

НЕКОНДИЦИОННЫЙ ПЕСОК В ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Н. И. Минько, М. Яхья, С. А. Кеменов, БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород

Ключевые слова: сырьевые материалы, некондиционный песок, обогащение, строительное стекло
Key words: raw materials, substandard sand, enrichment, building glass

В соответствии с государственной программой «Обеспечение доступным и комфортным жильем и коммунальными услугами граждан Российской Федерации», утвержденной 30 ноября 2012 г., предусматривается увеличить ввод жилья до 1000 млн. м² в год [1]. Согласно расчетам, потребление листового стекла к 2020 г. составит 517,1 млн. м² [2], что более чем в 2 раза превышает объем его производства в настоящее время, и это притом что в последние годы в России введено в эксплуатацию несколько флотат-линий.

Основным сырьевым материалом для изготовления стеклоизделий строительного назначения (листового, узорчатого, армированного стекла, стеклоблоков, стеклопрофилей, стекловолокна, пеностекла и др.), в состав которых входит 70–72 мас. % SiO₂, является песок. Наша планета богата кремнеземом, однако содержание свободного SiO₂ в земной коре составляет около 12%. Кремнезем входит в состав различных горных пород (43%) в химически связанном виде (например, силикаты) или в виде смеси минералов (так, гранит состоит из кристаллов кварца, полевого шпата и слюды).

Месторождения песков и их добыча всегда были на государственном учете, поскольку они представляют собой важнейшую составляющую сырьевой базы промышленности строительных материалов. По состоянию на 1991 г. на территории Российской Федерации Государственным балансом запасов полезных ископаемых были учтены 62 месторождения кварцевых песков [3]. Годовая потребность стекольной промышленности страны в обогащенных стекольных песках оценивалась в 5,5 млн. т при дефиците 4,63 млн. т. В 2007 г. на территории РФ было учтено уже 89 месторождений кварцевых песков с запасами 520–550 млн. т [4, 5]. Следует учитывать, однако, что к стекольным пескам предъявляются особые требования: в них должно содержаться не менее 95 мас. % SiO₂ и не более 2,5 мас. % Al₂O₃, а в чисто кварцевых песках – не менее 98 мас. % SiO₂ и не более 0,5 мас. % Al₂O₃. Содержание оксидов железа в песках, используемых при изготовлении флотат-стекла, не должно превышать 0,03–0,05 мас. %, а при производстве оконного стекла – 0,15 мас. %. С возрождением стекольной промышленности дефицит обогащенных песков в 2007 г. снизился примерно до 1 млн. т [4].

По данным ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», в 2008 г. крупные горно-обогатительные комбинаты (Ташлинский, Раменский, Неболчинский, «Мураевня»), обогатительная фабрика «Антоновская» произвели 2,17 млн. т обогащенных кварцевых стекольных песков. При этом потребность составила 6,82 млн. т. Как утверждают специалисты компании VVS, дефицит покрывался за счет импорта [6] и запасов небольших заводских карьеров. Тем не менее в 2011 г. он составил 1,5 млн. т [7].

Некоторые различия в статистических показателях по данным разных источников могут быть связаны с изготовлением разнообразной неучтенной стекольной продукции, но все они свидетельствуют о дефиците кондиционного стекольного песка. В связи с этим особую актуальность приобретает исследование некондиционных песков, их обогатимости и возможности использования в стекольной промышленности, тем более что стекольные заводы строятся и реконструируются по всей территории Российской Федерации, а месторождения пригодных для применения песков сосредоточены в Центральном и Приволжском федеральных округах [3]. Так называемые техногенные месторождения следует рассматривать как резерв национальной экономики и дополнительный сырьевой источник, особенно для промышленности строительных материалов, однако эта тема изучена явно недостаточно [2, 8].

В настоящей работе представлены результаты исследования партии некондиционного песка следующего химического состава (в мас. %): SiO₂ 74,5, Al₂O₃ 8,91, Fe_{общ} 2,16, Fe₂O₃ 3,09, CaO 4,83, MgO 1,42, TiO₂ 0,53, P₂O₅ < 0,1, Na₂O 2,23, K₂O 1,71, п.п.п. 3,07. Химический состав песка определен ООО «Белгородгеология» аналитическим и спектральным методами. Результаты рентгеноспектрального анализа пробы песка (1·10⁻³ мас. %): Mn 10, Ni 2, Co 0,3, Ti 200, V 8, Cr 30, Mo 0,1, Zr 0,6, Cu 0,5, Pb 0,5. Не обнаружены W, Nb, Ag, Sb, Bi, As, Zn, Sn,

Ge, Be, Ce, La, Y, P, Yb, Sr, Ba, В. Исследуемый песок по сравнению с кондиционным по ГОСТ 22551-77 характеризуется повышенным содержанием Al_2O_3 и оксидов железа. Такие пески могут быть отнесены к категории кварцполевошпатовых [3].

Анализ гранулометрии исследуемого песка на ситовом анализаторе и лазерном анализаторе Microsizer-201-C (источник излучения He-Ne лазер) показал, что дисперсность песка находится в пределах 0,5–0,1 мм с определенной долей частиц размером < 0,1 мм. Содержание зерен размером 0,8–0,63 мм составляет 0,02%, 0,63–0,5 мм – 0,08%, 0,5–0,315 мм – 0,5%, 0,315–0,25 мм – 3,36%, 0,25–0,1 мм – 84,1%, < 0,1 мм – 12%. Песок относится к категории мелкозернистых и по этому показателю может быть отнесен к стекольным. Вследствие наличия в составе песка оксидов 3d-элементов (Fe, Ti) песок имеет желто-бурую окраску.

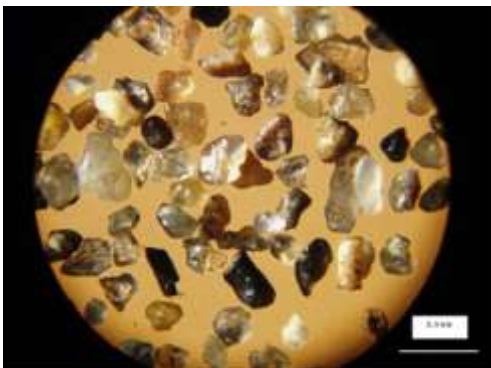


Рис. 1. Исследуемый некондиционный песок

Микроскопическое исследование песка проводили с помощью поляризационного микроскопа «ОПТ-ПОЛЯР ХУ-Р» в проходящем простом и поляризованном свете при увеличении от 40 до 400. Для сравнения рассматривали кондиционные пески. Зерна исследуемого песка имели угловатую и окатанную формы, содержали большое количество примесей от желтого до бурого цвета (рис. 1).

В зависимости от месторождения и генезиса в качестве примесей в природных кварцевых песках могут содержаться различные минералы: магнетит, ильменит, пирротин, биотит, сидерит, гематит, хромит, мусковит, глауконит, гетит, корунд, пиролюзит, рутил, пирит, ортоклаз, альбит, плагиоклаз, кальцит. Рентгенофазовым анализом (дифрактометр ДРОН-3, Cu-антикатод) в

сочетании с петрографическим исследованием установлено, что в качестве примесей в некондиционном песке присутствуют магнетит $FeO \cdot Fe_2O_3$, плагиоклаз (преимущественно анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$ в сочетании с альбитом $Na[AlSi_3O_8]$), а также ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$ и корунд. Кроме того, петрографическим методом обнаружены отдельные частицы минерала из группы слюд, вероятно, глауконита $K(Al, Fe)_2[AlSi_3O_8](OH)_2$ или биотита $K(Mg, Fe)_3[Si_3AlO_{10}][OH, F]_2$, для которых характерен совершенный изоморфизм $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ [9].

Результаты проведенных анализов позволили сделать вывод о том, что при использовании данного некондиционного песка понадобится его обогащение для уменьшения количества красящих примесей, содержащих Fe и Ti. Другие оксиды (Al_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , K_2O) относятся к невредным примесям, их содержание необходимо учитывать при расчете шихты. Вследствие повышенного содержания Al_2O_3 в исследуемом песке потребуется меньшая его доля в рецептах шихт стекол строительного назначения, а также подшихтовка кондиционным песком. Расчеты, выполненные по программе Schichtarbeit, показали, что в шихту листового флот-стекла наряду с содой, сульфатом и доломитом можно ввести до 15 мас. % исследуемого песка и около 60 мас. % кондиционного песка. Такое количество исследуемого песка обеспечивает введение в состав стекла 1,5% Al_2O_3 и 0,5% Fe_2O_3 . При этом исключается введение в шихту алюмосодержащего сырья, например, полевошпатового концентрата (ПШК), поскольку по химическому и минералогическому составу они идентичны. Например, химический состав ПШК месторождения «Липовый лог» Малышевского месторождения, который используется предприятиями стекольной промышленности, представлен следующими оксидами (в мас. %): SiO_2 70,76, Al_2O_3 17,40, Fe_2O_3 0,08, MgO 0,26, Na_2O 6,20, K_2O 5,40. Основными кристаллическими минералами ПШК, как и некондиционного песка, являются кварц и алюмосиликаты натрия и калия. Повышенное содержание оксидов железа в шихте может обеспечить теплозащитные характеристики листового стекла.

Введение некондиционного песка в состав шихты листового стекла экономически выгодно, так как стоимость ПШК достигает 10–17 тыс. руб. за тонну [10]. Для сравнения: стоимость кондиционного песка ВС-050-1 фракции 0,1–0,7 мм (месторождение «Гора Хрустальная», г. Екатеринбург) составляет 4750 руб. за тонну.

Для получения листового стекла с высоким светопропусканием необходимо подвергать некондиционный песок обогащению с целью уменьшения содержания железа. Методы обогащения песков разнообразны: магнитная сепарация, промывка, оттирка, флотация, флотоот-

тирка, акустическая оттирка, электромагнитная сепарация. Наиболее широко распространенный метод очистки песка от примесей железа – магнитная сепарация. В настоящее время разработана серия магнитных сепараторов отечественного производства, позволяющих отделять магнитные и слабомагнитные железосодержащие минералы в песке [11, 12]. Магнитной сепарации поддается и такой природный сырьевой материал, как полевой шпат, который используется предприятиями стройиндустрии, в том числе стекольной промышленности.



Рис. 2. Магнитная фракция песка

Минералы-примеси в песке по магнитной восприимчивости подразделяются на сильномагнитные (магнетит, ильменит, пирротин, биотит), слабомагнитные (сидерит, гематит, гетит, корунд, пиролюзит, гранат) и немагнитные (кварц, рутил, пирит, доломит, ортоклаз, альбит, глауконит, кальцит).

В настоящей работе исследуемый песок массой 1 кг обрабатывали лабораторным магнитом промышленного производства фирмы «ЭРГА» мощностью 43 Т в течение 20 мин. Внешний вид магнитной фракции песка представлен на рис. 2, а ее химический состав – в таблице.

Химический состав магнитной фракции и некондиционного песка после магнитной сепарации

Материал	Содержание, мас. %										п.п.п.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	
Песок	76,6	8,41	1,57	2,25	4,58	1,17	0,32	< 0,1	2,05	1,72	2,53
Магнитная фракция	54,71	11,91	8,19	11,71	4,76	3,15	3,45	0,44	2,98	2,56	3,19



Рис. 3. Магнитная фракция песка под микроскопом

Установлено, что содержание магнитной фракции в некондиционном песке составляет около 2%. Она состоит не только из магнетита, в нее входят и более слабомагнитные минералы, вероятно, из категории слюд (биотит, глауконит). Под микроскопом магнетит имеет почти черный цвет, частицы непрозрачны в проходящем свете, просматриваются отдельные прозрачные частицы примесей минералов слюд (рис. 3).

После магнитной обработки содержание Al₂O₃ в исследуемом песке уменьшилось на 2%, Fe₂O₃ – на 0,5%, Na₂O – на 0,5%, K₂O – на 0,3%, CaO – на 2,5%.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

- ◆ исследуемый некондиционный песок поддается обогащению методом магнитной обработки;
- ◆ изменение химического состава песка после магнитной обработки подтверждает результаты рентгенофазового анализа, свидетельствующие о том, что основными минералами-примесями в некондиционном песке являются алюмосиликаты натрия, калия и кальция;
- ◆ в состав магнитной фракции входит не только сильномагнитный магнетит FeO·Fe₂O₃, но и алюмосиликатные материалы, в которых алюминий частично замещен железом.

Таким образом, исследуемый некондиционный песок относится к категории полевошпатовых, поддающихся магнитному обогащению. Применение комплекса других методов обогащения, вероятно, будет способствовать более глубокой очистке песка от примесей железа. Такой природный материал может быть использован в качестве алюмосодержащего сырья для получения отдельных видов стекла строительного назначения, в том числе с ог-

раниченным светопропусканием в ИК области, т. е. теплозащитного. Применение данного песка для изготовления строительного стекла экономически выгодно, так как отсутствует необходимость введения полевого шпата. Однако поскольку природные сырьевые материалы, как правило, нестабильны по химическому составу, при практическом использовании некондиционного кварцевого песка потребуются отбор промышленных партий песка, их усреднение и проведение химического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сомов Н. В. Проблемы развития российской силикатной промышленности // Строительные материалы. – 2013. – № 3. – С. 48–49.
2. Садыков Р. К. Проблемы минерально-сырьевого обеспечения строительного комплекса в Российской Федерации // Строительные материалы. – 2013. – № 3. – С. 41–47.
3. Стекольное сырье России / О. В. Парюшкина, Н. А. Мамина, Н. А. Панкова [и др.]. – М.: Силинформ, 1995. – 84 с.
4. Галустян О. Г. Состояние и перспективы обеспечения нерудным сырьем предприятий стекольной отрасли // Международный саммит «Стекло-2007»: сб. докладов. – М., 2007. – С. 36–41.
5. Семенов А. А. Текущая ситуация на российском рынке стекольных кварцевых песков и прогноз развития рынка // Glass Russia. Стекло. – 2010. – № 3. – С. 34–35.
6. Минерально-сырьевая база стекольного сырья России (состояние и перспективы развития) / Ю. В. Баталин, Г. Н. Бирюлев, У. Г. Дистанов [и др.]. – Калуга: Облиздат, 2010. – 202 с.
7. Парюшкина О. В., Мамина Н. А. Проблемы обогащения кварцевого песка для стекольной промышленности // Стекло и керамика. – 2011. – № 1. – С. 4–6.
8. Минько Н. И., Жерновая Н. Ф., Лесовик Е. В. Строительные и тарные стекла на основе искусственных песков из кварцитопесчаников КМА // Стекло и керамика. – 1989. – № 12. – С. 6–7.
9. Торопов Н. А., Булак Л. Н. Кристаллография и минералогия. – Л.: Стройиздат, 1972. – 496 с.
10. Строительные материалы. URL: <http://belgorod.neobroker.ru> (дата обращения: 10.04.2014).
11. Магнитное обогащение кварцевого песка для стекольной промышленности / Н. Н. Конев, И. П. Сало, Ю. П. Лежнев [и др.] // Стекло и керамика. – 2011. – № 2. – С. 21–22.
12. Конев Н. Н., Сало И. П. Удаление железосодержащих примесей методом магнитной сепарации // Стекло и керамика. – 1999. – № 1. – С. 28–29.

REFERENCES

1. Somov N. V. Problems of development of the Russian silicate industry. *Stroitel'nye materialy*, 2013, no. 3, pp. 48–49 (in Russian).
2. Sadykov R. K. Problems of mineral resources to ensure the building complex in the Russian Federation. *Stroitel'nye materialy*, 2013, no. 3, pp. 41–47 (in Russian).
3. Paryushkina O. V., Mamina N. A., Pankova N. A., et al. *Stekol'noe syr'e Rossii* [Glass raw materials Russia]. Moscow: Silinform, 1995, 84 p (in Russian).
4. Galustyan O. G. Status and prospects for non-metallic raw materials glass industry enterprises. *Sbornik докладov Mezhdunarodnogo sammita «Steklo-2007»*. Moscow, 2007, pp. 36–41 (in Russian).
5. Semenov A. A. The current situation on the Russian market of glass and quartz sands market forecast. *Glass Russia. Steklo*, 2010, no. 3, pp. 34–35 (in Russian).
6. Batalin Yu. V., Biryulev G. N., Distanov U. G., et al. *Mineral'no-syr'evaya baza stekol'nogo syr'ya Rossii (sostoyanie i perspektivy razvitiya)* [Mineral resources base of glass raw materials in Russia (the state and prospects of development)]. Kaluga: Oblizdat, 2010, 202 p (in Russian).
7. Paryushkina O. V., Mamina N. A. Problems enrichment of silica sand for the glass industry. *Steklyannaya tara*, 2011, no. 1, pp. 4–6 (in Russian).
8. Min'ko N. I., Zhernovaya N. F., Lesovik E. V. Construction and container glass based on artificial sands of kvartsitopeschanik KMA. *Steklo i keramika*, 1989, no. 12, pp. 6–7 (in Russian).
9. Toropov N. A., Bulak L. N. *Kristallografiya i mineralogiya* [Crystallography and Mineralogy]. Leningrad: Stroyizdat, 1972, 496 p (in Russian).
10. *Building materials*. URL: <http://belgorod.neobroker.ru> (accessed: 10.04.2014) (in Russian).
11. Konev N. N., Salo I. P., Lezhnev Yu. P., et al. Magnetic enrichment of silica sand for the glass industry. *Steklo i keramika*, 2011, no. 2, pp. 21–22 (in Russian).
12. Konev N. N., Salo I. P. Removal of iron impurities by magnetic separation. *Steklo i keramika*, 1999, no. 1, pp. 28–29 (in Russian).