

Д. т. н. **К. Н. Вдовин** (✉), к. т. н. **К. Г. Пивоварова**, **Т. Б. Понамарева**,
к. т. н. **Н. А. Феоктистов**

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет
имени Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.321:691.322:543.3

АНАЛИЗ МЕТАКАОЛИНА НА СОДЕРЖАНИЕ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ

Представлена методика определения химически связанной воды в метакеолине (при массовой доле воды от 0,5 до 5,0 %) ИК-спектрометрическим методом при 900 °С на анализаторе CW-800M фирмы ELTRA, Германия. Длительность анализа одного образца составляет 5–6 мин, что позволяет оперативно проводить входной контроль метакеолина и не допустить в производство некачественную продукцию. Показана возможность определения воды при 600 °С, длительность анализа при этом возрастает до 20–22 мин. Разработанная методика определения химически связанной воды в метакеолине характеризуется приемлемыми показателями точности и сходимости.

Ключевые слова: каолин, метакеолин, химически связанная вода, ИК-спектрометрия, потери массы при прокаливании.

Метакеолин представляет собой высокодисперсный алюмосиликатный природный материал, получаемый при термической обработке каолина ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$) по специальной технологии в диапазоне 650–750 °С [1–3]. В процессе обжига он превращается в аморфизованный метакеолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) в результате удаления химически связанной воды [4]. Активными фазами метакеолина являются аморфные модификации Al_2O_3 и SiO_2 .

Режимы термической обработки оказывают существенное влияние на активность метакеолина. Низкая температура обжига приводит к неполной дегидратации исходного продукта, высокая — к спеканию и формированию муллита, что может повлиять на качество выпускаемой продукции, так как присутствие остаточного каолина и вновь образованного муллита способствует резкому снижению активности метакеолина. Содержание активных фаз Al_2O_3 и SiO_2 может колебаться от 70 до 98 %.

Метакеолин применяют в составе портландцементных композиций — бетонов и сухих строительных смесей [5–8] как пуццолановую добавку, частично замещающую цемент, что способствует уменьшению усадки бетона и количества в нем трещин. Положительный эффект действия метакеолина основан на его способности связывать гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующийся в результате гидратации мине-

ралов портландцемента в присутствии воды при обычной температуре. Снижение активности метакеолина приведет к неполноте связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и, как следствие, к ухудшению его технологических свойств.

В последнее время появились работы об использовании метакеолина в составе глиноземистого цемента, применяемого в производстве сухих строительных смесей [9] и жаростойких композиций [10–12]. Добавка метакеолина в состав глиноземистого и высокоглиноземистого цемента позволяет существенно повысить остаточную прочность огнеупорных бетонов после обжига в интервале 1200–1400 °С, уменьшить усадку цементного камня и повысить трещиностойкость. Однако в процессе сушки и разогрева может возникнуть опасность их взрывного растрескивания под воздействием давления испаряющейся воды (свободной и химически связанной) [13, 14]. В связи с этим производители бетона разрабатывают график сушки и разогрева бетонной футеровки с интервалами постоянной выдержки при определенной температуре. Первую выдержку делают при 125–150 °С — это температура удаления физически свободной воды. Вторая выдержка при 350–500 °С, на ней происходит удаление химически связанной воды за счет дегидратации кристаллогидратов, образующихся в процессе гидратации цемента. Дополнительно в этом температурном интервале увеличивается количество химически связанной воды за счет дегидратации остаточного каолинита (450–600 °С) в метакеолине, что требует корректировки графика. Надежные результаты при использовании метакеолина в составе минерального гидравлического вяжущего могут быть достигнуты только при высоком каче-



К. Н. Вдовин
E-mail: vdovin@magtu.ru

стве продукта, которое, в свою очередь, зависит от активности добавки и удаления химически связанной воды.

Требования к качеству метакеолина установлены в ГОСТ Р 56178–2014. В настоящем документе нормированы ряд показателей, в том числе показатель индекса активности и потери массы при прокаливании $\Delta m_{\text{прк}}$, включающие потери массы как от выделения воды в процессе дегидратации остаточного каолина, так и от разложения присутствующих в его составе примесных минералов (кальцит, доломит, фосфаты, гипс и др.). По $\Delta m_{\text{прк}}$ невозможно точно определить содержание химически связанной воды в метакеолине.

Методики определения индекса активности известны и хорошо описаны в литературе [16–19], а сведения о методах определения химически связанной воды в метакеолине немногочисленны.

В настоящее время одним из методов определения содержания разных видов воды в минералах является термогравиметрический анализ (ТГ). Этот метод основан на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программируемого изменения температуры среды [20]. В ТГ существует много факторов, влияющих на воспроизводимость и точность результатов эксперимента, среди которых выделяют факторы, связанные с измерительным прибором и обусловленные особенностями анализируемого образца [21]. К первым относят объем, форму и материал держателя образца, чувствительность, инерционность, скорость изменения температуры, состав и давление газа в камере измерительной ячейки и др., ко вторым — массу, размер частиц, теплофизические характеристики, растворимость в образце газов и т. п. Таким образом, для получения достоверных результатов анализа воды методом ТГ необходимо вводить поправки для учета влияния вышеперечисленных факторов, что вызывает определенные трудности. Кроме того, при определении низких содержаний компонента (менее 0,5 %) необходимо применять большие навески образца (типичные массы образца для ТГ составляют 20–200 мг). Наиболее надежными методами определения связанной воды в минералах являются методы ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) и ИК-спектроскопии [22].

Цель работы — определение химически связанной воды в метакеолине методом инфракрасной абсорбции на анализаторе CW-800M фирмы ELTRA (Германия).

Данный анализатор углерода и воды предназначен для дифференцированного определения различных видов углерода (свободного, аморфного, органического, неорганического) и разновидностей воды (свободной, связанной и др.) в

различных материалах, как органических, так и неорганических, в том числе и в горных породах. Конструктивно он представляет собой прибор, состоящий из печи сопротивления с максимальной температурой нагрева 1000 °С, в которой предусмотрена возможность программирования многоступенчатого нагрева (до пяти температурных диапазонов) и скорости повышения температуры с помощью программного обеспечения, системы подачи и регулирования газового потока, инфракрасных детекторов и микроконтроллера. Принцип действия прибора основан на способе одноступенчатого или многоступенчатого нагрева исследуемого образца в печи сопротивления с кварцевой трубкой в потоке газа-носителя (кислорода, азота/аргона), определении количества образовавшихся газообразного CO_2 и паров H_2O методом инфракрасной абсорбции и последующим анализом полученных кривых нагрева и выделения компонентов. Различные виды воды имеют разные температуры испарения (удаления), поэтому, анализируя зависимость, описывающую процесс удаления воды при различных температурах, можно определить ее содержание в любых фазах.

В настоящее время под термином химически связанная вода подразумевают воду, входящую в состав кристаллической решетки минерала, и по степени связи с ней вода делится на:

- конституционную, входящую в состав решетки минералов в виде отдельных ионов OH^- , реже H^- и оксония H_2O^+ ; ее удаление возможно только путем нагрева при высоких температурах и перестройке решетки. При нагревании выделение конституционной воды у каждого минерала происходит в определенном интервале температур от 300 до 1000 °С;

- кристаллизационную, входящую в кристаллическую решетку минералов в виде нейтральных молекул H_2O . Выделение кристаллизационной воды при нагреве происходит при температуре ниже 300 °С;

- цеолитную, связанную с минералами весьма непрочной, выделяющуюся при низких температурах. Ее количество зависит от температуры и влажности воздуха. При нагревании она удаляется постепенно, минералы при этом сохраняют свою кристаллическую структуру, меняя только оптические свойства.

В состав решетки каолина входит конституционная вода. В работе [7] показано, что прочность связи гидроксидов в решетке каолинита неодинакова и это приводит к тому, что дегидратация (12,2 %) каолина может осуществляться при 600 °С за 10 мин, оставшиеся 1,2 % воды уходят значительно медленнее — за 20 мин. С учетом того, что метакеолин содержит недообожженные частицы каолина, анализ его на содержание воды проводили при разных темпе-

ратурах (600 и 900 °C). На процесс выделения воды наряду с температурой влияют продолжительность анализа, масса и дисперсность навески, поэтому для исключения их влияния время анализа и масса навески в обоих экспериментах были одинаковыми (120 с и 250 мг соответственно). Определение содержания воды в метакеолине проводили из аналитической пробы, приготовленной в соответствии с ГОСТ 2642.0–2014, измельченной до прохождения через сито с размером ячейки 63 мкм. Перед проведением анализа образцы высушивали при (110 ± 5) °C.

Полное удаление воды из метакеолина (4,0 %) наблюдали при 900 °C в течение 2 мин (рис. 1). За это время при более низкой температуре (600 °C) удалено только 1,94 % воды, что составляет 50 % от ее исходного содержания.

При 600 °C и большой затрате времени на нагревание образца можно выделить всю воду из навески метакеолина (рис. 2), но это нецелесообразно из-за длительности анализа (9 мин). Время полного анализа образца (на проведение двух параллельных определений) составит 20–22 мин. Чем выше температура нагрева печи, тем быстрее достигается полнота выделения воды из навески.

Градуировку анализатора, основанную на линейной зависимости интенсивности сигнала от содержания воды в образце, проводили перед

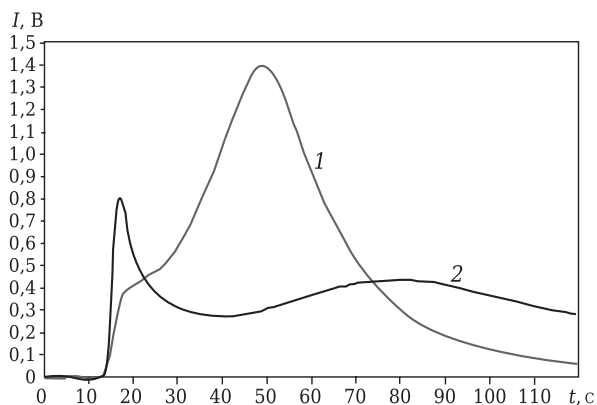


Рис. 1. Кривые выделения воды из метакеолина при 900 (1) и 600 °C (2)

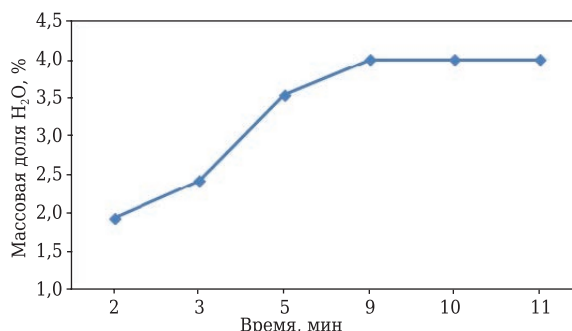


Рис. 2. Зависимость выделения воды из метакеолина при 600 °C от длительности анализа

анализом каждой партии исследуемых образцов по импортным стандартным образцам состава твердых материалов, аттестованных по массовой доле воды, выбирая величины навесок одного или нескольких стандартных образцов.

Методика определения содержания воды в метакеолине на анализаторе CW-800M предполагает нагрев образца в присутствии особо чистого азота при 900 °C. Навеску образца метакеолина (в зависимости от предполагаемого содержания воды: от 0,5 до 2,0 % — 600 мг; от 2,0 до 5,0 % — 250 мг) помещали в кварцевую лодочку (прокаленную при 900 °C), взвешивали с пределом допускаемой погрешности ± 1 мг и вводили массу навески в память анализатора. Лодочку с навеской помещали в горячую зону печи, нагретую до 900 °C. Выделившиеся после нагревания образца газы (продукты разложения карбонатов и дегидратации — вода) с потоком азота проходят пылевую ловушку, затем поступают в детектор для анализа воды, далее переходят в осушитель для удаления воды и затем попадают на инфракрасный твердотельный детектор для анализа углерода в виде CO₂. После окончания анализа лодочку с остатком извлекали из трубки для сжигания.

Общая продолжительность измерения одного образца с учетом времени, необходимого для взвешивания навески и установки лодочки в печь, составляет 5–6 мин. Описанный метод был использован для определения воды в метакеолине разных производителей (табл. 1). Пробы метакеолина (№ 1–7) взяты у одного производителя, но различны по минералогическому составу. В пробах с высокой массовой долей воды вместе с каолином присутствует монтмориллонит, поэтому влага при производстве метакеолина удаляется плохо.

Содержание воды в образцах колеблется от 0,7 до 3,6 %, следовательно, эффективность применения метакеолина в составах сухих строительных смесей и гидравлических вяжущих будет неодинакова, что подтверждают работы [7, 15].

Сравнительный анализ результатов измерения количества воды, полученных предлагаемой методикой, и измерение массы при прокаливании, выполненное в соответствии с ГОСТ 19609.13–89,

Таблица 1. Результаты анализа метакеолина на содержание воды на анализаторе CW-800M

Образец	Содержание карбонатов в виде CO ₂ , %	Массовая доля воды, %, при 900 °C	$\Delta t_{\text{прк}}$, %, при 1000 °C
1	–	1,36	1,49
2	0,13	2,80	3,17
3	0,21	3,07	3,28
4	–	0,71	0,73
5	0,28	3,60	3,95
6	–	0,70	0,75
7	0,16	1,95	2,21

показали, что в некоторых образцах расхождение результатов анализа незначительно, так как в них отсутствуют карбонаты. В образцах 2, 3, 5, 7 содержание $\Delta m_{\text{прк}}$ выше, чем массовая доля воды, что объясняется присутствием карбонатов в составе этих образцов. Качество метакеолина (образцы 2, 3, 5, 7) не соответствует требованиям ГОСТ Р 56178–2014 по $\Delta m_{\text{прк}}$ (при норме 0,5–2,0 %), вероятно, это связано с низкой температурой обжига, недостаточной для полной дегидратации каолинита. Это предположение подтверждает наличие карбонатов в составе этих образцов. Таким образом, оценка определения содержания воды по величине $\Delta m_{\text{прк}}$ возможна для образцов метакеолина, в составе которых отсутствуют карбонаты и другие примеси. Однако корректные измерения содержания воды в метакеолине можно проводить только при высокотемпературном нагреве в токе азота на анализаторе.

Правильность определения контролировали по импортному стандартному образцу 90823 (с аттестованным значением массовой доли воды 6,02 %) с использованием навесок разной массы (табл. 2). При этом в память прибора вручную вводили массу навески 500 мг. Сходимость и внутрилабораторную прецизионность оценивали на рабочих пробах метакеолина в диапазоне содержания, представленных в табл. 3. Сходимость рассчитывали по трем результатам параллельных определений массовой доли воды в образце, полученным в течение одного дня, внутрилабораторную прецизионность — по результатам, полученным в течение пяти дней.

Разработанная методика определения химически связанной воды в метакеолине характеризуется приемлемыми точностью и сходимостью.

Библиографический список

1. **Siddique, R.** Supplementary cementing materials / R. Siddique, M. I. Khan. — Springer, 2011. — 287 p.
2. **Ламберов, А. А.** Влияние состава и структуры каолиновых глин на условия перехода каолинита в метакеолинит / А. А. Ламберов, Е. Ю. Ситникова, А. Ш. Абдулганеева // Вестник Казанского технологического университета. — 2011. — № 7. — С. 17–23.
3. **Siddique, R.** Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete : review / R. Siddique, J. Klaus // Applied Clay Science. — 2009. — Vol. 43, March. — P. 392–400.
4. **Голубков, В. В.** Использование метакеолина в качестве термически устойчивой подложки для выращивания углеродных нановолокон / В. В. Голубков, Е. Н. Потапова // Техника и технология силикатов. — 2012. — Т. 19, № 4. — С. 26–31.
5. **Морозов, Н. М.** Влияние метакеолина на свойства цементных систем / Н. М. Морозов, И. В. Боровских // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. — 2015. — № 3. — С. 127–132.
6. **Saikia, N. J.** Cementitious properties of Metakaolin-normal Portland Cement Mixture in the presence of

Таблица 2. Результаты анализа стандартного образца на содержание воды на анализаторе CW-800M

Масса навески, мг	Массовая доля воды, %		K*, %
	W _o (аттестованная)	W (измеренная)	
50	0,602	0,632	5,00
125	1,505	1,455	–3,30
250	3,010	3,100	3,00
500	6,020	6,130	1,83

* K — характеристика правильности измерений (относительное расхождение измеренного и аттестованного значений массовой доли воды); $K = (W - W_o) \cdot 100 / W_o$.

Таблица 3. Сходимость ($n = 3$; $P = 0,95$) и внутрилабораторная прецизионность ($n = 5$; $P = 0,95$) результатов определения химически связанной воды в метакеолине

Диапазон измерений	Массовая доля воды, %	Сходимость, %	Внутрилабораторная прецизионность, %
0,5–1,0	0,70	9	10
1,0–2,0	1,36	6	8
2,0–5,0	3,60	5	7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность определения химически связанной воды в метакеолине методом ИК-спектроскопии на анализаторе CW-800M фирмы ELTRA, Германия, в течение 5–6 мин, что позволяет оперативно проводить контроль технологического процесса и входной контроль каждой партии метакеолина, что исключает доступ некачественного сырья в производство. Входной контроль метакеолина на содержание химически связанной воды позволит технологическому персоналу скорректировать график сушки и разогрева огнеупорного бетона применительно к практическим условиям цеха.

- petroleum effluent treatment plant sludge / N. J. Saikia, P. Sengupta, P. K. Gogoi, P. C. Borthakur // Cement and Concrete Research. — 2002. — Vol. 32, № 11. — P. 1717–1724.
7. **Аргынбаев, Т. М.** Месторождения каолинов Журавлинск Лог — комплексное сырье для производства строительных материалов / Т. М. Аргынбаев, З. В. Стафеева, Е. В. Белогуб // Строительные материалы. — 2014. — № 5. — С. 68–71.
8. **Курсанова, А. А.** Комплексный модификатор с метакеолином для получения цементных композитов с высокой ранней прочностью и стабильностью / А. А. Курсанова, Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных, Т. М. Аргынбаев, З. В. Стафеева // Вестник ЮУрГУ. — 2013. — Вып. 13. № 1. — С. 49–56.
9. **Нефедьев, А. П.** Смешанное вяжущее на основе глиноземистого цемента и метакеолина / А. П. Нефедьев, Д. Ю. Коссов, Т. В. Кузнецова // Сухие строительные смеси. — 2014. — № 2. — С. 28–30.
10. **Стонис, Р.** Исследование эффекта замены кремнезема в составе жаростойкого бетона добавкой на основе метакеолина / Р. Стонис, И. Пундиене, В. Антонович [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 43–48.

Stonis, R. Study of the effect of replacing microsilica in heat-resistant concrete with additive based on metakaolin / *R. Stonis, I. Pundiene, V. Antonovich [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics.* — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 232–237.

11. Пат. 2150439 Российская Федерация, МПК⁷ С 04 В 12/04, С 04 В 7/32. Вяжущее / Чумаченко Н. Г., Тюрников В. В., Кириллов Д. В.; патентообладатель: Самарская государственная архитектурно-строительная академия. — № 99103544/03; заявл. 22.02.99; опубл. 10.06.00.

12. Пат. 2138456 Российская Федерация, МПК С 04 В 7/32. Глиноземистые цементы / Чумаченко Н. Г., Тюрников В. В.; патентообладатель: Самарская государственная архитектурно-строительная академия. — № 98100467; заявл. 01.06.98; опубл. 27.09.99.

13. Белоусова, В. Ю. Разогрев бетонной футеровки дна сталеразливочного ковша в условиях цеха / В. Ю. Белоусова, А. В. Черняков // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 27–32.

Belousova, V. Yu. Heating of a steel-pouring ladle bottom concrete lining under workshop conditions / *V. Yu. Belousova, A. V. Chernikov // Refractories and Industrial Ceramics.* — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 23–28.

14. Вдовин, К. Н. Бетоны состава $Al_2O_3-SiC-C$ из вторичного сырья для перегородок промежуточного ковша МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, К. Г. Пивоварова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 8–12.

Vdovin, K. N. $Al_2O_3-SiC-C$ concretes produced from recycled materials to make baffles for continuous-caster tundishes / *K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, K. G. Pivovarova // Refractories and Industrial Ceramics.* — 2011. — Vol. 56, № 2. — P. 122–125.

15. Пустовгар, А. П. Применение метакаолина в сухих строительных смесях / А. П. Пустовгар, А. Ф. Бу-

рьянов, Е. В. Васильев // Строительные материалы. — 2010. — № 10. — С. 78–81.

16. Зырянов, М. С. Определение пуццолановой активности метакаолина / М. С. Зырянов, А. М. Ахметжанов, А. С. Манушина, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — № 7 (176). — С. 44–46.

17. Ferraz, E. Pozzolanic activity of metakaolins by the French Standard of the modified Chapelle Test: A direct methodology / *E. Ferraz // Acta Geodynamica et Geomaterialia.* — 2015. — Vol. 12. — P. 289–298.

18. Pontes, J. Evaluation of pozzolanic reactivity of artificial pozzolans / *J. Pontes, A. Santos Silva, P. Faria // Materials Science Forum.* — 2013. — Vol. 730–732. — P. 433–438.

19. NF P 18-513. Metakaolin. Pozzolanic addition for concrete. Definitions, specifications and conformity criteria. — 2010 Association Française de Normalisation, La Plaine Saint-Denis (in French).

20. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. — М.: Мир, 1987. — 455 с.

21. Методы минералогических исследований: справочник; под ред. А. И. Гинзбурга. — М.: Недра, 1985. — 480 с.

22. Шишелова, Т. И. Связанная вода в минералах / Т. И. Шишелова // Современные наукоемкие технологии. — 2010. — № 7. — С. 73–75. ■

Получено 29.11.17

© К. Н. Вдовин, К. Г. Пивоварова, Т. Б. Понамарева, Н. А. Феоктистов, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

6-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ, ГИБРИДНЫМ И НАНОМАТЕРИАЛАМ

Sixth International Conference on

Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials

11–15 марта 2019 г. г. Ситжес, Испания

www.elsevier.com/events/conferences/international-conference-on-multifunctional-hybrid-and-nanomaterials



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2021

Technologies · Innovations · Materials

■ 16–19 ноября 2021 г.

■ г. Мюнхен, Германия

www.ceramitec.com

Hot spot for the ceramics industry