

ISPITIVANJA MOGUĆNOSTI KORIŠĆENJA DOMAĆIH KAOLINSKIH GLINA ZA PROIZVODNJU METAKAOLINA

U oblasti građevinarstva, u svetu se intenzivno istražuju mogućnosti primene novih materijala kojima se može supstituisati deo klinkera u Portland cementu ili deo cementa u betonskim mešavinama. Novi materijali treba da zadovolje zahteve u pogledu održivog razvoja, a njihova primena ne sme negativno da utiče na karakteristike materijala. U ovom radu se govori o jednom takvom materijalu – metakolinu (MK). Osnovna i najčešće korišćena sirovina za proizvodnju MK je kaolinska glina iz koje se MK proizvodi kalcinacijom ili «termičkom aktivacijom». Od karakteristika polazne gline zavise mogućnosti njene primene za dobijanje MK. U radu su dati rezultati ispitivanja hemijskog i mineraloškog sastava, kao i termičkih karakteristika uzoraka gline uzetih iz fabrika Kaolin a.d, Valjevo i Keramika, Mladenovac.

Građevinski materijali, pre svega cement i beton, su osnovni materijali koji se primenjuju u građevinarstvu. Za proizvodnju 1 t Portland cementa (PC) prosečna potrošnja energije je ~4 GJ uz prosečnu emisiju od oko 1 t CO₂. Danas se u svetu intenzivno istražuju mogućnosti primene novih materijala čijom upotrebom će se pored smanjenja potrošnje energije i emisije gasova, postići poboljšanja karakteristika cemenata, maltera i betona kojima se dodaju, uz sniženje cene finalnog proizvoda. Korišćenjem dopunskih cementnih materijala (DCM), za zamenu dela PC klinkera u cementu ili parcijalnu zamenu cementa u betonskim mešavinama, poslednjih 20–30 godina građevinska industrija je postigla značajan napredak, posebno primenom DCM kao što su leteći pepeo, granulirana zgura visoke peći i silikatna čađa.

Korišćenje kalcinirane gline, u formi metakolina (MK) za primenu u cementu, malteru i betonu intenzivno se istražuje u svetu. Veliki broj objavljenih radova iz ove oblasti ukazuje da je MK efektivan pucolan koji dovodi do značajnih poboljšanja u strukturi pora i time povećava trajnost betona i otpornost na dejstvo štetnih hemijskih i mehaničkih agenasa [1].

Prema literaturi, proučavanje MK se odvija u dva osnovna pravca. Prvi se odnosi na karakterizaciju strukture kaolinita i primenu različitih analitičkih metoda za praćenje konverzije kaolinita u metakaolinit tokom termičke obrade [2–10]. Drugi se odnosi na pucolanska svojstva MK i njegov uticaj na karakteristike cementa i betona [11–22].

Osnovna i najčešće korišćena sirovina za proizvodnju MK je kaolinska glina iz koje se MK proizvodi kalcinacijom ili «termičkom aktivacijom». Zagrevanjem, na povišenim temperaturama razara se kristalna struktura i formira kvazi-amorfna struktura od koje zavisi pucolanska aktivnost. Pucolanska aktivnost se definiše kao sposobnost materijala da u prisustvu viška vode reaguje sa

Ca(OH)₂. Pucolanska aktivnost zavisi od većeg broja faktora, od kojih najveći značaj ima hemijski i mineraloški sastav, sadržaj amorfnе faze, stepen dehidroksilacije, specifična površina, sadržaj Ca(OH)₂ u cementnoj pasti, sadržaj dodatka i odnosa vode i veziva u materijalu. Poznato je da je pucolanska aktivnost MK povezana sa kristalnom strukturom polazne sirovine, odnosno kaolinita.

Mineral kaolinit, hidratirani aluminijumdisilikat, Al₂Si₂O₅(OH)₄, jedan je od osnovnih konstituenata kaolinskih glina. U procesu proizvodnje MK iz kaolinskih glina dolazi do dehidroksilacije polazne sirovine (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O → Al₂O₃·2SiO₂ + 2H₂O), odnosno do transformacije kaolinita u amorfnu fazu. Da bi se dobio MK, koji može da se koristi kao dopunski cementni materijal, neophodno je da se, bez pregrevanja, postigne gotovo potpuna dehidroksilacija kaolinita. Termičkim postupkom ispod temperature potrebne za dehidroksilaciju (600 °C) dolazi do stvaranja manje reaktivnih materijala koji sadrže ostatke kaolinita. Na temperaturama iznad 850 °C dolazi do rekristalizacije u kvarc i mulit (inertni materijali) što dovodi do opadanja reaktivnosti.

MK (Al₂Si₂O₇) je amorfni proizvod dehidracije kaolinita, koji se odlikuje visokom pucolanskom aktivnošću, prosečnog hemijskog sastava 50–55% SiO₂ i 40–45% Al₂O₃.

Primena MK u cementima, malterima i betonu je pokazala veliki broj pozitivnih efekata što je uticalo da se u svetu otvaraju fabrike za proizvodnju MK visoke reaktivnosti. Cilj naših istraživanja je ispitivanje mogućnosti korišćenja kaolinskih glina iz Srbije za proizvodnju MK.

EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivanja su sprovedena na uzorcima kaolinskih gline preduzeća Kaolin a.d., Valjevo, iz rudnika «Miličnici» – najveći izvor kaolinske gline u Srbiji (oznaka uzorka 997/07) i Keramika, Mladenovac, iz površinskog kopa «Košarno» (oznaka uzorka 1033/07).

Na ovim uzorcima izvršena su ispitivanja hemijskog sastava, mineraloškog sastava i termičkih karakteristika.

Autor za prepisku: A. Mitrović, Institut za ispitivanje materijala a.d., Bulevar vojvode Mišića 43, Beograd.

E-pošta: aleksandra.mitrovic@institutims.rs

Rad primljen: 17. decembar 2008.

Rad prihvaćen: 5. februar 2009.

Hemijski sastav

Hemijski sastav uzoraka glina određen je klasičnom hemijskom analizom za određivanje silikatnih materijala, gde je priprema uzorka izvršena alkalnim topljenjem.

Mineraloški sastav

Mineraloški sastav određen je metodom rendgenske difrakcije, difraktometrom za prah, tipa PHILIPS PW 1710, gde je upotrebljeno zračenje sa antikatode bakra talasne dužine $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ i grafitni monohromator. Radni napon na cevi je $U = 40 \text{ kV}$, jačina struje $I = 30 \text{ mA}$. Uzorci su ispitani u opsegu $2\theta 5\text{--}50^\circ$ sa korakom $0,02^\circ$ i vremenskim zadržavanjem $0,5 \text{ s}$ na svakom koraku. Dobijeni podaci položaja difrakcionih maksimuma ($2\theta / ^\circ$), vrednosti međupljosnih rastojanja, d (Å), kao i odgovarajući intenziteti, I , dati su grafički. Na osnovu dobijenih vrednosti I i d , i upoređivanjem sa literaturnim podacima i JCPDS standardima, identifikovane su prisutne kristalne faze.

Radi preciznijeg definisanja prisutnih minerala iz grupe glina, pripremljeni su tzv. «orijentisani preparati» na sledeći način: napravljena je vodena suspenzija gline, zatim su preparati na staklenim pločicama tretirani organskim tečnostima, da bi na kraju bili termički tretirani na temperaturi od $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Tako pripremljeni preparati ispitani su difraktometrom za prah u opsegu $2\theta 3\text{--}15^\circ$ sa korakom $0,02^\circ$ i vremenskom konstantom $0,5 \text{ s}$ na svakom koraku. Na ovaj način se pojačavaju bazni difrakcioni maksimumi (001), čiji se položaji pomeraju u zavisnosti od vrste tretmana i prisutnih minerala.

Termičke karakteristike

Termička analiza (termogravimetrijska – TG, diferencijalno termogravimetrijska – DTG i diferencijalno termička analiza – DTA) izvršena je simultano, termičkim uređajem tipa Q-600 SDT TA Instruments. Termička analiza je izvršena u temperaturnom intervalu $20\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Pre analize, izvršene su sledeće kalibracije:

- kalibracija mase; kalibracija TGA signala,
- kalibracija DTA bazne linije,
- kalibracija temperature; kalibracija temperaturnog signala (kao standard korišćeni su elektrohemijski čisti metali Zn (t.t. $419 \text{ }^\circ\text{C}$) i Ag (t.t. $961 \text{ }^\circ\text{C}$)),
- kalibracija toplotnog protoka; kalibracija DSC signala,
- kalibracija “dual sample weight” signala.

Ispitivani uzorci su zagrevani u atmosferi azota, čiji je protok tokom zagrevanja iznosio 100 ml/min . Brzina zagrevanja je bila $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Uzorci mase od oko $10,5 \text{ mg}$ zagrevani su u otvorenim aluminijum-oksidsnim lončićima zapremine $90 \text{ }\mu\text{l}$ (proizvođač TA Instruments).

REZULTATI

Rezultati hemijskih analiza ispitivanih uzoraka gline dati su u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav (%) kaolinskih glina
Table 1. Chemical composition (%) of kaolin clay

Jedinjenje	997/07	1033/07
	Kaolin, Valjevo	Keramika, Mladenovac
SiO ₂	64,13	47,66
Al ₂ O ₃	20,55	31,06
Fe ₂ O ₃	2,40	3,24
CaO	0,67	0,84
MgO	0,73	0,73
Na ₂ O	0,46	0,48
K ₂ O	4,50	1,23
G.Ž. na $1000 \text{ }^\circ\text{C}$	6,22	14,31
SO ₃	0,05	0,24
CO ₂	0,53	2,98
Vlaga	1,32	3,68
Ukupno	99,66	99,55

Rezultati određivanja mineraloškog sastava dati su na slikama 1 i 2.

U tabeli 2 su prikazani rezultati termogravimetrijske analize (TGA), odnosno ukupan gubitak mase tokom zagrevanja uzoraka do $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na slici 3 prikazana je promena mase ispitivanih uzoraka gline tokom zagrevanja do $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na slici 4 prikazane su DTG krive uzoraka.

Na slikama 5 i 6 prikazane su diferencijalno-termičke analize (DTA) uzoraka gline.

Na slici 6 prikazana je DTA kriva gline Keramike, Mladenovac u temperaturnim intervalima od $0\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 6a) i $600\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 6b).

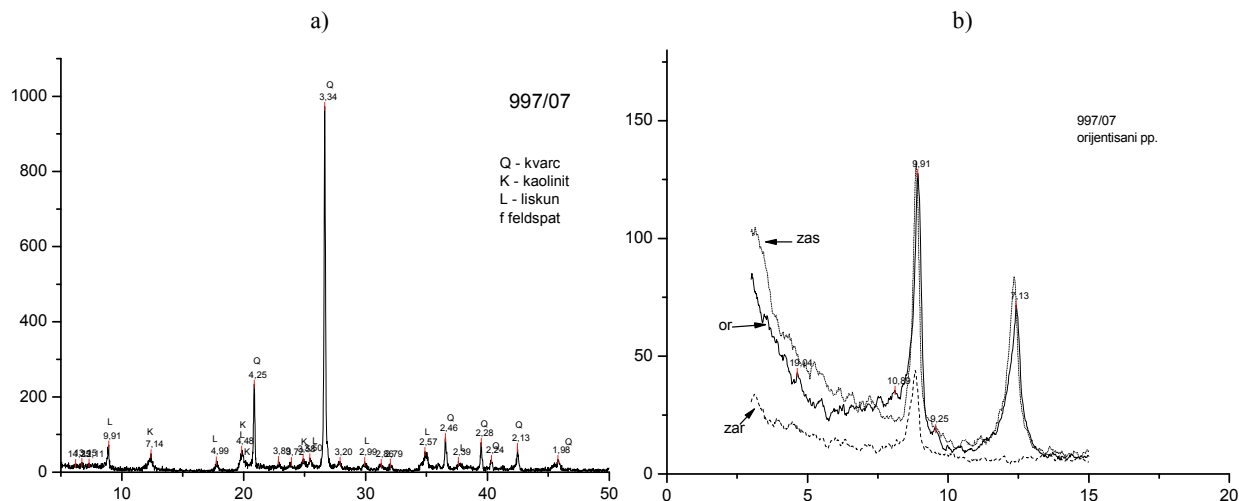
DISKUSIJA

Svakako jedna od najvažnijih karakteristika MK je njegova pucolanska aktivnost. Pucolanski materijali, kada su pomešani sa vodom, ne očvršćavaju sami po sebi. Međutim, kada su fino samleveni i u prisustvu vodenog rastvora kalcijum-hidroksida, oni reaguju stvarajući jedinjenja kalcijum-silikata i kalcijum-aluminata, koji imaju vezivna svojstva, odnosno daju čvrstoću. Pucolanska aktivnost materijala zavisi od velikog broja različitih faktora, od kojih su najvažniji: hemijski i mineraloški sastav, sadržaj amorfnе (reaktivne) faze, stepen dehidroksilacije, specifična površina, sadržaj Ca(OH)_2 u pasti, sadržaj dopunskih cementnih materijala i odnos vode i veziva u materijalu.

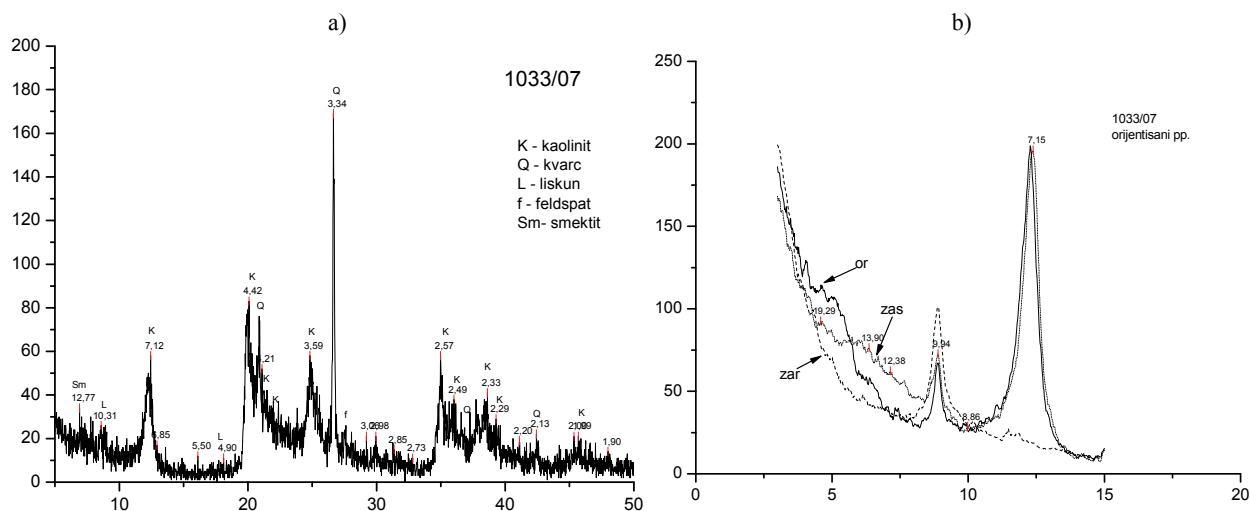
Reaktivnost pucolana je utoliko veća ukoliko je veći:

- ukupni sadržaj oksida $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$,
- udeo amorfnе faze i
- finoća čestica.

Kada se pucolani primenjuju za proizvodnju cementa, maltera i betona poželjno je da sadržaj tri glavna sas-



Slika 1. Rendgenski difraktogram a) gline Kaolin, Valjevo i b) orijentisanog preparata.
Figure 1. XRD of a) clay Kaolin, Valjevo and b) oriented sample.



Slika 2. Rendgenski difraktogram a) gline Keramika, Mladenovac i b) orijentisanog preparata.
Figure 2. XRD of a) clay Keramika, Mladenovac and b) oriented sample.

Tabela 2. Termogravimetrijska analiza uzoraka gline
Table 2. Thermogravimetric analysis of clay samples

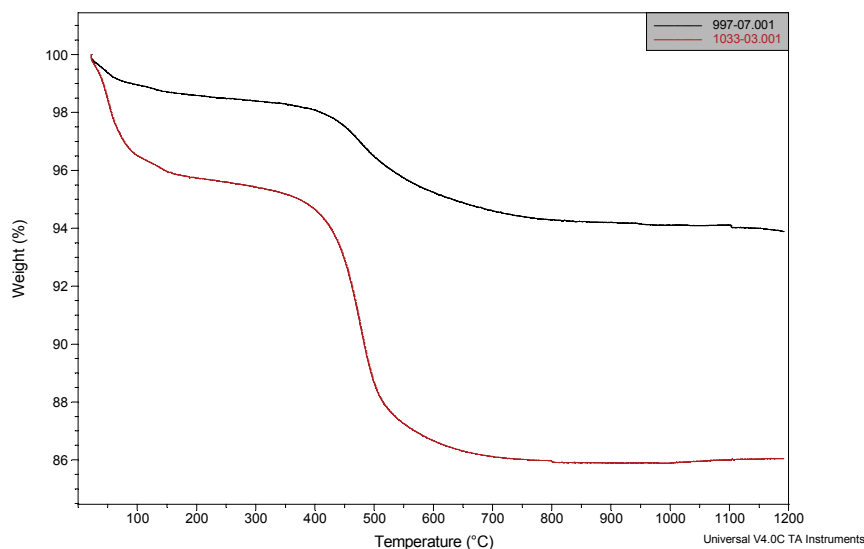
Glina	Početna masa m_0 / mg	Masa posle zagrevanja m_t / mg	Gubitak mase	
			Δm / mg	Δm / mas%
Kaolin, Valjevo	10,6410	9,991	0,650	6,11
Keramika, Mladenovac	10,7570	9,255	1,502	13,96

tojka (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) u pucolanskom materijalu bude veći od 70% i da sadrži što veći udeo amorfne faze.

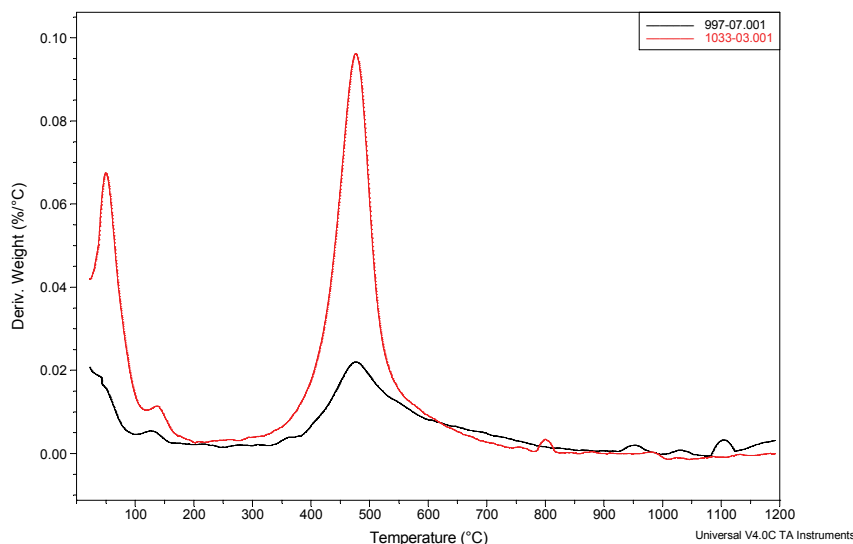
Hemijski i mineraloški sastav

Rezultati hemijskih analiza glina su pokazali da uzorak gline Kaolin, Valjevo, ima veći sadržaj SiO_2 , manji sadržaj Al_2O_3 i manji gubitak žarenjem.

Rezultati mineraloških analiza su pokazali da u uzorku gline Kaolin, Valjevo, dominiraju minerali kvarc, SiO_2 i kaolinit, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. U malim količinama prati ih liscun dok se feldspat javlja u tragovima. Uzorak gline Keramika, Mladenovac, se znatno razlikuje, jer je u njoj daleko najzastupljeniji mineral kaolinit. U maloj količini javlja se kvarc. Ostali minerali, liscun, smektit i feldspat prisutni su u vrlo malim količinama.



Slika 3. Termogravimetrijska analiza (TGA) uzoraka gline.
Figure 3. Thermogravimetric analysis (TGA) of clay samples.



Slika 4. Diferencijalno-termogravimetrijska (DTG) analiza uzoraka gline.
Figure 4. Differential thermogravimetric (DTG) analysis of clay samples.

Za kvantifikaciju minerala primenjen je semikvantitativni mineraloški proračun [23] koji se bazira na karakterističnim difrakcionim (XRD) pikovima svakog minerala, u kombinaciji sa hemijskim analizama uzoraka.

U cilju poređenja, u tabeli 3 dat je sadržaj kaolinita u komercijalnom kaolinu, čiji hemijski sastav je 47,85% SiO₂, 38,20% Al₂O₃, i 12,30 G.Ž.

Tabela 3. Mineraloški sastav uzoraka gline
Table 3. Mineralogical composition of clay samples

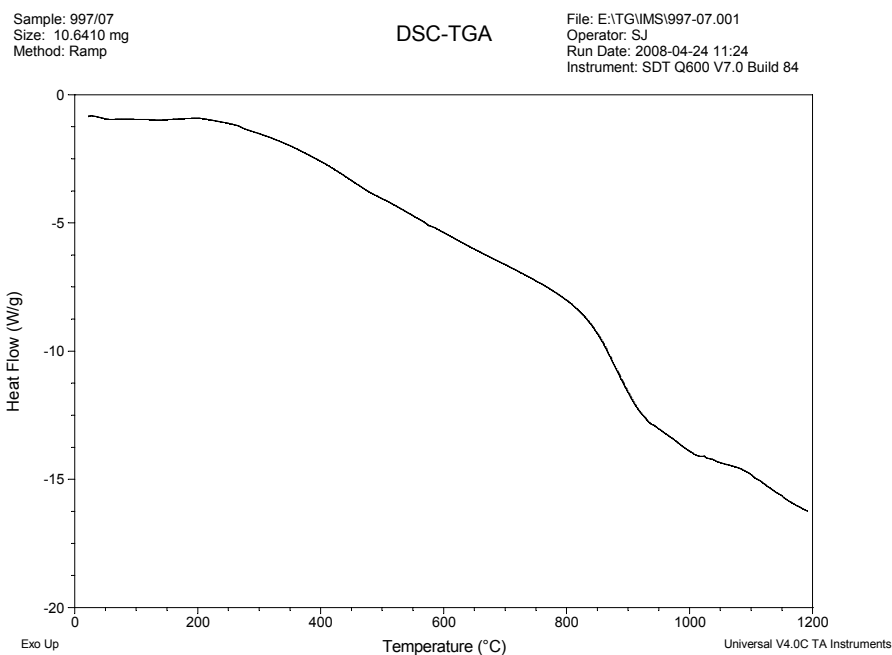
Mineral	Kaolin, Valjevo	Keramika, Mladenovac	Komercijalni kaolin
Kaolinit, %	50,68	81,51	96
Kvarc, %	40,22	11,52	–

Termičke analize

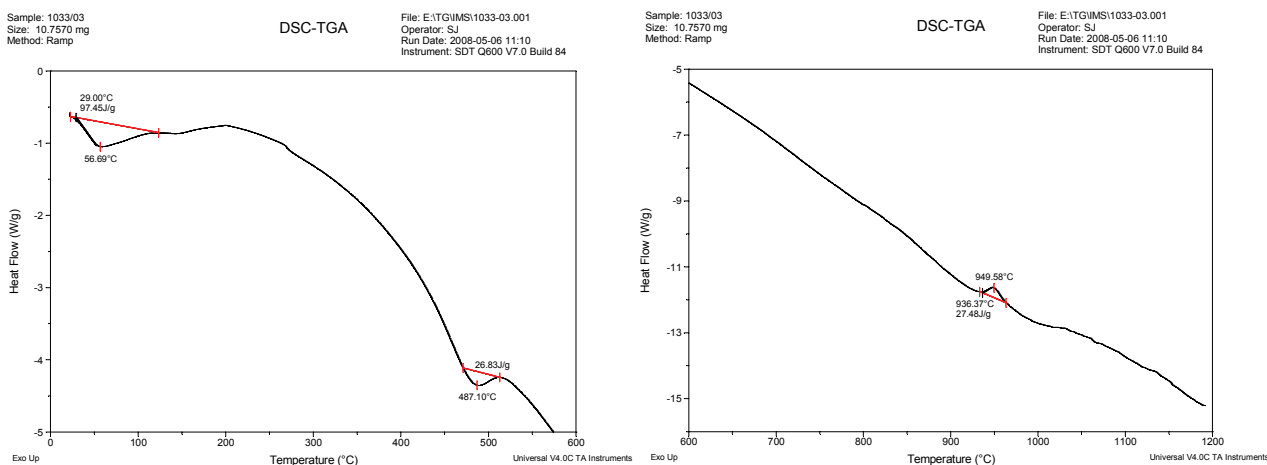
Rezultati TGA glina, slika 3, pokazuju da je oblik TG krivih, sličan za oba uzorka i da se gubitak mase dešava u dva koraka.

Ukupan gubitak mase je za uzorak gline Kaolin, Valjevo, 6,11 mas%, a za uzorak Keramika, Mladenovac, 13,96 mas%, tabela 2. Rezultati su u saglasnosti sa dobijenim vrednostima za gubitke žarenjem 6,22 i 14,31 mas%.

Na slici 4 u oba uzorka se zapažaju dva DTG maksimuma, na temperaturama ~50 i ~500 °C, što potvrđuje da se gubitak mase sa porastom temperature odigrava u dva koraka.



Slika 5. Diferencijalno-termička analiza (DTA) gline Kaolin, Valjevo.
Figure 5. Differential thermal analysis (DTA) of clay Kaolin, Valjevo.



Slika 6. Diferencijalno-termička analiza (DTA) gline Keramika, Mladenovac.
Figure 6. Differential thermal analysis (DTA) of clay Keramika, Mladenovac.

U prvom koraku, na temperaturi ispod 100 °C, oslobađa se absorbovana voda u porama i na površini. U temperaturnom intervalu od 100 do 400 °C, gubitak mase se povezuje sa procesom pre-dehidratacije, gde dolazi do reorganizacije oktaedarske kristalne rešetke.

U drugom koraku, dolazi do dehidroksilacije kaolinita i formiranje metakaolinita, koji se u uzorku gline Kaolin, Valjevo, dešava u temperaturnom intervalu 350–800 °C (tabela 4), odnosno u temperaturnom intervalu 400–700 °C za uzorak gline Keramika, Mladenovac (tabela 5).

Dehidroksilacija kaolinita (tranzicija u MK) može se predstaviti na sledeći način:

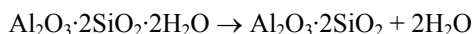


Tabela 4. Termička analiza gline Kaolin, Valjevo
Table 4. Thermal analysis of clay Kaolin, Valjevo

Korak	Temperaturni interval, °C	Gubitak mase, mas%
1.	20–160	1,26
2.	160–800	4,38

Temperaturni interval u kome dolazi do dehidroksilacije zavisi od kristaliteta i veličine čestica polazne gline. Dobro definisan pik (slika 4) odgovara formiranju nove nepravilne faze – MK.

Na slici 5 može se uočiti da uzorak gline Kaolin, Valjevo, nema jasno izraženih egzotermnih i endotermnih pikova.

Na slici 6a za uzorak gline Keramika, Mladenovac, zapažaju se dva endotermna pika na temperaturama 60 i 490 °C, dok je na slici 6b uočljiv jedan egzoterm na 950 °C, koji potvrđuje formiranje kristalne faze – mulita, $Al_6SiO_2O_{13}$ [6].

Tabela 5. Termička analiza gline Keramika, Mladenovac
Table 5. Thermal analysis of clay Keramika, Mladenovac

Korak	Temperaturni interval, °C	Gubitak mase, mas%
1.	20–170	4,08
2.	170–700	9,73

ZAKLJUČAK

Ispitivanja mogućnosti korišćenja domaćih kaolin-skih glina za proizvodnju MK izvršena su na uzorcima glina preduzeća Kaolin, Valjevo, i Keramika, Mladenovac.

Na osnovu rezultata dobijenih određivanjem hemijskog sastava, mineraloškog sastava i termičkih karakteristika došlo se do sledećih zaključaka:

– gubitak mase pri termičkoj analiza dešava u dva koraka. U drugom koraku dolazi do dehidroksilacije kaolinita i formiranja metakaolinita;

– u uzorku gline Kaolin, Valjevo, dominiraju minerali kvarc i kaolinit (50,68%). Dehidroksilacije kaolinita i formiranje metakaolinita se dešava u temperaturnom intervalu 350–800 °C. Ova glina nema jasno izraženih egzoterma i endoterma;

– u uzorku gline Keramika, Mladenovac, znatno je veći sadržaj minerala kaolinita (81,51%). Dehidroksilacija kaolinita i formiranje metakaolinita se dešava u temperaturnom intervalu 400–700 °C. Ova glina ima jasno izražena dva endoterma na 60 i 490 °C.

Na osnovu svih prethodno navedenih rezultata, generalni zaključak je da se kaolinske gline preduzeća Kaolin a.d., Valjevo, iz rudnika „Miličnici“ i Keramika, Mladenovac, iz površinskog kopa „Košarno“, mogu koristiti za proizvodnju MK.

LITERATURA

[1] A. Mitrović, R. Đuričić, B. Ilić, B. Živanović, Materijali i konstrukcije **48** (2005) 48-54.

- [2] G.B. Mitra, S. Bhattacharjee, Am. Mineral. **54** (1969) 1409-1418.
- [3] V. Balek, M. Murat, Thermochim. Acta **282** (1996) 385-397.
- [4] W. Sha, B. Pereira, Cem. Concr. Compos. **23** (2001) 455-461.
- [5] M. Kaloumenou, E. Badogiannis, S. Tsivilis, G. Kakali, J. Thermal Anal. Calorimetry **56** (1999) 901-907.
- [6] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Appl. Clay Sci. **20** (2001) 73-80.
- [7] A. Shvarzman, K. Kovler, I. Schamban, G.S. Grader, G.E. Shter, Adv. Cem. Res. **14** (2002) 35-41.
- [8] M. Murat, Cem. Concr. Res. **13** (1983) 259-266.
- [9] M. Murat, Cem. Concr. Res. **13** (1983) 511-518.
- [10] A.M. Dunster, J.R. Parsonage, M.J.K. Thomas, J. Mater. Sci. **28** (1993) 1345-1351.
- [11] M. Murat, C. Comel, Cem. Concr. Res. **13** (1983) 631-637.
- [12] J. Ambroise, M. Murat, J. Pera, Cem. Concr. Res. **15** (1985) 83-88.
- [13] J. Ambroise, M. Murat, J. Pera, Cem. Concr. Res. **15** (1985) 261-268.
- [14] J.M. Khatib, S. Wild, Cem. Concr. Res. **26** (1996) 1545-1553.
- [15] N.J. Coleman C.L. Page, Cem. Concr. Res. **27** (1997) 147-154.
- [16] B.B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Cem. Concr. Compos. **23** (2001) 441-454.
- [17] E. Moulin, P. Blanc, D. Sorrentino, Cem. Concr. Compos. **23** (2001) 463-469.
- [18] D.D. Vu, P. Stroeve, V.B. Bui, Cem. Concr. Compos. **23** (2001) 471-478.
- [19] K.A. Gruber, T. Ramlochan, A. Boddy, R.D. Hooton, M.D.A. Thomas, Cem. Concr. Compos. **23** (2001) 479-484.
- [20] J.A. Kostuch, V. Walters, T.R. Jones, in: R.K. Dhir, M.R. Jones, (Eds.), Concrete 2000: Economic and durable construction through excellence, E&FN Spon, London, 1996, pp. 1799-1811.
- [21] S. Wild, J.M. Khatib, A. Jones, Cem. Concr. Res. **26** (1996) 1537-1544.
- [22] E. Badogiannis, S. Tsivilis, V. Papadakis, E. Chaniotakis, in: R.K. Dhir, P.C. Hewlett, L.J. Cetenyi, (Eds.), Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction, Dundee, UK, 2002, pp. 81-90.
- [23] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Appl. Clay. Sci. **20** (2001) 73-80.

SUMMARY**RESEARCH OF POSSIBILITIES FOR USE DOMESTIC KAOLIN CLAYS FOR PRODUCTION OF METAKAOLIN**Aleksandra A. Mitrović¹, Miroslav M. Komljenović², Biljana R. Ilić¹¹Institute for testing of materials, Belgrade²Institute for multidisciplinary research, Belgrade

(Scientific paper)

Environmental concerns coming from the high energy consumption and CO₂ emission associated with cement production have brought about pressures to reduce cement consumption through the use of new materials which can be applied for substitution of a part of clinker in Portland cement or a part of cement in concrete. One of the materials that satisfy requirements of sustainable development and, when added in appropriate shares, improves the properties of cement, mortars and concrete, is metakaolin (MK), a processed pozzolana. The main and widely used raw material for production of metakaolin is kaolin clay. MK is produced by calcination or "thermal activation" of kaolin clay. The possibilities for metakaolin production are strongly related to the characteristics of the used kaolin clay. The samples of domestic kaolin clay used in this study were provided by factories Kaolin, Valjevo, and Keramika, Mladenovac. Chemical composition, mineralogical composition and thermal properties of these samples were determined. Thermal analysis (simultaneous recording of TG, DTG and DTA signals) was carried out at the temperature range from 20 to 1200 °C. For both clays the results show that the loss of mass occurred in two stages. The dehydroxillation of kaolinite and formation of metakaolin occurred in the second stage. Minerals quartz and kaolinite are dominant in the clay Kaolin, Valjevo. Dehydroxillation of kaolinite and formation of metakaolin took place in the temperature range 350–800 °C. This clay does not have clearly distinct exothermic and endothermic peaks. Clay from Keramika, Mladenovac, has a higher content of the kaolinite mineral, *i.e.* 81.51%. The dehydroxillation of kaolinite and formation of metakaolin occurred in the temperature range 400–700 °C. This clay has two distinct endothermic peaks at 60 and 490 °C. All these results show that both clays can be used for production of metakaolin.

Ključne reči: Metakaolin • Kaolinske gline • Proizvodnja cementa

Key words: Metakaolin • Kaolin clay
• Cement production