

**О.М. Толкач, аспір.
Р.В. Соболевський, к.т.н., доц.
С.С. Іськов, к.т.н., доц.**

Житомирський державний технологічний університет

ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНИХ КРИТЕРІЇВ ЯКОСТІ ПРОФІЛІТОВИХ СЛАНЦІВ

Досліджено можливі напрямки використання пірофілітових сланців та проаналізовано основні вимоги до якості сировини за напрямками використання. Проведено кореляційний аналіз основних хімічних показників якості пірофілітів та визначено основні критерії геометризації Кур'янівського родовища пірофілітів.

Вступ. Надра України багаті різноманітними видами корисних копалин. Ступінь їх вивченості й освоєння далеко нерівнозначний і недостатній. Поряд із традиційними корисними копалинами, що давно розробляються – нафта, газ, вугілля, залізни й марганцеві руди, нікель, титан, численні й великі родовища неметалів (гірничо-хімічна сировина, графіт, вогнетривкі глини, будівельні та облицювальні камені), великий інтерес представляють собою пірофілітові сланці. Родовище цієї унікальної сировини розміщене на крайньому північному заході Українського кристалічного щита. Розробка найбільшого в СНД Кур'янівського родовища пірофілітів, у зв'язку із недостатнім ступенем його вивченості, велася переважно з метою отримання сировини для виготовлення газових, маякових та сажових пальників. Такий вузький підхід до використання пірофілітової сировини привів до того, що з появою нових керамічних матеріалів перспективність цієї сировини значно знизилась, що і стало одним із факторів призупинення видобування пірофіліту на території України на початку 90-х років. Відповідно, комплексне освоєння родовища і до цього часу відсутнє.

Для комплексного освоєння Кур'янівського родовища пірофілітових сланців необхідно провести гірничо-геометричний аналіз покладу на основі геометризації. Тому актуальним науково-практичним завданням є визначення основних критеріїв геометризації покладу пірофілітових сланців, на основі дослідження усіх можливих напрямків використання і систематизації вимог до якості сировини.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Дослідженням властивостей пірофілітової сировини присв'ячені роботи В.В. Зайкова [1], Г.Б. Таубіна [2], Л.В. Омініна [3], Л.П. Владимірова [4], С.Г. Тресвятського [5], В.А. Перепеліцина [6] та багатьох інших вчених. У більшості праць розглянута можливість використання пірофіліту як вогнетриву, для виготовлення електротехнічного фарфору, як теплоізоляційного матеріалу і наповнювачів для виробництва фарб, пластмас, гуми, інсектицидів та інших виробів (рис. 1). Основними напрямками використання пірофілітової сировини в більшості джерел вважається виготовлення керамічних, вогнетривких виробів, а також як покриттів та наповнювачів. Аналіз досліджень, які виконували вчені, що займались вивченням пірофілітової сировини дозволив виявити, що основним критерієм якості сировини є співвідношення між породотворюючими мінералами. Не дивлячись на це, до цих пір відсутня чітка систематизація вимог до якості пірофілітових сланців.

Викладення основного матеріалу. Широкий асортимент продукції, що може випускатись з пірофіліту зумовлює широку диференціацію вимог до якості сировини. Зваживши на те, що пірофіліт – це унікальний за своїми фізико-хімічними властивостями мінерал (табл. 1), який має високу температуру плавлення (1740 °С), хімічну стійкість, низьке термічне розширення, тепло- та електропровідність, високі діелектричні властивості та може утримувати на своїй поверхні активні хімічні речовини, вимоги повинні бути спрямовані на збереження тієї або іншої унікальної властивості сировини залежно від напрямку використання.

Вимоги до якості будь-якої сировини, залежно від напрямку використання, регламентуються розробленими технічними вимогами між постачальником та споживачем. Державних стандартів та технічних вимог на пірофілітову сировину і готову продукцію з нього немає, тому при оцінці якості пірофілітової сировини можна користуватися вимогами діючих стандартів та технічних вимог на талък [7].

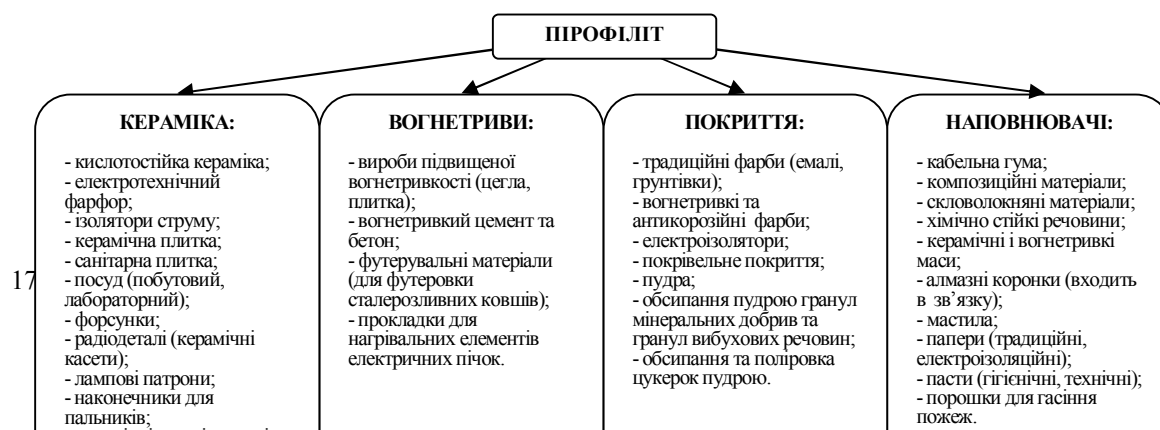


Рис. 1. Основні напрямки використання пірофіліту

Адже більшість фізико-хімічних властивостей пірофіліту та його найближчого кристалохімічного аналога – тальку, ідентичні, про що свідчить порівняльний аналіз властивостей наведений в таблиці 1 [8].

Таблиця 1

Склад, основні властивості та діагностичні ознаки мінералів пірофіліту та тальку

Фізико-хімічна властивість	Пірофіліт	Тальк
1	2	3
Формула	$Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2$ або $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	$Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$ або $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$
Хімічний склад	Al_2O_3 – 28,3 %, SiO_2 – 66,7 %, H_2O – 5,0 %	MgO – 31,74 %, SiO_2 – 63,5 %, H_2O – 4,8 %
Ізоморфне заміщення та домішки	Al_2O_3 ізоморфно заміщується MgO (до 9 %), FeO (до 5 %), в невеликих кількостях домішки Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , Na_2O , K_2O	MgO ізоморфно заміщується FeO (до 2–5 %), іноді NiO (десяті частки відсотка) і часто присутні Al_2O_3 (до 2%), незначні домішки CrO_3 , Fe_2O_3 , CaO , CO_2 , Na_2O , K_2O
Сингонія	Моноклінна	
Форма кристалів	Пластинчастий, таблитчастий, лускуватий, однак кристалів, придатних для кристалографічних вимірювань, не зустрічається	Лускуватий, таблитчастий, гексагональної та ромбічної форми. Якщо заміщує азбест, актиноліт і тремоліт – волокняний
Умови утворення (генезис)	Вторинний, в результаті гідротермальних змін кислих ефузивів	Вторинний, рідко первинний
Спайність	Досконала по (001)	
Злам	Нерівний	
Колір	Білий із жовтуватим або зеленуватим відтінком	Яблучно-біло-зелений, іноді білий із жовтуватим або зеленуватим відтінком
Блиск	Скляний, в агрегатах із перламутровим відтінком	Скляний
Прозорість	Напівпрозорий в тонких пластинках	В тонких пластинках – від повної прозорості до просвічуваності
Показники заломлення	$N_g = 1,600$, $N_m = 1,588$, $N_p = 1,552$	$N_g = 1,575$ - $1,590$, $N_p = 1,538$ - $1,545$
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, 10^{-6} град ⁻¹	6,0	7,5
Твердість	1 за шкалою Мооса, пластинки дуже гнучкі; після температурної обробки зростає до 7	1 за шкалою Мооса, дряпається нігтем, пластинки дуже гнучкі, після нагрівання зростає до 7,5
Жирність	На дотик жирнуватий	На дотик жирний
Змочуваність водою	Гідрофобний	
Густина, г/см ³	2,66–2,90	2,7–2,8

Закінчення табл. 1

1	2	3
Уявна густина після температурної обробки (1400 °C), г/см ³	1,6–1,9	2,25
Електропровідність	Низька	
Теплопровідність	Низька	
Теплосмість, кал/г	0,20	0,217
Вогнетривкість, °C	1650–1700	1500
Поводження перед паяльною трубкою	Розщеплюється на окремі тонкі листочки	Яскраво світиться, твердіє, біліє і розщеплюється
Температура дегідратації, °C	700–900	800–1000
Температура руйнування кристалічної ґратки, °C	1150	–
Температура плавлення, °C	1740	1530

Кислотостійкість	В H ₂ SO ₄ розчиняється при сильному нагріванні, з HCl та HNO ₃ не реагує	Висока, цілком розчиняється тільки в HF
Лугостійкість	Висока	

Із аналізу напрямків використання пірофілітів (рис. 1) у світі найбільший інтерес викликає дослідження пірофілітової сировини (“росекі”) Японії, США, Австралії, Китаю, де вже впродовж декількох десятиліть сланець використовують при виробництві виробів зі скла та кераміки (включаючи і вогнетриви), наповнювачів при виготовленні паперу, фарб, картону, пластмас, гуми, інсектицидів та іншої подібної продукції. Пріоритетними напрямками використання пірофілітів у США є: виробництво кераміки – 34 %, паперу – 23 %, фарби та лаків – 19 %, гуми – 10 %, пластмаси – 8 %; решта – для інсектицидів та вогнетривів.

Цікавим є використання пірофіліту як вогнетривів. Під час температурної обробки пірофіліту швидкість нагрівання на певних ділянках кривої помітно змінюється (рис. 2) [9]. Пов’язано це з деякими змінами (перетвореннями), що супроводжуються термічними ефектами поглинання і виділення тепла.

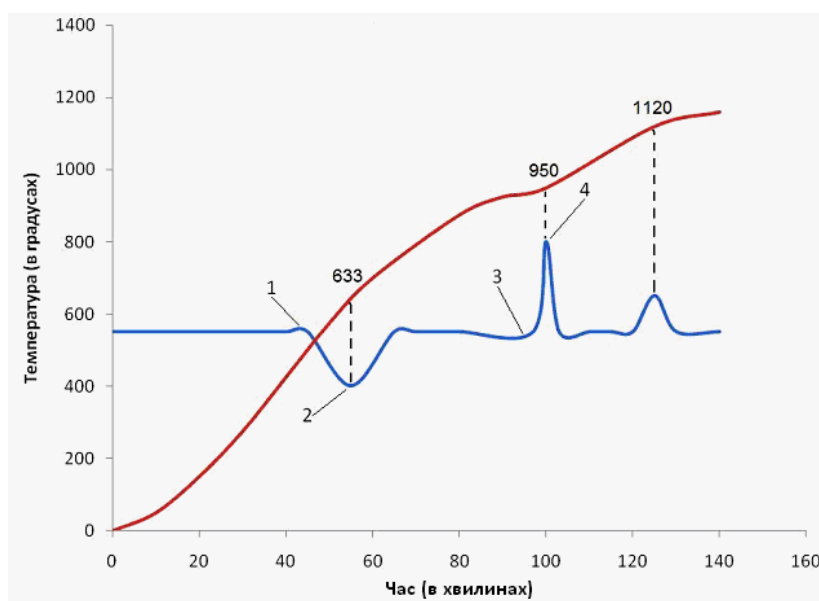
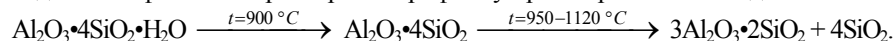


Рис. 2. Ендотермічний (1–2) та екзотермічний (3–4) ефекти пірофіліту

Процес високотемпературних перетворень пірофіліту супроводжується декількома фазами. В першій фазі здійснюється виділення адсорбційної води (при температурі 200 °С). Друга фаза характерна виділенням конституційної води (при температурі 550–900 °С) і утворенням метапірофіліту Al₂O₃•4SiO₂. В ній відбувається ендотермічний ефект (ділянка 1–2), що характеризується активним поглинанням тепла. Третя – фаза утворення муліту при температурі 950 °С, в якій відбувається екзотермічний ефект (ділянка 3–4), що характеризується активним виділенням тепла. Четверта – фаза утворення кристобаліту, що належить до повторного прояву екзотермічного ефекту (при температурі 1120 °С).

Загальна послідовність фазових перетворень пірофіліту при нагріванні виглядає таким чином:



Муліт і кристобаліт є вогнетривкими сполуками, які сприяють високій вогнетривкості та механічній міцності пірофіліту після температурної обробки. Властивість внутрішньокристалічних перетворень пірофіліту при помірних температурах (1300–1400 °С) зі значним підвищенням твердості (до 7 за шкалою Мооса) і механічної міцності (до 210 МПа) визначає перспективний напрямок використання цієї сировини в різних галузях. Це дасть можливість легко оброблювати, вирізаючи складнопрофільні фігури і деталі, природний пірофіліт і отримувати після температурної обробки вироби із покращеними міцністними властивостями.

Пірофілітовий сланець, як сировинна основа виробництва вогнетривких та керамічних виробів, має деякі особливості хімічного складу його складових. Перш за все, до них належить вміст фарбуючих та легкоплавких оксидів, а також сірки. Шкідливими домішками в пірофілітовій сировині є оксиди заліза, титану, магнію, кальцію. Для вогнетривкої та керамічної промисловостей сума фарбуючих оксидів (Fe₂O₃+FeO+TiO₂) не повинна перевищувати 2,5 %. Як фарфоровий камінь можна використовувати пірофілітові породи з вмістом цих компонентів не більше 0,7 %, за умови, що вміст лугів не має перевищувати 1 %. Важливими технологічними властивостями мінеральної сировини для виробництва керамічних вогнетривких та інших виробів є здатність сировини до розламування, текучість отриманого

порошку, його здатність до пресування, формування та випікання (в процесі температурної обробки).

В даній роботі були проведені дослідження можливих напрямків використання та аналіз цілого ряду вимог до якості талькової сировини – аналога пірофілітових сланців [10–16]. В результаті було систематизовано критерії якості пірофілітової сировини, що подано в таблиці 2.

Таблиця 2

Основні вимоги до якості пірофілітових сланців за напрямками використання

Напрямок використання	Показник																	
	Допустимий вміст, %												Вологість, %	ВПП, %	Білизна, %	Вогнетривкість, °C	Вологоглинність, %	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	Na ₂ O + K ₂ O	CaO	TiO ₂	MgO	MnO	S або SO ₃	Cl	Cu	As						
Виробництво гумових виробів	—	—	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	5,0	—	—	—	—
Кабельна промисловість	—	—	0,5	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01	0,003	—	—	7,0	—	—	—	—
Виробництво пестицидів	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	8,0	—	—	—	—
Антипригарне покриття	—	—	5,0	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	2,0	8,0	—	—	—	—
Наповнювач для вогнетривів	>65	>28	0,9	1,2	—	—	—	—	—	—	0,4	—	0,5	7,0	—	—	—	>8,0
Хімічна промисловість	—	>36	1,2	—	—	0,8	—	—	—	—	—	—	2,0	—	—	—	—	—
Традиційні керамічні вироби	—	—	5,0	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	1,0	6,0	—	—	—	—
Кислототривка кераміка	—	>30	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	5,0	—	—	—	—
Теплоізоляційний матеріал	78,0	30,0	1,0	1,0	0,2	—	0,2	—	—	—	—	—	1,0	8,0	—	—	—	—
Маякові та сажові пальники	74,0	40,0	2,0	2,5	0,2	—	0,3	—	—	—	—	—	1,0	8,0	—	—	1550	—
Ливарне виробництво	72,0	20,0	0,7	0,3	0,7	—	0,8	—	—	—	—	—	1,0	5,5	—	—	1630	—
Харчова промисловість	—	—	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	0,00014	0,5	7,0	>80	—	—	—
Керамічна промисловість	78,0	30,0	1,0	1,0	0,2	—	0,2	—	—	—	0,4	—	1,0	8,0	—	—	—	—
Парфумерна промисловість	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,00014	1,0	—	>80	—	—
Виробництво паперу(картону)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	—	>87	—	—	—
Папір електроізоляційний	—	—	0,5	—	—	—	—	—	—	0,003	0,003	—	0,5	5,0	—	—	—	—
Виробництво пластмаси	—	—	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	5,0	—	—	—	—
Електрокерамічні вироби	—	—	0,15	—	0,1	0,15	0,1	—	—	—	—	—	1,0	5,0	—	—	—	—

Із таблиці 2 видно, що основними показниками якості пірофіліту для більшості напрямків використання є вміст SiO₂, Al₂O₃, FeO, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO, а також такі фізичні параметри як вологість, ВПП (втрати при гартуванні), вогнетривкість.

Взагалі, завдання визначення критеріїв геометризації родовища є досить складним. Для його вирішення необхідно використати методи математичної статистики, що дадуть можливість оцінити природу формування та взаємозв'язок геологічних характеристик поклада, визначити можливі напрямки та методи подальших досліджень.

Одним із розповсюджених способів вимірювання зв'язку між випадковими змінними є коефіцієнт кореляції:

$$\rho_{x,y} = \frac{M(xy) - M_x \cdot M_y}{\sigma_x \cdot \sigma_y}, \tag{1}$$

де $-1 \leq \rho_{x,y} \leq 1$; величина $M(xy) - M_x \cdot M_y$ – кореляційний момент (коваріація) – $Cov(x; y)$; σ_x та σ_y – відповідно дисперсії величин x та y .

Результати кількісної оцінки тісноти зв'язку між основними показниками якості пірофілітових сланців Кур'янівського родовища надано в таблиці 3.

Таблиця 3

Значення коефіцієнтів кореляційного зв'язку між основними хімічними показниками пірофілітових сланців Кур'янівського родовища

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Al ₂ O ₃	-0,98253			
Fe ₂ O ₃	-0,00983	-0,01668		
TiO ₂	-0,74639	0,717012	0,058282	
Na ₂ O + K ₂ O	-0,22412	0,206532	0,087558	0,039944

Із таблиці 3 видно, що у найбільшому статистичному зв'язку між собою знаходяться такі показники, як SiO₂ та Al₂O₃. Також достатній кореляційний зв'язок мають SiO₂ та TiO₂, Al₂O₃ та TiO₂. При чому зв'язок кварцу із глиноземом та двооксидом титану є оберненим, а глинозему з двооксидом титану – прямим. Графічно залежності між наведеними вище показниками представлено на рисунках 3–5.

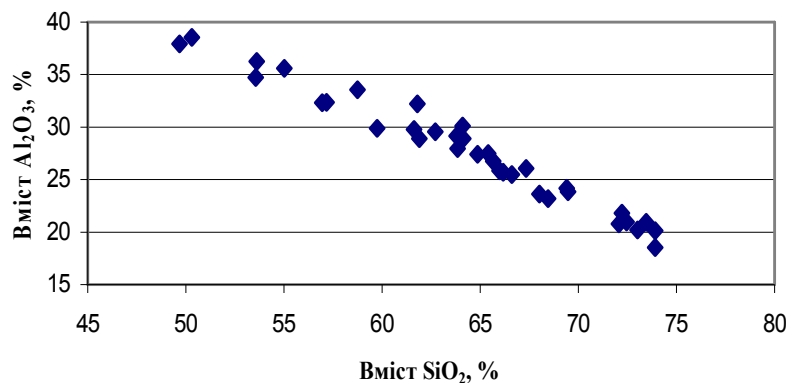


Рис. 3. Обернений кореляційний зв'язок між SiO₂ та Al₂O₃

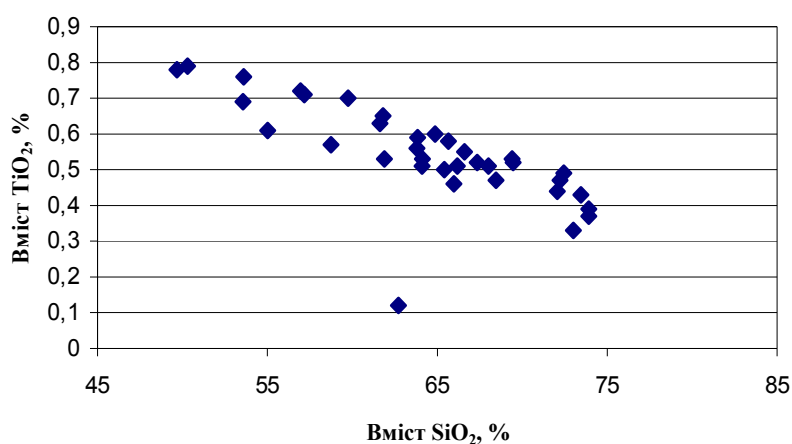


Рис. 4. Обернений кореляційний зв'язок між SiO₂ та TiO₂.

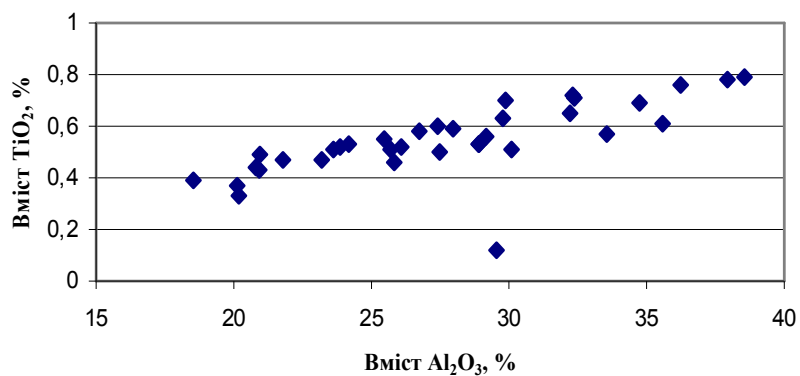


Рис. 5. Прямий кореляційний зв'язок між Al₂O₃ та TiO₂

Висновки. Дослідження можливих напрямків використання пірофілітових сланців Кур'янівського родовища показали велику перспективність цієї цінної сировини. Виконаний аналіз вимог до якості пірофіліту та тальку за напрямками використання дозволив систематизувати критерії якості, за якими можна буде в подальшому дати комплексну технологічну оцінку сировини на родовищі, що досліджується шляхом геометризації покладу.

Кореляційний аналіз основних хімічних показників якості пірофілітових сланців Кур'янівського родовища показав, що достатньо тісний статистичний зв'язок характерний для SiO₂ із Al₂O₃, SiO₂ та TiO₂, Al₂O₃ та TiO₂. Наявність такого зв'язку дозволить як один з основних критеріїв геометризації покладу пірофіліту Кур'янівського родовища прийняти вміст SiO₂. Визначені зв'язки можуть бути використані в подальших дослідженнях, а саме при гірничо-геометричному аналізі покладу. За наявності

тісного зв'язку між вмістом корисних компонентів з'явиться можливість у визначенні середнього вмісту одного компонента за відомим вмістом іншого.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Зайков В.В.* Пирофиллитовое сырье палеовулканических областей / *В.В. Зайков, Г.Г. Кораблев, В.Н. Удачин.* – М. : Наука, 1989. – 228 с.
2. *Таубин Г.Б.* Пирофиллит как огнеупорный материал / *Г.Б. Таубин, Б.Е. Пиндрик* // Огнеупоры. – 1936. – № 11. – С. 708–713.
3. *Оминин Л.В.* О применении пирофиллита в фарфоре и фаянсе / *Л.В. Оминин, В.Г. Попова* // Керамика и стекло. – 1933. – № 2. – С. 20–23.
4. *Владимиров Л.П.* Пирофиллит как защитный материал / *Л.П. Владимиров, Р.С. Копикова, Л.П. Комарова* // Стекло и керамика. – 1966. – № 2. – С. 8–10.
5. *Тресвятский С.Г.* Применение пирофиллита в огнеупорных набивных массах / *С.Г. Тресвятский, В.Д. Ткаченко, Е.П. Гармаш, Б.К. Лукин* // Огнеупоры. – 1980. – № 9. – С. 53–55.
6. Пирофиллит Урала – новое огнеупорное и керамическое сырье России / *В.А. Перепелицын, Ю.Е. Пивинский, А.Д. Бураков и др.* // Новые огнеупоры. – 2005. – № 9. – С. 56–66.
7. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Тальк и пирофиллит. – М. : ФГУ “ГКЗ”, 2007. – 30 с.
8. *Черностопов Ю.Л.* Требования промышленности к качеству минерального сырья : справ. для геологов. Тальк и пирофиллит / *Ю.Л. Черностопов.* — М : Госгеолтехиздат, 1961. – Вып. 1. – 54 с.
9. *Толкач А.Н.* Обоснование применения пирофиллитовых сланцев в декоративном направлении / *А.Н. Толкач, Р.В. Соболевский* // Добыча, обработка и применение природного камня : сб. науч. тр. – Магнитогорск : Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2011. – Вып. 11. – 306 с.
10. ГОСТ 13145-67. Тальк для кабельной промышленности. Технические условия. ГОСТ 19284-79. Микротальк для лакокрасочной и карандашной промышленности. Технические условия.
11. ГОСТ 19729-74. Тальк молотый для производства резиновых изделий и пластических масс. Технические условия.
12. ГОСТ 21234-75. Тальк молотый для керамической промышленности. Технические условия.
13. ТУ 21-25-159-90. Тальк молотый из руд Онотского месторождения для радиоэлектронной и других отраслей промышленности.
14. ТУ 21-25-201-91. Тальк молотый для высококачественного фарфора, фаянса, резинотехнической, бумажной и химической промышленности.
15. ТУ 5727-002-10733471-99. Тальк молотый для пищевой промышленности. Технические условия.

ТОЛКАЧ Олександр Миколайович – аспірант кафедри геотехнологій ім. проф. М.Т. Бакка Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- маркшейдерія;
- технологія видобування корисних копалин.

СОБОЛЕВСЬКИЙ Руслан Вадимович – кандидат технічних наук, доцент, заступник завідувача кафедри маркшейдерії Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- маркшейдерія;
- технологія видобування декоративного каменю.

ІСЬКОВ Сергій Станіславович – кандидат технічних наук, доцент кафедри маркшейдерії Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- маркшейдерія;
- технологія видобування декоративного каменю.

Подано 25.05.2011

