

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 викопних 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, гідрослюд, 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 осаджену крейду отримують сепарацією з наступним прокатуванням осадженого 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 магнею [1].

Загальним для всіх карбонатів кальцію є їхня висока 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 композицій 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 висока 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 комірі 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), Суміагропромбуд (МТД, ММС-1, ММС-2)) і Донбасу (АПП «Надра», Волчярівський 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; силіциуму – 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 Волчярівської 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
Волчярівський 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
Суміагропромбуд	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 Суміагропромбуд 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 %).

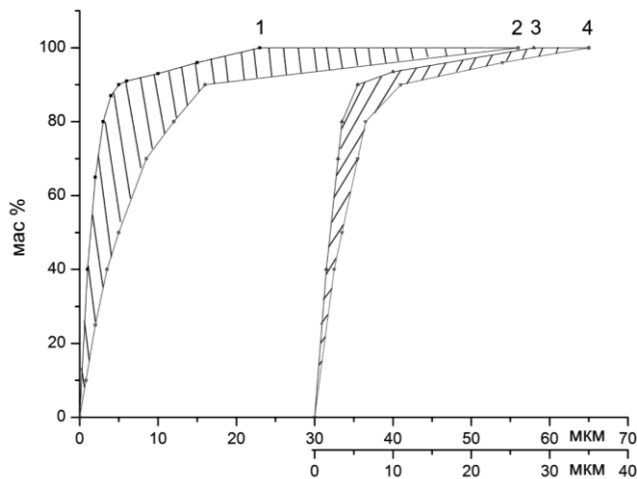


Рис. 1 – Інтегральні криві розподілу кальцитів Omyacarb (1, 2) і AnaCarb (3, 4)

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)	<u>0,0*</u>	0,7	2,1	0,9	87,7	<u>8,6*</u>
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)	<u>1,0*</u>	1,6	3,4	<u>4,2*</u>	<u>86,2*</u>	3,6
Сумиагропромбуд (МТД, ММС-1, ММС-2, гідрофобний)	<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 % – 25,7				90 % – 7,3	90 % – 4,6
	10 % – 25,7			10 % – 10,39	80 % – 5,7	80 % – 4,7
	10 % – 36,4				10 % – 7,0	

* 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 cm^{-1} , що зумовлено коливаннями карбонатів у модифікації кальциту [5]. Доломітованим кальцитам відповідають інтенсивна й широка смуга поглинання 1417 і незначна 2605 cm^{-1} . Арагоніту відповідає малоінтенсивна смуга поглинання 850 cm^{-1} (рис. 2).

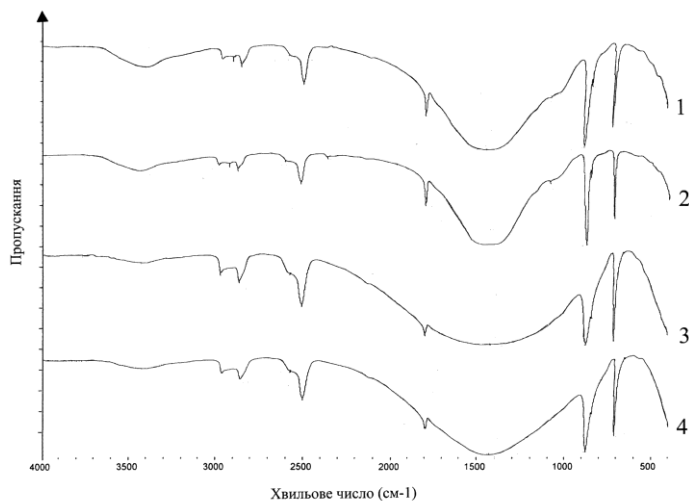
Схожа картина спостерігається і для Normal 20 (із незначною (до 1 cm^{-1}) відмінністю в розташуванні смуги поглинання). Виключенням є інтенсивна смуга поглинання доломітованого кальциту. Зсув максимуму становить 8,4 cm^{-1} у бік більших частот. У досліджених кальцитах присутня також слабка смуга поглинання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

Далі за кількісним вмістом фракції до 10 мкм розташовані матеріали Новгород-Сіверського заводу будматеріалів, СІС «Сода» та Слов'янського крейдо-вапняного заводу, для яких він становить 96,3, 93,8 і 89,8 %. Максимальний розмір частинок цих карбонатів у кількості до 10 % – 25,7...56,9 мкм.

Суттєвий вміст (на рівні 83,4 %) фракції розміром 10...15 мкм у продукції АПП «Надра».

Седиментаційний аналіз дозволяє констатувати більший вміст тонкодисперсних фракцій (до 96,3 %) і менші максимальні розміри (переважно до 10 % – 25,7 мкм) для вітчизняних карбонатів. Наявність такої диференціації дозволяє реалізувати потенційні можливості вітчизняних карбонатів у формуванні оздоблювальних матеріалів щільної структури.

Аналіз мікроструктури зі збільшенням у 4000 разів дозволяє зробити висновок, що частинки



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

Рис. 2 – ІЧ-спектри карбонатів

присутність останнього свідчить і малоінтенсивна смуга 848 см^{-1} . Наявність валентних коливань зв'язків Si–O підтверджується наявністю незначної смуги 1085 см^{-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. Караваев Т. А. Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваев, В. А. Свідерський // Вісн. Нац. техн. ун-ту «Харківськ. політехн. ін-т». – 2012. – № 32. – С. 116–121.

Надійшла до редакції 14.10.2015

Інфрачервоні спектри українських крейд (волчярівської й новгород-сіверської MMC-1) відрізняються від турецьких. Присутність кальциту в них, окрім наведених вище смуг поглинання, фіксується й на $1436,3\text{ см}^{-1}$. Ця смуга є дуже інтенсивною, проте суттєво вузкою, ніж в імпортованих карбонатах (у 1,5...2,0 раза). Про присутність арагоніту свідчать малоінтенсивні смуги поглинання 1460 , 1060 і 848 см^{-1} , доломітизованого кальциту – 2605 см^{-1} . Валентні коливання зв'язку Si–O засвідчує присутність незначної смуги 1100 см^{-1} .

Про наявність кальциту в складі новгород-сіверської крейди MMC-1 свідчать смуги поглинання 2512 , 1797 , 845 і $712,6\text{ см}^{-1}$. Доломітизований кальцит фіксується на 2605 см^{-1} . Особливістю, що вирізняє цю крейду від інших, є присутність інтенсивної й вузької (її півширина на 35 % менша, ніж у волчярівською) смуги поглинання $1456,2\text{ см}^{-1}$, характерною для арагоніту. Про