

РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

УДК 667.62

АРШИННИКОВ Д. І.; СВИДЕРСЬКИЙ В. А., д.т.н., проф.; НУДЧЕНКО Л. А.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

СКЛАД, СТРУКТУРА І ДИСПЕРСНІСТЬ ПРИРОДНОЇ КРЕЙДИ РОДОВИЩ УКРАЇНИ

Досліджено склад, структуру, дисперсність і морфологію природної крейди родовищ України. Дана їх кількісна оцінка у порівнянні з імпортованими кальцитами виробництва Туреччини.

Ключові слова: карбонати кальцію, крейда, кальцити, хімічний склад, дисперсність, морфологія, мінералогічний склад, доломітизований кальцит, арагоніт.

© Аршинніков Д. І., Свідерський В. А., Нудченко Л. А., 2016.

Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень. За кількістю матеріалів, що використовують у лакофарбовій промисловості, карбонати кальцію є найбільш важливими наповнювачами. У країнах ЄС на карбонат кальцію у формі кристалічного кальциту і аморфної крейди припадає 80...90 % усіх використовуваних наповнювачів. В Україні близько 55 % тонкодисперсної крейди використовують для наповнення пластичних мас [1].

В основу класифікації карбонатних порід за мінеральним складом покладено відносний вміст в них головних мінералів – кальциту й доломіту, а також нерозчинних у соляній кислоті залишків. Останні утворюють піщану, алевритову й глинисту частини низки змішаних порід. Винятки є однією із найбільш розповсюджених карбонатних порід. Вони містять передусім кальцит і, рідше, арагоніт.

Залежно від умов утворення, серед вапняків виділяють декілька типів. Органогенні вапняки утворюються внаслідок накопичення й наступного діагенезу на дні моря кістяків і раковин дрібних морських тварин. Крейда складається із скелетних залишків вимерлих організмів, аморфного й кристалічного кальциту і належить до органогенних вапняків. Порошкоподібний кальцит (20...60 % мас.) утворює гранули або кутовато-округлі зерна розміром 0,2...2,0, рідше – 10 мкм. Кристали кальциту (5...10 % мас) зазвичай заповнюють пори й тріщини. Усі вони є вторинними, діагенетичними. Нерозчинний осад, в якому переважають частинки <0,01 мкм, складається із зерен піротенного кварцу, польових шпатів, глинистих мінералів, гідроксидів, акцесорних мінералів, аутигенних цеолітів, баритів, глауконіту, опалу, гіпсу, піриту, марказиту, гідроксидів заліза тощо [2].

Згідно з DIN 55918 природні карбонати кальцію поділяють на крейду й кальцит. Найважливіша характеристика крейди – наявність залишкових раковин. Залежно від чистоти продукт класифікують як карбонат кальцію КА і КВ (мінімум 96 і 90 % CaCO₃, відповідно). В основному аморфні осадові породи, що використовують для виробництва крейди, мають незначний ступень упорядкованості, легко руйнуються і можуть бути розмелені як вологим, так і сухим методами. Особливо тонку осажену крейду отримують сепарацією з наступним прокатуванням осаженого продукту в шари.

Природний кальцит – переважно подрібнений світлий мармур (карбонат кальцію типу С) – у розмеленому стані містить індивідуальні частинки, що складаються з одиничних кристалів або їхніх фрагментів. У природній крейді карбонат кальцію має мікрокристалічну будову, у кальциті – крупнокристалічну. Кальцит, що одержано подрібненням мармуру, характеризується високою чистотою і, на відміну від інших природних карбонатів кальцію, не містить карбонату магнію [1].

Загальним для всіх карбонатів кальцію є їхня невисока твердість і стійкість до кислот, а також лужний рН, що дозволяє використовувати їх як буфер. Карбонати кальцію є нетоксичними і дуже світлими ($L \leq 80$ для крейди, ≤ 85 – для природного кальциту, ≤ 95 – для синтетичного кальциту).

Зважаючи на майже необмежені поклади та значні обсяги видобутку, найбільш перспективними для застосування в складі композитів є карбонати кальцію на основі природної осадової крейди. Поклади вітчизняних кальцитів метаморфічного походження є невеликими.

Карбонатні наповнювачі на основі природної осадової крейди вітчизняного виробництва характеризуються стабільністю хімічного складу, високою дисперсністю, близькою до сферичної формою частинок, простотою регулювання розміру останніх, легкістю розподілу в більшості полімерів, здатністю зменшувати усадку під час

формування, відносно низькою жорсткістю композиції навіть за високого ступеня наповнення, безпечністю і відсутністю запаху, стабільністю перерахованих властивостей в широкому інтервалі температур.

Головною перевагою крейди як наповнювача є висока світлостійкість, здатність зменшувати внутрішні напруження в покриттях і запобігати їхньому розтріскуванню під час експлуатації. Подрібнений мармур (мікрокальцит) використовують для отримання світлих атмосферостійких покриттів, особливо коли потрібна високі міцність і твердість [3]. Широке використання кальциту пояснюється такими його властивостями, як низька потреба в зв'язуючому, високі атмосферостійкість і сумісність із пігментами, високий коефіцієнт відбиття, низька гідрофільність.

Карбонатні наповнювачі здатні до протикорозійної дії. Остання ґрунтується на тому, що в корозійній комірці під лакофарбовим покриттям утворюється концентрація гідроксильних іонів, достатня для переведення заліза в пасивний стан без гідролізу плівкоутворювача.

Метою статті є встановлення особливостей складу, структури й морфології карбонатних наповнювачів на основі вітчизняної природної крейди порівняно з імпорними кальцитами (виробник – Туреччина).

Виклад основного матеріалу. Як об'єкти досліджень використано найбільш розповсюджені види осадової крейди з північно-східних регіонів України (виробники – Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів (ММС-1), Сумиагропромбуд (МТД, ММС-1, ММС-2)) і Донбасу (АПП «Надра», Волчегорський крейдяний кар'єр (ММС-1, ММС-2, КН-5), СІС «Сода» (КНН), Слов'янський крейдо-вапняний завод (ММС-1)). Порівняння здійснювали з найбільш розповсюдженими марками кальцитів турецького виробництва (Omyacarb, AnaCarb, Normal).

Співставлення здійснювали за хімічним складом (рентгенофлуоресцентний аналіз), дисперсністю (седиментаційний аналіз) і результатами ІЧ-спектроскопії [4].

Установлено, що вміст кальцію у вітчизняних карбонатах становить 97,1...98,1 проти 98,7...99,3 % мас. у турецьких; силіцію – 1,0...2,1 і 0,6...1,0; фарбувального оксиду феруму – 0,2...0,6 і 0,04...0,20 % мас. Окрім того в складі вітчизняних карбонатів наявні 0,04...0,14 % мас. мангану (табл. 1, 2).

Дисперсність досліджених карбонатів є різною. Це стосується як імпортих, так і вітчизняних матеріалів. У кальцитах Omyacarb 90 % відповідає фракції із розміром частинок 3...16 мкм, тоді як наповнювачі AnaCarb мають значно вужчий розподіл (2...7 мкм). Максимальний розмір кальцитів (за вмісту до 10 % мас.) у першому випадку становить 23...57, у другому – 28...35 мкм (рис. 1). Найменший розмір частинок зафіксовано для Волчегорської осадової крейди.

Таблиця 1 – Елементний склад крейди вітчизняних родовищ

Виробник	Елементний склад, % мас.					
	Ca	Si	Fe	Mn	S	Sr
АПП «Надра»	98,3	1,1	0,3	0,05	0,1	0,2
Волчегорський крейдяний кар'єр	97,1...98,1	1,2...1,9	0,3...0,6	0,06...0,14	0,1	0,1...0,2
Новгород-Сіверський завод будматеріалів	96,8	2,1	0,3	0,07	0,1	0,6
СІС «Сода»	98,2	1,2	0,3	0,05	0,1	0,2
Слов'янський крейдо-вапняний завод	97,8	1,5	0,4	0,04	0,1	0,2
Сумиагропромбуд	97,8...98,1	1,0...1,3	0,2...0,4	0,04...0,06	0,1	0,3...0,4

Таблиця 2 – Елементний склад турецьких кальцитів

Виробник і марка	Елементний склад, % мас.				
	Ca	Si	Fe	S	P
Omyacarb					
1т-КА	99,3	0,7	0,04	–	–
2т-КА	98,7	0,9	–	0,1	0,2
3-КА	98,8	0,8	0,1	–	0,3
5-КР	98,9	0,8	0,03	–	0,3
AnaCarb					
СТ-1	98,7	1,0	–	–	0,3
СТ-3	99,1	0,8	–	0,1	–
Normal 2	99,2	0,6	0,2	–	–
Normal 20	99,1	0,8	–	0,1	–
Nigcal 20	99,3	0,6	–	0,1	–

Уміст фракції до 5 мкм становить залежно від марки продукту 61,5...72,4 % мас. При цьому до 90 % частинок мають розмір до 3 мкм, 10 % – до 25,7 мкм.

Крейда виробництва Сумиагропромбуд містить частинки розміром до 5 мкм у кількості 1,8...17,8 %, 5...10 мкм – у кількості 17,0...89,3 % і понад 25 мкм – 0,1...7,2 % мас. Їхній максимальний розмір у визначених діапазонах становить до 4,7 мкм (80 %), 7,0 і 36,4 мкм (10 %).

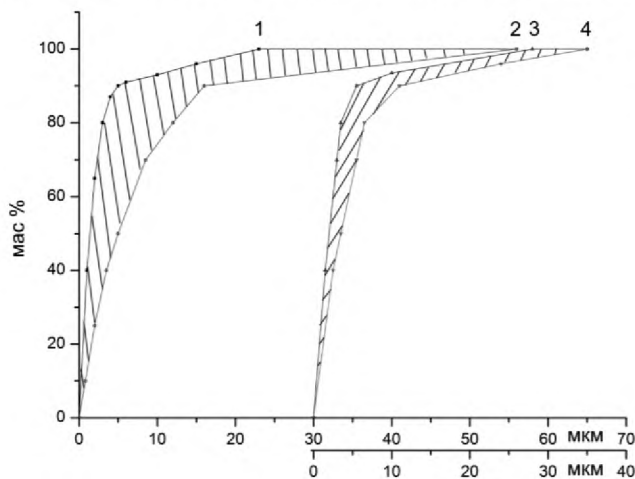


Рис. 1 – Інтегральні криві розподілу кальцитів Оmyacarb (1, 2) і AnaCarb (3, 4)

осадової крейди мають форму куба або паралелепіпеда зі співвідношенням довжини до ширини від 1 : 1 до 1 : (2...5). Досліджувані матеріали мають частинки із заокругленими краями, що є характерним для наповнювачів на основі природної осадової крейди.

Неагрегованим частинкам властива близька до кубічної форма з розміром 0,3...1,0 мкм. Найбільш агрегованими є крейда, вироблена в Новгород-Сіверському та на Сумиагропромбуд (марки ММС-1 і гідрофобна). Максимальна однорідність за розміром і формою частинок є характерною для крейди із Слов'янська й Волчярівського кар'єру (марка КН-5).

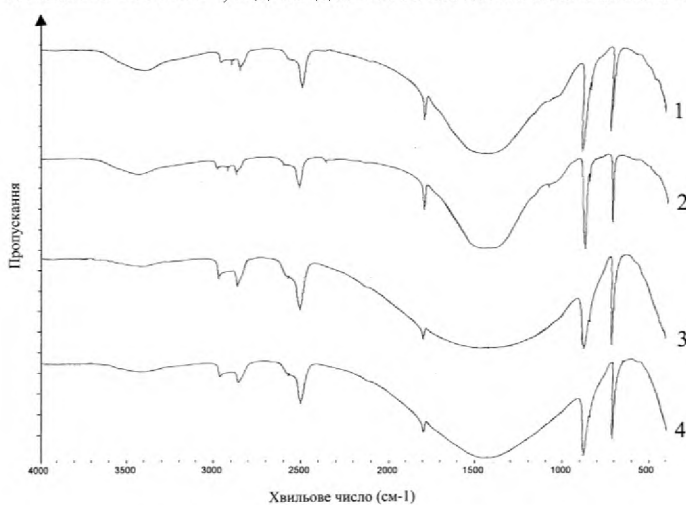
Таблиця 3 – Гранулометричний склад крейди вітчизняних родовищ

Виробник (марка)	Вміст, % мас. від загальної кількості, у фракції розміром, мкм					
	Понад 25	20...25	15...20	10...15	5...10	0...5
АПП «Надра» (гідрофобний)	0,4	9,1	0,9	83,4	1,1	5,1
Волчярівський крейдяний кар'єр (ММС-1, ММС-2, КН-5)	<u>0...1,5*</u>	0,9...6,8	0,7...10,7	0,7...0,8	19,4...32,4	<u>61,5...72,4*</u>
Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів (ММС-1)	10 % – 25,7	0,7	2,1	0,9	87,7	90 % – 4,6
СІС «Сода» (КНН)	<u>0,0*</u>	0,8	2,7	2,8	<u>88,1*</u>	5,7
Слов'янський крейдо-вапняний завод (ММС-1)	10 % – 25,7	0,8	2,7	2,8	90 % – 7,3	5,7
Сумиагропромбуд (МТД, ММС-1, ММС-2, гідрофобний)	<u>1,0*</u>	1,6	3,4	<u>4,2*</u>	<u>86,2*</u>	3,6
	10 % – 56,9	1,6	3,4	10 % – 10,39	80 % – 5,7	3,6
	<u>0,1...7,2*</u>	0,7...2,4	0,8...13,9	1,1...45,8	<u>17,0...89,3*</u>	<u>1,8...17,8*</u>
	10 % – 36,4	0,7...2,4	0,8...13,9	1,1...45,8	10 % – 7,0	80 % – 4,7

* У чисельнику – вміст фракції, у знаменнику – частка, % мас., частинок, менша максимального розміру, мкм

Метод ІЧ-спектроскопії в поєднанні з хімічним аналізом дозволяє отримати об'єктивну інформацію щодо мінералогічного складу досліджених карбонатів. Хоча їхні ІЧ-спектри мають багато спільного, у кожному присутні свої особливості. Зокрема, для Nigcal 20 фіксується присутність інтенсивних смуг поглинання 2513,6, 1798,7, 875,2 та 722,2 см⁻¹, що зумовлено коливаннями карбонатів у модифікації кальциту [5]. Доломітованим кальцитам відповідають інтенсивна й широка смуга поглинання 1417 і незначна 2605 см⁻¹. Арагоніту відповідає малоінтенсивна смуга поглинання 850 см⁻¹ (рис. 2).

Схожа картина спостерігається і для Normal 20 (із незначною (до 1 cm^{-1}) відмінністю в розташуванні смуги поглинання). Виключенням є інтенсивна смуга поглинання доломітизованого кальциту. Зсув максимуму становить $8,4 \text{ cm}^{-1}$ у бік більших частот. У досліджених кальцитах присутня також слабка смуга поглинання 1100 cm^{-1} , відповідальна за валентні коливання зв'язку Si–O [6].



1 – ММС-1 Волчярівського крейдового кар'єру;
2 – ММС-1 Новгород-Сіверського заводу будматеріалів;
3 – Nigcal 20; 4 – Normal 20

Рис. 2 – ІЧ-спектри карбонатів

останнього свідчить і малоінтенсивна смуга 848 cm^{-1} . Наявність валентних коливань зв'язків Si–O підтверджується наявністю незначної смуги 1085 cm^{-1} .

Висновок. Досліджено хімічний склад природної крейди основних родовищ північно-східної України і Донбасу. Установлено, що вміст кальцію в їхній структурі є до 1,5 % мас. меншим, а йонів кальциту й феруму – на 1,1 і 0,40 % мас. більшим, ніж у турецьких кальцитах.

Доведено, що за гранулометричними показниками вітчизняні крейди не поступаються закордонним, а крейди Волчярівського й Новгород-Сіверського родовищ є кращими за них, оскільки мають вищу і більш однорідну дисперсність. Частинки осадової крейди мають переважно форму куба або паралелепіпеда зі співвідношенням довжини до ширини від 1 : 1 до 1 : (2...5).

Установлено, що в складі вітчизняних крейд присутні кальцити, доломітизовані кальцити та арагоніти. Аналогічні мінерали зафіксовані й у складі турецьких кальцитів.

Список використаної літератури

1. Седых В. А. Технические свойства упаковочных пленок на основе ПВХ / В. А. Седых, А. В. Жучков // Вестн. Воронежского гос. ун-та инж. технологий. – 2013. – № 2.
2. Брок Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке. – М. : Пэйнт Медиа, 2004. – 548 с.
3. Торопов Н. А. Кристаллография и минералогия / Н. А. Торопов, Л. Н. Булак. – Л. : Изд-во лит. по строительству, 1972. – 502 с.
4. Бабаевский П. Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов / П. Г. Бабаевский. – М. : Химия, 1981. – 736 с.
5. Свідерський В. А. Фізико-хімічні властивості поверхні каолінів і каолінвмісних глин та їх водних дисперсій / В. А. Свідерський, В. Г. Сальник, Л. П. Черняк. – К. : Знання, 2012. – 168 с.
6. Кудеярова Н. П. Меховые толщи Белгородской области: состав, структура и свойства / Н. П. Кудеярова, В. В. Назарова, В. П. Рожков // Строительные материалы. – 2010. – № 8. – С. 55–57.
7. Караваяев Т. А. Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваяев, В. А. Свідерський // Вісн. Нац. техн. ун-ту «Харківськ. політехн. ін-т». – 2012. – № 32. – С. 116–121.

Надійшла до редакції 14.10.2015

Arshynnikov D. I., Sviderskyi V. A., Nudchenko L. A.

COMPOSITION, STRUCTURE AND DISPERSION OF NATURAL CHALK DEPOSITS OF UKRAINE

The widespread use of calcium carbonate in the composition of building materials of different functions requires a thorough study of its basic physical and chemical properties. The relevance of these studies determined the extensive use of imported carbonate fillers and the possibility of substitution on the background of an extensive mining and processing possibility of domestic materials of similar composition.

Therefore, in order to obtain an objective comparative assessment of Ukrainian carbonate fillers with the imported Turkish samples (manufacturers Omyacarb, Ana Carb), studies were conducted in the comparison of chemical and mineralogical composition, dispersion and morphology.

Established that according to roentgenfluorescent analysis, major differences in calcium content not exceeding 1.5 wt. %, A 96.8–99.3 of the total content. Number of silytium impurity ions is 0.6–1.0 wt. % for Turkish calcite and 1.0–2.1 for Ukrainian chalk. The concentration of iron ions is respectively 0.03–0.20 and 0.20–0.60 wt. %. Also as part of the last recorded presence of manganese ions (0.04–0.14 wt. %). also present sulfur ions (0.1 wt. %) and strontium (0.1–0.6 wt. %)

The mineralogical composition of the studied carbonates according to infrared spectroscopy are calcite, aragonite and calcite dolomitized.

It should be noted significant differences in the parameters of the absorption band of carbonate ion at 141–1456 cm^{-1} . Its half-width for import of carbonates up to two times more than the domestic. For the last observed presence in the IR spectra absorption bands responsible for the valence fluctuation bonds Si – O. It is reasonable to ascertain the presence of different types of calcite in the studied carbonates.

Particle size analysis using methods designed to control sedimentation and conventional laser convincingly demonstrated advantage of Ukrainian carbonates to Turkish. It is both more content fraction up to 5 microns and the minimum content of fractions with a size exceeding 25 microns. In this way, chalk from Volcheyarovskoy mine up to 90 wt. % of the particles have a size less than 3 microns and 10 wt. % – less than 25.7 microns. The best indicators were found for brand Ana Carb: the number of particle size 2–7 μm is 90 wt. % and the maximum amount of their size at up to 10 wt. Is 28 % – 35 microns.

Presented comparative evaluation particle size distribution of domestic and imported carbonates. With the use of laser methods of process control sedimentation in this quantitative assessment of the minimum and maximum sizes.

Described the morphology of the investigated materials. Analysis of the microstructure during 4000 magnification has showed that domestic sedimentary chalk particles have a cubic shape or paralelepipednu with a ratio of length to width in the range from 1:1 to 1:(2–5). investigated material containing particles with rounded edges. This assessment level of aggregation chalk various domestic deposits.

The suggestions in the domestic advantages of carbonate fillers.

Keywords: polypropylene film, packaging, thermoshrinkage. calciumcarbonate, chalk, calcite, chemical composition, dispersion, morphology, mineralogical composition, dolomitized calcite, aragonite.

References

1. Sedykh, V.A. and Zhuchkov, A.V. (2013), “Technical properties of packaging films based on PVC”, *Vestn. Voronezh State. Univ Ing. Technologies*, no 2.
2. Brok, T. (2004), *Evropeiskoe rukovodstvo po lakokrasochnym materyalam y pokrytyam* [European guidance for paints and coatings], Paint Media, Moscow, Russia.
3. Toropov, N., and Bulak, N. (1972), *Kristallografija i mineralogija* [Crystallography and minerology], Publishing literature on construction, Moscow, USSR.
4. Babaevskyy, P. (1981), *Napolniteli dlja polimernyh kompozicionnyh materialov* [Fillers for composite polymer materials], Khimiya, Moscow, USSR.
5. Sviderskyi, V.A., Salmik, V.G. and Cherniak, L.P. (2012), *Fizyko-khimichni vlastyvosti poverkhni kaoliniv i kaolinvmisnykh hlyn ta yikh vodnykh dyspersiy* [Physico-chemical properties of the surface of kaolin clay and kaolin containing aqueous dispersions], *Znannya*, Kyiv, Ukraine.
6. Kudyarova, N.P., Nazarova, V.V. and Rozhkov, V.P. (2010), “Fur blocks of Belhorodska area: composition, structure and properties”, *Stroitel'nyye Materialy*, no 8, p. 55–57.
7. Karavaev, T. and Sviderskyi, V. (2012), “Particular chemical composition and structure of domestic and imported carbonate fillers”, *News of National technical university “ChPI”*, no 32, p. 116–121.