Features of the dehydration processes secondary kaolins different depisites of Ukraine - perspective raw material for the manufacture of метакаолінів

Olena Mihailuta, Evgen Alekseev,
Volodimir Koleda, Kluchnik Evgenia

Department of chemical technology of ceramics and glass,
Ukrainian State University of Chemical Technology,
UKRAINE, Dniepropetrovsk, Gagarina prospect, 8,
E-mail: lena_mihailuta@ukr.net

The increasing demand today is metakaolin - active additive, which is entered in the cement mortars with a view to reducing the number of hydraulic binder while maintaining their operational properties. However, despite quite a lot of information about the application and metakaolin, there is little information about the features of choice of technological modes of its receipt, and that was the purpose of the given work.

Have been investigated the secondary kaolin various deposites of Ukraine - Pologovski, Murzinski, Vladimirski, which differed degree of order of the crystal lattice of the basic mineral - kaolinite.

For the evaluation of the phase composition, the kaolin subjected to thermal treatment in the range of temperatures from 500 up to 900°C in increments of 50, and identification of phases were carried out with the help of x-ray phase analysis.

It is established that for all kaolins character of change of structure can be conditionally divided into three stages: the first one is the destruction of the crystal lattice of kaolinite, the second - amorphization of structure, the third - allocation of the active forms of SiO_2 and Al_2O_3 with the further crystallization sillimanite.

However, there are differences in temperature and duration of each stage of the thermal transformations. So, for kaolin vladimirski, with the most ordered structure, the destruction of the crystal lattice of kaolinite displaced in the area of higher temperatures and amorphization of the material is observed only at 800°C. However, already at 850°C is observed the active formation of sillimanite, which subsequently re-crystallizes in primary mullite. That is the region of existence of active forms of silicon oxide and aluminum is very small - less than 100°C.

For kaolins with less ordered structure amorphization occurs at lower temperatures - for pologovski at 700°C, at the murzinskoe - 650°C, while the region of existence of amorphous forms significantly increases.

Thus, the features of formation of the phase composition and metakaolin, that allows to predict the temperature of its receipt on the basis of clay raw materials with different degree of orderliness structure.

Особливості процесів дегідратації вторинних каолінів різних родовищ України – перспективної сировини для виготовлення метакаолінів

Олена Михайлюта, Євген Алєксєєв,
Володимир Колєда, Євгенія Ключник

Кафедра хімічної технології кераміки та скла, Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет", УКРАЇНА,
м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8,
E-mail: lena_mihailuta@ukr.net

Незважаючи на підвищення попиту останнім часом на активну пуцоланову добавку – метакаолін, багато питань щодо технології його одержання залишається невирішеними. Дана робота присвячена вивченню особливостей формування фазового складу метакаолінів при різних режимах їх термообробки.

Ключові слова – метакаолін, термообробка, фазовий склад, аморфізація, активність.

I. Вступ

Все більший попит сьогодні має метакаолін - активна добавка, яка вводиться в цементні розчини та бетони з метою зниження кількості гідравлічних в'яжучих при збереженні їх експлуатаційних властивостей [1]. Однак, незважаючи на досить багато інформації про застосування метакаоліну, мало відомостей про особливості вибору технологічного режиму його отримання, в залежності від природи вихідної сировини. Можливо, саме через це вітчизняні підприємства досить стримані щодо налагодження виробництва, тоді як використання імпортних аналогів значно здорожує вартість кінцевого продукту.

Тому дуже актуальними є дослідження особливостей формування фазового складу метакаолінів, в залежності від режиму їх термообробки.

II. Об'єкт та методи досліджень

В якості об'єктів досліджень було обрано вторинні каоліни різних родовищ України – Полозького (Запорізька обл.), Мурзинського (Черкаська обл.) та Володимирського (Донецька обл.) родовищ [2].

Для визначення особливостей фазових перетворень каолінів під час нагрівання в температурному інтервалі 500-900 °C, використовували рентгенофазовий аналіз. З метою зниження впливу кварцової складової, каоліни збагачували шляхом процідження крізь сито №0056.

III. Аналіз результатів експерименту

На отриманих рентгенограмах (рис. 1) дослідних каолінів без термічної обробки ідентифікується каолініт і незначна кількість β-кварцу (інтенсивності максимальних 100%-х дифракційних піків при d=3,34Å,

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

характерних β-кварцу, становлять не більше 2%), що підтверджує високий ступінь збагачення даної сировини.

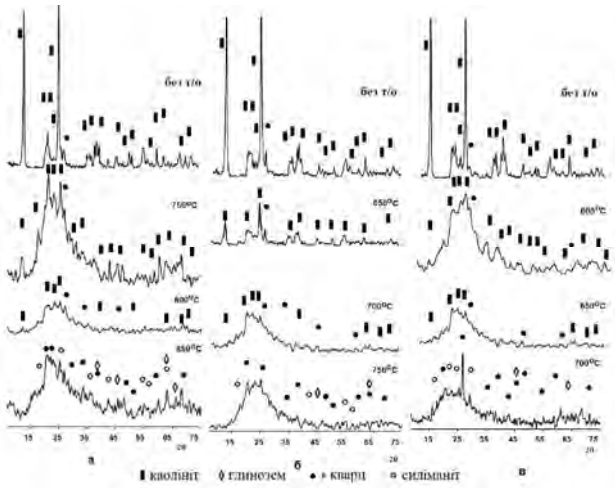

Рис. 1 Рентгенограми володимирського (а), полозького (б) і мурзинського (в) каолінів до й після термічної обробки при різних температурах

При нагріванні дослідних проб каолінів, відбувається зміна їх фазового складу, обумовлена поступовим руйнуванням кристалічної решітки каолініту, на що вказує зменшення інтенсивностей його основних піків (d = 7,13; 3,58; 2,54 Å і ін.), причому для кожного каоліну цей процес протікає при різних температурах. Для володимирського каоліну аморфізація структури каолініту відбувається в межах температури ~800ºС, про що свідчить поява на рентгенограмах відповідного «галло». У той же час при температурі 850°С вже можна ідентифікувати наявність таких фаз, як кварц (SiO_2), глинозем (Al_2O_3) і силіманіт ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), які в подальшому будуть приймати участь у формуванні кристалічної решітки первинного муліту.

Аналогічний характер фазових змін відзначається для полозького й мурзинського каолінів, однак деяка відмінність полягає в більш низьких температурах переходу структури каолінітів в аморфний стан (відповідно при ~700ºС й 650ºС), що, на нашу думку, пов'язано невисоким ступенем упорядкованості їхньої кристалічної решітки [2].

Рентгенофазовий аналіз також показав, що чим вище температура кінцевого руйнування решітки каолініту, тим вужче інтервал формування решітки силіманіту: на рентгенограмах володимирського каоліну помітно, що руйнування відбувається при ~800ºС, а при 850ºС вже ідентифікуються досить інтенсивні дифракційні максимуми силіманіту (4,37; 2,56; 3,48 Å і ін.). У той же час для полозького й мурзинського каолінів через аналогічний температурний інтервал (50ºС) після руйнування решітки каолініту, спостерігаються незначні прояви дифракційних рефлексів силіманіту. Зі збільшенням температури відбувається взаємодія ультрадисперсних оксидів алюмінію й кремнію, що утворюються при руйнуванні решітки каолініту, і вміст силіманіту буде збільшуватися до початку формування первинного муліту.

Таким чином, особливістю представлених рентгенограм є утворення активних форм SiO_2 й Al_2O_3:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow [Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] + 2H_2O$$
$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot \rightarrow [Al_2O_3] + 2[SiO_2]$$
активний активний

Саме ці складові й будуть визначати активність метакаоліну як пуцоланової добавки [4].

Висновок

Із приведених результатів аналізу змінення фазового складу каолінів різних родовищ можна зробити висновок, що температури, при яких відбувається дегідратація з остаточною втратою маси, є різними, що обумовлено різними ступенями впорядкованості кристалічної решітки каолініту. Отже такі особливості фазоутворення метакаолінів будуть визначати і режими термообробки каолінів, за якими можна отримати високоактивний продукт.

Література

[1] Захаров С.А. Высокоэффективный метакаолин – современный минеральный модификатор цементных систем. //С.А. Захаров, В.С. Калачик / Строительные материалы, – 2007. - №5. – С.56-57.

[2] Михайлюта О. С. Вплив технологічних параметрів на активність метакаоліну / О.С. Михайлюта, Колєда В.В., Алєксєєв Є.В., Шевченко Т.О., Макущенко С.В. // Зб. наук. праць НДІ вогнетривів ім. А.С. Бєрєжного, 2010. – С. 107-110.

[3] Михайлюта О. Дослідження впливу технологічних режимів на активність метакаоліну / О. Михайлюта, Є. Алєксєєв, В. Коледа, С. Макущенко // Зб. І міжнар. наук.-практ. конф. «Хімія та сучасні технології», 25-27 листопада 2010р. – Львів: НУ «Львівська політехніка». – 2010.

[4] Алєксєєв Є.В. О влиянии температурного режима получения высокоактивного метакаолина для строительных смесей на основе портландцемента / Е.В Алексеев, Е.С.Михайлюта, В.В. Колєда и др. // Сб. тезисов II междунар. конфер. студ, асп, молод вчених «Современные технологи тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» 23-24 марта 2011г. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2011. – С. 54.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua