

УДК 666.122.2

Б.Е. Жакипбаев<sup>1</sup>, Я.О. Алферьева<sup>2</sup>, Д.А. Ксенофонтов<sup>3</sup>, А.Р. Котельников<sup>4</sup>

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОПОКИ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА КРЕМНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛА В ТУРКЕСТАНСКОМ РАЙОНЕ КАЗАХСТАНА

*Международный университет Silkway, 160011, Казахстан, г. Шымкент, ул. Токаева, 27А  
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1  
ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН,  
142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4*

*Silkway International University, 160011, Kazakhstan, Shymkent, Tokayev st., 27A  
Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1  
Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences,  
142432, Moscow Region, Chernogolovka, Academician Osipyan St., 4*

Выполнено три серии экспериментов, направленных на изучение возможности замены кварцевого песка на опоку в составе исходной шихты для производства стекла. Эксперименты проводились при атмосферном давлении и температуре 900–1200 °C. Показано, что полная замена кварцевого песка на опоку и использование представленных исходных составов на основе опоки в стекольной промышленности приведет к увеличению температуры в технологической схеме производства, росту энергозатрат и экономически невыгодна.

Перспективны схемы производства, в которых наряду с опокой в составе исходной шихты присутствует стеклобой. Показано, что исчезновение кристаллических фаз в этом случае в образцах с добавлением опоки происходит при более низкой температуре, чем в образцах без опоки.

**Ключевые слова:** производство стекла, опока.

Three series of experiments were carried out to study the possibility of replacing quartz sand in the initial charge for the production of glass with a silica clay. The experiments were carried out at atmospheric pressure and temperatures of 900–1200 °C. It is shown that the complete replacement of quartz sand with a silica clay and the use of the presented initial compositions based on silica clay in the glass industry will lead to an increase in the temperature in the technological scheme of production, an increase in energy consumption and is economically unprofitable.

Production schemes are promising, in which, along with the silica clay, the original charge contains cullet. It is shown that the disappearance of crystalline phases in this case in the samples with the addition of the silica clay occurs at a lower temperature than in the samples without the silica clay.

**Key words:** glass production, silica clay.

**Введение.** Комплексная оценка состояния природного минерально-сырьевого сырья с учетом геологических, экономико-экологических и прочих условий Туркестанской области Республики Казахстан в качестве первоочередной задачи выдвигает успешное развитие стеклотарной отрасли [Кулинич и др., 2000б].

Туркестанская область — развитый промышленный регион, располагает сырьевой базой аморфно-кремнеземистого опокового сырья, потенциал которого до настоящего времени мало используется. Имеется более 20 разведанных месторождений и

проявлений опоковых горных пород с прогнозными запасами 8,0 млн т [Кулинич и др., 2000а].

Необогащенные кварцевые пески большинства месторождений Казахстана не могут быть использованы при производстве тарного стекла из-за требований к качеству сырья. Ограниченнность минерально-сырьевой базы качественных кварцевых песков наряду с достаточными запасами аморфно-кремнеземсодержащих горных пород на территории Казахстана дает основания рассматривать их в качестве источника кремнезема в стекловарении в качестве основного компонента

<sup>1</sup> Международный университет Silkway, проректор по науке и инновациям, доктор PhD; e-mail: Bibol.ye.zhakipbayev@mail.ru.

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: YanaAlf@ya.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: ksen53@gmail.com

<sup>4</sup> Институт экспериментальной минералогии РАН, лаборатория моделей рудных месторождений, гл. науч. с., докт. геол.-минер. н.; e-mail: kotelnik1950@yandex.ru

для синтеза стеклофазы [Мелконян, 2002; Павлушкин, 1983; Павлушкин и др., 1970].

Цель наших исследований — изучение возможности синтеза стеклофазы при температуре, не превышающей 1200 °C, на основе аморфно-кремнеземсодержащих опоковых горных пород.

**Материалы и методы исследований.** Для достижения поставленных задач проведено 3 серии экспериментов при атмосферном давлении и температуре 900, 1000, 1100, 1200 °C. В экспериментах использовано четыре исходных состава шихты (табл. 1). Состав 1 соответствует составу шихты, которая используется для производства тарного стекла на ТОО «ЕвроКристалл» (Шымкент, Казахстан). Главный кремнеземсодержащий компонент — кварцевый песок. Источником алюминия служит полевой шпат. В качестве источника кальция и магния применяют доломит. Натрий добавляют преимущественно в виде кальцинированной соды. В качестве осветителей и модификаторов используются селитра Na и сульфат Na. В составах 2, 3 и 4 источник Si в шихте — опока. В составе 2 весь кварцевый песок заменен эквивалентным массовым количеством опоки. Из составов 3 и 4 удален полевой шпат. В шихте состава 4 для увеличения количества кремнезема повышенено содержание опоки за счет уменьшения относительного количества остальных компонентов (табл. 1 и 2).

Сырьевые материалы раздроблены и тщательно перемешаны. Подготовленные компоненты взвешивали на электронных весах и использовали для приготовления шихты четырех исходных составов. Равномерность и степень измельчения шихты влияют на площадь поверхности взаимодействия зерен, интенсивность теплообмена с окружающей средой, скорость химического взаимодействия с другими реагентами и как следствие на экономику процесса [Горшков и др., 1988; Рабухин, Савельев. 2008; Айлер, 1982а, б; Эйттель, 1962; Рохлин, 1999].

При 900–1000 °C эксперименты проводили в муфельной печи СНОЛ на кафедре химии и основ химической технологии Южно-Казахстанского университета имени М. Ауэзова (Казахстан), при 1100–1200 °C — в муфельной печи в Институте экспериментальной минералогии РАН (г. Черноголовка, РФ). Для варки шихты использованы заранее приготовленные корундовые тигли. Подготовленную шихту с разным составом загружали в тигли, заполняя на 40–45% их объема.

**Серия опытов 1.** Тигли ставили в холодную неразогретую лабораторную печь и задавали необходимую температуру, соответствующую 900, 1000, 1100 и 1200 °C. Выход в режим происходил в зависимости от параметров в течение 1,5–4 час. При заданной температуре образцы выдерживали 60 мин. После этого полученные образцы подвергались отжигу — процессу медленного самопроизвольного охлаждения в печи в течение 18–20 час.

**Серия опытов 2.** Эта серия проведена только с исходными составами 1 и 2 при 1100 и 1200 °C. Отличительная особенность этих опытов — добавление стеклобоя к исходным составам. Стеклобой представляет собой аморфную метастабильную при комнатных условиях фазу, химический состав которой соответствует исходному составу 1. Эта фаза приобретает свойства жидкости при более низкой температуре, чем температура плавления кристаллических фаз системы, и обеспечивает рост скорости диффузии и улучшение теплообмена между компонентами шихты. Стеклобой добавляли в количестве 30% от общей массы навески. Тигли ставили в холодную печь, нагревали печь до нужной температуры, выдерживали в течение 60 мин и производили отжиг в течение 18–20 час.

**Серия опытов 3.** В этой серии тигли с исходными составами 1, 2, 3 и 4 ставили в разогретую до необходимой температуры печь, выдерживали в течение 60 мин и закаливали воздушным способом. Эксперименты проведены при 1100 и

Таблица 1

## Содержание сырьевых материалов в исходной шихте, масс.%

Номер исходного состава	Песок кварцевый	Опока	Полевой шпат	Доломит	Сода кальцинированная	Селитра Na	Сульфат Na
1	56,03	—	4,24	19,09	18,46	1,19	0,99
2	—	56,03	4,24	19,09	18,46	1,19	0,99
3	—	58,51	—	19,93	19,28	1,24	1,04
4	—	65,37	—	16,64	16,09	1,03	0,86

Таблица 2

## Химический состав исходной шихты в пересчете на 100 масс.%

Номер состава	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
1	71,46	1,76	0,07	—	7,35	4,56	14,15	—	0,66	—
2	56,17	7,44	2,08	0,25	8,23	5,55	14,65	0,64	2,26	2,73
3	55,72	6,66	2,18	0,26	8,68	5,85	14,72	0,68	2,38	2,88
4	59,92	7,03	2,35	0,28	7,23	4,99	12,00	0,73	2,37	3,10

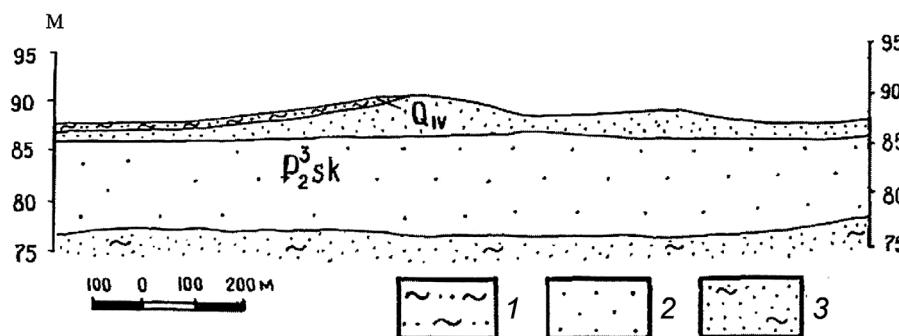


Рис. 1. Месторождение стекольных кварцевых песков Аральское (участок Сарышокы — восточная часть), по [Кулинич и др., 2000]: 1 — супеси четвертичные; 2, 3 — пески саксаульской свиты верхнего эоцена (2 — пески кварцевые (продуктивная толща), 3 — пески глинистые)

1200 °C. Охлаждение до комнатной температуры происходило приблизительно в течение 20 мин. Полученные образцы измельчали для дальнейшего исследования методом РДА.

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных в первой серии экспериментов, выполнен в лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ имени М.В. Ломоносова. Рентгенодифракционные данные образцов получены на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP с изогнутым Ge(111) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое  $K_{\text{Al}}$ -излучение. Сбор данных проходил в режиме поэтапного перекрывания областей сканирования от 6,000 до 70,008° по 2q с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по 2q с шириной канала 0,02°. Фазовый состав определяли с помощью программного комплекса WinX<sup>Pow</sup> (WinX<sup>Pow</sup> Software // STOE & CIE GmbH, 2002) и программы Match! (Match! Software // Crystal Impact GbR, 2016) и связанной с ними порошковой базы данных PDF-2 (ICDD-2013).

Рентгенофазовый анализ исследуемых опок и экспериментальных образцов второй серии опытов проводили в испытательном центре «САПА» в лаборатории физико-химических методов исследований ЮКУ имени М. Ауззова на рентгеновском дифрактометре общего назначения «ДРОН-3» ( $\text{Cu}K_{\text{a}}$ -излучение), оснащенного самопищущим потенциометром для регистрации дифракционной картины. Определение фазового состава проводилось вручную по справочнику [Михеев, 1957].

**Характеристика сырьевых материалов, задействованных в эксперименте.** 1. *Кварцевые пески Аральского месторождения.* Аральское месторождение кварцевых песков (рис. 1), запасы которых составляют более 18 млн т, расположено в Аральском районе Кзылординской области, приурочено к Северо-Аральскому прогибу, продуктивная верхняя толща представлена кварцевыми песками саксаульской свиты верхнего эоцена, в нижней части разреза залегают глинистые пески. Средняя мощность кровли, которая сложена супесями и эоловыми песками четвертичного возраста, составляет 2,13 м, глубина залегания кровли 1–4,8 м.

Залежь горизонтальная, пластообразной формы и субмеридионального простирания, длина 1620 м, ширина 1400 м, мощность 3,4–8,7 м (средняя 5,79 м) [Кулинич и др., 2000а, б; Обзор..., 2011].

Песок в основном кварцевый, содержание обломков кремнистых пород со сростками халцедона — до 0,009%; присутствуют единичные зерна слюды. Модуль крупности песка 1,07; массовая доля тяжелых минералов 0,115. В результате технологических лабораторных исследований получены пески марок ВС-050-2, Б-100-2, пригодные для стекольной промышленности [Кулинич и др., 2000а, б; Обзор..., 2011].

Выполнен химический (табл. 3) и гранулометрический (табл. 4) анализ кварцевых песков Аральского месторождения, по данным которого видно, что исследуемые кварцевые пески имеют достаточно высокое содержание оксида кремния, а также небольшое количество вредных примесей оксида железа и оксида алюминия.

Таблица 3  
Химический состав сырьевых компонентов, масс.%

Сырье	Кварцевый песок	Опока	Полевой шпат	Доломит
$\text{SiO}_2$	97,35	74,3	51,64	0,41
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,37	2,905	0,30	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,48	8,245	19,83	0,19
$\text{TiO}_2$	0,07	0,35	—	—
$\text{CaO}$	0,26	1,245	1,32	33,00
$\text{MgO}$	0,50	1,4	0,00	16,17
$\text{Na}_2\text{O}$	0,09	0,81	9,03	—
$\text{K}_2\text{O}$	0,08	0,905	7,61	—
$\text{SO}_3$	0,08	2,255	0,46	—
$\text{H}_2\text{O}$	0,26	3,85	н.о.	н.о.
$\text{CO}_2$	н.о.	н.о.	н.о.	47,37
Сумма	99,53	96,27	90,20	97,13

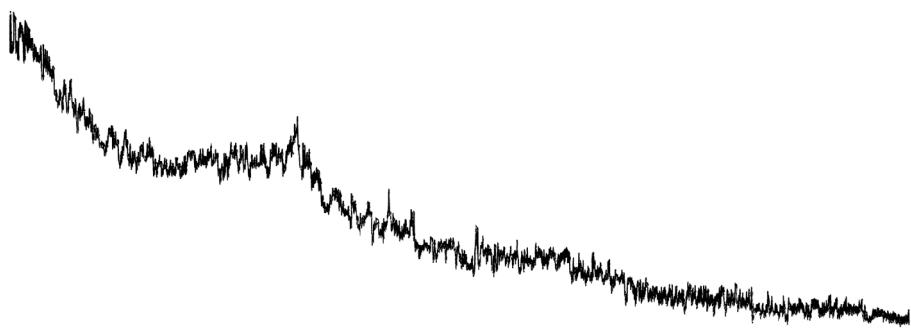
Примечания. Н.о. — содержание не определялось, прочерк — ниже предела обнаружения.

Таблица 4  
Гранулометрический состав песков Аральского месторождения

Фракция, мм	$\leq 0,8$	0,8–0,1	$> 0,1$
Содержание в песке, %	0,011	98,87	1,12

При варке стекла важно учитывать размеры зерен песка, особенно количественное соотношение

Рис. 2. Рентгенограмма опоки из Туркестан-Урангайского месторождения



зерен по размеру. В производстве тарного стекла рекомендуется применять кварцевые пески, в которых содержание фракций размером 0,1–0,5 мм составляет 85–90%.

Для ускорения процесса стеклообразования необходимы мелкие пески с равномерным гранулометрическим составом. Для ускорения процесса варки лучше применять песок с зернами остроугольной формы, так как в этом случае увеличивается реакционная поверхность по сравнению с зернами сферической формы.

*2. Опока Туркестан-Урангайского месторождения.* Наиболее перспективны для поисков аморфно-кремнеземистого сырья Туркестан-Урангайское месторождение, продуктивная мощность которого составляет 7–8 м, а прогнозные запасы составляют около 8,0 млн т [Кулинич и др., 2000а, б; Жакипбаев, Алферьева, 2020].

Зеленовато-серые плотные опоки относятся к группе криптокристаллических осадочно-химических горных пород и часто залегают совместно с опоковидными глинами. Вещественный состав опок свидетельствует о том, что это не чистые силикаты, а трехкомпонентные системы, постоянная составляющая которых наряду с аморфным кремнеземом представлена также глинистыми минералами, содержание которых у нормальных разностей колеблется обычно в пределах 20–40%. В качестве примесей в разном количестве присутствует песчано-алевритовый материал, а также аутигенные минералы — глинистые, глауконит, карбонаты, гидроксиды железа [Фролов, 1992; Логвиненко, 1967; Петтиджон, 1981; Кулинич и др., 2000а, б; Жакипбаев, Алферьева, 2020].

Основной фазовый состав опок представлен тремя минералами — опалом, кристобалитом и кварцем. Преобладает в опоках опаловый микросферолитовый материал, скементированный по типу соприкосновения, в котором содержание аморфного кремнезема составляет до 97%, в некоторых случаях содержится вторичный кварц до 5%.

Характерная особенность опок — наличие активной аморфной кремнекислоты и тонкодисперсной структуры с малой теплопроводностью.

По данным оптической микроскопии опока Туркестан-Урангайского месторождения пред-

ставляет собой кремниевую опал-кристобалитовую микропористую осадочную горную породу. Основная масса представлена глобулями и сложена мельчайшими сфероидальными минеральными агрегатами, которые сформированы из округлых фаз аморфного кремнезема, сердцевина которых состоит из  $\text{SiO}_2$ , а поверхность покрыта группами  $\text{SiOH}$ .

В зависимости от структурно-фазовых особенностей кремнезема широко варьируют свойства вещества, которые определяют область применения кремнийсодержащего сырья, в связи с чем очевидна важность не только количественной оценки содержания  $\text{SiO}_2$ , но и определение его структурной формы. В большинстве случаев количественную характеристику кремнистого компонента дают результаты рентгенографических исследований.

Как видно на рис. 2, ярко выраженные дифракционные максимумы в исследуемой опоке не наблюдаются, что в свою очередь еще раз подчеркивает их аморфное состояние.

*3. Полевошпатовое сырье.* Для введения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в производстве стеклотары используют многокомпонентные глиноземсодержащие материалы, в частности полевые шпаты. Небольшая добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижает термический коэффициент линейного расширения, повышает химическую устойчивость, улучшает механическую и термическую прочность стекла. Наибольший интерес для стекольного производства представляют калий-натриевые полевые шпаты.

Главное требование к полевому шпату при производстве бесцветной стеклотары — минимальное количество оксидов железа, которое определяется соотношением в полевом шпата  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,014$ . При производстве зеленой стеклотары содержание оксидов железа не ограничивается.

В табл. 3 представлен химический состав полевого шпата ОАО «ВГОК», используемого на стеклотарном заводе ТОО «ЕвроКристалл». В минеральном отношении материал на 95% состоит из щелочных полевых шпатов и кварца (до 5%).

*4. Доломит.* Необходимое количество щелочноземельных оксидов  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  в стеклотарном производстве обеспечивается за счет введения

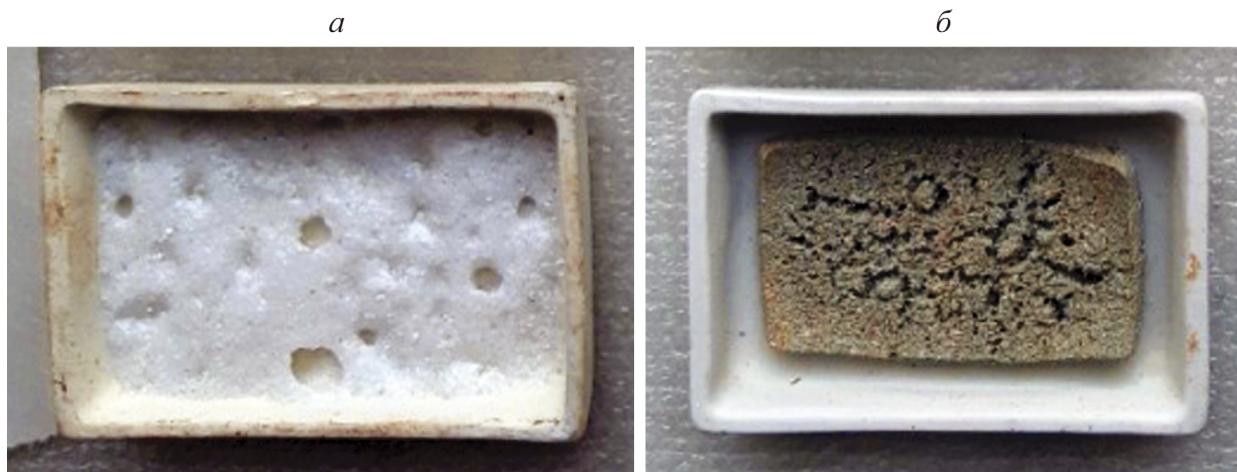


Рис. 3. Фото продуктов опытов первой серии экспериментов: *а* — образец на основе состава 1,  $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; *б* — образец на основе состава 2,  $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Приблизительный размер полученных образцов составляет  $2\times4\text{ см}$

доломита в состав стекольной шихты, где оксид магния повышает химическую устойчивость и механическую прочность стекла, понижает его способность к кристаллизации, увеличивает прозрачность, уменьшает коэффициент расширения, снижает рабочую температуру при формовке. Оксид кальция придает стеклу термическую стойкость и устойчивость против воздействия химических реагентов и выветривания, но одновременно повышает склонность стекла к кристаллизации [Полное..., 2011; Обзор..., 2009].

Доломит — природная соль кальция (54,35%) и магния (45,65%). В табл. 3 представлен химический состав доломита марки ДМ20-0,10. В производстве бесцветного тарного стекла необходимо использовать чистые однородные доломиты с постоянным химическим составом, содержащие минимальное количество примесей в виде оксидов железа. При производстве зеленой стеклотары содержание оксидов железа в доломите не лимитируется.

Казахстанские запасы доломита сосредоточены в трех месторождениях Акмолинской и Карагандинской областей, суммарные запасы оцениваются приблизительно в 200 млн т. В последние годы объем добычи доломита в странах СНГ находится на уровне ~11,0 млн т в год, где более 80% приходится на долю России. В Казахстане добывается около 700 тыс. т.

**5. Кальцинированная сода.** Для введения в стекло оксида натрия часто применяют кальцинированную соду ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Среди щелочных плавней, применяемых в стекловарении, кальцинированная сода занимает первое место. За счет диссоциации  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$  потеря в весе соды при выдержке при температуре 1000 °C в течение 1–3 час составляет около 1%.

Кальцинированная сода производства ОАО «Башхим» содержит  $\text{Na}_2\text{O}$  (43,97 масс.%) и примесь  $\text{SiO}_2$  (0,36 масс.%).

**6. Сульфат натрия.** Основной материал для ввода в стекло оксида натрия — сульфат натрия.

С сульфатом натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) можно вводить до 30% общего количества щелочных оксидов. Температура плавления сульфата натрия 884 °C. Разложение  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3$  происходит при температуре 1200–1220 °C. Сульфат натрия ОАО «Химический завод имени Л.Я. Карпова» имеет следующий химический состав (%):  $\text{Na}_2\text{O}$  43,16;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,38;  $\text{CaO}$  0,19.

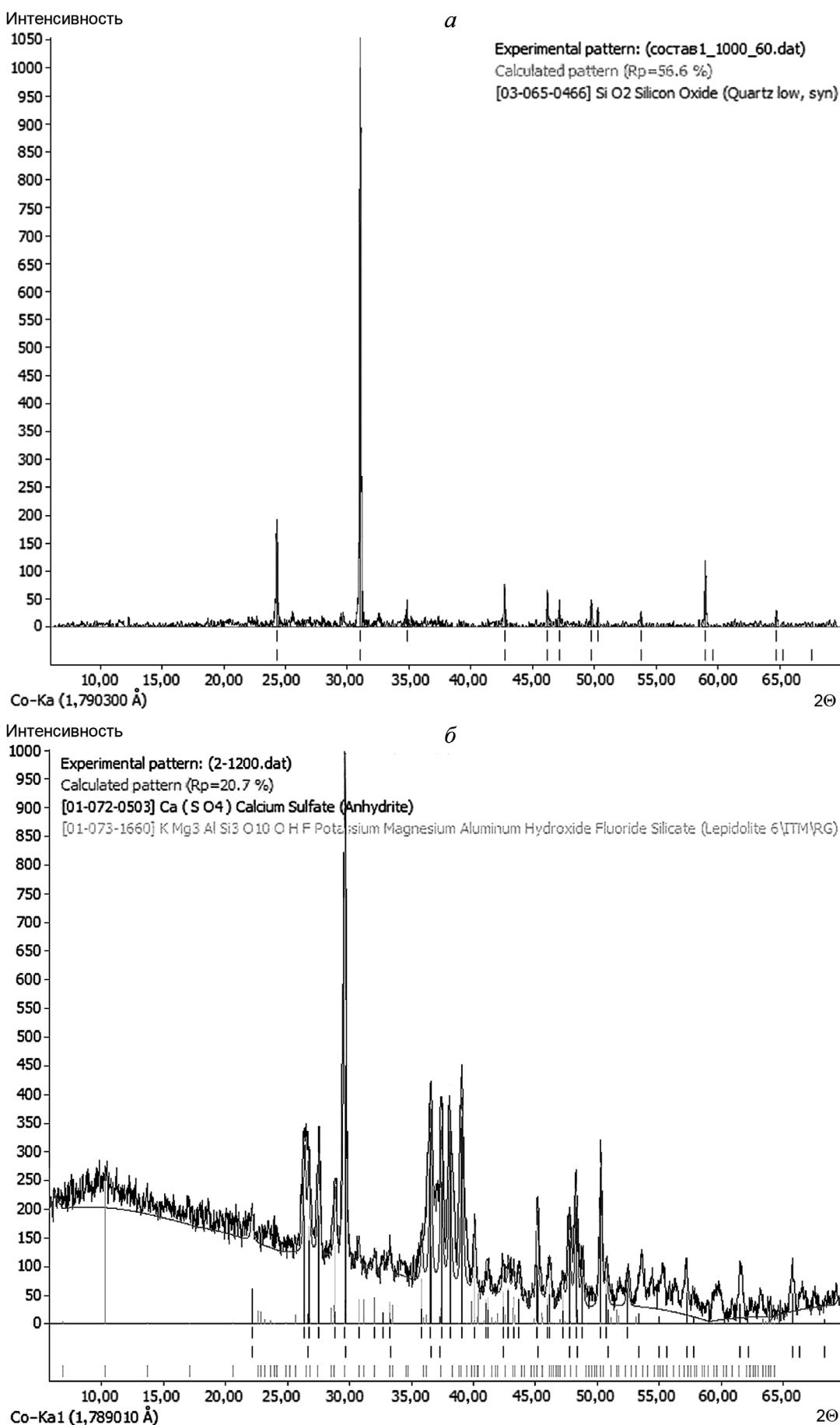
**Результаты исследований и их обсуждение. Серия опытов 1.** В результате термообработки шихты исходного состава 1 при всех изученных параметрах сформировались плотные образцы белого цвета. При  $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$  произошло спекание шихты с уменьшением объема. При 1000–1200 °C шихта расплавилась с образованием прозрачной или полупрозрачной шероховатой массы с большим количеством пор (рис. 3, *а*).

Составы 2–4 при изученных параметрах сформировали непрозрачные образцы темно-серого или серо-коричневого цвета. Во всем изученном диапазоне температуры произошло спекание образцов с заметным уменьшением их объема. После охлаждения образцы покрылись трещинами и стали рыхлыми (рис. 3, *б*). Макроскопически присутствие стекла в этих образцах не диагностируется.

По данным рентгенодифракционного анализа образцы контрольного состава 1 при 900 °C состоят из аморфной фазы, мусковита и кварца. При увеличении температуры из образцов исчезает мусковит. При 1000, 1100 и 1200 °C в образцах этого состава присутствуют только аморфная фаза и кварц (рис. 4, *а*).

В образцах состава 2 во всем диапазоне температуры обнаружены аморфная фаза, слюда и ангидрит. В образцах состава 3 и 4 при всех изученных параметрах присутствуют ангидрит и аморфная фаза. Спектры этих образцов также содержат пики мелких трудноdiagностируемых кристаллических фаз (рис. 4, *б*).

Полученные образцы на основе опоки непрозрачные и почти не содержат стекла. Со-

Рис. 4. Примеры рентгено-дифракционных диаграмм: *а* — образец состава 1,  $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; *δ* — образец состава 2,  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

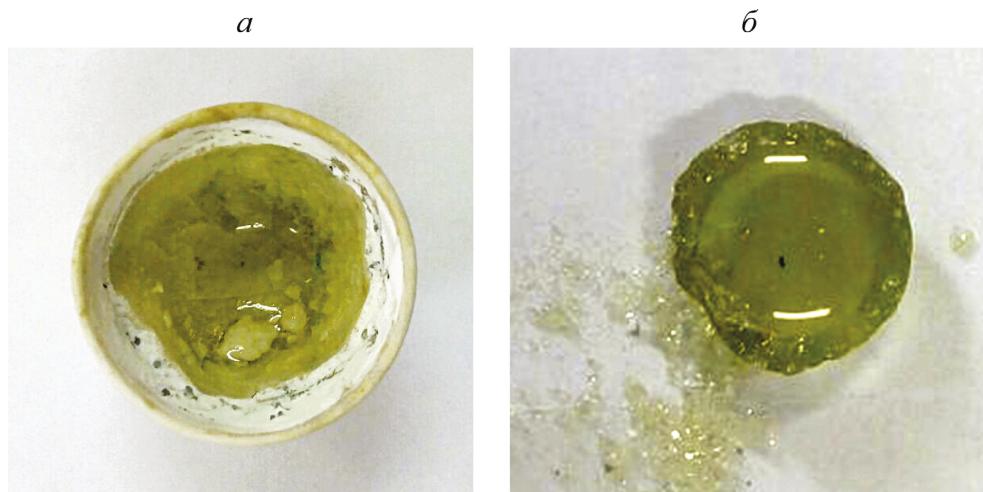


Рис. 5. Фото образцов, получены во второй серии опытов на основе состава 2 с добавлением стеклобоя: *а* —  $T=1100$  °C, *б* —  $T=1200$  °C. Приблизительный диаметр поверхности образцов 2,5 см

поставление данных показывает, что процесс стеклообразования в контрольных образцах на основе кварцевого песка идет интенсивнее и начинается при более низкой температуре. Поэтому использование представленных исходных составов на основе опоки в стекольной промышленности для производства стеклотары или других изделий приведет к увеличению температуры в технологической схеме производства и росту энергозатрат.

*Серия опытов 2.* В результате термообработки шихты исходного состава 2 с добавлением стеклобоя при 1100 °C получено, что в ней образуется жидкая фаза и наблюдается остеклование поверхностных слоев (рис. 5, *а*). Интенсивное растворение зерен стеклообразующих компонентов в жидкой фазе происходит при 1200 °C (рис. 5, *б*). Из-за растворения аморфно-кремнеземистого

компонентента шихты расплав приобретает зеленый оттенок.

При 1200 °C происходит растворение тугоплавких кремнеземсодержащих частиц, образование стекольного расплава и полное завершение процесса стеклообразования. При этой температуре образцы хорошо проварены, в них отсутствуют крупные пузыри, но имеются мелкие газовые включения. Полученные стекла на основе опок имеют характерную зеленую окраску с насыщенным изумрудным цветом, обусловленную присутствием в породе до 3–4% оксидов железа.

На рис. 6 представлены рентгенофазовые диаграммы образцов, полученных во второй серии экспериментов из шихты на основе опоки (состав 2) при 1100 и 1200 °C и шихты на основе кварцевого песка (состав 1) при 1200 °C. Образцы, полу-

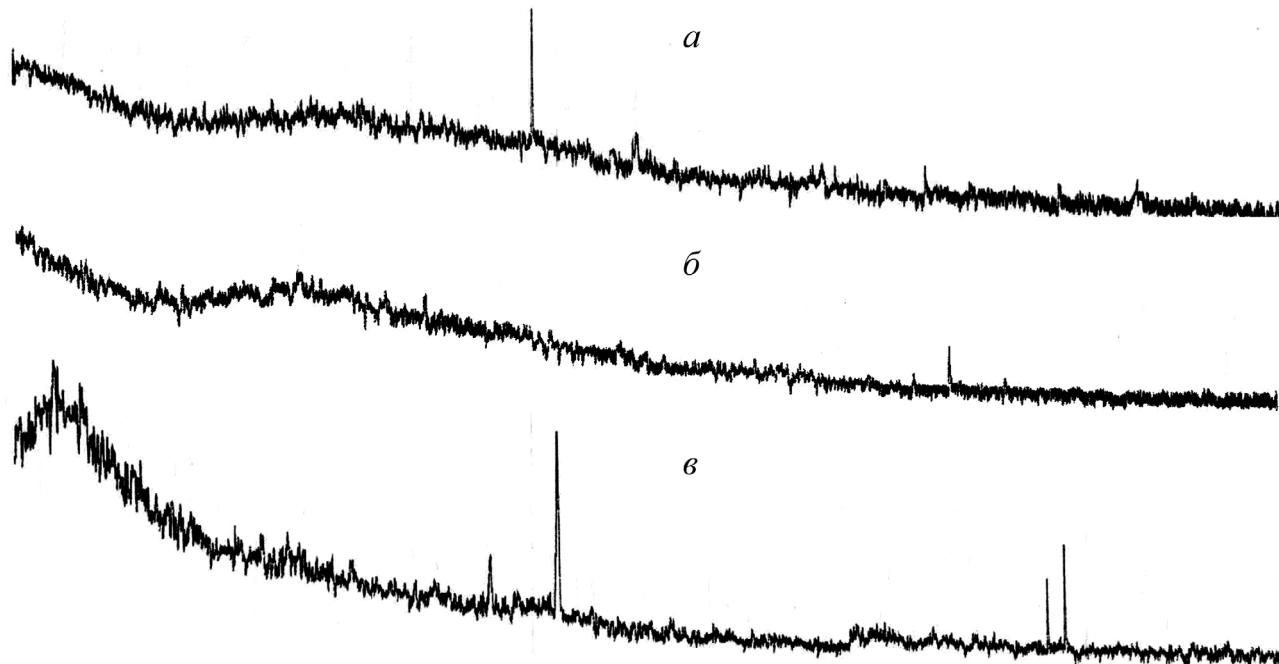


Рис. 6. Фото образцов, полученных во второй серии экспериментов с добавлением стеклобоя: *а* — состав 2,  $T=1100$  °C; *б* — состав 2,  $T=1200$  °C; *в* — состав 1,  $T=1200$  °C

ченные при 1200 °C из шихты на основе опоки, практически полностью рентгеноаморфны, в то время как в традиционной шихте еще фиксируется значительное количество кристаллической фазы.

Таким образом, установлено, что скорость стеклообразования в шихте на основе туркестанских аморфно-кремнеземистых опок с добавлением стеклобоя в количестве 30% от массы шихты существенно превышает скорость стеклообразования в шихте на основе традиционного сырья из тугоплавкого кварцевого песка. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с присутствием в составе горной породы аморфной составляющей кремнезема, которая при температуре выше 900 °C образует дополнительное количество жидкой фазы, способствующей растворению тугоплавких кристаллических фаз. Это обстоятельство позволяет сделать обоснованное предположение о возможности варки стекла на основе опок при более низких значениях температуры, чем при получении стекла на основе традиционного кварцевого песка.

**Серия опытов 3.** Если шихты помещать в предварительно разогретую печь, то в образцах, полученных на основе кварцевого песка, не обнаруживаются существенные отличия от образцов серии опытов 1. Они белые, полупрозрачные, местами прозрачные. При комнатной температуре макроскопически диагностируется присутствие стекла. Поверхность образцов шероховатая. В объеме образцов отмечается большое количество пор.

В остальных составах 2, 3 и 4 наблюдается эффект вспенивания шихты (рис. 7). При загрузке образцов в разогретую печь возникает большой температурный градиент и на поверхности шихты формируется газонепроницаемая пленка расплава, которая оказывает давление на внутренние слои шихты. Газы, выходящие из шихты, поднимают остеклованный слой, масса вспенивается.

Различие между образцами, полученными из шихты на основе опоки и на основе кварцевого песка в этой серии экспериментов, возможно, объясняется существенной разницей в вязкости образующегося силикатного расплава. Как известно, добавление алюминия в силикатный расплав значительно увеличивает его вязкость. В валовом составе опоки содержание алюминия превышает 8 масс.%, в то время как по традиционной схеме производства стекла даже с учетом добавления полевых шпатов в шихте содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не должно превышать 2 масс.%.

Увеличение вязкости расплава может быть полезным свойством при производстве теплоизоляционного материала на основе стекол. Напри-



Рис. 7. Фото образца из шихты на основе опоки, полученного в третьей серии экспериментов; вспенивание. Приблизительный диаметр поверхности образца 2,5 см

мер, при производстве пеностекла повышенная вязкость расплава и отсутствие высокотемпературных кристаллических фаз должны понизить температуру производства и сократить энергозатраты. Для изучения фазообразовательных процессов при производстве пеностекла на основе опоки и оценки эффективности использования такого сырья требуются дальнейшие экспериментальные исследования.

**Выводы.** 1. В исследованных исходных экспериментальных составах полная замена кварцевого песка на опоку приводит к увеличению температуры плавления шихты и не является экономически целесообразной.

2. В образцах, полученных из шихты на основе кварцевого песка, наиболее тугоплавкая фаза — кварц. В изученных экспериментальных образцах на основе опоки вплоть до 1200 °C присутствует ангидрит, иногда диагностируется слюда.

3. В исходных составах с содержанием стеклобоя в количестве 30% от массы навески присутствие опоки снижает температуру полного плавления шихты. При 1200 °C в образцах не обнаружены кристаллические фазы, в то время как в традиционной шихте при этих параметрах еще присутствует кварц.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке АО Центр международных программ «Болашак».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Айлер Р. Химия кремнезема / Пер. с англ. Ч. 1. М.: Мир, 1982а. 416 с.

Айлер Р. Химия кремнезема / Пер. с англ. Ч. 2. М.: Мир, 1982б. 1127 с.

Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.

*Жакипбаев Б.Е., Алферьева Я.О.* Изучение опокового аморфного сырья для альтернативной замены тугоплавкого кварцевого песка в стеклотарном производстве // Мат-лы Междунар. молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электр. ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2020.

*Кулинич В.В., Антоненко А.А., Потеха А.В.* и др. Месторождения горнорудного сырья Казахстана: Справочник. Т. 3. Алматы: Министерство экологии и природных ресурсов РК, 2000а. 233с.

*Кулинич В.В., Ушкенов Б.С., Баякунова С.Я.* и др. Месторождения горнорудного сырья Казахстана: Справочник. Т. 2. Алматы: Министерство экологии и природных ресурсов РК, 2000б. 251 с.

*Логвиненко Н.В.* Петрография осадочных пород (с основами методики исследования). М.: Высшая школа, 1967. 416 с.

*Мелконян Р.Г.* Аморфные горные породы — новое сырье для стекловарения и строительных материалов. М.: Природа, 2002. 388 с.

*Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М.: Гос. науч.-техн. изд-во литературы по геологии и охране недр, 1957.

Обзор рынка доломита в СНГ и прогноз его развития в условиях кризиса. М.: ИнфоМайн, 2009. 15 с.

Обзор рынка кварцевого стекольного сырья в СНГ. М.: ИнфоМайн, 2011. 16 с.

*Павлушин Н.М.* Химическая технология стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1983. 431 с.

*Павлушин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я.* Практикум по технологии стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1970. 509 с.

*Петтиджон Ф.Дж.* Осадочные породы. М.: Недра, 1981. 750 с.

Полное технологическое переоснащение и расширение производства. Владикавказ: ОАО «Кавдоломит», 2011. 95 с.

*Рабухин А.И., Савельев В.Г.* Физическая химия тугоплавких соединений неметаллических и силикатных соединений. М.: Инфра-М, 2008. 303 с.

*Рохлин Н.Н.* Подготовка стекольной шихты (аналитический обзор). Серия 9 // Стекольная промышленность. АО «Центр информации и экономических исследований в стройиндустрии — ВНИИЭСМ». 1999. Вып 1–2. 54 с.

*Фролов В.Т.* Литология. М.: Изд-во Моск. лит-ры, 1992. 336 с.

*Эйттель В.* Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. 1056 с.

Поступила в редакцию 30.12.2020

Поступила с доработки 28.02.2021

Принята к публикации 28.02.2021