

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАКАОЛИНА В ТЕХНОЛОГИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

**Турчанинов В.И., Антонова Д.А., Сотникова К.В.**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Оренбургский государственный университет», г. Оренбург**

Портландцемент – один из наиболее распространенных строительных материалов, широко применяемых в различных отраслях строительства и строительной индустрии. Получают его путем совместного помола клинкера, гипса и активных минеральных добавок (АМД). И хотя выпускается портландцемент без АМД, но это, скорее всего, исключение, а не правило.

Роль АМД сводится к тому, что активные компоненты добавки взаимодействуют с гидроксидом кальция  $Ca(OH)_2$ , образующимся при гидратации силикатов кальция  $C_2S$  и  $C_3S$  содержание которых в портландцементном клинкере может достигать 80 %. Соответственно содержание  $Ca(OH)_2$  в цементном камне может достигать 30 %. Свободный гидроксид кальция в цементном камне должен присутствовать для обеспечения щелочной среды, т.к. в противном случае будет наблюдаться коррозия стальной арматуры железобетонных конструкций. Но чрезмерное количество гидроксида кальция в цементном камне, а следовательно и в бетоне, снижает качество последнего [1].

Как нами уже ранее отмечалось [2], структура бетона на 70-80 % представлена заполнителями (кварц, полевой шпат, магнезиальные силикаты) и на 20-30 % цементным камнем; последний на треть состоит из закристаллизованного гидроксида кальция. Если сопоставить прочностные характеристики этих минералов, то твердость по шкале Мооса заполнителей составляет 6-7, цементного камня - 4, а извести всего лишь 2,5. Также можно сравнить прочность известкового раствора на основе кальциевой извести – не более 1 МПа, - в то время как марочная прочность портландцемента составляет не менее 30 МПа. Нетрудно сделать вывод, что наличие несвязанного гидроксида кальция снижает прочность цементного камня и бетона. Поэтому, связывая гидроксид кальция в гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, можно добиться повышения механической прочности цементного камня и бетона в целом.

Следует также отметить, что бетон, как правило, подвергается в той либо иной степени воздействию агрессивных сред (грунтовые воды, дожди, представляющие собой слабые растворы угольной и серной кислот и т.п.). Наиболее реакционноспособным к подобным воздействиям оказывается гидроксид кальция – развивается коррозия цементного камня 1, 2 и 3 вида, приводящая к разрушению бетона. Отсюда видна необходимость связывания гидроксида кальция в менее активные и более прочные соединения.

Цементные заводы при производстве портландцемента в качестве АМД достаточно широко используют горные породы осадочного происхождения,

такие как опока, трепел, диатомит. Но поскольку месторождений указанных пород сравнительно немного, то в качестве АМД чаще всего используют промышленные отходы – шлаки металлургические (прежде всего доменные гранулированные), золы и шлаки ТЭС. Однако они характеризуются значительно меньшей активностью по отношению к гидроксиду кальция в сравнении с АМД осадочного происхождения. Да и в большей степени активность шлаков и зол проявляется при тепловлажностной обработке, т.е. при заводской технологии изготовления железобетонных изделий и конструкций.

Цементные заводы г. Новотроицка, как старый, так и новый в качестве АМД используют доменные гранулированные шлаки местного металлургического комбината «Уральская сталь». Нами были проведены исследования гидравлической активности шлака доменного гранулированного, используемого на Новотроицком цементном заводе (НЦЗ), и метаксаолина, полученного из местных каолиновых глин.

Высокоактивный метаксаолин (ВМК) – это искусственно изготовленная пуццолановая добавка, обладающая наиболее высокой активностью среди имеющихся на рынке активных минеральных добавок. Метаксаолин способен связать известь примерно в 2,5 раза больше, чем достаточно широко применяемый в строительной индустрии микрокремнезем (МК). Но если рынок МК, являющегося отходом производства ферросилиция, ограничен, то для производства ВМК сырьевая база практически неисчерпаема.

Если сравнивать гидравлическую активность различных АМД, то к наиболее активным среди них следует отнести метаксаолин. Так активность АМД определяемая в соответствии со стандартной методикой по количеству поглощенного оксида кальция  $CaO$  из насыщенного водного раствора  $Ca(OH)_2$  в течение 30 суток, в мг  $CaO$  на 1 г АМД, составляет: диатомит, трепел, опока - не менее 150; микрокремнезем – 350-450; метаксаолин - более 1000 [1].

Сырьем для производства ВМК является природный минерал каолинит, слагающий горную породу каолин. Но поскольку каолин образуется в результате физического и химического выветривания полевошпатных горных пород, то наряду с каолинитом он содержит частицы исходной горной породы, а также побочные продукты процесса выветривания: кварц крупнозернистый, кварц тонкодисперсный, слюды. Содержание примесных компонентов в зависимости от условий формирования месторождения каолина может колебаться в широких пределах. Поэтому каолины, как правило, подвергаются обогащению с целью отделения примесей. Основной отличительной особенностью метаксаолина от микрокремнезема является его химическая природа. В отличие от МК, метаксаолин является смесью активного кремнезема и глинозема почти в равных пропорциях.

Для получения метаксаолина нами использовались глины Кумакского месторождения. Следует отметить, что для этой цели можно использовать и глины Новоорского месторождения, расположенные также поблизости от Новотроицка. Исследуемую пробу каолина подвергали мокрому обогащению методом седиментации, сущность которого заключается в том, что глиняную

суспензию малой концентрации (10 г на 1 л воды) помещают в вертикальный цилиндрический сосуд и спустя некоторое время в зависимости от температуры жидкости с глубины 10 см отбирается суспензия, находящаяся выше этой отметки. В ней находятся частицы размером менее 10 мкм. К глинистым частицам относят частицы размером менее 5 мкм. Но провести в промышленных условиях настолько полное обогащение совершенно нереально, поэтому исследования проводили на суспензии большей концентрации, отбирая с глубины 10 см суспензию, содержащую наряду с глинистыми частицами и пылевидные.

Пробу обогащенного каолина подвергали сушке, а затем обжигу при температуре 650<sup>0</sup>С; выдержка при максимальной температуре 2 ч. Затем полученный метакраолин измельчали в фарфоровой ступке, а пробу, используемую для определения активности по количеству поглощенного гидроксида кальция, дополнительно измельчали до полного прохождения через сито с ячейкой 0,08 мм.

Прочностные характеристики цементов с добавками метакраолина и шлака определяли на материалах Новотроицкого цементного завода, химические составы которых представлены в таблицах 1-3. Клинкер НЦЗ и шлак измельчали в шаровой мельнице по отдельности до удельной поверхности, см<sup>2</sup>/г, равной: 3835 - для клинкера и 2477 - для шлака. Гипс измельчали вручную в ступке. Шлак, используемый для определения гидравлической активности, также измельчали до полного прохождения через сито 0,08. Удельная поверхность метакраолина, используемого в эксперименте составили 10610 см<sup>2</sup>/г. Насколько высокая тонина метакраолина объясняется его высокой размолоспособностью.

Таблица 1 – Химический анализ клинкера

Химический состав, в %							CaO св.	FeO	KH	минералы			
ппп	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Mg O	SO <sub>3</sub>				C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
0,39	21,4	4,41	4,81	66,5	1,9	0,5	0,31	0,07	0,96	70	8	3,5	15

Таблица 2 – Химический анализ гранулированного шлака

Химический состав, в %					Коэффициент качества
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	
39,13	6,09	0,47	45,87	4,16	1,434

Таблица 3 – Химический анализ гипсоангидритового камня

Наименование пробы	Содержание, в %	
	SO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Гипсоангидритовый камень ООО «Урал-Гипс»	41,38	88,97

Методика определения активности АМД была изложена ранее [2]. Суть её сводится к следующему. Навеска массой 2 г помещается в мерный цилиндр объемом 250 мл. Затем в цилиндр приливают 200 мл насыщенного водного

раствора извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Раствор с навеской взбалтывают в течение 1 минуты и затем оставляют на сутки. По истечении суток раствор вновь взбалтывают и вновь оставляют в покое на 1 сутки.

Затем из отстоявшегося раствора отбирают 100 мл раствора и проводят его титрование 0,1 н раствором соляной кислоты  $\text{HCl}$ , используя в качестве индикатора раствор метилоранжа. Зная титр раствора  $\text{HCl}$  по  $\text{CaO}$ , рассчитывают количество извести поглощенной навеской метакаолина. Эти значения записываются в столбец 4. После этого в цилиндр приливают новую порцию насыщенного водного раствора извести объемом 100 мл. Теперь концентрация раствора в цилиндре изменится и будет равна половине суммы значения в столбце 3 и содержания  $\text{CaO}$  в 100 мл исходного раствора извести. Это значение записывают в столбец 5.

Количество  $\text{CaO}$ , в мг, поглощенное 1 г добавки за 2 суток, является разностью между содержанием  $\text{CaO}$  в исходном растворе извести и тем, которое записано в столбце 4. При последующих титрованиях в столбец 6 записывают разность между значением столбца 5 предыдущего титрования и значением столбца 4 текущего титрования. В столбце 7 записывается суммарное количество извести, поглощенное 1 г добавки.

Подобных определений проводят 15, после чего определяют суммарное количество  $\text{CaO}$ , поглощенное навеской метакаолина. Расчеты ведут на 1 г навески. При израсходовании подготовленных титрованных растворов извести и соляной кислоты готовят новые и устанавливают их титр. Дальнейшие расчеты проводят по новым титрам. Результаты определения активности метакаолина сведены в таблицу 4.

Как видно из таблицы 4 гидравлическая активность метакаолина значительно превышает таковую доменного граншлака, который, как ранее отмечалось, широко используется многими цементными заводами России, в том числе и НЦЗ.

Физико-механические свойства цементов с добавками метакаолина либо шлака определяли на образцах-призмах размером  $2 \times 2 \times 10$  см, которые изготавливали из цементно-песчаного раствора состава Ц:П=1:3. Песок использовали фракции 0,315-1,25 мм. Растворные смеси готовили равноподвижными, но в связи с малым объемом смесей подвижность контролировали визуально.

Составы вяжущих и прочностные характеристики цементно-песчаных растворов в разные сроки твердения приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица 4 – Результаты определения активности метаксаолина и шлага

Номер тигрования	Дата	Количество HCl на 100 мл р-ра Ca(OH) <sub>2</sub>	Количество СаО, содержащегося в 100 мл р-ра Ca(OH) <sub>2</sub> , мг	Количество СаО, содержащегося в 100 мл р-ра после добавления известковой воды, мг	Количество СаО, поглощенное 1 г добавки за 2 сут., мг	Количество СаО, поглощенное 1 г добавки от начала опыта, мг
1	2	3	4	5	6	7
Титр 1 мл HCl - 2,8 мг СаО. В 100 мл р-ра Ca(OH) <sub>2</sub> содержится 121,8 мг СаО; с 23.12.2016 – 123,5 мг СаО.						
<b>1 проба - метаксаолин, температура обжига 650 °С</b>						
1	5.12.16	33,0	92,4	107,8	27,3	27,3
2	7.12.16	25,8	72,2	97,46	32,8	60,1
3	9.12.16	23,0	64,4	92,96	31,7	91,8
4	12.12.16	17,5	49,0	85,4	44,0	135,8
5	14.12.16	18,0	50,4	86,4	35,4	171,2
6	16.12.16	18,3	51,2	86,5	35,2	206,4
7	19.12.16	17,0	47,6	84,7	38,9	245,3
8	21.12.16	18,0	50,4	86,1	34,3	279,6
9	23.12.16	20,9	58,5	91,0	27,6	307,2
10	26.12.16	23,2	65,0	94,2	26,0	333,2
11	28.12.16	25,8	72,2	97,8	22,0	355,2
12	30.12.16	27,0	75,6	99,5	22,2	377,4
13	4.1.17	28,2	79,0	101,2	20,5	397,9
14	6.1.17	31,4	87,9	105,7	13,3	411,2
15	9.1.17	34,2	95,8	109,6	9,9	421,1
<b>2 проба – шлаг доменный гранулированный</b>						
1	5.12.16	40,7	114,0	117,9	7,8	7,8
2	7.12.16	40,3	112,8	117,3	5,1	12,9
3	9.12.16	39,8	111,4	120,8	5,9	18,8
4	12.12.16	41,0	114,8	118,3	6,0	24,8
5	14.12.16	41,0	114,8	118,3	3,5	28,3
6	16.12.16	42,0	117,6	119,7	0,7	29,0
7	19.12.16	41,5	116,2	119,0	3,5	32,5
8	21.12.16	41,7	116,8	119,3	2,2	34,7
9	23.12.16	41,4	115,9	119,7	3,4	38,1
10	26.12.16	42,0	117,6	120,5	2,1	40,2
11	28.12.16	42,5	119,0	121,2	1,5	41,7
12	30.12.16	43,0	120,4	121,9	0,8	42,5
13	4.1.17	42,8	119,8	121,6	2,1	44,6
14	6.1.17	43,2	121,0	122,2	0,6	45,2
15	9.1.17	43,6	122,1	122,8	0,1	45,3

Таблица 5 – Составы вяжущих

№ состава	Содержание компонентов, в %			
	клинкер	гипс	шлак	метакаолин
1	73	7	20	-
2	63	7	-	30
3	73	7	-	20

Таблица 6 – Прочностные характеристики растворов

№ состава	В/Ц	Предел прочности, в кг/см <sup>2</sup>			
		через 7 суток		через 28 суток	
		при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии
1	0,4	58,0	116,0	-	-
2	0,59	57,2	152,7	69,9	172,5
3	0,53	50,4	98,1	-	-

Из результатов, представленных в таблице 6 видно, что наибольшие прочностные характеристики имеет состав №2 с добавлением 30 % метакаолина. Поэтому последующие испытания проводили в соответствии с ГОСТ 310.4-81 на стандартных образцах-призмах размером 4x4x16 см со смесями №1 и № 2. Результаты испытаний представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Прочностные характеристики растворов

№ состава	В/Ц	Предел прочности, в кг/см <sup>2</sup>			
		через 7 суток		в пересчете на 28 суток	
		при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии
1	0,44	58,9	279,4	-	352
2	0,50	66,4	350,2	-	441

Таким образом анализируя результаты, представленные в таблицах 6 и 7, можно сделать вывод о том, что добавка метакаолина существенно повышает прочность портландцемента по сравнению со шлаком (прочность повышается на 25 %), что безусловно представляет интерес для производителей цемента.

Следует отметить, что проблем с переходом на использование метакаолина взамен доменного граншлака на НЦЗ не должно возникнуть, т.к. для обжига метакаолина можно использовать сушильные барабаны, которые в настоящее время используются для сушки шлака. Обогащения каолина можно избежать, если использовать глины Новоорского месторождения, которые подвергаются первичному механическому обогащению непосредственно на карьере. Несколько повышенное содержание кварцевого песка негативно на качестве цемента не скажется. К тому же наличие песка будет способствовать очистке бронифутеровки и мелющих тел мельницы, тем самым улучшая процесс размола.

Также необходимо иметь в виду, что в отличие от метакаолина шлак характеризуется низкой размолоспособностью и для реализации его

гидравлических свойств шлак целесообразно размалывать отдельно от клинкера и гипса до удельной поверхности не ниже 4000 см<sup>2</sup>/г и затем смешивать с другими уже измельченными компонентами.

#### *Список литературы*

1. *Высокоактивный метакаолин (ВМК) как инновационное решение для бетонов и сухих строительных смесей.* С. А. Захаров, Б. С. Калачик <http://pandia.ru/text/77/28/96461.php>

2. Турчанинов, В.И. / *Технология использования метакаолина* / Турчанинов В.И., Солдатенко Л.В., Джаспаев М.К. // 2-я Международная научн.-техн. конф., посвящ. 45-лет. арх.-строит. факультета ОГУ «Инновационные строительные технологии. Теория и практика» : Матер. конф. -29-30 окт. 2015 г. – Оренбург, Россия : ООО ИПК «Университет», 2015. – с. 232-236.

3. Турчанинов, В.И. / *Использование метакаолина в качестве активной минеральной добавки* / Турчанинов В.И., Солдатенко Л.В., Калинина О.Н. // Сборник матер. Международн. Научн. конф. «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации», посвящ. 60-летию Оренбургского государственного университета. – Оренбург: ООО ИПК «Университет», 2015. – с.190-194.