

ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ. ЭКОЛОГИЯ

УДК 666.15

Ю. Г. ПАВЛЮКЕВИЧ, С. К. МАЧУЧКО, И. А. МАЛИНОВСКАЯ
**КВАРЦЕВЫЙ ПЕСОК МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ГОРОДНОЕ» –
СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛИСТОВОГО СТЕКЛА**

*Белорусский государственный технологический университет,
Беларусь, keramika@bstu.unibel.by*

Проведено исследование кварцевого песка месторождения «Городное» с целью восполнения сырьевой базы стекольных заводов Республики Беларусь. Изучен его химический, минеральный и гранулометрический состав. Установлено, что после обогащения и усреднения состава он может быть использован в производстве листового стекла.

В среднем предприятия стекольной промышленности потребляют около 400 тыс. т кварцевых песков в год. На территории Республики Беларусь известно несколько месторождений стекольных кварцевых песков и одним из наиболее крупных является месторождение «Городное» (Столинский район, Брестская область). Его запасы составляют 15 077 тыс. т или 9137,6 тыс. м³, что при годовом потреблении в 400 тыс. т будет достаточно на 60 лет работы отечественных предприятий.

Месторождение было выявлено в 1974 г., а его детальная разведка осуществлена в 1983–1986 гг. Западной партией Белорусской геолого-разведывательной экспедицией по заявке Минстройматериалов БССР для восполнения сырьевой базы стекольных заводов республики. При разработке месторождения выявлено, что кварцевый песок может иметь различные физико-химические составы, что существенно будет влиять на его применение при производстве различных видов изделий из стекла.

В связи с этим в работе были проведены исследования кварцевого песка месторождения «Городное» с целью установления возможности его использования в производстве листового стекла.

Для исследования были получены три пробы кварцевого песка месторождения «Городное», предоставленные Государственным предприятием «БЕЛГЕО». Проба № 1 была добыта из скважины № 10 на глубине от 2 до 13 м и характеризуется кварцевым песком светло-желтого цвета с преобладанием зерен неправильной (угловатой) формы. Проба № 2 бала добыта из скважины

№ 77 на глубине от 1 до 11,7 м, имеет светло-серый оттенок, однородна по составу и не содержит видимых включений. Зерна кварцевого песка в пробе преимущественно округлой формы. Проба № 3 добыта из скважины ЛТ1 на глубине от 2 до 17,8 м и характеризуется неоднородным составом и черно-коричневым цветом, что обусловлено наличием гумусовых включений.

В технологии стекловарения важное значение имеет гранулометрический состав кварцевого песка. В первую очередь он определяет скорость провара стекломассы. В первую очередь он определяет скорость провара стекломассы. Время растворения зерен кварцевого песка в силикатном расплаве связано с его размерами следующим отношением $\tau = \sqrt[3]{d}$, где d – диаметр зерна. Считается, что наиболее пригодными для стеклоделия являются пески с размерами зерен в диапазоне 0,1–0,4 мм. Чем мельче зерна песка, тем в общем случае выше скорость стеклообразования. Форма зерен также влияет на процесс растворения в расплаве. Зерна окатанные с неразвитой реакционной поверхностью плавятся медленнее, чем угловатые или имеющие трещины. Применение в шихте мелких фракций песка менее 0,1 мм ведет к появлению мошки, затрудняет осветление стекломассы. Кроме того, мелкие фракции

песка могут содержать большое количество тяжелых минералов (магнетит, гематит, лимонит, рутил, циркон, ильменит и др.), снижающих его качество вследствие тугоплавкости и окрашивания.

Исследование гранулометрического состава кварцевого песка проводилось ситовым анализом путем отсева изучаемых проб на фракции. Фракционный состав кварцевого песка месторождения «Городное» представлен на рис. 1.

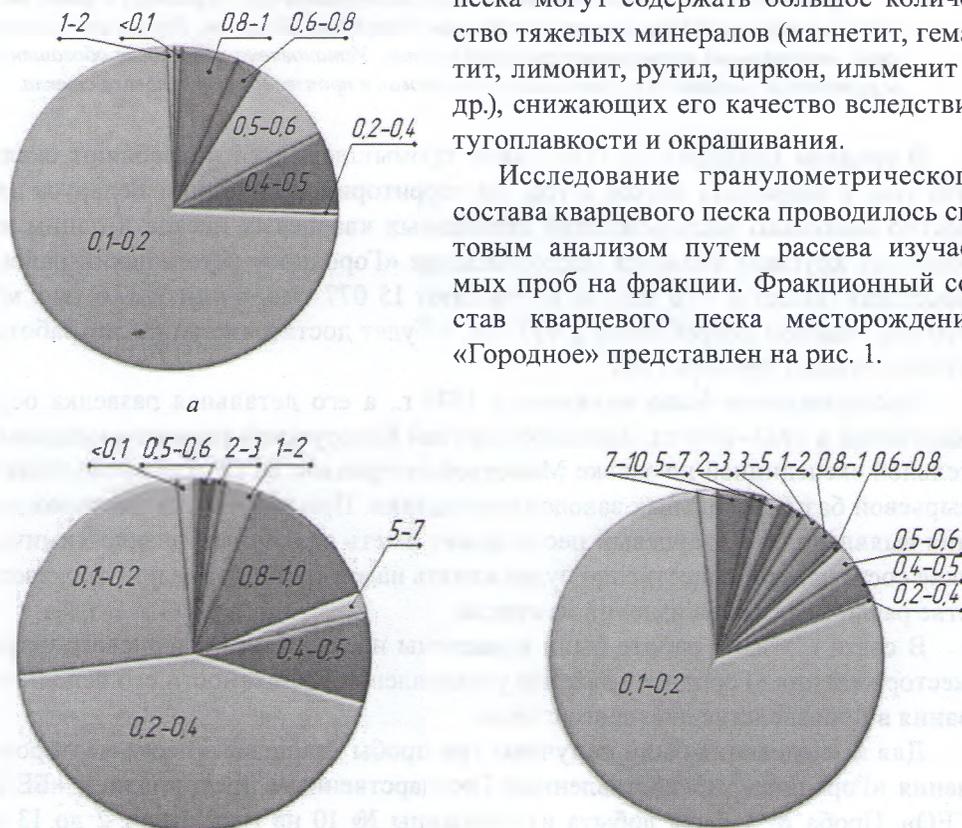


Рис. 1. Фракционный состав кварцевого песка пробы № 1 (а), № 2 (б) и № 3 (в): Размер фракций указан в мм

В соответствии с ГОСТ 22551–77 кварцевый песок, пригодный для стекловарения, по остаткам на ситах с сетками № 08 и 01 должен соответствовать нормам, указанным в табл. 1.

Таблица 1. Требования к фракционному составу кварцевых песков

Номер пробы	Норма для кварцевого песка, небогатого		Экспериментальные данные по граноставу кварцевого песка месторождения «Городное»		Соответствие с нормой
	остаток на сите № 08, %, не более	проход через сито № 01, %, не более	остаток на сите № 08, %	проход через сито № 01, %	
1	5,0	15,0	13,14	1,58	Не соответствует
2			5,66	0,71	Не соответствует
3			2,22	1,82	Соответствует

* Здесь и далее по тексту массовое содержание.

Как видно из представленных в табл. 1 данных, две из трех изученных проб требуют обогащения.

Химический анализ кварцевого песка, определенный с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 JEOL (Япония), показал, что наряду с оксидом кремния он содержит значительное количество оксидов алюминия (1–10,6%), а также оксидов щелочных и щелочноземельных металлов (до 8,5%). Химический состав исследуемых проб кварцевого песка показан в табл. 2. Потери при прокаливании для пробы № 1 составляют 6,8%, для пробы № 2 – 4,8%, для пробы № 3 – 7,1%.

Таблица 2. Усредненный химический состав кварцевого песка

Номер пробы	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	FeO	SO ₃	TiO ₂	CoO
1	84,56	10,64	0,64	–	–	4,14	–	–	–
2	98,16	1,40	–	0,43	–	–	–	–	–
3	85,09	8,45	0,57	–	1,31	2,18	1,21	0,68	0,48

Рентгенофазовый анализ (РФА) кварцевого песка месторождения «Городное» представлен на рис. 2. Согласно РФА кварц в породе является основным порообразующим минералом. Примеси в исследуемых пробах представлены ортоклазом и биотитом.

Исследование минерального состава кварцевых песков показывает, что они требуют дополнительного обогащения для удаления примесных минералов, которые представлены преимущественно алюмосиликатами и илистыми примесями. Для обогащения кварцевого песка месторождения «Городное» рекомендуется применять двойное обогащение в виде просева, а так же отмучивание (для удаления пылевидных и илистых примесей) и оттирку (для снятия оксидных пленок металлов с поверхности кварцевых зерен).

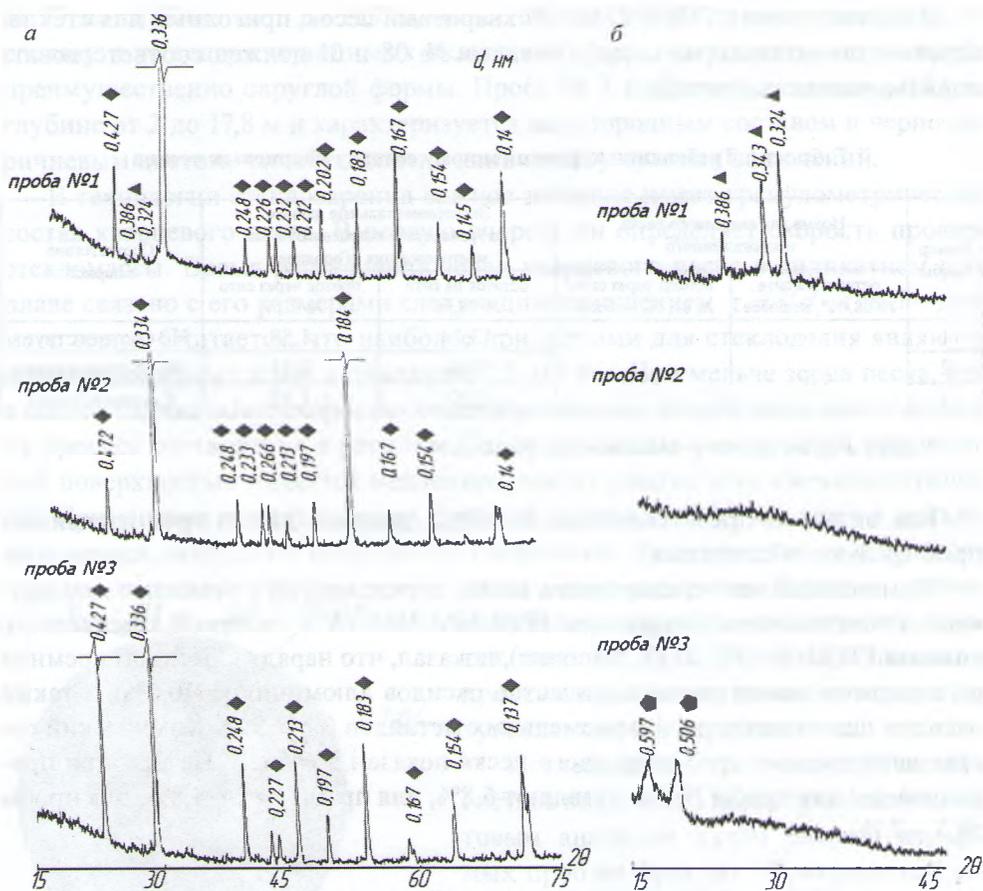


Рис. 2. Рентгенограммы природного кварцевого песка (а) и осадка (б), образующегося после его отмучивания: ◆ – кварц, ▲ – полевого штат, ● – биотит

Опыт работы ОАО «Гомельский ГОК» показывает, что исследуемые пески необходимо обогащать, используя следующие технологические процессы: обогащение в скруббер-бутаре, где в одном аппарате совмещены два процесса – дезинтеграция и мокрое грохочение песка; механическую активацию – оттирку в оттирочной машине; гидравлическую классификацию – для получения песка нужной крупности и его отмывки от шламов. В зависимости от требований к конечному продукту, сезонности и климатических условий работы обогатительного предприятия, пески должны проходить дальнейшее обезвоживание на ленточных фильтрах и сушку в вихревых или барабанных сушилках.

Исходный песок может поступать на производство с влажностью до 12% и содержать в качестве примесей глинистые, пылеватые частицы и крупнозернистые включения. Подготовка исходных песков к обогащению осуществляется в скруббер-бутаре, где в одном аппарате совмещены два процесса –

дезинтеграция и мокрое грохочение песка. В результате каскадного перемещения материала в водной среде происходит разрушение глинистых агрегатных включений с последующим выводом из процесса материала крупностью более 3–5 мм, включающего в себя крупные камни, гальку, корни деревьев и прочие природные и искусственные включения.

Современные скруббер-бутары позволяют проводить эффективную дезинтеграцию материалов при содержании глины до 50% и выше.

Поступившие в процесс пески подвергаются механической активации – оттирке в оттирочной машине. Оттирка песков производится с целью снятия оксидных пленок металлов с поверхности кварцевых зерен, а также в процессе могут разрушаться зерна малой прочности. Опыт эксплуатации промышленных оттирочных машин подтвердил их эффективность.

Получение песка нужной крупности и его отмывка от шламов достигается методом гидравлической классификации, что исключает применение вибрационных грохотов.

Многокамерный гидравлический классификатор позволяет получить пески заданной крупности. Обогащенные кварцевые пески проходят цикл дополнительной отмывки и обезвоживания первой стадии в спиральных классификаторах.

Среди железосодержащих примесей в песке большой удельный вес имеет пленка, обволакивающая кварцевые зерна и состоящая главным образом из гидрооксидов железа.

Данный способ обогащения песков предполагает обязательную последующую промывку песка, после его оттирки, так как частицы пленки при оттирке превращаются в шлам, подлежащий удалению.

Необходимыми условиями качественной оттирки являются плотная пульпа, а также интенсивное и длительное ее перемешивание, что обеспечивает нужное взаимодействие частиц песка.

Для некоторого повышения эффективности процесса оттирки рекомендуется применять так называемые понизители твердости, в частности, кальцинированную соду. Расход соды составляет 3 кг на 1 т песка. Содержание оксидов железа удается при этом еще снизить на 0,005–0,01%. Способ механической оттирки может в значительной мере заменить весьма сложные химические методы обогащения.

В настоящее время для производства листового стекла на ОАО «Гомельстекло» используют кварцевый песок месторождения «Ленино» Гомельского ГОКа.

Для изучения возможности использования кварцевого песка месторождения «Городное» в производстве листового стекла и установления его влияния на свойства стекол, в работе при синтезе стекол кварцевый песок Гомельского ГОКа был заменен исследуемыми пробами кварцевого песка месторождения «Городное». В табл. 3 приведено использование кварцевого песка в составах экспериментальных шихт.

Таблица 3. Использование кварцевого песка в шихтовых составах стекол

Номер состава стекла	Кварцевый песок месторождения «Городное»	
	№ пробы	способ обогащения
1	№ 1 природная	—
2	№ 2 природная	—
3	№ 3 природная	—
4	№ 1 обогащенная	промывка, оттирка
5	№ 2 обогащенная	промывка, оттирка
6	№ 3 обогащенная	промывка, оттирка

Синтез стекол осуществляли в фарфоровых тиглях емкостью 200 мл при температуре 1450 °С в газопламенной печи периодического действия. Скорость подъема температуры составляла 250 °С/час, выдержка при максимальной температуре – 1 ч. Стекла выработывали отливкой в металлические формы с последующим отжигом в муфельной печи при температуре 600 °С.

Отожженные стекла подвергли визуальному осмотру. Оценили провар, наличие кристаллических включений и свилей, степень осветления стекломассы.

Стекла состава № 1, полученные с применением природного кварцевого песка пробы № 1, имели хороший провар. Они были прозрачны, не содержали инородных включений, но характеризовались зеленоватым оттенком, свойственным стеклам, окрашенным оксидом железа. Стекла состава № 2, в шихтовом составе которых использовался природный кварцевый песок пробы № 2, также хорошо проварились. Они были прозрачны, бесцветны, не содержали пузырей и инородных включений. Стекла состава № 3, синтезированные на основе кварцевого песка пробы № 3, при хорошем проваре имели коричневый цвет, аналогичный цвету, получаемому при окрашивании стекла сульфидом железа. Стекла составов № 4–6, полученные с применением проб обогащенного кварцевого песка, хорошо проварились, были прозрачны, не содержали свилей и иных включений. В стеклах состава № 6 наблюдалось небольшое количество газовых включений.

Исследование синтезированных листовых стекол показало, что их физико-химические характеристики сопоставимы с промышленно получаемым листовым стеклом: ТКЛР $8,7\text{--}9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; плотность 2480–2520 кг/см³; гидролитический класс III; температура начала размягчения 580–590 °С. Однако оптические характеристики отличаются и определяются природой применяемой пробы кварцевого песка и степенью его обогащения.

На рис. 3 представлены спектры пропускания листовых стекол, синтезированных на основе кварцевого песка месторождения «Городное».

Из рис. 3 видно, что спектральные свойства синтезированных стекол существенно отличаются и определяются количеством красящих оксидов железа, внесенных в их состав кварцевым песком. С повышением содержания оксида железа в составе стекла снижается пропускание, как в ультрафиолетовой и видимой области спектра, так и в ближней инфракрасной.

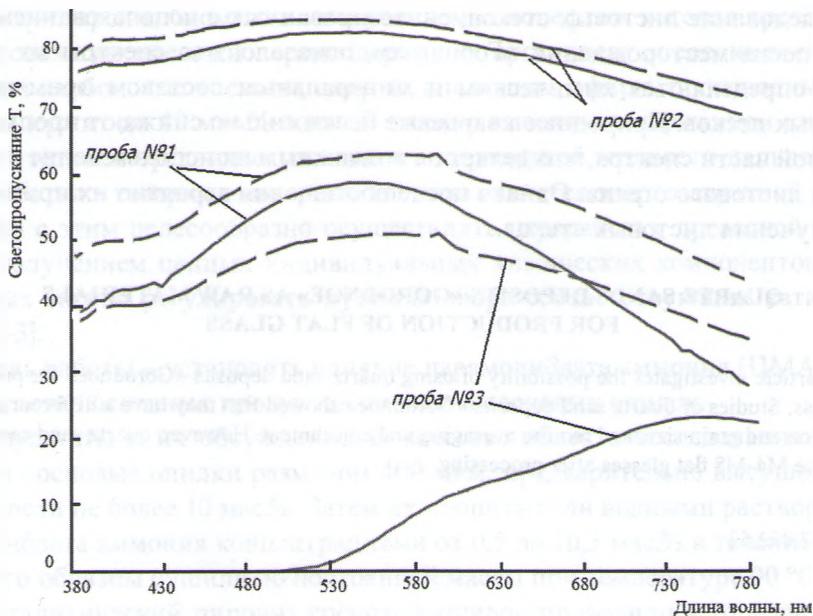


Рис. 3. Спектры пропускания листовых стекол, синтезированных на основе кварцевого песка месторождения «Городное»: (сплошная линия – природная проба; пунктирная – обогащенная проба)

В стекле железо встречается в виде Fe^{+2} и Fe^{+3} . На смещение равновесия оказывает влияние температура, состав стекла и концентрация красителя. В двухвалентной форме железо окрашивает стекло в синевато-зеленый цвет, в трехвалентной – в желто-зеленый, однако абсорбционная способность Fe^{+3} в видимой части спектра в 15 раз ниже Fe^{+2} .

Наибольшим пропусканием в видимой части спектра обладают стекла, полученные на основе пробы песка № 2, наименьшим – на основе пробы № 3. Не прошедшая обогащения проба кварцевого песка № 3 особенно сильно снижает пропускание в видимой части спектра, однако просев, оттирка и удаление глинистых и других примесей, позволяет существенно увеличить светопропускание.

Таким образом, исследование кварцевого песка месторождения «Городное» показало, что он имеет различный фракционный, химический и минералогический состав и требует усреднения и обогащения. Содержание оксида кремния SiO_2 в пределах месторождения составляет 84,6–98,2%, оксида алюминия Al_2O_3 – 0,3–8,5%, оксида калия K_2O – 0,26–0,3%, оксида железа (III) Fe_2O_3 – 0,3–1,1%, оксида магния MgO – 0,01–0,25%. После обогащения в виде просева, отмучивания и оттирки, удаления пылевидных и илистых примесей, снятия оксидных пленок металлов с поверхности кварцевых зерен пески характеризуются однородным химическим составом с содержанием оксида кремния SiO_2 98,9–99,2%.

Исследование листовых стекол, синтезированных с использованием кварцевого песка месторождения «Городное», показало, что спектры их пропускания определяются химическим и минеральным составом применяемых кварцевых песков. Природные кварцевые пески сильно снижают пропускание в видимой части спектра, что делает не возможным их использование в производстве листового стекла. Однако после обогащения вероятно их применение для получения листовых стекол.

QUARTZ SANDS DEPOSITS «GORODNOE» AS RAW MATERIALS FOR PRODUCTION OF FLAT GLASS

The article investigates the possibility of using quartz sand deposits «Gorodnoe» for production of flat glass. Studies of quartz sand deposits «Gorodnoe» showed that they have a different chemical composition and grain size, and require averaging and enrichment. However, quartz sand can be used for produce M4-M8 flat glasses after processing.

УДК 665.7.032.52

Ю. Г. ЮРГЕЛЕВИЧ, Д. А. СТРИЖАКОВ, В. Е. АГАБЕКОВ

ПИРОЛИЗ СОСНОВЫХ ОПИЛОК В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси,
Беларусь, Ichnm@ichnm.basnet.by*

Исследован процесс пиролиза сосновых опилок в присутствии молибденсодержащего катализатора. Установлено, что использование в процессе парамолибдата аммония увеличивает в образующихся жидких продуктах количество метанола и фурфурола, выход которых достигает 7,2 и 3,4 мас.% соответственно при концентрации катализатора 5, 6 мас.% и температуре 600 °С. В газообразных продуктах на 15,8% повышается содержание метана и достигает 24,1 мас.%.

Введение. Получение из возобновляемого растительного сырья ценных химических компонентов, альтернативных продуктам нефтяного происхождения, является актуальной проблемой для большинства стран мира.

На сегодняшний день, промышленная переработка биомассы в моторные топлива осуществляется по двум основным направлениям: производство спиртов (биоэтанол, биобутанол) и их использование в качестве добавки к бензину; производство дизельного топлива из органических масел, извлекаемых из растительного сырья, для получения которых используются пшеница, кукуруза, рапсовое и пальмовое масла. Непищевое растительное сырье, например отходы переработки древесины, для получения компонентов моторных топлив практически не применяется, что связано с отсутствием эффективных технологий их переработки. Основное направление исследований в данной