

УДК 666.94.9

Рахимов Р.З. – доктор технических наук, профессор

E-mail: Rahimov@kgasu.ru

Рахимова Н.Р. – доктор технических наук, профессор

E-mail: rahimova.07@list.ru

Гайфуллин А.Р. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: 447044@list.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Морозов В.П. – доктор геолого-минералогических наук, профессор

E-mail: Vladimir.Morozov@kpfu.ru

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Адрес организации: 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Дегидратация глин различного минерального состава при прокаливании

Аннотация

Самой значительной по объемам сырьевой базы для производства одной разновидности таких добавок является повсеместно распространенное и дешевое глинистое сырье, которое применяется в прокаленном и молотом виде. Пуццолановая активность местного сырья зависит от его состава, температуры прокаливания и особенностей дегидратации. Представлены результаты дифференциально-термического анализа полиминеральных глин 7-ми месторождений с различным минеральным составом.

Установлены температурные интервалы и пики 5-ти эндоэффектов, связанных с изменением массы в результате потери воды различной связности, разновидностей глинистых минералов и пуццоланической активностью продуктов прокаливания.

Ключевые слова: глина, состав, минеральный анализ, термический, эндоэффект, температура, минерал, пик, масса.

Введение

Производство портландцемента связано с высоким потреблением природного минерального сырья и значительными объемами эмиссии CO₂ в окружающую среду [1]. Одним из эффективных направлений их снижения является введение в портландцемент с целью уменьшения в нем содержания клинкерной части тонкозернистых минеральных добавок природного и техногенного происхождения [2, 3]. В настоящее время известен широкий перечень применяемых разновидностей минеральных добавок. Очевидно, что потребность в объемах и разновидностях их не будет снижаться и в будущем. Наиболее известные из них – зола и металлургические шлаки – доступны не во всех странах и регионах, поэтому большее применение минеральных добавок может быть достигнуто за счет использования натуральных пуццоланов и активированных глин [1, 4]. Глины – повсеместно распространенное, доступное и дешевое сырье для получения пуццоланов. Термически активированные глины классифицируются как искусственные пуццоланы европейским стандартом EN 197-1-2000. Природные и техногенные (глиежы) и искусственно обожженные глины (цемянка, глинтиты) применяются в качестве добавок с древних времен до настоящего времени в известковые и цементные материалы [1, 2, 5-8]. Цемянка – продукт измельчения керамических изделий, полученных обжигом глин до спекания при температурах 900 °С и выше, глинтиты получают измельчением прокаленных при температурах 600-800 °С глин [5]. Известны результаты исследований эффективности минеральных добавок в портландцемент, полученных при прокаливании глин и при 400 °С [9, 10]. Пуццоланическая активность термоактивированных глин в цементных и известковых композитах зависит от особенностей их дегидратации и химических превращений отдельных минералов при термической обработке.

Глинистые минералы содержат воду в различном состоянии: свободную, адсорбционную, цеолитную, кристаллизационную и конституционную. Первые три разновидности относятся к химическим несвязанной воде, 4-я и 5-я разновидности

являются химически связанными. Адсорбционная вода располагается между пакетами слоистых минералов и на их поверхности. Цеолитная вода содержится у алюмосиликатов каркасного типа, в которых она располагается в полостях кристаллических решеток, соединенных каналами. Кристаллизационная вода входит в решетку кристаллов минералов. Конституционная вода входит в кристаллическую решетку минералов в виде гидроксильной группы. При термической обработке при температурах до 100-120 °С глинистые минералы теряют свободную воду, а при температурах до 200 °С – частично и адсорбционную воду между пакетами слоистых минералов. При температуре выше 200-250 °С удаляется цеолитовая вода, которая у некоторых минералов может продолжать удаляться до 800-900 °С. Кристаллизационная вода из глинистых минералов удаляется при 300-400 °С. Конституционная вода из глинистых минералов удаляется в зависимости от разновидности глинистого минерала в диапазоне 350-1000 °С до полного разрушения кристаллов глинистых минералов и начала образования из смеси их оксидов первых эвтектик в системе $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ и кристаллических новообразований. Появление первых эвтектик фиксируется независимо от минерального состава глин при температурах около 700 °С [11]. Утверждается, что уже при температурах 120-200 °С в глинистых минералах начинаются процессы, приводящие впоследствии к принципиальным изменениям их качественного состояния отдельных элементов и в целом [12]. Активация глин происходит таким образом, начиная с температур прокаливания от 200 °С и до начала спекания в результате дегидратации глинистых минералов. Дифференциально-термический анализ (ДТА) позволяет характеризовать кинетику дегидратации глин с последовательной потерей воды различной связанности в глинистых минералах. При этом фиксируется три эндотермических пиков, характеризующих последовательно потерю основного содержания вначале химически несвязной, затем кристаллизационной и, наконец, конституционной воды. Разные глинистые минералы имеют отличающиеся диапазоны температур, характерных для эндотермических пиков. У полиминеральных глин в связи с этим эти диапазоны значительно шире, чем у мономинеральных. В известных работах исследований в области определения активности глин при прокаливании основное внимание уделялось установлению её значений в областях температур потери основного содержания кристаллизационной и конституционной воды в диапазоне температур 600-800 °С. Вместе с тем температурные диапазоны потери всех пяти видов воды могут накладываться одни на другие, особенно у полиминеральных глин, влияя при этом на показатель их активности.

В связи с этим является целесообразным полный анализ процессов дегидратации глин при прокаливании их в диапазоне от нормальной до 900 °С, который представлен в настоящей работе.

Материалы исследований

В качестве объектов исследований приняты глины:

- Ново-Орская (НОГ) месторождения в Оренбургской области;
- Нижне-Увельская (НУГ) месторождения в Челябинской области;
- Кошачовская (КОГ), Кукморская (КУГ), Тетюшская (ТГ), Сарай-Чекурчинская (СЧГ) и Шигалеевская (ШГ) месторождений в Республике Татарстан.

Методы исследования

В таб. 1 приведен минеральный состав принятых для исследований глин.

Дифференциально-термический анализ глин производился с использованием прибора NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-557-M.

Результаты исследований

На рис. 1-3 представлены кривые дифференциально-термического анализа: Новоорской, Кошачовской и Тетюшской глин.

Кривые ДТА глин: Нижне-Увельской подобна приведенной на рис. 1 Новоорской; Кукморской и Сарай-Чекурчинской подобны приведенной на рис. 2 Кошачовской; Шигалеевской подобна приведенной на рис. 3 Тетюшской. На рисунках указаны температурные пики и потери масс 5-ти эндотермических эффектов.

Таблица 1

Минеральный состав применяемых при исследованиях глин

№ п/п	Разновидности глин	Минеральный состав, %										
		каолинит	монтмориллонит	гидролюда (иллит)	хлорит	кварц	микроклин	альбит	кальцит	доломит	тальк	гипс
1	НОГ	82,26	-	-	-	17,74	-	-	-	-	-	-
2	НУГ	33,70	7,10	6,70	1,30	42,70	-	-	-	-	4,00	-
3	КоГ	4,06	17,90	6,00	4,10	35,80	17,40	14,79	-	-	-	-
4	КуГ	2,27	19,30	5,40	3,40	38,00	15,90	13,66	2,01	-	-	-
5	ТГ	7,12	12,40	6,90	4,00	13,44	-	7,83	46,90	-	-	1,40
6	СЧГ	3,41	19,10	7,50	3,30	38,44	15,60	12,76	-	-	-	-
7	ШГ	3,25	5,78	3,08	1,02	51,70	8,44	18,51	0,66	7,58	-	-

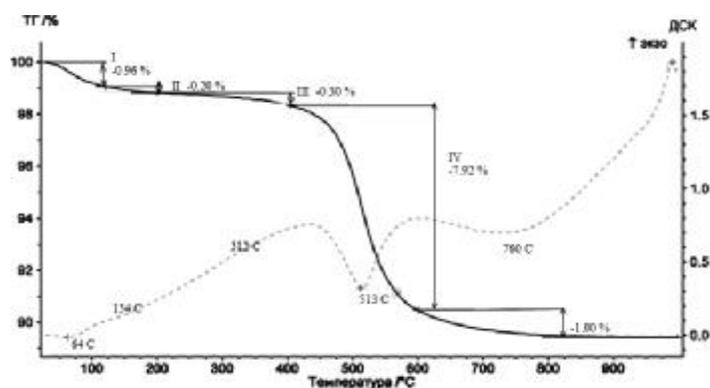


Рис. 1. Кривые ДТА Ново-Орской глины

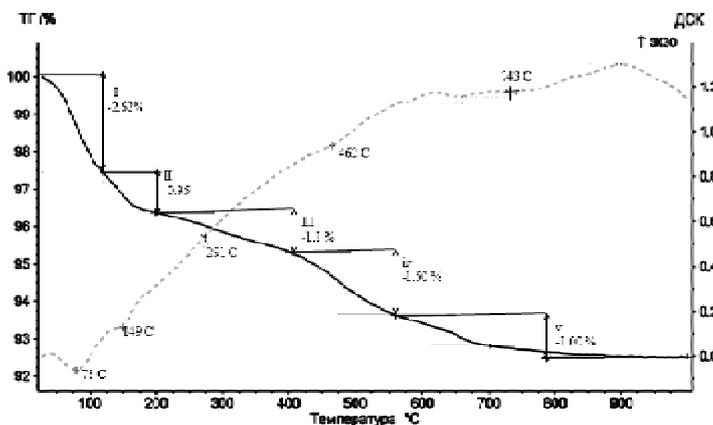


Рис. 2. Кривые ДТА Коцаковской глины

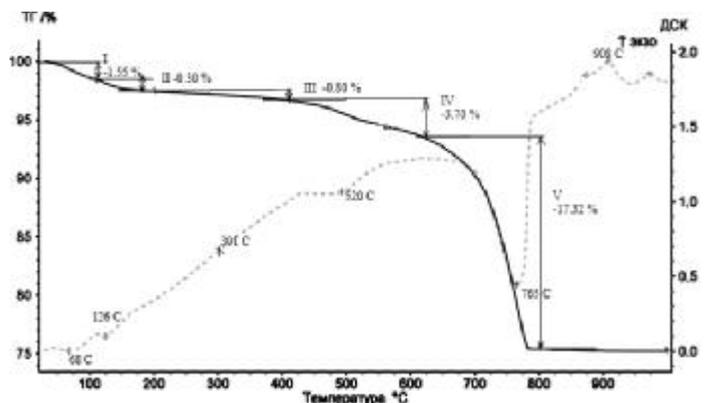


Рис. 3. Кривые ДТА Тетюшской глины

В табл. 2 приведены показатели ДТА принятых при исследованиях глин с определением температурных пиков и потери массы эндоэффектов в температурных интервалах 30-120 °С; 120-200 °С; 200-400 °С; 400-600 °С, 650 °С; 600 °С, 650-900 °С.

1-ый эндоэффект связан с потерей основного содержания свободной воды. Наибольшая потеря 2,34-2,62 % свободной воды наблюдается у глин КоГ, КуГ и СЧГ, повышенное содержание которой в них связано с высоким содержанием наиболее тонкодисперстного из глинистых минералов-монтмориллонита.

Таблица 2

**Показатели процесса дегидратации глин
по данным дифференциально-термического анализа**

Разновидности глин		НОГ	НУГ	КоГ	КуГ	ТГ	СЧГ	ШГ	
Эндоэффект и потеря массы	1 эндоэффект	Температурный интервал	30-120						
		Температурный пик	64	68	78	74	68	79	68
		Потеря массы, %	0,96	1,18	2,62	2,34	1,55	2,42	0,98
	2 эндоэффект	Температурный интервал	120-200						120-260
		Температурный пик	134	148	149	147	126	147	138
		Потеря массы, %	0,20	0,36	0,95	0,86	1,01	0,95	0,40
	3 эндоэффект	Температурный интервал	200-400						200-400
		Температурный пик	312	306	291	322	301	326	298
		Потеря массы, %	0,30	0,71	1,10	1,10	0,80	0,95	0,40
	4 эндоэффект	Температурный интервал	400-600	400-570	400-570	400-650	400-650	400-610	400-625
		Температурный пик	513	498	465	534	520	506	518
		Потеря массы, %	7,92	5,25	1,50	2,86	3,70	1,75	0,80
	5 эндоэффект	Температурный интервал	600-900	570-800	570-900	650-850	650-800	610-900	625-750
		Температурный пик	760	654	743	692	765	666	726
		Потеря массы, %	1,00	0,70	1,00	1,77	17,32	0,52	4,41
Общая потеря массы, %		10,38	9,20	7,17	8,93	24,38	6,59	6,99	

Этим же объясняется и наиболее высокий температурных пик в пределах 74-79 °С 1-го эндоэффекта этих глин. Минимальная потеря – 0,96 % свободной воды наблюдается у НОГ-глины, более чем на 82 % состоящей из каолинита, частицы которого крупнее, чем другие глинистые минералы [13]. Этим же объясняется и наиболее низкий уровень температурного пика её 1-го эндоэффекта – 64 °С.

2-ой эндоэффект связан с потерей остатков свободной и частично-адсорбционной воды при температурах от 120 до 200 °С. Первый и второй эндоэффекты не приводят к деформациям кристаллических решеток глинистых минералов и разрыву в них связей и проявлению признаков пуццоланической активности глин.

3-ий эндоэффект в диапазоне температур от 200 до 400 °С связан с потерей адсорбционной, значительной части цеолитной воды и кристаллизационной воды. Наибольшие объемы потери массы в этом диапазоне температур наблюдаются у глин с повышенным содержанием монтмориллонита, обладающим в отличие от других глинистых минералов значительным количеством цеолитной воды. В диапазоне температур 300-400 °С у глин начинают проявляться признаки пуццоланической активности в связи с отщеплением газообразных веществ (H₂O, CO₂ и т.д.) и появлением активных зарядовых центров на поверхности границ и плоскостей спайности глинистых кристаллов.

4-ый эндозффект в диапазоне температур 400-600 °С, 650 °С связан с потерей остатков кристаллизационной воды и основной части конституционной воды. Наибольшие потери массы в этом диапазоне температур наблюдаются у глин с высоким ~ 80 % и повышенным ~40 % каолинита, который отличается, как и иллит, от других глинистых минералов наибольшим при этом отделением конституционной воды. Температура термообработки, начиная от 320-650 °С, приводит к началу проявления пуццаланической активности значительной части глинистых минералов, а высшая активность достигается у каолинита и иллита в температурном диапазоне 550-650 °С [14, 16].

Высокая пуццаланическая активность в этом диапазоне термообработки может проявляться и у глин с повышенным содержанием монтмориллонита, у которого температура термообработки, приводящей к высшей активности, находится в диапазоне 550-700 °С.

Проявление высшей пуццаланической активности глин в диапазоне 400-600 °С, 650 °С обусловлено изменениями в состоянии и форме кристаллической решетки, разрывов отдельных связей, частичного разрушения кристаллической решетки глинистых минералов. При этом повышенной активностью отличаются первоначальные продукты терморазрушения глинистых минералов с сохранившейся метастабильной кристаллической решеткой [17].

5-ый эндозффект в диапазоне температур 600 °С, 650-900 °С у глин связан с завершением потери конституционной воды начала у одних и значительного разрушения у других кристаллической решетки и разрывов связей глинистых минералов. В определенной мере это зависит от степени их окристаллизованности. У глин с низким содержанием каолинита наибольшая активность проявляется в диапазоне температур 600-800 °С. В этом диапазоне на активность термообработанных глин влияет распад глинистых минералов на отдельные оксиды, а начиная с температуры около 700 °С появления первых эвтектик [11]. Определение количество потери конституционной воды в этом температурном интервале у глин, содержащих кальций и доломит - Тетюшской и Шигалеевской, становится затруднительным из-за процессов их декарбонизации. Вместе с тем присутствие этих минералов в глинах может повышать активность их при прокаливании в диапазоне от 400 до 800 °С. Это связано с возможностью образования в цементном камне с карбонатными добавками твердых растворов гидрокарбосиликатов кальция, представляющих собой пока малоизвестные ренгеноаморфные неорганические полимеры [18]. Показано образование при этом и моногидрокарбоалюмината кальция в виде прочных кристаллических конгломератов, которые образуют в большинстве случаев волокные скопления на поверхности карбонатных частиц и обеспечивают прочное сцепление новообразований цементного камня в ранние сроки твердения [19].

Заключение

Одной из наиболее технически и экономически доступных для многих регионов минеральных добавок к портуландцементу являются термоактивированные в диапазоне температур 400-800 °С распространенные местные полиминеральные глины. Их пуццаланическая активность зависит от минерального химического и гранулометрического составов, режимов прокаливания и кинетики дегидратации. Исследована кинетика дегидратации 7-ми разновидностей глин по минеральному составу с определением для каждой температурных пиков и потери массы в интервалах 30-120 °С; 120-200 °С; 200-400 °С; 400-600 °С, 650 °С; 600 °С, 650-900 °С.

Кинетика дегидратации глин различных по минеральному составу с потерей свободной, адсорбционной, цеолитной, кристаллизационной и конституционной воды увязывается с пуццаланической активностью.

Список библиографических ссылок

1. Ludwig H.-M. CO₂ – arme Zement furnachhaltige Betone // Jbausil 2015, 16-19 September 2015. – Weimar Deutschland, 2015, Band 2. – P. 7-32.
2. Ramachandran V.S. (ed) Concrete Admixtures Handbook – Properties, Science and Technology, 2nd ed. William Andrew Publishing. – New York, 1999. – 964 p.
3. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Осенний марафон строительного материаловедения // Архитектура, 2016, № 2. – С. 45-49.

4. Scrivener K.L., Nonut A. Hydratation of cementations materials, present and future // Cement and concrete research, 2011, № 41. – P. 651-665.
5. Глинит-цемент // Сборник статей ВНИИЦ. Под ред. Аксенова В.И. Вып. 11. Главн. ред. стр. лит. – М.-Л., 1935. – 171 с.
6. Кацнепольский И.Е. Глиезж как активная минеральная добавка. – Ташкент.: Издательство Уз ФАН. 1961. – 87 с.
7. Книгина Г.И. Строительные материалы из горелых пород. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1966. – 207 с.
8. 1st International Conference on Calcined Glays for sustainable Concrete. – Losanna, 2015. – P. 270.
9. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Гайфуллин А.Р. Свойства цементонго камня с добавками глинита // Строительные материалы, 2015, № 5. – С. 24-26.
10. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Гайфуллин А.Р. Влияние добавок в портландцемент глинита из полиминеральной глины на свойства цементного камня // Техника и технология силикатов, 2015, № 2. – С. 141-144.
11. Иванов И.А., Шаль Б.В., Уклеин Е.Д. Влияние дисперсности глинистого сырья на качество керамзитового гравия. // Строительные материалы, 1976, № 1. – С. 9-10.
12. Канаев В.К. Новая технология строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1990. – 264 с.
13. Crim P.E. Clay mineralogy. // Mc Graw – Hill series in geology. – New York. – London. – Toronto, 1953. – 384 p.
14. Langier-Kazniarowa A. Termogramy mineralow ilastych Warchawa. 1967. – 316 p.
15. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gaifullin A.R., Stoyanov O.V., Yakovlev G.I., Differential thermal analysis of clays of different composition // Вестник Казанского технологического университета, 2015, Т. 18, № 3. – С. 67-70.
16. Spiel S., Berkelheimer L., Paskigp. Differential thermal analysis – ist application to clays and other aluminous minerals // U.S. Bur. Min. Thern. Pap., 1945. – 664 p.
17. Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between Kaolinite, illite and montmorillonite // Cement and Concrete Research, 2001, № 41 (1). – P. 113-122.
18. Козлова В.К. Маноха А.М., Скакун В.П., Малова Е.Ю., Божек Е.В. Особенности состава продуктов гидратации композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками // Цемент и его применение, 2014, № 4. – С. 102-105.
19. Тимашев В.В. Колбасов В.М. Свойства цементов с карбонатными добавками // Цемент, 1981, № 10. – С. 10-12.

Rakhimov R.Z. – doctor of technical science, professor

E-mail: Rahimov@kgasu.ru

Rakhimova N.R. – doctor of technical science, professor

E-mail: rahimova.07@list.ru

Gaifullin A.R. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: 447044@list.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Morozov V.P. – doctor of geological and mineralogical science, professor

E-mail: Vladimir.Morozov@kpfu.ru

Kazan Federal University

The organization address: 420008, Russia, Kazan, Kremlyovskaya st., 18

Dehydration of the clays of different mineral composition at calcination

Resume

Further development of the production and use of Portland cement to a certain extent is linked to the expansion range of the supplementary cementitious materials and their application volumes. The most significant kind of this supplementary material in terms of raw materials base is ubiquitous and cheap raw clay, which is used in the calcined and a ground form.

Pozzolanic activities of local raw materials depend on its composition, calcination temperature and features of hydration. This article presents the results of the thermal analysis of clays with different polymineral composition of 7 different deposits.

The intervals and peaks of the 5 endothermic effects related to mass change due to water loss of the different coherence and to decomposition of the certain non-clay minerals and pozzolanic activity are determined.

The dehydration kinetics of the clays with determined for each temperature peak and weight loss in different intervals is studied. The kinetics of dehydration of clays of different mineral composition with loss of free, adsorptive, zeolite, crystal and constitutional water is connected with pozzolanic activity of calcination products, which is caused by changes in state and form of crystal lattice, breaking of certain bonds, partial destruction of crystal lattice of clay minerals and their disintegration on separate oxides.

Keywords: clay, composition, mineral analysis, thermal, endothermic effect, temperature, mineral, peak, mass.

References list

1. Ludwig H.-M. CO₂ – arme Zement furnachhaltige Betone // Jbausil 2015, 16-19 september 2015. – Weimar Deutschland, 2015, Band 2. – P. 7-32.
2. Ramachandran V.S. (ed) Concrete Admixtures Handbook – Properties, Science and Technology, 2nd ed. William Andrew Publishing. – New York, 1999. – 964 p.
3. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R. The autumn marathon of the building materials science // Architecture, 2016, № 2. – P. 45-49.
4. Scrivener K.L., Nonut A. Hydratation of cementations materials, present and future // Cement and concrete research, 2011, 41. – P. 651-665.
5. Glinite-cement // Sbornik statey VNIITS. Edited by Aksenov V.I. Issue 11. Glavn. red. str. lit. – M.-L., 1935. – 171 p.
6. Kantsepol'skiy I.E. Gliezh as active mineral admixture. – Tashkent.: Publisher UZFan. 1961. – 87 p.
7. Khigina G.I. Building materials made of burnt rocks. – M.: Building literature publisher, 1966. – 207 p.
8. 1st International Conference on Calcined Glays for sustainable Concrete. – Losanna, 2015. – P. 270.
9. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gaifullin A.R. Properties of Portland cement paste incorporated with glinite admixtures // Building materials, 2015, № 5. – P. 24-26.
10. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gaifullin A.R. The influence of glinite made of polymineral clay on the properties of Portland cement paste // Equipment and technology of silicates, 2015, № 2. – P. 141-144.
11. Ivanov I.A., Shal B.V., Uklein E.D. The influence of dispersity of clay on the quality of the bloating clay aggregate // Building materials, 1976, № 1. – P. 9-10.
12. Kanaev V.K. New technology of building ceramics. – M.: Stroyizdat, 1990. – 264 p.
13. Crim P.E. Clay mineralogy // Mc Graw – Hill series in geology. – New York. – London. – Toronto, 1953. – 384 p.
14. Langier-Kazniarowa A. Termogramy mineralow ilastych Warchawa. 1967. – 316 p.
15. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gaifullin A.R., Stoyanov O.V., Yakovlev G.I. Differential thermal analysis of clays of different composition // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, 2015, T. 18, № 3. – P. 67-70.
16. Spiel S., Berkelheimer L., Paskigp. Differential thermal analysis – ist application to clays and other aluminous minerals // U.S. Bur. Min. Tern. Pap., 1945. – 664 p.
17. Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between Kaolinite, illite and montmorillonite // Cement and Concrete Research, 2001, № 41 (1). – P. 113-122.
18. Kozlova V.K., Manucha A.M., Skakun V.P., Malova E.U., Bojek E.V. The features of the hydration products composition of blended Portland cements introduced with carbonate admixtures // Tsement i yego primeneniye, 2014, № 4. – P. 102-105.
19. Timashev V.V., Kolbasov V.M. Properties of Portland cements introduced with carbonate additives // Tsement, 1981, № 10. – P. 10-12.