

Pozbawiony glinu kaolin jako zamiennik cementu

Dealuminated kaolin as cement replacement material

1. Wprowadzenie

W związku z ogólnoświatową tendencją zachowania czystego i zdrowego środowiska konieczne są poszukiwania pożytecznego wykorzystania odpadów oraz produktów ubocznych powstających w różnych gałęziach przemysłu. Produkcja cementu portlandzkiego należy do procesów przemysłowych zużywających dużo energii i podejmuje się liczne prace w celu znalezienia materiałów zastępujących to spoiwo, o odpowiednich właściwościach. Miałki materiały pucolanowe znane są z tego, że mogą częściowo zastępować cement w betonie, w związku z ich zdolnością do zwiększenia gęstości nasypowej dzięki wypełnieniu pustek, a także przyczyniają się do wzrostu wytrzymałości (1). Większość pucolan jest odpadami powstającymi w gałęziach przemysłowych i rolniczych; należą tutaj pyły krzemionkowe, popiół lotny, łuski ryżowe i granulowany żużel wielkopiecowy. Aktywowane gliny również są stosowane jako zamienniki cementu (2).

Pozbawiony glinu kaolin (DK) jest odpadem pospolitym w Egipcie. Stanowi on produkt uboczny w fabrykach wytwarzających alu, w procesie ekstrakcji glinu z kalcynowanego kaolinu, poddanego działaniu kwasu siarkowego. Po tym procesie pozostaje bogaty w krzemian kwaśny zaczyn, który wysycha szybko na powietrzu, a stanowi problem dla środowiska. Działanie kwasu polega na rozpuszczaniu glinu w położeniach oktaedrycznych i tetraedrycznych, które uległy procesowi dehydroksylacji w trakcie kalcynacji kaolinu i utworzeniu wolnej bezpostaciowej krzemionki o dużej powierzchni, bardzo reaktywnej w stosunku do wapna (3). Stopień reaktywności zależy od rodzaju reagenta zastosowanego w procesie ekstrakcji a mianowicie HCl, H₂SO₄ lub Na₂H₂SO₄, czasu reakcji i ilości usuniętego glinu.

Jest mało publikacji na temat właściwości pozbawionego glinu kaolinu (DK) i jego przydatności jako zamiennika cementu (4-6). Ten problem jest celem niniejszej pracy: zbadano właściwości świeżej i stwardniałej matrycy z cementu portlandzkiego zawierającej odpadowy, pozbawiony glinu kaolin i porównano z mieszankami z dodatkiem pyłów krzemionkowych.

1. Introduction

In view of the worldwide interest for clean and healthy environment, the search of useful application for the wastes and byproducts found in several industrial sectors has become necessary. The manufacture of Portland cement is an energy-intensive industry and considerable efforts are made to find cement substitution materials with suitable properties. Fine pozzolanic materials are known to replace part of cement in concrete due to their ability to increase the bulk density by filling voids and to contribute in the strength development (1). Most pozzolana are waste by-products obtained from industrial and agricultural sectors such as silica fumes, fly ash, rice husk ash and granulated blast-furnace slag. Activated clays, are also used as cement replacement materials (2).

The dealuminated kaolin (DK) is a waste abundant in Egypt. It is produced in the alum production factories as a result of the extraction of aluminum from a calcined kaolin by means of sulfuric acid. The treatment leaves behind silicate-rich acidic paste, which upon exposure to air dries intensively and becomes an environmental problem. The effect of the acid is the dissolution of aluminum from the octahedral and tetrahedral sites already dehydroxylated in the calcined kaolin and the formation of free amorphous silica of high surface area highly reactive with lime (3). The extent of reactivity depends on the type of the reagent used in the extraction process such as HCl, H₂SO₄ or Na₂H₂SO₄, on the reaction time and the amount of aluminum extracted.

Few literatures are found on the characteristics of the dealuminated kaolin (DK) and its suitability for use as a cement replacement material (4-6). These titles are the objectives of the present study: The fresh and hardened properties of the OPC matrices containing the dealuminated kaolin waste are elucidated and compared to mixes with silica fumes.

2. Experimental

Ordinary Portland cement (OPC) and silica fumes (SF) complying with BS 12 (1978) and ASTM C618 (1992a) were supplied from the local market. Clean siliceous sand complying with ASTM C778-80 and tap water were used for the mortar mix.

2. Część doświadczalna

Klasyczny cement portlandzki oraz pyły krzemionkowe odpowiadały normie BS 12 (1978) i ASTM C618 (1992 a) i stanowiły produkty handlowe. Do przygotowywania zaprawy stosowano piasek kwarcowy bez zanieczyszczeń, spełniający wymagania normy ASTM C778-80 i wodę wodociągową.

Pozbawiony glinu kaolin pobrano z dużej hałdy należącej do Egyptian Alum Company w Abu Zaabal. Próbkę przesiano przez sito 75 µm w celu usunięcia dużych ziarn. Uzyskany preparat nazwano DKut. Miał on własności kwasowe, o wartości pH równym 5. Część próbek zobojętniono wodą wapienną do wartości pH = 8 i oznaczono jako DKt. Wszystkie próbki suszono w 110°C jeden dzień i wykonano moką analizę chemiczną. Uzyskane wyniki podano w tablicy 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CP, DKut, DKt i Pk

THE CHEMICAL ANALYSIS OF THE OPC, DKut, DKt and SF

Oxide, %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	L.O.I
OPC	20.56	5.59	2.65	63.13	1.94	0.43	0.22	2.69	2.61
SF	96.4	0.77	1.05	0.07	0.03	0.06	0.24	0.6	1.21
DKut	72.10	13.0	2.01	2.84	0.3	0.13	0.021	3.08	6.1
DKt	64.8	16.0	1.00	6.63	0.36	0.02	0.024	3.42	7.16

Reaktywność pucolanową próbek zbadano metodą chemiczną, oznaczając wolne wapno w mieszance wapna z próbką bezpośrednio po zmieszaniu, jak również po 5 dobach dojrzewania w 60°C (7). Wyniki porównano z uzyskanymi dla pyłów krzemionkowych.

Powierzchnię właściwą zmierzono metodą BET za pomocą adsorpcji azotu, w temperaturze ciekłego azotu. Gęstość właściwą oznaczono stosując kolbę Le Chateliera zgodnie z normą ASTM

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD ZAPRAW

THE MIX PROPORTIONS OF THE MORTARS

Mix No.	Mortar mix code	w/b* ratio	OPC, %	Sand/Cement ratio	Binding materials, % by weight of OPC		
					DKut	DKt	SF
1	OPC	0.5	100	2.25	-	-	-
2	5DKut	0.5	95	2.25	5	-	-
3	10DKut	0.5	90	2.25	10	-	-
4	15DKut	0.5	85	2.25	15	-	-
5	20DKut	0.5	80	2.25	20	-	-
6	5DKt	0.5	95	2.25	-	5	-
7	10DKt	0.5	90	2.25	-	10	-
8	15DKt	0.5	85	2.25	-	15	-
9	20DKt	0.5	80	2.25	-	20	-
10	10SF	0.5	90	2.25	-	-	10
11	20SF	0.5	80	2.25	-	-	20

* w/b = woda/(CP + dodatki)

* w/b = water/(OPC + weight of supplementary material).

The dealuminated kaolin (DK) was collected from large storage areas at the Egyptian alum Company (Abu Zaabal). The sample was sieved on 75 µm sieve to avoid the presence of large particles. The as received specimen was denoted as DKut. It is acidic in nature with a pH-value equal to 5. Part of the sample was neutralized with limewater up to a pH=8 and was denoted as DKt. All samples were dried at 110°C for one day and analyzed wet chemically. The results obtained are listed in Table 1.

The pozzolanic reactivity of the samples was determined chemically through measuring the free lime in a mixture of lime and the sample directly after mixing as well as after 5 days storage at 60°C (7). The results are referred to silica fumes.

The surface area was measured by means of BET method for the nitrogen adsorption at liquid nitrogen temperature. The specific density was evaluated using Le Chatelier flask according to ASTM

C188-84. The mineralogical composition was monitored by means of X-ray diffraction using an automated diffractometer at a scan range from 10 to 50° (2θ).

0, 5, 10, 15, and 20% replacement of OPC by DKut and DKt was performed in cement paste and mortar. 0, 10, and 20% SF

was used in the mortar mixes only. The details of the mix proportions of the mortars are summarized in Table 2.

The water-binder (w/b) ratio required to attain the standard consistency of the reference OPC paste was determined using Vicat apparatus according to ASTM C187-92. The initial and final setting times were measured using Vicat test according to ASTM C191-92. The same methods were utilized to investigate the effect of DKut and DKt on the water demand and the setting behavior of the

pastes. The mixing procedures were carried out according to ISO 9597 (1989) and ASTM C305-82.

The effect of the dealuminated kaolin sample on the pH-value of the cement slurry was performed as follows: The DK samples were well mixed with 20g cement at a w/b of 5. The pH-values were directly recorded on a digital pH meter then after 30, 60, 90 and 120 minutes. The investigation series was performed for 5, 10 and 20% DKut and DKt additions.

The flowability behavior of the OPC, OPC/DKut, OPC/DKt and

C188-84. Skład fazowy oznaczono za pomocą rentgenografii stosując automatyczny dyfraktometr w zakresie 10 do 50° (2θ).

Sporządzono zaczyny i zaprawy, w których zastąpiono 5, 10, 15 i 20% cementu portlandzkiego przez DKut i DKt. Natomiast próbki, w których 10 i 20% cementu portlandzkiego zastąpiono pyłem krzemionkowym, wykorzystano jedynie do sporządzenia zapraw. Składy zapraw podano w tablicy 2.

Stosunek wody do spoiwa (w/s) zapewniający konsystencję normową odpowiadającą zaprawie porównawczej z cementu portlandzkiego oznaczono za pomocą aparatu Vicata zgodnie z normą ASTM C187-92. Czasy wiązania mierzono także aparatem Vicata zgodnie z normą ASTM C191-92. Stosowano te same metody do oceny wpływu DKut i DKt na wodożądność i czas wiązania zaczynów. Zastosowano metodę mieszania zgodnie z ISO 9597 i ASTM C305-82.

Wpływ pozbawionego glinu kaolinu na pH zaczynu cementowego zbadano w ten sposób: Próbkę pozbawionego glinu kaolinu wymieszano starannie z 20 g cementu przy stosunku w/s = 5. Wartość pH rejestrowano bezpośrednio na cyfrowym pH-metrze po 30, 60, 90 i 120 minutach. Pomiarami objęto serię zawierającą 5, 10, 20% dodatku DKut lub DKt.

Rozpływ zapraw zawierających cement portlandzki (CP) oraz mieszaniny CP/DKut, CP/DKt oraz CP/PK mierzono z zastosowaniem aparatu ze stolikiem przystosowanym do tego celu zgodnie z normami ASTM C230-80 i ASTM C109-99. Odczyt następował bezpośrednio po zmieszaniu i szybkość spadku konsystencji śledzono po upływie 30, 60, 90 i 120 minut.

Zaformowanie i zagęszczenie kostek (5 x 5 x 5 cm) i beleczek do pomiaru wytrzymałości na ściskanie i bezpośredniego pomiaru na rozciąganie przeprowadzono zgodnie z normą ASTM C109-99 w warunkach laboratoryjnych. Po zaformowaniu próbki pokrywano natychmiast folią z plastiku i pozostawiono na 24 godziny, po czym rozformowywano i przechowywano w wodzie aż do okresu pomiarów. Wytrzymałość na ściskanie mierzono po 3, 7, 28 i 56 dniach zgodnie z normą ASTM C109-99, a bezpośrednie pomiary wytrzymałości na rozciąganie po 56 dniach, zgodnie z normą ASTM C307-99.

3. Wyniki

Chemiczne analizy stosowanych materiałów zebrane w tablicy 1 pokazują, że zawartość krzemionki w próbkach DKut, DKt, PK oraz CP wynoszą odpowiednio 72,1; 64,8; 96,4 i 20,56%. Średnie zawartości glinu i siarczanów oraz strat prażenia próbek odpadów wynoszą odpowiednio 15, 3, 2 i 6,5%. Próbka DKt zawiera więcej CaO niż DKut.

Rentgenogramy przedstawione na rysunku 1 pokazują, że próbka DKut składa się głównie z kwarcu. Anataz (A), półwodzian (H) i gips (G) występują w mniejszych ilościach, większa zawartość półwodzianu (H) występuje w próbce DKt. Bezpостaciowość próbki DKut

OPC/SF mortars were determined by means of the Mortar Flow Table Apparatus (MFTA) according to ASTM C230-80, ASTM C109-99. Readings were taken immediately after mixing and the rate of flowability loss was monitored at elapsed periods of 0, 30, 60, 90 and 120 min.

Casting and compaction of cube (5 x 5 x 5 cm) and briquette specimens used in the determination of the compressive and the direct tensile strengths were carried out according to ASTM C109-99 at ambient conditions. After casting, the specimens were immediately covered with plastic sheets and left for 24 hours, demolded and cured in water until the age of testing. The compressive strength was tested at 3, 7, 28, and 56 days according to ASTM C109-99 and the direct tensile strength at the age of 56 days only according to ASTM C307-99.

3. Results

The chemical analysis of the materials supplied shown in Table 1 indicates that the silica concentration in the DKut, DKt and SF and OPC amounts to 72.10, 64.8, 96.4 and 20.56% respectively. The average alumina, sulfate concentration and loss on ignition of the DK samples are 15, 3.2 and 6.5% respectively. The DKt contains a higher CaO content than DKut.

The X-ray diffractograms of Figure 1 show that the DKut is composed mainly of quartz. Anatase (A), hemihydrate (H) and gypsum (G) are present as minor constituents. A higher amount of hemihydrate (H) is observed in the DKt sample. The amorphous character of the DKut is indicated by the hump observed around 20-25 degrees. The silica fumes (SF) is completely amorphous.

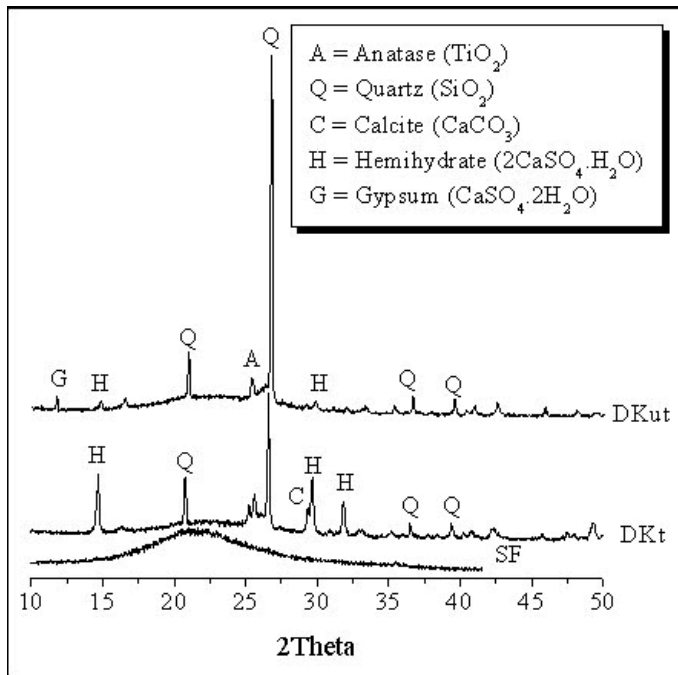
The pozzolanic reactivity and the surface areas of the DK samples are shown in Table 3. The 5-days reactivity of the DKut and DKt attains values to 127, 117% relative to the lime reacted with silica fumes considered as reference. Their BET surface areas are equal to 42 and 40.1 m²/g, i.e. almost double that of the silica fumes (~ 20 m²/g) and their densities are 1.95 g/cm³ and 2.1 g/cm³ respectively.

The effect of DKut on the pH-value of the cement slurry with time is illustrated in Table 4. The results show the usual pH-value of the OPC (12.6-12.7) up to 120 minutes at all addition ratios. The w/b ratio increases with increasing the DK contents. The w/b ratios of DKut mixes are slightly higher than those of DKt (Figure 2). The DKut accelerates the OPC setting but 5% of DKt causes a slight

Tablica 3 / Table 3

REAKTYWNOŚĆ PUZOŁANOWA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE DKut I DKt
THE POZZOLANIC REACTIVITY AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE DKut AND DKt.

Property	DKut	DKt
Pozzolanic reactivity, %	127	117
BET specific surface area m ² /gm	42	40.1
Density g/cm ³	1.95	2.1



Rys. 1. Dyfraktogramy DKut, Dkt i Pk

Fig. 1. The X-ray patterns diagrams of DKut, DKt and SF

przejawia się w podniesieniu tła w zakresie 20-25 stopni. Pyły krzemionkowe (Pk) są całkowicie bezpostaciowe.

Reaktywność pucolanową i powierzchnię właściwą próbek DK podano w tabelicy 3. Po pięciu dniach reaktywność DKut i DKt osiągnęła wartość 127 i 117% w stosunku do reakcji wapna z pyłami krzemionkowymi, które zastosowano jako próbki odniesienia. Ich powierzchnia właściwa oznaczona za pomocą BET wyniosła 42 i 40,1 m²/g, to jest dwa razy więcej niż pyłów krzemionkowych (~20 m²/g), a gęstości były równe odpowiednio 1,95 g/cm³ i 2,1 g/cm³.

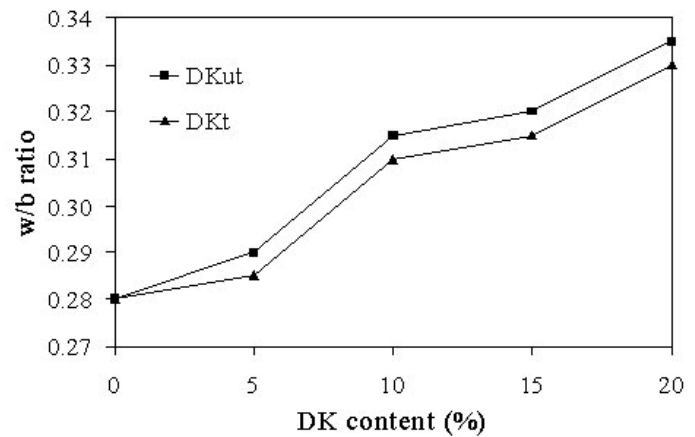
Wpływ DKut na pH zaczynu cementowego w funkcji czasu podano w tabelicy 4. Wyniki pokazują wartości pH typowe dla CP (12,6-12,7) do 120 minut w przypadku wszystkich ilości dodatku. Stosunek w/s wzrasta ze zwiększeniem zawartości DK. Stosunek w/s

Tabelica 4 / Table 4

WPŁYW DK NA pH ZACZYNU CEMENTOWEGO

EFFECT OF DK ON THE PH-VALUE OF THE CEMENT SLURRY

Slurry No.	Binding materials, % by weight of OPC			Time(min)				
	OPC	DKut	DKt	0	30	60	90	120
1	100	-	-	12.7	12.7	12.7	12.6	12.6
2	95	5	-	12.6	12.7	12.6	12.6	12.6
3	90	10	-	12.5	12.6	12.6	12.6	12.6
4	85	15	-	12.4	12.6	12.6	12.6	12.6
5	80	20	-	12.3	12.6	12.6	12.6	12.6
6	95	-	5	12.6	12.6	12.6	12.6	12.7
7	90	-	10	12.6	12.6	12.6	12.6	12.7
8	85	-	15	12.6	12.6	12.6	12.6	12.7
9	80	-	20	12.6	12.6	12.6	12.6	12.7



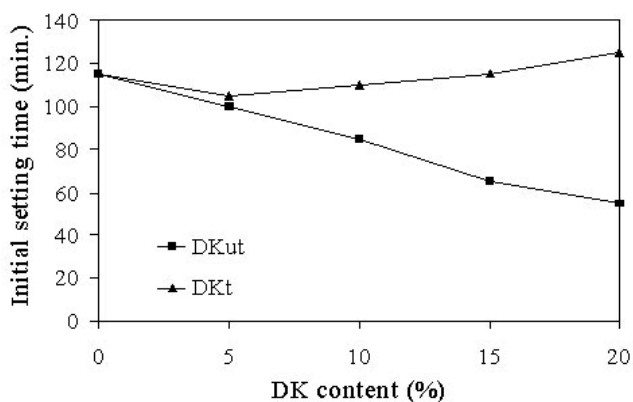
Rys. 2. Wpływ DK na w/s zapewniającego stałą konsystencję zaczynu cementowego

Fig. 2. Effect of DK on the w/b ratio (standard consistency) of the OPC paste

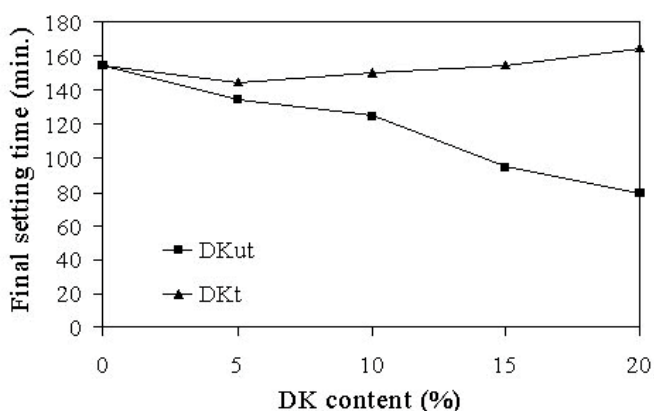
acceleration followed by a retardation at higher replacement ratios (Figure 3). The setting times values, however, comply with ISO 9597 (1989) and ASTM C 305-82.

Furthermore the initial flowability of the OPC mortar is only slightly affected by the DKut but reduces significantly in the presence of DKt and SF (Figure 4). At constant replacement values, the initial flowability of the DK mortars is higher than that with SF. The flowability loss of the DK-bearing samples decreases with time and with increasing the DK content; the SF shows no effect on the OPC matrix (Figure 5). The rate of flowability loss of the OPC/DKut mixes is higher than that of the OPC/DKt at all replacement levels. Figure 6 summarizes the rate of flowability loss for 10% replacement ratios of the OPC and illustrates the insensitivity of OPC to SF and the significant loss with DK.

Figure 7 shows that the 56-days compressive strength of the OPC mortar increases with increasing the replacement ratio of both DK's in the OPC mix. It attains a maximum value at 10% DK then decreases. The compressive strength of the OPC mortar specimens made with 5 and 10% DKut are generally higher than



(a)



(b)

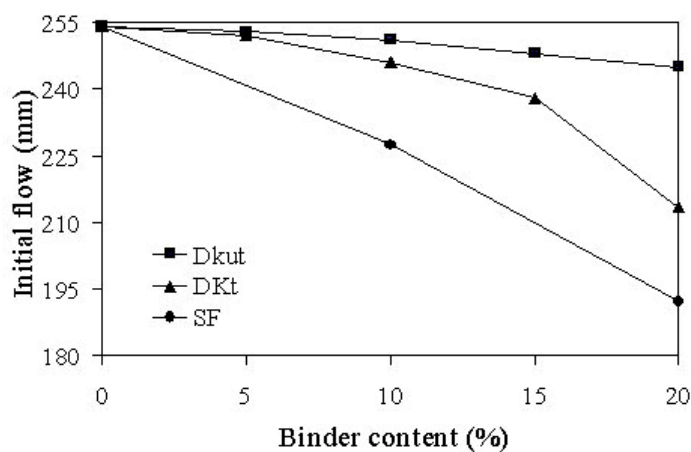
Rys. 3. Wpływ DK na czas wiązania

Fig. 3. Effect of DK on the setting times of the OPC paste

w przypadku dodatku DKut jest nieco większy niż przy dodatku DKt (rysunek 2). DKut przyspiesza wiązanie cementu, natomiast 5% DKt wywołuje niewielkie przyspieszenie, po którym następuje opóźnienie w przypadku większych udziałów zastępujących CP (rysunek 3). Jednak czasy wiązania spełniają wymagania ISO 9597 (1989) i ASTM C305-82.

DKut nieznacznie wpływa na początkowy rozptyw zaprawy CP, natomiast DKt i PK znacznie go zmniejszają (rysunek 4). W przypadku stałego dodatku początkowy rozptyw zapraw z DK jest większy niż po dodaniu Pk. Spadek rozptywu próbek zawierających DK zmniejsza się z czasem i z rosnącym dodatkiem DK; nie zaznacza się wpływ Pk na matrycę CP (rysunek 5). Szybkość utraty rozptywu mieszanin CP/DKut jest większa niż w przypadku CP/DKt w przypadku wszystkich wielkości dodatku. Na rysunku 6 przedstawiono porównanie spadku rozptywu CP z 10% dodatkiem DK i Pk, które pokazuje duży wpływ DK oraz brak oddziaływania Pk.

Wykres słupkowy wykazuje, że wytrzymałość na ściskanie zapraw po 56 dniach wzrasta ze zwiększeniem stopnia zastępowania CP przez oba rodzaje DK. Wytrzymałość maksymalna odpowiada 10% dodatkowi DK, po czym maleje. Ogólnie wytrzymałość na ściskanie próbek zaprawy z cementu zawierającego dodatek 5 i 10 % DKut jest wyższa niż próbek z samego CP odpowiednio o około 7 i 12%. Wytrzymałość na ściskanie próbek z CP/DK wzrasta ze zwiększe-



Rys. 4. Wpływ DK i Pk na początkowy rozptyw zaprawy cementowej

Fig. 4. Effect of DK and SF on the initial flowability of the OPC mortar

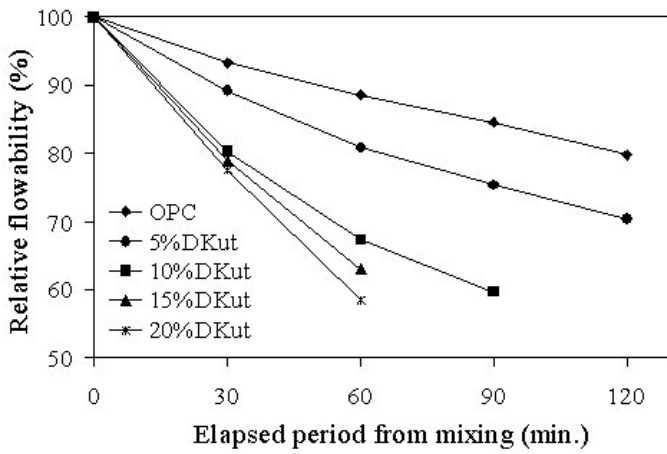
that of the pure specimens by about 7.0 and 12.0% respectively. The compressive strength of the OPC/DK specimens increase with increasing the curing period and the 56-d strength of DK-bearing samples are lower than that of the SF specimens (Figure 8).

The behavior of the OPC mortars under tensile stresses is similar to that of the compressive stress (Figure 9). The 56-d strength of the OPC mortar increases with increasing the replacement ratio of DK and reaches a maximum at 10% DK then decreases.. The amount of improvement in the tensile strength is around 5 and 10% at 5 and 10% of OPC replacement by the both types of DK.

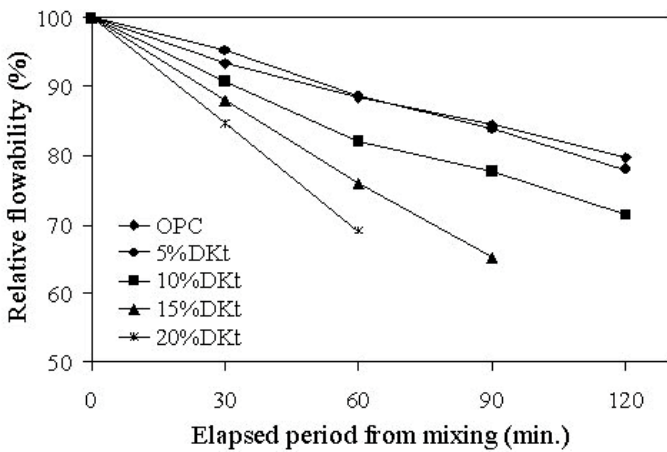
4. Discussion

Kaolin contains natural clay mineral kaolinite composed of aluminosilicate with well defined lattice parameters identified by means of X-ray diffraction. The calcination of kaolin at $\sim 700^{\circ}\text{C}$ leads to its dehydroxylation and leaves behind unstable amorphous structure susceptible to react with basic hydroxides to form more stable configurations. When properly activated, the calcined kaolin, known as metakaolin, possesses good pozzolanic properties and is a well known artificial pozzolana. The calcined product is composed of around 95% silica and alumina.

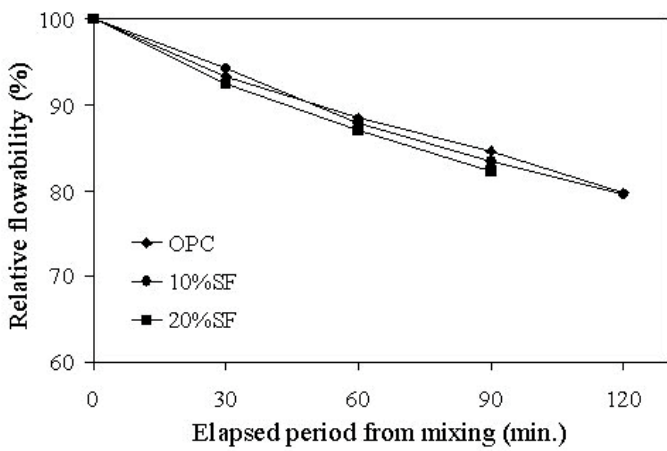
In the alum industry, aluminum is extracted from the calcined kaolin as soluble aluminum sulfate through treatment with sulfuric acid. The dealumination process is not carried out in the natural mineral because of its stable structure but the amorphous state of the calcined solid facilitates the extraction process. The dealuminated kaolin (DK) waste is a silica-rich solid, acidic in nature and contains some residual unextracted aluminum. As a result of the acid attack, the silica is present in a disordered non-polymerized weakly- or non-bonded form. The surface area of the waste is high due to the fine particulates left after the acid treatment process in addition to the amorphous nature of the heat treated mineral. The potential of the waste to bind calcium and hydroxyl ions is high. The binding capacity follows several mechanisms and includes neutralization and salt formation. During the neutralization process the hydro-



(a)



(b)



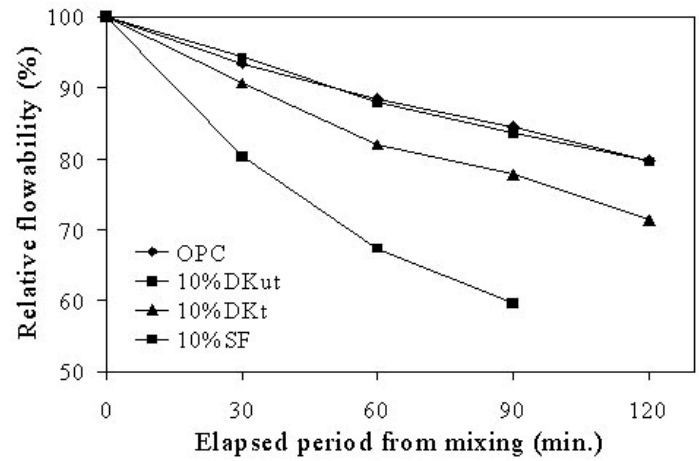
(c)

Rys. 5. Wpływ DK i Pk na spadek rozplywu zapraw cementowych

Fig. 5. Effect of DK and SF on the flowability loss of the OPC mortars

niem okresu dojrzewania, jednak po 56 dniach jest ona mniejsza w przypadku próbek z DK niż próbek zawierających Pk (rysunek 8).

Właściwości zapraw z PC wykazują podobne zmiany wytrzymałości na rozciąganie do wytrzymałości na ściskanie (rysunek 9). Wytrzymałość po 56 dniach zapraw zwiększa się ze wzrostem stopnia zastępowania cementu przez DK i osiąga maksimum



Rys. 6. Porównanie spadku rozplywu w przypadku zastąpienia cementu portlandzkiego przez DK i Pk

Fig. 6. Comparison for the flowability loss of OPC with 10% replacement by DK and SF

gen ions adsorbed on the surface of the acidic particulates are replaced by hydroxyl ions, the trivalent aluminum ions transforms to aluminate and the aluminates react with calcium to precipitate calcium aluminate hydrates of weak cementing properties which in the presence of gypsum form ettringite. The described mechanism differs from that of silica fumes in which only silica reacts to form calcium silicate hydrate with strong cementing properties.

The setting time of OPC depends on the phase composition, the concentration of the liquid phase and the pH-value; the amount of alkalis, lime, and soluble alumina play dominant role in the process. Setting is accelerated by alkali hydroxides and soluble alumina. It is retarded by lime, ferric hydroxide, and other anions such as sulfates and borates. Excess sulfates lead to secondary gypsum and can cause false setting. Setting is delayed by fly ashes possibly due to the presence of carbon particles in the ashes and is prolonged by silica fumes. The DK contains a significant content of alumina compared to OPC. Upon replacement of OPC with DKut, the soluble aluminum sulfate increases the crystalline character of the hydration products and accelerates the hydration. The lime

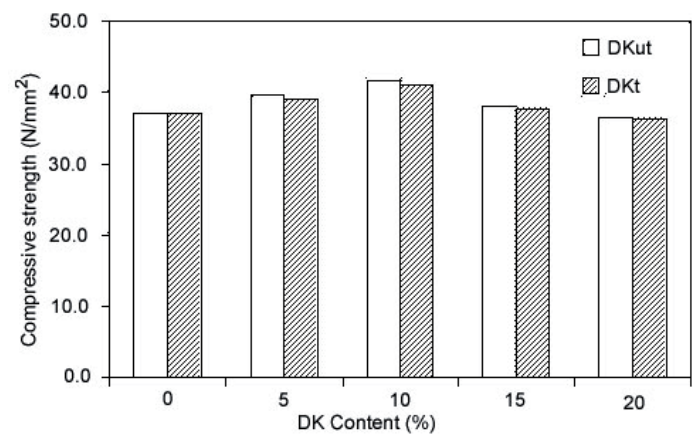


Fig. 7. Effect of DK on the 56-d compressive strength of the OPC mortar

Rys. 7. Wpływ DK na wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych po 56 dniach dojrzewania

przy 10%, a następnie spada. Wzrost wytrzymałości na rozciąganie wynosi około 5 i 10% w przypadku zastępowania CP przez dwa rodzaje DK.

4. Dyskusja

Kaolin jest skałą zawierającą minerał ilasty kaolinit, będący glinokrzemianem o dobrze zdefiniowanych parametrach sieci przestrzennej oraz danych rentgenograficznych. Kalcynacja kaolinu w temperaturze około 700°C powoduje dehydroksylację kaolinitu i prowadzi do otrzymania nietrwałej, bezpostaciowej struktury zdolnej do reakcji z zasadowymi wodorotlenkami z utworzeniem trwalszych faz. Poddany korzystnej aktywacji, kalcynowany kaolin znany jako metakaolin, ma dobre właściwości pucolanowe i jest znany jako sztuczna pucolana. Produkt kalcynacji składa się w 95% z krzemionki i tlenku glinu.

W przemyśle wytwarzającym alun, glin poddaje się ekstrakcji z kalcynowanego kaolinu, otrzymując siarczan glinu pod działaniem kwasu siarkowego. Do procesu ekstrakcji glinu nie stosuje się naturalnego kaolinitu ze względu na jego trwałą strukturę lecz formę bezpostaciową uzyskaną w wyniku kalcynacji, co ułatwia przebieg procesu chemicznego. Pozbawiony glinu odpadowy kaolin (DK) jest materiałem o dużej zawartości krzemionki, o właściwościach kwaśnych i zawiera pewną ilość aluminium, który nie uległ ekstrakcji. W wyniku działania kwasu krzemionka występuje w zaburzonej formie, o małym stopniu polimeryzacji. Powierzchnia właściwa tego odpadu jest wysoka ze względu na zawartość drobnych cząstek pozostałych po działaniu kwasu, a także po wcześniejszej kalcynacji składników mineralnych kaolinu. Reaktywność tego odpadu w stosunku do wapnia i jonów hydroksylowych jest duża. Zdolności wiążące ujawniają się poprzez szereg mechanizmów prowadzących w końcu do neutralizacji i tworzenia soli. Podczas neutralizacji jony wodorowe zaadsorbowane na powierzchni cząstek o właściwościach kwasowych zostają zastąpione przez jony wodorotlenkowe, trójwartościowe kationy glinu przechodzą w gliniany, a te ostatnie reagują z jonami wapniowymi i strącają się uwodnione gliniany wapniowe o słabych właściwościach wiążących, które w obecności gipsu tworzą ettringit. Opisany mechanizm różni się od zachodzącego w przypadku pyłów krzemionkowych, w których tylko krzemionka reaguje tworząc uwodniony krzemian wapniowy, o dobrych właściwościach wiążących

Czas wiązania CP zależy od jego składu fazowego, ilości fazy ciekłej i jej składu oraz pH; wapno i rozpuszczalne jony glinianowe odgrywają decydującą rolę w tym procesie. Wiązanie ulega przyspieszeniu pod wpływem wodorotlenków sodu i potasu i jonów glinianowych. Natomiast jest spowolnione przez wapno, wodorotlenek żelaza i inne aniony, takie jak siarczany i borany. Nadmiar siarczanów prowadzi do wtórnego gipsu i może wywołać fałszywe wiązanie. Wiązanie ulega opóźnieniu pod wpływem popiołów lotnych, przypuszczalnie na skutek obecności cząstek węgla w popiołach i jest także przedłużone przez pyły krzemionkowe. DK zawiera dużo glinu w porównaniu z CP. Przy zastępowaniu CP przez DKut rozpuszczalny siarczan glinu zwiększa udział faz

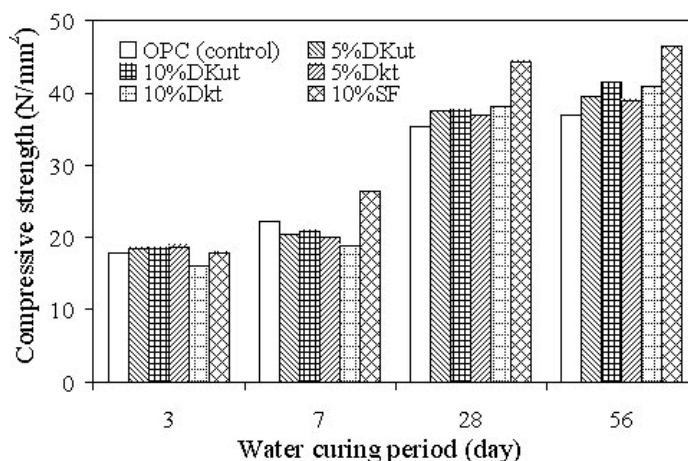


Fig. 8. Effect of DK on the compressive strength of the mortar cured in water for various periods

Rys. 8. Wpływ DK na wytrzymałość na ściskanie zapraw dojrzewających w wodzie przez różny okres

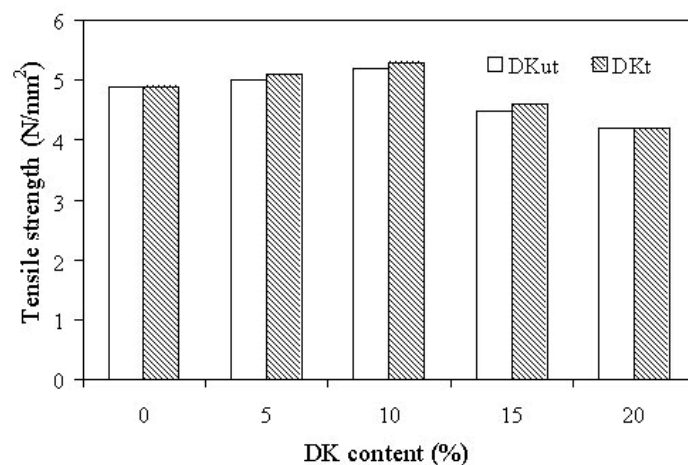


Fig. 9. Effect of DK on the 56-d tensile strength of the OPC mortar

Rys. 9. Wpływ DK na wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych po 56 dniach dojrzewania

treated DK (DKt) which contains calcium sulfoaluminate hydrates and probably excess lime delays setting.

In general, natural pozzolana accelerates the rate of hydration of the clinker. All pozzolanic properties e.g. BET surface area, chemical composition and physical state of the surface, the more or less rapid release of alkalis contribute to the acceleration of the initial hydration rate of cement. As a result of the DK addition the increase in the water demand of the paste due to the higher surface area is expected to contribute to the acceleration of hydration with an increased heat of hydration. The resulting total heat evolved is attributed to the heat of reaction and the heat of neutralization.

Pozzolanic materials with fineness similar to that of Portland cement does not change its workability very much; however, very fine substances such as microsilica and diatomaceous earths increase dramatically the water demand and decrease the flowability. The pozzolanic reactivity is indicated by the surface area and potential

krystalicznych w produktach hydratacji i przyspiesza hydratację. Poddany obróbce wapnem DK (DKt), który zawiera uwodniony siarczanoglinian wapniowy i prawdopodobnie nadmiar wapnia, opóźnia wiązanie.

Można ogólnie stwierdzić, że naturalne pucolany przyspieszają hydratację klinkieru. Wszystkie ważne właściwości związane z pucolanowością, a mianowicie powierzchnia właściwa i jej stan fizyczny, skład chemiczny i wolniejsze lub szybsze uwalnianie alkaliów przyczyniają się do przyspieszenia wczesnej szybkości hydratacji cementu. Dodatek DK zwiększa wodożądność zaczynu w związku z dużą powierzchnią właściwą i można się spodziewać, że będzie powodował przyspieszenie hydratacji ze zwiększonym ciepłem tego procesu. Ciepło całkowite będzie spowodowane ciepłem reakcji i ciepłem neutralizacji.

Materiały pucolanowe o miakkości podobnej do cementu portlandzkiego nie powodują znaczniejszej zmiany ich urabialności; jednak bardzo miakkie materiały takie jak pyły krzemionkowe i ziemie diatomitowe zwiększają bardzo znacznie wodożądność i zmniejszają rozplływ. Reaktywność pucolanowa jest w znacznym stopniu określona przez powierzchnię właściwą i potencjalną reaktywność z wapnem. Pomimo tego, że powierzchnia właściwa obu próbek DK, poddanej i nie poddawanej obróbce, jest dwa razy większa od powierzchni pyłów krzemionkowych, urabialność zapraw cementowych nie ulega zmianie z dodatkiem nie poddanego obróbce odpadu, lecz ulega niekorzystnej zmianie przez odpad potraktowany wapnem, jak również w przypadku stosowania Pk. Ten różny wpływ można wyjaśnić kwaśnymi właściwościami DKut, który zawiera drobne strącone sole i ziarenka o dużej powierzchni, nie wykazujące właściwości wiążących. Różnicę w rozplwywie mieszanki z dodatkiem pozbawionego glinu kaolinu w stosunku do mieszanek CP/Pk przypisuje się różnicy w budowie bezpostaciowej krzemionki w tych materiałach (4). Bezpostaciowa krzemionka w DKut ma niższy stopień polimeryzacji niż w Pk.

5. Wnioski

1. DKut ma kwaśne właściwości. Jego potencjalną reaktywność z wapnem można wyjaśnić skłonnością do neutralizacji poprzez tworzenie hydratów glinianów wapnia i siarczano-glinianów wapnia oraz uwodnionego krzemianu wapnia. Reaktywność pucolanowa Pk polega wyłącznie na powstawaniu uwodnionego krzemianu wapniowego.
2. Znacznie wyższa powierzchnia właściwa pozbawionego glinu kaolinu (bez mała dwa razy większa od pyłów krzemionkowych) nie stanowi wyznacznika dla większego wpływu na rozwój wytrzymałości. Wiąże się to z obecnością drobnych cząstek, powstałych w procesie ekstrakcji aluminium.
3. pH mieszanin CP-DK odpowiada substancjom zasadowym.
4. Dodatek DKut do CP przyspiesza wiązanie.
5. Rozplływ mieszanek CP nie ulega zmianom przez dodatek kwaśnego, pozbawionego glinu kaolinu (DKut), natomiast

reaktywność z wapnem. Although the surface area of both types of DK, the untreated and treated, is almost double that of silica fumes, the workability of the OPC mortar does not vary with the addition of the untreated but is negatively affected by the lime treated one and more by SF. This result is explained by the acidic character of the DKut which encompasses fine precipitated salts and grains of high surface area with no cementing properties. The difference in the flowability of mixes with the dealuminated kaolin and that of OPC/SF mixes is attributed to the difference in the structure and the nature of the amorphous silica in these materials (4). The amorphous silica in the DKut has a lower degree of polymerization than that in SF.

4. Conclusions

1. DKut is acidic in character. Its potential to react with lime is explained by the affinity of the solid for neutralization, by the formation of the calcium aluminate- and sulfoaluminate hydrates and calcium silicate hydrates. The pozzolanic reactivity of SF is a result of its reaction with lime to form exclusively calcium silicate hydrates.
2. The remarkably high surface area of the dealuminated kaolin (almost double that of silica fumes) is not indicative of a better contribution to the strength development. It is attributed to the presence of fine particulates formed as a result of the dealumination process.
3. The pH value of the OPC-DK mix is alkaline.
4. The setting times of OPC is accelerated by DKut.
5. The flowability of OPC is hardly affected by the acidity of the as received dealuminated kaolin (DKut) and is strongly reduced by the treated DK (DKt) and SF.
6. The rate of flowability loss of the OPC mix is strongly affected by both types of DK and by the SF.
7. 10% replacement of OPC by DK improves the compressive and tensile strengths of the respective mortars.
8. Prolonged water curing period improves the compressive strength of cementitious material containing dealuminated kaolin.

Literatura / References

1. Mehta, P. K and GjØrv, O. E., "Properties of portland cement concrete containing fly ash and condensed silica fume", Cement and Concrete Research, Vol. 12, No. 5, pp. 587-595, 1982.
2. Mehta, P. K., "Pozzolanic and Cementitious By-product as Mineral Admixture for concrete – A Critical Review", ACI, SP-79, pp. 1-46, 1983.
3. Colina, F. G. and Joan, L., "Study of the dissolution of dealuminated kaolin in sodium- potassium hydroxide during the gel formation step in zeolite X synthesis", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 100, pp. 302-311, 2007.
4. Mostafa, N. Y., EL-Hemaly, S. A. S., AL-Wakeel, E. I., EL-Korashy, S. A. and Brown, P. W., "Characterization and evaluation of pozzolanic activity

zostaje znacznie zmniejszony w przypadku dodania poddanego obróbce DK (DKut) i Pk.

6. Szybkość zmniejszania rozplywu mieszanek CP ulega dużym zmianom pod wpływem dodatku obu rodzajów DK i Pk.
7. 10% zastąpienia CP przez DK zwiększa wytrzymałość zapraw na ściskanie i rozciąganie.
8. Długie przechowywanie zapraw w wodzie poprawia wytrzymałość na ściskanie zapraw zawierających pozbawiony glinu kaolin.

of Egyptian industrial by-products I: Silica fume and dealuminated kaolin", *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, No. 3, pp. 467-474, 2001.

5. Mostafa, N. Y., EL-Hemaly, S. A. S., AL-Wakeel, E. I., EL-Korashy, S. A. and Brown, P. W., "Activity of Silica fume and dealuminated kaolin at different temperatures", *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, No. 6, pp. 905-911, 2001.

6. Mostafa, N. Y. and Brown, P. W., "Heat of hydration of high reactive pozzolans on blended cements: Isothermal conduction calorimetry", *Thermochimica acta*, Vol. 435, pp. 162-267, 2005.

7. Javellana, M. P. and Jawed, I., "Extraction of the free lime in Portland Cement and Clinker by Ethylene Glycol", *Cement and Concrete Research*, Vol. 12, pp. 309-403, 1982.

8. Mehta, P. K. and Monteiro, P. J. M., "Concrete", *Microstructure, Properties and Materials*, 3rd Edition, McGraw-Hill, pp. 659, 2006.