

3. Anderson, J. W. Whole grains protect against atherosclerotic cardiovascular disease [Текст] / J.W. Anderson // Proc. Nutr. Soc. – 2003. – 62. – С. 135-142
4. McCarty, M. F. Proposal for a dietary phytochemical index [Текст] / M.F. McCarty // Med. Hypotheses. – 2004. – 63. – С. 813-817.
5. Cowan, M. M. Plant products as antimicrobial agents [Текст] / M.M. Cowan // Clin. Microbiol. Rev. – 1999. – 12. – С. 564 – 582.
6. Pedrosa, M. M. Determination of caffeic and chlorogenic acids and their derivatives in different sunflower seeds [Текст] / M.M. Pedrosa, M. Muzquiz, C. Garcia-Vallejo, C. Burbano, C. Cuadrado, G. Ayet, L.M. Robredo // J. Sci. Food Agric. - 2000. – 80. – С. 459–464.
7. Pomenta, J. V. Factors affecting chlorogenic, guinic and caffeic acid levels in sunflower kernels [Текст] / J.V. Pomenta, E.E. Burns // J. Food Sci. – 1971. – 36. – С. 490-492.
8. Weisz, G. M. Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (*Helianthus annuus* L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MSn [Текст] / G.M. Weisz, D.R. Kammerer, R. Carle // Food Chem. - 2009. – 115. – С. 758–765.
9. Leung, J. Phenolic components of sunflower flour [Текст] / J. Leung, T.W. Fenton, D.R. Clandinin // J. Food Sci. - 1981.- 46. – С. 1386–1393.
10. Горшкова, Л.М. Получение белковых веществ из семян подсолнечника [Текст] / Л.М. Горшкова, Л.В. Рубина // Масложи-ровая промышленность. - 1977. - №12. - с.16-17.
11. Taha, F. S. Optimization of the Extraction of Total Phenolic Compounds from Sunflower Meal and Evaluation of the Bioactivities of Chosen Extracts [Текст] / F.S. Taha, G.F. Mohamed, S.H. Mohamed, S.S. Mohamed, M.M. Kamil // American Journal of Food Technology. - 2011.- 6. – P. 1002-1020.

УДК 666.762

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МУРЗИНСКИХ КАОЛИНАХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МЕТАКАОЛИНА

Досліджено фазові перетворення при випалі каолінів Мурзинського кар'єру в температурному інтервалі 600 – 900 °С. Встановлено, що ступень активності одержаного метакаоліну пов'язаний зі ступенем структурної досконалості вихідного каолініту. Показано, що для одержання високоактивного метакаоліну відносно будівельних та вогнетривких бетонів необхідні каоліни, які містять каолініт з низьким ступенем упорядкованості, та випал при 600 – 700 °С

Ключові слова: мурзинський каолін, фазові перетворення, метакаолін, адсорбційна активність, ступень упорядкованості каолініту, мулітизація

Исследованы фазовые превращения при обжиге каолинов Мурзинского карьера в температурном интервале 600 – 900 °С. Установлено, что степень активности полученного метакаолина связана со степенью структурного совершенства исходного каолинита. Показано, что для получения высокоактивного метакаолина по отношению к строительным и огнеупорным бетонам необходимы каолины, содержащие каолинит с низкой степенью упорядоченности, и обжиг при 600 – 700 °С

Ключевые слова: мурзинский каолин, фазовые превращения, метакаолин, адсорбционная активность, степень упорядоченности каолинита, муллитизация

Т. В. Зеленюк

Аспирант*

Н. С. Кайда

Инженер*

О. Б. Скородумова

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: o_skorodumova@mail.ru

Т. Б. Гонтар

Ассистент*

E-mail: taty-gontar@mail.ru

Я. Н. Гончаренко

Кандидат технических наук*

E-mail: 7002818@ukr.net

*Кафедра технологий пищевой промышленности
Украинская инженерно-педагогическая академия
ул. Университетская, 16, г. Харьков, Украина, 61003

1. Введение

Метакаолин – низко обожженный каолиновый шмот – вследствие своей высокой активности по отношению к свободной извести вызывает большой интерес у производителей сухих строительных и бетонных смесей [1 - 4].

В последнее время появились первые публикации, связанные с изучением степени активности метакаолина по отношению к высокоглиноземистым цементам и огнеупорным бетонам на их основе [5], поэтому исследования, посвященные выяснению причин высокой активности метакаолина, а также выявлению новых областей его применения являются актуальными.

Цель работы – исследовать взаимосвязь степени структурного совершенства каолинита в мурзинском каолине разных марок и изменения фазового состава метакаолина в обжиге.

2. Экспериментальная часть

Для исследований использовали мурзинские каолины марок МК-0, МК-1, МК-2, МК-3 и МК-44. Экспериментальные образцы размером 20x20x20 мм готовили методом пластического формования в разборные формы. Высушенные при комнатной температуре образцы обжигали в интервале температур 600 – 900 °С с шагом 50 °С. Продолжительность экзотермической выдержки составляла 2ч. Обожженные образцы измельчали в корундовой ступке до полного прохода через сетку № 0063.

Исходные каолины и метакаолины на их основе исследовали с помощью рентгенофазового (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с Cu K α -излучением), химического, а также ИК-спектроскопического (инфракрасный Фурье-спектрометр Tensor 27) методов анализа. О степени совершенства кристаллической структуры каолинита в каолинах Мурзинского карьера судили по величине индекса кристалличности, рассчитанного на основе результатов рентгенофазового анализа [6].

3. Результаты и их обсуждение

Изменение фазового состава обожженных образцов наблюдалось уже при 600 °С (рис.1).

Анализ ИК-спектров обожженных образцов каолина показал, что увеличение значения индекса кристалличности (индекса Хинкли) в исходном нетермообработанном каолините после обжига проявляется в виде повышения интенсивности характеристической полосы муллита и некоторому снижению интенсивности полосы каолинита. Частичное разрушение структуры каолинита, по видимому, сопровождается выделением аморфной поликремниевой кислоты и незначительного количества гидраргиллита, степень совершенства кристаллической структуры которого возрастает с увеличением значения индекса Хинкли в исходном каолините.

На изменение интенсивности характеристической полосы кристобалита оказывает влияние не только

степень превращения каолинита и количество образующегося муллита, но и содержание кварца в исходном каолине, поэтому четких закономерностей изменения полосы кристобалита не наблюдается (табл. 1). При повышении температуры обжига каолиновых образцов количество муллита в них резко повышается. При этом выделяющийся по известной реакции трансформации каолинита в муллит аморфный SiO $_2$ (в виде поликремниевой кислоты) кристаллизуется в кристобалит [6-8].

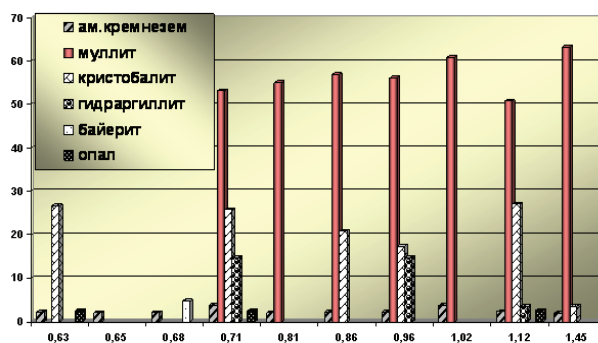


Рис. 1. Изменение площадей характеристических полос поглощения основных фаз в метакаолине, обожженном при 600 °С

Гидраргиллит отдает структурную воду и переходит в глинозем γ -Al $_2$ O $_3$, не вступая в реакцию с аморфным кремнеземом, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа каолина, обожженного при 900 °С [9].

Основными фазами в обожженном каолине являются кварц, рентгеноаморфная фаза, низкой степени кристалличности муллит, кристобалит и γ -глинозем.

Активность метакаолинов по отношению к Ca(OH) $_2$ в составе бетонных смесей обычно определяют химическим методом, для чего титрованием определяют количество свободной извести в бетоне без добавок (в процессе твердения) и с добавкой метакаолина. Однако титрование – достаточно длительный метод, точность определения зависит от опытности химика-аналитика. В связи с этим было предложено изучать активность метакаолина по величине его адсорбционной активности.

Сорбция положительных ионов кальция поверхностью частиц порошка происходит благодаря образованию активных основных центров адсорбции Бренстеда [10].

В качестве источника положительных ионов использовали раствор индикатора метилового оранжевого (МО). Навеску порошка метакаолина смешивали с раствором метилового оранжевого на магнитной мешалке, затем полученную суспензию центрифугировали, осветленный раствор помещали в измерительную ячейку спектрофотометра СФ-46 и определяли его оптическую плотность.

Предполагали, что чем больше индикатора сорбируется поверхностью порошка метакаолина, тем меньше его концентрация в осветленном растворе и тем ниже значение оптической плотности раствора [10].

Таблица 1

Результаты обработки ИК-спектров метакаолина,
обоженного при 600 °С

№ пробы	Марка каолина	Степень упорядоченности каолинита	Абс.интенсивность/ширина /площадь полосы поглощения (см ⁻¹):								
			Каолинит	Крем-некислота	Муллит	Силлиманит	Кристаллит	Гидраргиллит	Байерит	Опал	
			3617	1640	814	973	472	669	1992	517	
4	МК-1 север 2 уч.	1,45	-	0,866 4,55 1,97	0,905 139,6 63,2	-	-	0,844 8,39 3,54	-	-	-
7	МК-44 север 2уч.	1,12	0,882 14,6 6,44	0,91 4,85 2,21	0,873 116,23 50,73	-	-	0,786 68,6 27,0	0,92 7,38 3,39	-	0,89 5,5 2,45
5	МК-2 4уч	1,02	0,919 12,86 5,91	0,921 8,21 3,78	0,902 135,99 60,9	-	-	-	-	-	-
12	КЦ, 2 уч.	0,96	0,899 13,21 5,93	0,919 4,67 2,15	0,898 125,2 56,1	-	-	0,873 39,63 17,3	0,919 32,17 14,78	-	-
9	МК-1 юг, 2уч.	0,86	0,916 12,83 5,88	0,93 4,58 2,13	-	-	0,909 46,04 20,91	-	-	-	-
11	МК-0, 2 уч.	0,86	0,899 13,11 5,89	0,902 8,05 3,63	0,908 125,5 56,99	-	-	0,842 61,9 26,06	-	-	-
1	МК-44 2уч	0,81	-	0,853 4,68 2,00	-	-	-	-	-	-	-
10	МК-3 юг 2уч	0,71	0,896 13,49 6,04	0,902 8,37 3,77	0,85 125,6 53,1	-	-	0,829 62,17 25,77	0,892 32,94 14,69	-	0,912 5,39 2,46
2	МК-0 север 2уч.	0,68	-	0,848 4,72 2,00	-	-	-	-	-	0,826 11,36 4,69	-
3	МК-2 2 уч.	0,65	-	0,853 4,68 2,00	-	-	-	-	-	-	-
6	МК-3 4уч. Юг	0,63	0,922 13,15 6,06	0,933 4,63 2,16	-	-	0,882 39,9 17,60	-	-	-	-
8	МК-44, север, 2 уч.	0,63	0,908 13,49 6,12	0,922 4,69 2,16	-	-	0,845 63,1 26,66	-	-	-	0,924 5,42 2,50

По величине оптической плотности рассчитывали адсорбционную активность метакаолина.

Установлено, что адсорбционная активность метакаолина повышается при снижении степени упорядоченности каолинита в исходном каолине. Это

объясняется тем, что при несовершенной структуре каолинита в обжиге происходит частичное разрушение слоев каолинита, сопровождающееся переходом его в аморфизированную алюмосиликатную фазу и образованием аморфных оксидов алюминия и крем-

ния, которые при смешении с водой образуют [10], в основном, бренstedовские основные центры адсорбции и, в меньших количествах, люисовские положительные центры.

В пробах порошков, полученных из каолинов с высокой степенью упорядоченности каолинита, количество основных бренstedовских центров снижается, появляются положительные бренstedовские и люисовские центры, что приводит к снижению сорбции положительных ионов.

Исследовали влияние температуры обжига каолина на величину адсорбционной активности метакаолина. Установлено, что при повышении температуры обжига выше 700 °С наблюдается снижение адсорбционной активности метакаолина. Это связано с пассивированием поверхности частиц метакаолина вследствие активизации процесса кристаллизации его основных фаз, что приводит к снижению количества бренstedовских основных центров. Полученные результаты согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что степень упорядоченности каолинита в каолинах Мурзинского карьера влияет не только на формирование фазового состава обожженного метакаолина и степень кристалличности его основных фаз, но и на адсорбционную активность метакаолина. Наиболее предпочтительно обжигать метакаолин в температурном интервале 600-700 °С.

Для производства метакаолина высокой степени активности наиболее перспективны марки с низкой степенью упорядоченности каолинита: МК-2, МК-3, МК-44, а значит, возможно использовать низкокачественные каолины (МК-3). Исследование изменения фазового состава метакаолина в интервале 600- 900 °С позволяет утверждать, что его можно с успехом использовать не только в сухих строительных смесях и бетонах, но и в качестве добавки в огнеупорные бетоны, содержащие высокоглиноземистый цемент для дополнительного связывания извести в соединения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Литература

1. Захаров, С. А. Высокоактивный метакаолин – современный минеральный модификатор цементных систем [Текст] / С. А. Захаров, Б. С. Калачик // Строительные материалы. - 2007. - №5. - С.2–3.
2. Хімічні і мінеральні добавки в бетон / За заг. ред. О. Ушерової - Маршака. — Х.: Колорит, 2005. — 280 с
3. Дворкин, Л.И. Свойства цементных паст с композиционной добавкой для производства литых высокопрочных бетонов [Текст] / Л.И. Дворкин, А.В. Безусьяк, И.О. Кириченко // Вісник Донбаської державної академії будівництва та архітектури.- Макіївка: ДонДАБА, 2004.- вип.№1 (143).- т.2:Композиційні матеріали для будівництва.- С.45-49.
4. Al-Akhras N.M. Durability of metakaolin to sulfate attack [Текст] // Chem. Concr. Res.-2006.- v36.- N 9.- P. 1727-1734.
5. Дворкін І.Й. Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах [Текст] / І.Й Дворкін, Н.В. Лушнікова, Р.Ф.Рунова, Київ: видавництво КНУБіА, 2007.- 216с.
6. Августинник А.И. Керамика [Текст].- Л:Стройиздат, 1975.-592с.
7. Шуляк, Р.С. Исследование каолина Мурзинского месторождения [Текст] / Шуляк Р.С., Примаченко В.В., Годлевская В.Л., Дышлюк М.М. // Огнеупоры.- 1985.- №11.- С.29 - 34.
8. Шуляк, Р.С. Исследование трудноспекающегося мурзинского каолина [Текст] / Шуляк Р.С. Примаченко В.В., Карякина Э.Л. // Огнеупоры.- 1990.- №3.- С.20 - 25.
9. Зеленюк, Т.В. Исследование фазового состава каолина Мурзинского месторождения [Текст] / Зеленюк Т.В., Юдин А.С., Скородумова О.Б. // Вісник Національного технічного університету "ХПІ", 2011.- №59.- С.81 – 86.
10. Гунько, В.М. Квантово-химический анализ адсорбции и механизмов химических реакций на поверхности твердых тел [Текст] // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2010.- Т.1.- № 1. -С.5–18.