

УДК 666.189.21

Ю. Г. Павлюкевич, Л. Ф. Папко, Н. Н. Гундилович,
А. Л. Наркевич, И. Ю. Козловская

Белорусский государственный технологический университет

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА НЕПРЕРЫВНОГО СТЕКЛОВОЛОКНА ТИПА Е

Представлены результаты исследования борсодержащих и безборных стекол для производства непрерывного волокна типа Е, полученных на основе систем $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

По результатам изучения процессов стеклообразования при синтезе боросиликатных стекол установлено, что с повышением содержания оксида бора температура получения гомогенного расплава снижается от 1400 до 1300°C. При синтезе безборного стекла процессы стеклообразования завершаются при температуре 1400–1450°C. При переходе от борсодержащих к безборным составам стекол возрастает высокотемпературная вязкость и верхняя температура кристаллизации, что требует повышения температуры формования непрерывного волокна на 60–80°C.

При испытаниях стеклоровингов различных производителей, полученных на основе безборного и борсодержащего Е-стекла, установлено, что состав волокна типа Е не оказывает влияния на показатели их прочности, в том числе после воздействия воды и щелочного раствора.

На основании расчета критерия *C*, характеризующего выброс загрязняющих веществ на стадиях подготовки шихты и варки стекла в рекуперативной печи, в том числе с использованием принудительного кислородного дутья, проведена оценка экологии производства борсодержащего и безборного стекла Е.

Ключевые слова: непрерывное стекловолокно, боросиликатное стекло, синтез стекла, вязкость, прочность, экология производства.

Yu. G. Pavlyukevich, L. F. Papko, N. N. Gundilovich,
A. L. Narkevich, I. Yu. Kozlovskaya

Belarusian State Technological University

TECHNOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL ASPECTS OF THE PRODUCTION OF CONTINUOUS GLASS FIBER TYPE E

The results of the investigation of glasses for continuous E-type fibers obtained on the basis of $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ and $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ systems are presented.

According to the results of studying the processes of glass formation in the synthesis of borosilicate glasses, it was established that with increasing boron oxide content, the temperature of obtaining a homogeneous melt decreases from 1400 to 1300°C. In the synthesis of boronless glass, the processes of glass formation terminate at a temperature of 1400–1450°C. When transitioning from boron-containing to boronless glass formulations for the production of continuous fiber, the high-temperature viscosity, the upper crystallization temperature, increases, which requires an increase in the molding temperature of the fiber by 60–80°C.

In the study of glass roving from different producers, it has been established that the composition of the fiberglass type E does not affect the strength, including after water and an alkaline solution treatment.

Based on the calculation of criterion *C*, which characterizes the emission of pollutants in the stages of charge preparation and glass melting in a recuperative furnace, including using forced oxygen blasting, an assessment of the ecology of production of boron-containing and boronless glass E was carried out.

Key words: continuous fiberglass, borosilicate glass, glass synthesis, viscosity, strength, ecology of production.

Введение. Непрерывное стекловолокно типа Е сочетает высокие показатели механической прочности и диэлектрических свойств с реологическими свойствами, обеспечивающими стабильный процесс формования волокна в широком диапазоне линейной плотности. Универсальность свойств данного волокна обеспечивает ему широкую область применения.

Производителями непрерывного стекловолокна выпускается два вида волокна типа Е (борсодержащее и безборное), полученных на основе систем $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ соответственно.

Совершенствование составов стекла типа Е связано с решением технологических и экологических проблем при производстве волокна, а также

со снижением стоимости сырья. Наиболее распространенные бесщелочные алюмоборосиликатные стекла типа Е имеют следующий химический состав, мас. %: SiO_2 – 52–56; Al_2O_3 – 12–16; B_2O_3 – 5–10; MgO – 0–5; CaO – 16–25; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0–2; TiO_2 – 0–1,5; Fe_2O_3 – 0–0,8; F^- – 0–1 [1, 2].

Разработка безборных составов стекла для электроизоляционного волокна типа Е направлена в первую очередь на решение экологических проблем, связанных с улетучиванием соединений бора, которое может составлять до 15 мас. %. Безборные составы стекол типа Е включают, мас. %: SiO_2 – 54–65; Al_2O_3 – 9–15; MgO – 0–4; CaO – 17–25; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0–2; F^- – 0–0,5. Для регулирования технологических свойств в составы стекла вводятся также TiO_2 , Li_2O , ZnO , BaO , SrO . Наиболее известным безборным волокном типа Е является волокно Advantex фирмы Owens Corning Corp. [2, 3].

Цель настоящей работы заключается в комплексной оценке технологических и физико-химических свойств боросодержащих и безборных стекол типа Е, а также экологии производства непрерывного волокна на их основе. Проведение таких исследований является важным для рационального выбора состава стекла при производстве непрерывного волокна.

Основная часть. Для сравнительного анализа технологических свойств стекол для стекловолокна типа Е синтезированы боросиликатные и безборные стекла. Состав боросиликатных стекол включает, мас. %: SiO_2 – 53,6–58,0; Al_2O_3 – 14,2; B_2O_3 – 3,1–9,0; MgO – 1,4–2,7; CaO – 19,55–22,35; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,5; Fe_2O_3 – 0,15; F^- – 0,3. В качестве боросодержащего сырья использовали Colemanite 75 MICRON.

Безборные стекла типа Е содержат, мас. %: SiO_2 – 60,0–61,4; Al_2O_3 – 12,0–13,3; MgO – 2,6–2,9; CaO – 22,3–22,9; TiO_2 – 0–0,4; Fe_2O_3 – 0,3; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,8.

Для исследования процессов стекловарения при синтезе опытных стекол проводили позиционную термическую обработку шихты в интервале температур 700–1500°C в электрической и газовой печах периодического действия. Фазовый состав продуктов термообработки шихты определяли по данным рентгенофазового анализа, проводимого на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия шихты выполнялись с использованием термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (METTLER TOLEDO Instruments) и измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus.

Визуальная оценка качества продуктов термообработки боросодержащей шихты показала, что с ростом содержания B_2O_3 от 3,1 до 9,0 мас. % интенсифицируются процессы стеклообразова-

ния, температура получения однородного расплава, не содержащего кристаллических включений и шихтной пены, снижается от 1400 до 1300°C. При идентичных условиях термической обработки процесс стеклообразования при варке безборного стекла завершается при температуре 1450°C.

Сопоставление данных термического и рентгенофазового анализа позволило выявить следующую последовательность фазовых превращений в процессе синтеза стекла, содержащего 9 мас. % B_2O_3 , вводимого Colemanite, и безборного стекла Advantex.

В интервале температур 300–450°C в шихте боросиликатного стекла типа Е происходит разложение основного вещества Colemanite $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по следующей схеме:



Формирование боратов кальция, силикатов кальция и магния начинается вместе с процессами декарбонизации мела и доломита. При температурах 900 и 1100°C рентгенографическим анализом фиксируется наличие бората кальция $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, силиката кальция CaSiO_3 и анортита $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$. Образование эвтектических расплавов между боратом кальция и другими соединениями способствует активному плавлению шихты при температурах выше 1000°C, растворению тугоплавких компонентов системы (SiO_2 , Al_2O_3) вплоть до образования однородного расплава при температуре 1300°C.

Следует отметить, что оксид бора в ходе процессов силикато- и стеклообразования в основном находится в химически связанном состоянии: Colemanite \rightarrow борат кальция \rightarrow боросиликат кальция. Это обуславливает снижение высокотемпературной летучести соединений бора. Гравиметрическим методом в серии параллельных опытов установлено, что при использовании Colemanite улетучивание в среднем на 32% меньше, чем при использовании борной кислоты.

В шихте безборного стекла типа Е реакции силикатообразования идут начиная с температуры 630°C. При температурах выше 1100°C обнаруживается пироксен $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Появление эвтектических расплавов и плавление шихты происходит при температурах выше 1100°C. Стеклорасплав становится однородным в температурном интервале 1400–1450°C.

Проведена оценка затрат тепла на варку безборных и боросиликатных Е-стекол по методике, применяемой в теплотехнических расчетах для определения затрат тепла на процесс стеклообразования. Методика включает расчет материального и теплового баланса процесса стекловарения [4, 5].

Согласно расчету, затраты тепла на процесс стеклообразования при прочих равных условиях для безборного стекла составляют 3385,6 кДж/кг стекломассы, что на 14,3% выше, чем для боросиликатного стекла типа E, затраты тепла для которого составляют 2901,45 кДж/кг стекломассы.

Технологические свойства стекол исследовались методами вискозиметрии, дилатометрии и калориметрии. Вязкость стекол в диапазоне 10^4 – 10^{10} Па · с определялась с применением вискозиметра PPV-1000 фирмы Orton, температуры стеклования и размягчения – с помощью дилатометра DIL 402 PC фирмы Netzsch, показатели кристаллизационной способности – посредством измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus.

Установлено, что снижение содержания оксида бора в составе боросиликатных стекол обуславливает закономерный рост вязкости во всем температурном интервале. Градиент вязкости увеличивается с ростом температуры при переходе в жидкотекучее состояние – выше температуры Литтлтона, т. е. при вязкости более $10^{6,6}$ Па · с. При переходе от боросодержащих к безборным составам стекол для производства непрерывного волокна наиболее существенно повышается высокотемпературная вязкость. Температура, соответствующая вязкостной вязкости 10^2 Па · с, изменяется от 1180 до 1260°C.

Температурный интервал кристаллизации безборных стекол сдвинут в сторону более высоких температур: верхняя температура кристаллизации для стекла состава Advantex составляет 1227°C, в то время как боросиликатного стекла с содержанием оксида бора 9% – 1150°C, что в сочетании с более высокой вязкостью требует повышения температур формирования волокна на 60–80°C.

Анализ данных по составам и свойствам стекловолокна, представленных в работах [1–3], показывает, что температура формирования для боросодержащего стекла составляет 1140–1180°C, для безборного – не менее 1260°C, температура кристаллизации равна 1050–1065 и 1180–1200°C соответственно.

Согласно данным [6], введение в безборную композицию стекла для стекловолокна 1 мас. % оксида бора приводит к снижению температуры формирования на 32°C. Увеличение содержания оксида бора на 1 мас. % в боросиликатных стеклах снижает температуру формирования волокна в среднем на 12°C.

Повышение температуры выработки волокон вызывает увеличение энергозатрат на данной технологической стадии производства, а также интенсифицирует процессы возгонки

и растворения в расплаве стекла платинородиевого сплава – материала фильерных питателей. Повышение температуры на 50°C приводит к увеличению потерь платиновых сплавов от 5–10 до 12–22%.

Для сравнительной оценки стекол типа E по нормируемым показателям проведены испытания ровингов различных производителей, полученных на основе безборного E-стекла Advantex и боросодержащего E-стекла. Разрывная нагрузка при испытаниях боросодержащего стеклоровинга марки EC13 2400 составляет 1270 Н, ровинга Advantex марки EC17 2400 – 1260 Н.

Критерием оценки химической стойкости волокон выбрана прочность при растяжении после их обработки в различных средах, что является важным для композитных материалов. В качестве агрессивных сред использовали дистиллированную воду и щелочной раствор с pH 12,9, включающий NaOH и KOH. Выдержку пучков волокон в этих средах проводили в течение 1, 7, 30 и 60 сут. После химической обработки осуществляли испытание на прочность, согласно ГОСТ 6943.5. С учетом коэффициента вариации прочность боросодержащих и безборных волокон до испытаний находится на одном уровне и составляет 2400–2560 МПа.

Результаты определения прочности волокон после выдержки в воде представлены на рис. 1, на котором горизонтальные пунктирные линии показывают интервал значений прочности контрольных образцов, не подвергнутых обработке.

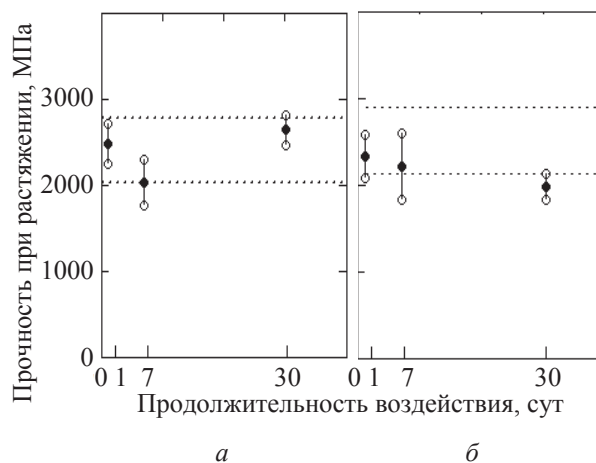


Рис. 1. Прочность боросодержащих (а) и безборных (б) волокон после выдержки в воде

Воздействие воды приводит к практически одинаковому уровню снижения прочности для всех типов волокон (по результатам испытаний после выдержки на протяжении 1 и 7 сут), причем разброс значений увеличивается.

При воздействии щелочного раствора потеря прочности происходит как для безборных, так и для борсодержащих волокон. Степень снижения прочности в обоих случаях существенна и составляет для волокна Advantex и борсодержащего волокна 1,7 и 2,7 раза при выдержке в течение 30 и 60 сут соответственно (рис. 2).

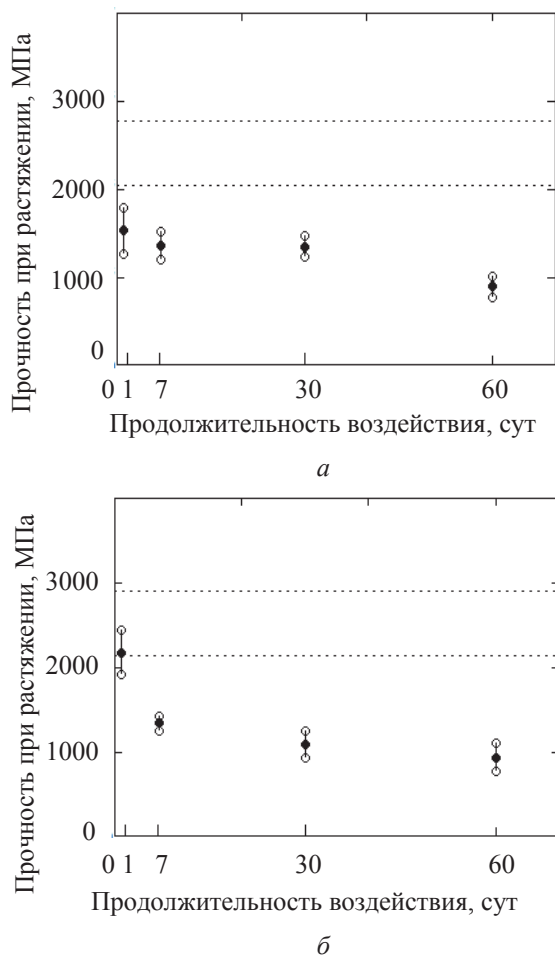


Рис. 2. Прочность борсодержащих (а) и безборных (б) волокон после воздействия щелочного раствора

Потери прочности объясняются повышением количества дефектов на поверхности волокна. Вероятно, причинами дефектов после химического воздействия можно считать нарушение исходной структуры и химического состава волокон.

Для оценки экологии производства стекла типа Е, содержащего 9 мас. % V_2O_5 , и безборного стекла данного типа использована методика, изложенная в [7]. При этом рассмотрены варианты варки борсодержащего и безборного стекол в рекуперативной стекловаренной печи и печи прямого нагрева с принудительным кислородным дутьем.

Для получения сравнительных данных проведен расчет критерия C по формуле

$$C = \sum_{i=1}^n \left(\frac{M_i}{\text{ПДК}_{\text{cc}}} \right)^{\alpha_i},$$

где n – количество загрязняющих веществ, поступающих в атмосферный воздух от стационарных источников выбросов; M_i – масса выброса i -го загрязняющего вещества, кг/т стекла; ПДК_{cc} – значение среднесуточной предельно допустимой концентрации i -го загрязняющего вещества в атмосферном воздухе, $\text{мг}/\text{м}^3$; α_i – безразмерная константа, позволяющая соотнести степень воздействия i -го загрязняющего вещества с воздействием загрязняющего вещества третьего класса опасности.

Установлено, что наибольшее воздействие на окружающую среду оказывает варка безборного стекла в рекуперативной печи (критерий C составляет 414). Для борсодержащего стекла типа Е данный критерий равен 370, что связано с уменьшением расхода газа и, соответственно, снижением выбросов оксидов азота на стадии варки стекла.

Метод принудительного кислородного дутья позволяет сократить выбросы оксидов азота в среднем на 75%: удельный выброс NO_x сокращается с 9,83 до 1,57 кг/т стекла для боросиликатного стекла и до 1,86 кг/т стекла для безборного стекла. Выбросы оксида бора при производстве стекла типа Е из стекловаренной печи составляют 0,4 кг/т (3,4–12,0% от расчетного критерия C), суммарный вклад соединений бора в расчетный критерий C , включая пыль колеманита, достигает 3,4% при варке стекла в рекуперативной печи и до 33% при варке с принудительным кислородным дутьем. Использование в качестве борсодержащего сырья колеманита вместо борной кислоты уменьшает показатели критерия C на 10 единиц благодаря снижению показателей улетучивания соединений бора.

Таким образом, наибольшее воздействие на окружающую среду оказывает способ варки безборного стекла типа Е в рекуперативной стекловаренной печи. Использование принудительного кислородного дутья при варке стекла позволяет существенно улучшить экологические показатели: критерий C составляет 105 и 84 при варке борсодержащего и безборного стекол соответственно.

Заключение. В результате комплексного исследования стекол для непрерывного электроизоляционного волокна типа Е установлено, что борсодержащее стекло имеет технологические преимущества, связанные с более интенсивным протеканием процессов стекловарения, а процесс его производства по экологическим

показателям сопоставим с показателями производства безборного стекла. Обнаружено, что состав волокна типа Е не оказывает влияния на нормируемые показатели прочности стекло-

вингов. Воздействие воды и щелочного раствора приводит к практически одинаковому уровню снижения прочности для борсодержащих и безборных волокон.

Литература

1. Loewenstein K. L. The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres. L.-N/Y.: Elsevier Amst., 1993. 339 p.
2. Лазорьяк Б. И., Гутников С. И., Селезнев А. Н. Стекланные волокна. М.: МГУ, 2010. 53 с.
3. Wallenberger Frederick T., Paul A. Bingham Paul A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications. N/Y.: Springer Science&Business Media, 2009. 451 p.
4. Левченко П. В. Расчеты печей и сушил силикатной промышленности. М.: Стройиздат, 1968. 368 с.
5. Элькин Т. Б. Расчет количества веществ, участвующих в реакциях образования силикатов в процессе варки стекла // Стекло и керамика. 1993. № 8. С. 11–15.
6. Wallenberger F. T., Hicks R. G., Bierhals A. T. Effect of oxides on decreasing melt viscosity and energy demand of E-glass // American Ceramic Society Bulletin. 2006. Vol. 85, no. 2. P. 38–41.
7. Инструкция о порядке отнесения объектов воздействия на атмосферный воздух к определенным категориям: утв. Постановлением М-ва природ. ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь от 29.05.2009 № 30. Минск, 2009. 7 с.

References

1. Loewenstein K. L. The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres. L.-N/Y., Elsevier Amst., 1993. 339 p.
2. Lazoryak B. I., Gutnikov S. I., Seleznev A. N. *Steklyannyye volokna* [Glass fiber]. Moscow, MGU Publ., 2010. 53 p.
3. Wallenberger Frederick T., Paul A. Bingham Paul A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications. N/Y., Springer Science&Business Media, 2009. 451 p.
4. Levchenko P. V. *Raschety pechey i sushil silikatnoy promyshlennosti* [Calculations of furnaces and dryers in the silicate industry]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1968. 368 p.
5. El'kin T. B. Calculation of the amount of substances involved in reactions of formation of silicates in the process of cooking glass. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1993, no. 8, pp. 11–15 (In Russian).
6. Wallenberger F. T., Hicks R. G., Bierhals A. T. Effect of oxides on decreasing melt viscosity and energy demand of E-glass. *American Ceramic Society Bulletin*, 2006, vol. 85, no. 2, pp. 38–41.
7. *Instruktsiya o poryadke otneseniya ob'yektov vozdeystviya na atmosfernyy vozdukh k opredelennym kategoriyam ot 29.05.2009 no. 30* [Instruction on the order of reference of objects of influence on atmospheric air to certain categories no. 30 of May 29, 2009]. Minsk, 2009. 7 p.

Информация об авторах

Павлюкевич Юрий Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Папко Людмила Федоровна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: papko@belstu.by

Гундилович Николай Николаевич – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kolgund@mail.ru

Наркевич Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: narkevich_ann@belstu.by

Козловская Инна Юрьевна – кандидат технических наук, ассистент кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ikozlovskaya@belstu.by

Information about the authors

Pavlyukevich Yuriy Gennad'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Papko Lyudmila Fedorovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: papko@belstu.by

Gundilovich Nikolay Nikolaevich – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gundilovich@belstu.by

Narkevich Anna Leonidovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: narkevich_ann@belstu.by

Kozlovskaya Inna Yur'yevna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ikozlovskaya@belstu.by

Поступила 02.05.2017