

ПУЦЦОЛАНОВАЯ АКТИВНОСТЬ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО КАОЛИНА

Зайченко¹ Н.М., Лахтарина² С.В., Лахтарина³ Н.Н.

ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,
Российская Федерация, Донецкая Народная Республика,
286123, г. о. Макеевский, г. Макеевка, ул. Державина, д. 2,
e-mail:¹ n.m.zaichenko@donnasa.ru, ²s.v.lahtarina@donnasa.ru, ³n.n.lahtarina@donnasa.ru

Аннотация. Исследования связаны с важным актуальным вопросом изучения процессов трансформации каолинита в метакраолин при нагреве, которые позволяют дополнить существующие положения и закономерности в части снижения энергоемкости процесса термоактивации, с одной стороны, и пуццолановой активности получаемой добавки – с другой. Определен химический состав исходной каолиновой глины, по данным лазерной дифракции, дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, а также инфракрасной спектроскопии установлено влияние температуры обжига каолинита на гранулометрический состав, степень дегидроксилирования и аморфизации метакраолина. Авторами установлена пуццолановая активность минеральной добавки метакраолина, полученной при термоактивации каолиновой глины в диапазоне температур 450-900 °С, при введении в качестве частичной замены портландцемента. Наибольший прирост прочности при сжатии камня вяжущего, как в раннем, так и в марочном возрасте достигается при замене части цемента минеральной добавкой – термоактивированным каолином при температуре 650 °С. Отмечено повышение водопотребности композиционного цемента с добавкой полученного метакраолина. Более высокие значения показателя прочности цементного камня с добавкой метакраолина, полученной термообработкой каолиновой глины при температуре 650 °С, вероятнее всего объясняются достижением оптимального температурного режима обжига каолинита, когда при неполном дегидроксилировании достигается максимальная степень аморфизации, что и определяет пуццолановую активность добавки по показателю прочности. Полученные результаты могут представлять интерес для практической реализации задачи снижения выбросов углекислого газа, ресурсо- и энергосбережения, повышения строительно-технических свойств материалов, полученных на основе композиционного вяжущего с добавкой метакраолина.

Предмет исследования: закономерности процесса термоактивации каолиновой глины в диапазоне температур 450-900 °С, пуццолановая активность добавки метакраолина в составе композиционного вяжущего при частичной замене портландцемента.

Материалы и методы: для выполнения экспериментальных исследований в качестве исходных компонентов применялись следующие материалы: портландцемент первого типа ЦЕМ I 42,5 Н, ЗАО «Углегорск-Цемент»; каолиновая глина Владимирского месторождения, ДНР. Каолиновая глина предварительно была термоактивирована при температурах 450-900 °С (шаг 50°С) для получения метакраолина и последующего использования в качестве минеральной добавки для цемента. Процесс трансформации каолинита в метакраолин изучен комплексом методов: дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия. Физико-механические свойства вяжущего изучены по стандартным методикам.

Результаты: по данным лазерной дифракции установлено, что гранулометрический состав частиц полученных проб метакраолина изменяется в сторону увеличения содержания частиц в диапазоне 0,7-4 мкм на 4-6 % относительно исходного каолина, что может свидетельствовать о процессе фазового перехода каолина при термоактивации, с частичным его разрушением. По результатам комплекса методов: дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, инфракрасной спектроскопии можно сделать заключение, что при обжиге каолинита в диапазоне температур 600-850°С образуется аморфизированный материал с различной степенью дегидроксилирования. При этом максимальные показатели пуццолановой активности по показателю прочности достигаются при обжиге каолинита при температуре 650°С, что, вероятно, связано с максимальной степенью аморфизации материала.

Выводы: полученные результаты позволяют получать высокорекреакционную минеральную добавку для портландцемента при минимальных энергозатратах. В дальнейшем исследовании будут направлены на исследование трансформации в процессе нагрева каолинита координационных связей катиона алюминия и их влияния на пуццолановую активность метакраолина.

Ключевые слова: каолинит, метакраолин, термоактивация, дегидроксилирование, аморфизация, пуццолановая активность.

ВВЕДЕНИЕ

Основными мировыми тенденциями в развитии промышленности строительных материалов в последние годы стали в том числе: переход на новый уровень энергоэффективности производства; снижение негативного влияния на окружающую среду; вовлечение отходов в производство строительных материалов и увеличение глубины переработки природных ресурсов [1]. Так, несмотря

на то, что за последние почти 200 лет процесс производства портландцемента претерпел множество изменений, его строительно-технические свойства и универсальность обеспечивают постоянство базового химико-минералогического состава, а большая часть современных инновационных решений включает частичную замену портландцементного клинкера минеральными составляющими – вспомогательными цементирующими материалами,

а не внедрение совершенно нового химического процесса [2, 3].

Минеральные добавки являются неотъемлемым компонентом современных бетонов. Их применение позволяет снизить содержание клинкерного цемента, модифицировать состав новообразований камня вяжущего, повысить плотность структуры и, как следствие, прочность, долговечность и стойкость бетона в агрессивных условиях эксплуатации. Среди таких минеральных составляющих широко применяется метакаолин – термически активированный алюмосиликатный материал с высокой пуццолановой активностью, сравнимой с активностью микрокремнезема, а при повышенной температуре даже превышающей ее [4, 5].

Метакаолин ($Al_2Si_2O_7 - AS_2$) получают путём обжига каолинита ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 - AS_2H_2$) при температуре 600-800°C. При взаимодействии с продуктами гидратации цемента (гидроксид кальция CH) образуется гидросиликатный гель CSH, содержащий алюминий, и кристаллические гидроалюмосиликаты C_2ASH_8 , C_4AH_{13} , C_3AH_6 , состав которых зависит от соотношения AS_2/CH [6, 7].

Многочисленными исследованиями установлено, что применение метакаолина в качестве частичной замены портландцемента, за счет пуццолановой реакции с продуктами гидратации вяжущего, приводит к уплотнению структуры камня вяжущего, уменьшает его пористость [8], а также увеличивает прочностные показатели, особенно в ранние сроки твердения [9, 10].

Обильные запасы и широкая доступность каолиновых глин (оценочные запасы – более 6 Гт/год в мире), высокая реакционная способность метакаолина, обуславливают повышенный интерес специалистов к дальнейшим исследованиям технологии и свойств активной минеральной добавки как наиболее перспективной среди вспомогательных цементирующих материалов [11]. При этом, несмотря на огромный массив опубликованных работ, посвященных изучению процесса термоактивации каолинита и установленных температурных интервалов дегидратации – дегидроксилирования – кристаллизации, существуют самые различные мнения относительно наиболее оптимальных температурно-временных режимов нагрева (обжига) материала. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят дополнить существующие положения и закономерности в части снижения энергоёмкости процесса термоактивации, с одной стороны, и пуццолановой активности получаемой добавки – с другой.

Таким образом, в связи с вышеизложенным, целью настоящего исследования является изучение пуццолановой активности добавки метакаолина, полученной при термоактивации каолиновой глины в диапазоне температур 450-900 °C.

Задачи исследования: выполнить химический анализ исходной каолиновой глины; определить

гранулометрический состав частиц каолина и термоактивированного метакаолина; комплексом методов: дифференциально-термическим, рентгенофазовым анализом, инфракрасной спектроскопией, изучить процессы преобразований, происходящих в глинистом веществе при дегидратации – дегидроксилировании; определить свойства портландцементного вяжущего с добавкой термоактивированного метакаолина.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Пуццолановая активность метакаолина зависит от многих факторов – химического состава, степени кристалличности, гранулометрии, режима термоактивации каолинита [12], кристаллическая структура которого представлена двухслойным листовым силикатом: один слой содержит алюминатные группы (октаэдры $AlO_4(OH)_2$), другой – силикатные (тетраэдры SiO_4) [13]. Структурное изменение характеризуется потерей кристалличности и сопутствующим изменением координации алюминия с октаэдрической на тетраэдрическую [14]. В работе авторов [6] отмечается, что оптимальной при обжиге каолинита является температура (700-800 °C), когда происходит полное дегидроксилирование и нарушается его структура. При температуре менее 700 °C наблюдается неполное дегидроксилирование, а при 850 °C – начинается разложение метакаолина на оксиды и образование кристаллической фазы (шпинель, муллит) [15, 16], что отражается на снижении пуццолановой активности минеральной добавки.

Установлено [17], что степень дегидроксилирования каолинита при температуре меньше 450 °C составляет менее 0,18, в интервале температур 450-570 °C достигает 0,95, при 570-700 °C – 1. При этом важно отметить, что степень дегидроксилирования каолинита связана со степенью его аморфизации, что определяет пуццолановую активность добавки. При повышении степени аморфизации более 55 % индекс пуццолановой активности (по показателю прочности) изменяется не существенно. Это можно учитывать для снижения энергоёмкости процесса обжига каолинита при температуре менее 700 °C. В диссертационной работе Thu-Ha Phung-Thi [13], установил корреляцию между степенью дегидроксилирования каолинита α и ранней прочностью камня вяжущего с добавкой метакаолина. Показано, что температуре обжига каолинита 600, 700 и 800°C соответствует коэффициент α : 0,89-1; 0,95-1; 0,97-1, однако максимальная прочность камня соответствует температуре обжига 600°C.

Еще одним фактором в реакционной способности метакаолина, в последнее время принимаемого ключевым, является деформация химических связей, вызванная термическим дегидроксилированием, благодаря которой происходит изменение координационного числа

алюминия от 6 до вариаций 4-ой, 5-ой и 6-ой координаций [18]. Во время прокаливании происходит изменение координационных связей для катиона $Al^{3+[VI]}$ до $Al^{3+[V]}$ и $Al^{3+[IV]}$. Предполагается, что максимальная активность для метакаолина получается путём получения наибольшей концентрации $Al^{3+[IV]}$ и $Al^{3+[V]}$ и минимальной концентрации $Al^{3+[VI]}$ [19].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для выполнения экспериментальных исследований в качестве исходных компонентов применялись следующие материалы:

- вяжущее – портландцемент первого типа (ПЦ) ЦЕМ I 42,5 Н, ЗАО «Углегорск-Цемент», соответствующий требованиям ГОСТ 31108-2020;

- каолиновая глина Владимирского месторождения, Донецкая Народная Республика.

Каолиновая глина предварительно была термоактивирована при температурах 450-900°C с диапазоном 50°C для получения метакаолина и последующего использования в качестве минеральной добавки для цемента. Режим обжига

для всех образцов каолиновой глины принят одинаковым и включает выход на заданную температуру термоактивации с последующей изотермической выдержкой в течение двух часов.

Анализ гранулометрического состава полученных добавок метакаолина, а также исходного каолина проводился методом лазерной дифракции – на анализаторе размера частиц Micro Sizer 201. Показатель преломления частиц – (1.800, 0.100); показатель преломления растворителя – (1.333, 0.000); положение кюветы 70.00; ультразвук – 100 W; время диспергирования – 60 с; коэффициент пропускания – 108.

Рентгенофазовый анализ выполнен при условиях съемки дифрактограмм (одинаковые для всех образцов): кобальтовое излучение $CoK\alpha$ (1,78896 Å) в диапазоне углов $10 < 2 < 80^\circ$ с шагом 0,01°.

Исследования цементных систем проводились по стандартным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Химический анализ каолина показывает, что большая его часть состоит из оксидов кремния и алюминия (таблица 1).

Таблица 1. Содержание химических оксидов в каолине

Table 1. Chemical compound of kaoline

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
53,30	42,99	0,76	0,96	0,31	0,08	0,02	0,53	0,07	0,98

Гранулометрический анализ частиц полученных проб метакаолина (рисунок 1) свидетельствует об увеличении содержания частиц в диапазоне 0,7-4 мкм, на 4-6 % относительно исходного каолина, что может свидетельствовать о процессе фазового перехода каолина при термоактивации, с частичным его разрушением. Так, в работе [20] установлено, что средний размер частиц (d_{cp}) исходного каолина 30 мкм, после термического воздействия – 19 мкм. Более дисперсный состав частиц метакаолина будет обеспечивать уплотняющий эффект в структуре цементного камня, а также повышать пуццолановую активность добавки. В исследовании [21] показано, что удельная поверхность метакаолина влияет на раннюю гидратацию вяжущего, при этом материал с большей площадью поверхности обеспечивает большую скорость выделения тепла, большую кумулятивную теплоту и большую интенсивность во время ранней гидратации. Предполагается, что метакаолин, в дальнейшем может усиливать растворение цементных минералов и/или обеспечивать дополнительными, хорошо диспергированными участками зародышеобразования, в дополнение к увеличению растворимого алюминия в системе в раннем возрасте.

По результатам РФА (рисунок 2) установлено, что кристаллическая фаза в исходной пробе каолиновой глины представлена в основном минералом каолинита – PDF 00-058-2005:

($2\theta=14,33^\circ$; $d=0,717$ нм); ($2\theta=28,94^\circ$; $d=0,358$ нм); ($2\theta=44,88^\circ$; $d=0,234$ нм). Постепенное снижение интенсивности указанных пиков наблюдается при температурах обжига каолинита 450 и 500 °C, а при температуре 550 °C – практически полное исчезновение. При этом на рентгенограмме фиксируется появление диффузного гало в диапазоне $2\theta=20-30^\circ$ [22], а на кривой дифференциально-термического анализа глубокого эндозффекта, связанного с потерей химически связанной воды (рисунок 3). Таким образом, согласно [23], превращение каолинита в метакаолин начинается где-то между 400 и 500 °C, а образованию фазы метакаолина предшествует постепенное изменение межслоевых расстояний, которое резко возрастает сразу же, как только происходит разрушение структуры. Этот процесс продолжается даже при 600 °C и выше, пока конверсия не будет завершена. Дальнейшее повышение температуры обжига каолинита вплоть до 850 °C практически не оказывает влияния на характер рентгенограмм. В [13] отмечается, что при температуре примерно 500 °C кальцинированный каолинит теряет большую часть своей кристаллической воды (H_2O^+/OH^-), но в его структуре все ещё есть H_2O^+/OH^- группы. Эти оставшиеся группы называются остаточной водой в составе кальцинированного каолина (метакаолина). Полное превращение для удаления всей остаточной воды без образования муллита является

критическим этапом во время прокаливания. Рентгенограмма каолинита, прокаленного при температуре 900 °С (рисунок 2), представлена практически все еще аморфизированным материалом, при появлении очень слабых пиков

минерала муллита (Mineralogical Society of America – Handbook of Mineralogy): ($2\theta=30,59^\circ$; $d=0,339$ нм; $2\theta=30,25^\circ$; $d=0,343$ нм; $2\theta=47,84^\circ$; $d=0,221$ нм).

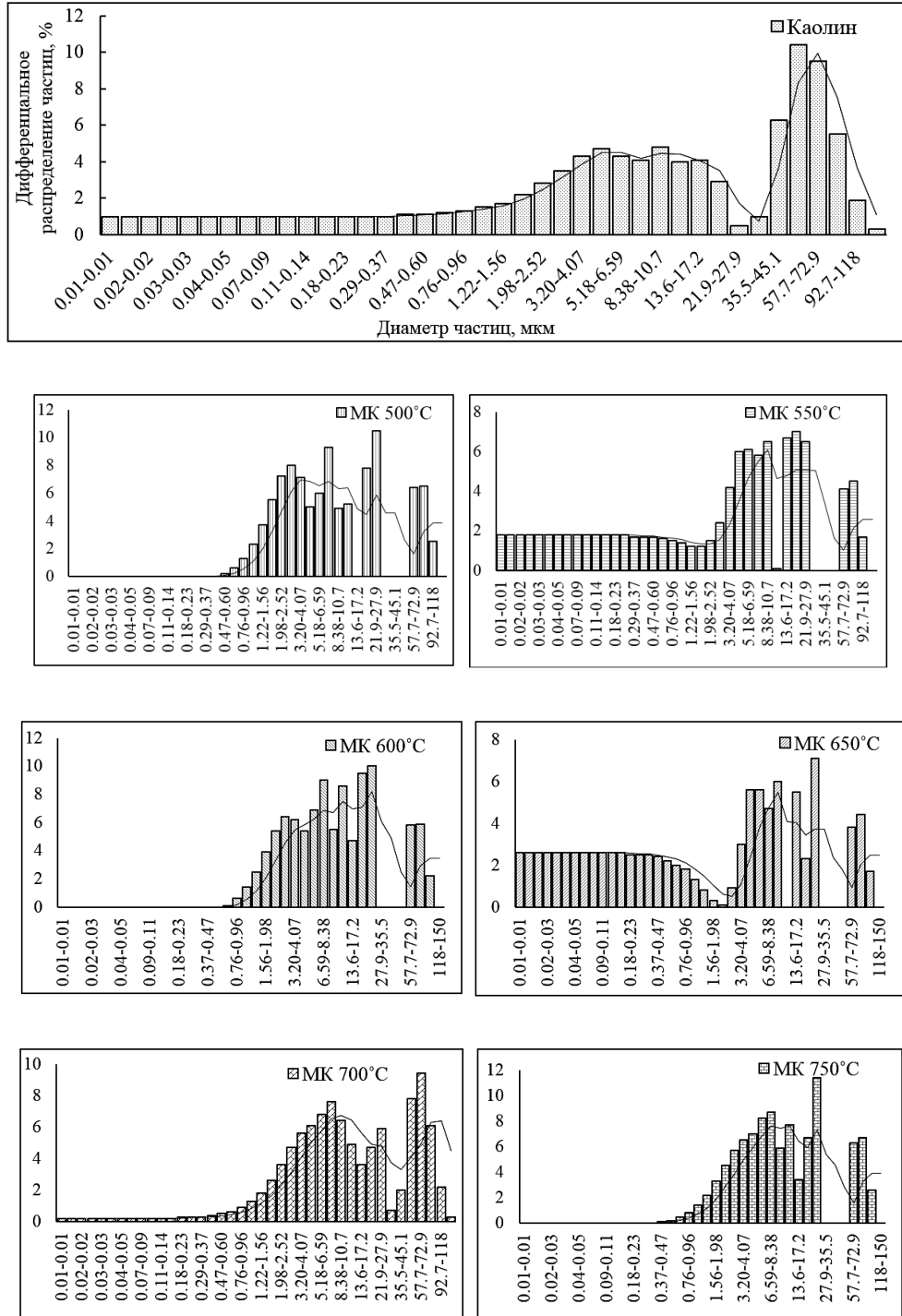


Рис. 1. Гранулометрический состав частиц исходного и термоактивированного каолина (МК) в диапазоне температур 500-750 °С
Fig. 1. Granulometric composition of original and thermal activated kaoline particles (MK) in the temperature range 500-750 °С

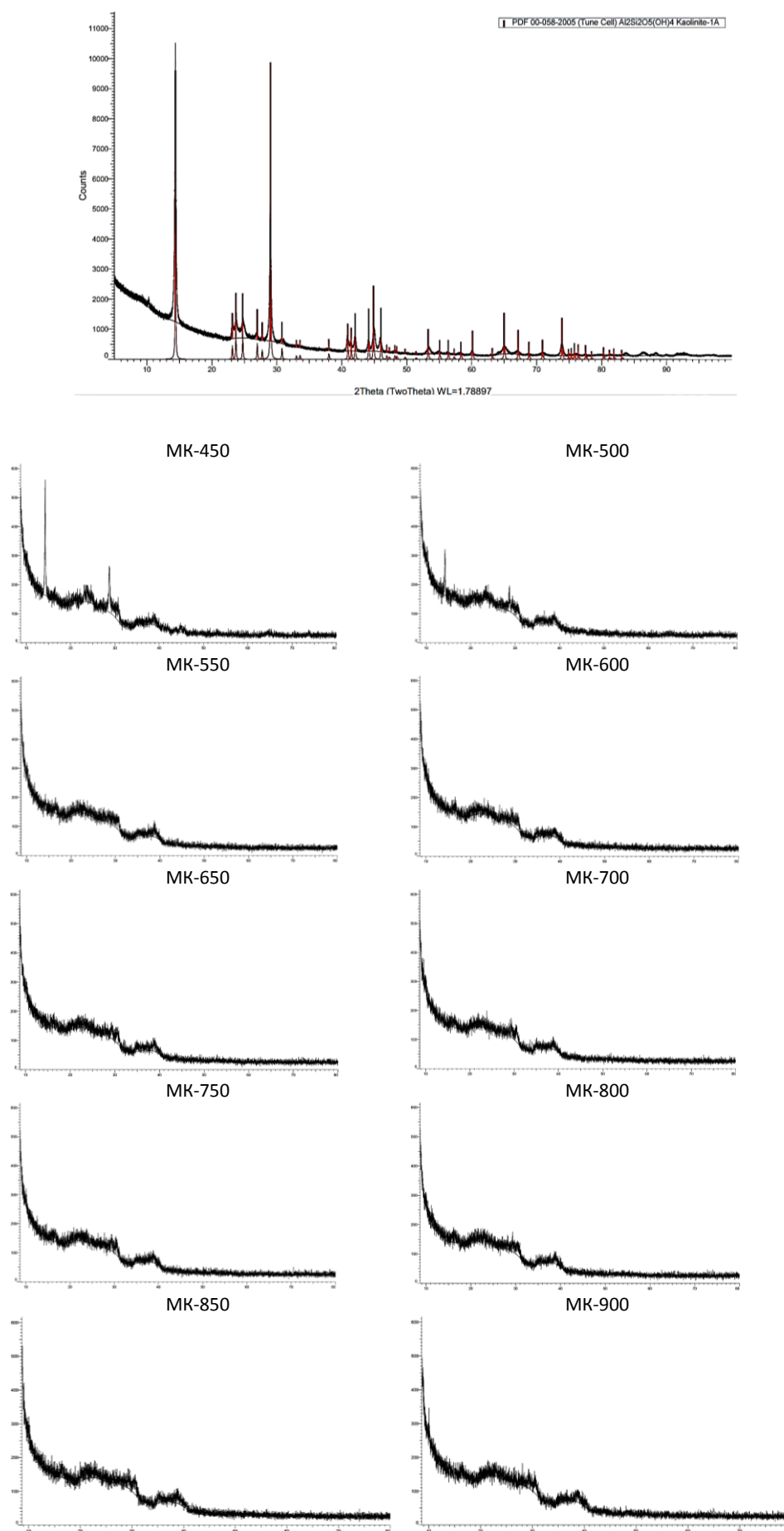


Рис. 2. Рентгенограммы образцов исходного и термоактивированного каолина (МК) в диапазоне температур 450-900 °С
 Fig. 2. X-ray of the samples of original and thermal activated kaoline (MK) in the temperature range 450-900 °C

На кривых ДТА (рисунок 3) фиксируется появление экзоэффекта при температуре свыше 950 °С, указывающее на процесс рекристаллизации с образованием муллита [24]. В этой связи,

рентгенофазовый анализ, вероятно, не может быть использован для определения оптимального температурного режима обжига, дальнейшие исследования выполнены с применением инфракрасной спектроскопии.

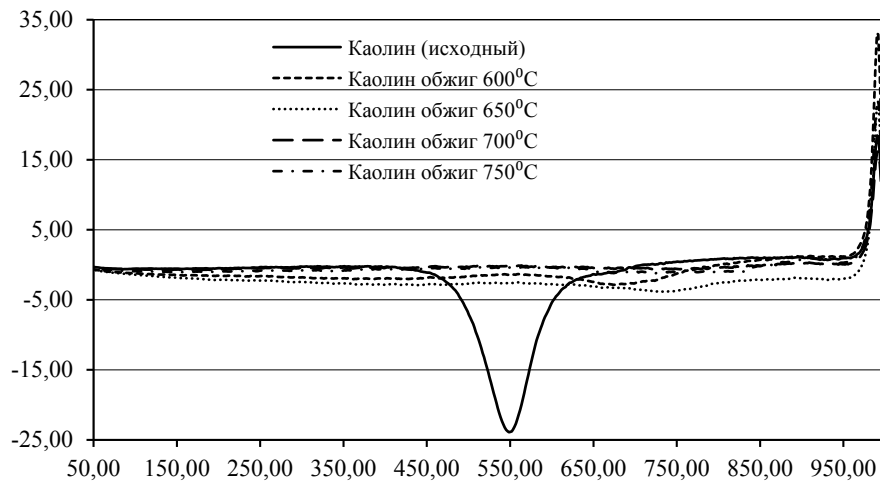


Рис. 3. Результаты дифференциально-термического анализа исходного и термоактивированного каолина в диапазоне температур 600-750 °С.

Fig. 3. The results of differential thermal analysis of original and thermal activated kaoline in the temperature range 600-750 °С.

На рисунке 4 представлены ИК-спектры в области волновых чисел 550-4000 cm^{-1} исходного и термически активированного при различных температурах каолинита. В первой высокочастотной зоне (свыше 3000 cm^{-1}) находятся полосы валентных колебаний ОН-групп, связанных с октаэдрическими катионами, а также молекул воды, ассоциированных посредством водородных связей между слоями минералов. Во второй области (550-1400 cm^{-1}) фиксируются полосы поглощения силикатной присутствующих минералов [25].

Результаты ИК-спектроскопии исходного материала показывают характерные полосы каолинита: ОН-группы при 3700, 3650, 3620 cm^{-1} ; Al-O-OH при 913 cm^{-1} ; Si-O при 1032 cm^{-1} . В области волновых чисел 950-1150 cm^{-1} фиксируется широкая полоса поглощения с пиками при 1010 и 1100 cm^{-1} , что интерпретируется как валентные колебания связей Si-O-Si в дисиликатных группах слоистой структуры. Полоса поглощения с дуплетом при 797 cm^{-1} и смещенным в область низкочастотных колебаний пиком при 759 cm^{-1} может свидетельствовать о наличии трехчленных колец из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, а также структурных группировок $[\text{AlO}_4]$, образующихся при замещениях в тетраэдрическом слое катиона кремния [25].

Для прокаленных проб каолина наблюдается смещение пиков данной широкой полосы поглощения в сторону больших волновых чисел, а также снижение их интенсивности по мере

увеличения температуры от 600 до 750 °С. Кроме того, для проб каолинита, прокаленных при температурах 600, 650, 700 и 750 °С, наблюдается полное исчезновение полос, ответственных за колебание ОН-групп в интервале 3690-3620 cm^{-1} и 910-750 cm^{-1} , что указывает на протекание процесса дегидроксилирования. Отсутствие полосы при 913 cm^{-1} (деформационные колебания связей Al-OH) может быть связано с изменением от октаэдрической координации катиона Al^{3+} в каолините до тетраэдрической координации в метакаолините [26, 27].

Для определения пуццолановой активности добавки метакаолина были приготовлены минеральные вяжущие (таблица 2) с частичной заменой портландцемента в количестве 10 % термоактивированным каолином при температурах 500-750 °С с шагом 50 °С (составы № 2-7).

Установлено, что замена части портландцемента добавкой термоактивированного каолина оказывает существенное влияние на показатели водопотребности цементного теста, для достижения нормальной плотности относительно контрольного состава ($\text{НГ}=25\%$). Показатели водопотребности цементного теста с добавкой термоактивированного каолина в диапазоне температур 500-750 °С находятся в пределах 30-31 %, что связано с характерной пластинчатой структурой метакаолина.

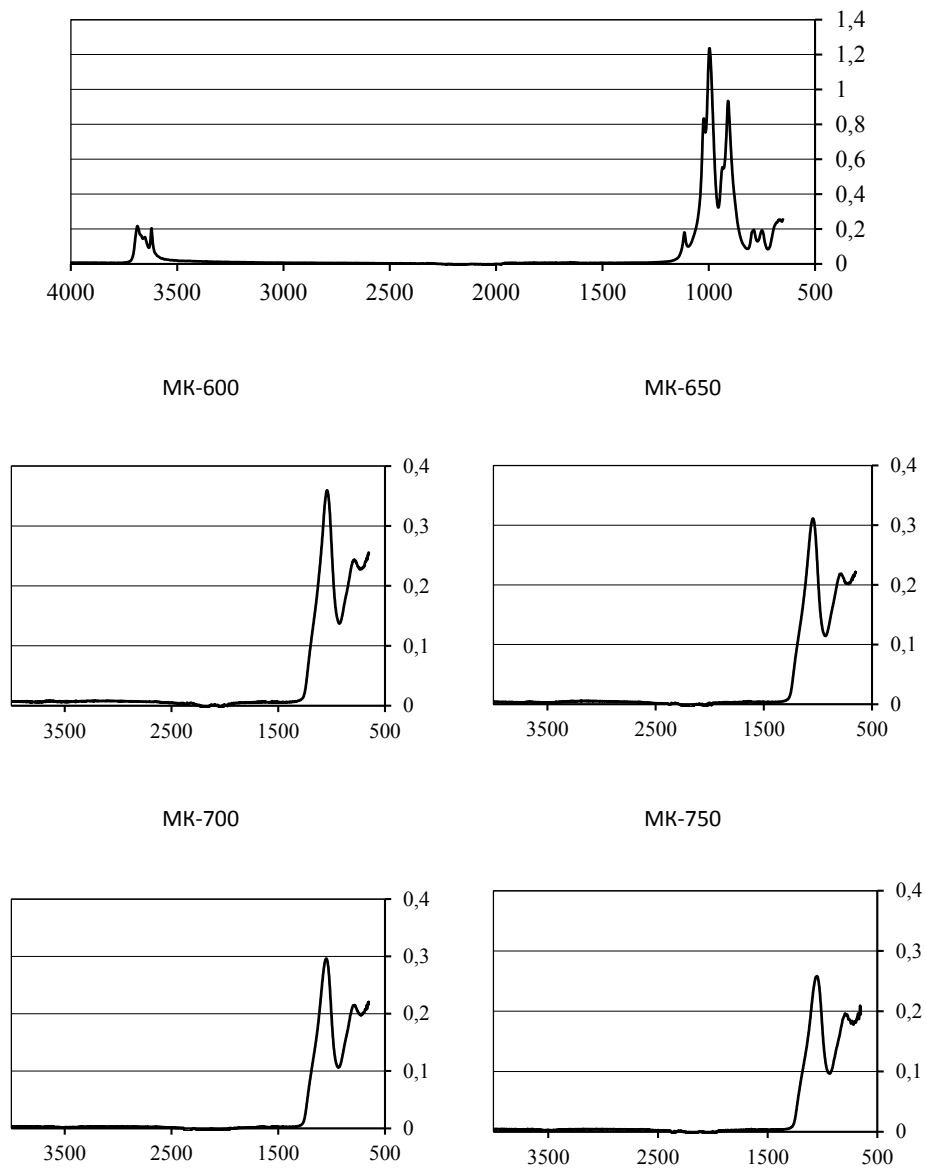


Рис. 4. Результаты инфракрасной спектроскопии исходного и термоактивированного каолина в диапазоне температур 600-750 °С.

Fig. 4. The results of infrared spectroscopy of original and thermal activated kaoline in the temperature range 600-750 °C.

Таблица 2. Состав и свойства вяжущего
Table 2. Mix proportion and properties of binder

№	Расход компонентов, %								Прочность при сжатии, МПа	
	ПЦ	МК-500	МК-550	МК-600	МК-650	МК-700	МК-750	Вода	2 сут.	28 сут.
1(К)	100	-	-	-	-	-	-	25	34,7	56,7
2	90	10	-	-	-	-	-	31	25,8	44,3
3	90	-	10	-	-	-	-	31	29,2	44,3
4	90	-	-	10	-	-	-	30	33,5	50,9
5	90	-	-	-	10	-	-	30	37,7	61,1
6	90	-	-	-	-	10	-	31	34,1	51,5
7	90	-	-	-	-	-	10	30	31,8	51,6

Наибольший прирост прочности при сжатии камня вяжущего как в раннем, так и в марочном

возрасте достигается при замене части цемента минеральной добавкой – термоактивированным

каолином при температуре 650 °С (состав № 5). Прочность камня вяжущего на вторые сутки твердения при нормальных условиях на 8 % выше контрольного состава и на 7 % выше в марочном возрасте. Более высокие значения показателя прочности цементного камня с добавкой метаксаолина, полученной термообработкой каолиновой глины при температуре 650 °С, вероятнее всего, объясняются наиболее оптимальным температурным режимом обжига каолинита, когда при неполном дегидроксилировании достигается максимальная степень аморфизации, что и определяет пуццолановую активность добавки по показателю прочности.

ВЫВОДЫ

В ходе экспериментальных исследований изучены процессы, происходящие в каолините при обжиге в интервале температур 450-900 °С (шаг 50 °С) для получения минеральной добавки с высокой пуццолановой активностью. По данным лазерной дифракции установлено, что гранулометрический состав частиц полученных проб метаксаолина изменяется в сторону увеличения содержания частиц в диапазоне 0,7-4 мкм на 4-6 % относительно исходного каолина, что может свидетельствовать о процессе фазового перехода каолина при термоактивации, с частичным его разрушением. По результатам комплекса методов: дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, инфракрасной спектроскопии можно сделать заключение, что при обжиге каолинита в диапазоне температур 600-850°С образуется аморфизированный материал с различной степенью дегидроксилирования. При этом максимальные показатели пуццолановой активности по показателю прочности достигаются при обжиге каолинита при температуре 650°С, что, вероятно, связано с максимальной степенью аморфизации материала.

Полученные результаты позволяют получать высокорекреационную минеральную добавку для портландцемента при минимальных энергозатратах. В дальнейшем исследования будут направлены на изучение трансформации в процессе нагрева каолинита координационных связей катиона алюминия и их влияния на пуццолановую активность метаксаолина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стратегия развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 года : [утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 10 мая 2016 г. № 868-р]. – Текст : электронный // Правительство Российской Федерации : [сайт]. 2023. URL: <http://government.ru/docs/all/106510/> (дата обращения: 03.06.2023).

2. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review / M. Sharma, S. Bishnoi, F. Martirena, K. Scrivener // *Cement and Concrete Research*. 2021. vol. 149, 106564. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106564.

3. Модифицированные цементы с применением отходов промышленности Донбасса / С. В. Лахтарина, Н. М. Зайченко, Е. В. Егорова [и др.] // *Современное промышленное и гражданское строительство*. 2023. Т. 19, № 2. С. 51 – 60.

4. Li C., Sun H., Li L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements // *Cement and Concrete Research*. 2010. vol. 40(9). PP. 1341 – 1349. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.03.020.

5. Mitigating alkali-silica reaction induced concrete degradation through cement substitution by metakaolin and bentonite / J. Wei, B. Gencturk, A. Jain, M. Hanifehzadeh // *Applied Clay Science*. 2019. vol. 182, 105257. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105257.

6. Sabir B. B., Wild S., Bai J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review // *Cement and Concrete Composites*. 2001. vol. 23(6). PP. 441 – 454.

7. Abdul Razak H., Wong H. S. Strength estimation model for high-strength concrete incorporating metakaolin and silica fume // *Cement and Concrete Research*. 2005. vol. 35. PP. 688 – 695. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.05.040.

8. Jiang G. Effects of metakaolin on mechanical properties, pore structure and hydration heat of mortars at 0.17 w/b ratio // *Construction and Building Materials*. 2015. vol. 93. PP. 564 – 572. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.06.036.

9. Mo Z., Wang R., Gao X. Hydration and mechanical properties of UHPC matrix containing limestone and different levels of metakaolin // *Construction and Building Materials*. 2020. vol. 256, 119454. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119454.

10. Chen X., SunPang Z. J., Pang J. A research on durability degradation of mineral admixture concrete // *Materials*. 2021. vol. 14, 1752. DOI: 10.3390/ma14071752.

11. Influence of calcined clay morphology on flow in blended cementitious systems / D. Benkeser, K. Hernandez, F. Lolli, K. Kurtis // *Cement and Concrete Research*. 2022. vol. 160, 106927. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106927.

12. Рассулов В. В., Платова Р. А., Платов Ю. Т. Контроль качества метаксаолина методом спектроскопии в ближней инфракрасной области спектра // *Строительные материалы*. 2018. № 5. С. 53 – 56.

13. Thu-Ha Phung-Thi. Metakaolin as an additive in composite cement // A thesis presented for the Degree of Doctor of Engineering at the Faculty of Civil Engineering of the Weimar Bauhaus University. 2013, 119 pp.

14. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin – a molecular dynamics study / S. Sperinck, P. Raiteri, N. Marks, K. Wright // *Journal of Materials Chemistry*.

2011. vol. 21. PP. 2118 – 2125. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0JM01748E>.

15. Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chapelle test: A direct methodology / E. Ferraz, S. Andrejkovicova, W. Hajjaji [et al.] // *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. 2015. vol. 12(3179). PP. 289 – 298. DOI: 10.13168/AGG.2015.0026.

16. Salvador S. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: A comparative study with soak-calcined products // *Cement and Concrete Research*. 1995. vol. 25(1). PP. 102 – 112.

17. The effect of dehydroxylation / amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite / A. Shvarzman, K. Kovler, G. S. Grader, G. E. Shter // *Cement and Concrete Research*. 2003. vol. 33(3). PP. 405 – 416.

18. Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study / K. J. D. MacKenzie, D. R. M. Brew, R. A. Fletcher, R. Vagana // *Journal of Materials Science*. 2007. vol. 42. PP. 4667 – 4674. DOI: 10.1007/s10853-006-0173-x.

19. TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled-rate thermal analysis / F. Bergaya, P. Dion, J. F. Alcover [et al.] // *Journal of Materials Science*. 1996. vol. 31. PP. 5069 – 5075. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00355907>.

20. Строганов В.Ф., Амельченко М.О., Потапова Л.И. Влияние кислотной и термической активации каолина на его дисперсность, химический состав и сорбционные свойства // *Известия КГАСУ*. 2016. № 1(35). С. 192 – 198.

21. Lagier F., Kurtis K. E. Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin // *Cement and Concrete Research*. 2007. vol. 37. PP. 1411 – 1417. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.07.002.

22. He C., Osbaeck B., Makovicky E. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects // *Cement and Concrete Research*. 1995. vol. 25, no. 8. PP. 1691 – 1702.

23. Mitra G. B., Bhattacharjee S. X-ray diffraction studies on the transformation of kaolinite into metakaolin: I. variability of interlayer spacings // *The American Mineralogist*. 1969. vol. 54. PP. 1409 – 1418.

24. Salvador S. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: A comparative study with soak-calcined products // *Cement and Concrete Research*. 1995. vol. 25, no. 1. PP. 102 – 112.

25. Дятлова Е. М., Сергиевич О. А., Бобкова Н. М. Структурные особенности природных и обогащенных каолинов месторождений Республика Беларусь // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. 2018. Т. 54, №1. С. 96 – 102.

26. Ilić B. R., Mitrović, A. A., Miličić Lj. R. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin // *Hemijaska Industrija*. – 2010. – Vol. 64, no. 4. PP. 351 – 356. DOI: 10.2298/HEMIND100322014I.

27. Mitrović A., Zdujić M. Mechanochemical treatment of Serbian kaolin clay to obtain a highly reactive pozzolana // *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2013. vol. 78, no. 4. PP. 579 – 590. DOI: 10.2298/JSC120829107M.

REFERENCES

1. Strategy for the development of the construction materials industry for the period up to 2020 and the further perspective up to 2030: [approved by the Order of the Government of the Russian Federation of May 10, 2016 No. 868-р]. – Text: electronic // Government of the Russian Federation: [website.]. 2023. URL: <http://government.ru/docs/all/106510/> (date of access: 03.06.2023). (In Russian)

2. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review / M. Sharma, S. Bishnoi, F. Martirena, K. Scrivener // *Cement and Concrete Research*. 2021. vol. 149, 106564. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106564.

3. Modified cements using industrial waste of Donbass / S. V. Lakhtaryna, N. M. Zaichenko, Ye. V. Yegorova [et al.] // *Sovremennoye promyshlennoye i grazhdanskoye stroitel'stvo*. 2023. vol. 19. PP. 51 – 60. (In Russian)

4. Li C., Sun H., Li L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements // *Cement and Concrete Research*. 2010. vol. 40(9). PP. 1341 – 1349. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.03.020.

5. Mitigating alkali-silica reaction induced concrete degradation through cement substitution by metakaolin and bentonite / J. Wei, B. Gencturk, A. Jain, M. Hanifehzadeh // *Applied Clay Science*. 2019. vol. 182, 105257. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105257.

6. Sabir B. B., Wild S., Bai J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review // *Cement and Concrete Composites*. 2001. vol. 23(6). PP. 441 – 454.

7. Abdul Razak H., Wong H. S. Strength estimation model for high-strength concrete incorporating metakaolin and silica fume // *Cement and Concrete Research*. 2005. vol. 35. PP. 688 – 695. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.05.040.

8. Jiang G. Effects of metakaolin on mechanical properties, pore structure and hydration heat of mortars at 0.17 w/b ratio // *Construction and Building Materials*. 2015. vol. 93. PP. 564 – 572. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.06.036.

9. Mo Z., Wang R., Gao X. Hydration and mechanical properties of UHPC matrix containing limestone and different levels of metakaolin // *Construction and Building Materials*. 2020. vol. 256, 119454. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119454.

10. Chen X., SunPang Z. J., Pang J. A research on durability degradation of mineral admixture concrete // *Materials*. 2021. vol. 14, 1752. DOI: 10.3390/ma14071752.

11. Influence of calcined clay morphology on flow in blended cementitious systems / D. Benkeser, K. Hernandez, F. Lolli, K. Kurtis // *Cement and*

- Concrete Research. 2022. vol.160, 106927. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106927.
12. Rassulov V. V., Platova P. A., Platov Yu. T. Quality control of metakaolin by infrared spectroscopy // *Stroitel'nye materialy*. 2018. N 5. PP. 53 – 56. (In Russian)
13. Thu-Ha Phung-Thi. Metakaolin as an additive in composite cement // A thesis presented for the Degree of Doctor of Engineering at the Faculty of Civil Engineering of the Weimar Bauhaus University. 2013, 119 pp.
14. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin – a molecular dynamics study / S. Sperinck, P. Raiteri, N. Marks, K. Wright // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. vol. 21. PP. 2118 – 2125. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0JM01748E>.
15. Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chapelle test: A direct methodology / E. Ferraz, S. Andrejkovicova, W. Hajjaji [et al.] // *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. 2015. vol. 12(3179). PP. 289 – 298. DOI: 10.13168/AGG.2015.0026.
16. Salvador S. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: A comparative study with soak-calcined products // *Cement and Concrete Research*. 1995. vol. 25(1). PP. 102 – 112.
17. The effect of dehydroxylation / amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite / A. Shvarzman, K. Kovler, G. S. Grader, G. E. Shter // *Cement and Concrete Research*. 2003. vol. 33(3). PP. 405 – 416.
18. Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study / K. J. D. MacKenzie, D. R. M. Brew, R. A. Fletcher, R. Vagana // *Journal of Materials Science*. 2007. vol. 42. PP. 4667 – 4674. DOI: 10.1007/s10853-006-0173-x.
19. TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled-rate thermal analysis / F. Bergaya, P. Dion, J. F. Alcover [et al.] // *Journal of Materials Science*. 1996. vol. 31. PP. 5069 – 5075. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00355907>.
20. Stroganov V.F., Amel'chenko M. O., Potapova L. I. The influence of acid and thermal activation of kaolin on its dispersion, chemical composition and sorption properties // *Izvestiya KGASU*. 2016. N 1(35). PP. 192 – 198. (In Russian)
21. Lagier F., Kurtis K. E. Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin // *Cement and Concrete Research*. 2007. vol. 37. PP. 1411 – 1417. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.07.002.
22. He C., Osbaeck B., Makovicky E. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects // *Cement and Concrete Research*. 1995. vol. 25, no. 8. PP. 1691 – 1702.
23. Mitra G. B., Bhattacharjee S. X-ray diffraction studies on the transformation of kaolinite into metakaolin: I. variability of interlayer spacings // *The American Mineralogist*. 1969. vol. 54. PP. 1409 – 1418.
24. Salvador S. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: A comparative study with soak-calcined products // *Cement and Concrete Research*. 1995. vol. 25, no. 1. PP. 102 – 112.
25. Dyatlova E. M., Sergievich O. A., Bobkova N. M. Investigation of structural features of natural and enriched kaolins of Republic Belarus // *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk*. 2018. vol. 54, no 1. PP 96 – 102. (In Russian)
26. Ilić B. R., Mitrović, A. A., Miličić Lj. R. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin // *Hemijska Industrija*. – 2010. – Vol. 64, no. 4. PP. 351 – 356. DOI: 10.2298/HEMIND100322014I.
27. Mitrović A., Zdujić M. Mechanochemical treatment of Serbian kaolin clay to obtain a highly reactive pozzolana // *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2013. vol. 78, no. 4. PP. 579 – 590. DOI: 10.2298/JSC120829107M.

POZZOLANIC ACTIVITY OF MINERAL ADDITIVE BASED ON THERMOACTIVATED KAOLIN

Zaichenko¹ N.M., Lakhtarina² S.V., Lakhtarina³ N.N.

Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture,
Russian Federation, Donetsk People's Republic, 286123, Makeevsky district, Makeyevka, Derzhavina str., 2,
e-mail: ¹n.m.zaichenko@donnasa.ru, ²s.v.lakhtarina@donnasa.ru, ³n.n.lakhtarina@donnasa.ru

Abstract. The research is related to an important topical issue of studying the processes of kaolinite transformation into metakaolin during heating, which allow supplementing the existing provisions and patterns in terms of reducing the energy intensity of the thermal activation process and the pozzolanic activity of the resulting additive, on the other hand. The chemical composition of the original kaolin clay was determined. On the base of the results of laser diffraction, differential thermal and X-ray phase analysis, as well as infrared spectroscopy, the effect of kaolinite firing temperature on the granulometric composition, degree of dehydroxylation and amorphization of metakaolin was established. The authors determined the pozzolanic activity of the metakaolin mineral additive obtained by thermal activation of kaolin clay in the temperature range of 450-900 °C, when metakaolin was used as a partial replacement of Portland cement. The greatest increase in the compressive strength of the cement paste, both at the early and grade age is achieved by replacing part of the cement with a mineral additive - thermally activated kaolin at a temperature of 650 °C. An increase in the water demand of the composite cement with the addition of the obtained metakaolin is noted. Higher values of the strength index of cement paste with the addition of metakaolin, obtained by heat treatment of kaolin clay at a temperature of 650 °C, are most likely explained by achieving the optimal temperature regime for firing kaolinite. In this case incomplete dehydroxylation, but the maximum degree of amorphization that determines the pozzolanic activity of the additive in terms of strength is achieved. The results obtained may be of interest for the practical implementation of the problem of reducing carbon dioxide emissions, resource and energy conservation, improving the construction and technical properties of materials obtained on the basis of a composite cement with the addition of metakaolin.

Subject: regularities of the process of thermal activation of kaolin clay in the temperature range of 450-900 °C, pozzolanic activity of metakaolin additive in the formulation of composite binder with partial replacement of Portland cement.

Materials and methods: the following materials as initial components for the experimental studies were used: OPC CEM I 42.5 N, Uglegorsk-Cement; kaolin clay of the Vladimir deposit, DPR. Kaolin clay was preliminarily thermally activated at temperatures of 450-900 °C (step 50 °C) to obtain metakaolin and subsequent use as a mineral additive for cement. The process of kaolinite transformation into metakaolin was studied using a set of methods: differential thermal and X-ray phase analysis, infrared spectroscopy. The physical-mechanical properties of the binder were studied using standard methods.

Results: according to the laser diffraction data, it was found that the granulometric composition of the particles of metakaolin samples changes towards an increase in the content of particles in the range of 0.7-4 μm by 4-6 % relatively to the original kaolin, which may indicate a phase transition process of kaolin during thermal activation with its partial destruction. Based on the results of a set of methods: differential thermal and X-ray phase analysis, infrared spectroscopy it can be concluded that when firing kaolinite in the temperature range of 600-850 °C, an amorphized material with varying degrees of dehydroxylation is formed. At the same time, the maximum indicator of pozzolanic activity in terms of strength is achieved when firing kaolinite at a temperature of 650 °C. This is probably due to the maximum degree of amorphization of the material.

Conclusions: the obtained results allow obtaining a highly reactive mineral additive for Portland cement with minimal energy costs. In the future, the research will be aimed at studying the transformation of the coordination bonds of the aluminum cation during the heating of kaolinite and their effect on the pozzolanic activity of metakaolin.

Key words: kaolinite, metakaolin, thermal activation, dehydroxylation, amorphization, pozzolanic activity.