

УДК 666.944

А. Тирони¹, преподаватель, М. Тресса¹, проф.,
А. Сиан², руководитель Центра технологии минеральных ресурсов и керамики,
Э.Ф. Ирассар¹, заведующий кафедрой строительства

¹ Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Аргентина

² Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica CONICET UNLP, Gonnet, Аргентина

Термическая активация каолинистых глин

РЕФЕРАТ. Пуццолановые свойства чистых каолинистых глин широко известны, но в природных глинах содержатся такие примеси, как иллит, кварц, анатаз и полевошпат, и возможности прогнозирования их пуццолановых свойств еще плохо изучены. Цель данной работы состоит в исследовании пуццолановых свойств продуктов термической активации каолинистых глин из нескольких областей Аргентины. Проанализированы пять видов глин, имеющих различное содержание каолинита, примесей и обладающих различной степенью кристалличности. Образцы исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной (ИК) спектроскопии с Фурье-преобразованием. Спектры ИК-пропускания дают прямую качественную и количественную информацию об упорядоченности или неупорядоченности структуры изучаемых видов глин. Глины прокаливали при 700 °С и затем измельчали до размера частиц менее 45 мкм. Структурные изменения в материале после прокаливания изучали методами ИК-спектроскопии и РФА, в то время как активность оценивали по методу Фраттини и поглощению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из насыщенного раствора извести. На основании результатов испытания Фраттини четыре из исследованных глин можно отнести к пуццолановым материалам. Прочность при сжатии цементно-песчаных растворов с добавками прокаленных глин определяли через 7, 28 и 90 сут. Пуццолановая активность глин имела хорошее соответствие с содержанием в них каолинита и с величиной, обратной кристалличности, которую определяли с помощью ИК-спектроскопии. Данное исследование показывает, что обычные глины из различных областей Аргентины после термической активации могут представлять интерес в качестве пуццолановых материалов.

Ключевые слова: каолинит, глины, пуццолана, цемент.

Keywords: kaolinite, natural clays, pozzolana, cement.

1. Введение

В 1987 году Всемирная комиссия по окружающей среде и развитию (WCED) опубликовала доклад «Наше общее будущее», в котором определяется, что «Устойчивое развитие — это такое развитие, которое удовлетворяет нужды настоящего поколения без ущерба для будущих поколений» [1].

Производство портландцемента требует больших затрат энергии, причем в атмосферу выбрасываются значительные количества CO_2 , что влияет на перспективы этого важного строительного материала. Энергия используется для извлечения, транспортировки и переработки материалов; клинкерообразование требует очень высокой температуры. Кроме

того, производство 1 т портландцемента сопровождается эмиссией около 0,8 т CO_2 [2].

Основным направлением в снижении общего воздействия на окружающую среду и расхода энергии при производстве вяжущих материалов является замена в растворах и бетонах части портландцемента пуццолановыми материалами [3]. Пуццоланы реагируют с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при обычной температуре с образованием соединений, которые обладают цементирующими свойствами [4]. В некоторых развивающихся странах имеются запасы природных пуццолан — продуктов вулканической деятельности; если месторождение расположено вдали от цементного завода, привлекательность их применения снижается

из-за значительных транспортных расходов и влияния производственной деятельности на окружающую среду. Термическая активация глин представляет собой еще один источник для получения пуццолановых добавок [5]. Глины образуются в результате процессов выветривания и являются силикатами слоистой структуры. Каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) представляет собой глинистый минерал (типа 1:1), состоящий из связанных между собой слоев кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров [6]. Метакаолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), получаемый путем прокаливания каолинистых глин, обладает пуццолановыми свойствами. В результате прокаливания происходит дегидратация каолинита и образуется аморфный алюмосиликат. Обычный способ производства метакаолина состоит в тепловой обработке каолина при температурах 600 до 800 °С [3, 4, 7, 8].

В развивающихся странах прокаленные глины используются в качестве пуццолановых добавок в цементы и бетоны [9]. Термическая обработка глин осуществляется при более низких температурах, чем температура клинкерообразования; вследствие этого сокращаются затраты энергии и уменьшаются выбросы парниковых газов. При разложении самих глин происходит лишь выделение паров воды в атмосферу.

Цель данной работы состоит в том, чтобы охарактеризовать и оценить пуццолановую активность прокаленных аргентинских глин с различным содержанием каолинита, примесей и имеющих различную степень кристалличности.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

Были исследованы пять видов каолинистых глин из различных областей Аргентины. Химический состав проб (табл. 1) определен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой в независимой лаборатории (ALS, Аргентина). Для испытаний на поглощение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из насыщенного раствора извести использован химически чистый гидроксид кальция. Для испытаний по методу Фраттини и приготовления цементно-песчаных растворов смесей использовали портландцемент СЕМ I (ПЦ) с химическим составом, приведенным в табл. 1, и удельной поверхностью по Блейну 383 м²/кг.

2.2. Экспериментальные методы

Минералогический состав исходных и прокаленных глин определяли методами РФА и спектроскопии ИК-пропускания с Фурье-преобразованием. РФА выполняли на дифрактометре Phillips X'Pert, оборудованном углеродным монохроматором, работающем при напряжении 40 кВ и силе тока 20 мА. Спектры ИК-пропускания были получены на спектрофотометре Nicolet Magna 500 в диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Содержание каолинита в исходных глинах определяли по потерям массы при прокаливании (950 °С) глины, высушенной при 100 °С. Результаты были подтверждены анализом ДТА/ТГА.

Термическую обработку глин проводили в неподвижном слое в программируемой лабораторной печи. Пробы нагревали с постоянной скоростью (13 °С/мин) от температуры окружающей среды до 700 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 5 мин. Прокаленные глины затем измельчались в мельнице (Fritsch Pulverisette 2) до размера частиц менее 45 мкм, их пуццолоновую активность оценивали несколькими методами:

- 1) испытанием по Фраттини (EN 196:5);
- 2) по количеству $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поглощенному из насыщенного раствора извести [10];
- 3) по прочности при сжатии растворных образцов, содержащих цемент и прокаленную глину.

В соответствии с методом Фраттини приготавливали образцы, содержащие 70 масс. % ПЦ и 30 масс. % молотой прокаленной глины. В этом методе содержание ионов Ca^{2+} и OH^- в водном растворе, покрывающем образец, определяется после выдерживания в течение 7 и 28 сут при 40 °С и сопоставляется с изотермой растворимости для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в щелочном растворе при той же температуре. Прокаленная глина считается активной пуццолоновой добавкой (положительный результат), если концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в пробе раствора ниже, чем на изотерме растворимости.

Что касается поглощения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из насыщенного известкового раствора, то прокаленную глину (2 г) помещали в 20 мл насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при (40 ± 1) °С. Через 1, 7, 14 и 28 сут определяли содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе. Полученные результаты выражали в виде отношения содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе, находящемся в контакте с прокаленной глиной, к исходному количеству $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе.

Прочность при сжатии определяли на образцах-кубах размерами 25×25×25 мм, изготовленных из смеси цементных материалов (30 масс. % прокаленной глины и 70 масс. % ПЦ) и стандартного песка (1:3) при В/Ц = 0,50. Образцы выдерживали во влажной атмосфере 24 ч, затем извлекали из форм и помещали в насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при (20 ± 1) °С. Через 7, 28 и 90 сут определяли прочность при сжатии (по результатам трех испытаний) на механической испытательной машине Instron 4485.

Химический состав исходных глин и портландцемента, масс. %

Проба	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	П.П.П.
A1-глина	45,9	37,0	0,77	0,08	0,12	—	0,06	0,40	0,99	13,30
A2-глина	51,4	31,3	0,92	0,40	0,19	—	0,36	0,38	1,42	12,15
A3-глина	59,4	27,1	0,76	0,15	0,12	—	0,14	0,41	0,26	9,65
A4-глина	65,7	21,1	0,85	0,26	0,22	—	0,07	0,68	0,43	7,77
A5-глина	74,8	14,8	1,10	0,30	0,26	—	0,92	3,71	0,18	3,44
ПЦ	19,93	5,54	3,00	58,62	3,81	3,22	0,70	1,11	0,34	3,19

Таблица 1

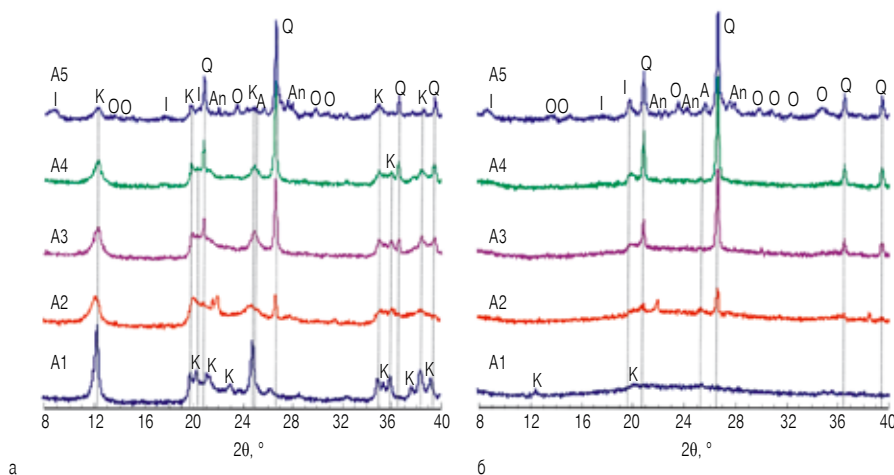


Рис. 1. Дифрактограммы исходных (а) и прокаленных (б) глин. К — каолинит, Q — кварц, I — иллит, An — анортит, O — ортоклаз, A — анатаз

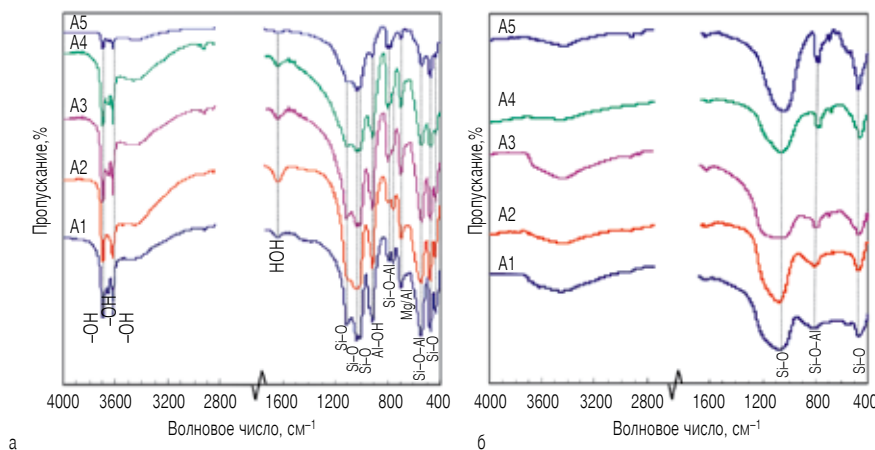


Рис. 2. Спектры ИК-пропускания исходных (а) и прокаленных (б) глин.

3. Результаты

3.1. Определение характеристик исходных и прокаленных глин

На рис. 1, а приведены дифрактограммы исходных глин. Видно, что на дифрактограмме глины A1 имеются четко выраженные пики каолинита (K); основной пик кварца (Q) имеет низкую интенсивность. На дифрактограммах глин A2, A3 и A4 присутствуют четко выраженные пики каолинита и кварца, а также слабый основной сигнал иллита (I). В глине A5 присутствуют каолинит, кварц, иллит и щелочные полевые шпаты в виде анортита (An) и ортоклаза (O). На всех дифракто-

граммах присутствует слабый сигнал анатаза (A). Интенсивность пиков, относимых к каолиниту, снижается от A1 к A5 в соответствии с содержанием каолинита, определенным методом ТГА (табл. 2). Кристалличность фазы каолинита оценивали с помощью индекса Хинкли [11]; результаты приведены в табл. 2. Более высокие значения данного показателя соответствуют меньшему содержанию кристаллических дефектов, в то время как значения менее 0,5 соответствуют неупорядоченной кристаллической структуре. Каолинит в глине A1 имеет наиболее упорядоченную, а в глине A2 — наименее упорядоченную структуру.

Таблица 2

Содержание каолинита в исходных глинах и показатели P_0 и Хинкли

Образец	Содержание каолинита, %	Индекс Хинкли	P_0	Структура
A1	99	0,72 > 0,5	1,121 > 1	Упорядоченная
A2	87	0,19 < 0,5	0,477 < 1	Неупорядоченная
A3	72	0,30 < 0,5	0,805 < 1	«
A4	56	0,47 < 0,5	0,898 < 1	«
A5	27	0,55 > 0,5	1,687 > 1	Упорядоченная

На дифрактограммах прокаленных глин (рис. 1, б) сигналы, соответствующие каолиниту, полностью исчезают в случае глин A2—A5; в случае глины A1 присутствуют его очень слабые сигналы, свидетельствующие о том, что температура или время выдержки при тепловой обработке могли быть недостаточными.

На рис. 2, а приведены спектры ИК-пропускания исходных глин, на которых присутствуют полосы, характерные для каолинита. Полоса в области 3620 см^{-1} соответствует внутренним группам OH в каолиновых слоях, в области 3700 см^{-1} — поверхностным группам OH. Разупорядочение каолиновой структуры в основном проявляется в области валентных колебаний OH-групп. Для каолинита с разупорядоченной структурой полосы 3620 и 3700 см^{-1} сохраняются, однако дублет 3669 и 3652 см^{-1} заменяется одной широкой полосой 3653 см^{-1} [12].

Чтобы установить соотношение упорядоченности/неупорядоченности каолинита, можно использовать показатель P_0 — отношение значений интенсивности полос 3620 и 3700 см^{-1} . Согласно [13], каолинит имеет упорядоченную структуру при $P_0 > 1$. Значения P_0 представлены в табл. 2; согласно представленным данным, глины A1 и A5 имеют упорядоченную структуру, в то время как глины A2, A3 и A4 — неупорядоченную.

На спектрах ИК-пропускания прокаленных глин имеются следующие изменения (рис. 2, а): отсутствуют полосы —OH и Al—OH; происходит превращение характеристических полос Si—O, присущих каолиниту, в один сигнал, характерный для аморфного крем-

незема; отсутствует полоса 534 см^{-1} , относимая к группам Al—O—Si; происходит смещение полосы, обусловленной колебаниями кремнекислородных групп (470 см^{-1}) в сторону больших волновых чисел [14].

Результаты РФА и спектроскопии ИК-пропускания свидетельствуют о превращении каолинита в метакаолинит при нагревании. Что касается степени упорядоченности структуры каолинита, то полученные данные свидетельствуют об упорядоченной структуре глин A1 и A5 и неупорядоченной структуре глин A2—A4. Эти результаты не зависят от содержания каолинита в глине.

3.2. Пуццолановые свойства

Испытание по Фраттини. На рис. 3 приведены значения $[\text{OH}^-]$ и $[\text{CaO}]$, определенные при испытании по Фраттини прокаленных глин в возрасте 7 и 28 сут. Результаты свидетельствуют о высокой пуццолановой активности прокаленных глин A1—A4 в составе цементного теста. Эти глины связывают значительную часть $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующегося при гидратации цемента. Для глин A1 и A2 в период от 7 до 28 сут наблюдается уменьшение концентрации ионов OH^- . Для глины A5 экспериментальная точка, соответствующая 7-суточному возрасту, располагается ниже изотермы, но точка, соответствующая возрасту 28 сут, смещается вправо, ближе к изотерме (это происходит вследствие высвобождения щелочей из глин); в то же время концентрация CaO не изменяется. В данной глине щелочи присутствуют в значительном количестве (табл. 1).

Поглощение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из насыщенного раствора извести. Скорость связывания

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ приведена на рис. 4. Спустя 1 сут глина A2 демонстрирует значительное связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, указывающее на ее высокую активность, в то время как глина A1 демонстрирует меньшее связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, хотя в ней содержится больше каолинита. Через 7 сут глина A3 связывает такое же количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что и глина A2. Несмотря на то, что глины A1 и A5 содержат соответственно максимальное и минимальное количество каолинита, к возрасту 7 сут они связывают одинаковое количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Глина A4 к возрасту 7 сут характеризуется средними показателями. К возрасту 14 сут она связывает столько же $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сколько и глины A2 и A3. Кроме того, глина A5 демонстрирует незначительное связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что обусловлено исчерпанием активных компонентов. Спустя 28 сут глины A1—A4 связывают более 90 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, присутствующего в растворе.

Прочность при сжатии. Результаты определения прочности при сжатии приведены на рис. 5. Эти данные показывают, что глина A2 демонстрирует самые высокие результаты в течение всего периода испытаний; глина A3 также имеет очень хорошие показатели. Глины A1 и A4 характеризуются одинаковым набором прочности, несмотря на различное содержание в них каолинита. Глина A5 характеризуется наихудшими показателями.

4. Обсуждение

В табл. 3 прокаленные глины расположены в порядке ухудшения их пуццолановой активности. Заметно, что в ходе всех испытаний наибольшую активность проявили глины A2 и A3. Обе они в исходном состоянии содержат значительное количество каолинита (87 и 72 %) и обладают разупорядоченной структурой (на основании двух рассчитанных индексов). Их высокая активность проявляется в интенсивном поглощении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение 1 сут. В возрасте 7 сут их высокая пуццолановая активность в цементном тесте подтверждается испытанием по Фраттини и определением прочности при сжатии. Высокое содержание каолинита в глине A2 обуславливает наилучший результат.

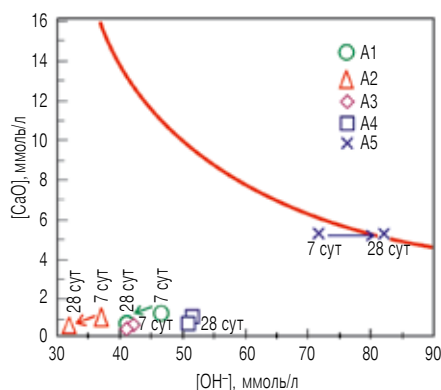


Рис. 3. Пуццолановая активность (результаты испытания по Фраттини)

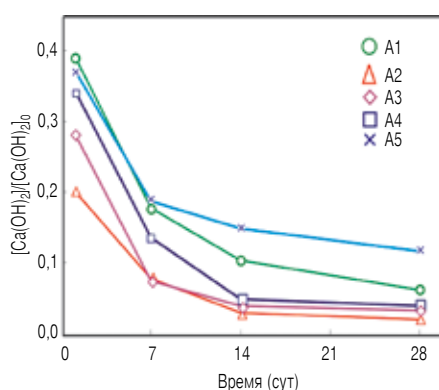


Рис. 4. Результаты взаимодействия прокаленных глин и $\text{Ca}(\text{OH})_2$

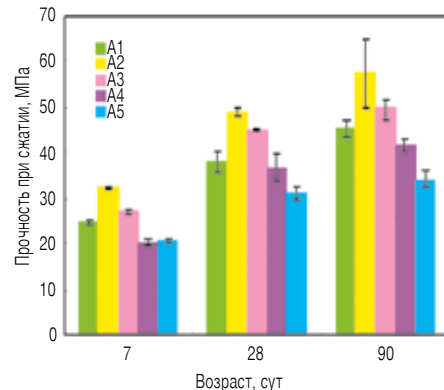


Рис. 5. Прочность при сжатии растворяемых образцов

Классификация пуццолановой активности прокаленных глин

Таблица 3

Показатель	Испытание по Фраттини		Расход Ca(OH) ₂				Прочность при сжатии		
Возраст, сут	7	28	1	7	14	28	7	28	90
Характеристики:									
наилучшие	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3
наихудшие	A1	A1	A4	A4	A4	A4	A1	A1	A1
	A4	A4	A5	A1	A1	A1	A4	A4	A4
	A5	A5	A1	A5	A5	A5	A5	A5	A5

Для глин А1 и А4 характеристики, полученные при испытании по Фраттини и определении прочности при сжатии, были примерно одинаковыми. В образце А1 содержится большое количество каолинита (99 %), в то время как образец А4 содержит всего 56 % каолинита, но при этом обладает неупорядоченной структурой, что способствует пуццолановой активности. Различия в активности проявляются по связыванию Ca(OH)₂ в течение 1, 7 и 14 сут. Наконец, глина А5 обладает низкой пуццолановой активностью из-за низкого содержания каолинита (27 %), упорядоченной структуры и высокого содержания щелочей, что в данном случае способствует неудовлетворительному набору прочности.

5. Выводы

На основании результатов, полученных при исследовании пяти типов природных каолиновых глин, прокаленных и после это-

го испытанных на пуццолановую активность, можно сделать следующие выводы.

Методы РФА и спектроскопии ИК-пропускания позволяют охарактеризовать каолиновые глины по их минералогическому составу и оценить упорядоченность/неупорядоченность структуры каолинита.

Пуццолановая активность, определенная путем испытания по Фраттини, хорошо соотносится с набором прочности при сжатии. При этом подтверждается, что глины, содержащие более 50 % каолинита и прокаленные при 700 °С, ведут себя как очень хорошие пуццолановые материалы.

Глины с разупорядоченной структурой каолинита гораздо более активны как пуццоланы, чем глины с его упорядоченной структурой.

Поведение прокаленных глин как пуццолановых материалов является функцией содержания каолинита в исходной глине и степени неупорядоченности ее структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brundtland report, 1987. On: <http://www.are.admin.ch/themen/nachhaltig/00266/00540/00542/index.html> [Accessed 14 May 2010].
2. Yang K.H., Hwang H.Z., Kim S.Y., Song J.K. Development of a cementless mortar using hwangtoh binder // *Building and Environment*. 2007. Vol. 42, N 10. P. 3717–3725.
3. Samet B., Mnif T., Chaabouni M. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement // *Cement & Concrete Composites*. 2007. Vol. 29, N 10. P. 741–749.
4. Sabir B.B., Wild S., Bai J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review // *Cement and Concrete Composites*. 2001. Vol. 23, N 6. P. 441–454.
5. Calleja J. Las puzolanas // *Separata ION*. 1968. Vol. 29, N 340, p. 623–638; N 341, p. 700–713; vol. 30, N 343, p. 81–90; N 344, p. 154–169.
6. White W.M. *Geochemistry*. John Hopkins University Press, Cornell University, 2005.
7. Singh M., Garg M. Reactive pozzolana from Indian clays-their use in cement mortars // *Cement Concrete Res*. 2006. Vol. 36, N 10. P. 1903–1907.
8. Konan K.L., Peyratout C., Smith A., Bonnet J.P. et al. Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions // *J. of Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 339, N 1. P. 103–109.
9. Habert G., Choupay N., Escadeillas G., Guillaume D. et al. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars // *Applied Clay Sci*. 2009. Vol. 43, N 3–4. P. 322–330.
10. Frías M., Sánchez de Rojas M.I., Cabrera J. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars // *Cement and Concrete Research*. 2000. Vol. 30, N 2. P. 209–216.
11. Aparicio P., Galán E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements // *Clays and Clay Minerals*. 1999. Vol. 47, N 1. P. 12–27.
12. Wilson M.J. *A Handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Chapman and Hall Publ., USA, 1987.
13. Bich C.H., Ambroise J., Péra J. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin // *Applied Clay Sci*. 2009. Vol. 44, N 3–4. P. 194–200.
14. Chakchouk A., Trifi L., Samet B., Bouaziz S. Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity // *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23, N 3. P. 1365–1373.