

Сведения об авторах:

Зобкова Наталья Викторовна, ассистент кафедры химии ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный медицинский университет», zobkova_natali@mail.ru.

Глушихина Елена Игоревна, ассистент кафедры химии ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный медицинский университет», elena9502@mail.ru.

УДК 666.321; 666.32:36

Каныгина О. Н., Филяк М.М., Алпысбаева Г.Ж.
ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»
e-mail: g.alpysbayeva@inbox.ru

КАОЛИНОВАЯ ГЛИНА ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОТЕЧЕСТВЕННОГО ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО ФАРФОРА

Представлены результаты комплексного исследования структурных и физико-химических характеристик каолиновой глины Оренбургской области. Установлена возможность и целесообразность использования каолиновой глины в производстве отечественного электротехнического фарфора.

Ключевые слова: каолин, фазовый состав, силикатный анализ, ИК-спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ.

Добыча каолина в современной России – стратегическая задача в деле создания полноценной минерально-сырьевой базы с целью организации производства импортозамещающей продукции.

Каолин является одним из наиболее универсальных видов минерального сырья, используемого в промышленном производстве. Мировое производство каолина составляет более 40 млн. тонн в год, причем, сохраняется устойчивая тенденция роста потребления каолиновых продуктов, расширяется сфера их применения. Только за последнее десятилетие мировое производство каолинов возросло в 1,6 раза [1].

С распадом СССР Российская Федерация осталась фактически без сырьевой базы качественных каолинов. Существующие производства обеспечивают потребности российских предприятий только на 10 %, предлагая не самые высокие сорта каолинов. В основном в промышленности используют каолины широко эксплуатируемых месторождений Челябинской области, таких как Кыштымское, Журавлиноложское, Еленинское, а также высококачественный каолин Присяновского месторождения (Украина). В этой ситуации актуальной задачей является создание полноценной отечественной сырьевой базы каолинов, прежде всего, путем вовлечения в хозяйственный оборот новых месторождений [1].

Месторождение каолиновых глин, обнаруженное в Оренбургской области в 2018 году, предположительно, самое крупное в стране. По подсчетам специалистов экспедиции российского холдинга Росгеология, данное месторождение содержит свыше 90 миллионов тонн сырья высшего качества. Исследований каолинитов Оренбургской области позволит не только расширить сырьевую базу отечественной керамической промышленности, но и снизить себестоимость керамических изделий.

Огнеупорность, химическая инертность, высокая дисперсность, большое содержание глинозема, способность сохранять заданную форму, приобретать высокую прочность после обжига – вот далеко не полный перечень свойств каолина, предопределяющий его использование в производствах тонкокерамических изделий, электрофарфора, строительной керамики и так далее. Каолин – один из важнейших компонентов любых фарфоровых масс, введение которых обеспечивает расширение интервала спекания, увеличение прочностных

показателей готовых изделий благодаря массовому формированию при обжиге кристаллических новообразований муллита.

Для специализированных предприятий огнеупорного комплекса по производству алюмосиликатных огнеупоров для металлургии, энергетики, машиностроения, строительства и т.п. необходимы высококачественные вторичные каолины [2-6].

Электротехнический фарфор – широко используемый в электротехнике материал. Его электрическая прочность, удельное поверхностное сопротивление, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, пористость, предел прочности при изгибе и сжатии обеспечиваются тщательным подбором и определением правильных соотношений компонентов сырьевых смесей фарфоровых масс.

Целью работы является комплексное исследование каолиновой глины Оренбургской области для установления возможности и целесообразности использования ее в производстве отечественного электротехнического фарфора.

Объектом исследования является каолиновое минеральное сырье месторождения Оренбургской области. Месторождение находится в западной части Троицко-Буруктальской структурно-фациальной зоны [7].

Практически на всей площади массива присутствует кора каолинового выветривания. Мощность каолиновой зоны в профиле выветривания – от 6 до 57 м (средняя – 20 м). Каолины имеют белую, светло серую и светло-желтую окраску, на этом фоне наблюдаются пятна, гнезда и полосы каолинов, окрашенных в красные, малиновые и бурые тона, особенно проявлено ожелезнение в самых верхах каолиновой зоны (горизонт инфильтрации мощностью от 0,5 до 1,5 м). Перекрыты каолины плиоцен-четвертичными отложениями мощностью от 0,2 до 14 м (средняя – 5,0 м) [7].

Для исследования была отобрана партия представительных технологических проб глины из Светлинского района, часть природной глины подверглась сухому обогащению методом просеивания. Все исследования проводили для образцов природной глины (ПН) и обогащенной (ПО). Проведен комплексный анализ двух партий проб каолиновых глин. Исследовали гранулометрические, колориметрические, химико-минералогические и фазовые составы нативной (ПН) и обогащенной (ПО) каолиновых глин.

Гранулометрический состав глин оценивали методом прямого неразрушающего метода ситового анализа. Массовую долю частиц в каждой фракции оценивали по интегральным $Q = Q(x)$ и дифференциальным $q = q(x)$ кривым распределения. Функция распределения $Q(x)$ обозначает содержание частиц размерами меньше x , где x до $x + dx$, соответственно минимальное и максимальное значение размеров фракции. Функция $q(x)$ является производной от функции распределения $Q(x)$:

$$q(x) = dQ(x)/dx. (1)$$

Изучено массовое содержание частиц в следующих 4 диапазонах: >630 мкм, 630-160 мкм, 160-40 мкм, <40 мкм.

В соответствии с ГОСТом [8] для нативной (ПН) и обогащенной (ПО) проб определены основные цветовые характеристики каолиновых глин – коэффициенты белизны (W) и желтизны (Ж). Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Коэффициенты белизны W и желтизны Ж

Исслед. проба	W, %	Ж, %
ПН	89	9
ПО	94	5

Значения коэффициентов, особенно для обогащенной глины, соответствуют аналогичным характеристикам каолинов известных марок.

Химический состав каолиновой глины определяли методами силикатного и

рентгеноспектрального анализов. На силикатный анализ была взята полидисперсная каолиновая глина с размерами частиц $d \leq 630$ мкм. Содержание несвязанной влаги оценивали косвенным методом по потере массы от навески в 100 г (погрешность \pm измерения 0,0001 г.) анализируемой пробы при ее прокаливании.

Кальций и магний определяли согласно [9]. Железо и алюминий определяли в соответствии с [10, 11] из одной пробы. Содержание элементов было пересчитано на оксиды. Все определения проводились в двух параллельных пробах, и при пересчете учитывалась погрешность анализа ($\pm 0,0002$ г).

Исследование качественного элементного состава каолиновой глины проводили на рентгенофлуоресцентном кристалл-дифракционном сканирующем спектрометре «Спектроскан LF». Согласно рентгенофлуоресцентному анализу в исследуемых образцах содержатся цинк, медь, железо, марганец, титан, в следовых количествах: висмут, цирконий, хром.

Методом ИК-спектроскопии изучали тонкую структуру природной глины. Типы химических связей оценивали, используя ИК-спектры проб, запрессованных в таблетки KBr, записанные с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Alpha. Он предназначен для измерения оптических спектров пропускания и отражения в средней области ИК-диапазона $4000-400$ cm^{-1} . Непосредственным результатом низкой симметрии каолинита оказался его богатый спектр [12]. Инфракрасные спектры глины содержат характерные полосы поглощения, cm^{-1} : 3620, 3424, 1032, 1008 и 912; доминируют связи типа $\gamma_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})_{\text{мост}}$ или $\gamma(\text{Si}-\text{O}-\text{Al})$ и связи $\delta(\text{Si}-\text{O})$ в тетраэдре SiO_4 . Во всех пробах в спектрах присутствовала при 467 cm^{-1} полоса C–C.

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа на минидифрактометре МД10 в монохроматизированном медном излучении со скоростями сканирования $1/8$ и 1° в минуту в диапазоне углов от 10° до 120° по шкале 2θ ($\pm 0,02^0$) с записью результатов в цифровом формате; расшифровывали в программе LookPDF с помощью картотеки International Centre for Diffraction Data (ICDD).

На рисунке 1 представлена дифрактограмма образца нативной каолиновой глины. Согласно фазовому анализу образец содержит каолин (более 60 %) тридимит и оксиды кремния.

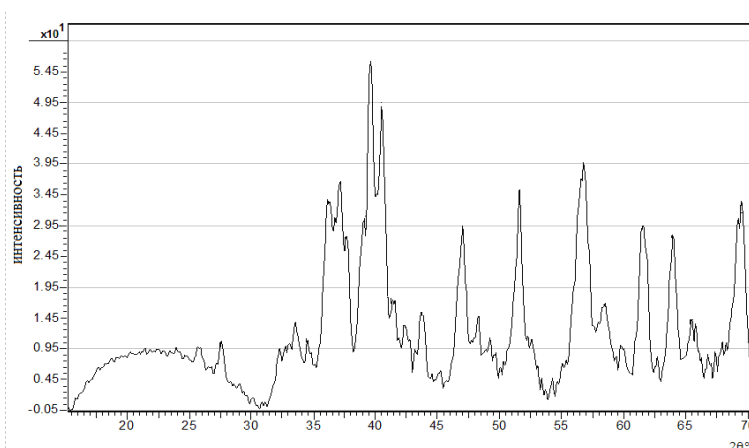


Рисунок 1 – Дифрактограмма образца нативной каолиновой глины

Исследования по вовлечению сырьевых материалов из перспективного месторождения для подъема фарфоровой промышленности представляются весьма актуальными. Это позволит не только расширить сырьевую базу отечественной керамической промышленности, но и снизить себестоимость продукции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Оренбургской области в рамках научного проекта № 19-43560001 р_а «Физико-химические принципы процессов СВЧ-консолидации каолинитов».

Список использованных источников:

1. *Клепиков М.С.* Исследование физико-химических свойств каолинов полетаевского месторождения Челябинской области и керамических материалов на их основе: автореф. дис. канд. хим наук. // Челябинск. – 2012. – 23 с.
2. *Курбанбаев М.Е., Есимов Б.О., Адырбаева Т.А.* Каолины месторождения «Союзное» как потенциальное сырье для производства электротехнического фарфора // *Фундаментальные исследования.* – 2015. – № 4 – С. 88-92.
3. *Вакалова Т.В., Хабас Т.А., Верещагин В.И., Погребенков В.М.* Глины. Особенности структуры и методы исследования // Изд-во ТПУ–2005. – 248 с.
4. *Верещагин В.И., Шаталов П.И., Могилевская Н.В.* Беспековая технология диопсидовых керамических диэлектриков на основе безжелезистого диопсидового сырья Слюдянского месторождения // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2006. – № 8. – С. 33–38.
5. *Масленникова Г.Н., Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н. Шамриков А.С.* Использование каолинов различных месторождений в производстве тонкой керамики // *Стекло и керамика.* – 2004. – № 8. – С. 14–24.
6. *Сергиевич О.А., Дятлова Е. М., Малиновский Г. Н., Баранцева С. Е., Попов Р. Ю.* Исследование каолинов белорусских месторождений с целью использования в производстве керамических плиток различного назначения // *Труды БГТУ. Химия и технология неорганических материалов и веществ.* –2013. – № 3. – С.110–117.
7. *Горбачев Б.Ф., Васянов Г.П., Красникова Е.В.* Каолины Орского Зауралья – сырьевая база для формирования в Приволжском федеральном округе специализированного горно-промышленного комплекса // *Георесурсы.* – 2015. – Т.1. – № 4(63). – С. 25–32.
8. ГОСТ 26066-83 Каолин обогащенный. Метод определения желтизны. – Введ. 1985–01–01. – Москва: Издательство стандартов. – 1984. – 5 с.
9. ГОСТ 23268.5-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния. – Введ. 1980–01–01. – Москва: Издательство стандартов. –1983. – 15 с.
10. ГОСТ 14047.8-78 Концентраты свинцовые. Комплексометрический метод определения железа. – Введ. 1980–01–01. – Москва: Издательство стандартов. –1999. – 4 с.
11. ГОСТ 13997.7-84 Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси алюминия. – Введ. 1985–07–01. – Москва: Издательство стандартов. – 2004. – 9 с.
12. *Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Алпысбаева Г.Ж., Юдин А.А., Сокабаева С.С.* Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ- воздействие // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2019. – № 21(3). – С. 446–454. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1155>.

Сведения об авторах:

Каныгина Ольга Николаевна, профессор кафедры химии ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: onkan@mail.ru.

Филяк Марина Михайловна, доцент кафедры промышленной электроники и информационно-измерительной техники ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», кандидат технических наук, доцент, e-mail: filyak@mail.ru.

Алпысбаева Гульжазира Жанибековна, студент ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», e-mail: g.alpysbayeva@inbox.ru.