месторождение каолина
Журавлиный Лог

ЗАО «Пласт-Рифей»

Добыча, обогащение и термическая обработка каолинсодержащих материалов.

РОССИЯ
ЧЕЛЯБИНСКАЯ ОБЛАСТЬ
г. Пласт
т/ факс (35160) 2-16-40; 2-29-45
www.kaolinzhl.ru
plast-rifey@chel.surnet.ru

Схема производства каолиносодержащих материалов.

Самое крупное месторождение каолинов в России

Каолин-сырец месторождения Журавлиный Лог.

КВАРЦЕВЫЙ концентрат

ПЕСОК кварцевый → строительные материалы, керамика, фарфор

кварцевая мука → стекловолокно, строительные материалы, керамика, фарфор

КАОЛИНОВЫЙ концентрат

смесь песка и каолина ПРЕМИКС → КЕРАМИКА, ЦЕМЕНТ, ОГНЕУПОРЫ

КАОЛИН обогащенный → строительные материалы, огнеупоры, бумага, резинотехника, стекловолокно, керамика, фарфор, цеолиты

метакаолин МКЖЛ → строительные материалы, цеолиты

ШАМОТ → строительные материалы, керамика, лакокраска, огнеупоры

контроль КАЧЕСТВА

ДОБЫЧА каолина-сырца

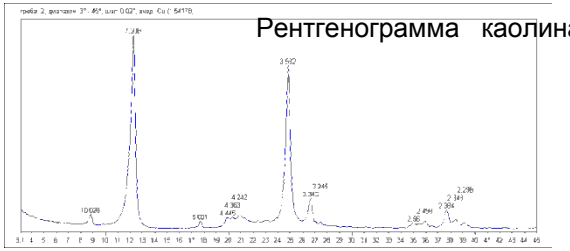
ОБОГАЩЕНИЕ

упаковка

ОБЖИГ каолина

Вещественный состав каолина обогащенного месторождения Журавлиный лог

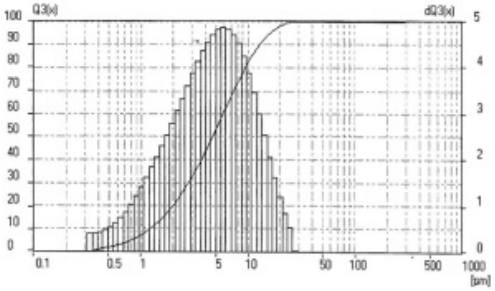
Для каолинового концентрата Журавлиный Лог характерно не только наличие основного породообразующего минерала – каолинита, кварца, микроклина, а также присутствие галлуазита и неупорядоченной смектитовой фазы. Монтмориллонит (смектит) как самостоятельная минеральная фаза в каолине не обнаружен, но повышение фона в области малых углов, указывает на присутствие неупорядоченной смектитовой фазы. Степень закристаллизованности каолинитов невысокая, индекс кристалличности составляет в среднем 0,8.



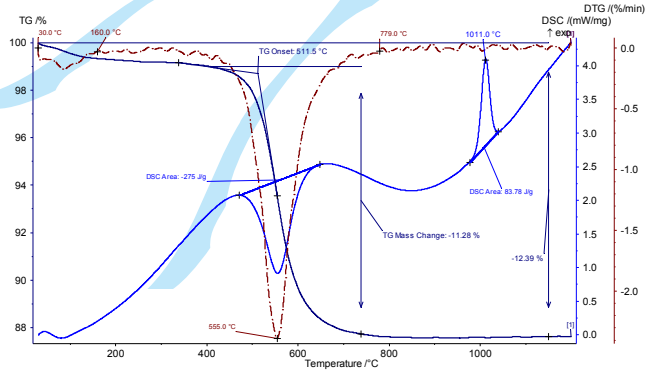
Исследования термического поведения образцов каолинов показали, что первый эндотермический эффект удаления воды регистрируется в интервале порядка 30-200°С с потерей массы 0,56-2,27%. Как известно из данных в области исследования каолинитовых минералов наличие такого эффекта свидетельствует о наличии примесей галлуазита, реже встречающихся примесей монтмориллонита, алюмогеля или силикагеля, или же о неупорядоченности структуры каолинитовых минералов и высокой удельной поверхности частиц. В интервале температур 490-780°С на кривых ТГ, ДТГ и ДСК для всех образцов регистрируется четко выраженный эндотермический эффект температуроого пика 542-550°С. Этот эффект вызван потерей гидроксильных ионов, и может быть представлен следующим превращением:

$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$

Кроме вышеуказанных эффектов на кривых ДСК в высокотемпературной области в интервале температур 930 – 950°С регистрируется эндотермический эффект небольшой интенсивности, не сопровождающийся выраженной потерей веса, который может быть связан как с разрушением структуры слюды, так и с образованием расплава за счет супердисперсных частиц и алюмокремнегелей. В высокотемпературной области в интервале температур 950 - 1030°С регистрируется экзотермический эффект с максимумом температуры пика в интервале 1004 - 1011°С, связанный с кристаллизацией муллита



ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ КАОЛИНА



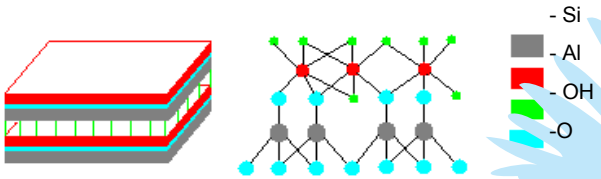
Как видно из представленных исследований каолиновый концентрат месторождения Журавлиный Лог имеет аморфную составляющую в виде алюмокремнегелей, и как следствие обладает слабыми пуццолановыми свойствами.

Химический состав каолина обогащенного

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	ППП
Содержание, %	36,5-38	46-47,5	0,4-0,8	0,2-0,4	0,7-1,1	0,05-0,1	0,15	13,7

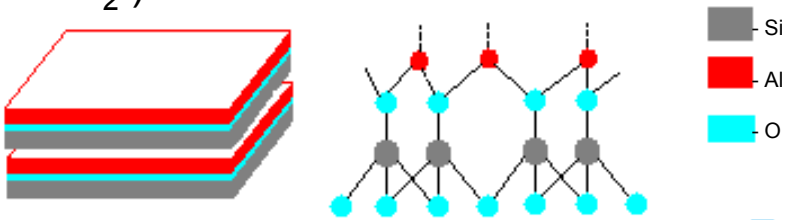
ТЕХНОЛОГИЯ получения метакаолина

Кристаллическая решетка каолина (химическая формула - $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)



$$AL_2O_3 \times 2SiO_2 \times 2H_2O \rightarrow AL_2O_3 \times 2SiO_2 + 2H_2O$$

Предположительное строение ячейки метакаолина (химическая формула - $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)



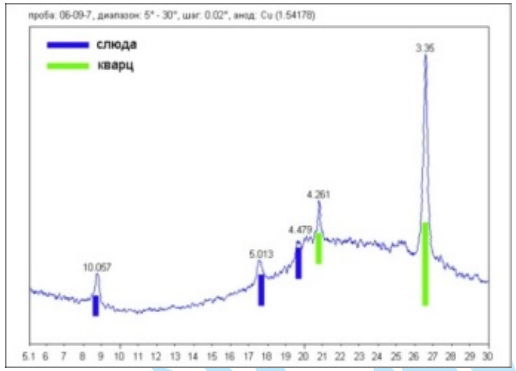
Режимы термической обработки оказывают существенное влияние на активность метакаолина. Низкая температура обжига приводит к неполной дегидратации исходного продукта, а высокая температура обжига приводит к спеканию и формированию муллита. Скорость дегидратации каолинов при одинаковых условиях нагревания зависит от природы главного слагающего их глинистого минерала (присутствие галлуазита, монтмориллонита и других) и от степени дисперсности частиц.

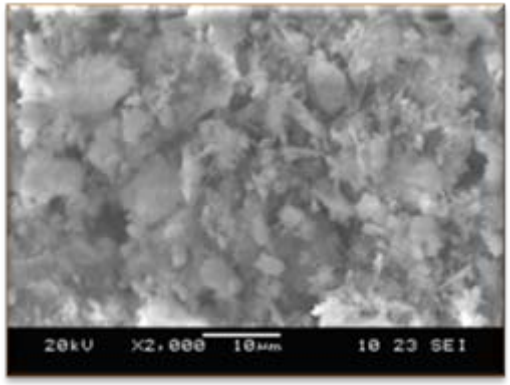
Заслуживает внимание то обстоятельство, что дегидратация (12,2%) каолина может осуществляться при 600°С за 10минут, оставшиеся 1,2% воды уходят значительно медленнее - за 20минут. Это говорит о неодинаковой прочности связи гидроксилов в решетке каолинита

Благодаря специальной технологии обжига, метакаолин МКЖЛ обладает высокими эксплуатационными характеристиками при применении его как в составах тяжелых, мелкозернистых, самоуплотняющихся и легких ячеистых бетонов, так и при производстве сухих строительных смесей

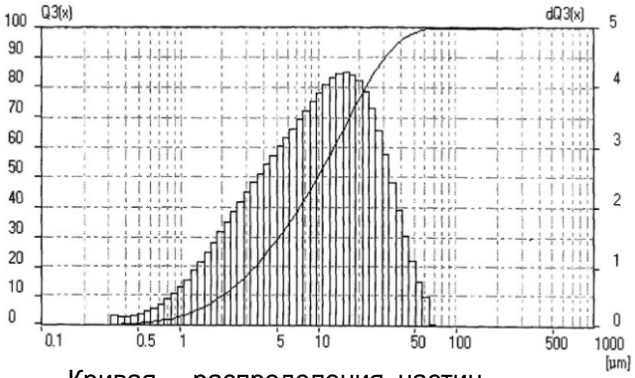
Вещественный состав метакаолина МКЖЛ

Первый и второй сорт метакаолина МКЖЛ характеризуются высокими показателями белизны.
Координата цвета L* *CIELAB* (светлота) по (ИСО 787/1) (С/2°) для МКЖЛ-1 в диапазоне 97-94,5%, для МКЖЛ-2 95-93%.
МКЖЛ-3 метакаолин имеет ярковыраженный кремовый оттенок





Минеральный состав метакаолина МКЖЛ представлен полностью аморфизованным каолинитом (90-93%), кристаллическая фаза представлена реликтовыми слюдой (2,5-3,0%) и кварцем (4-5%), кристаллические новообразования (муллит, кристаболит) практически отсутствуют. Значение показателя степень аморфизации каолина определяется по отсутствию на дифрактограммах, максимальных отражений каолинита и муллита



Кривая распределения частиц метакаолина, мкм

Насыпная масса МКЖЛ 0,25-0,3тн/м3.

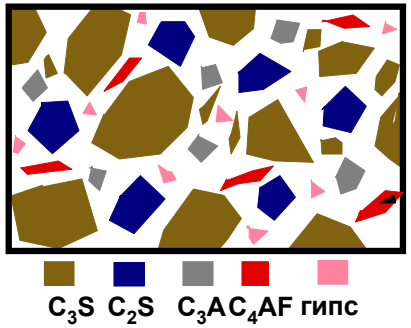
Пуццолановая активность не менее 1400 мг Ca(OH)2 / 1 г метакаолина.

Химический состав метакаолина МКЖЛ

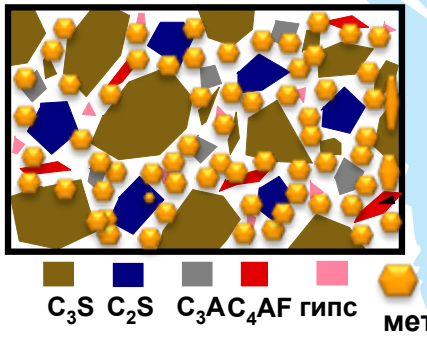
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	ППП
Содержание, %	42-43	53-54	0,4-0,8	0,3-0,5	0,8-1,1	0,05	0,15	до 1,5

Гидратация цемента – в начальный момент

Контрольный состав

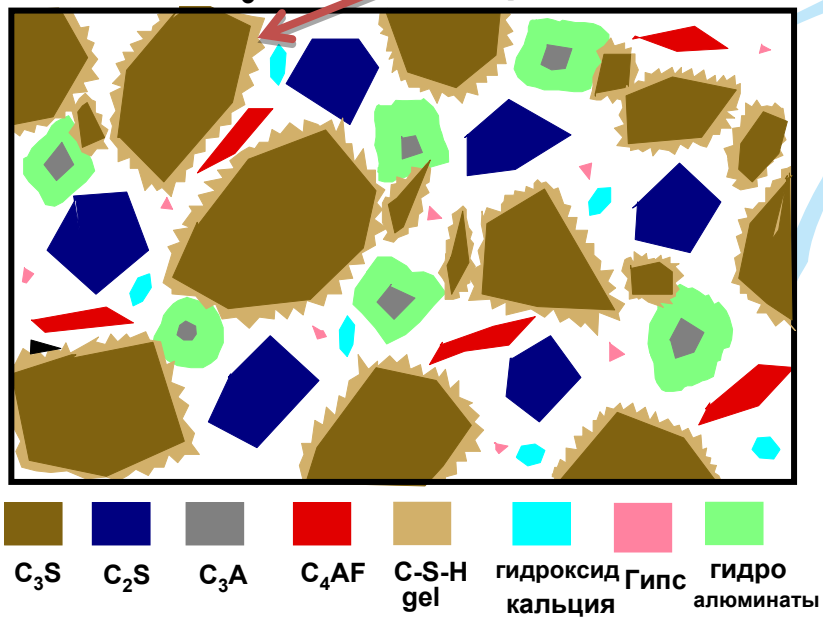


с метакаолином



Гидратация цемента – спустя несколько часов

образование **на C_3S C-S-H гидраты**



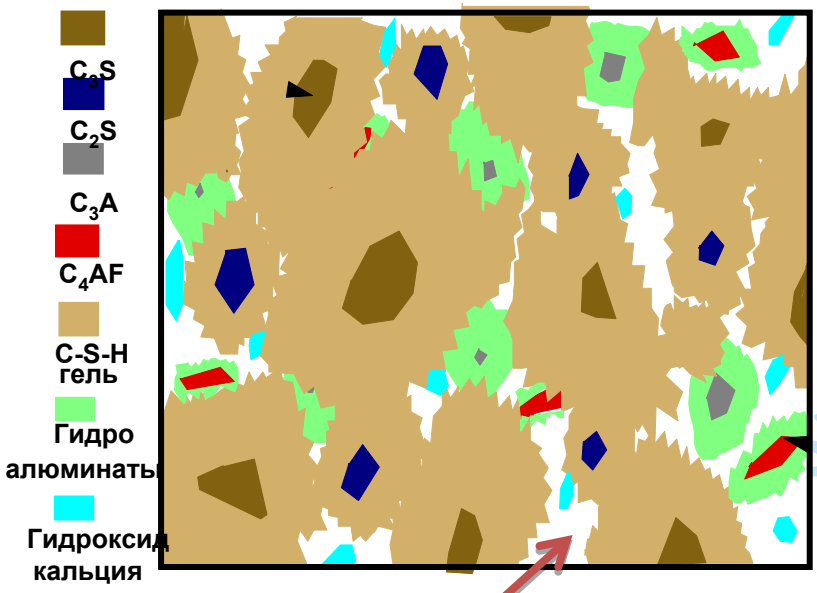
Гидроксидкальция осаждается

Применение добавки метакаолина в цементных композициях, способствует образованию новых гидратных фаз ($AL_2O_3 \times 2SiO_2 + (CaOH)_2 + H_2O \rightarrow$ C-S-H, C_4AH_{13}, C_3AH_6, C_2ASH_8 и т.д.).

Активный кремнезем реагирует с известью, образуя гидросиликаты кальция, при этом активный глинозем образует стабильные гидроалюминаты, гидрогранаты, В результате реакции ионов Ca^{2+} и Al^{3+} с аморфным кренеземом метакаолина образуются новые соединения, в том числе, прочный минерал стратлингит C_2ASH_8.

Гидратация цемента – через 28 суток

Контрольный состав

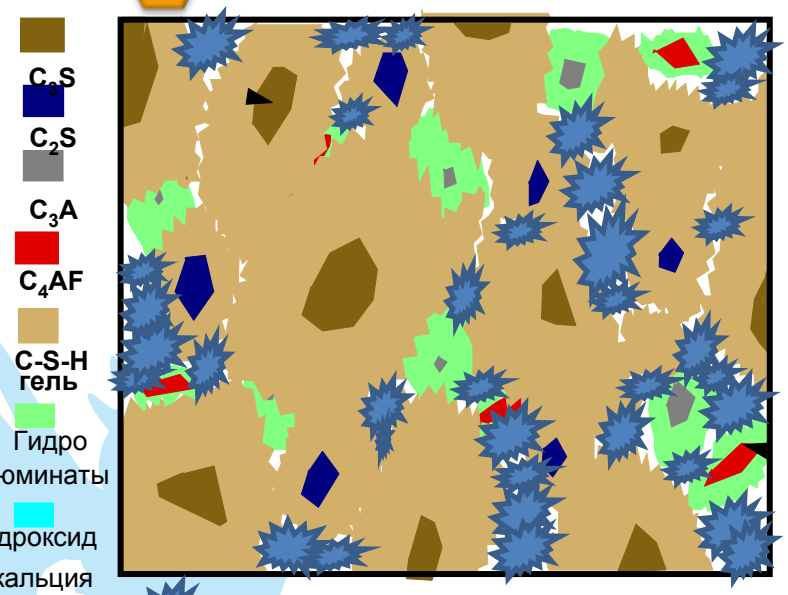


Структура бетона с крупными порами.

Образование высолов

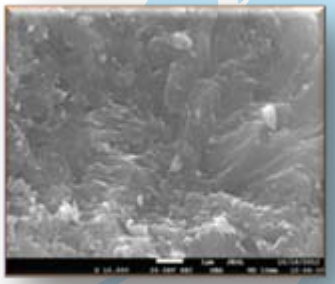
Высолы образуются при выносе на поверхность цементного камня продуктов растворения (гидроксид кальция, сульфаты щелочей)

С МЕТАКАОЛИНОМ



C-S-H, C_4AH_{13}, C_3AH_6, C_2ASH_8 и т.д.).

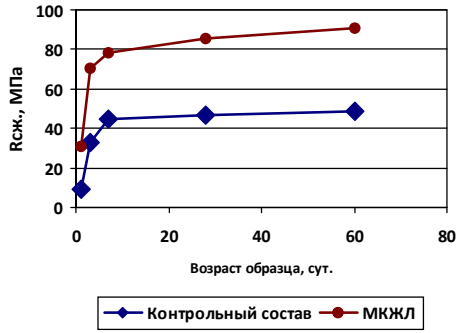
Алюмосиликаты давно используются в строительстве, в том числе в составе цементно-песчаных растворов при этом свойства у них отличаются очень сильно



Метакаолин является высокоэффективной добавкой-ускорителем гидратации и твердения цементного камня, а также модификатором структуры. Применение добавки МКЖЛ совместно с пластификатором при соблюдении дозировок приводит к формированию плотной, спаянной структуры цементного камня, что улучшает его физико-механические и химические свойства

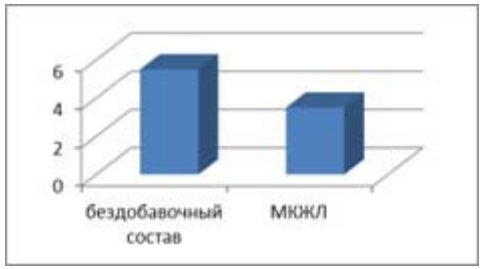
Метакаолин МКЖЛ-модификатор цементного камня

Прочность при сжатии цементного камня



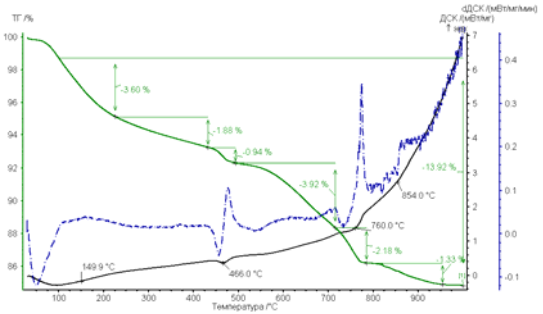
Для уточнения эффективности добавки метакаолина МКЖЛ проводили исследования влияния добавки метакаолина в комплексе с пластификатором на основные свойства цементного камня. Изучали кинетику набора прочности, структуру цементного камня и состав гидратных фаз. Контрольный состав был изготовлен на цементном вяжущем ЦЕМ I 42,5Н.

Исследование прочностных характеристик позволило установить, что введение метакаолина (2,5-3,5 масс.%) в комплексе с суперпластификатором (СП) приводит к повышению прочности цементного камня в 3 сутки твердения на 50% от прочности контрольного состава на 28 сутки. В возрасте 28 суток прочность цементного камня увеличивается на 80% по сравнению с бездобавочным контрольным составом.



содержание $Ca(OH)_2$ в цементном камне

Для уточнения влияния комплексов добавок на фазовый состав получаемого цементного камня, использовали методы дериватографического и рентгенофазового анализа. Согласно данным ДТА, при введении добавки формируются гидратные фазы с повышенным содержанием химически связанной воды. Содержание гидроксида кальция в структуре цементного камня по сравнению с бездобавочным снижается до 70%, что связано с пуццолановыми свойствами метакаолина.



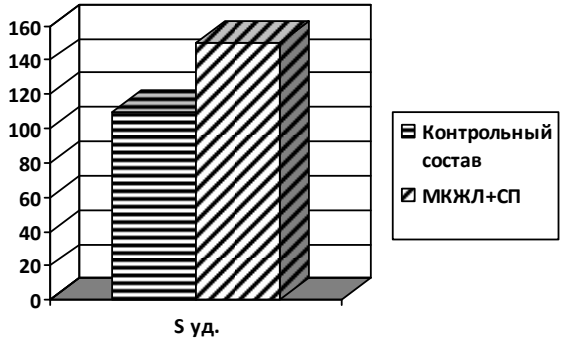
Дериватографический анализ цементного камня с добавкой МКЖЛ

Данные ДТА позволили установить, что применение метакаолина к 60-ти суткам твердения приводит к формированию цементного камня предпочтительно из высокоосновного гидросиликатного геля типа C-S-H(II) (эндоэффект при 134^{0}C, 775^{0}C), низкоосновных гидросиликатов кальция (ГСК) типа C-S-H(I) фазы (эндоэффект при 165^{0}C и экзоэффектом при 830^{0}C) и гидроксида кальция (потери при 490^{0}C), стабильных закристаллизованных кубических гидроалюминатов типа C_3AH_6 (потери при 325-400^{0}C, эндоэффект при 490^{0}C), с присутствием незначительного количества метастабильных гидроалюминатов кальция таких как C_4AH_{19} (с эндоэффектами при 130, 215^{0}C) и низкоосновных ГСК типа $C_3S_6H_6$ (эндоэффект при 775^{0}C).

Метакаолин МКЖЛ-модификатор цементного камня

Анализ РФА подтвердил активное снижение содержания гидроксида кальция в цементном камне при введении добавки и образование низкоосновных гидратных фаз. Снижение интенсивности и практически исчезновение пиков принадлежащих C_3S d/n=3,02Å и β-C_2S d/n=2,87Å подтверждает активизацию гидратации главных минералов и цемента соответственно.

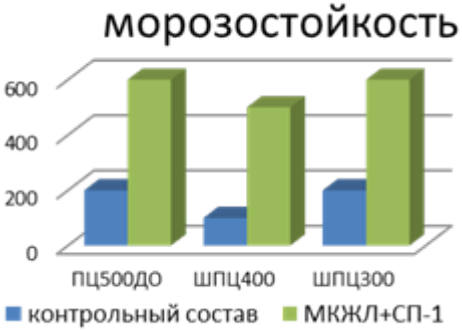
Метакаолин является мелкодисперсной добавкой и введение его в цементно-песчаную смесь приводит к созданию уплотненной среды, за счет чего происходит направленное формирование структуры формирующегося цементного камня. Исследование структуры новообразований формирующегося цементного камня выявило, что введение метакаолина приводит к увеличению удельной поверхности цементного камня и снижению его открытой пористости по сравнению с контрольным составом

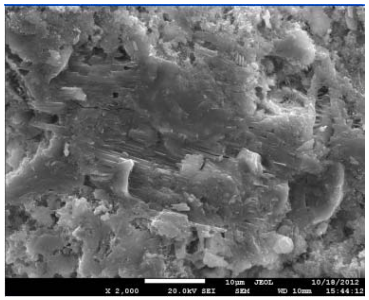


Удельная поверхность (м²/г) формирующегося цементного камня

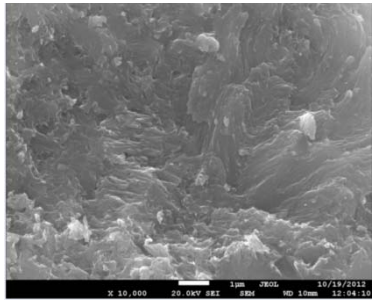
Так введение добавки увеличивает удельную поверхность цементного камня на 36%, и снижает пористость на 24%). Растровая электронная микроскопия подтверждает полученные ранее результаты, структура цементного камня с применением добавки «МКЖЛ+СП» более однородная и плотная

Открытая пористость (%) формирующегося цементного камня





Контрольный состав



с добавкой МКЖЛ

ПЛАСТ РИФЕЙ
каолин
ЖУРАВЛИНЫЙ ЛОГ

Метакаолин МКЖЛ

является активной алюмосиликатной пуццолановой добавкой, полученной методом термообработки обогащенного каолина, он реагирует химически с гидроокисью кальция (известью) с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция.

- Метакаолин является эффективным ускорителем гидратации и твердения цементного камня, а также модификатором его структуры;
- Установлено влияние добавки метакаолина на уплотнение цементных композиций, за счет дополнительной гидратации цемента и увеличения гидратных фаз в цементном камне, что эффективно повлияло на снижение открытой пористости цементных композиций и повышение удельной поверхности цементного камня. Все это говорит о активном воздействии добавки «МКЖЛ+СП» на формирование структуры цементного камня стойкой к воздействию агрессивных сред, как за счет уплотнения и снижения открытой пористости, так и в следствие формирования гидратных фаз, представленных преимущественно низкоосновными гидросиликатами кальция.
- Применение метакаолина в качестве добавки для строительных составов решает задачу получения высокой ранней и «марочной» прочности, плотности и соответственно водонепроницаемости, морозостойкости и долговечности составов на цементном вяжущем при одновременном ресурсоэнергосбережении.