

*Жерновая Н. Ф., канд. техн. наук, доц.,  
Минько Н. И., д-р техн. наук, проф.,  
Жерновой Ф. Е., канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,  
Мирошников Е. В., канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,  
Константинов Н. А., студент*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИАТОМИТА В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛЯННОЙ ТАРЫ

**natalia.zhernovaya@gmail.com**

*Установлено, что диатомит Инзенского месторождения (Ульяновская обл.) может быть использован в производстве зеленой стеклотары как основное сырье (до 66% в составе шихты) взамен кварцевого песка и полевых шпатов. Температура варки при этом снижается на 100–150°C.*

*Эффективность диатомитовых шихт определяется рядом факторов: 1) значительное (более 80%) содержание аморфного SiO<sub>2</sub>; 2) высокая степень дисперсности диатомита; 3) структурно-химические превращения, происходящие в диатомите при нагревании и активирующие процесс стеклообразования.*

*Физические свойства стекол, полученных из диатомитовых шихт, соответствуют требованиям нормативной документации.*

**Ключевые слова:** *диатомит, шихта, стеклотара, скорость провара, стеклообразование, интенсификация, энергоэффективность.*

Для успешного развития стекольной промышленности, в том числе производства стеклянной тары, важнейшее значение имеет исследование минерально-сырьевых ресурсов и выбор путей их эффективного использования. В производстве окрашенных бутылок в России и за рубежом достаточно широко и успешно используют техногенное сырье: металлургические шлаки (доменный, феррохромовый), специальный продукт их переработки Calumite, отработанные катализаторы, а также различные горные породы.

Высокремнистые аморфные породы всегда вызвали повышенный интерес в стекольной промышленности, как сырье, сочетающее в себе ряд ценных качеств и открывающее широкие перспективы развития и совершенствования сырьевой базы [1]. Характерными особенностями этих пород являются: тонкодисперсная структура, повышенный запас свободной энергии, большая химическая активность аморфного кремнезема. Российская Федерация располагает практически

неисчерпаемыми ресурсами аморфных кремнеземсодержащих горных пород – перлитов, пемзы, диатомитов, трепелов, опок и др.

Диатомит – осадочная горная порода, состоящая преимущественно из скопления кремнеземных панцирей диатомовых водорослей, некогда обитавших в древних морях; обычно рыхлая или слабо сцементированная, светло-серого или желтоватого цвета.

В России известны месторождения диатомита на Дальнем Востоке, восточном склоне Урала, в Среднем Поволжье. Для настоящих исследований использован диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области – крупнейшего из разрабатываемых в России.

Диатомит как вид продукции вырабатывается путем усреднения горной породы, добытой из разных горизонтов и уступов, ее складирования и естественной просушки. Физико-механические свойства диатомита приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Физико-механические свойства диатомита**

Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Насыпная масса, кг/м <sup>3</sup>	Пористость, об.%	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Естественная влажность, %
1800–2000	450–500	63	370–400	4,7–5,2

Диатомиты имеют достаточно стабильный химико-минералогический состав, что обусловлено спецификой условий их образования и чрезвычайно важно с точки зрения использования в стекольной промышленности. Характерной особенностью диатомитов является высокое более 80% содержание аморфного SiO<sub>2</sub>. В качестве постоянной составляющей в них присутствует глинистый

материал, содержание которого колеблется обычно в пределах 15–20 %. В связи с этим наряду с высоким содержанием кремнезема в диатомитах постоянно присутствуют полуторные оксиды, оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Оксиды железа присутствуют в количестве от 0,8 до 6%. Находятся они частично в свободной форме, неравномерно

окрашивая диатомиты в бурые цвета. Содержание CaO и MgO находится в пределах 1–2% и зависит от количества алюмосиликатных минералов. Содержание K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O в диатомитах редко превышает 1,5–2%. Обычно в виде небольших примесей отмечается сера сульфатная и сульфидная, SO<sub>3</sub> – 0,2–0,3%. В разных количе-

ствах в диатомите содержатся кристаллические кремнеземы.

По данным химического анализа (табл. 2) Инзенский диатомит имеет многокомпонентный состав, представленный главным образом стеклообразующим оксидом SiO<sub>2</sub>, промежуточным оксидом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и модификаторами (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>O, RO).

Таблица 2

Химический состав диатомита Инзенского месторождения

Пробы диатомита	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	п.п.п
Колебания состава диатомитовой породы	78,0–83,0	3,3–7,5	2,0–5,2	0,6	0,6–1,7	0,1–1,2	0,2–0,27	3,7–8,8
Средняя проба, используемая в работе	81,78	5,24	2,82	0,40	0,68	1,0	0,28	7,8

Непостоянство химического состава диатомита необходимо учитывать при использовании его в качестве стекольного сырья. Высокое содержание оксидов железа обуславливает возможность применения диатомита в производстве зеленой и коричневой стеклотары, штапельного стекловолокна и материалов на его основе, эмалей, глазурей и т.п. Диатомитовое сырье весьма эффективно использовано для получения стеклогранулята и далее на его основе пеностекла с равномерной мелкопористой структурой, пониженной плотностью (менее 150 кг/м<sup>2</sup>) и высокой прочностью (до 2 МПа) [2, 3].

Анализ рентгенограммы диатомита показывает наличие выраженного «гало» в области малых и средних углов, что свидетельствует о высокой степени аморфизации породы. При расшифровке рентгенограммы установлено, что кристаллические фазы представлены α-кварцем, для кристаллической решетки которого характерны дифракционные отражения (d, Å: 4,291; 3,37; 1,824), и примесями глинистого минерала – монтмориллонита (Na,Ca)0,3(Al,Mg)2Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (рис. 1). Главным порообразующим минералом диатомита Инзенского месторождения является рентгеноаморфный опал – в химическом отношении гидроксид кремния SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O.

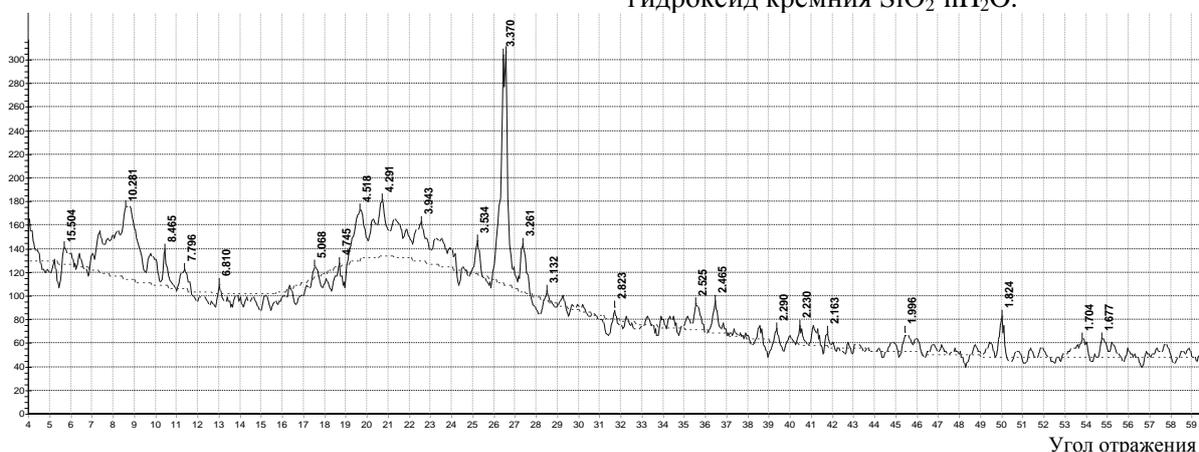


Рис. 1. Рентгенограмма исходного диатомита

Поскольку исследуемую диатомитовую породу предполагается использовать в стекольных шихтах, представляет интерес изучение ее поведения при нагревании.

На рентгенограмме продукта обжига инзенского диатомита (температура 1000°C, выдержка 1 ч) можно обнаружить заметные изменения (рис. 2) в сравнении с рентгенограммой исходного продукта (см. рис. 1).

Отмечается сужение области «гало» и трансформация ее в более четкий отклик, увеличение интенсивности наиболее выраженных ди-

фракционных отражений, соответствующих кристаллической фазе α-кварца. Это свидетельствует о протекающем процессе кристаллизации части аморфной составляющей диатомита, то есть при нагревании диатомита до 1000 °C степень его кристалличности увеличивается.

В процессе дифференциально-термического анализа на кривой DTG (рис. 3) зафиксированы несколько эффектов потери массы. Наиболее интенсивные эффекты при 102,9°C и 192°C, связаны с удалением адсорбционной и межпакетной воды глинистого минерала и де-

гидратацией опала соответственно. Эффект при 501,6°C обусловлен удалением кристаллизационной воды монтмориллонита, а эффект при 900,1°C связан с удалением из структуры монтмориллонита более прочно связанной конститу-

ционной воды (в виде групп OH<sup>-</sup>). Общие потери массы при прокаливании диатомита до 1000°C составили 11,5%.

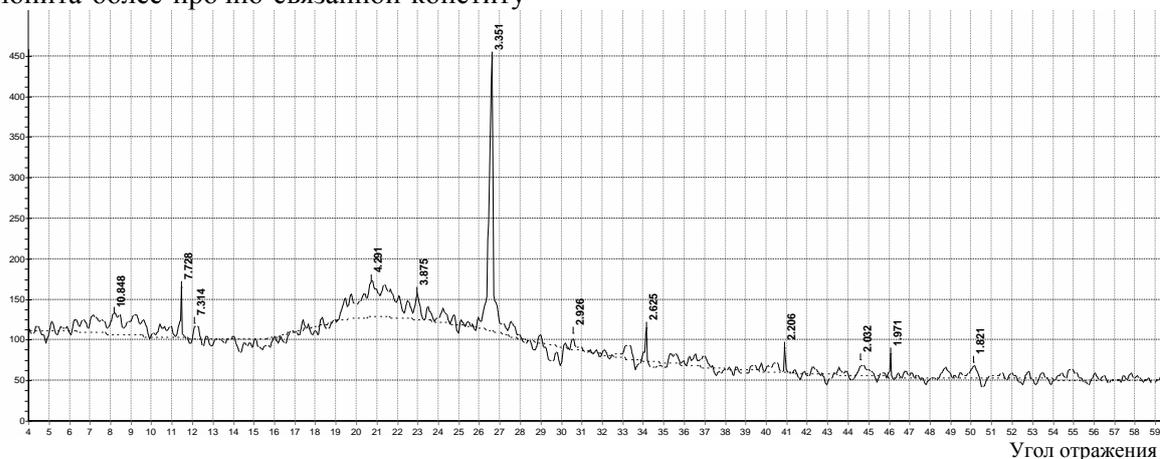


Рис. 2. Рентгенограмма диатомита после обжига при 1000°C

Таким образом, основными процессами, протекающими при обжиге диатомита, являются многоступенчатое удаление воды, полиморфные превращения кремнезема и кристаллизация. Все перечисленные процессы сопровождаются структурными перестройками, образованием

различного рода дефектов, следовательно, будут способствовать повышению химической активности диатомита и, в конечном счете, приведут к интенсификации взаимодействия компонентов в диатомитовых шихтах.

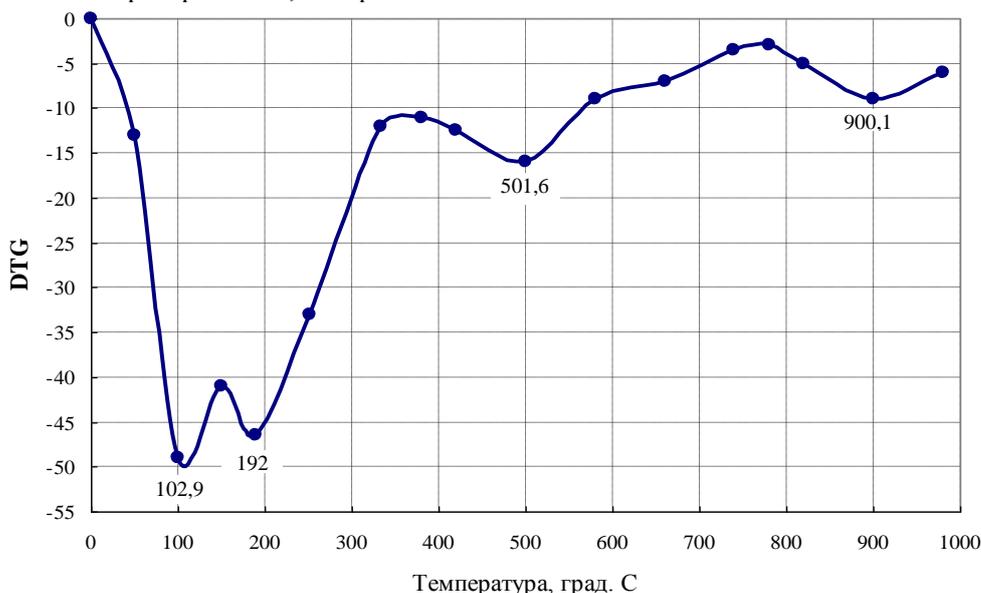


Рис. 3. Кривая DTG диатомита в режиме нагрева до 1000°C со скоростью 10 град./мин

Например, химически связанная в диатомите вода, выделяясь в процессе нагревания шихт, оказывает минерализующее действие, разрушает структуру минералов шихты, ослабляет прочность связей в их кристаллическом каркасе, в результате чего облегчаются химические взаимодействия, уменьшается вязкость стекломассы, интенсифицируются диффузионные процессы [4]. Выделение паров конституционной воды, химически связанной в структуре диатомита, окажет положительное влияние на процесс осветления стекломассы.

По данным исследования гранулометрического состава (рис. 4) диатомит является тонкодисперсным, преобладают частицы размером 10–70 мкм, наряду с этим присутствуют частицы как меньше 5 мкм, так и размером более 100 мкм. Удельная поверхность диатомита составляет 370 м<sup>2</sup>/кг, среднестатистический размер частиц диатомита согласно расчету по формуле

$$d_{cp} = \frac{\sum (d_i m_i)}{100}$$

где  $d_i$  – средний размер частиц каждой фракции, мкм;  $m_i$  – содержание каждой фракции в порошке,

ке, мас. %, равняется 41,2 мкм.

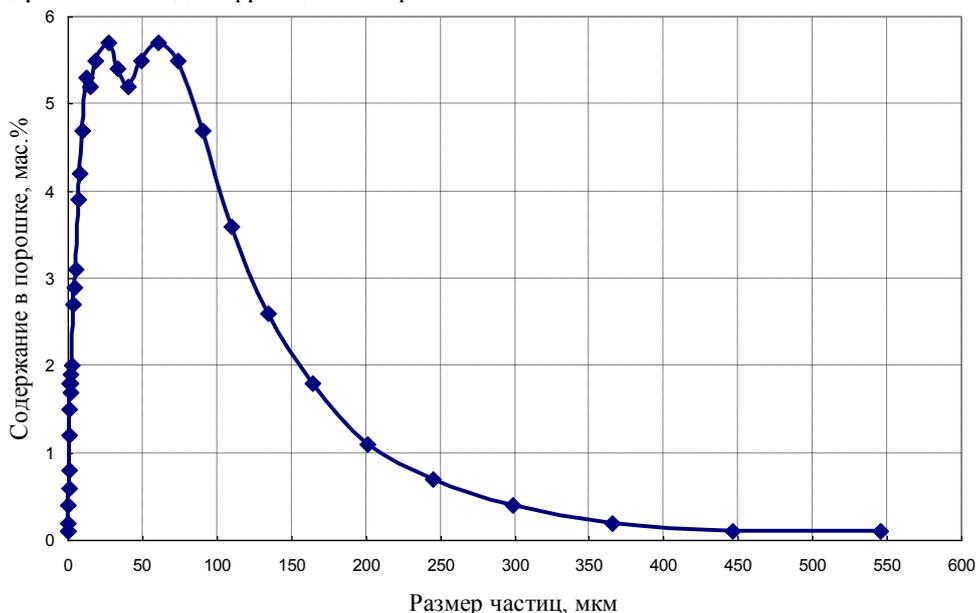


Рис. 4. Гранулометрический состав порошка диатомита (определен на Микросайзере 201)

Высокие значения дисперсности и содержания аморфной фазы в диатомите позволяют предположить возможность снижения температуры варки стекла на его основе.

Высказанные предположения были подтверждены экспериментально при проведении лабораторных варок стекол. Диатомитовая и традиционная шихты были рассчитаны для зеленой стеклотары марки ЗТ-2 (ГОСТ Р 52022-2003), содержащей, мас. %:  $SiO_2$  – 69,0 (+2,5 –3,0);  $Al_2O_3$  – 3,3 ( $\pm 1,5$ );  $Fe_2O_3$  – 1,5 (+0,5 –0,3);  $(CaO + MgO)$  – 11,0 ( $\pm 1,5$ );  $Na_2O$  – 14,0 ( $\pm 1,0$ ).

В отличие от перлита, использованного в шихтах тарных стекол в качестве алюмосодержащего сырья [5], диатомит применяли как комплексный сырьевой материал, составляющий

основу стекольной шихты и полностью вводящий в стекло оксиды  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . Приемлемое для зеленых тарных стекол соотношение оксидов  $SiO_2/Al_2O_3$  в диатомите позволило упростить состав шихты, исключив из него традиционное кремний- и алюмосодержащее сырье.

Исследованы две альтернативные шихты: 1) шихта диатомитовая (ШД) – содержит максимально возможное количество диатомита (66%) и образует стекло, несколько отличное от номинального состава, но, тем не менее, соответствующее марке ЗТ-2; 2) шихта традиционная (ШТ) – составлена из обычных сырьевых материалов и строго отвечает номинальному составу стекла марки ЗТ-2 (табл. 3).

Таблица 3

Составы экспериментальных шихт, мас.ч., и стекол, мас. %

Тип шихты	Диатомит	Песок	ПШК	Пигмент	Доломит	Мел	Сода	Сульфат	Угар, %	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$R_2O$
ШД	82,88	–	–	–	12,45	6,81	21,42	1,60	20,9	67,88	4,42	2,35	8,0	3,0	14,0
ШТ	–	61,6	14,7	1,53	13,51	6,9	21,2	1,6	16,4	69,0	3,3	1,74	8,0	3,0	14,0

Политермическое исследование шихт показало, что процесс стеклообразования, суть которого заключается в растворении зерен остаточного кварца, в диатомитовой шихте проходит значительно легче и быстрее, ввиду высокой дисперсности и реакционной способности диатомита и незначительного количества кристаллических модификаций кремнезема (рис. 5).

В лабораторной электрической печи хорошо проваренное и осветленное, однородное стекло из шихты ШД было получено уже при температуре 1350°C, что на 100–150° ниже тем-

пературы варки стекла из традиционной шихты ШТ.

Физические свойства стекла, полученного из ШД, соответствуют требованиям нормативной документации (ГОСТ Р 52022-2003 «Тара стеклянная для пищевой и парфюмерно-косметической продукции. Марки стекла»). Кристаллизационная способность стекла низкая. Водостойчивость – II гидролитический класс. Цвет стекла за счет оксидов железа, содержащихся в диатомите, близок к оливковому – ЗТж, общее светопропускание в диапазоне 520–560 нм составляет 40–50%.

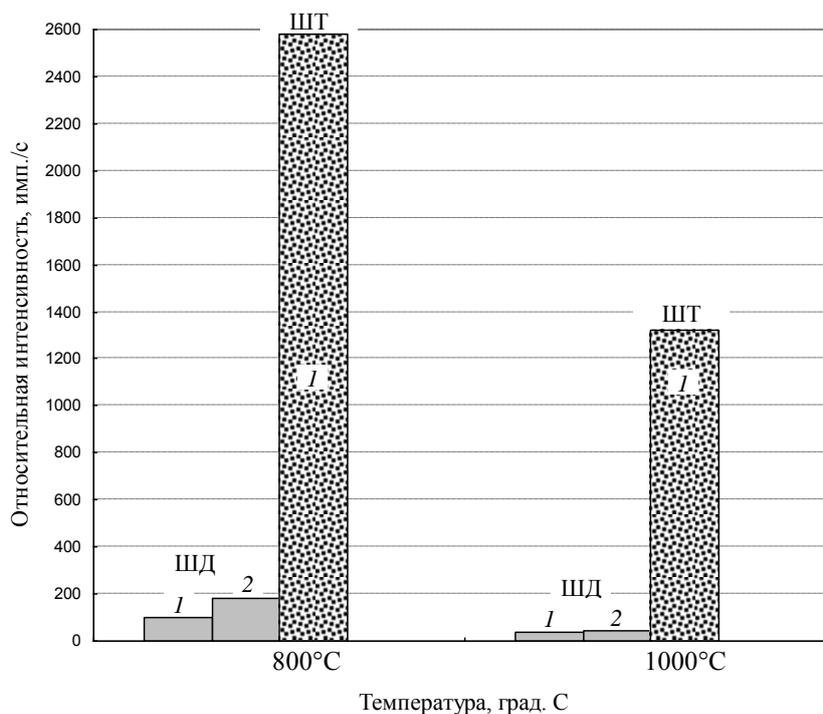


Рис. 5. Изменение интенсивности пиков кварца (1) и кристобалита (2) в зависимости от температуры в шихтах ШД и ШТ

Следует отметить, что стекольная шихта на основе диатомита представляет собой легкую тонкодисперсную смесь, и в сыпучем состоянии склонна к пылению и расслоению. В связи с этим рекомендуемой технологической стадией ее подготовки является уплотнение путем трамбовки или прессования увлажненной до 6–8% массы при давлении 10–15 МПа. Применение компактированной диатомитовой шихты в еще большей степени интенсифицирует процесс стекловарения и обеспечит получение стекла высокого качества при существенной экономии традиционного стекольного сырья и энергоресурсов.

Таким образом, использование диатомита в шихтах зеленой стеклянной тары в качестве основного кремнеземсодержащего сырья может расцениваться как одна из доступных технологий повышения энергоэффективности производства тарного стекла в соответствии с ГОСТ Р 54201-2010 «Ресурсосбережение. Производство сортового и тарного стекла. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности».

Теоретические положения снижения энергоемкости производства силикатных материалов с учетом генезиса горных пород и типоморфных особенностей породообразующих минералов, используемых в качестве сырья, представлены в монографиях [6, 7] и развиваются в рамках науки геоники.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мелконян Р.Г. Аморфные горные породы – новое сырье для стекловарения и строительных материалов. – М.: НИА Природа. 2002. 389 с.
2. Мешков А.В. Составы и технология получения пеностекла пониженной плотности на основе диатомитового сырья: Автореф. дис. канд. техн. наук. Томск. 2013. 23 с.
3. Диатомит – кремнеземосодержащий материал, для стекольной промышленности / В.Е. Маневич, Р.К. Субботин, Е.А. Никифоров, Н.А. Сенник, А.В. Мешков // Стекло и керамика. 2012. №5. С. 34–39.
4. Минько Н. И., Варавин В. В. Влияние воды на структуру и свойства стекла// Стекло и керамика. 2007. № 3. С. 3–6. 28.
5. Жерновой Ф.Е., Мирошников Е.В., Жерновая Н.Ф. Перлит Мухор-Талы как стекольное сырье // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2012. № 3. С. 32–36.
6. Лесовик В. С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород: [монография]. – М.: АСВ, 2006. 526 с.
7. Строкова В.В., Шамшуров А.В. Влияние типоморфизма минерального сырья на синтез строительных материалов: [монография]. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. 211 с.