

УДК 666.321

EDN: [JJUTBP](#)



## Физико-химическое изучение каолина месторождения Журавлиный Лог (Россия)

Н.Ф. Косенко\*, Н.В. Филатова, А.С. Артюшин, М.А. Баданов

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000, Россия

\*E-mail: [nfkosenko@gmail.com](mailto:nfkosenko@gmail.com)

**Аннотация.** Значительная часть каолина, используемого в России, импортируется из Украины. Существует неотложная необходимость в импортозамещении, тем более что в России имеются соответствующие залежи. Крупнейшим (более 60 млн т подтвержденных запасов первичного каолина) является месторождение Журавлиный Лог (Челябинская область, Россия). Выполнен химический анализ обогащенного каолина. Соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в нем составило 1,30. Содержание свободного кварца – до 4,4 %. СаО не обнаружен. Порошок является тонкодисперсным (основная часть до 2 мкм). В работе изучено термическое поведение обогащенного каолина данного месторождения методами комплексного термического и рентгенофазового анализа. Показано, что дегидроксилирование протекает при температуре 500 °С, а при 910 °С метаколинит превращается, предположительно, в кремниевую шпинель. Отсутствие пика около 250–300 °С указывает на отсутствие свободного гиббсита  $\text{Al}(\text{OH})_3$  или гётита  $\text{FeOOH}$ . Муллит является основной фазой при 1200 °С. Оценен индекс Хинкли как показатель порядка структуры:  $\text{HI} = 1,15$ , что указывает на сравнительно высокую степень упорядоченности. Размер кристаллитов вдоль оси *c* составил 61,5 нм.

**Ключевые слова:** каолин, каолинит, метаколин, муллит, фазовые превращения, импортозамещение

## The physicochemical investigation of the Zhuravliny Log kaolin

N.F. Kosenko\*, N.V. Filatova, A.S. Artyushin, M.A. Badanov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 7 Sheremetevsky pr.,  
Ivanovo, 153000, Russia

\*E-mail: [nfkosenko@gmail.com](mailto:nfkosenko@gmail.com)

**Abstract.** The considerable portion of kaolin used in Russia was imported from Ukraine. There is urgent necessity to assume the measures for the import substitution in consideration of the presence of suitable deposits. The Zhuravliny Log kaolin deposit (Chelyabinsky district, Russia) is the largest one (more than sixty million tons of assured resources of the primary kaolin) in Russia. The chemical composition of the concentrated kaolin was determined. The  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio made 1.30. The free quartz quantity was equal to 4.4 %. CaO was not revealed. Kaolin powders were fine-dispersed (mainly up to 2  $\mu\text{m}$ ). The thermal behavior of this kaolin was studied by the complex thermal analysis and X-ray diffractometry. It was shown that the dehydroxylation occurred at 500 °C. Further, at 910 °C probably metakaolinite turned into silica spinel. The absence of a peak at appr. 250–300 °C implies the absence of the free gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  or goethite  $\text{FeOOH}$ . Mullite was the main phase at 1200 °C. It was estimated the Hinckley index as the structure order indicator:  $\text{HI}$  made 1.15 that indicated rather high degree of order. Crystallite size along the *c*-axis amounted 61.5 nm.

**Keywords:** kaolin, kaolinite, metakaolin, mullite, phase transformation, import substitution

## 1. Введение

Глинистые минералы используются с древнейших времен для изготовления посуды и кирпичей. Каолин – самая чистая глинистая порода на основе минерала каолинита  $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ , или  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Основной примесью является кварц, который удаляют обогащением. Рынок каолина оценивали в 2020 г. в 5,43 млрд долларов с предполагаемым ростом до 8,23 млрд к 2027 г. [1]. Доли его рынка в 2016 г. составляли, %: для изготовления бумаги 36, керамики 31, пигментов 7, прочей продукции 26 [2].

Продвинутые способы применения каолинита требуют глубокого изучения закономерности *структура – свойства – поведение*. Особый интерес для производства керамики представляет исследование изменений минерала при нагревании. К ним относятся: потеря межслоевой воды (дегидратация), удаление структурной воды (дегидроксилирование) в температурном диапазоне 450–550 °С с образованием метастабильного метакаолинита (МК)  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . При дальнейшем нагревании (около 950 °С) МК превращается в шпинель  $Al_2SiO_5$  или Si-содержащий  $\gamma-Al_2O_3$  и аморфный кремнезем [3]. Образовавшиеся фазы устойчивы по крайней мере до 1100 °С, переходя в муллит.

## 2. Постановка задачи (Цель исследования)

Значительная часть каолина, используемого в России, импортируется из Украины. Существует неотложная необходимость в импортозамещении, тем более что в России имеются соответствующие залежи. Крупнейшим с 1992 г. [3-5] является месторождение Журавлиный Лог, расположенное в Челябинской области рядом с г. Пласт. Запасы составляют более 60 млн т подтвержденных запасов первичного каолина, пригодного для производства керамики, электрокерамики, огнеупоров, строительных материалов и т.п. [6]. Применение каолина в значительной степени зависит от его структуры, состава, физико-химических свойств. Целью настоящей работы является получение важнейших характеристик каолина данного месторождения.

## 3. Методы и материалы исследования

Минеральный состав сырого каолина месторождения Журавлиный Лог включает в себя, масс. %: каолинит 30–70, кварц 30–50, ортоклаз 1–18, слюда 3–9. Большую часть примесей отделяют мокрым обогащением. Химический состав обогащенного каолина приведен в таблице 1.

**Таблица 1.** Химический состав обогащенного каолина (масс. %)

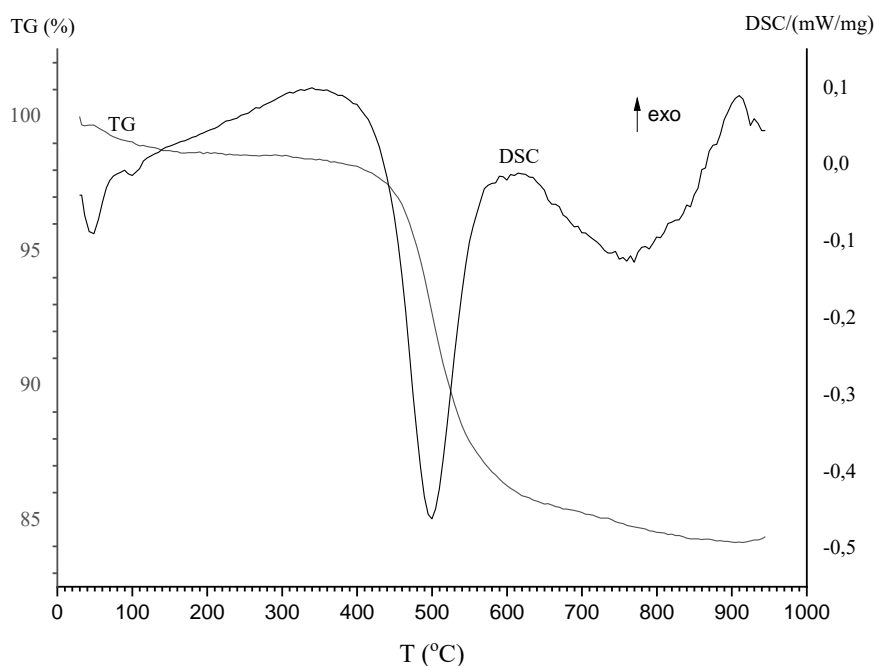
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ППП
47.8	36.9	0.3	0.1	–	0.1	0.4	0.6	13.8

Соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 1,30. Содержание свободного кварца – до 4,4 %. CaO не обнаружен, что свидетельствует об отсутствии CaCO<sub>3</sub>. Порошок является тонкодисперсным (основная часть до 2 мкм).

Дифференциальный термический (DTA/DSC) и термогравиметрический анализ (TG) выполняли, используя прибор METTLER TOLEDO STARE System TGA/SDTA851e/LF/1600. Образцы нагревали до 950 °С со скоростью 5 °С/мин в атмосфере воздуха. Дифрактограммы получили на приборе DRON-6 с медным анодом.

#### 4. Полученные результаты

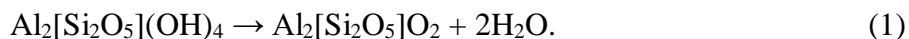
На рисунке 1 представлены кривые TGA и DSC.



**Рисунок 1.** Термограммы для обогащенного каолина.

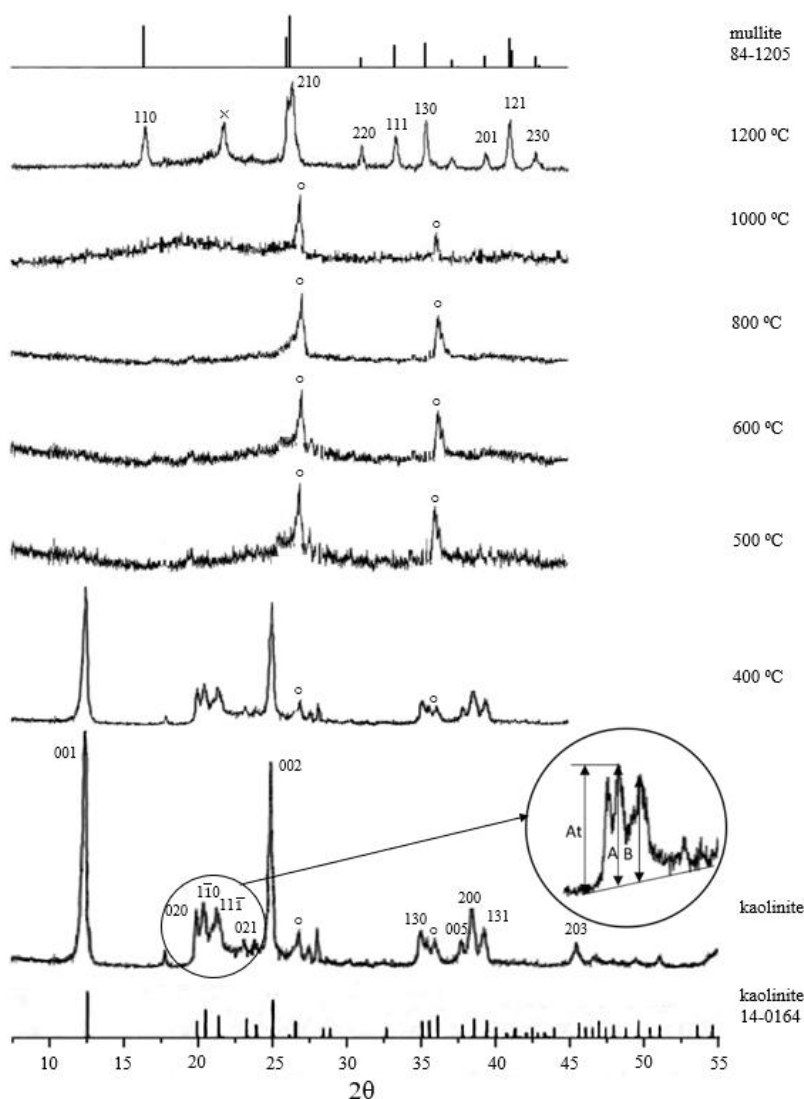
Эндотермические пики на кривой DSC при низких температурах (ниже 110 °С) относятся к удалению адсорбированной воды, включая межслоевую. Отсутствие пика около 250–300 °С указывает на отсутствие свободного гиббсита Al(OH)<sub>3</sub> или гётита

FeOОН. До 400 °С каолин имеет малые потери массы (не более 2 %). Эндотермический пик при 500 °С является результатом дегидроксилирования каолинита до метакаолинита по реакции:



Общая потеря массы составила 15,6 %. Эндопик при 573 °С как результат инверсии  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -кварца отсутствует, что объясняется малым содержанием свободного кварца. Экзотермический процесс при 910 °С, не связанный с потерей массы, может указывать на переход МК  $\rightarrow$  шпинель.

Дифрактограммы образцов каолина приведены на рисунке 2.



**Рисунок 2.** Дифрактограммы обогащенного каолина. обозначения: о – кварц; х – кристобалит. Остальные пики относятся к каолиниту.

Наиболее характерными рефлексами являются пики при 0,714 нм (001) и 0,356 нм (002). Прочие дифракционные пики также можно отнести к каолиниту и небольшому количеству кварца. Слюда не обнаружена. Острые и узкие линии (001) и (002) свидетельствуют о достаточно высокой степени упорядоченности кристаллической решетки минерала. Этот показатель оценивали индексом Хинкли (Hickley index, HI):

$$HI = (A+B) / At. \quad (2)$$

Величины  $A$ ,  $B$  и  $At$ , необходимые для расчета, указаны на рис. 2 (круглая врезка). Значения HI обычно варьируются в пределах от <0,5 (разупорядоченные) to 1,5 (упорядоченные). Для изученного каолина  $HI = (7,50+6,42)/7,91=1,76$ , что указывало на низкую степень дефектности минерала.

Средняя толщина слоев каолинита вдоль оси  $c$   $D$  оценили по уравнению Дебая-Шеррера:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta, \quad (3)$$

где  $K$  – константа Шеррера, зависящая от формы частиц (0,90);  $\lambda$  – длина волны рентгеновских лучей (0,1542 нм);  $\beta$  и  $\theta$  – полная ширина на половине максимума (FWHM) анализируемого пика и угла дифракции, соответственно.

Так как FWHM пика (001) был равен 0,260°, размер кристаллита составил 61,5 нм.

После обжига каолина при 500 °С острые рефлекссы каолинита (001 и 002), а также характеристические пики между  $2\theta$  20 и 23° исчезали, что свидетельствовало о практически полном разрушении структуры минерала. Структура МК является рентгеноаморфной, поэтому не может быть оценена данным методом. В диапазоне 500–1000 °С проявлялись только небольшие пики кварца. Термодинамически стабильный муллит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  доминировал при 1200 °С, что подтверждено совпадением практически всех рефлекссов с эталоном (рисунок 2). При этой температуре аморфный кварц превращался в кристобалит. Для более детальной характеристики термических превращений каолина необходимо также использование ИК-спектроскопии и ЯМР.

## 5. Выводы

Методами комплексного термического и рентгенофазового анализа охарактеризованы превращения обогащенного каолина месторождения Журавлиный Лог. Показано, что основной процесс дегидроксилирования протекает при температуре 500 °С, а при 910 °С метакаолинит превращается, предположительно, в кремниевую шпинель. Муллит является основной фазой при 1200 °С. Выполнена оценка индекса

Хикли как показателя порядка структуры; его величина, равная 1,15, указывает на сравнительно высокую степень упорядоченности. Размер кристаллитов вдоль оси  $c$  составил 61,5 нм.

### Благодарности

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

### Список литературы

1. Kumar, S. Kaolin Market Size, Share & Trends Analysis Report by Application (Ceramics, Plastic, Pharmaceuticals & Medical, Paint & Coatings, Cosmetics, Fiber Glass, Paper, Rubber), by Region, and Segment Forecasts, 2019–2025 / S. Kumar. – Research and Market, 2019.
2. Rackstraw, P. Positive outlook for kaolin in ceramics / P. Rackstraw // Industrial minerals. – 2019. – N. 609. – P. 28-32.
3. Ghorbel, A. Microstructural evolution and phase transformation of different sintered kaolins powder compacts. / A. Ghorbel, M. Fourati, J. Bouaziz // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – N 112(3). – P. 876-885. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.06.047
4. Kaolinzhl.ru: сайт. – 2022. – URL: <http://kaolinzhl.ru/company/> (дата обращения: 20.04.2022)
5. Солодкий, Н. Ф. Использование каолина месторождения "Журавлиный Лог" в производстве тонкой керамики / Н. Ф. Солодкий, М. Н. Солодкая, А. С. Шамриков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 5. – С. 34-35.
6. Аргынбаев, Т. М. Месторождение каолинов Журавлиный Лог – комплексное сырье для производства строительных материалов / Т. М. Аргынбаев, З. В. Стафеева, Е. В. Белогуб // Строительные материалы. – 2014. – № 5. – С. 68-71.