

В. А. КОВЗАЛЕНКО*, Г. САРСЕНБАЙ, Н. М.-К. САДЫКОВ, Л. М. ИМАНГАЛИЕВА

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»

Алматы, *kovza40@mail.ru

КАОЛИНЫ – НЕКОНДИЦИОННОЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОЕ СЫРЬЕ

Представлен краткий обзор месторождений каолинов на территории бывших союзных республик. Отражен балансовый запас каолинового сырья в России, Украине, Узбекистане, Туркменистане, Грузии и Казахстане. Проведены исследования химического и минералогического состава каолинов Алексеевского, Кызылсоксского и Кулантюбинского месторождений Казахстана, из пяти имеющихся месторождений каолинов и одного месторождения каолиновых кварцитов. Использованы методы химического, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. По данным химического анализа, алексеевский каолин содержит, мас. %: Al_2O_3 – 19,3; SiO_2 – 69,6; Fe_2O_3 – 0,97; Na_2O – 0,15; K_2O – 0,6; потери при прокаливании – 6,3. Полуколичественный рентгенофазовый анализ каолинов Алексеевского месторождения показал следующий минералогический состав, мас. %: кварца – 67,5; каолинита – 31,4; мусковита – 1,1; Кулантюбинского месторождения – наличие следующих минералов, мас. %: кварца – 46; каолинита – 49; алунита – 5,1. Химический состав каолинов месторождения Кулантюбе следующий, мас. %: SiO_2 – 52,6; Al_2O_3 – 13,9; Fe_2O_3 – 0,32; CaO – 0,11; Na_2O – 0,91; K_2O – 1,05; SO_3 – 9,4. Вредными примесями Кулантюбинского месторождения являются оксиды железа и сернистые соединения. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа пробы из месторождения Кызылсок показали содержание, мас. %: Al_2O_3 – 10,8; SiO_2 – 46,0; Fe_2O_3 – 5,0; Na_2O – 1,4; SO_3 – 0,8; K_2O – 1,2; CaO – 10,0; TiO_2 – 0,6. Установлено, что содержание оксида алюминия незначительно, а вредных примесей: оксидов железа и сернистых соединений велико. Поэтому наиболее перспективным для переработки каолинов с целью получения модифицированного жидкого стекла и обогащенного концентрата оксида алюминия признано Алексеевское месторождение.

Ключевые слова: каолины, месторождение, состав химический, минералогический, рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный анализ, оксид алюминия.

Введение. Вовлечение в сферу промышленного производства низкокачественного алюмосиликатного сырья – каолинов, нефелинов, алунитов, зол, глин является важной и актуальной проблемой. Вследствие снижения качества минерального сырья, особенно бокситов и других источников получения глинозема, требуется создание новых и совершенствование существующих комплексных технологий переработки низкокачественных алюмосиликатных пород.

Особый интерес представляют каолины, которые могут рассматриваться как нетрадиционный ресурс алюминиевой и химической промышленности, а также как компоненты для производства огнеупоров, строительных материалов – кирпича, керамических изделий, пористых наполнителей, искусственного щебня. Каолины (белая глина) – светлоокрашенные глинистые породы, в составе которых содержатся в основном 3 компонента: оксиды кремния, алюминия и гидратная вода. Примесями являются другие глинистые минералы – диксит, галлуазит, натритмонтмориллонит, опал,

кристобалит, тридимит, зерна полевых шпатов. Каолины образуются в результате разрушения слюды и полевых шпатов, которые входят в состав гнейсов, гранитов, слюдистых сланцев. Окраска каолинов обычно белая, светло-серая или желтоватая [1, 2].

На территории бывших союзных республик имеется 51 месторождение каолинов с балансовыми запасами около 1,3 млрд. т. Эти запасы сосредоточены в России, Украине, Узбекистане, Казахстане, Грузии и Туркменистане.

В Украине расположены 20 месторождений каолинов с запасами около 400 млн. т. В Узбекистане имеется единственное месторождение с запасами 394 млн. т. В России 25 месторождений каолинов с общими запасами около 270 млн. т. В Казахстане учитываются 5 месторождений каолинов с общими запасами около 260 млн. т.

По одному месторождению каолина находится в Туркменистане – 3 млн. т и Грузии – 1,3 млн. т [3, 4].

Балансовый запас каолина на территории бывших союзных республик представлен на рисунке 1.

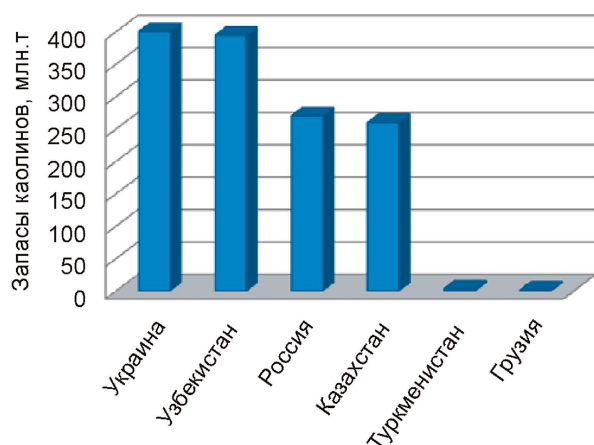


Рисунок 1 – Распределение запасов каолина

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. В данной статье рассматриваются каолины месторождений Республики Казахстан. Государственным балансовым запасом полезных ископаемых в Казахстане учитываются 5 месторождений каолина и 1 месторождение каолиновых кварцитов. Месторождения расположены в Актюбинской (Союзное – 2 участка и Каралауское), Акмолинской (Алексеевское и Елтайское) и Алматинской (Кулантюбинское) областях с общими запасами около 260 млн. т. Запасы Алексеевского месторождения составляют около 60 млн. т [5-7].

С целью проведения исследований по получению модифицированного жидкого стекла и обогащенного концентрата оксида алюминия из каолиновых глин проведен отбор проб каолиновых глин различных месторождений Казахстана и изучены физико-химические характеристики исходного сырья с применением химического, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного видов анализа.

Изучены физико-химический состав и свойства исходного сырья – глин Кулантюбинского, Кызылсоцкого и Алексеевского месторождений.

Результаты рентгенофазового анализа пробы Кулантюбинского месторождения представлены на рисунке 2.

По данным рентгенофазового анализа, основными составляющими пробы глины Кулантюбинского месторождения являются: кварц (SiO_2) – 46 %, каолинит [$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$] – 49 % и алуниит [$\text{K}(\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$] – 5 %.

Рентгенофлуоресцентный анализ пробы Кулантюбинского месторождения выявил следующий состав оксидов в пробе, мас. %: Al_2O_3 – 13,9; SiO_2 – 52,0; Fe_2O_3 – 0,32; Na_2O – 0,92; SO_3 – 9,4; K_2O – 1,05.

Полученные данные рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа показывают, что проба кулантюбинских глин содержит пониженное количество оксида алюминия (Al_2O_3 – 13,9 %) и значительное количество оксида серы (SO_3 – 9,4 %). Оксид серы является вредной и нежелательной примесью.

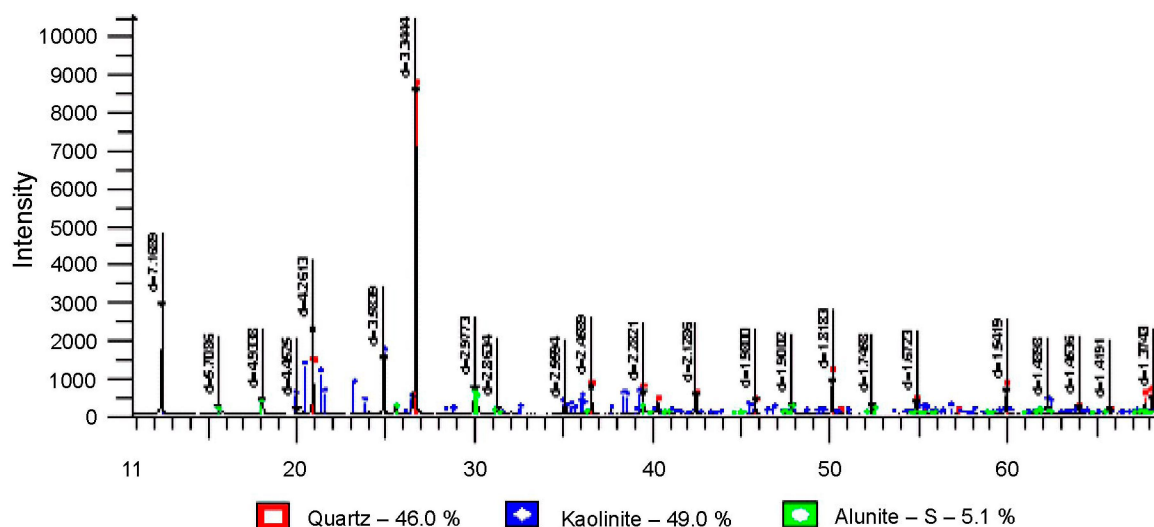


Рисунок 2 – Дифрактограмма глины Кулантюбинского месторождения

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа пробы месторождения Кызылсок показали, что проба содержит оксиды следующего состава, %: небольшое количество Al_2O_3 – 10,8, а также SiO_2 – 46,0; Fe_2O_3 – 5,0; Na_2O – 1,4; SO_3 – 0,8; K_2O – 1,2; CaO – 10,0; TiO_2 – 0,6. Как видно, содержание оксида алюминия незначительно, поэтому данная проба Кызылсоковского месторождения не взята в работу.

Проанализирован химический состав пробы Алексеевского месторождения, которая содержит, %: Al_2O_3 – 19,3; SiO_2 – 69,6; Fe_2O_3 – 0,97; Na_2O – 0,15; S_2O_3 – 0,01; K_2O – 0,6; п.п.п. 6,30, кремневый модуль (μ_{Si}) – 0,28. По данным рентгенофазового анализа, проба Алексеевского месторождения содержит фазы: кварц – 67,5 %, каолинит – $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ – 31,4 %, мусковит – $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH}_1\text{F})_2$ – 1,1% (рисунок 3).

В сравнении с составом проб глин Кулантюбинского и Кызылсоковского месторождений проба глины Алексеевского месторождения характеризуется высоким содержанием оксида алюминия Al_2O_3 – 19,3 % и кремния SiO_2 – 69,6 %, незначительным содержанием оксида железа Fe_2O_3 – 0,97 %, что наиболее выгодно при использовании каолининовых глин Алексеевского месторождения с целью получения силикатного продукта – модифицированного жидкого стекла и концентрата оксида алюминия.

Учитывая минералогические особенности пробы каолининовой глины Алексеевского мес-

торожения, содержащей избыток кварцевой фракции (около 70,0 %), исходная каолининовая глина подвергалась предварительному отделению песочной фракции.

Кварцевая фракция выделялась из каолининовых глин отмывкой при комнатной температуре проточной водой. После отмывки каолининового сырья от песочной фракции получена фракция песка, состоящая из монофазы кварца, содержащая, по данным рентгенофазового анализа, 100 % кварца и глинистая фракция следующего химического состава, мас. %: Al_2O_3 – 31,2; SiO_2 – 51,6; Fe_2O_3 – 0,53; Na_2O – 0,095; K_2O – 1,5; потери при прокаливании – 6,3. Кремневый модуль (0,6) глинистой фракции увеличился в 2,1 раза.

Результаты рентгенофазового анализа кварцевой фракции каолининовой глины Алексеевского месторождения представлены на рисунке 4.

Рентгенофазовый анализ глинистой фракции отразил следующий состав, %: каолинита – 63,2, кварца – 21,6, мусковита – 15,3 (рисунок 5).

Каолин содержит значительное количество песка порядка 50 %, поэтому для удаления избыточного песка каолин подвергается обогащению. Если в исходном сырье содержание частиц каолина размером менее 56 мкм составляет около 40 %, то в обогащенном каолиновом концентрате с содержанием частиц размером менее 2 мкм содержание каолина достигает более 67 % [8].

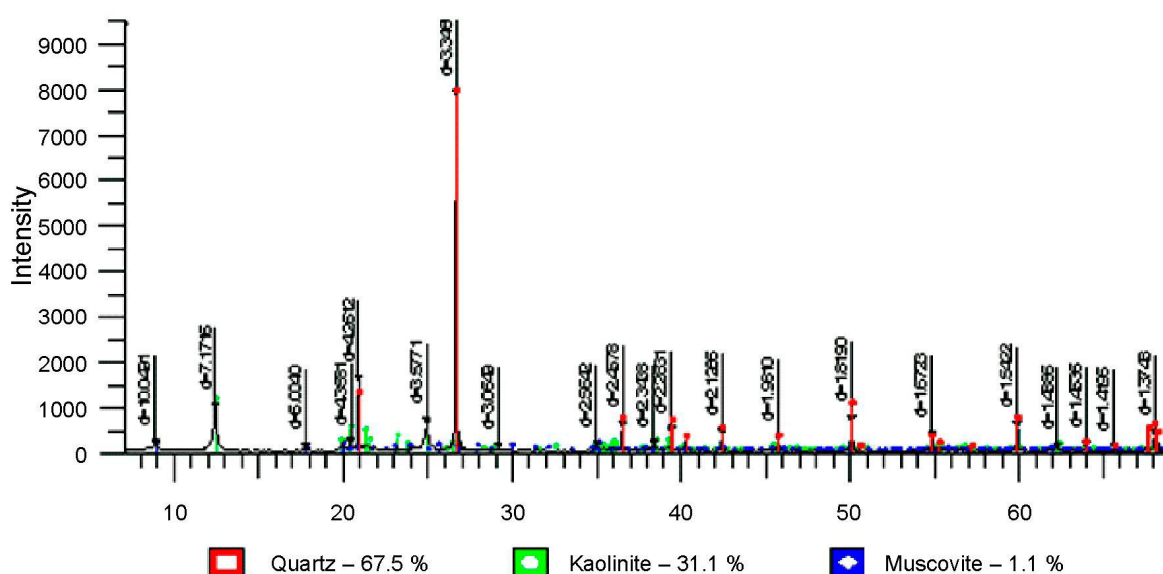


Рисунок 3 – Дифрактограмма глины Алексеевского месторождения

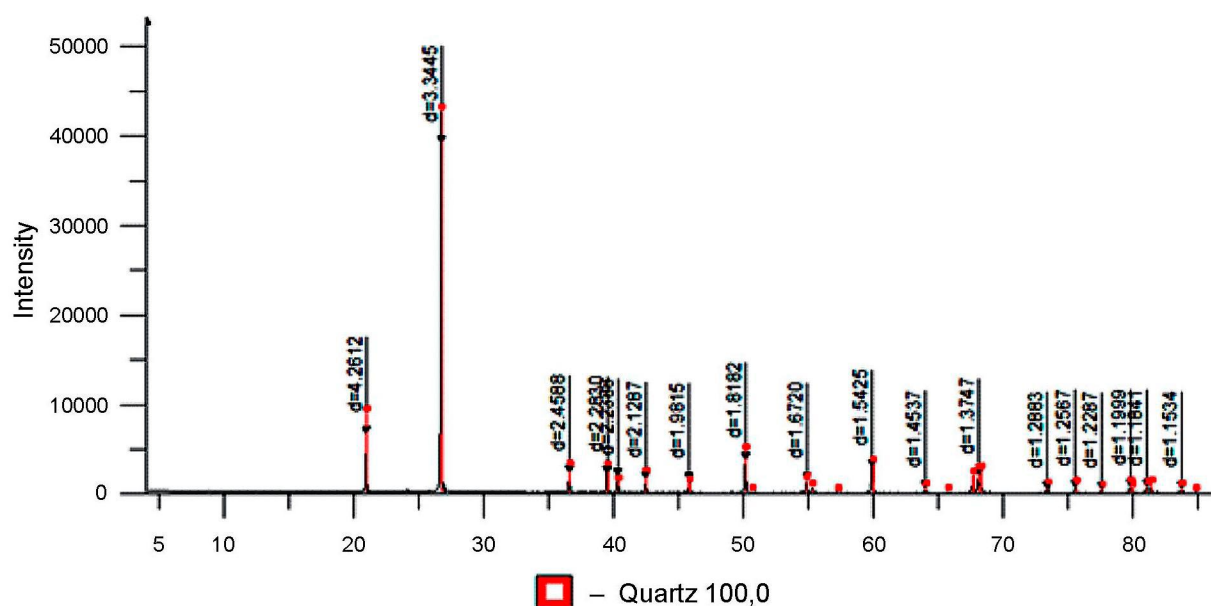


Рисунок 4 – Дифрактограмма кварцевой фракции каолиновой глины Алексеевского месторождения

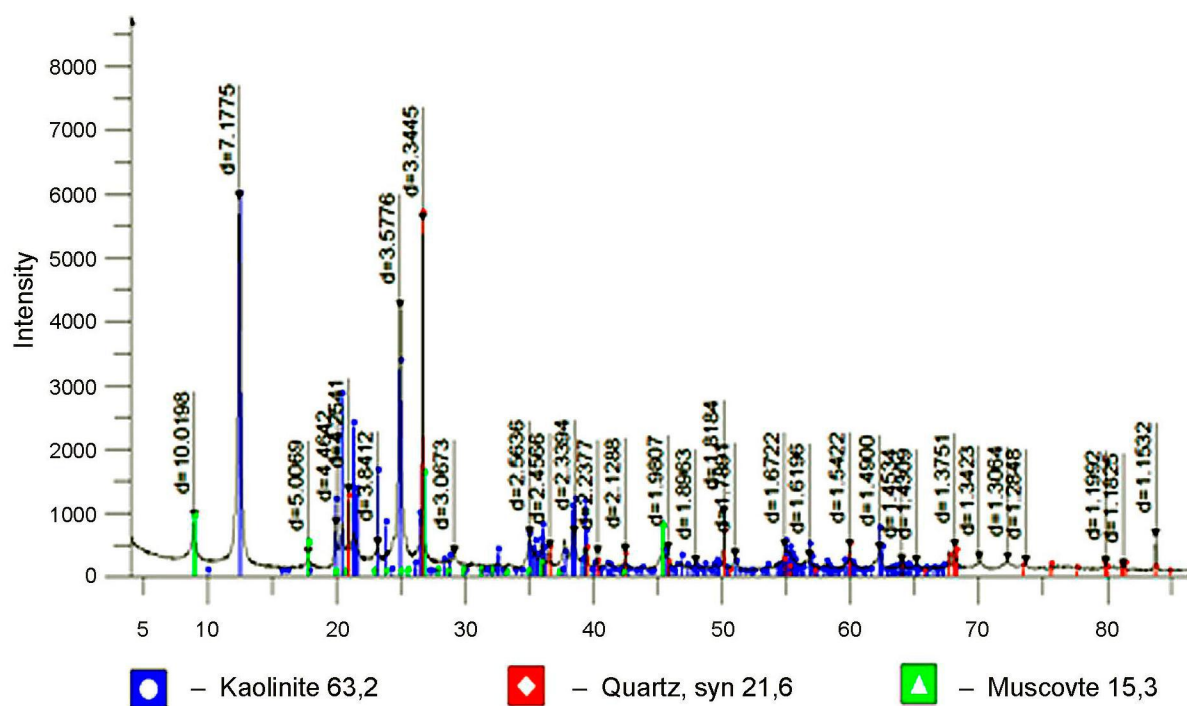


Рисунок 5 – Дифрактограмма глинистой фракции Алексеевского месторождения

После обогащения каолина песковая фракция – монофаза кварца будет использована в производстве для получения силикатных продуктов, керамических изделий и строительных материалов, а глинистая фракция поступает на дальнейшую переработку для получения сили-

катного продукта – жидкого стекла и концентрата оксида алюминия.

Выводы. Рассмотрены и исследованы каолины месторождений Казахстана. Методами химического, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа проведены исследования

по определению химического, фазового и минералогического состава Алексеевского, Кызыл-сокского и Кулантюбинского месторождений каолинов. На основании полученных данных установлено, что наиболее перспективным для переработки каолинов с целью получения модифицированного жидкого стекла и обогащенного концентрата оксида алюминия является Алексеевское месторождение. Каолины данного месторождения, в сравнении с другими исследованными, характеризуются незначительным содержанием или отсутствием вредных примесей – оксида железа и сернистых соединений и высоким содержанием оксида алюминия Al_2O_3 – 19,3 % и кремния SiO_2 – 69,6 %.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Горбачев Б.Ф., Чуприна Н.С. Минеральное сырье. Каолин: справочник. – М.: Геоинформмарк, 1998. – 40 с.
- 2 Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С. Щелочные каолины Урала // Стекло и керамика. – 2000. – № 6. – С. 28-29, 176.
- 3 Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н., Шамриков А.С. Качественная характеристика технологических свойств каолинов месторождений стран СНГ // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 10. – С. 32-37.
- 4 Васянов Г.П., Горбачев Б.Ф., Чуприн Н.С. Перспективы развития сырьевой базы каолинового сырья на территории Российской Федерации. Минеральные ресурсы России // Экономика и управление. – 1993 – № 4. – С. 24-28.
- 5 Сагындыков А.А., Лапин В.А., Ержанов С.Е., Муратова У.Д. Разработка композитов из местного сырья для производства санитарно-технической керамики, керамогранита и облицовочных плиток: отчет о НИР / Агентство Республики Казахстан по делам строительства и жилищно-коммунального хозяйства. – Алматы, 2012. – 46 с. – Инв. № 0112РК00967.
- 6 Наумов А.И. Особенности геологического строения Алексеевского месторождения каолинов // Каолины. – М.: Наука, 1974. – С. 8-11.
- 7 Швец Л.В., Чекин С.С., Лапин В.В. О способности каолина Алексеевского месторождения к химическому отбеливанию // Каолины. – М.: Наука, 1974. – С. 27-30.
- 8 Швец Л.В., Лапин В.В., Чекин С.С. О распределении окрашивающих примесей по фракциям в алексеевском каолине. Новое в технологии бумаги // Лесная промышленность. – 1973. – № 8.

REFERENCES

- 1 Gorbachev B.F., Chuprina N.S. *Mineral'noe syr'e. Kaolin. Spravochnik.* (Mineral raw materials. Kaolin. Handbook). Moscow: Geoinformmark. **1998.** 40 (in Russ.).
- 2 Solodkij N.F., Shamrikov A.S. *Shchelochnye kaoliny Urala* (Alkaline kaolin of Ural). *Steklo i keramika = Glass and ceramics.* **2000.** 6. 28-29, 176 (in Russ.).
- 3 Solodkij N.F., Solodkaya M.N., Shamrikov A.S. *Kachestvennaya kharakteristika tekhnologicheskikh svoystv kaolinov mestorozhdenij stran SNG* (Qualitative characteristic of kaolin technological properties of CIS countries deposits). *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika = Refractory materials and ceramics.* **2000.** 10. 32-37 (in Russ.).
- 4 Vasyanov G.P., Gorbachev B.F., Chuprin N.S. *Perspektivy razvitiya syr'evoy bazy kaolinovogo syr'ya na territorii Rossijskoj Federatsii. Mineral'nye resursy Rossii* (Prospect of development of kaolin source of raw materials in the Russian Federation. Mineral resources of Russia). *Ehkonomika i upravlenie = Economy and management.* **1993.** 4. 24-28 (in Russ.).
- 5 Sagyndykov A.A., Lapin V.A., Erzhanov S.E., Muratova U.D. *Razrabotka kompozitov iz mestnogo syr'ya dlya proizvodstva sanitarno-tehnicheskoy keramiki, keramogranita i oblitsovochnykh plitok* (Working out of composite from local raw materials for production of sanitation-technical ceramics, ceramic granite and facing tile slab: Report on scientific investigations). *Agentstvo Respubliki Kazakhstan po delam stroitel'stva i zhilishchno-kommunal'nogo hozyajstva* (Agency of Republic Kazakhstan on affairs of construction and housing and communal services) Almaty, **2012.** 46. Inv. № 0112RK00967 (in Russ.).
- 6 Naumov A.I. *Osobennosti geologicheskogo stroeniya Alekseevskogo mestorozhdeniya kaolinov* (Characteristics of geological structure of Alekseevsk kaolin deposit). *Kaoliny* (Kaolin). Moscow: Nauka (Science), **1974.** 8-11 (in Russ.).
- 7 Shvets L.V., Chekin S.S., Lapin V.V. *O sposobnosti kaolina Alekseevskogo mestorozhdeniya k khimicheskomu otbelivaniyu* (About ability of kaolin of Aleksseevsk deposit to chemical bleach). *Kaoliny* (Kaolin). Moscow: Nauka (Science), **1974.** 27-30 (in Russ.).
- 8 Shvets L.V., Lapin V.V., Chekin S.S. *O raspredelenii okrashivayushchikh primesej po fraktsiyam v alekseevskom kaoline. Novoe v tekhnologii bumagi* (About distribution of colour ingredients in Alekseevsk kaolin by fractions. New in paper technology). *Lesnaya promyshlennost' = Timber industry,* **1973.** 8 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Бұрынғы союз аумағында каолин кен орындарының ортақ саны көрсетіліп, Ресей, Украина, Қазақстан, Өзбекістан, Түркіменістан және Грузияда каолин шикізатының теңгерімдік қоры келтірілді. Қазақстан Республикасында каолин кен орындарының орналасқан жері көрсетіліп, Алексей және Құлантөбе каолин кен орындарына химиялық және рентгенофазалық құрамын анықтау үшін зерттеу жүргізілді. Каолиндерге

қатысты техникалық талаптар, олардың қасиеті, қолданылуы және игерілуі көрсетілді. Химиялық талдау көрсеткіштері бойынша Алексей кен орнының каолинының құрамы, %: Al_2O_3 – 19,3; SiO_2 – 69,6; Fe_2O_3 – 0,97; Na_2O – 0,15; K_2O – 0,6; к.к.а. – 6,3. Алексей кен орнының минералдық құрамын Жартылай мөлшерлі рентгенофазалық талдауы келесі құрамды, %: кварц – 67,5; каолинит – 31,4; мусковит – 1,1. Құлантөбе каолин кен орнының рентгенофазалық талдауы келесі минералдардың, %: кварц – 46; каолинит – 49; алунит – 5,1 табылуына әсерін тигізді. Құлантөбе кен орнының химиялық құрамы, %: SiO_2 – 52,6; Al_2O_3 – 13,9; Fe_2O_3 – 0,32; CaO – 0,11; Na_2O – 0,91; K_2O – 1,05; SO_3 – 9,4. Темір оксиді мен күкірт қосылыстары зиян қоспалар болып табылады.

Түйінді сөздер: каолиндер, кен орны, құрам, қасиеттері, талаптар, қолдану.

SUMMARY

The brief review of kaolin deposits in territory of former Soviet Union republics is presented. The balance stock of kaolin raw materials in Russia, Ukraine, Uzbekistan, Turkmenistan, Georgia and Kazakhstan is reflected. Researches of chemical and mineralogical composition of kaolins of Alekseev, Kyzylsok and Kulantube deposits, from five available kaolin and one kaolin quartzite deposits of Kazakhstan, are carried out. Methods of chemical, roentgen phase and roentgen fluorescent analysis were used. According to chemical analysis Alekseev kaolin contains, mas. %: Al_2O_3 – 19,3; SiO_2 – 69,6; Fe_2O_3 – 0,97; Na_2O – 0,15; K_2O – 0,6; losses at burning – 6,3. According to semiquantitative roentgen phase analysis Alekseev deposit's kaolin has following mineralogical composition, mas. %: quartz – 67,5; kaolin – 31,4; muscovite – 1,1; Kulantube deposit's kaolin mineralogical composition, mas. %: quartz – 46; kaolin – 49; alunite – 5,1. Kulantube deposit's kaolin has following chemical composition, mas. %: SiO_2 – 52,6; Al_2O_3 – 13,9; Fe_2O_3 – 0,32; CaO – 0,11; Na_2O – 0,91; K_2O – 1,05; SO_3 – 9,4. Kulantube deposit's detrimental impurities are iron oxides and sulphureous compounds. Results of roentgen fluorescent analysis of Kyzylsok deposit's samples are following, mas. %: Al_2O_3 – 10,8; SiO_2 – 46,0; Fe_2O_3 – 5,0; Na_2O – 1,4; SO_3 – 0,8; K_2O – 1,2; CaO – 10,0; TiO_2 – 0,6. The analysis indicates the low content of aluminium oxide and high – of detrimental impurities of iron oxides and sulphureous compounds. Therefore Alekseev deposit is recognized as the most perspective for processing kaolin with the purpose of obtaining modified liquid glass and enriched concentrate of aluminium oxide.

Key words: kaolin, deposit, chemical composition, mineralogical composition, roentgen phase, roentgen fluorescent analysis, aluminium oxide.

Поступила 05.06.2015

