

А. И. Хацринов, А. Ф. Уразова, Т. Р. Шакиров,
Л. Н. Нажарова

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА ИЗ ОПОКИ ТАСКАЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ключевые слова: жидкое стекло, опока, кремнистое сырьё, Таскалинское месторождение, диоксид кремния, силикатный модуль, гидроксид натрия, гидроксид калия, химическая переработка, рентгенофазный анализ.

Жидкое стекло широко используется в различных отраслях промышленности благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая химическая стойкость, адгезия, проницаемость и способность образовывать прочные силикатные соединения. Основные области применения представлены машиностроением, целлюлозно-бумажной, химической и нефтехимической промышленностях, а также при производстве строительных материалов. В качестве сырья для производства жидкого стекла применяют кварцевый песок. Альтернативные источники кремнезема, такие как опока, представляют интерес с точки зрения ресурсосбережения. Основной критерий пригодности сырья — высокое содержание аморфного SiO_2 и минимальное содержание примесей. В представленной работе рассмотрена возможность получения жидкого стекла на основе природного кремнистого сырья — опоки Таскалинского месторождения, расположенного в Западно-Казахстанской области Республики Казахстан. Опока представляет собой осадочную горную породу кремнистого происхождения с высокой пористостью, адсорбционной активностью и содержанием аморфного диоксида кремния, что делает её перспективным сырьём для химической переработки. В рамках исследования проведены комплексные физико-химические анализы исходного материала: определены химический и минералогический состав, содержание кремнезёма, глинистых компонентов, а также физико-механические параметры. По результатам рентгенофазного анализа установлено, что основными компонентами породы являются опал, глинистые минералы, кварц и незначительные примеси кальцита и органогенных остатков. Химический состав показал содержание SiO_2 на уровне 70–78%, что соответствует требованиям к сырью для получения жидкого стекла. Экспериментально исследован процесс щелочной обработки опоки с применением 20%-ных растворов гидроксида натрия и калия. Изучены температурно-временные параметры, влияющие на полноту растворения кремнезёма. Установлено, что при температуре 95–98 °C и продолжительности 2–3 часа в соотношении сырьё:щёлочь = 1:2 достигается наилучший результат по выходу жидкого стекла с силикатным модулем в пределах нормативных значений. Полученный продукт прошёл оценку качества по основным показателям: плотность, содержание SiO_2 и Na_2O/K_2O , pH, силикатный модуль. Все параметры соответствуют требованиям ГОСТ 13078-81. Таким образом, опока Таскалинского месторождения может эффективно использоваться в качестве сырья для производства жидкого стекла, что подтверждено лабораторными испытаниями и технико-экономическим обоснованием процесса.

А. И. Khatsrinov, А. Ф. Urazova, Т. Р. Shakirov,
Л. Н. Nazharova

OBTAINING LIQUID GLASS FROM THE TASKALINSKY DEPOSIT

Key words: liquid glass, flask, siliceous raw materials, Taskalinsky deposit, silicon dioxide, silicate module, sodium hydroxide, potassium hydroxide, chemical processing, X-ray phase analysis.

Liquid glass is widely used in various industries due to its unique properties, such as high chemical resistance, adhesion, permeability and the ability to form strong silicate compounds. The main areas of application are mechanical engineering, pulp and paper, chemical and petrochemical industries, as well as in the production of building materials. Quartz sand is used as a raw material for the production of liquid glass. Alternative sources of silica, such as flask, are of interest from the point of view of resource conservation. The main criterion for the suitability of raw materials is a high content of amorphous SiO_2 and a minimum content of impurities. In the presented work, the possibility of obtaining liquid glass based on natural siliceous raw materials - flask of the Taskalinsky deposit, located in the West Kazakhstan region of the Republic of Kazakhstan. Flask is a sedimentary rock of siliceous origin with high porosity, adsorption activity and content of amorphous silicon dioxide, which makes it a promising raw material for chemical processing. The study included comprehensive physicochemical analyses of the source material: the chemical and mineralogical composition, silica content, clay components, and physicomechanical parameters were determined. Based on the results of X-ray phase analysis, it was found that the main components of the rock are opal, clay minerals, quartz, and minor impurities of calcite and organogenic residues. The chemical composition showed a SiO_2 content of 70–78%, which meets the requirements for raw materials for producing liquid glass. The process of alkaline treatment of flask using 20% solutions of sodium and potassium hydroxide was experimentally studied. The temperature and time parameters affecting the completeness of silica dissolution were studied. It was found that at a temperature of 95–98 °C and a duration of 2–3 hours in a raw material:alkali ratio of 1:2, the best result in terms of the yield of liquid glass with a silicate modulus within the standard values is achieved. The resulting product has undergone quality assessment according to the main parameters: density, SiO_2 and Na_2O/K_2O content, pH, silicate modulus. All parameters comply with the requirements of GOST 13078-81. Thus, the Taskalinsky deposit flask can be effectively used as a raw material for the production of liquid glass, which is confirmed by laboratory tests and a feasibility study of the process.

Введение

Жидкое стекло широко применяется в различных отраслях промышленности благодаря своим уникальным свойствам, в числе их:

- машиностроительное производство (в качестве связующего для изготовления форм и стержней);
- целлюлозно-бумажная промышленность (для пропитки бумажной массы и в качестве клея для тарного картона и гофрокоробов);
- химическая и нефтехимическая промышленность (для производства катализаторов, белой сажи, цеолитов, золя кремнекислоты, силикагеля, синтетических моющих средств и крекинга нефти т.д.);
- производство строительных материалов (для производства бетонных конструкций и изделий, для укрепления грунтов при строительстве дорог, аэродромных покрытий, оснований под фундаменты и т.д.);
- лакокрасочная промышленность (в качестве пленкообразователя в составе силикатных красок, антикоррозионных грунтов).

Традиционно для его производства используют кварцевый песок, однако альтернативные источники кремнезема, такие как опока, представляют интерес с точки зрения ресурсосбережения. Одним из основных критериев определения пригодности данного сырья является максимальное содержание в нем аморфного SiO_2 и минимальное содержание примесей, которые являются источником загрязнения растворов щелочных силикатов и способствуют появлению в них нерастворимых остатков [1-5].

Опока Таскалинского месторождения характеризуется высоким содержанием аморфного кремнезема, что делает её перспективным сырьем для получения жидкого стекла.

Целью данной работы является получение жидкого стекла из опоки Таскалинского месторождения Западно-Казахстанской, анализ соответствия полученного продукта требованиям ГОСТ 13078-81.

Объектом исследования является кремнистая порода — опока Таскалинского месторождения Западно-Казахстанской области.

Экспериментальная часть

На начальной стадии работы были проведены комплексные исследования, направленные на оценку физико-механических параметров и химико-минералогического состава выбранного сырьевого материала. Полученные результаты представлены ниже. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на рентгенофлуоресцентном спектрометре Clever C-31, элементный состав с применением элементного анализатора CHNS-O серии ECS 80 по методу Дюма.

На рисунке 1 представлена рентгеновская дифрактограмма образца кремнистой породы (опоки), полученная в результате рентгенофазового анализа. Измерения проводились в диапазоне углов 2θ от 3° до 30° с использованием рентгеновского дифрактометра при напряжении 45 кВ и токе 30 мА с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

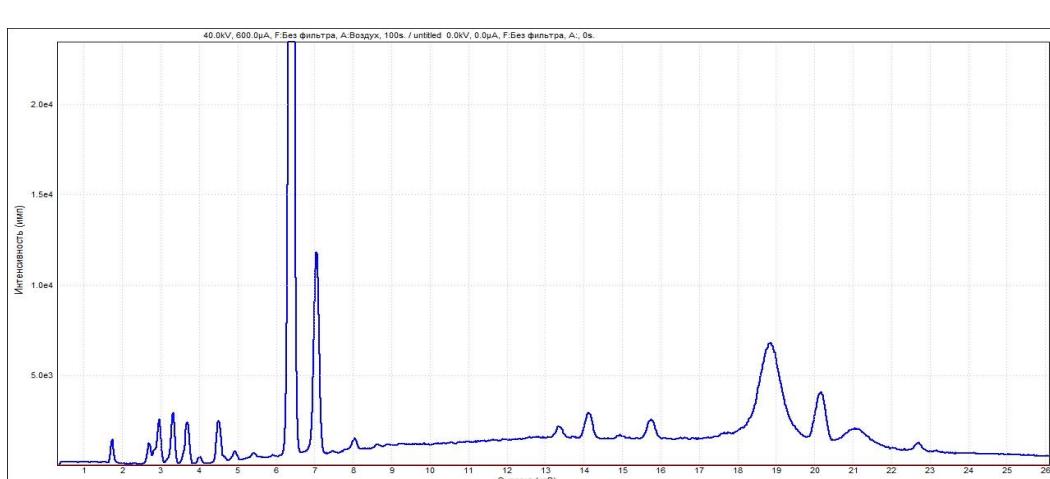


Рис. 1 – Рентгеновская дифрактограмма опоки Таскалинского месторождения ЗКО

Fig. 1 – X-ray diffraction pattern of the flask of Taskalinsky deposit in the West Kazakh Region

На дифрактограмме наблюдаются интенсивные дифракционные пики в области $2\theta \approx 5-9^\circ$, что соответствует присутствию аморфного и слабокристаллического кремнезёма — преимущественно опала. Также зафиксированы менее интенсивные пики в диапазоне $2\theta \approx 19-23^\circ$, характерные для примесей кварца, глинистых минералов и, возможно, глауконита. Широкие слабо выраженные пики подтверждают наличие аморфной

фазы, что типично для опок, богатых аморфным диоксидом кремния.

Опока Таскалинского месторождения подвергнута анализу химического состава.

Согласно данным химического анализа (табл. 1), образец соответствует требованиям по следующим показателям: содержание диоксида кремния составляет не менее 80%, оксида алюминия — не более 7%, а содержание оксида железа в пределах допустимой концентрации.

Таблица 1 - Химический состав опоки Таскалинского месторождения**Table 1 - Chemical composition of the Tascalinsky deposit flask**

Содержание оксидов, мас %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
66,98-83,5	5,76-12,95	0,1-0,62	0,24-17,9	0,43-1,39	1,39-4,8	0,03-0,97	0,15-0,78	1,13-2,85

Минералогический состав опоки Таскалинского месторождения ЗКО представлен опалом 54-78%, глинистыми минералами 15-22%, кальцитом до 6%, кварцем 4-7%, слюдой 2-4%, глауконитом 2-3%, органогенными остатками до 12%.

Текстурно-структурные свойства изучались по породе. Текстура слоистая. Структура мелкозернистая, пелитоморфная. Окраска светло-желтая, слойки оранжевые. Красно-оранжевые прослои представлены железосодержащими соединениями.

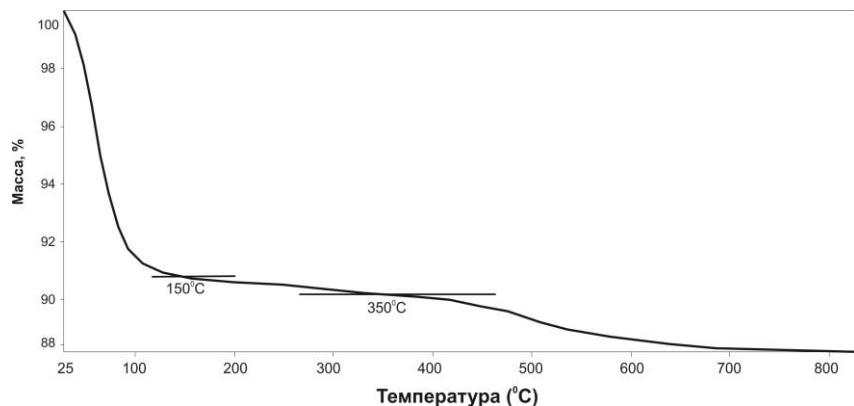
**Рис. 2 – Фотография опоки Таскалинского месторождения****Fig. 2 – Photo of the Taskalinsky deposit flask**

Методами синхронного термического анализа (ТГ) исследована опока. Исследование проведено на

синхронном термоанализаторе STA 6000. Режимы съёмки: интервал температур 30 - 830°C, скорость нагрева- 10 град/мин, среда-воздух. Термическая кривая с указанием максимумов пиков (ТГ) приведена на рисунке 3. В интервале температур 25-150°C заметен эндотермический эффект с потерей массы 9,19% обусловленный высвобождением гигроскопической воды. Далее, в интервале 150-350°C наблюдается потеря массы, равная 0,64 % масс. Наличие такого эффекта свидетельствует об диссоциации карбонатных соединений, выгорании органической составляющей пробы. Общая убыль массы в интервале 30-830°C – 11,83 % масс.

Режим термообработки выбран исходя из термограммы (рисунок 3), что составляет 350°C.

Результаты минералогического состава опоки свидетельствуют о её кремнистом характере с преобладанием опала. Наличие глинистых минералов, органогенных остатков и второстепенных примесей (кальцит, кварц, глауконит, слюда) указывает на осадочное происхождение и подтверждает пригодность данного сырья для получения композиционных материалов.

**Рис. 3 – Термограмма опоки****Fig. 3 – Thermogram of the flask**

В рамках исследования для обогащения природного кремнистого сырья — опоки Таскалинского месторождения - была применена электростатическая сепарация. Фракция материала с размером частиц 0,63 мм была подвергнута разделению с использованием электростатического барабанного сепаратора ЭЛКОР-1, производства АО «Механобр-Техника».

Электростатическая сепарация основана на различной способности минералов к электризации в условиях действия внешнего электрического поля. Метод позволяет эффективно разделять смеси по их электрофизическим свойствам. Проводящие и

слабопроводящие компоненты (например, глинистые минералы, органика, слабооксидированные примеси) отклоняются в одном направлении, в то время как диэлектрические материалы, такие как опал и кварц, демонстрируют иную траекторию движения и собираются в отдельную фракцию. Полученные данные свидетельствуют о преимущественно кремнистом составе исследуемого материала и подтверждают его пригодность в качестве сырья для получения жидкого стекла.

Результаты (рисунок 4) показывают, что содержание кремния во всех ячейках сепаратора

более 50%, что не дает возможности отделить примесные соединения от оксида кремния.

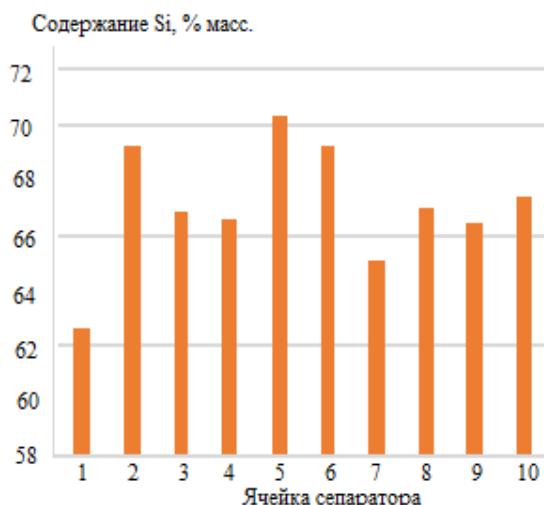


Рис. 4 – Результаты электростатической сепарации разделения опоки по величине заряда

Fig. 4 – Results of electrostatic separation of the flask by charge magnitude

Ключевыми физико-химическими характеристиками минерального сырья, определяющими его качество и технологическую пригодность, являются: удельная поверхность (не менее $115 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$), пористость по азоту (не менее $0,200 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$), а также средний диаметр пор (в диапазоне 7–10,5 нм) и другие параметры.

Результаты анализа структурных характеристик низкотемпературной адсорбции азота исследуемой опоки свидетельствуют о том, что, согласно классификации кремнистых пород, опока Таскалинского месторождения относится к мезопористому сырью. Это подтверждается значением эффективного диаметра пор свыше 8 нм и удельной поверхностью, превышающей $118 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Кроме того, объем пор ($0,251 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$) соответствует установленным техническим требованиям к данному виду сырья.

Как видно из результатов компонентного, химического составов и адсорбционно-структурных свойств опоки Таскалинского месторождения, последняя удовлетворяет по всем показателям требований, предъявляемых к стекольному сырью.

Для получения жидкого стекла в лабораторных условиях в качестве кремнийсодержащего сырья использовалась опока Таскалинского месторождения. Сырьё предварительно подвергалось дроблению до фракции 0,1–0,7 мм и прокаливанию при температуре 350 °C в течение 2 часов для удаления влаги и органических примесей.

Согласно проведенным патентным исследованиям [6–10] и анализа опубликованных материалов [11–17] авторами выбран метод щелочного разложения опоки.

Эксперимент по синтезу жидкого стекла осуществлялся методом щелочного разложения опоки Таскалинского месторождения. В качестве реагента использовался 20%-ный водный раствор NaOH, взя-

тый в соотношении 1:1 по массе к сырью. Реакционная смесь нагревалась при 90 °C в течение 2–3 часов при постоянном перемешивании. После завершения процесса растворения продукт охлаждали и фильтровали с целью отделения нерастворимого остатка. Полученный силикатный раствор концентрировали до плотности 1,3–1,4 г/см³. Финальный продукт характеризовали по содержанию диоксида кремния, pH, плотности и силикатному модулю ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$).

Полученный продукт представляет собой однородный прозрачный раствор с силикатным модулем 3,1 пригодный для использования в строительстве, литейном производстве и других отраслях.

Химический анализ показал, что опока содержит 75% аморфного кремнезема, что соответствует требованиям для производства жидкого стекла. Предварительная термическая обработка способствовала увеличению выхода продукта. Оптимальные параметры обработки позволили получить жидкое стекло с модулем 3,1, что соответствует ГОСТ 13078-81.

Заключение

Опока Таскалинского месторождения Западно-Казахстанской области представляет собой перспективное природное сырьё для получения жидкого стекла благодаря высокому содержанию аморфного диоксида кремния, пористости, адсорбционной способности и доступности в регионе. Проведённые исследования химико-минералогического состава показали, что данный материал соответствует требованиям, предъявляемым к кремнистому сырью, используемому в производстве силикатных композиций.

Предложенная технология переработки включает щелочную обработку опоки 20%-ным раствором гидроксида натрия при температуре 95–98 °C в течение 2–3 часов в соотношении сырьё: щёлочь = 1:2. В результате достигается высокий выход продукта с требуемыми физико-химическими свойствами. Полученное жидкое стекло соответствует ГОСТ 13078-81 по содержанию SiO_2 , Na_2O и силикатному модулю равным 3,1.

Таким образом, реализация данной технологии позволяет эффективно использовать местные природные ресурсы для производства жидкого стекла, снижая зависимость от импортного сырья и повышая экономическую рентабельность производства. Кроме того, это способствует развитию региональной минерально-сырьевой базы и может быть полезно для предприятий строительной, химической и стекольной промышленности.

Литература

1. Аксельруд Г.А. *Растворение твердых веществ*. М., Химия, 1977. 272с.
2. Корнеев В.И. *Растворимое и жидкое стекло*. СанктПетербург, Стройиздат, 1996. 216 с.
3. Бобкова Н.М. *Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений*. Минск, Высшая школа, 1984. 256 с.

4. Бережной А.С. *Многокомпонентные системы окислов*. АН УССР, Ин-т общей и неорганической химии. Киев : Наукова думка, 1970. 544 с.
5. Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, В.М. Бусыгин, Л.Г. Гайсин, *Химическая технология неорганических веществ*. Лань, Санкт-Петербург, 2021. 688 с.
6. Пат. 2188793 Российской Федерации (2002).
7. Пат. 92014222 Российской Федерации (1995).
8. Пат. 2187457 Российской Федерации (2002).
9. Пат. 2314997 Российской Федерации (2008).
10. Пат. 2660040 Российской Федерации (2018).
11. Корнеев В.И., Данилов В.В. *Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло*. Л.: Стройиздат, 1991. 176 с.
12. Пягай И.Н., Сизяков В.М., Свахина Я.А., Титова М.Е., Мирошниченко В.В. *iPolytech Journal*, **3**, 598-610 (2023).
13. Лукашевич О.Д., Лотов В.А., Усова Н.Т., Лукашевич В.Н. *Вестник ТГАСУ*, **6**, 151-160 (2017).
14. Коробков, А.М. *Вестник Казанского технологического университета*, Т. 16, 17, 83-86 (2013).
15. Мелконян Р.Г. *Техника и технология силикатов*, Т.19, **4**, 20-26 (2012).
16. Михайленко Н.Ю. *Стекло и керамика*, **5**, 11-17 (2013).
17. Михаличенко Н.Ю. *Техника и технология силикатов*, **4**, 25–28 (2012).
2. Korneev, V.I. *Soluble and Liquid Glass*. Saint Petersburg, Stroyizdat, 1996. 216 p.
3. Bobkova N.M. *Physical Chemistry of Silicates and Refractory Compounds*. Minsk, Higher School, 1984. 256 p.
4. Berezhnoy A.S. *Multicomponent Oxide Systems*. Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Institute of General and Inorganic Chemistry. Kiev: Naukova Dumka, 1970. 544 p.
5. T.G. Akhmetov, R.T. Akhmetova, V.M. Busygin, L.G. Gaisin, *Chemical Technology of Inorganic Substances*. Lan, St. Petersburg, 2021. 688 p.
6. Pat. 2188793 Russian Federation (2002) .
7. Pat. 92014222 Russian Federation (1995).
8. Pat. 2187457 Russian Federation (2002).
9. Pat. 2314997 Russian Federation (2008).
10. Pat. 2660040 Russian Federation (2018).
11. Korneev V.I., Danilov V.V. *Production and application of soluble glass. Liquid glass*. L.: Stroyizdat, 1991. 176 p.
12. Pyagay I.N., Sizyakov V.M., Svakhin Ya.A., Titova M.E., Miroshnichenko V.V. *iPolytech Journal*, **3**, 598-610 (2023).
13. Lukashevich O.D., Lotov V.A., Usova N.T., Lukashevich V.N. *Bulletin of TSU*, **6**, 151-160 (2017).
14. Korobkov, A.M. *Herald of Kazan Technological University*, Vol. 16, 17, 83-86 (2013).
15. Melkonyan R.G. *Silicate Engineering and Technology*, Vol. 19, **4**, 20-26 (2012).
16. Mikhailenko N.Yu. *Glass and Ceramics*, **5**, 11-17 (2013).
17. Mikhalichenko N.Yu. *Silicate Engineering and Technology*, **4**, 25–28 (2012).

References

1. Akselrud, G.A. *Dissolution of Solid Substances*. Moscow, Chemistry, 1977. 272 p.

© А. И. Хатринов – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Технологии неорганических веществ и материалов (ТНВМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; А. Ф. Уразова – соискатель кафедры ТНВМ, КНИТУ; магистр технических наук и старший преподаватель, Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана, Уральск, Республика Казахстан; Т. Р. Шакиров – к.т.н., доцент кафедры ТНВМ, КНИТУ, timur.shakirov1993@mail.ru; Л. Н. Нажарова – к.т.н., доцент кафедры ТНВМ, КНИТУ.

© А. И. Khatsrinov – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the Department of Technology of Inorganic Substances and Materials (TISM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; А. F. Urazova – Applicant of the TISM department, KNRTU; Master of Technical Sciences and Senior Lecturer at Kazakhstan Agrarian Technical University named after Zhangir Khan, Uralsk, Republic of Kazakhstan; Т. Р. Shakirov – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the TISM department, KNRTU, timur.shakirov1993@mail.ru; Л. Н. Nazharova – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the TISM department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 12.08.25.

Дата принятия рукописи в печать – 26.09.25.