

Р.А. ПЛАТОВА<sup>1</sup>, канд. техн. наук (decolor@hotbox.ru), Ю.Т. ПЛАТОВ<sup>1</sup>, д-р техн. наук;  
Т.М. АРГЫНБАЕВ<sup>2</sup>, генеральный директор, З.В. СТАФЕЕВА<sup>2</sup>, зам. директора по производству

<sup>1</sup> Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова (117997, г. Москва, Стремянный пер., 36)

<sup>2</sup> ООО «Пласт-Рифей» (457020, Челябинская обл., г. Пласт, Магнитогорский тракт, 1)

## Белый метакраолин: факторы, влияющие на окраску, и методы оценки

Приведены результаты цветовых характеристик белого метакраолина ООО «Пласт-Рифей», измеренные в соответствии с рекомендациями Международной комиссии по освещению (МКО (CIE)). Белый метакраолин имеет одновременно высокие значения светлоты и цветности, соответствующие желтовато-красному тону. Светлота метакраолина определяется содержанием каолинита в составе каолина, дисперсностью частиц и температурой термообработки. Показано, что содержание оксидов железа является значимым фактором, определяющим значения индекса белизны  $W_{ISO}$ , но не доминирующим. Установлено, что, чем больше пуццолановая активность метакраолина в диапазоне температуры термообработки от 600 до 950°C, тем больше значения красноты  $a^*$  CIEL\*a\*b\*. Приведена градация метакраолина по индексу белизны  $W_{ISO}$  и цветовым характеристикам CIEL\*a\*b\*; данные рекомендованы для включения в нормативный документ.

**Ключевые слова:** каолин, метакраолин, белизна, координаты цвета, пуццолановая активность.

R.A. PLATOVA<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering)(decolor@hotbox.ru), Yu.T. PLATOV<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering),

T.M. ARGYNBAEV<sup>2</sup>, General Director, Z.V. STAFEEVA<sup>2</sup>, Deputy Director for production

<sup>1</sup> Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyanny Passage, 117997, Moscow, Russian Federation)36, per. 36, Moscow, 117997, Russia

<sup>2</sup> ООО «Plast Rifei» (1, Magnitogorsky Tract, Plast, 457020, Chelyabinskay Oblast, Russian Federation)

### White Metakaolin: Factors Influencing on Coloring and Evaluating Methods

Results of color characteristics of the white metakaolin of ZAO «Plast Rifei» measured according to recommendations of the International Commission on Illumination (Commission Internationale de l'Éclairage, CIE) are presented. White metakaolin has high values of chromaticity and lightness corresponding to yellowish-red tone simultaneously. The lightness of metakalin is determined by the content of kaolinite in the kaolin composition, dispersion of particles, and temperature of thermal treatment. It is shown that the content of iron oxides is a significant factor which determines the value of whiteness index  $W_{ISO}$ , but it is not dominating. It is established that the higher pozzolanic activity of metakaolin within the temperature range of 600–950°C, the higher values of redness  $a^*$  CIEL\*a\*b\*. The gradation of metakaolin according to the whiteness index and color characteristics CIEL\*a\*b\* is presented, the data are recommended to include in the normative document.

**Keywords:** kaolin, metakaolin, whiteness, coordinates of color, pozzolanic activity.

Реализация концепции современного дизайна фасадов зданий и интерьеров помещений обуславливает необходимость применения декоративных строительных материалов. Одним из таких материалов является белый метакраолин — пуццолановая добавка, которая классифицируется как новое поколение дополнительных цементных материалов [1]. Метакраолин используется как пуццолановая добавка при производстве сухих строительных смесей, искусственного камня, бетона и минеральных пигментов. Белый метакраолин дает более широкие возможности для окрашивания цементных материалов в заданный цвет, чем обычный серо-желтый метакраолин [2]. Белый метакраолин в большом объеме импортируется из стран ближнего и дальнего зарубежья (Украина, Индия, Китай, Франция и др.). В России на предприятии ООО «Пласт-Рифей» освоен выпуск белого метакраолина, основным сырьевым источником для производства которого является каолин месторождения Журавлиный Лог (Челябинская обл.), не уступающего по основным технологическим характеристикам зарубежным импортным аналогам.

Актуальной проблемой является как получение белого метакраолина, так и выбор метода оценки его белизны. Пригодность каолина как основного материала для получения белого метакраолина определяется, с одной стороны, химико-минералогическим составом, дисперсностью частиц, содержанием и степенью упорядоченности структуры каолинита [3, 4], а с другой — условиями термообработки каолина [4, 5], свойствами метакраолина, включая пуццолановую активность [3, 4, 6], и цветовыми характеристиками [7]. На белизну метакраолина основное положительное влияние оказывает содержание в исходном каолине минерала каолинита [4, 7, 8], а отрицательное — содержание железа [8].

Восприятие белизны зависит не только от общего

количества отраженного света, но и от его спектрального состава. Единой связи между воспринимаемой белизной и колориметрическими характеристиками материала вообще не существует [9]. Поэтому очевидно, что при оценке белизны должны учитываться цветовые характеристики метакраолина и базироваться на цветовых измерениях.

Для оценки каолина и метакраолина используют показатель белизны (ГОСТ 16680 «Каолин обогащенный. Метод определения белизны») и желтизны (ГОСТ 26066 «Каолин обогащенный. Метод определения желтизны»), значения которых определяют по коэффициентам спектра отражения, равным 457 и 612 нм. Для сортировки каолина и метакраолина значения этих показателей спектра отражения вполне достаточно, но для объяснения природы окраски метакраолина, ее прогнозирования и корректировки технологических параметров производства недостаточно. Кроме того, оценка белизны и желтизны этими методами не соответствует последним рекомендациям Международной комиссии по освещению (МКО (CIE)) [9]. CIE рекомендует колориметрическую систему CIEL\*a\*b\* для оценки окраски и индексы белизны  $W_{ISO}$  и желтизны  $Y1$ , и действительно, это наиболее часто используемые индексы [7–9].

Целью настоящей работы стало изучение основных факторов, влияющих на окраску белого метакраолина, взаимосвязи пуццолановой активности метакраолина с колористическими характеристиками и градация метакраолина по белизне.

### Материалы и методы исследования

Метакраолин получен из каолина месторождения Журавлиный Лог (Челябинская обл.), который отобран с разных участков. Каолин-сырец обогащен сухим способом по технологии ООО «Пласт Рифей» с выделением

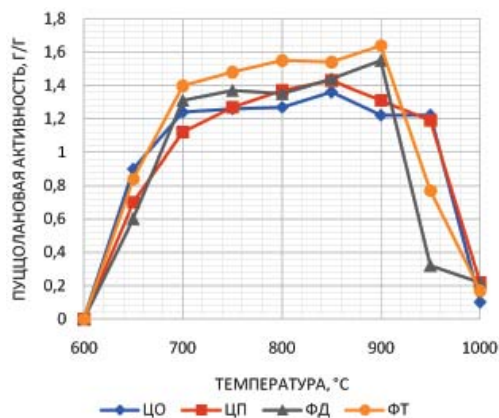


Рис. 1. Изменение пуццолановой активности (по Шапеллю) метакАОлина в зависимости от температуры термообработки каолина

четырёх фракций: ЦО – фракция каолина с циклона основного, ЦП – фракция каолина с циклона перечистного, ФД – фракция каолина с фильтра дымового, ФТ – фракция каолина с фильтра технологического. Содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе фракций каолина (мас. %): ЦО – 0,33; ЦП – 0,37; ФД – 0,34; ФТ – 0,43, а каолинита – от 92 до 98 мас.%. Пробы каолина всех фракций были термообработаны в широком диапазоне температуры (600–950°C) с шагом в 50°C.

Для изучения влияния железа на окраску метакАОлина были отобраны производственные пробы каолина ООО «Пласт-Рифей» разных сортов (содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,33–1,82 мас. %) и термообработаны при температуре 900°C.

Для оценки эффективности пуццолановой активности метакАОлина определены значения следующих показателей [4]:

- пуццолановая активность по тесту Шапелля, (ПА, г/г);
- общая кислотная растворимость (ОКР, %), определена по растворению метакАОлина в соляной кислоте;
- потеря массы при прокаливании (ППП, %) путем определения изменения массы исследуемого образца после термической обработки по сравнению с исходной величиной.

Измерения спектра отражения проведены на спектроколориметре «Пульсар» с соблюдением следующих стандартных условий: измерение/наблюдение d/8° (CIE 15.3 – 2004 Colorimetry), источник света – С (ISO 11664–2:2008 (CIE S 2/E-2006)), наблюдатель – CIE 1931 (ISO 11664 – 1:2008((CIE S 014 – 1/E-2006)).

**Оценка цветовых характеристик и белизны метакАОлина.** Цветовые характеристики представлены в системе CIE L\*a\*b\* (ISO 11664–4:2008 (CIE S 014-4/E-2007)), где L\* – светлота, a\* – (+a) красно- (-a) зеленая ось; b\* – (+b) желто-(-b) синяя ось; h\* – цветовой тон (0 – красный; h\*=90° – желтый); S – насыщенность.

Индекс белизны W<sub>ISO</sub> рассчитывали по формуле [9]:  
 $W_{ISO} = Y_n + 800(x_n - x) + 1700(y_n - y)$ ,  
 где Y – значение яркости в системе CIE 1931 образца;

x, y – координаты цветности образца;  
 x<sub>n</sub>, y<sub>n</sub> – координаты цветности для идеального отражающего рассеивателя при источнике света С и наблюдатель 2°.

Индекс белизны W<sub>ISO</sub> указывает на то, что белизна определяется яркостью Y и цветностью 800(x<sub>n</sub>–x)+1700(y<sub>n</sub>–y), значения которых увеличивают белизну по мере смещения цветности материала к синему тону и снижают, когда цветовой тон смещается в желтую область.

К белому относят материал со значениями индекса белизны W<sub>ISO</sub>>40.

Для инструментальной количественной оценки жел-

тизны использовали индекс желтизны (ASTM E 313-2000):

$$YI = \frac{1,28X - 1,06Z}{Y} \cdot 100,$$

где X, Y, Z – цветовые координаты образца в системе CIE 1931.

По этой формуле, чем выше YI>0, тем больше желтизна, при YI = 0 материал имеет ахроматическую окраску (белую, серую), а если YI<0, то материал имеет голубоватый оттенок.

Многомерный статистический анализ данных (МСАД) проведен с использованием из пакета «STATISTICA.6» следующих программ: метод главных компонент (ГК); иерархический агломеративный кластер-анализ (метод «полных связей», евклидово расстояние между объектами) (КА); дискриминантный анализ (ДА).

**Пуццолановая активность метакАОлина** по связыванию гидроксида кальция является важным показателем в определении качества. Режим термической обработки каолина оказывает существенное влияние на пуццолановую активность метакАОлина и его окраску (рис. 1, 2). Оптимальной областью получения метакАОлина в некоторых литературных источниках считается диапазон температуры термообработки 600–900°C [5]. Низкая температура термообработки каолина приводит к неполной его дегидратации, а высокая – к образованию расплава и стекловидной фазы после охлаждения. В обоих случаях может наблюдаться резкое снижение пуццолановой активности метакАОлина как минеральной добавки для составов цементных вяжущих. По общей кислотной растворимости (ОКР) и пуццолановой активности (ПА) метакАОлина определен оптимальный диапазон температуры для разных фракций: 750–950°C – для фракций ЦО и ЦП; 750–900°C – для фракций ФД; 700–900°C – для фракций ФТ [4].

**Многомерная статистическая модель взаимосвязи пуццолановой активности с колористическими характеристиками от температуры термообработки метакАОлина.** Для построения однородных групп метакАОлина по значениям показателей окраски и пуццолановой активности использован кластерный анализ. В результате выделено несколько кластеров объектов. Наибольший интерес представляет кластер объектов, которые объединяют пробы метакАОлина, полученного из разных фракций каолина после их термообработки в диапазоне температуры: 750–950°C – для фракций ЦО и ЦП; 750–900°C – для фракций ФД; 700–900°C – для фракций ФТ. Эти группы проб метакАОлина, с одной стороны, соответствуют метакАОлину с максимальными значениями пуццолановой активности, а с другой – с максимальными значениями красноты a\*.

Для построения модели взаимосвязи пуццолановой активности метакАОлина с его колористическими характеристиками от температуры его термообработки использован метод главных компонент. Установлено, что первая (Фактор 1) и вторая (Фактор 2) главные компоненты описывают 83,2% от общей дисперсии (рис. 3). Первая главная компонента описывает 54,1% от общей дисперсии и согласно факторным нагрузкам: f(ОКР)=0,91; f(ПА)=0,85; f(a\*)=0,88 и f(ППП)=-0,85 интерпретирует следующим образом: чем больше пуццолановая активность метакАОлина ПА и ОКР, тем больше краснота a\* и ППП. Вторая главная компонента объясняет 29,1% от общей дисперсии и согласно факторным нагрузкам f(b\*)=0,84; f(L\*)=-0,84, объясняет различие по окраске: чем больше желтизна, тем меньше светлота. Но эти колористические показатели светлота L\* и желтизна b\* статистически не связаны с пуццолановой активно-

стью метакаолина. Следовательно, только по оси первой главной компоненты пробы метакаолина распределяются по их пуццолановой активности и координате цветности – красноте  $a^*$ .

Таким образом, изучена взаимосвязь между колористическими характеристиками, пуццолановой активностью метакаолина от температуры термообработки и сделан вывод, что по значениям красноты  $a^*$  в системе  $CIE L^*a^*b^*$  можно определить оптимальный диапазон термообработки метакаолина.

**Изменение белизны метакаолина от содержания железа в каолине.** Проанализированы значения колористических характеристик 92 проб метакаолина, полученного из каолина с содержанием  $Fe_2O_3$  0,33–1,82 мас. % и термообработанных в диапазоне температур от 600 до 950°C. Результаты измерения индекса белизны  $W_{ISO}$  метакаолина показывают, что содержание  $Fe_2O_3$  является значимым, но не доминирующим фактором: в зависимости от температуры могут формироваться разные формы соединений железа (рис. 4). Например, белизна метакаолина с примерно равным содержанием в исходном каолине  $Fe_2O_3 \sim 0,8$  мас. % имеет диапазон значений индекса белизны  $W_{ISO}$  от 10 до 58.

Индекс белизны метакаолина со значением  $W_{ISO} > 40$  можно получить при содержании  $Fe_2O_3$  в исходном каолине не более 0,6 мас. % при температуре термообработки от 600 до 950°C.

Метакаолин, который можно отнести к белому  $W_{ISO} > 40$ , имеет очень широкий диапазон значений по светлоте  $L^*$  и цветности: красноте  $a^*$  и желтизне  $b^*$ .

Сравнение проб метакаолина после термообработки при 900°C показало, что при увеличении в составе исходного каолина содержания  $Fe_2O_3$  (от 0,43 до 0,88 мас. %) и каолинита (от 87 до 91 мас. %) постепенно снижается светлота  $L^*$  (с 94,8 до 91), повышается насыщенность  $S$  окраски (от 4,3 до 10,5) с изменением цветового тона  $h^*$  с желтого до желтовато-красного (с 93° до 73°). При повышении насыщенности ( $\Delta S=6,2$ ) и снижении светлоты ( $\Delta L=3,8$ ) уменьшается индекс белизны метакаолина  $W_{ISO}$  с 67 до 28.

При анализе светлоты  $L^*$  метакаолина необходимо учитывать особенности гранулометрического состава исходного каолина месторождения Журавлиный Лог и степень упорядоченности структуры каолинита: каолин состоит из смеси агрегатов кристаллов каолинита разных размеров, вплоть до супердисперсных с низкой степенью упорядоченности. Светлота  $L^*$  метакаолина в первую очередь определяется не размерами агрегатов каолина, а дисперсностью частиц каолинита: чем выше дисперсность частиц каолинита, тем выше светлота метакаолина. Светлота  $L^*$  метакаолина после термообработки при 900°C каолина фракции ЦО и ФТ ( $Fe_2O_3 \sim 0,33$  мас. %) имеет очень высокие значения: 98,1 и 98,8 соответственно, при высоком содержании каолинита (95 и 98%) и низких значениях индекса кристалличности каолинита (0,8 и 0,73 по Хинкли).

Следовательно, метакаолин из каолина месторождения Журавлиный Лог, отличающийся высокой дисперсностью частиц и низкой степенью упорядоченности структуры каолинита, имеет сравнительно высокие значения светлоты, и соответственно этот фактор значимо определяет его белизну.

**Изменение цветовых характеристик метакаолина от температуры термообработки.** Индекс белизны  $W_{ISO}$  всех четырех фракций метакаолина (ЦО, ЦП, ФД и ФТ) после термообработки каолина ( $Fe_2O_3$  от 0,33 до 0,43 мас. %) в диапазоне температуры от 600 до 950°C возрастает с 55 до 80,6.

Индекс белизны  $W_{ISO}$  метакаолина снижается после термообработки при температуре 600°C и повышается после 900°C против белизны исходного каолина.

Желтизна  $YI$  этих же образцов метакаолина или не-

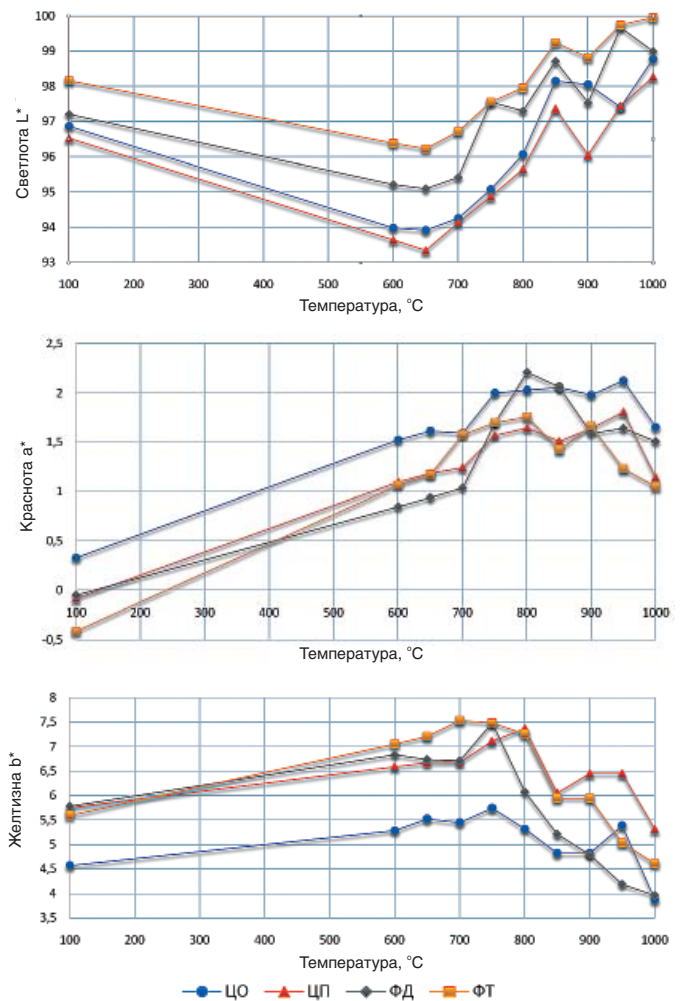


Рис. 2. Изменение цветовых характеристик  $CIE L^*a^*b^*$  метакаолина в зависимости от температуры термообработки:  $L^*$  – светлота;  $a^*$  – краснота;  $b^*$  – желтизна

значительно изменяется ( $\Delta YI \sim 1-2\%$ ) для фракций ЦО и ЦП, или незначительно снижается ( $\Delta YI \sim 2-2,5\%$ ) для фракций ФД и ФТ по сравнению с желтизной исходного каолина.

Краснота  $a^*$  (в системе  $CIE L^*a^*b^*$ ) метакаолина имеет максимальные значения в широком диапазоне температур: 750–950°C с максимумом при 950°C для фракций ЦО и ЦП; 750–900°C с максимумом при 800°C для фракций ФД и ФТ (рис. 2). Желтизна  $b^*$   $CIE L^*a^*b^*$  метакаолина после термообработки в диапазоне от 600 до 800°C незначительно повышается, а после термообработки при более высокой температуре снижается (рис. 2). Светлота  $L^*$  (в системе  $CIE L^*a^*b^*$ ) метакаолина увеличивается после термообработки в диапазоне температуры 600–950°C (рис. 2).

Метакаолин при низком содержании железа воспринимается как белый порошок с красновато-желтоватым оттенком. Повышение красноты  $a^*$  и желтизны  $b^*$  в системе  $CIE L^*a^*b^*$  как процесс кристаллизации гематита и увеличения поглощения света должно приводить к снижению светлоты  $L^*$  (диффузное отражение света от поверхности), что не совпадает с вышеуказанными результатами оценки окраски метакаолина, когда одновременно повышаются цветность (краснота  $a^*$  и желтизна  $b^*$ ) и светлота  $L^*$  метакаолина. Это можно объяснить сложным механизмом формирования окраски метакаолина, который включает два параллельных процесса при термической обработке. *Первый процесс* – это превращение метакаолинита. В широком диапазоне



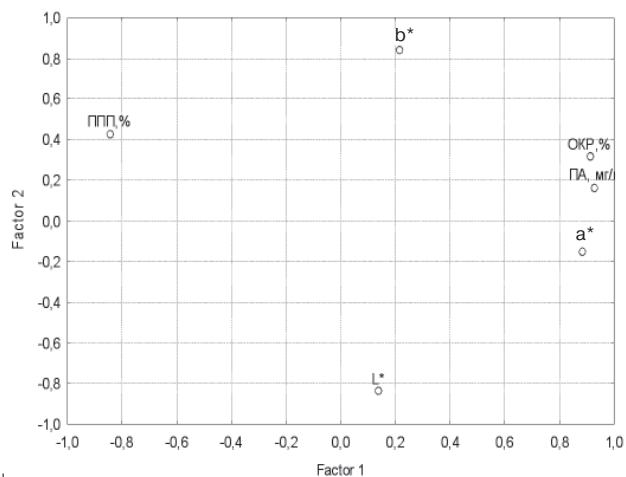


Рис. 3. Расположение точек пуццолановой активности и колористическим характеристикам множества проб метакаолина, в координатах двух главных компонент: Фактор 1 – ось первой главной компоненты; Фактор 2 – ось второй главной компоненты; ПА – пуццолановая активность; ОКР – общая кислотная растворимость; ППП – потери при прокаливании

температуры термообработки каолина, в зависимости от дисперсности, степени упорядоченности каолинита и удельной поверхности частиц, выявлен ряд этапов преобразования метакаолинита: сегрегация метакаолинита с выделением аморфного кремнезема, формирования предшественников высокотемпературных фаз (кристобалита и муллита) [4, 5, 8]. Повышение температуры при термообработке способствует как уменьшению размера частиц метакаолина, так и увеличению среднего размера агрегатов за счет «цементирующего» материала в виде супердисперсных частиц, а также изменению фактуры поверхности крупных частиц: мелкие супердисперсные частицы покрывают поверхность крупных. Изменение фактуры частиц и соединение краев частиц в агрегаты после термообработки метакаолина описаны [8]. Когда частица меньше длины световой волны ( $\lambda < 0,7$  мкм), имеет место специфическое рассеяние или дифракция, называемое релеевским рассеянием. Повышение светлоты метакаолина объясняется двумя факторами: во-первых, по мере увеличения объема супердисперсных частиц повышается интенсивность светорассеяния, они играют роль новых источников света, и, во-вторых, рассеяние света растет с уменьшением длины волны, т. е. увеличивается доля в сине-голубой части спектра света. Итак, за счет увеличения интенсивности светорассеяния частиц повышаются значения коэффициентов спектра отражения и соответственно светлоты  $L^*$  метакаолина, что значительно компенсирует ее снижение за счет повышения красноты  $a^*$  и желтизны  $b^*$ . Поэтому метакаолин из разных фракций каолина с низким содержанием  $Fe_2O_3 \sim 0,3-0,4$  мас. % после его термообработки при  $900^\circ C$  имеет большие значения светлоты  $L^*$  (от 96,1 (ЦП) до 98,8 (ФТ)) при средних значениях насыщенности  $S$  (от 5,0 (ЦО и ФД) до 6,7 (ЦП и ФТ)).

Второй процесс – превращение железа в составе метакаолина [10]. После термообработки метакаолина в диапазоне температуры  $600-750^\circ C$  (область дегидроксилирования каолинита) происходит повышение желтизны  $b^*$  и красноты  $a^*$ . Изменение цветности  $a^*$  и  $b^*$  объясняется увеличением доли структурного железа ( $Fe_2 \cdot xAl_xO_3$ ), которое постепенно с повышением температуры выделяется при сегрегации метакаолинита и превращается в  $Fe_2O_3$  (гематит) [10]. После термообра-

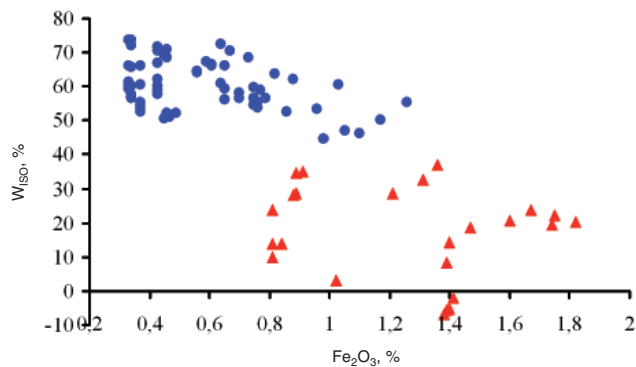


Рис. 4. Изменение белизны  $W_{ISO}$  метакаолина от содержания оксидов железа в составе исходного каолина: ● – белый метакаолина  $W_{ISO} > 40$  ▲ – не белый метакаолин  $W_{ISO} < 40$

ботки метакаолина в диапазоне  $750-950^\circ C$  отмечен максимум значений красноты  $a^*$ . По данным мессбауэровской спектроскопии в этой области наблюдается максимальное содержание и упорядоченность гематита [10, 11]. Повышение степени окристаллизованности гематита сопровождается изменением цветности: повышается краснота  $a^*$  против желтизны  $b^*$ . В зависимости от содержания  $Fe_2O_3$ , степени окристаллизованности, диаметра кристаллов гематита и их агрегации меняется цветовой тон  $h^*$  метакаолина. Цветовой тон  $h^*$  метакаолина после термообработки от  $600$  до  $950^\circ C$  изменяется от  $83^\circ$  (красновато-желтого) до  $68^\circ$  (желтовато-красного). Гематит среди всех гидроксидов железа обладает самой сильной красящей способностью [12], но даже увеличение его доли в составе метакаолина не приводит к снижению белизны. Например, индекс белизны для метакаолина из фракций ФТ после термообработки при  $600^\circ C$  имеет значение  $W_{ISO} = 58,8$ , а после  $900^\circ C$   $W_{ISO} = 70,5$ , несмотря на повышение красноты  $a^*$  (с 1 до 1,7) при содержании  $Fe_2O_3$  0,43 мас. % в исходном каолине.

Следовательно, можно выявить следующие закономерности изменения колористических характеристик после термообработки метакаолина в диапазоне температур от  $600$  до  $950^\circ C$ :

- повышается светлота  $L^*$  при одновременном смещении цветового тона  $h^*$  в красную область (цветовой тон изменяется от  $74-82^\circ$  до  $67-74^\circ$ );
- увеличивается краснота ( $\Delta a^* \approx 0,5-1,5$ ), что объясняется кристаллизацией гематита, обладающего сильной красящей способностью, и что, вероятно, должно приводить к снижению светлоты  $L^*$  метакаолина;
- увеличение светлоты  $L^*$  метакаолина связано с увеличением дисперсности частиц [4] и их светорассеивающей способности, что компенсирует поглощение света гематитом;
- метакаолин с белизной  $W_{ISO} > 40$  благодаря высоким значениям светлоты  $L^* > 93$  по значениям цветового тона  $h^*$  CIE  $L^*a^*b^*$  соответствует красновато-желтому или желтовато-красному тону (от  $82^\circ$  до  $67^\circ$ ), поэтому одновременно имеет большие значения желтизны  $Y_1$  (от 10 до 15%).

Градиция метакаолина по белизне. Проведена града-

Колористические характеристики отечественного и зарубежного метакаолина

Страна происхождения метакаолина	Координаты цвета					Желтизна, $Y_1$ , %	Белизна, $W_{ISO}$
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$S$	$h^*$		
МКЖЛ, Россия	96,1	1,65	6,45	6,66	75,7	13,7	60,6
Индия	91,5	2,24	6,26	6,65	70,3	14,4	49,7
Украина	93,6	1,11	5,73	5,84	79	12,2	57,6

ция метакаолина по белизне и цветовым характеристикам в зависимости от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,33–1,82 мас. %) в составе каолина и температуры его термообработки (600–900°C) методами МСАД. Методом главных компонент (МГК) построена статистическая модель взаимосвязи белизны  $W_{\text{ISO}}$  и цветовых характеристик  $\text{CIE}L^*a^*b^*$  метакаолина от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе каолина и температуры его термообработки.

1 и 2 ГК описывают 87% от общей дисперсии и интерпретируются согласно значениям факторных нагрузок показателей на ГК следующим образом (рис. 5):

1 ГК – вклад в общую дисперсию 60,4% – чем больше светлота  $f(L^*)=-0,76$  и меньше цветность:  $f(a^*)=0,93$  и  $f(b^*)=0,93$ , которые связаны с содержанием оксидов железа  $f(\text{Fe}_2\text{O}_3)=0,64$ , тем больше белизна  $f(W_{\text{ISO}})=-0,96$ ;

2 ГК – вклад в общую дисперсию 26,6% – чем больше температура термообработки  $f(T^\circ\text{C})=-0,93$  и содержание  $f(\text{Fe}_2\text{O}_3)=-0,67$ , тем меньше светлота  $f(L^*)=0,45$ , то есть при повышении температуры термообработки образуются соединения железа, вероятно гематит, которые незначительно снижают светлоту и соответственно белизну метакаолина  $f(W_{\text{ISO}})=0,26$ .

Следовательно, основной вклад в цветовое различие белого метакаолина вносит белизна  $W_{\text{ISO}}$ , которая положительно связана со светлотой  $L^*$  и отрицательно с цветностью ( $a^*$  и  $b^*$ ), а цветность белого метакаолина определяется содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и температурой его термообработки. Изменение цветности  $a^*$  и  $b^*$  от температуры термообработки (от 600 до 900°C) с образованием гематита в этой области температур не вносит основного вклада в понижение белизны метакаолина.

Методом кластер-анализа выделено несколько кластеров:

1 и 2 кластеры объединяют пробы метакаолина – очень белые с белизной  $W_{\text{ISO}} > 60$ , различающиеся по условиям получения (1 кластер  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,6$  мас. % при термообработке 800–850°C; 2 кластер  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,80$  мас. % при 900°C);

3 и 4 кластеры – белые с белизной  $40 < W_{\text{ISO}} < 60$  (3 кластер  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,5$  мас. % при 600–750°C; 4 кластер  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,8$  мас. % при 800–900°C);

5 кластер – небелые (серые)  $20 < W_{\text{ISO}} < 40$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 0,9$  мас. % при 900°C);

6 кластер – окрашенные –  $W_{\text{ISO}} < 20$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1$  мас. % при 900°C).

Следовательно, пробы метакаолина по белизне можно разделить на 4 категории качества: очень белый ( $W_{\text{ISO}} > 60$ ); белые ( $40 < W_{\text{ISO}} < 60$ ); светло-серые ( $20 < W_{\text{ISO}} < 40$ ) и окрашенные ( $W_{\text{ISO}} < 20$ ).

Проведена проверка градации метакаолина по белизне на четыре категории качества методом дискриминантного анализа. Градация метакаолина по белизне на четыре категории статистически значима, согласно  $F$ -статистике=28,1, на уровне  $p < 0,0000$ .

Первая дискриминантная функция, соответствующая 97% от общей дискриминантной способности положительно тесно связана с белизной  $W_{\text{ISO}}$  ( $\varphi=0,86$ ), слабо со светлотой  $L^*$  ( $\varphi=0,32$ ) и отрицательно слабо с цветностью  $a^*$  и  $b^*$  ( $\varphi=-0,34$  и  $\varphi=-0,6$  соответственно) и содержанием оксидов железа ( $\varphi=-0,31$ ).

Вторая дискриминантная функция – 2,8% от общей дискриминантной способности – слабо связана с краснотой  $a^*$  ( $\varphi=-0,62$ ) и температурой термообработки метакаолина  $T$  ( $\varphi=-0,31$ ).

Следовательно, основной вклад в цветовое различие метакаолина вносит белизна  $W_{\text{ISO}}$ , а цветовые характеристики  $\text{CIE}L^*a^*b^*$ , содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и температура термообработки метакаолина вносят вклад, но не являются доминирующими показателями для градации метакаолина.

Таким образом показатель индекса белизны  $W_{\text{ISO}}$

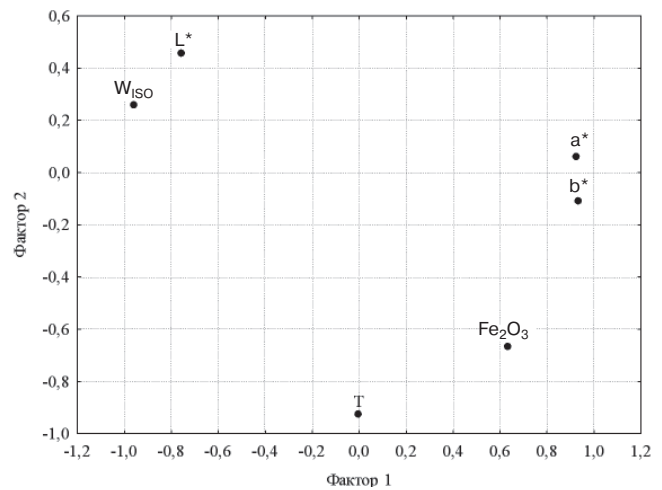


Рис. 5. Расположение показателей индекса белизны  $W_{\text{ISO}}$  и координат  $L^*a^*b^*$  окраски метакаолина в зависимости от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе каолина и температуры ( $T$ ) его термообработки в координатах главных компонент: Фактор 1 – ось первой главной компоненты; Фактор 2 – ось второй главной компоненты;  $W_{\text{ISO}}$  – индекс белизны;  $L^*$  – светлота;  $a^*$  – краснота;  $b^*$  – желтизна

можно использовать для градации метакаолина по категориям качества, а цветовые характеристики  $\text{CIE}L^*a^*b^*$  для объяснения природы окраски и корректировки технологических условий производства белого метакаолина при изменении содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и температуры его термообработки.

**Конкурентное преимущество метакаолина как пуццолановой добавки для белых сухих строительных смесей.** При определении конкурентного преимущества метакаолина из каолина месторождения Журавлиный Лог по сравнению с импортными аналогами (Индия, Украина) было выявлено (см. таблицу), что помимо высокой пуццолановой активности [4] белизна  $W_{\text{ISO}}$  метакаолина превосходит импортные аналоги ( $W_{\text{ISO}} > 55$  метакаолина из каолина месторождения Журавлиный Лог против  $W_{\text{ISO}} 49–58$  у импортных образцов).

Согласно международным рекомендациям (CIE 15:2004: Technical Report: colorimetry) метакаолин относится к белому ( $W_{\text{ISO}} > 40$ ). В соответствии с нормами ТУ 5729-097-12615988–2013 (ООО «Пласт-Рифей») метакаолина МКЖЛ (Россия) и из Украины относятся к I сорту (индекс МКЖЛ при  $W_{\text{ISO}} > 55$ ), а проба метакаолина из Индии с белизной  $W_{\text{ISO}}=49,9$  – к III сорту ( $W_{\text{ISO}} < 50$ ).

Высокие значения белизны  $W_{\text{ISO}}$  метакаолина, выпускаемого на ЗАО «Пласт-Рифей», несмотря на высокие значения красноты  $a^* \sim 1,65$  и желтизны  $b^* \sim 6,45$ , соответственно желтизны  $Y1 \sim 13,7$ , определяются высокими значениями светлоты  $L^* > 96$ . Светлота  $L^*$  метакаолина определяется не гранулометрическим составом исходного каолина (по размеру агрегатов частиц каолинита), а дисперсностью частиц каолинита. Большая доля мелких и супердисперсных частиц в составе каолина Журавлиный Лог обеспечивает после термообработки эффект светорассеяния, что и определяет светлоту  $L^*$  метакаолина.

Таким образом, при сравнении колористических характеристик установлено, что метакаолин, полученный из каолина месторождения Журавлиный Лог, обладает большей белизной и пуццолановой активностью, что является конкурентным преимуществом по сравнению с импортными аналогами. Высокая белизна метакаолина позволяет использовать его в составе белых сухих строительных смесей, искусственного камня и бетона с заданными колористическими характеристиками. Белые сухие строительные смеси, в свою очередь, явля-

ются основой для получения строительных материалов с заданными цветовыми характеристиками.

**Заключение.** Проанализированы значения цветовых характеристик 92 проб метакеолина, полученного из каолина месторождения Журавлиный Лог, с содержанием  $Fe_2O_3$  0,33–1,82 мас. %, термообработанных в широком диапазоне температуры.

Показано, что содержание  $Fe_2O_3$  является значимым, но не доминирующим фактором, влияющим на окраску метакеолина. Белый метакеолин  $W_{ISO} > 40$  можно получить при соблюдении ряда требований:

- из каолина с содержанием  $Fe_2O_3 < 0,6$  мас. % в широком диапазоне температуры термообработки каолина;
- при содержании  $Fe_2O_3$  0,6–1 мас. % и каолинита, не менее 88 мас. % в составе каолина после термообработки при  $\sim 900^\circ C$ .

Метакеолин с белизной  $W_{ISO} > 40$  характеризуется значениями светлоты не менее  $L^* > 90$ , а по цветности ( $a^*$  и  $b^*$ ) соответствует желтовато-красному тону  $h^*$  ( $67-82^\circ$ ). Формирование окраски метакеолина связано с дву-

мя параллельными процессами при термической обработке: превращением метакеолинита и соединений железа, что обуславливает повышение светлоты  $L^*$  и красноты  $a^*$  метакеолина.

Индекс белизны рекомендован для градации метакеолина по категориям качества и включен в стандарт организации ООО «Пласт Рифей», а цветовые характеристики используются для корректировки технологических условий производства белого метакеолина.

Методом многомерного статистического анализа установлено, что после термической обработки каолина в широком диапазоне температур ( $600-950^\circ C$ ) максимальные значения пуццолановой активности соответствуют максимальным значениям красноты  $a^*$  CIEL\*a\*b\* метакеолина. Колористические характеристики можно использовать как экспресс-метод для контроля технологического режима при производстве метакеолина с высокой пуццолановой активностью.

### Список литературы

1. Snellings R., Mertens G., Elsen J. Supplementary Cementitious Materials // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2012. V. 74. P. 211–278.
2. Дугуев С.В., Иванов В.Б. Новые направления в окрашивании материалов на основе цемента // *Строительные материалы*. 2002. № 9. С. 20–22.
3. Tironi A., Trezza M., Scian A., Irassar E. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans // *Construction and Building Materials*. 2012. V. 28. № 1. P. 276–281.
4. Платова Р.А., Аргынбаев Т.М., Стафеева З.В. Влияние дисперсности каолина месторождения Журавлиный Лог на пуццолановую активность метакеолина // *Строительные материалы*. 2012. № 2. С. 75–80.
5. Wang M., Guo N., He P., Yu J. Formation mechanism and its pozzolanic activity of metakaolin // *Key Engineering Materials*. 2014. V. 602–603. P. 620–623.
6. Tironi A., Trezza M., Scian A., Irassar E. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays // *Cement and Concrete Composites*. 2013. V. 37. P. 319–327.
7. Bouzidi N., Siham A., Concha-Lozano N., Gaudon P., etc. Effect of chemico-mineralogical composition on color of natural and calcined kaolins // *Color Research & Application*. 2014. V. 39. № 5. P. 499–505.
8. Gamiz E., Melgoza M., Sanchez-Maranon M., Martin-Garcia J.M., Delgado R. Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties in selected natural and calcined Spanish kaolins // *Applied Clay Science*. 2005. V. 28. № 1–4. P. 269–282.
9. Платова Р.А., Платов Ю.Т. Инструментальная спецификация цветовых характеристик строительных материалов // *Строительные материалы*. 2013. № 4. С. 66–72.
10. Castelein O., Aldon L., Olivier-Fourcade J. etc. 57Fe Mossbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. V. 22. № 11. P. 1767–1773.
11. Valanciene V., Siauciunas R., Baltusnikaite J. The influence of mineralogical composition on the colour of clay body // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. V. 30. № 7. P. 1609–1617.
12. Scheinost A.C., Schwertmann U. Color Identification of Iron Oxides and Hydroxysulfates // *Soil Science Society of America Journal*. 1999. V. 63. № 5. P. 1463–1471.

### References

1. Snellings R., Mertens G., Elsen J. Supplementary Cementitious Materials. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2012. Vol. 74, pp. 211–278.
2. Duguev S.V., Ivanov V.B. New directions in painting materials based on cement. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2002. No. 9, pp. 20–22. (In Russian).
3. Tironi A., Trezza M., Scian A., Irassar E. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 28. No. 1, pp. 276–281.
4. Platova R.A., Argynbaev T.M., Stafeeva Z.V. Influence of Dispersion of Kaolin from Zhuravliny Log Deposit on Pozzolan Activity of Metakaolin. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 2, pp. 75–80. (In Russian).
5. Wang M., Guo N., He P., Yu J. Formation mechanism and its pozzolanic activity of metakaolin. *Key Engineering Materials*. 2014. Vol. 602–603, pp. 620–623.
6. Tironi A., Trezza M., Scian A., Irassar E. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites*. 2013. Vol. 37. pp. 319–327.
7. Bouzidi N., Siham A., Concha-Lozano N., Gaudon P., etc. Effect of chemico-mineralogical composition on color of natural and calcined kaolins. *Color Research & Application*. 2014. Vol. 39. No. 5, pp. 499–505.
8. Gamiz E., Melgoza M., Sanchez-Maranon M., Martin-Garcia J.M., Delgado R. Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties in selected natural and calcined Spanish kaolins. *Applied Clay Science*. 2005. Vol. 28. No. 1–4, pp. 269–282.
9. Platova R.A., Platov Yu.T. Instrumental Specification of Colour Characteristic of Building Materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 4, pp. 66–72. (In Russian).
10. Castelein O., Aldon L., Olivier-Fourcade J. etc. 57Fe Mossbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. No. 11, pp. 1767–1773.
11. Valanciene V., Siauciunas R., Baltusnikaite J. The influence of mineralogical composition on the colour of clay body. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30. No. 7, pp. 1609–1617.
12. Scheinost A.C., Schwertmann U. Color Identification of Iron Oxides and Hydroxysulfates. *Soil Science Society of America Journal*. 1999. Vol. 63. No. 5, pp. 1463–1471.