

МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩАЯ ГЛИНА ОРЕНБУРЖЬЯ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Установлена перспективность природной монтмориллонит содержащей глины в качестве сырья для функциональных материалов. Показано, что выбор дисперсного состава глины определяет кинетику сушки, обжига и образование структур с широким спектром характеристик.

Ключевые слова: монтмориллонит содержащая глина, фракции.

Урал – крупная сырьевая база для керамической промышленности. Стоимость разведанных запасов минерального сырья, приходящихся на единицу площади, здесь на порядок выше, чем в среднем по России [1]. На территории Оренбургской области разведан ряд значительных по запасам месторождений глин, возможность использования которых в производстве конструкционной или функциональной керамики еще не установлена. Определение областей применения глин должно проводиться с учетом радиационного фактора. Вклад естественных радионуклидов (ЕРН), наиболее распространенных в горных породах (^{232}Th , ^{226}Ra и ^{40}K), в 2 раза значительнее, чем космических лучей, и уступает только радоновым эманациям и медицинскому облучению. Торий присутствует в почвах, главным образом, в форме изоморфных примесей в минералах – в первичных кислых силикатах, в кристаллическую решетку которых данный элемент встраивается легче. Радиоактивный ^{40}K может быть изоморфной примесью и интенсивно сорбируется глинами – гидрослюдами и монтмориллонитом [2], [3].

Материал и методы

Исследовали монтмориллонит содержащую глину из Южно-Оренбургского месторождения, расположенного в 12 километрах к югу-востоку от г. Оренбурга. Месторождение относится к Паникской мульде (зона мезозойских грабен) и разрабатывается с 1939 года [4]. Балансовые запасы составляют по категориям А+В+С1 – 9469 тыс. куб.м., в том числе по категориям А+В – 2458 тыс. куб.м. Запасы категорий А, В, С1 характеризуют полностью исследованные объекты, являются коммерческими, то есть их разработка экономически рентабельна.

Измерения эквивалентной дозы радиационного фона H_T проводили, используя термолюминесцентный дозиметр ДТЛ-02 с детекторами на основе LiF: Mg, Ti (ТЛД). Сначала обнулили 9 ТЛД, затем по 3 ТЛД разместили в свинцовом контейнере (темновая доза), рядом с глиной (фоновая доза) и непосредственно в объеме глины (измеряемая доза). ТЛД – это дозиметры накапливающего типа, поэтому выдерживать дозиметры в заданных условиях нужно было несколько недель.

Дисперсионный состав природной глины, содержащей монтмориллонит, определяли с помощью комплекса экспериментальных методов: гранулометрии, седиментации, оптической микроскопии [5]. Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на спектрометре Spectroscan LF в диапазоне сканирования 780–3100 мА шагом 5 мА.

Результаты исследований

Контроль радиационного фона монтмориллонит содержащей полидисперсной глины превышений норм не обнаружил. Согласно [8], мощность эффективной дозы гамма-излучения не должна превышать мощность дозы на открытой местности более чем на 0,2 мкЗв/ч [3]. Измерения проводили на открытой местности и непосредственно в лаборатории, где складирована глина. Мощность амбиентной дозы, измеренная дозиметром гамма-излучения ДКС-АТ1123, составила 0,04/0,1 мкЗв/ч.

После двухмесячной выдержки отожгли все ТЛД и получили три усредненных значения эквивалентной дозы H_T , которые в пределах погрешности не изменяются (таблица 1).

Как известно [2], [3], радиоизотопы ^{232}Th , ^{226}Ra и ^{40}K принадлежат к различным радиоактивным семействам и характеризуются опре-

деленными различиями в ландшафтно-геохимических особенностях. Как и для других регионов России, например, Рязанского, Томского [2] и Волгоградского [3], в глинах юрского и мелового периодов преобладает ^{40}K . Анализ природных радионуклидов, содержащихся в верхних горизонтах почв, показал, что показатели глины соответствуют материалам I класса (<370 Бк/кг [6]) и с точки зрения радиационной безопасности она может использоваться как сырье для любых функциональных материалов без ограничений.

В результате дисперсионного анализа установлено, что исследуемая глина относится к среднedisперсной группе легкоплавкого глинистого сырья, с преобладанием двух фракций: 630/160 мкм (А) и 160/40 мкм (В).

Коэффициент полидисперсности для обеих фракций $k_{630}/k_{160} = k_{160}/k_{40} = 4$. Фракция А состоит из трех групп грубодисперсных порошков диаметрами 600, 260, и 150 мкм. Их содержание, соответственно, составляет 50, 30 и 20%. 60% фракции В представлены частицами размерами 150 ± 15 мкм, 40% – размерами 90 ± 10 мкм, кроме того, фракции содержат до 10% тонко- и ультрадисперсных частиц [7]. Форма частиц фракции А – преимущественно глобулярная, эллипсоидная; фракции В – пластинчатая, с развитой поверхностью (рисунок 1). По размерам частиц оценили средние значения удельных поверхностей $S_{уд}$. На кинетику синтеза керамики существенно влияют оксиды железа, содержащиеся в нативной глине, поэтому методом РФА исследовали распределение содержания железа по фракциям.

В самой мелкой фракции V_{min} железа в 2 раза больше, чем во фракции В и в 1,5 раза, чем в А (таблица 2). Теоретически, фракция V_{min} с высокой удельной поверхностью $S_{уд}$ и повышенным содержанием железа должна спекать-

ся при менее энергоемких режимах, чем фракции А и В.

Все функциональные свойства изделий из керамики закладываются при формировании керамической массы и ее последующей термической обработке. Первостепенное значение при сушке и спекании имеют процессы, связанные с содержанием и удалением воды в монтмориллонитовой глине. Исследована кинетика сушки (120 °С, 3 часа) порошков фракций А и В. Для фракции А потеря массы в первый час сушки в 9 раз больше, чем для фракции В. Расчет, выполненный по формуле:

$$q_T = -k\rho_0\delta \frac{\partial T}{\partial n},$$

где δ – термоградиентный коэффициент; $\partial T/\partial n$ – градиент температуры, ρ_0 – плотность абсолютно сухого материала, k – коэффициент диффузии, показал, что при одинаковых значениях $\partial T/\partial n$, c и δ отношение потоков влаги $q_A/q_B \approx 9$. Поскольку $q = \rho v S$, $S_{удВ} = 3,2S_{удА}$, получим $v_A/v_B \approx 18$. Следовательно, скорость удаления воды из крупнозернистой фракции А выше в 18 раз. При одинаковом объемном содержании воды частицы фрак-



Рисунок 1. Частицы глинистых фракций монтмориллонит содержащей глины: 630–160 мкм (А), 160–40 мкм (В), $\times 800$

Таблица 1. Эквивалентная доза, H_T , мЗв/ч

темновая доза	фоновая доза	измеряемая доза
0,68±0,07	0,57±0,07	0,70±0,07

Таблица 2. Параметры фракций

Фракция	$S_{уд}$, мкм^{-1}	Содержание Fe, % масс.
А	0,018	2,8
В	0,057	2,2
V_{min}	0,15	4,5

ции А содержат в 18 раз больше (до 90%) рыхлосвязанной воды, активно испаряющейся в диапазоне 100/120 °С. В частицах фракции В преобладает прочносвязанная вода, которая должна дольше испаряться, причем при температурах выше 120–150 °С.

Эволюцию размеров и формы частиц обеих фракций изучали после обжигов при 500, 700 и 900 °С, 2 часа. Согласно современным представлениям [8], при 500 °С завершается выгорание органики, при 700 °С происходят полиморфные превращения в диоксиде кремния, разложение монтмориллонита и удаление кристаллической воды, при 900 °С возможно образование аморфных стекловидных фаз. Частицы фракции А после обжигов однородны по размерам, имеют осколочную форму с развитой шероховатой поверхностью, цвет меняется от серо-голубого (обжиг при 500 °С) до красного (900 °С) из-за полиморфных превращений оксида железа $FeO > Fe_2O_3$. При 500 °С частицы дезагломерируются с выгоранием органики, сохраняя природный цвет. После обжига при 700 °С размеры частиц несколько уменьшаются в результате фазовых переходов SiO_2 , а после 900 °С равноосные частицы приобретают четкую огранку.

Фракция В представляет собой сросшиеся частицы с сильно развитой поверхностью. Обжиги при 500 и 700 °С не привели к кардинальному изменению формы частиц, однако в первом случае видно больше аморфизованных участков на поверхностях частиц. Такие частицы при равных условиях должны активнее спекаться, чем частицы фракции А из-за более высокой удельной поверхности.

Влияние дисперсного состава глины на кинетику фазовых превращений оценивали по потере массы. Две партии порошков, состоящих из фракций А и В, массой по 100 г, обжигали по схеме: 200 + 300 + 400 + 500 + 700 + 800 + 900 °С, по 0,5 часа.

Потеря массы после спекания (рисунок 2, а) при 300 °С равна 3,5 и 1% для фракций А и В соответственно. Максимальное значение потери массы для фракции В (5%) наблюдается пос-

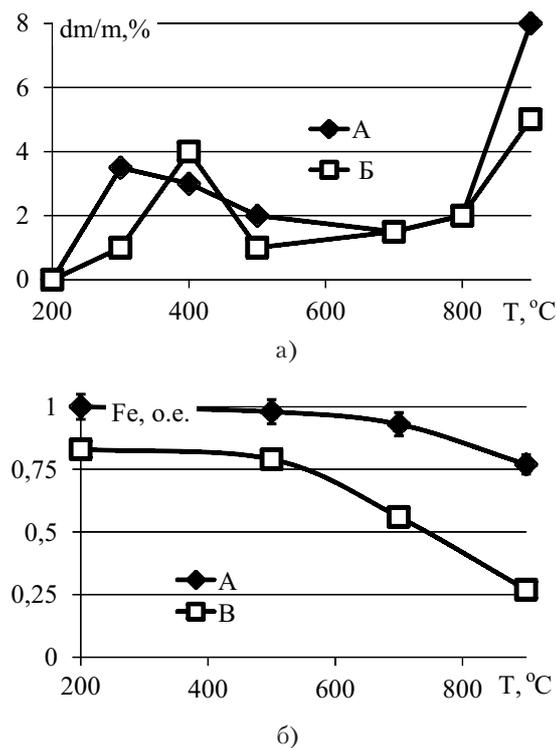


Рисунок 2. Потеря массы (а), относительное содержание железа (б) в порошках фракций А и В после обжигов

ле 900 °С, что связано с удалением большого количества связанной воды. После серии обжигов образцы фракции А потеряли до 20, образцы фракции В – до 14,5% начальной массы.

Разницу в кинетике фазовых превращений при высоких температурах прослеживали по РФА – спектрам, полученным для металлов, содержащихся во фракциях А и В, обожженных при 200, 500, 700 и 900 °С. На рисунке 2,б видно, что содержание Fe с увеличением температуры обжига уменьшается раньше во фракции В. Минимальное содержание железа отмечается после термообработки мелких частиц при 900 °С.

Выводы

Природная монтмориллонит содержащая глина, являясь экологически чистой, может применяться как сырье для функциональных материалов. Дисперсный состав глинистых частиц определяет кинетику сушки, обжига и образование структур с широким спектром характеристик.

30.08.2013

Список литературы:

1. Гурьева, В. А. Основы формирования структуры и технологии строительной керамики на базе алюмомагнезиального сырья: дис. ...доктора техн. наук: 05.23.05 / В.А. Гурьева; Самар. гос. архитектур. – строит. ун-т. – Самара, 2011. – 422 с.
2. Дубенок, Н. Н. Природные и техногенные факторы естественной радиоактивности почв центра России / Н.Н. Дубенок, С.А. Тобратов, Ю.А. Мажайский, Г.А. Кононова, Ю.А. Кондрашова // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук. – 2010. – №4. – С27-31.

3. Стефаненко, И. В. Меры по обеспечению защиты населения и работников от негативного влияния природных радионуклидов при строительстве зданий и сооружений / И.В. Стефаненко // Вестник ВолгГАСУ. Сер.: Стр-во и архит. – 2010. – Вып. 18 (37). – С.153-158.
4. «Оренбуржье» Портал Правительства Оренбургской области Режим доступа: <http://www.orenburg-gov.ru/>
5. Дисперсионный анализ монтмориллонитосодержащей глины Оренбуржья / Каныгина О.Н., Кравцова О.С., Анисина И.Н., Четверикова А.Г., Сальникова Е.В., Достова Т.М., Ткаченко А.А. // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2011. – №12, декабрь. – С. 393-395.
6. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99) СП 2.6.1.758-98. Ионизирующее излучение, радиационная безопасность. – М.: Минздрав России, 1999.
7. Анисина, И.Н. Синтез кремнеземистой керамики. Анализ физико-химических процессов в производстве керамики из монтмориллонитовой глины: монография / И.Н. Анисина, О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова. – LAP LAMBERT Academic Publishing. – 2012. – 92с. – ISBN: 978-3-8454-2805-5.
8. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высш.шк., 1988. – 400 с.

Сведения об авторах:

Каныгина Ольга Николаевна, декан физического факультета
Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор,
e-mail: onkan@mail.ru

Анисина Инга Николаевна, старший преподаватель кафедры общей физики
Оренбургского государственного университета, e-mail: anisina-inga@yandex.ru

Четверикова Анна Геннадьевна, заведующий кафедрой общей физики
Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент,
e-mail: KR-727@mail.ru

Сальникова Елена Владимировна, заведующий кафедрой химии
Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук, доцент,
e-mail: salnikova_ev@mail.ru

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел.: (3532) 372508; 372439

UDK 666.32:544(470.56)

Kanygina O.N., Anisina I.N., Chetverikova A.G., Salnikova E.V.

Orenburg state university, e-mail: KR-727@mail.ru

MONTMORILLONITE CONTAINING CLAY FROM ORENBURG REGION AS THE RAW MATERIAL FOR FUNCTIONAL CERAMICS

The availability of nature montmorillonite containing clay as the raw material for functional ceramics is determined. It is demonstrated that the choice of disperse composition of clay set of drying and sintering kinetics, the evolution of structure with wide spectrum of characteristics.

Key words: montmorillonite containing clay, size fraction.

Bibliography:

1. Gur'yeva, V. A. The Foundation of Patterning and Building Ceramic Technology Based on Alum Magnesia Raw Material: dis. ... Doctor of Science: 05.23.05 / V.A. Gur'yeva ; Samars. gos. arhitektur. – stroit. un-t. – Samara, 2011. – 422 s.
2. Dubenok, N. N. Natural and technogenic factors of natural radioactivity in soils of Central Russia / N.N. Dubenok, S.A. Tobratov, Ju.A. Mozhaisky, G.A. Kononova, Ju.A. Kondrashova // Doklady Rossiiskoi akademii sel'skokozyaistvennyh nauk. – 2010. – №4. – С. 27-31.
3. Stefanenko, I. V. Measures for ensuring protection of the population and workers from negative influence of natural radionuclides at construction of buildings and constructions / I.V. Stefanenko // Vestnik VolgGASU. Ser.: Str-vo i arhit. – 2010. – Вып. 18 (37). – С.153-158.
4. «Orenburzhye» – Portal of the Government of the Orenburg region – Access mode: <http://www.orenburg-gov.ru/>
5. Dispersive analysis montmorillonite-bearing of clay of Orenburzhye / O.N. Kanygina, O.S. Kravtsova, I.N. Anisina, A.G. Chetverikova, E.V. Salnikova, T.M. Dostova, A.A. Tkachenko // Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2011. – №12, dekabr'. – С. 393-395.
6. Standards of radiation safety. Ionizing radiation, radiation safety. SP 2.6.1.758-98. – М.: Minzdrav Rossii, 1999.
7. Anisina, I.N. The Synthesis of Siliceous Ceramics. The Analysis of Physical and Chemical Processes in Ceramics Production from montmorillonite clay: monograph / I.N. Anisina, O.N. Kanygina, A.G. Chetverikova. – LAP LAMBERT Academic Publishing (2012-12-20). – 92с. – ISBN: 978-3-8454-2805-5.
8. Gorshkov, V.S. Physical chemistry of silicates and other refractory connections / V.S. Gorshkov, V.G. Savel'ev, N.F. Fedorov. – М.: Vyssh.shk., 1988. – 400 s.