н., доцент, доцент кафедри будівельних матеріалів, КНУБіА, 03680, м. Київ, Повітрофлотський пр-т, 31, +38 (044) 245 48 31, +38 (067) 101 51 65, e-mail: oagonchar@mail.ru

**V. Gonchar**, Ph.D., Ltd «Ekotek-Energo», 07300, Kyiv, str. 4a Kurguzova,

tel: +38 (050) 52 91 03, e-mail: vpgonchar@post.com, **O. Gonchar**, assistant professor of Department of building materials, **G. Blazhis**, assistant professor of Department of building materials, **M. Kochevyh**, assistant professor of Department of building materials, KNUCA, 03680, Kyiv, Povitroflotskyi ave., 31, +38 (044) 245 48 31, +38 (067) 101 51 65, e-mail: oagonchar@mail.ru

## ШЛЯХИ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ «КАЛЬЦІНОВАНИЙ КАОЛІН – ВАПНО»

### ПУТИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «КАЛЬЦИНОВАННЫЙ КАОЛИН – ИЗВЕСТЬ»

#### WAYS OF HYDRATEFORMATION IN THE SYSTEM «CALCIUM KAOLIN-LIME»

**Анотація.** В роботі досліджено процеси, що відбуваються при термічній обробці каоліну, зокрема стан хімічного зв'язку оксидів алюмінію та кремнію, їхня відносна активність у продуктах кальцинації каоліну. Знання таких особливостей є важливим для розуміння та прогнозування поведінки метакеоліну як гідралічної добавки у виробництві товарного бетону, залізобетонних виробів, будівельних розчинів, спеціальних цементів, сухих будівельних сумішей.

**Ключові слова:** метакеолін, вапно, гідралічна добавка, дегідратація, кристалізація, гідроалюмінати, гідросилікати.

**Анотация.** В работе исследованы процессы, происходящие при термической обработке каолина, в частности состояние химических связей оксидов алюминия и кремния, их относительная активность в продуктах кальцинации каолина. Знание таких особенностей является важным для понимания и прогнозирования поведения метакеолина как гидравлической добавки в производстве товарного бетона, железобетонных изделий, строительных растворов, специальных цементов, сухих строительных смесей.

**Ключевые слова:** метакеолин, известь, гидравлическая добавка, дегидратация, кристаллизация, гидроалюминаты, гидросиликаты.

**Annotation.** The processes of thermal treatment of kaolin, in particular, the state of chemical bonds of aluminum and silicon oxides, and their relative activity in the products of kaolin calcination are investigated. Knowledge of such features is important for understanding and predicting the behavior of metakaolin as a hydraulic additive in the production of concrete, mortars, special cements and dry construction mixtures.

**Keywords:** metakaolin, lime, hydraulic additive, dehydration, crystallization, hydroaluminates, hydrosilicates.

На сьогодні метакеолін – активна гідралічна добавка, отримана шляхом кальцинації каоліну – є добре знаним і широко розповсюдженим матеріалом. Висока пуцоланова активність, ефективність та доступність роблять метакеолін незамінним у виробництві товарного бетону, залізобетонних виробів, будівельних розчинів, спеціальних цементів, сухих будівельних сумішей. Досвід, накопичений у індустрії, свідчить, що потенціал метакеоліну ще далеко не вичерпаний, і широке коло наукових досліджень, присвячених метакеоліну та його похідним [1...5] гарантує розширення переліку галузей, де він буде з успіхом застосований.

В той же час, незважаючи на суттєвий досвід використання та значний обсяг дослідницьких робіт, присвячених отриманню та застосуванню метакеоліну, наші знання про цей матеріал далеко не вичерпані. Серед основних питань, що потребують подальшого вивчення, чільне місце посідає остаточне роз'яснення явищ, що відбуваються при термічній обробці каоліну.

Хоча дослідження процесу кальцинації каоліну регулярно проводяться починаючи з кінця 19 ст [6], на сьогоднішній день не існує єдиної загальноприйнятої концепції, що пояснює всі процеси, які при цьому відбуваються.

Д. Брек [7] вважає, що каолінит при нагріванні вище 550 °С дегідратується та аморфізується до слабкопорядкованої фази – метакеоліну ( $Al_2Si_2O_7$  або  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). Первинною кристалічною фазою, що утворюється з метакеоліну в діапазоні температур 925...950 °С, є шпінель

( $Si_3Al_4O_{12}$  або  $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ). При температурі вище 1050 °С шпінель перекристалізовується в муліт ( $Si_2Al_6O_{13}$  або  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). Ці процеси супроводжуються відщепленням кремнезему від існуючої структури та кристалізацією кристобаліту.

Г. Ремі в роботі [8] стверджує, що при нагріванні каолінит при нагріванні спочатку відщеплює воду, причому ця вода початково є хімічно зв'язаною. Зневоднений каолінит автор називає метакеолінітом (не плутати з метакеоліном). Надалі метакеолінит розкладається на  $Al_2O_3$  та  $SiO_2$  з яких в подальшому утворюється муліт, а надлишковий кремнезем кристалізується у тридиміт.

Проміжну позицію займає А. Фурман [9], який стверджує, що в процесі нагрівання каолінит переходить в метакеолінит з частковим розкладанням на оксиди.

Згідно широкому огляду, наведеному в роботі В. Ейтеля [10], дегідратація каолініту є багатостадійним процесом, в ході якого можуть бути ідентифіковані гідратні фази, що містять 1,5, 1, 0,5 та 0,32 молекули води на структурну одиницю. Процес подальших перетворень різні автори тлумачать з деякими розбіжностями, та загалом існування метакеоліну як індивідуальної сполуки не може вважатися доведеним; більшість дослідників схильються до концепції механічної суміші аморфних оксидів, асоційованих завдяки слабким атомним зв'язкам. Також є відмінність у тлумаченні першої кристалічної фази, що утворюється з аморфизованого стану. Згідно [10], такою фазою може бути не шпінель, а силіманіт ( $Al_2SiO_5$  або  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ).

Цю позицію підтримує М. Позін [11], який також вказує на багатостадійність процесу дегідратації каолініту та наводить силіманіт серед можливих продуктів кристалізації. Крім того, в праці [11] приведено цікаву гіпотезу, що аморфна речовина, утворена з каолініту при кальцинації в діапазоні температур 500...550 °С являє собою аналог природних аллофанів (аллофанів) – механічних сумішей гелів  $Al_2O_3$  та  $SiO_2$  змінного складу, утворених шляхом сумісної коагуляції.

Важливо відмітити істотну різницю в термічних діапазонах активації окремих оксидів при нагріванні [10]: найвищу активність оксид кремнію демонструє при температурах 600...700 °С, а оксид алюмінію – 700...800 °С. Дані про підвищення активності  $Al_2O_3$  метакаоліну при нагріванні до цієї температури (подальше підвищення призводить до різкої дезактивації) підтверджуються досвідом кислотного розчинення продуктів кальцинації каоліну, наведеними у [12]. Ці дані свідчать про існування активного аморфного глинозему аж до 800 °С. В той же час аналіз даних по процесах, що мають місце при дегідратації гідроксидів алюмінію свідчить, що аморфний оксид алюмінію при таких температурах існувати не може – він повинен кристалізуватися в  $\gamma-Al_2O_3$  [13], що не підтверджується жодним із дослідників – кристалізація  $\gamma$ -глинозему з продуктів кальцинації каолініту починається лише при нагріванні вище 800 °С [10].

Отже процеси, які відбуваються при нагріванні каоліну після закінчення дегідратації та перед початком кристалізації безводних алюмосилікатів, не є наразі досконало вивченими. В той же час, знання про стан хімічного зв'язку оксидів алюмінію та кремнію, їхню відносну активність у продуктах кальцинації каоліну за різних умов є вельми важливими для розуміння та прогнозування поведінки метакаоліну як гідравлічної добавки.

З метою з'ясування вищезазначених особливостей метакаоліну було виконано серію дослідів, які базувалися на вивченні продуктів взаємодії компонентів у модельній системі «продукт кальцинації каоліну – гідратне вапно». В якості вихідних компонентів було використано каолін мокрою збагачення марки КП-85 Глуховецького родовища, попередньо висушений до постійної маси при температурі 105...110 °С та синтетичний гідроксид кальцію, отриманий декарбонізацією та подальшою гідратацією карбонату кальцію (кальциту) хімічно осадженого. Результати рентгенофазового аналізу вихідних каоліну та гідроксиду кальцію наведені на рисунках 1...2, результати диференційно-термічного аналізу – на рисунках 3,4.

Як видно з наведених даних, каолін представлений практично чистим, добре закристалізованим мінералом каолінітом. Відсутність вторинних ефектів на кривих ДТА та ДТГ підтверджує відсутність у складі даного каоліну інших глинистих мінералів. Основною домішкою є кристалічний кварц, присутній в дуже незначній кількості (менше 5 мас. %).

Гідроксид кальцію також не містить сторонніх мінералів. Основні супутні мінерали – релікти арагоніту та кальциту. Сукупна кількість нерозкладених карбонатів кальцію становить 5,7 мас. %.

Суть дослідів полягала в наступному. Каолін випалювали при температурах 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850 градусів Цельсію протягом 4 годин. Випалений продукт подрібнювали в кульовому млині протягом 2 годин. Помелений метакаолін ретельно змішували з сухим гідратним вапном та замішували водою в кількості 30 мас. % від сухої речовини. З отриманого тіста формували зразки-куби 20x20x20 мм, які після розпалублювання зберігали в герметичній тарі при вологості 100% та температурі середовища  $20 \pm 5$  °С. Після 28 діб тверднення зразки обережно висушували при кімнатній температурі та вологості  $65 \pm 10\%$  до постійної маси. Це зайняло близько 20 тижнів. Висушені зразки подрібнювали до повного проходження крізь сито з розміром отворів 0,08 мм. Отриманий порошок аналізували з використанням методів рентгенофазового та диференційно-термічного аналізу. Результати рентгенофазового аналізу з ідентифікованими новоутвореннями гідроалюмінатного та гідромілікатного складу наведено на рисунках 5 та 6 відповідно.

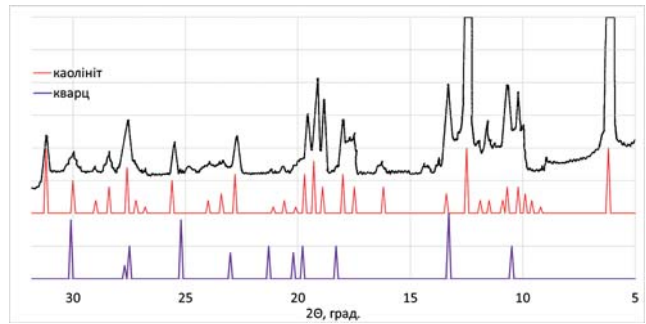


Рис. 1. Рентгенограма вихідного каоліну

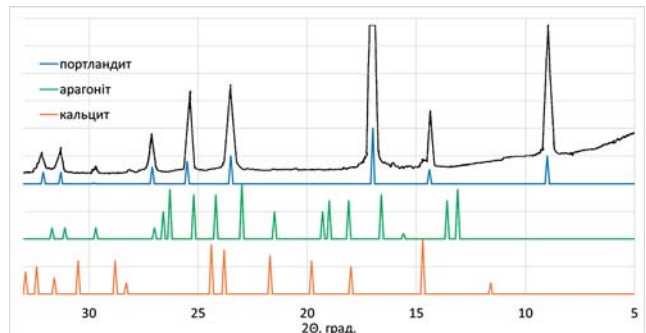


Рис. 2. Рентгенограма вихідного гідроксиду кальцію

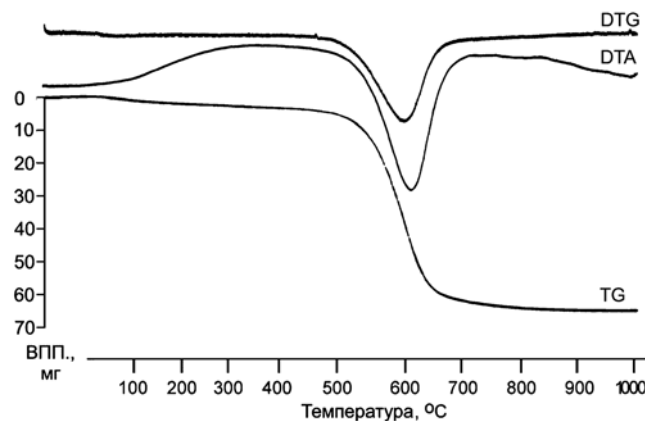


Рис. 3. Дериватограма вихідного каоліну

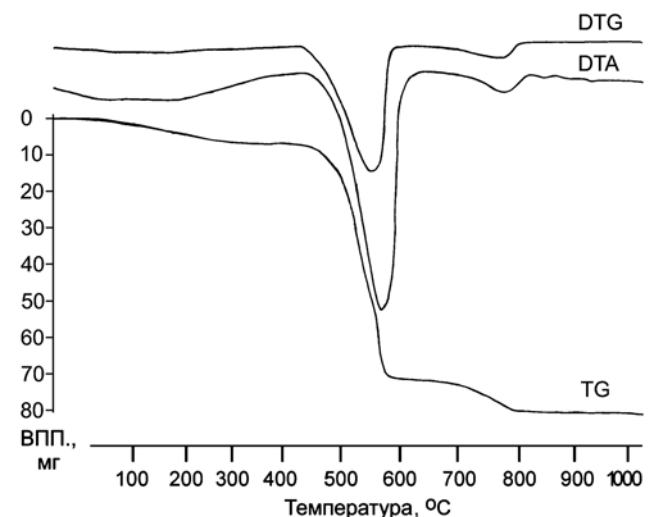


Рис. 4. Дериватограма вихідного гідроксиду кальцію

Аналіз отриманих даних дозволяє виділити декілька чітко проявлених закономірностей. По-перше, співвідношення гідроалюмінатів та гідросилікатів у гідратних новоутвореннях динамічно змінюється в залежності від температури кальцинації каоліну. Підвищення температури кальцинації каоліну призводить до зменшення кількості алюмінатних новоутворень та, відповідно, збільшення кількості силікатних. Якщо в складі но-

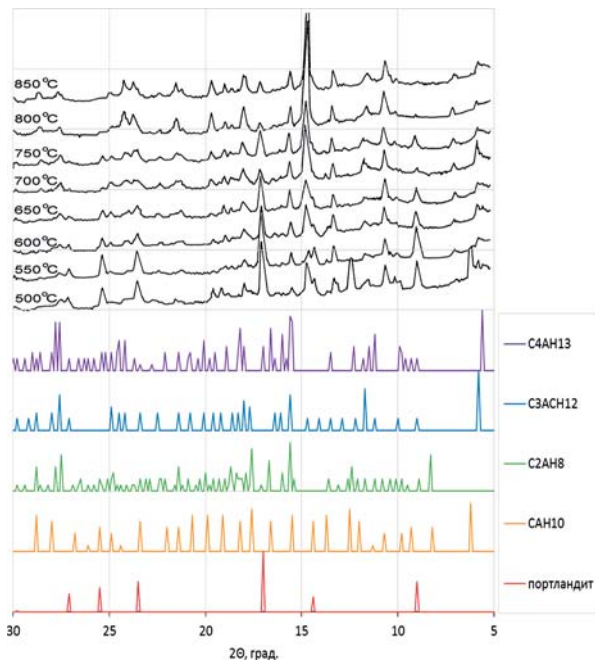
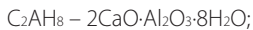
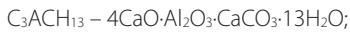
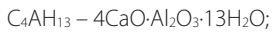


Рис. 5. Рентгенограми штучного каменю на основі каоліну, кальцінованого за різних температур (температури кальцінації наведені зліва біля відповідних кривих). Ідентифікація новоутворень гідроалюмінатного складу.

Умовні позначення:



воутворень штучного каменю на основі каоліну, кальцінованого при температурах 500...650 °С кристалічні гідроалюмінати домінують, то для штучного каменю на основі каоліну, кальцінованого при 700...750 °С їхня кількість суттєво менша, а в штучному камені на основі каоліну, кальцінованого при більш високих температурах, гідроалюмінатні новоутворення не були виявлені. Ці дані добре корелюють інформацією про температурні діапазони існування активних аморфних форм оксидів алюмінію, наведеною в [13], з яких випливає, що при температурах, вищих за 700...750 °С оксиди алюмінію втрачають активність через їхню перекристалізацію в хімічно інертний у  $Al_2O_3$  [13]. В присутності оксиду кремнію паралельно починає протікати процес утворення безводних алюмосилікатів змінного складу [7, 8, 10, 11].

В той же час, загальна гідралітична активність метакеоліну зростає зі збільшенням температури кальцінації до 750...800 °С. Інтенсивність характеристичних піків портландиту закономірно знижується при підвищенні температури кальцінації у вказаному діапазоні. Це свідчить про більш енергичну взаємодію продуктів кальцінації каоліну з гідроксидом кальцію. Для штучного каменю на основі каоліну, кальцінованого при 850 °С притаманне деяке підвищення інтенсивності піків портландиту, що може бути інтерпретоване як початок зниження активності метакеоліну при перевищенні оптимальної температури кальцінації.

Більшість новоутворень гідросилікатного складу відносяться до високоосновних сполук. В той же час, в складі новоутворень штучного каменю на основі каоліну, кальцінованого при температурі 700 °С, може бути чітко ідентифікований високоосновний гідросилікат складу  $6CaO \cdot 10SiO_2 \cdot 3H_2O$  (рис. 6). Інтенсивність характеристичних піків цієї сполуки при нижчих або вищих температурах різко падає. Це може свідчити про екстремальний характер розвитку активності діоксиду кремнію при кальцінації каоліну з максимумом при температурі 700 °С.

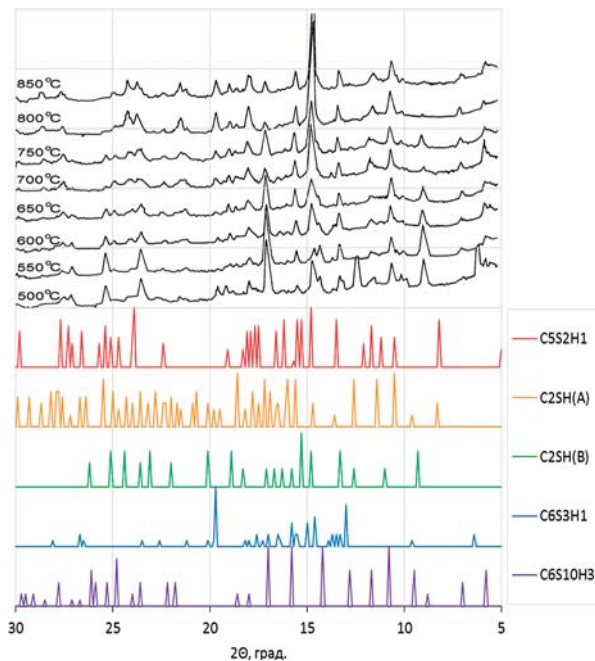
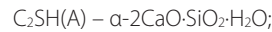


Рис. 6. Рентгенограми штучного каменю на основі каоліну, кальцінованого за різних температур (температури кальцінації наведені зліва біля відповідних кривих). Ідентифікація новоутворень гідросилікатного складу.

Умовні позначення:  $C_5S_2H_1 - 5CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O;$



#### Література:

1. Дворкін Л.Й., Лушнікова Н.В., Рунова Р.Ф., Троян В.В. Метакеолін в будівельних розчинах і бетонах: Монографія – Видавництво КНУБіА, 2007. -216 с.
2. Гоц В.І. Бетони і будівельні розчини – К.: ТОВ УВПК "ЕксОб", 2003. – 468 с.
3. Саницький М.А., Соболь Х.С., Марків Т.Є. Модифіковані композиційні цементі: навч. посіб. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 132 с.
4. Caladron M.A.Gruber K.A. and Burg R.G. High Reactivity metakaoline:A. New Generation of Mineral Admixture. Concrete International. Now. – Vol. 16., № 11. – Pp. 32–40.
5. Захаров, С. А. Высокоактивный метакеолин – современный минеральный модификатор цементных систем. С. А. Захаров, Б. С. Калачик // Строительные материалы. – 2007. – №5.- С.2–3.
6. Путилин Ю.М., Белякова Ю.А., Голенко В.П. и др. Синтез минералов. В 2-х томах. Т.2. – М.: Недра, 1987. – 256 с.
7. Д. Брек. Цеолитовые молекулярные сита. Пер. с англ. Изд-во Мир, Москва, 1976. – 781с.
8. Г. Реми. Курс неорганической химии. Пер. с нем. Изд-во иностранной лит-ры, Москва, 1963. – 920с.
9. Фурман, А.А., Неорганические хлориды. Химия и технология. М., Химия, 1980, 416 с.
10. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. Пер. с англ. Изд-во иностранной лит-ры, Москва, 1962. – 1056 с.
11. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч. I, изд. 4-е, испр. Л., Изд-во «Химия», 1974. – 792с.
12. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. –Л.: Химия, 1987.-208 с.
13. Чалый, В.П. Гидроокиси металлов : закономерности образования, состав, структура и свойства / В.П.