

Преработка на каолинова суровина от Первозвановско находище, Украйна по технологична схема на Каолин АД

Кремена Минчева, Ташка Игнатова, Стефан Игнатов, Айлин Джеляйдинова, Цветалин Петков, Али Кязимов

Processing raw kaolin from Pervozvanovsko deposit by technological scheme of Kaolin AD:

In a pilot scale, it was studied the possibility to process raw kaolin from Pervozvanovsko deposit, Ukraine. The aim of the investigation is by applying technological scheme and equipment of Kaolin AD to obtain kaolin of specified quality characteristics, and on the basis of them to show its potential use. The obtained product is kaolin with high content of Al_2O_3 (over 37 %), a content of Fe_2O_3 about 0.6 %, particles below 2 μm about 56 % (coarse dispersed kaolin), relatively high natural brightness (about 82 %), high fired brightness, casting rate about 0.9 mm^2/min . On this base, potential application of kaolin from Pervozvanovsko deposit is in two directions: kaolin filler in paper and kaolin with application in ceramics.

Key words: kaolin, processing, Pervozvanovsko deposit, Kaolin AD.

ВЪВЕДЕНИЕ

В края на 2006 година Каолин АД, чрез дъщерното си дружество Каолин Азов ООД, спечели проучвателна концесия за едно от най-перспективните каолинови находища в Украйна – Первозвановско със запаси от над 80 млн. т. Находището е разположено в Запорожка област, североизточно от с. Беляевка и на практика е част от т.нар. Беляевско находище. Характерна особеност на каолините от това находище е, че те са първични, образувани на база левкократни гранити и в зависимост от минералния си, респ. химичния си състав се делят на нормални и алкални [1, 2]. Каолиновата суровина от находището има следния минерален състав: основни минерали – каолинит (40-70 % за нормален каолин и 35-60 %, в т.ч. и халуазит за алкален каолин), кварц, микроклин (3 % за нормален каолин и 10-15 % за алкален каолин), хидрослюди, железни хидроокиси; второстепенни минерали – илменит, циркон, пирит, левкоксен, рутил, анатаз, апатит, епидот, гранат, турмалин и др. [2].

Целта на разработката е да се преработи каолинова суровина от Первозвановско находище по технологична схема и оборудване на фирма Каолин АД и да се получи каолин с изяснени качествени характеристики, въз основа на които да се посочи потенциалното му приложение.

ИЗЛОЖЕНИЕ

1. Материали и методи

1.1. Изходна суровина - използвана е суровина от Первозвановско находище за производство на нормален (неалкален) каолин, получена по метода на ядров сондаж. Химичният, минералният и зърнометричният състав на суровината е посочен в табл. 1.

1.2. Анализи – химичният анализ на пробите е определен чрез атомно-емисионен спектрометър с индуктивно-свързана плазма (ICP-AES) Vista-MPX (Varian) след HF разлагане. Минералният анализ е установен посредством XRD D500 (Siemens). Зърнометричният анализ е определен посредством аналитична система Sedigraph 5100 (Micromeritics) и Analysette-3 (Fritsch).

Механичната якост на огъване (110 °C) на глинестите компоненти е измерена посредством анализатор Netzsch. Пластичността е определена по метода на Pfefferkorn. Свойствата след изпичане – водопоглъщане и линейна свиваемост са определени чрез валидирани вътрешно-лабораторни методики за анализ. Цветовите характеристики след изпичане са измерени върху пресовани таблетки посредством спектрален фотометър Elgrepho 450 при геометрия D65/10°.

Реологичните показатели на глинестите компоненти са измерени при температура 23 °С чрез вискозиметър Brookfield DV I+ при използване на шпиндел №3 и включват: максимална вискозитетна концентрация, оптимално количество диспергатор и скорост на леене.

1.3. Приложени процеси на обогатяване – посочени във фиг.1:

2. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Полупромишлената преработка на суровината от Первозвановско находище е проведена в звено R&D на фирма Каолин АД по посочената по-долу технологична схема (фиг.1):



Фигура 1 Принципна технологична схема на преработка на каолинова суровина от Первозвановско находище

Резултатите от химичния, минералния и зърнометричния състав на продуктите от преработката са обобщени в табл. 1:

Табл. 1 Химичен, минерален и зърнометричен състав на продукти от преработката

| | Иходна проба (каолинова суровина) | Фракция над 0.100 mm | Фракция 0.100-0.500 mm | Фракция над 0.500 mm | Фракция под 0.100 mm | Основно хидроциклонирание | | Контролно хидроциклонирание | |
|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|
| | | | | | | Слив | Долен продукт | Слив | Долен продукт |
| 1. Химичен състав, % | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | 71.50 | 96.70 | 93.40 | 99.00 | 49.50 | 46.00 | 51.40 | 46.40 | 52.80 |
| Al ₂ O ₃ | 19.48 | 1.69 | 3.73 | 0.45 | 35.22 | 37.74 | 33.79 | 37.41 | 32.90 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.34 | 0.079 | 0.19 | 0.017 | 0.60 | 0.57 | 0.66 | 0.65 | 0.69 |
| TiO ₂ | 0.28 | 0.023 | 0.053 | 0.005 | 0.43 | 0.48 | 0.42 | 0.51 | 0.38 |
| CaO | 0.10 | 0.044 | 0.064 | 0.033 | 0.23 | 0.29 | 0.21 | 0.35 | 0.12 |
| MgO | 0.09 | 0.013 | 0.027 | 0.006 | 0.18 | 0.20 | 0.16 | 0.20 | 0.14 |
| K ₂ O | 0.89 | 0.61 | 1.37 | 0.18 | 1.19 | 0.78 | 1.70 | 0.93 | 1.74 |
| Na ₂ O | 0.11 | 0.045 | 0.10 | 0.025 | 0.16 | 0.17 | 0.14 | 0.12 | 0.15 |
| L.o.i 1000 °C | 7.06 | 0.48 | 0.87 | 0.21 | 12.36 | 13.60 | 11.39 | 13.23 | 10.90 |
| 2. Минерален състав, % | | | | | | | | | |
| кварц | ~ 47 | ~ 93 | ~ 85 | ~ 98 | ~ 7 | ~ 2 | ~ 11 | ~ 2 | ~ 13 |
| каолинит | ~ 45 | ~ 2 | ~ 3 | | ~ 82 | ~ 89 | ~ 74 | ~ 87 | ~ 71 |
| К-ев фелдшпат | ~ 2 | ~ 2 | ~ 5 | ~ 1 | ~ 2 | | ~ 3 | следи | ~ 3 |
| слюди/хидрослюди | ~ 4 | ~ 2 | ~ 5 | | ~ 7 | ~ 7 | ~ 10 | ~ 8 | ~ 11 |
| други | ~ 2 | ~ 1 | ~ 2 | ~ 1 | ~ 2 | ~ 2 | ~ 2 | ~ 2 | ~ 2 |
| 3. Зърнометричен състав, % | | | | | | | | | |
| > 5000 µm | 0.7 | 0.9 | | 1.0 | | | | | |
| < 5000 µm | 99.3 | 99.1 | | 99.0 | | | | | |
| < 2000 µm | 87.2 | 80.5 | | 73.2 | | | | | |
| < 1000 µm | 73.3 | 53.5 | | 31.1 | | | | | |
| < 800 µm | 69.8 | 46.5 | | 19.9 | | | | | |
| < 630 µm | 67.3 | 40.5 | 98.0 | 9.9 | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|----------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|
| < 500 µm | 64.5 | 34.6 | 86.2 | 1.6 | | | | | |
| < 400 µm | 62.3 | 29.6 | 68.0 | 0.6 | | | | | |
| < 315 µm | 60.0 | 23.0 | 52.4 | | | | | | |
| < 250 µm | 58.0 | 17.1 | 23.1 | | | | | | |
| < 160 µm | 54.5 | 7.4 | 2.7 | | | | | | |
| < 100 µm | 51.7 | 0.8 | 0.7 | | | | 99.7 | | 98.9 |
| < 63 µm | 49.3 | 0.2 | | | | | 92.5 | | 86.2 |
| < 56 µm | 49.0 | | | | 94.1 | | 89.7 | | 78.8 |
| < 45 µm | 47.8 | | | | 94.0 | 99.9 | 88.7 | | 77.8 |
| < 20 µm | 46.7 | | | | 84.6 | 98.9 | 68.5 | 98.0 | 55.3 |
| < 10 µm | 38.4 | | | | 65.9 | 92.4 | 31.7 | 82.0 | 14.9 |
| < 5 µm | 28.5 | | | | 47.8 | 71.5 | 16.3 | 53.6 | 5.8 |
| < 2 µm | 19.3 | | | | 33.2 | 49.1 | 10.2 | 35.0 | 3.2 |
| < 1 µm | 14.2 | | | | 24.1 | 37.2 | 7.2 | 25.8 | 1.5 |
| < 0.5 µm | 9.5 | | | | 15.6 | 23.7 | 3.7 | 16.2 | 0.5 |

От данните, представени в таблицата, се вижда, че изходната суровина има минерален състав, съответстващ на типичния за находището [2]: каолинит - 47 %, кварц - 45 %, слюди/хидрослюди - 4 %, фелдшпати - 2 % и е с разнородна зърнометрия от 0.5 µm до над 5 mm. Изходната проба е подложена в полупромишлени условия на пресяване през вибросито със страна на светлия отвор 0.100 mm, като тази технолигична операция симулира разделянето на пясъчната и каолинитната част посредством хидроциклони (Ø250-300) в промишлени условия. Фракцията над 0.100 mm в е с добив 44.0 %. С цел отделяне на стъklarска фракция, фракцията над 0.100 mm е подложена на допълнително пресяване през сито 0.500 mm, вследствие на което са получени два продукта – от 0.100 до 0.500 mm и над 0.500 mm. Фракцията 0.100-0.500 mm е с добив 12.8 % спрямо изходната проба; в минерално отношение се състои от кварц – 85 %, фелдшпати – 5 %, слюди/хидрослюди - 5 % и каолинит - 3 %. Съдържанието на Fe₂O₃ е 0.19 %. Фракцията над 0.500 mm е с добив 31.2 % спрямо изходната проба; в минерално отношение се състои основно от кварц - 98 % и фелдшпати - 1 %.

Фракцията под 0.100 mm в полупромишлени условия е с добив 56.0 %. В минерално отношение това е смесен продукт от каолинит - 82 %, кварц - 7 %, слюди - 7 % и фелдшпати - 2 %. В сравнение с изходната суровина този продукт е набогатен на минерала каолинит (от 45 % на 82 %), относително запазени съдържания на фелдшпати и слюди и силно намален кварц (от 45 % на 7 %). Фракцията под 0.100 mm е подложена на хидроциклонирание с хидроциклон Ø100, тип и конфигурация, типични за производството на каолин във фирмата. Нашата конструкция хидроциклон Ø100 се характеризира със силно удължена конусна част и малък ъгъл на конуса - 5 °, поради което работи при нисък размер на срязване. Това позволява получаването на обогатен продукт (слив от хидроциклонирание) с високо съдържание на Al₂O₃ (табл. 1) още след втори стадий на хидроциклонирание. Сливът от хидроциклонирание е с добив 31.0 % спрямо суровината и 55.4 % спрямо фракцията под 0.100 mm. Пълната характеристика на готовия краен продукт от преработката е обобщена в табл. 2. Долният продукт от хидроциклонирание е с добив 25.0 % спрямо суровината и 44.6 % спрямо фракцията под 0.100 mm, набогатен на кварц - 11 %, слюди - 10 % и фелдшпати - 3 %. Необходимо е контролно хидроциклонирание за доизвличане на каолинитовата част (съдържание на каолинит около 74 %). Сливът от контролно хидроциклонирание е с добив 5.2 % спрямо изходната суровина, с по-високо съдържание на Fe₂O₃ (0.65 % срещу 0.57 % при слива от основно хидроциклонирание) и K₂O (1.74 % срещу 0.78 % при слива от основно хидроциклонирание). Долният продукт от контролно хидроциклонирание е с добив 19.8 % спрямо изходната суровина, набогатен на кварц - 13 %, слюди - 11 % и фелдшпати - 3 %, съдържанието на каолинит е относително високо - 71 %. Долният продукт от контролно хидроциклонирание може да се отдели като самостоятелен продукт – каолин с приложение в керамиката.

Табл. 2 Характеристика на обогатен каолин от преработка на суровина от Первозвановско находище

| | |
|---|----------------------|
| 1. Химичен състав, % | |
| SiO ₂ | 46.10 |
| Al ₂ O ₃ | 37.80 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.56 |
| TiO ₂ | 0.48 |
| CaO | 0.26 |
| MgO | 0.16 |
| K ₂ O | 0.78 |
| Na ₂ O | 0.10 |
| L.o.i. 1000 °C | 13.63 |
| 2. Минерален състав, % | каолинит ~ 89 |
| | кварц ~ 2 |
| | слюди/хидрослюди ~ 7 |
| | други ~ 2 |
| 3. Дисперсен състав, % | |
| < 20 µm | 98.6 |
| < 10 µm | 92.6 |
| < 5 µm | 72.9 |
| < 2 µm | 51.8 |
| < 1 µm | 39.6 |
| < 0,5 µm | 27.3 |
| D50, µm | 1.792 |
| 4. Мокър остатък на сито 56 µm, % | 0.010 |
| 5. Мокър остатък на сито 45 µm, % | 0.026 |
| 6. Механична якост на огъване, kg/cm ² | 15.8 |
| 7. Пластичност, % | 29.1 |
| 8. Линейна свиваемост, % | |
| 110 °C | 2.3 |
| 1180 °C | 9.2 |
| 1200 °C | 10.4 |
| 1280 °C | 14.9 |
| 1350 °C | 16.8 |
| 9. Водопоглъщение, % | |
| 1180 °C | 21.0 |
| 1200 °C | 18.1 |
| 1280 °C | 7.0 |
| 1350 °C | 3.2 |
| 10. Цветови данни 110 °C | |
| 10.1. Белота (R457) / Жълтина (ASTM 1925), % | 81.58 / 8.84 |
| 10.2. L*; a*; v* (CIELab) | 94.83; 0.19; 4.60 |
| 11. Цветови данни 1180 °C | |
| 11.1. Белота (R457) / Жълтина (ASTM 1925), % | 91.30 / 4.86 |
| 11.2. L*; a*; v* (CIELab) | 97.93; -0.08; 2.65 |
| 12. Цветови данни 1200 °C | |
| 12.1. Белота (R457) / Жълтина (ASTM 1925), % | 91.76 / 4.68 |
| 12.2. L*; a*; v* (CIELab) | 98.07; -0.07; 2.55 |
| 13. Цветови данни 1280 °C | |
| 13.1. Белота (R457) / Жълтина (ASTM 1925), % | 88.64 / 6.94 |
| 13.2. L*; a*; v* (CIELab) | 97.45; -0.21; 3.83 |
| 14. Цветови данни 1350 °C | |
| 14.1. Белота (R457) / Жълтина (ASTM 1925), % | 86.23 / 8.43 |
| 14.2. L*; a*; v* (CIELab) | 96.86; -0.20; 4.62 |
| 15. Данни за леене | |
| 15.1. Максимална концентрация, % | 63.0 |
| 15.2. Оптимално количество диспергатор, % | 0.85 |
| 15.3. Скорост на леене, mm ² /min | 0.89 |
| 16. pH | 9.0 |
| 17. Абразивност, mg | 6.8 |

От данните, представени в таблицата, се вижда, че обогатеният по наша схема и оборудване каолин е с високо съдържание на Al₂O₃ - над 37 %, съдържание на оцветяващи окиси (Fe₂O₃ + TiO₂) - 1.04 % и съдържание на K₂O - 0.78 %. За разлика от българските каолини, които са вторични каолини, каолинът от Первозвановско находище е грубодисперсен – съдържание на фракция под 2 µm - 51.8 % (при българските каолини тази фракция е в граници 65-68 %) [3]. В минерално отношение каолинът от Первозвановско находище има високо съдържание на каолинит - 89 % и ниско съдържание на кварц - 2 %, съдържанието на слюди е 7 %.

Физическите характеристики на каолините, определящи приложението им в керамичната промишленост, са механична якост на огъване, пластичност, свойства

след изпичане (линейна свиваемост, водопоглъщение, данни за цвят) и реология [4]. Механичната якост на огъване и пластичността на каолина от Первозвановско находище, съответно 15.8 kg/cm² и 29.1 %, са съпоставими с тези на каолините, използвани в керамиката. Свиваемостта - 10.4 % при 1200 °С - също е съпоставима с тази на каолините, използвани в санитарната керамика, докато поради по-ниското съдържание на алкални окиси водопоглъщението е относително високо - 18.1 % при 1200 °С. Обогаденият продукт се характеризира с високи белоти след изпичане, дължащи се на ниското съдържание на алкални и оцветяващи окиси. Високите белоти след изпичане на каолина от Первозвановско находище са предпоставка за използването му като глазурен каолин в температурния диапазон 1180-1280 °С. По отношение реологични показатели – скоростта на набиране на черепа при каолина от Первозвановско находище е съпоставима с тази на санитарните каолини (типично около 0.8-1.1 mm²/min).

Основни показатели, определящи приложението на каолините в хартиената промишленост, са зърнометричния състав, цветовите данни и абразивността. Както беше посочено по-горе, каолинът от Первозвановско находище е грубодисперсен – частици под 2 µm - 51.8 %, под 0.5 µm - 27.3 %, D50 - 1.792 µm, което го прави много добър продукт за приложение пълнител за хартия. В допълнение на това каолинът е със сравнително висока естествена белота - около 82 % и ниска абразивност – 6-7 mg, дължаща се на ниското съдържание на кварц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученият целеви продукт от обогатяване на суровината от Первозвановско находище, по технология и оборудване на фирма Каолин АД, е каолин с високо съдържание на каолинит (около 89 %), имащ следния химичен състав: SiO₂ - 46.10 %, Al₂O₃ - 37.80 %, Fe₂O₃ - 0.56 %, TiO₂ - 0.48 %, CaO - 0.26 %, MgO - 0.16 %, K₂O - 0.78 %, Na₂O - 0.10 %, L.o.i. - 13.63 %. Каолинът е грубодисперсен - съдържание на частици под 2 µm около 52 %. Механичната якост на огъване, пластичността, свиваемостта и водопоглъщението са съпоставими със съответните показатели на каолините с приложение в керамиката. Готовият продукт има сравнително висока естествена белота на сухо (около 82 %), високи белоти след изпичане, скорост на леене около 0.9 mm²/min, ниска абразивност (6.8 mg).

На база тези характеристики потенциалното приложение на каолина от Первозвановско находище е в две основни направления: каолин - пълнител за хартия (добра зърнометрична характеристика, висока естествена белота, ниска абразивност) и каолин с приложение в керамичната промишленост, по-специално за глазури (високи белоти след изпичане в температурния диапазон до 1280 °С) и в санитарната керамика (висока скорост на леене).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Овчаренко Ф, Каолины Украины:Справочник, Наукова думка, Киев, 1982, 77
- [2] Отчет о детальной разведке Беляевского месторождения каолинов, Запорожская область. Южукргеология, Харьков, 1983.
- [3] Петров П. и О. Георгиева. Каолините на България, Проф. Марин Дринов, София, 1997, 11-22.
- [4] Панева А.и др. Справочник по фина керамика, Техника, София, 1987, 5-66.

За контакти:

Кремена Минчева, Мениджър Изследване и развитие, Каолин АД, 7038 Сеново, Дъбрава 8, тел.: 084-612 501; моб: 0895 557 102; e-mail: kmincheva@kaolin.bg

Докладът е рецензиран