

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАОЛИНОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

О.А. Сергиевич, Е.М. Дятлова, С.Е. Баранцева, Р.Ю. Попов

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»,
г. Минск, Беларусь, e-mail: keramika@belstu.by*

Получены новые научные сведения о первичных каолинах месторождений «Ситница» и «Дедовка» и установлены особенности их строения, определяющие взаимосвязь химико-минерального, гранулометрического состава, а также фракционный состав основных и примесных минеральных фаз, исследованы основные физико-химические и технологические свойства каолинового сырья.

Ключевые слова: каолин; структурные особенности; фазовый состав; физико-химические свойства.

STRUCTURAL FEATURES AND THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE KAOLIN DEPOSITS OF THE REPUBLIC OF BELARUS

O. Sergievich, E. Dyatlova, S. Baranceva, R. Popov

EE 'Belarusian State Technological University', Minsk, Belarus

New scientific data on the primary kaolins of the Sitnitsa and Dedovka deposits were obtained, and the features of their structure determining the interrelation of the chemical-mineral and granulometric compositions, as well as the fractional composition of the main mineral phases and impurities, were studied. The main physicochemical and technological properties of kaolin raw materials were investigated.

Keywords: kaolin; structural features; phase composition; physical and chemical properties.

Актуальность работы связана с обеспечением промышленности Республики Беларусь собственным каолиновым сырьем и освоением перспективных технологий по его переработке с целью получения керамических материалов различного назначения, что будет существенно снижать себестоимость изделий и позволит внести вклад в решение вопросов ресурсосбережения и импортозамещения. Цель работы заключается в комплексном исследовании первичных каолинов «Ситница» и «Дедовка» для установления химического, минерального, гранулометрического состава и выявления особенностей структуры во взаимосвязи с их физико-химическими и технологическими характеристиками.

При выполнении работы использованы: рентгенофазовый анализ с помощью дифрактометра D8 ADVANCE, сканирующая электронная микроскопия с микрозондовым локальным химическим анализом, выполненная на микроскопе JEOL JSM-5610 LV, дифференциальная сканирующая калориметрия – на приборе DSC 404 F1 Pegasus, гранулометрия – на лазерном микроанализаторе Analizette 22.

Результаты комплексного исследования природных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» Республики Беларусь, качественный фазовый состав которых согласно рентгенофазовому анализу представлен каолинитом, кварцем, полевыми шпатами (в основном микроклином) и гидрослюдами с незначительными различиями интенсивности характеристических максимумов присутствующих минеральных фаз, приведены на рисунке 1.

В каолине «Ситница» максимальное количество свободного кварца приходится на фракцию 1–0,1 мм, микроклина на фракцию более 1 мм, в каолине «Дедовка» присутствует кварц крупноразмерный с повышенным содержанием во фракции более 1 мм, наибольшая интенсивность дифракционного максимума микроклина характерна для фракции 0,063–0,1 мм.

В частицах с размерами менее 0,005 мм в каолинах «Ситница» и «Дедовка» примесные минералы отсутствуют и фазовый состав представлен каолинитом и гидрослюдами с их максимальным содержанием во фракции 0,063–0,1 мм. Анализ данных фракционного химического состава каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка», представленных в таблице 1, свидетельствует о том, что максимальное количество Al_2O_3 присутствует во фракции

менее 0,063 мм с содержанием каолинита свыше 90 %* (здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание).

В каолине «Ситница» количество Al_2O_3 по мере снижения размеров частиц до 0,5 мм сначала уменьшается в связи с удалением крупноразмерного микроклина, а далее в пробах обоих каолинов количество Al_2O_3 увеличивается и достигает 33–34 % во фракциях меньше 0,063 мм, которые в основном представлены каолинитовыми минералами [3].

Примесные минералы кварца и полевых шпатов удаляются с крупными частицами породы, что подтверждается результатами определения количества Al_2O_3 и Fe_2O_3 в различных фракциях для природных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка». Содержание Fe_2O_3 увеличивается при переходе к мелким фракциям (менее 0,063 мм) в обоих каолинах, что может быть обусловлено его присутствием в тонкодисперсных глинистых минералах при возможном изоморфном замещении ионов алюминия ионами железа в октаэдрическом слое каолинита.

Рассчитанный минеральный состав природных каолинов «Ситница» и «Дедовка» по методике Ю.Г. Дудерова [1] показал, что их полевошпатовая часть помимо микроклина представлена альбитом в количестве 1 и 0,8 % соответственно, присутствуют также кварц и

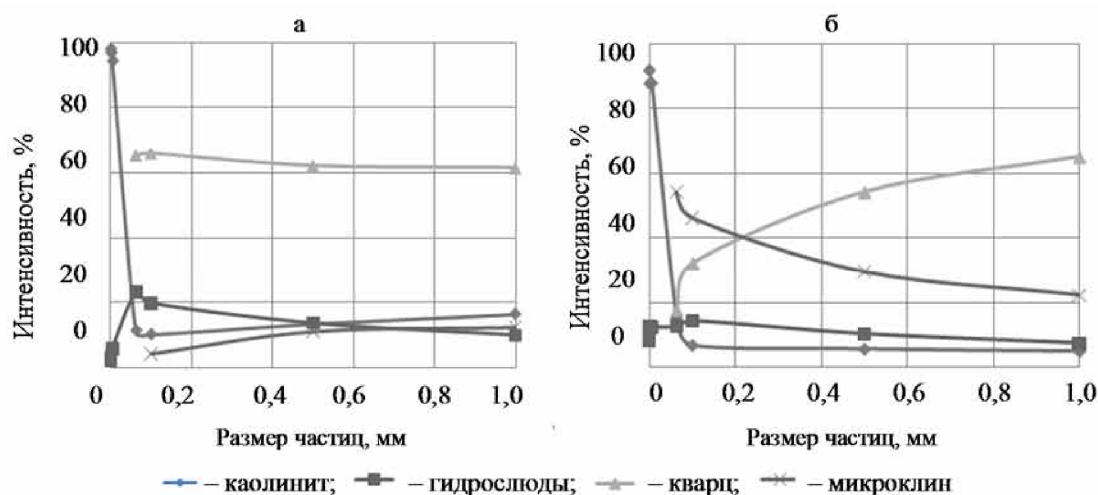


Рисунок 1. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от размера частиц каолина. Месторождение: а – «Ситница», б – «Дедовка»

Таблица 1

Повфракционный оксидный химический состав каолинового сырья

Место-рождение каолинов	Размер частиц, мм	Содержание оксидов, %										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
Ситница	Более 1	78,4	12,0	0,58	0,21	0,04	0,06	0,12	0,10	0,32	6,02	2,15
	1–0,5	84,9	7,94	0,57	0,19	–	0,06	0,15	0,11	0,22	4,60	1,26
	0,5–0,1	81,5	9,66	1,26	0,50	0,04	0,06	0,35	0,12	0,19	4,58	1,74
	0,1–0,063	71,2	15,2	2,69	0,93	0,06	0,06	0,68	0,25	0,15	5,28	3,50
	Менее 0,063	46,1	34,6	2,53	0,94	–	0,23	0,42	0,81	0,47	2,00	11,90
	Средняя проба	61,7	25,1	1,56	0,68	–	0,19	0,45	0,71	0,12	3,85	5,64
Дедовка	Более 1	86,3	7,17	0,24	0,08	–	0,05	–	–	0,10	5,48	0,58
	1–0,5	83,6	8,65	0,19	0,07	–	0,04	–	–	0,12	6,55	0,78
	0,5–0,1	76,9	12,6	0,20	0,16	–	0,03	–	–	0,13	8,82	1,16
	0,1–0,063	72,2	15,6	0,25	0,18	–	0,04	–	–	0,15	9,47	2,11
	Менее 0,063	50,7	33,4	1,05	0,63	0,11	0,21	0,11	–	0,01	3,24	10,54
	Средняя проба	70,3	19,0	0,46	0,26	0,06	0,09	0,06	0,02	0,10	6,02	3,63

рутил (0,3 и 0,7 %). В качестве глинообразующих минералов содержатся каолинит, гидрослюда (иллит, гидромусковит) и монтмориллонит (0,01 и 0,02 %).

На рисунке 2 приведены электронно-микроскопические снимки природных и обогащенных каолинов месторождений Республики Беларусь, где частицы каолинита представлены в виде крупных сростков, состоящих из наложенных друг на друга искаженных пластинчатых частиц различной толщины, близких к шестигранной форме.

Размеры частиц каолинита, различимых на приведенных снимках, составляют для природного каолина «Ситница» 0,16–3,41 мкм, обогащенного – 0,14–2,11 мкм, для природного каолина «Дедовка» – 0,27–2,47 мкм, обогащенного – 0,19–2,03 мкм.

В таблице 2 приведены рассчитанные по методу Б. Б. Звягина [2] структурные химические формулы каолинита первичных обогащенных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка». В сравнении с формулой каолинита $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ в исследованных каолинах определяется избыток Si, связанный с незначительной примесью кремнезема, а также недостаток Al и гидроксид-ионов (ОН), обусловленный наличием гидрослюда. Выявлено, что в тетраэдрическом и октаэдрическом слое могут присутствовать катионы Mg^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} . Ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , вероятно, находятся только в межслоевом пространстве в виде обменных катионов, а в основном их содержание будет определяться тонкодисперсными примесными минералами материнской породы каолинов.

Анализ ИК-спектров природных каолинов в высокочастотной области позволил установить наличие ОН-групп в межслоевом пространстве, внутри и на поверхности октаэдрического слоя, а также адсорбированных молекул воды. В низкочастотной области на ИК-спектрах сосредоточены полосы поглощения силикатных структур каолинов, а также интенсивные полосы деформационных колебаний связей Si–O–Si, характерные для необогащенных каолинов. Выявлено возможное наличие в природных каолинах белорусских месторождений минерала каолинитовой группы – диккита. Определены значения показателя индекса кристалличности (по Хинкли) для природных и обогащенных каолинов «Ситница» (0,94 и 1,11) и «Дедовка» (0,98 и 1,04) в сравнении с известным просяновским каолином (1,31).

Установлено, что процесс обогащения каолинов обоих месторождений с целью максимального выхода каолинита необходимо проводить с выделением фракций менее 0,063 мм с

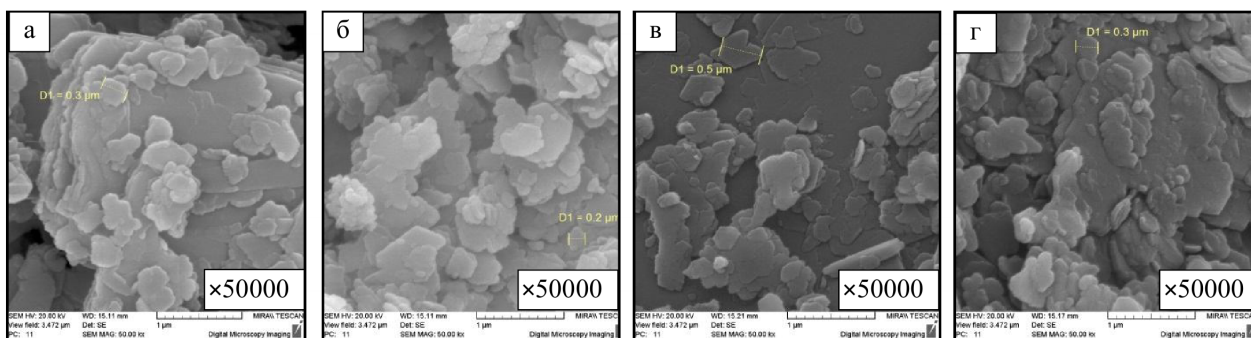


Рисунок 2. Электронно-микроскопические снимки каолинового сырья. Каолин «Ситница»: а – природный, б – обогащенный, «Дедовка»: в – природный, г – обогащенный

Таблица 2

Структурные химические формулы каолинита обогащенных каолинов белорусских месторождений

Наименование месторождения	Эмпирическая химическая формула
Ситница	$K_{0,223}Na_{0,08}Ca_{0,022}(Mg_{0,055}Fe_{0,166}Al_{3,563})[Ti_{0,062}Si_{4,027}O_{10,668}](OH)_{6,942}$
Дедовка	$K_{0,361}Na_{0,002}Ca_{0,02}(Mg_{0,014}Fe_{0,069}Al_{3,439})[Ti_{0,041}Si_{4,429}O_{10,986}](OH)_{6,148}$

учетом минерального, химического и гранулометрического составов, а также индивидуальных особенностей конкретного месторождения.

Физико-химические и технологические свойства природных и обогащенных гидравлическим ситовым способом каолинов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Физико-химические и технологические свойства каолинов

Наименование показателя	Наименование месторождения			
	каолин «Ситница»		каолин «Дедовка»	
	природный	обогащенный	природный	обогащенный
Коэффициент чувствительности к сушке	0,13	0,29	0,10	0,16
Воздушная усадка, %	4,1	5,7	3,9	4,8
Запесоченность, %	65,2	1,8	60,4	2,7
Показатель упругости, кг/м ³	49	1320	60	1440
Порог структурообразования, кг/м ³	1175	1120	1355	1300
Число пластичности	6,9	18,5	2,9	12,6
Адсорбция метиленового голубого, мг/г	9,5	14,3	6,4	9,0
Концентрация водородных ионов (рН)	5,7	4,8	6,6	7,9
Огнеупорность, °С	1620	1710	1750	1780
Водопоглощение (Т _{обж} = 1400 °С), %	4,17	2,44	4,83	1,52
ТКЛР образцов (Т _{обж} = 1400 °С), ·10 ⁻⁶ , К ⁻¹	6,74	6,21	6,51	5,95

Анализ полученных данных позволил установить существенные отличия природных и обогащенных каолинов «Ситница» и «Дедовка» по запесоченности, показателю упругости, пластичности и адсорбции метиленового голубого, связанные с удалением кварцевых и полевошпатовых примесей в процессе их обогащения.

Все термические эффекты при нагревании каолинов Республики Беларусь в обогащенном виде выражены более интенсивно по сравнению с природными из-за отсутствия в них примесных минералов, поскольку их дериватограммы приближаются к кривым ДСК чистого каолинита. В интервале температур 20–1100 °С на кривой ДСК отмечены два наиболее значимых термоэффекта: образование метакаолинита (минимум эндоэффекта соответствует температурному интервалу 520–540 °С с небольшим смещением для каолина «Дедовка» на 5–38 °С) и процесс муллитизации (максимум экзоэффекта при 970–1010 °С). Для обогащенных белорусских каолинов следует отметить отсутствие раздвоения пика в виде ступеньки в температурном интервале 570–580 °С, связанного с полиморфным превращением кварца, по сравнению с природными каолинами «Ситница» и «Дедовка».

На дилатометрических кривых каолинов белорусских месторождений фиксируется значительная общая усадка при температурах удаления кристаллизационной воды и начала муллитизации каолинита. Спекание для каолина «Ситница» фиксируется при следующих температурах, °С: природный – 1361, обогащенный – 1225, для каолина «Дедовка», °С: природный – свыше 1400, обогащенный – 1257. Процесс размягчения за счет образования жидкой фазы соответствует температуре 1362 °С для обогащенного каолина «Ситница» с общей усадкой 15,70 % и 1343 °С – для обогащенного каолина «Дедовка» с усадкой 10,45 %.

Таким образом, природные каолины месторождений «Ситница» и «Дедовка» по большинству показателей не соответствуют требованиям ГОСТ 21286–82 на обогащенное каолиновое сырье: значительное количество кварцевых, полевошпатовых и железосодержащих

примесей ограничивает их применение для производства беложгущихся изделий. Вместе с тем, проведенные исследования показали возможность использования природных каолинов белорусских месторождений для производства некоторых видов огнеупорных и строительных керамических материалов, что позволит расширить минерально-сырьевую базу керамической промышленности.

Список литературы

1. Дудеров Ю. Г., Дудеров И. Г. Расчеты по технологии керамики : справ. пособие. – М. : Стройиздат, 1973. – 80 с.
2. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин / Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-т , сост.: коллектив авт. под рук. М. Ф. Викуловой , гл. ред. П. М. Татаринев. – М. : Госгеолтехиздат, 1957. – 448 с.
3. Сергиевич О. А., Дятлова Е. М., Малиновский Г. Н., Баранцева С. Е., Р. Ю. Попов. Особенности химико-минералогического состава и свойства каолинов белорусских месторождений // Стекло и керамика. 2012. № 3. – С. 25–31.