

УДК 678.046.3:667.622.5; 543.421:543.427

Т.А. КАРАВАЄВ, канд. техн. наук, докторант, КНТЕУ, Київ

В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, докт. техн. наук, проф., НТУУ "КПІ", Київ

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ВІТЧИЗНЯНИХ І ЗАКОРДОННИХ КАРБОНАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

В статті наведено результати досліджень хімічного складу та структури тонкодисперсної осадової крейди найбільших українських родовищ, хімічно осажденої крейди і закордонних кальцитів метаморфічного походження турецького виробництва як карбонатних наповнювачів композиційних матеріалів. Проведено порівняльний аналіз хімічного складу за даними рентгенофлуоресцентного методу та інфрачервоної спектроскопії. Встановлено особливості складу та структури карбонатних наповнювачів за основними хімічними елементами, функціональними групами та зв'язками в молекулах.

В статье приведены результаты исследований химического состава и структуры тонкодисперсного осадочного мела наибольших украинских месторождений, химически осажденного мела и зарубежных кальцитов метаморфического происхождения турецкого производства как карбонатных наполнителей композиционных материалов. Проведен сравнительный анализ химического состава по данным рентгенофлуоресцентного метода и инфракрасной спектроскопии. Установлены особенности состава и структуры карбонатных наполнителей по основным химическим элементам, функциональным группам и связям в молекулах.

The results of chemical composition and structure researches of the micronized sediment chalk of the biggest Ukrainian deposits, chemically precipitate chalk and Turkish metamorphic calcite as carbonate extenders of composition materials are shown in the article. The comparative analysis of chemical composition is carry out according to the data of roentgen fluorescent method and infra-red spectroscopy. It is set up the details of composition and structure of carbonate extenders by the basic chemical elements, functional groups and linkage in molecules.

Постановка проблеми і її зв'язок із найважливішими науковими та практичними завданнями. Хімічний склад є однією з найважливіших характеристик карбонатів як мінеральних наповнювачів, що визначається співвідношенням основних породоутворюючих мінералів і наявністю домішок. За хімічним складом карбонатні (в т.ч. крейдяні) породи є однорідними в межах родовища і відрізняються за основними елементами, що становлять, в незначних межах. Некарбонатна частина найчастіше в крейді представлена кварцом, польовими шпатами, опалом, халцедоном та ін. Вміст некарбонат-

них порід невеликий, але вони значно ускладнюють технологію отримання високоякісного наповнювача.

Головним показником крейди, як основного представника карбонатів, і наповнювачів на її основі є високий вміст карбонату кальцію і низька кількість домішок оксидів заліза, сіліцію та інших елементів.

Вміст в крейді карбонатів характеризує її якість, визначає технологію виробництва і придатність крейдяної продукції для різних галузей промисловості.

Карбонати різних родовищ відрізняються за хімічних складом, що неминуче вплине на їх властивості при використанні у водно-дисперсійних композиціях. Шкідливими домішками у досліджуваних матеріалах є оксиди феруму і титану, які знижують білизну, а також оксиди мангану, сульфур та ін.

Дослідженню мінералогічного складу і текстуровано-структурних складових присвячено багато робіт. Проте, практично відсутні роботи, в яких представлено результати комплексного аналізу хімічного складу крейди українських родовищ як карбонатних наповнювачів композиційних матеріалів, зокрема водно-дисперсійних фарб.

Метою статті є представлення результатів комплексних досліджень хімічного складу крейди найбільших українських родовищ як перспективних наповнювачів водно-дисперсійних фарб та наявності у них окремих структурних або функціональних груп атомів.

Об'єкти, матеріали і методи дослідження. Об'єктами дослідження обрано крейди осадового походження найбільших українських родовищ, та хімічно осажену, які використовують як карбонатні наповнювачі водно-дисперсійних фарб.

Досліджено зразки тонкодисперсної крейди найбільших виробників України: ВАТ "Сумиагропромбуд" (марки ММС-1, ММС-2, МТД та гідрофобний наповнювач), ПАТ "Слов'янський крейдо-вапняний завод" (ММС-2), ВАТ "Березанське АПП "Надра" (АСФ-5Н – гідрофобний), ЗАТ "Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів" (ММС-1), ВАТ "Слов'янський індустріальний союз "Сода" (наповнювач для норпластів), ЗАТ "Волчяровський крейдяний кар'єр" (ММС-1, ММС-2, КН-5, ММ), а також хімічно осажену крейду виробництва ТОВ "Реактив".

Дослідження хімічного складу проводилося рентгенофлуоресцентним методом та методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії.

Рентгенофлуоресцентний аналіз є сучасним методом, який дає змогу отримати дані щодо складу матеріалу за основними хімічними елементами.

Карбонати різних родовищ відрізняються за хімічним складом, що неминуче вплине на їх властивості при використанні у водно-дисперсійних композиціях. Шкідливими домішками у досліджуваних матеріалах є оксиди феруму і титану, які знижують білизну, оксиди мангану, сульфур тощо.

Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) є одним із сучасних спектроскопічних методів дослідження речовини з метою отримання його елементного складу. РФА широко використовується в промисловості та наукових лабораторіях завдяки простоті, можливості експрес-аналізу, точності, відсутності складної пробопідготовки. Метод заснований на зборі і подальшому аналізі спектру, отриманого шляхом дії на досліджуваний матеріал рентгенівським випромінюванням. При опромінюванні атом переходить в збуджений стан, що супроводжується переходом електронів на вищі квантові рівні. У збудженому стані атом перебуває у край малий час, порядку однієї мікросекунди, після чого повертається в спокійне положення (основний стан). При цьому електрони із зовнішніх оболонок або заповнюють вакантні місця, що утворилися, а надлишок енергії випускається у вигляді фотона, або енергія передається іншому електрону із зовнішніх оболонок (оже-електрон). При цьому кожен атом випускає фотоелектрон з енергією чіткого значення, наприклад залізо при опромінюванні рентгенівськими променями випускає фотони $K\alpha = 6,4$ кеВ. Далі за енергією і кількістю квантів роблять висновок про будову речовини.

Рентгенофлуоресцентний аналіз проводили на аналізаторі елементного складу Expert 02 L в атмосфері гелію, що дозволяє отримати більш точні дані та досліджувати вміст легких елементів.

Визначення хімічного складу карбонатів та наявності у них окремих структурних або функціональних груп атомів та їх відносний вміст проводили методом ІЧ-спектроскопії, який ґрунтується на поглинанні досліджуваною речовиною випромінювання в інфрачервоній області спектру, пов'язаного зі збудженням валентних та деформаційних коливань в молекулах [1, 2].

ІЧ-спектри знімалися на ділянці $400 - 4000$ cm^{-1} на ІЧ-Фур'є спектрометрі AVATAR 370 FT-IR виробництва Thermo Electron Corporation. Зразки для досліджень пресувались у вигляді таблеток зі спектрально чистим KBr.

Виклад основного матеріалу дослідження з обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Результати рентгенофлуоресцентного аналізу

осадової крейди українських родовищ (табл. 1) показують, що найвищий вміст кальцію (що є свідченням вмісту його карбонату) становить 98,3 % у гідрофобної крейди виробництва АПП "Надра".

Високим вмістом кальцію (більше 98 %) також характеризуються крейди марок МТД-2 та гідрофобна виробництва Сумиагропромбуд, марок ММС-1 та ММС-2 Волчяровського крейдового кар'єру, Слов'янського індустріального союзу "Сода".

Найнижчий вміст кальцію у крейди Новгород-Сіверського заводу будматеріалів – 96,8 %.

Таблиця 1

Хімічний склад (елементний) крейди українських родовищ
за результатами рентгенофлуоресцентного аналізу

Виробник, марка	Елементний склад, %					
	Ca	Fe	Si	Mn	S	Sr
Сумиагропромбуд:						
МТД-2	98,2	0,5	1,0	–	0,1	0,3
ММС-1	97,9	0,4	1,2	0,1	0,1	0,4
ММС-2	97,8	0,4	1,3	0,1	0,1	0,3
Гідрофобна	98,0	0,2	1,2	0,1	0,1	0,4
Волчяровський крейдовий кар'єр:						
ММС-1	98,0	0,4	1,2	0,1	0,1	0,2
ММС-2	98,0	0,3	1,4	0,1	0,1	0,1
КН-5	97,7	0,6	1,2	0,1	0,1	0,2
ММ	97,1	0,6	1,9	0,1	0,1	0,2
СІС "Сода", наповнювач для норпластів	98,2	0,3	1,2	0,1	0,1	0,2
АПП "Надра", АСФ-5Н	98,3	0,2	1,0	0,1	0,1	0,4
Новгород-Сіверський завод буд. м-в, ММС-1	96,8	0,3	2,1	0,1	0,1	0,6
Слов'янський крейдо-вапняний завод, ММС-2	97,8	0,4	1,5	–	0,1	0,2
ТОВ "Реактив", хімічно осаждена	98,8	0,1	0,9	–	–	–

*Примітка: Na, Mg, P, Zn, Sn, V, Zr – сліди.

Вміст феруму та його оксидів є важливим для карбонатів оскільки впливає на їх білизну. За результатами наших досліджень (табл. 1), найвищий вміст феруму (0,6 %) було виявлено в карбонатах Волчяровського крейдового кар'єру марок КН-5 та ММ, а найнижчий (0,2 %) – у гідрофобної крейди виробництва Сумиагропромбуд та АПП "Надра". Низьким вмістом феруму також характеризуються крейди Слов'янського індустріального союзу "Сода", Новгород-Сіверського заводу будматеріалів, Слов'янського крейдо-

вапняного заводу. Дані щодо вмісту феруму в крейдах корелюють з даними відносно білизни цих матеріалів. Крейди з найнижчим вмістом феруму мають найвищу білизну, яка становить більше 80 %.

Присутність сіліцію є ознакою наявності в досліджених крейдах кварцу (SiO₂), слюди та інших мінералів, що містять цей хімічний елемент. Вміст сіліцію коливається від 1,0 % у крейдах виробництва Сумиагропромбуд марки МТД-2 та АПП "Надра" марки АСФ-5Н, до 2,1 % у крейди Новгород-Сіверського ЗБМ марки ММС-1.

Особливо варто звернути увагу на хімічний склад хімічної осадженої крейди виробництва ТОВ "Реактив". Наповнювач характеризується найвищим вмістом карбонату кальцію (98,8 % Ca) та найнижчим вмістом домішок феруму (0,1 %) та сіліцію (0,9 %), що є найкращим показником серед вітчизняних карбонатних наповнювачів і співвимірним із дослідженими закордонними аналогами.

Характерною особливістю хімічного складу імпортованих карбонатів (Omyacarb, Andcarb, Nigcal та інших виробництва Туреччини) за даними рентгенофлуорисцентного аналізу (табл. 2) властивий підвищений, порівняно з вітчизняними, вміст кальцію (98,7 – 99,3 мас. %). Вміст сіліцію знижується до рівня 0,6 – 0,1 мас. %. Ферум, сульфур і фосфор присутні у складі не всіх імпортованих карбонатів, а їх вміст складає відповідно 0,1 – 0,2; 0,1 та 0,2 – 0,3 мас. %, що є значно нижчим ніж у вітчизняних аналогів.

Таблиця 2

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу кальцитів виробництва Туреччини
(елементний склад)

Виробник, марка	Елементний склад, мас.%				
	Ca	Si	S	Fe	P
Omyacarb:					
1Т-КА	99,3	0,7	–	–	–
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	–	–	0,3
And Carb:					
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	–	–

Більш детальне дослідження карбонатних наповнювачів здійснюється з використанням методів ІЧ-спектроскопії.

Найбільш типові ІЧ-спектри таких матеріалів представлені на рис. 1.

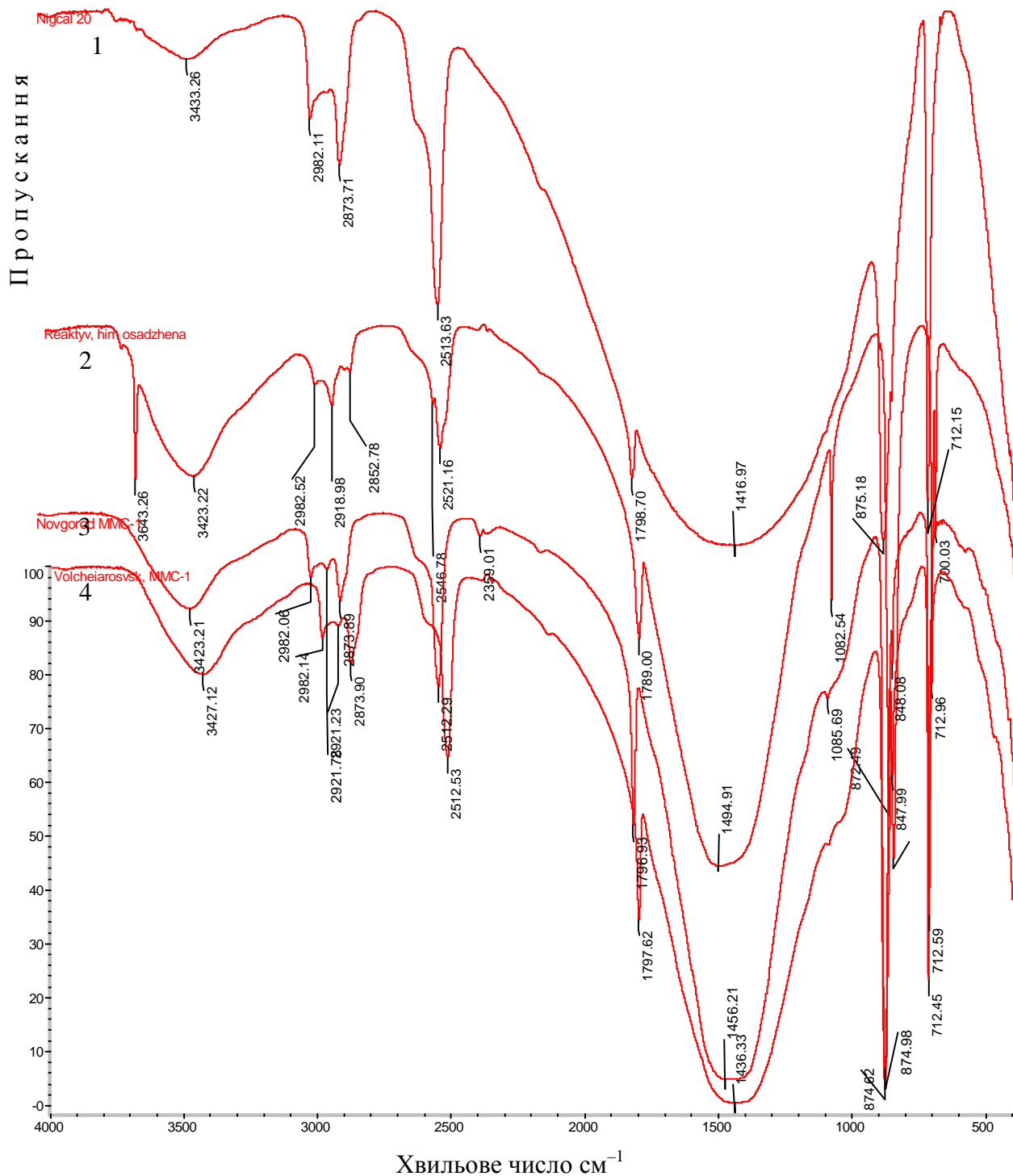


Рис. 1. ІЧ-спектри найбільш типових карбонатів:

1 – Nigcal 20; 2 – хімічно осаджена ТОВ "Реактив";

3 – ММС-1 Новгород-Сіверського ЗБМ; 4 – ММС-1 Волчяровського крейдяного кар'єру.

При аналізі ІЧ-спектрів можливо виділити декілька груп характерних смуг поглинання (рис. 1).

В першу чергу це смуги відповідальні за коливання аніона CO_3^{2-} (1417 – 1456; 872 – 875; 848 – 861 та 712 – 713 cm^{-1}), зв'язків $\text{C}=\text{O}$ (1789 – 1797 cm^{-1}), $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (1078 – 1087 cm^{-1}), $\text{C}-\text{H}$ (2340 – 2983 cm^{-1}) та адсорбованої води (3422 – 3429 cm^{-1}).

Положення та інтенсивність відмічених смуг поглинання на ІЧ-спектрах вітчизняних природних карбонатів змінюється неоднозначно від виду останніх. Мінімальну їх зміну зафіксовано для смуг поглинання відповідальних за коливання зв'язків $\text{C}-\text{H}$ і частково аніона CO_3^{2-} (діапазон 712 – 713 та 848 – 861 cm^{-1}).

Стосовно смуг поглинання аніона CO_3^{2-} при більших значеннях довжин хвиль, то вони змінюються в діапазоні від 1429,1 cm^{-1} (наповнювач АСФ-5Н виробництва АПП "Надра") до 1456,2 cm^{-1} (наповнювач ММС-1 Новгород-Сіверського ЗБМ). Максимальна їх інтенсивність фіксується для останнього, а мінімальна для крейди ММС-1 виробництва волчяровського крейдового кар'єру (рис. 1)

Зміщення характеристичної смуги, відповідальної за коливання зв'язку $\text{C}=\text{O}$ практично відсутнє, а її максимальна інтенсивність відмічена для волчяровського ММС-2, а мінімальна – для наповнювача виробництва СІС "Сода" (відповідно 83 та 65 ум. одиниць).

Про наявність кремнезему у складі вітчизняних карбонатів свідчить присутність в їх ІЧ-спектрах смуги поглинання в діапазоні 1078,3 – 1086,8 cm^{-1} . Максимальна її інтенсивність відмічена у волчяровського ММС-1 (53 ум. од.), а найменша – у наповнювача АСФ-5Н (34 ум. од.).

Характерною особливістю ІЧ-спектрів турецьких кальцитів (рис. 2) є відсутність смуг поглинання відповідальних за валентні коливання зв'язку $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Слід також відмітити стабільну присутність смуг поглинання при 2359 та 2341 cm^{-1} для всіх імпортованих карбонатів, тоді як у вітчизняних перша фіксується тільки в окремих матеріалах. Коливання аніона CO_3^{2-} здійснюється у більш вузькому діапазоні частот (1417,6 – 1429 cm^{-1}), а адсорбованої води останній складає 3416,0 – 3429,1 cm^{-1} . Зміщення практично відсутні для наступних смуг поглинання: 2982,6 – 2341,0 cm^{-1} ; 1798,6 cm^{-1} ; 875,1 cm^{-1} ; 848,1 cm^{-1} ; 712,6 cm^{-1} .

Відмічено зміщення смуги при 3429,2 (Omyacarb 5-КР) до 3415,9 (Omyacarb 3-КА), а їх інтенсивність мінімальна для кальциту Omyacarb 5-КР

та Nigcal 20 (22), а максимальна для Normcal 2 (30) – для смуги 2873,7 максимальна інтенсивність у Nigcal 20 (20), мінімальна у Normcal 2 (11) (рис. 2).

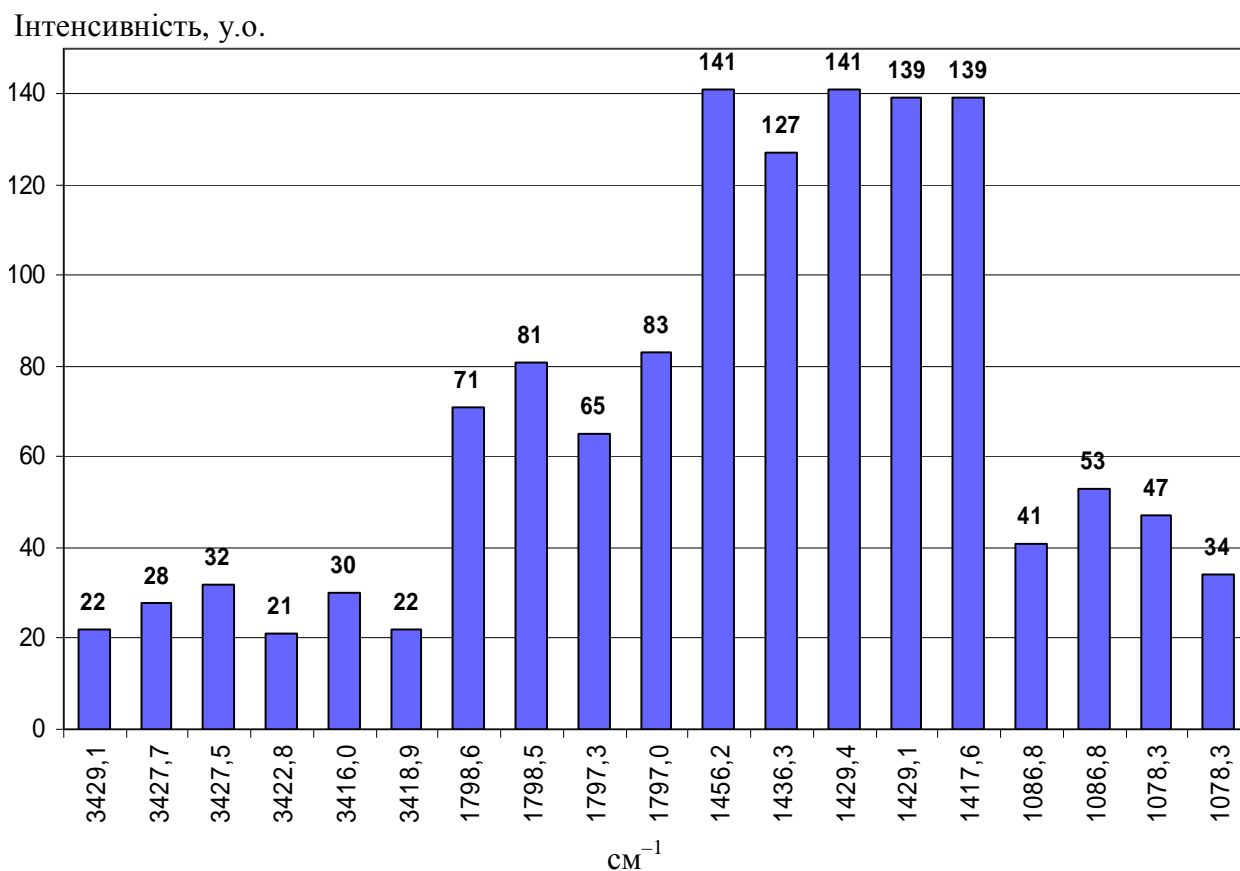


Рис. 2. Положення (cm^{-1}) та інтенсивність (у.о.) характеристичних смуг в ІЧ-спектрах вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів:

- 1 – Омукарб 5-КР ($3429,1 \text{ cm}^{-1}$); 2 – Волчяровський крейдяний кар'єр, КН-5 ($3427,7 \text{ cm}^{-1}$); 3 – Волчяровський крейдяний кар'єр, ММ ($3427,5 \text{ cm}^{-1}$);
- 4 – Словянський КВЗ, ММС-2 ($3422,8 \text{ cm}^{-1}$); 5 – Normcal 2 ($3416,0 \text{ cm}^{-1}$);
- 6 – Nigcal 20 ($3418,9 \text{ cm}^{-1}$); 7 – Normcal 20 ($1798,6 \text{ cm}^{-1}$); 8 – Nigcal 20 ($1798,5 \text{ cm}^{-1}$);
- 9 – СІС "Сода", наповнювач для норпластів ($1797,3 \text{ cm}^{-1}$); 10 – Волчяровський, ММС-2 ($1797,0 \text{ cm}^{-1}$); 11 – Новгород-Сів. ЗБМ, ММС-1 ($1456,2 \text{ cm}^{-1}$);
- 12 – Волчяровський, ММС-1 ($1436,3 \text{ cm}^{-1}$); 13 – Nigcal 20 ($1429,4 \text{ cm}^{-1}$);
- 14 – АПП "Надра", АСФ-5Н ($1429,1 \text{ cm}^{-1}$); 15 – Омукарб 3-КА ($1417,6 \text{ cm}^{-1}$);
- 16 – СІС "Сода", наповнювач для норпластів ($1086,8 \text{ cm}^{-1}$); 17 – Волчяровський крейдяний кар'єр, ММС-1 ($1086,8 \text{ cm}^{-1}$); 18 – Волчяровський крейдяний кар'єр, ММ ($1078,3 \text{ cm}^{-1}$); 19 – АПП "Надра", АСФ-5Н ($1078,3 \text{ cm}^{-1}$).

Зафіксовано зміщення смуги при $1429,4 \text{ cm}^{-1}$ у Nigcal 20 до $1417,6 \text{ cm}^{-1}$ у Омукарб 3-КА. Мінімальна інтенсивність смуги при $848,1 \text{ cm}^{-1}$ відмічена у Normcal 2 (34), а максимальна – у Nigcal 20 (52). Всі інші параметри практично співпадають з вітчизняними карбонатами.

Серед досліджуваних карбонатів осадового походження за результатами ІЧ-спектрального аналізу дещо відрізняється хімічно-осаджена крейда виробництва ТОВ "Реактив". Окрім описаних вище характеристичних смуг поглинання на її ІЧ спектрах з'являється нова смуга при $3643,3 \text{ см}^{-1}$ інтенсивністю 28 ум. од. відповідальна за валентні коливання гідроксильних груп. Окремі смуги, характерні для коливань зв'язку $\text{C}=\text{O}$ та аніону CO_3^{2-} , зміщуються в бік більших чисел (відповідно до $1789,0$; $1494,9$ та $861,4 \text{ см}^{-1}$). Інтенсивність їх знаходиться в межах встановлених раніше. Слід також акцентувати увагу на присутність у складі хімічно осадженої крейди оксиду сіліцію (характеристична смуга поглинання при $1082,5 \text{ см}^{-1}$, 43 ум. од).

Висновки. На основі даних рентгенофлуоресцентного та ІЧ-спектроскопічного аналізу різних за походженням (природного осадового і метаморфічного та хімічно-осадженого) та країною виробництва (Україна і Туреччина) можливо констатувати наступне:

1) хімічний елементний склад українських природних осадового походження і хімічної осадженої крейд характеризуються меншим (до 2,5 мас. %) вмістом кальцію порівняно з турецькими кальцитами метаморфічного походження та більшою кількістю домішок (ферум, сіліцій, манган, сульфур, фосфор тощо) в межах від 0,1 до 1 мас. % залежно від виду елемента та карбонатного наповнювача;

2) ІЧ-спектральний аналіз фіксує наявність у складі досліджуваних карбонатних наповнювачів інтенсивних смуг поглинання, відповідальних за коливання карбонатного аніона і зв'язку $\text{C}=\text{O}$, менш інтенсивні (у 2 – 3 рази) зв'язку $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, у 3 – 7 разів адсорбованої води і до 14 разів зв'язків $\text{C}-\text{H}$;

3) у складі хімічно осадженої крейди, окрім відмічених закономірностей, фіксується достатньо інтенсивна (28 ум. од.) смуга поглинання при $3643,3 \text{ см}^{-1}$ відповідальна за валентні коливання гідроксильних груп.

Список літератури: 1. Прикладная инфракрасная спектроскопия / под ред. Д. Кондала. – М.: Мир, 1970. – 376 с. 2. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов / И.И. Плюснина. – М.: Моск. Гос. ун-т, 1967. – 260 с.

Надійшла до редколегії 10.05.12