

Минько Н. И., д-р техн. наук, проф.,  
Гридякин К. Н., аспирант,  
Яхья Мохаммед Яхья, аспирант,  
Табет Салем Аль-Азаб, канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## ГЕНЕЗИС ПЕСКА, ПРИГОДНОГО В ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛА

minjko\_n\_i@mail.ru

В статье представлены теоретические исследования о примесях входящих в состав песка, их влияние на процесс стекловарения. Также установлено, что в отдельных видах песка различного генезиса обнаружено до 68 минералов и примесей, каждый минерал-примесь имеет химический состав, свою температуру плавления, твердость. В практической работе был исследован песок месторождения Худайда республики Йемен. Доказано, что исследуемый песок может быть использован в стекольной технологии для определенных видов стеклоизделий в основном в качестве Al-содержащего сырья. Но при этом следует определять степень его однородности по химическому составу.

**Ключевые слова:** генезис, стекольные пески, примеси, химический состав.

Основным компонентом, входящим в состав стекла, является стеклообразующий (сеткообразующий - с точки зрения структуры) компонент. Для стекол крупнотоннажного производства (строительное, листовое, стеклоблоки, стеклопрофилит, стекловолокно, а также светотехническое, электротехническое, тарное и др.) таким компонентом является диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), образуя так называемую группу силикатных стекол, так как его содержание на уровне 70 масс. %.

В массе других составов стекол, преимущественно оптических, технических различного назначения, в качестве стеклообразующих используются другие компоненты –  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , фториды и др.) Однако по объему производства силикатные стекла составляют более 90% от всех видов стекольной продукции.

Основным сырьевым исходным материалом для стекол крупнотоннажного производства являются стекольные пески, которые соответствуют ГОСТ 22551-77 и имеют ограничения по химическому составу ( $\text{SiO}_2$  не менее 95 масс. % примесей) и гранулометрии (0,8-0,1 мм) [1]. Российские стекольные заводы испытывают дефицит в кондиционном песке [1-3].

Примеси в песках разделяют на вредные (в основном красящие соединения Fe, Mn, Ti, Cr), влияющие на спектральные и оптические характеристики стекла и невредные (соединения Al, Ca, Mg, Na, K и др.) Последние входят в основной состав стекла и требуется учет их содержания при расчете шихты. Например, состав листового стекла, получаемого флоат-методом, масс. %:  $\text{SiO}_2$ -72;  $\text{Na}_2\text{O}$ -14;  $\text{CaO}$ -8;  $\text{MgO}$ -3,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1,5;  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  не более 0,15. Для очистки песка от вредных примесей применяют различные

методы обогащения: промывка, флотация, флоатоттирка, магнитная сепарация и др. [4].

Существует мнение, что пески в стекольной шихте подвергаются высокотемпературной обработке и примеси проварятся, так как максимальная температура варки стекла по флоат-технологии составляет 1580 °С. Поэтому главными критериями для получения качественной однородной стекломассы является химический состав и гранулометрия сырьевых материалов, особенно песка, имеющего  $T_{\text{пл.кварца}}=1723$  °С. Свойства примесных минералов играют второстепенную роль. Разработано и разрабатываются в настоящее время методы интенсификации процессов взаимодействия в шихте, повышения реакционной способности кварцевых зерен. В этом как раз кроется резерв, обусловленный генезисом песка, минералогическим составом примесей, которые существенно отличаются по своим физическим и технологическим характеристикам и могут влиять на технологический процесс варки и качество стекла [5].

Технологи стекольных производств практически установили, что реакционная способность природных зерен кварцевого песка зависит от их формы (окатанная или угловатая, лещадная), твердости, соотношения крупной и мелкой фракции, наличие дефектов в кварцевых зернах песка - трещин, включений, поверхностных пленок. По минералогическому составу примесей специалисты-геологи судят о происхождении песка.

В отдельных видах песка различного генезиса обнаружено до 68 минералов и примесей, из них 25 встречаются наиболее часто. Каждый минерал-примесь имеет химический состав, свою температуру плавления, твердость (табл. 1)

Таблица 1

## Свойства, наиболее часто встречающихся минералов-примесей в песке

Минерал	T пл., °C	Твердость по шкале Мооса	Цвет	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Сингония	Показатель преломления	Двойное лучепреломление, ΔN
1	2	3	4	5	6	7	8
Магнетит FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Перед паяльной трубкой не плавится	5,5 - 6	Железо-черный	4900 – 5200 сильно магнитен	Кубич.	N <sub>ср</sub> =2,42	0,13
Ильменит Fe Ti O <sub>3</sub>	Перед паяльной трубкой не плавится	5 - 6	Железо-черный	4720 – 5000 слабо магнитен	Триг.	N <sub>ср</sub> =2,7	0,37
Биотит K(Mg,Fe) <sub>3</sub> * (OH,F) <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Перед паяльной трубкой не плавится	2 - 3	Черный, коричнево-бурый	3020 – 3120	Монокл.	Ng=1,60-1,66- Np=1,56-1,60	0,040 0,060
Сидерит FeCO <sub>3</sub>	Перед паяльной трубкой не плавится	3,5-4,5	Желтовато-белый, серый оттенок	3900	Триг.	Ng=1,875 Np=1,639	0,242
Гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1396°C →FeO	5,5-6	Железо-черный до красного	5000-5300	Триг.	Ng=3,01 Np=2,78	0,23
Хромит FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Перед паяльной трубкой не плавится	5,5-7,5	Черный, бурый	4000-4800 слабо-магнитный	Кубич.	Ng=1,567 Np=1,559	0,37
Мусковит KAl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Перед паяльной трубкой не плавится	2 - 3	Бесцветно-желтоватый	2760-3100	Монокл	Ng=1,588 Np=1,552-1,572	1,615 0,040
Гетит FeO(OH)	850-920°C Перед паяльной трубкой не плавит., потеря воды постеп. с 240°C	5,5-7,5	От желтого до темно коричневого	4090-4100	Ромбич.	Ng =2,57 Np=1,94	0,57
Корунд Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Перед паяльной трубкой не плавится	9	Голубовато-желтоватый от примесей красный	3950-4100	Ромбич.	Ng=1,767 Np=1,759	0,008
Пирролюзит MnO <sub>2</sub>	Перед паяльной трубкой не плавится при 940-1000°C → Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5-6	черный	4700-5000	Тетрагон.	Нет дамина	Нет дамина
Рутил TiO <sub>2</sub>	T <sub>пл</sub> =1825°C	6	Красноват, от желтого до черного	4200-4300	Тетрагон.	Ng =2,903 Np=2,616	0,0287
Ортоклаз K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] калиево-натриев. полевые шпаты изоморфные смеси от K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] до Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	T <sub>пл</sub> =1170°C T <sub>пл</sub> =1170°C T <sub>пл</sub> =1100°C	6-6,5	Бледная	2550-2760	Монокл.	N <sub>ср</sub> =1,520-1,590	0,070
Плагиоклаз, альбит Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] → анортит Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	T <sub>пл</sub> =1550°C	6-6,5	Белый, зеленоватый, красноват. оттенок	2610-2760	Трикл.	N <sub>ср</sub> =1,530-1,590	0,060
Доломит CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Разложение от 700°C	3,5-4	Бесцв., белый, розовый и	1800-2900	Триг.	Ng=1,618-1,695 Np=1,500-	0,180

			др.			1,513	
1	2	3	4	5	6	7	8
Кальцит CaCO <sub>3</sub>	Разложение от 900°C	3	Бесцвет- ный, белый	2600-2800	Триг.	Ng=1,658 Np=1,486	0,172
Кварц SiO <sub>2</sub>	Перед паяль- ной трубкой не плавиться T <sub>пл</sub> =1723°C	7	От бесцвет- ного до че- рного	2650	Триг.	Ng=1,553 Np=1,554	0,009

Химический состав примесей учитывается при общем анализе песка химическим, спектральным или рентгеноспектральным методами. А повышенная температура плавления может дать также пороки стекла, как камень, свили, снижающие качество и механическую прочность стекла (например, корунд- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, силлиманит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*SiO<sub>2</sub>, хромит- FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и др.). Минералы типа слюд могут образовать такие пороки, как свили, макро - и микрооднородности, влияющие не только на механические свойства стекла, но и термическую и химическую устойчивость. Поэтому требуется изучение влияния каждого минерала-примеси на реакции взаимодействия в шихте и качество стекла, как это выполнено для прозрачного кварцевого стекла [7].

В технологии кварцевого стекла установлено, какими примесными материалами сопровождается то или иное месторождение горного хрусталя или жильного кварца. Минимальная температура плавки в технологии кварцевого стекла составляет 1900-2000 °C. При этой температуре минералы-примеси плавятся, но не гомогенизируются в высококремниземистом расплаве, образуя аморфные включения, вследствие ликвации, причем каждая такая область в несколько раз больше размера частицы минерала-примеси.

Месторождения промышленных песков разделяют по генезису на четыре группы: речные, ледниковые, морские и озерные, остаточные.

Первоначальную оценку по примесям можно получить при визуальном рассмотрении пес-

ка по его окраске. Кварц является основным минералом песка, бесцветен. Тем не менее белые пески встречаются редко. Белые пески есть в Сахаре, Австралии, Греции, на берегу Атлантического океана. Большинство месторождений песков окрашены примесями. Например, *темный* цвет песка (черный и серый) относится по генезису к вулканическому. Встречаются в Калифорнии на островах Гавайи и др. местах. *Розовый* цвет песка обусловлен примесями частичек кораллов и красного планктона явно морского происхождения. Встречается такой песок в Коста-Рике, Бермудах и др. местах. Песок с *фиолетовым* оттенком раскрасила гранитовая крошка. *Пурпурный* песок перемешан с частичками морских водорослей, характеризуется наличием оксидов железа, попавших из горных пород. Такой песок встречается в Китае, Гавайе. В Гавайе встречается даже *изумрудный* зеленый песок за счет примесей минерала хризолита. *Радужный песок*, переливающийся 70-ю оттенками, можно увидеть в Австралии. Это песок с примесями циркона, ильменита - такие пески образовались еще во время последнего ледникового периода [9].

Нами исследован песок месторождения Худейда республики Йемен. Песок имел достаточно интенсивный *желто-бурый* цвет. Химический и рентгено-флуоресцентный методы анализа показали, что исследуемый песок отличается от стандартных стекольных песков России повышенным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксидов железа. Имеются примеси и других красящих минералов (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав исследуемого и кондиционного песка марки Т и ВС

Песок	Содержание компонентов масс. %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Песок Йемена месторождение Худайда	74,5	8,91	2,16	3,09	4,83	1,42	0,53	<0,1	2,23	1,71
Стекольный песок марки Т по ГОСТ 22551-77	99	0,45	0,19	0,20	0,03	0,02	0,025	<0,01	0,08	0,08
Стекольный песок марки ВС-30-В	98,5	0,4	-	0,025	-	-	-	-	-	-

Поэтому в составы шихт и листового стекла исследуемый песок может быть введен частично (табл. 3).

Как видно из таблицы, в шихте флоат-стекла песок Йемена составляет  $\frac{1}{4}$  долю песка в шихте. Но не требуется при этом введение Al-

содержащего компонента, так как это количество песка Йемена обеспечивает введение в стекло 1,5% -  $Al_2O_3$  и 0,5% -  $Fe_2O_3$ . Повышенное содержание оксидов железа положительно влияет на теплофизические свойства стекла.

Таблица 3

Расчетные рецепты шихт листового флоат-стекла

Сырьевой материал	Шихта на песке Йемена		Шихта на кондиционном песке	
	на 100г стекла	на 150 г стекла	на 100г стекла	на 150 г стекла
Песок кондиционный	60,96	91,44	69,31	103,97
Песок Йемена	15,21	22,81	-	-
ПШК	-	-	6,19	9,29
Сода	22,91	34,37	22,68	34,02
Сульфат	-	-	0,0045	0,0066
Доломит	16,23	24,35	17,33	26,007
Мел	5,38	8,07	5,97	8,96
Общее количество шихты	120,76	181,04	120,52	182,25

Усиление теплозащитных свойств стекла можно осуществить двумя путями:

- смещением равновесия  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$  в сторону двухвалентного железа;
- увеличением общего содержания железа в стекле до 1,2 масс. %.

Песок месторождения Худайда явно морского генезиса, так как находится на расстоянии 40 км от берега Красного моря.

Ситовый анализ, микроскопический с элементами петрографии показал, что песок относится к категории мелкозернистых с примесями минералов группы плагиоклаза (алюмосиликаты Na, K и Ca), магнетит и слюды (преимущественно железосодержащий глауконит) (рис. 1, а, б).

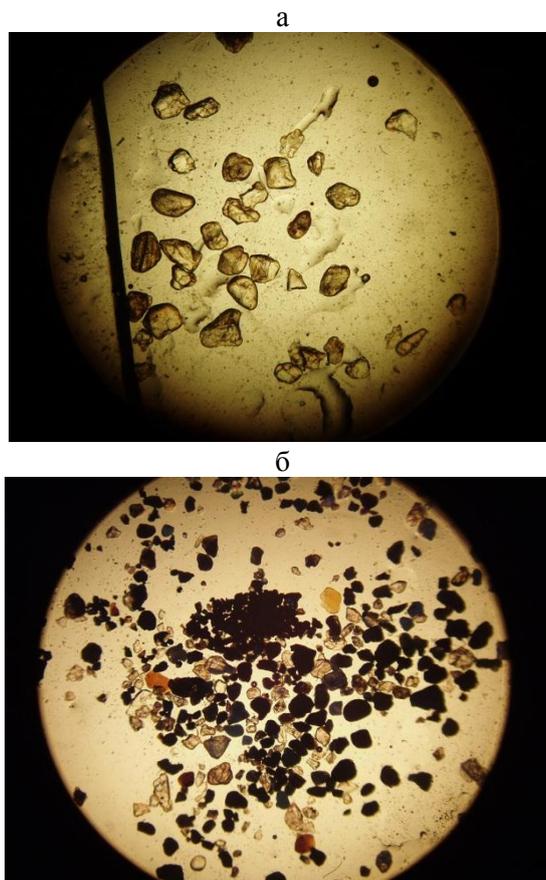


Рис. 1. Микроскопический анализ песка месторождения Худайда  
а - зерна песка; б - магнитная фракция

Песок подвергался различным методам обогащения. Наиболее эффективным является магнитная сепарация. В магнитной фракции установлено в основном наличие магнетита, плагиоклаза. Песок можно отнести к классу кварц-полевошпатовых. Их можно использовать в технологии различных видов окрашенного стекла типа теплоизоляционного, тарного, шлакоциталла и др. Такие пески имеются и на тер-

ритории Российской Федерации. При этом в рецептах шихт необходима подшихтовка кондиционным песком. Песок может быть также использован в качестве алюмосодержащего сырья, так как по химическому составу он близок к полевошпатовому концентрату (ПШК), который широко используется в стекольной промышленности (табл. 4).

Таблица 4

## Химический состав ПШК

Содержание оксидов, масс.%								
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
70,76	17,40	0,08	-	0,26	6,20	5,40	-	-

Таким образом, примеси в песках различных месторождений обусловлены его генезисом, что в свою очередь априори позволяет оценить пригодность песка в технологии определенных видов стекол.

Исследуемый низкокондиционный песок может быть использован в стекольной технологии для определенных видов стеклоизделий в основном в качестве Al-содержащего сырья. Но при этом следует определять степень его однородности по химическому составу. Как правило, такие пески требуют предварительного усреднения.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Парюшкина О.В., Мамина Н.А., Панкова Н.А, Матвеев Г.М « Стекольное сырье России». АО « Силикоформ», М., 1995. 84 с.
2. Галустян О.Г. Состояние и перспективы обеспечения нерудным сырьем предприятий стекольной отрасли. Сборник докладов « Международной саммит «Стекло – 2007», М., С.36-41.
3. Семенов А.А. Текущая ситуация на Российском рынке стекольных кварцевых песков и прогноз развития рынка GlassRussia. 2010. март. С. 34-35.

4. Парюшкина О.В., Мамина Н.А., Проблемы обогащения кварцевого песка для стекольной промышленности / Стекольная тара. 2011. № 1. С. 4-6.

5. Торопов Н.А., Булак Л.Н. Кристаллография и минералогия. Л.; Стройиздат. 1972. 496 с.

6. Минько Н.И. О природе некоторых неоднородностей прозрачного кварцевого стекла и причинах их образования / Стекло и керамика. 1964. № 4. С. 24-26.

7. Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М.; Высшая школа, 1971. 608 с.

8. К. Фрей. Минералогическая энциклопедия. Л.; «НЕДРА» ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ, 1985. 512 с.

9. Закиров Э. Занимайте места... // Вокруг света. 2013. №5. С. 26.

10. Минько Н.И., Мягкая А.А., Добринская О.А Теплозащитные характеристики листовых стекол / Стекло мира. 2012. № 9,10. С. 190-192.

11. Зарубина О.Г. Получение теплоизоляционных материалов алюмосиликатного состава. Зарубина О.Г., Перетокина Н.А. Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 2012