



Д. т. н. Е. Н. Потапова, А. С. Манушина (✉), А. В. Урбанов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.321:046.4

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ КАОЛИНА НА ЕГО СВОЙСТВА\*

Рассмотрено влияние режимов обжига каолина на его свойства. Термообработанные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и гелевой пикнометрии. Установлено, что наиболее активный метакоалин (активность добавки 360,5 мг/г) образуется при 850 °С и изотермической выдержке 30 мин.

**Ключевые слова:** каолин, режимы обжига, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, активность добавки.

**К**аолиновые глины — ключевое и в современных условиях дефицитное сырье, применяемое в целлюлозно-бумажной, керамической, лакокрасочной и многих других отраслях промышленности. На производство керамических материалов расходуется только около 25 % от общего объема добычи каолина. Каолин — один из важнейших компонентов фарфоро-фаянсовых изделий: хозяйственно-бытовых, электротехнических, художественных, санитарно-строительных и др.

В основе применения каолинов для производства тонкой керамики, огнеупоров, пропантов, оптоволокон и добавок в цемент лежат термические свойства минерала каолинита [1]. При нагревании выше 550 °С структура каолинита необратимо разрушается с формированием рентгеноаморфного метакоалинита, в структуре которого до 830 °С сохраняется ближний порядок, свойственный каолиниту. При 930–1000 °С начинается нуклеация муллита. Остаточный рентгеноаморфный кремнезем переходит в кристобалит при 1250 °С. Термические реакции разложения каолинита могут происходить без плавления, но опыт изучения керамики показывает присутствие контактового расплава, который, с одной стороны, обеспечивает прочность керамических изделий, а с другой — является мешающим фактором в технологических процессах, в которых используется метакоалин [2, 3].

Метакоалин  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  — продукт обезвоживания (дегидроксилирования) минерала каолинита, относится к одной из самых высокоэффек-

тивных пуццолановых добавок. Существуют три фактора, влияющих на вклад, который вносит метакоалин при частичной замене цемента в повышении прочности и долговечности бетонов и растворов: ускорение гидратации цемента, пуццолановые реакции с портландитом и эффект упрочняющего заполнителя. При оптимальном содержании в вяжущем метакоалин способен связывать щелочи в нерастворимые новообразования, по химическому составу аналогичные цеолитам и полевым шпатам. Это свойство обуславливает более надежную защиту бетонных изделий и конструкций от высолообразования и разрушения в результате силикатно-щелочной реакции.

Кроме того, мелкодисперсные пластинчатые частицы метакоалина обеспечивают модифицируемый бетонным и растворным смесям высокую пластичность и стойкость к расслоению, а также отсутствие липкости к инструменту при использовании строительной смеси. Эти свойства особенно ценны для высокоподвижных смесей, таких как самовыравнивающиеся смеси для полов, самоуплотняющиеся бетоны, а также литевые ремонтные и анкерные составы.

Однако надежные результаты при использовании метакоалина в различных отраслях могут быть достигнуты только при оптимальном режиме термической обработки каолина [4, 5]. Поэтому целью данной работы является разработка режимов обжига каолина, позволяющих получить метакоалин с наибольшей гидравлической (пуццолановой) активностью.

Активность минеральных добавок, т. е. способность связывать гидроксид кальция в присутствии воды при нормальных условиях, обусловлена содержанием в них веществ, находящихся в химически активной форме.

В зависимости от вида каолина параметры его термообработки могут различаться. Поэтому каолин обжигали по различным температур-

\* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва).



А. С. Манушина

E-mail: manushina-1994@mail.ru

ным режимам — от 600 до 900 °С с изотермической выдержкой 20–120 мин.

Термообработанные образцы, а также исходный каолин месторождения Журавлиный Лог и промышленный метакаолин, предоставленный компанией ООО «МетаРус», исследовали методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Методом гелевой пикнометрии определяли истинную плотность образцов. Анализ полученных данных показал, что исходный каолин содержит минерал каолинит ( $d$  равно 7,23, 4,49, 3,59, 2,56, 2,39, 1,49 Å) и примесь  $\beta$ -кварца ( $d$  равно 4,29, 3,36, 2,46, 2,29, 2,14, 1,66, 1,54 Å).

Режимы термической обработки должны существенно влиять на активность метакаолина. Низкая температура обжига будет приводить к неполной дегидратации исходного продукта, а высокая — к спеканию и образованию муллита.

Рентгенограммы всех термообработанных образцов показывают отсутствие исходной фазы каолинита (рис. 1). В качестве примеси присутствует кварц ( $d = 3,34 \div 3,36$  Å). При низких температурах обжига (600–700 °С) в области  $2\theta = 8 \div 11$  град (рис. 1, а, б) присутствуют фазы, имеющие структуру иллита ( $d$  равно 10,5865, 8,3485 Å). При повышении температуры эти дифракционные отражения исчезают и остается только гало, размеры которого зависят от параметров обжига (рис. 1, в–к). При температуре 900 °С наблюдается начало кристаллизации муллита — широкое отражение в области 2,5–2,4 Å.

При 800 и 850 °С наблюдается самая большая высота гало (т. е. в обожженном продукте аморфная часть больше кристаллической, что должно сказываться на активности метакаолина). Поэтому дальнейшие исследования проводили при 800 и 850 °С с выдержкой 20, 30, 60 и 120 мин.

Анализ полученных рентгенограмм показывает (см. рис. 1), что образцы практически полностью аморфные, в качестве примеси присутствует кварц ( $d = 3,34$  Å). Гало на рентгенограммах имеет разную высоту  $h$ . При обжиге 800 °С с выдержкой 120 мин (см. рис. 1, и) и 850 °С с выдержкой 30 мин (см. рис. 1, е) исчезает дифракционное отражение, соответствующее кристаллической фазе кварца. Высота гало при 850 °С 49 мм, что в 1,5 раза больше, чем высота гало при 800 °С (30 мм).

Таким образом, полученные результаты позволяют выбрать оптимальный температурный режим обжига каолина для получения метакаолина: температура 850 °С и продолжительность изотермической выдержки 30 мин.

Известно, что алюминий в составе каолинита имеет координационное число VI по кислороду. Термическая обработка, осуществляемая при 600–850 °С, нарушает октаэдрическую координацию ионов алюминия и практически не затрагивает кремнекислородные слои, что в целом обеспечивает сохранение слоистой морфологии, присущей исходному каолиниту. Ре-

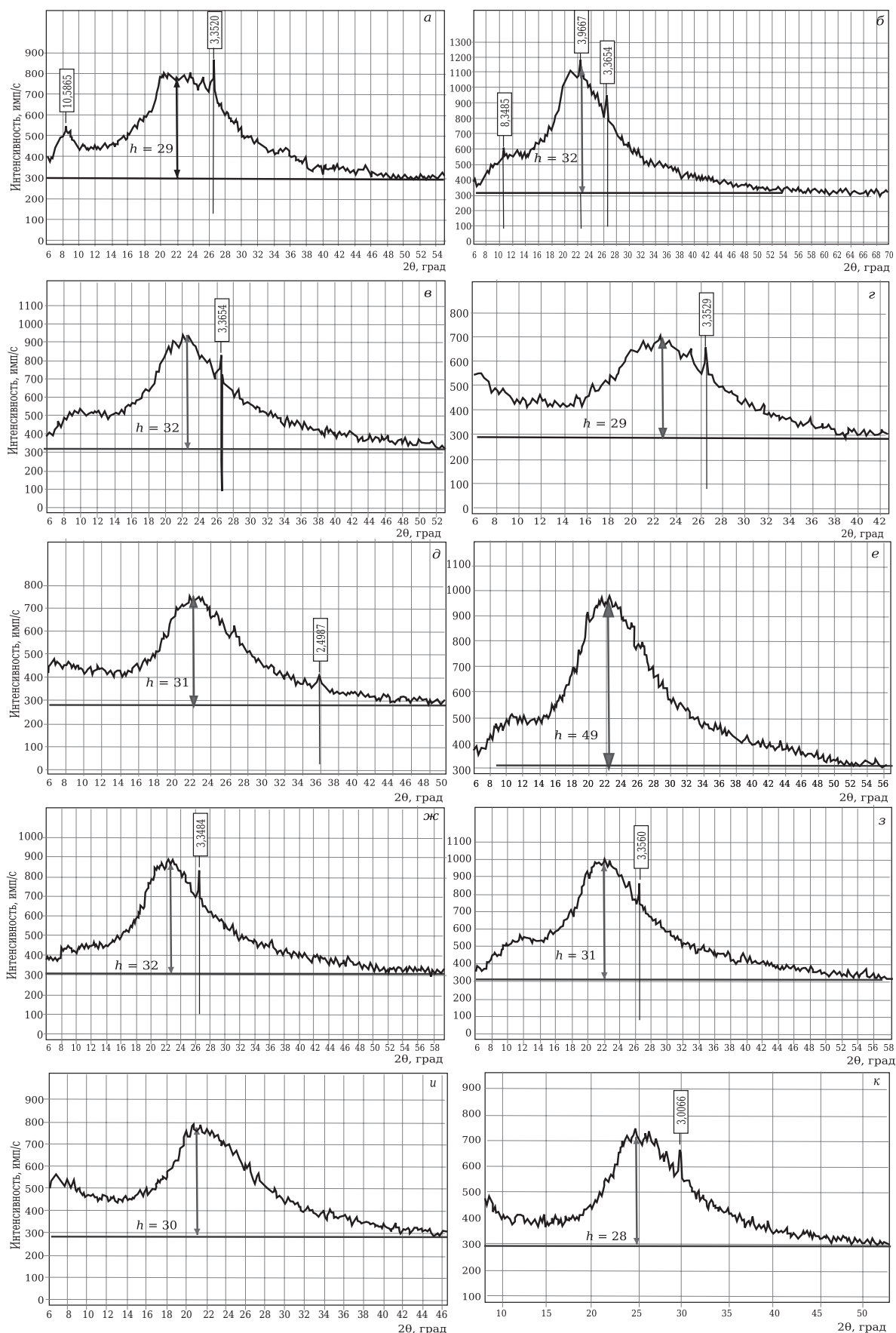
зультатом удаления гидроксильных групп из структуры каолинита является переход алюминия в координационные состояния V и IV. Поэтому образцы метакаолина, полученного при разных режимах обжига, исследовали методом инфракрасной спектроскопии.

Анализ ИК-спектров показывает, что появление полос поглощения в области 1000–1200 см<sup>-1</sup> обусловлено валентными колебаниями связей Si–O и деформационными колебаниями связей O–H гиббситового слоя (рис. 2, а). Поглощение в области 900–960 см<sup>-1</sup> (см. рис. 2, а) обусловлено деформационными колебаниями OH-групп алюмоокислородных октаэдров каолина (913 и 937 см<sup>-1</sup>). В каолине присутствуют также комплексы  $[\text{AlO}_6]^{9-}$ . Группа полос поглощения в интервале между 3600 и 3750 см<sup>-1</sup> обусловлена валентными связями O–H гиббситового слоя. При обжиге при 900 °С полосы поглощения Si–O–Al сдвигаются к значениям 1130–1155 см<sup>-1</sup>.

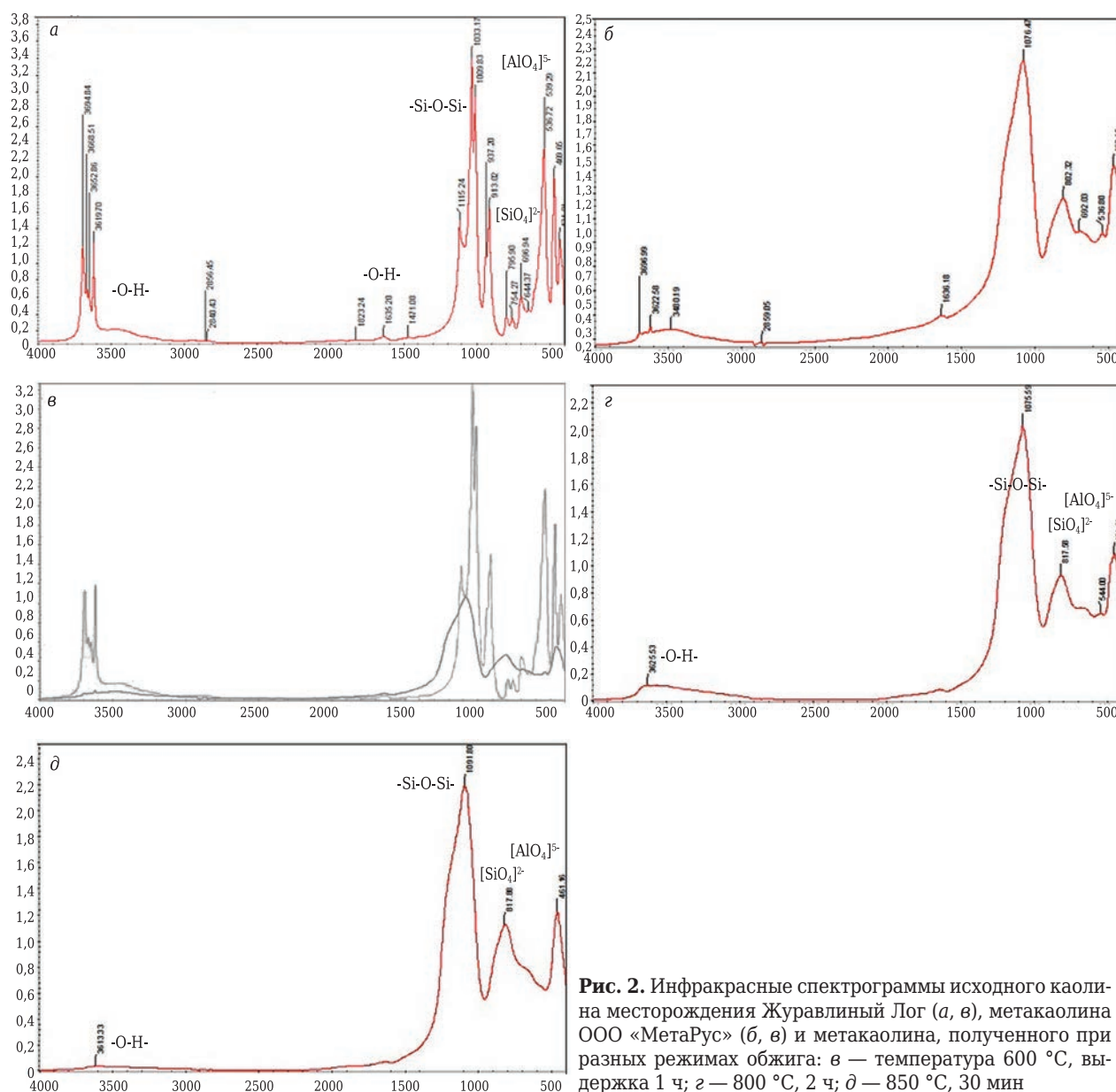
Количество линий или полос в спектре, их частота и интенсивность дают возможность судить о наличии тех или иных элементов симметрии у исследуемого вещества. Так, при обжиге каолина комплекс  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  переходит в  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , которому соответствуют полосы поглощения в области 400–500 см<sup>-1</sup> (рис. 2, б–д). Интенсивность связи O–H групп уменьшается с повышением температуры (рис. 2, г–д). Наименьшая интенсивность колебания O–H групп наблюдается при режимах обжига каолина 800 °С с выдержкой 2 ч (рис. 2, г–д) и 850 °С с выдержкой 30 мин (рис. 2, д), что подтверждает ранее полученные результаты и свидетельствует о наибольшей активности образовавшегося метакаолина.

Методом гелевой пикнометрии измерена истинная плотность метакаолина — масса единицы объема материала в абсолютно плотном состоянии. Истинная плотность вещества зависит в основном от его химического состава, у материалов с близким химическим составом она различается незначительно. Наименьшей плотностью обладает метакаолин, обожженный при 600 °С с выдержкой 1 ч (см. таблицу). Далее при повышении температуры обжига до 700 °С (при постоянном времени термообработки), плотность несколько увеличивается, т. е. образец уплотняется, а затем при повышении температуры плотность, наоборот, начинает снижаться. Это свидетельствует о том, что образуется более активная разрыхленная структура. Образцы с меньшей плотностью должны характеризоваться большей активностью, что в дальнейшем было подтверждено при определении их пуццоланической активности.

Таким образом, определение истинной плотности показало, что наиболее активные фазы образуются при выдержке 30 мин при 850 °С. Для подтверждения этой гипотезы была определена активность всех составов.



**Рис. 1.** Рентгенограммы метакеолина, обожженного при температурах, °С: 600 (а), 700 (б), 800 (в, д, ж, и) и 850 (з, е, з, к). Время изотермической выдержки, мин: 20 (в, з), 30 (д, е), 60 (а, б, ж, з) и 120 (и, к)

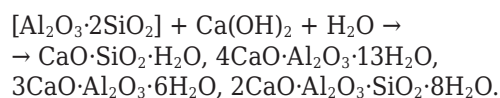


**Рис. 2.** Инфракрасные спектрограммы исходного каолина месторождения Журавлиный Лог (а, в), метакАОлина ООО «МетаРус» (б, в) и метакАОлина, полученного при разных режимах обжига: в — температура 600 °С, выдержка 1 ч; г — 800 °С, 2 ч; д — 850 °С, 30 мин

#### Плотность метакАОлина, определенная методом гелевой пиктометрии

Параметры обжига		Плотность, г/см³
температура, °С	выдержка, мин	
600	60	2,51
	700	2,74
	800	2,66
850	30	2,66
	60	2,63
	120	2,60
	20	2,70
	30	2,56
900	60	2,58
	120	2,59
	60	2,82
Промышленный метакАОлин ООО «МетаРус»		2,57
Каолин месторождения Журавлиный Лог		2,59

Активность определяли методом поглощения по количеству гидроксида кальция, который поглощает 1 г добавки извести из известкового раствора за 30 сут [6]. МетакАОлин помимо активного SiO<sub>2</sub> содержит активный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поэтому следует ожидать повышение пуццоланической активности данных добавок:



Режимы термической обработки каолина оказывают существенное влияние на активность метакАОлина: активность изменяется от 324,5 до 369,8 мг на 1 г добавки (рис. 3). Наибольшей активностью (360,5 мг на 1 г добавки) обладает метакАОлин, полученный при обжиге при 850 °С в течение 30 мин.

В результате проведенных физико-химических исследований установлены оптимальные параметры



обжига каолина — температура 850 °С и время изотермической выдержки 30 мин. Определена активность метакaoлина, достигнутая при разных температурных режимах. Наибольшей активностью (360,5 мг на 1 г добавки) характеризуется метакaoлин, обожженный при 850 °С с выдержкой 30 мин, что подтверждается методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и гелевой пикнометрии. Активность промышленного метакaoлина ООО «МетаРус» составляет 369,8 мг на 1 г добавки, что совпадает с активностью метакaoлина, полученного в лабораторных условиях.

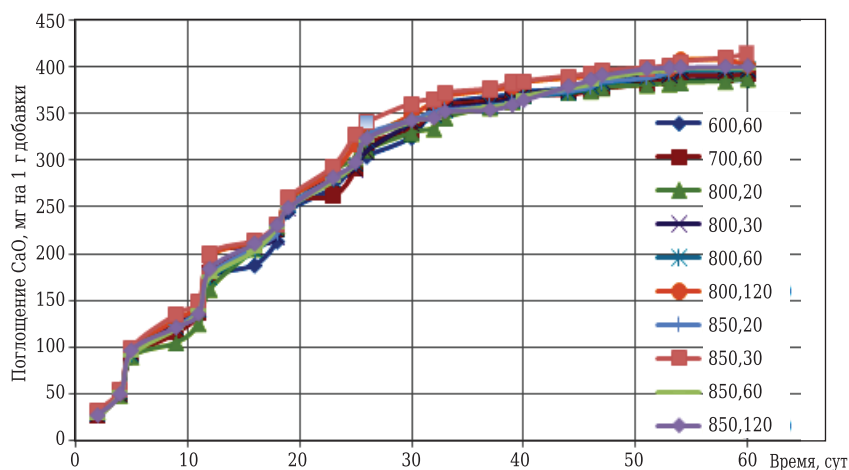


Рис. 3. Активность метакaoлина, полученного при разных режимах термообработки

### Библиографический список

1. Kovo, A. Kaolin to zeolites conversion / A. Kovo // LAP Lambert Academic Publishing, 2011. — 312 p.
2. Samet, B. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: formulation of blended cement / B. Samet, T. Mnif, M. Chaabouni // Cem. Concr. Compos. — 2007. — Vol. 29. — P. 741–749.
3. Arikian, M. Properties of blended cements with thermally activated kaolin / M. Arikian, K. Sobolev, T. Ertün [et al.] // Construction and Building Materials. — 2009. — Vol. 23. — P. 62–70.
4. Aquino, W. The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products / W. Aquino, D. A. Lange, J. Olek // Cem. Concr. Compos. — 2001. — Vol. 23, № 6. — P. 485–493.

5. Голубков, В. В. Применение каолина месторождения Журавлиный Лог // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири. В 2 т. Т. 2; Томский политехнический университет / В. В. Голубков, З. В. Стафеева, Е. Н. Потапова. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. — С. 647–649.
6. Бутт, Ю. М. Практикум по технологии вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. — М.: Высшая школа, 1973. — 504 с. ■

Получено 29.05.17

© Е. Н. Потапова, А. С. Манушина, А. В. Урбанов, 2017 г.

### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## INTERNATIONAL CONFERENCE ON SINTERING 2017

12-16 ноября 2017 г.

г. Сан-Диего, Калифорния, США

### SINTERING 2017 — Международная конференция по спеканию 2017

#### ТЕМЫ:

- Фундаментальные аспекты спекания
- Моделирование спекания в нескольких масштабах
- Спекание многослойных материалов и систем
- Микроструктурная эволюция процессов спекания
- Новые процессы спекания (полевые, лазерные и т. д.)
- Явление спекания при производстве добавок
- Спектральное спекание (например, горячее прессование, горячее изостатическое прессование, спекание)
- Спекание наноструктурированных материалов
- Спекание электронных материалов
- Спекание в новых энергетических и биологических приложениях
- Химические взаимодействия при спекании
- Измерения in situ и анализ спекания
- Симпозиум в честь 50-летия профессора Рэндалла М. Германа, внесшего большой вклад в науку о спекании
- Другие темы, связанные со спеканием

[www.ceramics.org](http://www.ceramics.org)