

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ ПРИ ОЦЕНКЕ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ

*Е. В. Белозуб*

*Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, bel@mineralogy.ru*

Каолин – важнейшее сырье для производства тонкой керамики, глиноземистых огнеупоров, есть опыт использования каолинового сырья в качестве добавок в оптоволокно и цементы [Аргынбаев, Стафеева, 2009]. Для керамической промышленности важными технологическими свойствами каолинов являются белизна и разжижаемость – способность суспензии каолина образовывать тонкий черепок, а также термическая устойчивость. Белизна определяется количеством пигментирующих примесей, т.е. химическим составом сырья. Термическая устойчивость и разжижаемость в большей мере зависят от размеров выделений и структурных особенностей каолина, а также от примесей других слоистых силикатов [Шамриков, 2001]. Эти свойства не всегда удается напрямую сопоставить с химическим составом, а их контроль нуждается в использовании методов рентгенографии и термического анализа.

Процедура обогащения природных каолинов сводится, как правило, к рассеиванию просушенного при температуре  $\leq 60$  °С сырья и классификации по крупности. Анализ обогащенных каолинов предполагает работу с пробами, подвергшимися термической обработке, что часто не позволяет полноценно оценить минеральный состав сырья.

Объектом изучения являются природные и обогащенные каолины месторождения Журавлиный Лог (Челябинской обл.). В составе первичных каолинов преобладают каолин и кварц, подчиненное значение имеют неупорядоченный смектит, иллит, реликтовый полевой шпат, анатаз, редкие акцессорные – магнетит и другие железосодержащие фазы. При электронномикроскопическом исследовании было установлено повышенное содержание галлуазита [Горбачев и др., 2007]. Рентгенографически показано, что галлуазит представлен преимущественно 7-А разновидностью. Несмотря на то, что журавлиноложский каолин содержит меньше пигментирующих примесей и щелочей, чем каолин классического Просяновского месторождения (Украина), его разжижаемость хуже, что рядом исследователей связывается с присутствием галлуазита и меньшим совершенством кристаллической структуры каолина [Шамриков, 2001; Дроботова, 2006].

Для исследования были взяты пробы каолина-сырца (1 и 2) и обогащенных каолинов (1-1, 2-1), в том числе с разной разжижаемостью (П-794, П-575 и П-569). Для сравнения изучен каолин Просяновского месторождения. Цель работы состояла в выявлении минералогических особенностей, ответственных за разжижаемость каолина.

Для каждого образца были получены дериватограммы (автоматизированный дериватограф Q-1500D, аналитик П. В. Хворов) и дифрактограммы, снятые в воздушно-сухом, интеркалированном глицеринном и прокаленном при 550–580 °С состоянии (ДРОН-2.0, Fe-K $\alpha$ , Shimadzu XRD-6000, Cu-K $\alpha$ ).

Термограммы каолина-сырца и обогащенного каолина резко отличаются друг от друга как по общей потере массы за счет удаления молекулярной и гидроксильной воды, так и по количеству удаленной воды, а также по характеру термической кривой (табл.).

Каолин-сырец характеризуется большим содержанием воды в целом с преобладанием низкотемпературной молекулярной воды в ее общем количестве (табл.). Эндотермический эффект с максимумом на 120 °С, соответствующий низкотемпературной потере веса, начинается при температуре около 50 °С и заканчивается при температуре около 220 °С.

*Таблица*

**Термическое поведение природных (1, 2) и обогащенных каолинов**

№ п.п.	Номер пробы	Первый эндотермический эффект		Второй эндотермический эффект		Суммарная потеря веса, %
		Т°	Потеря веса, %	Т°	Потеря веса, %	
1	1	120, 150 плечо	21	580	7	28
2	2	120	11	575	5	16
3	1-1	95	2.3	575	11.7	14.0
4	2-1	110	2.4	565	10.3	12.7
5	П-794	95	0.8	575	12.7	13.5
6	П-575	100	1.5	575	12.5	14.0
7	П 569	100	1.2	570	9.8	11.0
8	П-2	–	–	568	14	14.0

*Примечание:* П-794 разжижается, П-575 и П-569 плохо разжижаются, П-2 – каолин Просьяновского месторождения, хорошо разжижается.

Обогащенный каолин содержит меньшее количество воды, при этом низкотемпературная составляющая уменьшается почти на порядок, в то же время содержание высокотемпературной (гидроксильной) воды увеличивается за счет увеличения доли каолинита. После просушивания и обогащения содержание низкотемпературной воды составляет от 0.8–1.5 до 2.3–2.4 в зависимости от режима просушивания и хранения. Первый эндотермический эффект при 95–110° сопровождается небольшой потерей веса и свидетельствует о присутствии молекулярной воды, возможно, связанной как с галлуазитом, так и со смектитовой компонентой (табл.). Максимальное количество молекулярной воды установлено в пробах 1-1, 2-1 и П-575 (с самой низкой разжижаемостью), минимальное – П-2 (Просьяновский каолин), из проб Журавлиного Лога – П-794.

Рентгенограммы каолинов-сырцов, помимо отражений каолина, кварца и реликтового полевого шпата, содержат рефлексы иллита и смектитовой компоненты со слабой слоевой упорядоченностью и широким первым базальным отражением с центром тяжести 15 А. Содержания смектита варьируют. Обе пробы содержат гидрослюду с базальными отражениями ~9.97 и 5 А. В пробе 1 наблюдается плечо на отражении гидрослюды в направлении к большим углам, в пробе 2 это плечо индивидуализировано. Плечо, вероятно, связано с частично дегидратированным 10-А галлуазитом.

При просушивании в процессе обогащения последовательность отражений каолинита и гидрослюды сохраняется, однако индивидуализированные отражения смектита исчезают, уступая место широкому гало в области малых углов. В пробе 2-1 появляется широкое отражение с центром тяжести 9.3 А, которое соответствует частично дегидратированному 10-А галлуазиту.

В воздушно-сухом состоянии базальные отражения каолинита симметричные, образуют целочисленную серию, свидетельствующую о его структурной однородности. Отражения иллита несимметричные, причем в пробе П-569 отмечается слабое плечо на 10,3А, а в пробе П-575 – на 10.5 и 9.6 А. Кроме этого, в пробах П-575 и П-569 наблюдается незначительное искажение формы фоновой кривой в сторону увеличения фона в диапазоне 14–15 А. Соотношение интенсивности первого базального отражения каолинита к первому базальному отражению иллита варьирует, максимальное количество слюдистой фазы наблюдается в пробе П-575, а минимальное – П-794. Степень разрешенности рефлексов 020, 1,-1,0 и 1, -1,1 примерно одинаковая во всех пробах, индекс Хинкли составляет примерно 0.5–0.7 [Рентгенография..., 1983], что соответствует ранее установленным особенностям каолинита месторождения Журавлиный Лог.

Форма и положение отражений каолинита в образцах как каолина-сырца, так и обогащенного каолина, при интеркаляции глицерином не изменились. Фон в малоугловой области увеличился, но индивидуализированные отражения смектита не зафиксированы,

что свидетельствует о низкой упорядоченности смектитовой компоненты. Отражения гидрослюды сохранили положение максимума, но стали более симметричными. В просушенных при более высоких температурах образцах наметилась зависимость разжижаемости от изменения формы фоновой кривой. В пробе разжижаемого каолина П-794 форма не изменилась, в плохо разжижаемых каолинах П-575 отмечено слабое увеличение фона с максимумом на 12.6 А, а в П-569 – появилось очень широкое отражение небольшой интенсивности с центром тяжести 15.5 А. Такое поведение свидетельствует о присутствии плохо упорядоченной смектитовой (разбухающей) фазы в пробах плохо разжижаемых каолинов П-575 и П-569.

После прокаливания при 580 °С в течение 1 часа отражения каолинита исчезли, отражения гидрослюды стали симметричными при сохранении углового положения. В пробе П-575 после прокаливания появилось слабое отражение с максимумом на 14 А, которое можно связать с незначительным присутствием плохо окристаллизованного алюмохлорита. Учитывая сходство термического поведения каолинита и алюмохлоритов, на термограммах это соединение не проявилось.

Известно, что межслоевая вода в слоистых глинистых минералах лабильна, т.е. в зависимости от влажности среды ее количество может варьировать в широких пределах. Реакция насыщения обратима, т.е. просушенные пробы с течением времени способны восстанавливать межслоевую воду. В составе изученного сырья присутствует два минерала, способные накапливать воду в межслоевом пространстве – смектит и галлуазит, кроме того, глинистые частички каолинита способны сорбировать воду на поверхности.

Данные предыдущих исследований, выполненных специалистами ВНИИ «Геолнеруд» (Казань), свидетельствуют о том, что пробы каолина-сырца и просушенных и обогащенных каолинов содержат «аморфную фазу» [Гордачев и др., 2007]. Проведенные нами исследования позволяют говорить о смектитовой природе слабоокристаллизованного вещества. Оценить количественно содержание смектитовой фазы сложно, т.к. сами каолиниты Журавлиного Лога плохо окристаллизованы и содержат примесь галлуазита. Однако, на качественном уровне показано, что на реологические свойства каолинов влияет не только наличие галлуазита, но и количество смектитовой фазы.

Таким образом, для оценки каолинового сырья необходимо применение комплекса физических методов с обязательным анализом вещества, не подвергавшегося термической обработке, что позволяет выявить и охарактеризовать на качественном уровне неупорядоченную смектитовую фазу.

Автор благодарен З. В. Стафеевой (ЗАО Пласт-Рифей) за предоставленные образцы и информацию о технологических свойствах каолинов.

### Литература

*Аргынбаев Т. М., Стафеева З. В.* Каолинсодержащие продукты месторождения «Журавлиный Лог» // Стекло и керамика, 2009. № 1.

*Горбачев Б. Ф., Васянов Г. П., Какорин В. И., Лузин В. П.* Каолины и серицититы Пластовского каолиноносного района (Челябинская область) // Литология и полезные ископаемые, 2007. № 2. С. 187–200.

*Дроботова О. В.* Изучение разжижаемости каолинов месторождения Журавлиный Лог // Технология керамики и огнеупоров – материалы семинара. Белгород: БГУ, 2006.

Рентгенография основных типов породообразующих минералов. Ред. В. А. Франк-Каменецкий. Ленинград: Недра, 1983. 360 с.

*Шамриков А.С.* Возможности обогащения каолинов месторождения «Журавлиный Лог» // Стекло и керамика. 2001. № 7. С. 24–27.