

УДК 666.223.9

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВОЛОКНА ТИПА Е

Канд. техн. наук Ю. Г. ПАВЛЮКЕВИЧ<sup>1</sup> (e-mail: pavliukevitch.yura@yandex.ru), канд. техн. наук Л. Ф. ПАПКО<sup>1</sup>, Н. Н. ГУНДИЛОВИЧ<sup>1</sup>, канд. техн. наук А. П. КРАВЧУК<sup>1</sup>, канд. техн. наук Е. Е. ТРУСОВА<sup>1</sup>, К. Э. ВОГУЛКИН<sup>2</sup>, Ю. В. ЧЕРНЕНКОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет» (Беларусь, г. Минск)

<sup>2</sup>VAST-ECO Chemicals GmbH (Германия, г. Бад Кроцинген)

*Проведено комплексное исследование различных видов алюмосодержащего сырья и их влияния на процессы стеклообразования при варке боросиликатных стекол для волокна типа Е. Показано, что при использовании глинозема неметаллургического в сравнении с глиноземом металлургическим, дистенсиллиманитовым концентратом и каолином обеспечивается экономия энергетических ресурсов на процессы стеклообразования от 2,64 до 16,30 %*

**Ключевые слова:** боросиликатное Е-стекло, непрерывное волокно, глинозем, дистенсиллиманитовый концентрат, каолин, стеклообразование, теплоемкость, расход теплоты, энергоэффективность

## USE OF VARIOUS ALUMINUM-CONTAINING RAW MATERIALS IN PRODUCTION OF E-GLASS FIBER

Yu. G. Pauliukevich<sup>1</sup>, L. F. Papko<sup>1</sup>, N. N. Gundilovich<sup>1</sup>, A. P. Krauchuk<sup>1</sup>, E. E. Trusova<sup>1</sup>, K. E. Vogulkin<sup>2</sup>, Yu. V. Chernenkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State Technological University (Belarus, Minsk)

<sup>2</sup>VAST-ECO Chemicals GmbH (Germany, Bad Krozingen)

*The influence of the various aluminum-containing raw materials on vitrification processes during melting boron-silicate glass for E type fiber has been comprehensively researched. It was shown that using non-metallurgical aluminum oxide compared with metallurgical alumina, distillate sillimanite concentrate, and kaolin energy resources are saved for glass formation processes from 2.64 to 16.30 %*

**Keywords:** borosilicate E-glass, continuous fiber, alumina, disten-sillimanite concentrate, kaolin, glass formation, heat capacity, heat consumption, energy efficiency

Повышение эффективности производства непрерывного волокна является многофакторной задачей. В ряду таких факторов существенное значение имеет рецептура химического и шихтового состава стекол. В производстве непрерывного электроизоляционного волокна типа Е в соответствии со стандартом ASTM D 578-00 используются составы стекол, включающие (массовое содержание, %): 52 – 62 SiO<sub>2</sub>; 12 – 16 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0 – 10 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 16 – 25 CaO; 0 – 5 MgO; 0 – 2 Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O; 0 – 1,5 TiO<sub>2</sub>; 0,05 – 0,80 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0 – 1 F<sup>-</sup>.

Выбор энергоэффективных составов стекол типа Е требует оценки их технологических свойств, таких как кристаллизационная способность и тем-

пературная зависимость вязкости, определяющих технологические параметры формования волокна [1]. В результате комплексного исследования стекол типа Е установлено, что боросодержащее стекло имеет технологические преимущества, связанные с более интенсивным протеканием процессов стекловарения, а процесс его производства по экологическим показателям сопоставим с показателями производства безборного стекла [2].

Рациональный выбор сырьевых материалов, в частности боросодержащего сырья, при варке стекла типа Е обеспечивает повышение эффективности процессов стекловарения [3, 4].

Одним из основных компонентов стекла типа Е является оксид алюминия, для введения которого в состав шихты используется ряд сырьевых материалов. В настоящей работе проведено комплексное исследование влияния различных видов алюмосодержащего сырья на процессы стеклообразования при варке стекол для волокна. Объектом исследования являются следующие материалы: глинозем металлургический марки Г-00; кальцинированный глинозем неметаллургический марки White Alumina; кальцинированный дистенсиллиманитовый концентрат (дистен) марки КДСП-К; каолин обогащенный марки КЖФ-1 (табл. 1).

По данным рентгенофазового анализа (РФА), проведенного с использованием дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker, основной кристаллической фазой для обоих видов глинозема является корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержание которого составляет не менее 90 %. Особенность фазового состава неметаллургического глинозема состоит в наличии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – более реакционно-активной модификации оксида алюминия, а также гиббсита  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Фазовый состав дистенсиллиманитового концентрата представлен силлиманитом  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и примесным кварцем.

Анализ гранулометрического состава алюмосодержащих сырьевых материалов проводился на лазерном анализаторе размеров частиц Analizette 22 MicroTec. Размер частиц глинозема металлургического изменяется в широких пределах – от 0,05 до 600 мкм, при этом содержание частиц размером более 150 мкм составляет 12,5 %. Глинозем неметаллургический имеет более однородный гранулометрический состав, не содержит частиц размером свыше 100 мкм, преобладает фракция 20 – 50 мкм. В гранулометрическом составе дистена частицы размером 10 – 70 мкм составляют 70 %, более 100 мкм – 3 %. Каолин отличается наибольшей дисперсностью в ряду исследуемых глиноземсодержащих материалов: размер частиц не превышает 50 мкм, содержание частиц размером

5 – 20 мкм составляет 57,5 %, частиц размером 0,05 – 5 мкм – 39 %.

Для исследования влияния вида алюмосодержащего сырья на процессы стекловарения был выбран состав стекла типа Е, включающий (массовое содержание, %): 53,0  $\text{SiO}_2$ ; 14,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 9,0  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 20,0  $\text{CaO}$ ; 2,5  $\text{MgO}$ ; 0,5  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,35  $\text{F}^-$ ; 0,15  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Были подготовлены четыре композиции шихты – с использованием глинозема металлургического (композиция 1), глинозема неметаллургического (композиция 2), дистена (композиция 3) и каолина (композиция 4).

Для изучения процессов, протекающих при варке стекол, проводили позиционную термическую обработку шихты в электрической печи при температурах от 900 до 1300 °С и выдержке при максимальной температуре в течение 1 ч.

При температуре 1000 °С продукты термообработки представляют собой спекшуюся массу, при этом более плотную структуру имеет образец, синтезированный с использованием глинозема неметаллургического. Более высокая дисперсность глинозема неметаллургического в сравнении с глиноземом металлургическим обуславливает ускорение процессов силикатообразования. Формирование плотносспекшейся массы повышает эффективность теплопередачи и, как следствие, интенсифицирует процесс варки. Следовательно, использование глинозема неметаллургического обеспечивает больший объем стекловидной фазы на ранних стадиях стеклообразования, чем в случае применения глинозема металлургического, дистена и каолина.

При температуре 1100 °С продукты термообработки шихты всех составов представляют собой остеклованную массу с преобладанием кристаллической фазы, включающей тугоплавкие компоненты шихты и продукты их взаимодействия. По данным РФА, в кристаллической фазе преобладает кварц, присутствуют также алюмосиликаты магния и кальция.

**Таблица 1.** Химический состав алюмосодержащих материалов

Материал	Массовое содержание компонентов, %									п.п.п.
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	
Глинозем металлургический	0,02	98,80	–	–	0,14	0,02	0,03	–	–	1,0
Глинозем неметаллургический	0,01	98,57	–	–	0,16	0,01	0,05	–	–	1,2
Дистен	39,37	58,80	0,15	0,13	–	–	0,55	0,40	0,54	0,1
Каолин	46,9	37,9	0,12	–	0,06	1,16	0,56	0,3	–	13,0

**Таблица 2.** Объемная доля фаз в образцах стекол, синтезированных при температуре 1300 °С и различном времени выдержки

Алюмосодержащее сырье	Время выдержки, ч	Объемное содержание фазы, %		
		стеклообразной	газообразной	кристаллической
Глинозем металлургический	Без выдержки	83,3	11,3	5,4
Глинозем неметаллургический		93,2	3,0	3,8
Дистен		86,3	6,5	7,2
Каолин		84,9	7,2	7,9
Глинозем металлургический	1	98,6	1,4	0,0
Глинозем неметаллургический		98,8	1,2	0,0
Дистен		98,5	1,3	0,2
Каолин		96,5	2,7	0,8

При синтезе образцов с использованием глинозема процессы стекловарения завершаются при температуре 1280 °С, однородность стеклообразных образцов, синтезированных с использованием дистена и каолина, достигается при температуре 1300 °С.

На последующем этапе работы проводили термическую обработку шихты в газовой тигельной печи периодического действия при температурах от 1250 до 1500 °С без выдержки, а также при температуре 1300 °С с выдержкой 30 мин и 1 ч. При термической обработке шихты в газовой печи процессы стеклообразования завершаются при более высоких температурах, что обусловлено изменением режима термообработки и условий теплообмена. Однако закономерности влияния вида алюмосодержащего сырья на скорость процессов стекловарения не зависят от условий синтеза. Процессы стеклообразования в композициях, содержащих глинозем, завершаются при более низких температурах. При температурах термообработки 1250, 1300 и 1350 °С наибольший объем остаточной кристаллической фазы характерен для образцов, синтезированных с использованием каолина.

В табл. 2 представлены результаты определения объемной доли кристаллической, стеклообразной и газообразной фаз в образцах, прошедших термическую обработку при температуре 1300 °С при различном времени выдержки. Показатели определены по данным оптической микроскопии и результатам определения плотности образцов.

Выдержка при температуре 1300 °С в течение 1 ч приводит к завершенности процессов стеклообразования для образцов, синтезированных с использованием глинозема. Наибольший объем кристаллической и газовой фаз характерен для

образцов, синтезированных с применением каолина. С увеличением времени выдержки объемная доля кристаллических и газообразных включений снижается от 15,1 до 3,5 %. Более высокая скорость процессов стеклообразования и осветления достигается при использовании глинозема неметаллургического в сравнении с другими видами алюмосодержащего сырья.

Образцы стекол, синтезированных с использованием дистена и каолина при температуре 1500 °С, имеют интенсивную окраску зеленых тонов. Если в шихту, содержащую глинозем, с сырьевыми материалами вносится 0,1 % (по массе) оксидов железа, то при использовании дистена – 0,25 %, каолина – 0,31 %. Повышенное содержание оксидов железа в стеклорасплаве снижает его теплопрозрачность. Следствием этого является увеличение объемной доли газообразной фазы, которая составляет 0,91 – 0,92 % для образцов стекла, синтезированных с использованием дистена и каолина, что существенно больше, чем в стеклах, синтезированных с использованием глинозема (0,36 %).

Исследование шихты с включением различных видов алюмосодержащего сырья проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии в среде аргона на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы NETZSCH. В результате исследования шихты получены кривые ДСК и температурные зависимости удельной теплоемкости в интервале температур 30 – 1400 °С. Результаты ДСК исследуемых материалов представлены в табл. 3.

Исследованные сырьевые композиции характеризуются наличием эндотермических эффектов в интервале температур 90 – 210 °С, которые обусловлены ступенчатым разложением борной кислоты и удалением физически связанной воды.

Таблица 3. Результаты термического анализа шихты

Процесс	Температура максимума эндозффекта, °С, при использовании алюмосодержащего сырья			
	глинозем металлургический	глинозем неметаллургический	дистен	каолин
Разложение борной кислоты	138,6	132,7	128,8	128,1
	167,0	163,5	163,4	164,4
Разложение Al(OH) <sub>3</sub>	–	286,8	–	–
Разложение каолинита	–	–	–	516,8
Полиморфные превращения кварца	575,5	575,2	574,2	575,2
Разложение карбонатов	821,5	813,1	802,8	808,3
Плавление	964,5	956,7	944,0	1016,4

В композиции, содержащей глинозем неметаллургический, имеется эндозффект в интервале температур 230 – 330 °С, обусловленный процессом разложения примесного Al(OH)<sub>3</sub> с образованием  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В композиции с каолином эндозффект с максимумом при 516 °С обусловлен разложением каолинита. Эндозффекты в интервале температур 680 – 890 °С вызваны разложением карбонатов магния и кальция соответственно. Дальнейшее нагревание материалов сопровождалось эндотермическими процессами размягчения образующегося аморфного материала при температурах 895 – 815 °С и последующего плавления кристаллических веществ при температурах выше 940 °С.

Для количественной оценки эффективности использования алюмосодержащего сырья различных видов было проведено определение затрат теплоты на процессы стеклообразования.

Авторами работы [2] оценка затрат теплоты на варку безборных и боросиликатных стекол типа Е проведена по методике, включающей расчет материального и теплового баланса процесса стекловарения.

В работе [1] предложена модель, позволяющая прогнозировать термодинамические характеристики промышленных многокомпонентных стекол и расплавов, а также рассмотрена роль сырьевых материалов в процессе получения стекла Е.

В настоящей работе предлагается методика определения расхода тепла на процесс стеклообразования  $Q_{ст}$ , включающая расчет затрат теплоты на нагрев шихты и стекломассы, на химические процессы, на нагрев газообразных продуктов разложения компонентов шихты.

Расход теплоты на нагрев материала до температуры плавления определен по результатам измерения удельной теплоемкости исследуемых материалов (табл. 4) по следующей формуле:

$$Q_H = G_i (C_i^K t_K - C_i^H t_H),$$

где  $G_i$  – масса материала, поступающего в печь, кг;

$C_i^K, C_i^H$  – удельная теплоемкость материала при конечной и начальной температуре, кДж/(кг·К);

$t_K, t_H$  – конечная и начальная температура расчетного периода, °С.

Таблица 4. Удельная теплоемкость исследуемых образцов

Алюмосодержащее сырье	Удельная теплоемкость исследуемых образцов, кДж/(кг·К), в интервале температур, °С		
	30 – 700	700 – 1000	1000 – 1350
Глинозем металлургический	1,12	1,03	0,96
Глинозем неметаллургический	1,08	0,99	0,90
Дистен	1,11	1,17	1,29
Каолин	1,10	1,09	0,99

На рис. 1 – 4 приведены температурные зависимости удельной теплоемкости  $C_p$  при постоянном давлении, по которым определено количество поглощаемой энергии при физико-химических процессах в исследуемых сырьевых композициях.

В табл. 5 представлены результаты определения тепловых эффектов процессов, происходящих при термообработке исследуемых материалов в интервале температур 30 – 1400 °С.

Расход теплоты на нагрев газов разложения  $Q_{н.г.р}$ , кДж/кг стекломассы, определен по формуле

$$Q_{н.г.р} = \sum V_{газ} C_{газ} t_{газ},$$

где  $V_{газ}$  – объем газа, поступающего в печь, м<sup>3</sup>;

$C_{газ}$  – теплоемкость газообразных продуктов разложения и водяных паров при температуре продуктов разложения  $t_{газ}$ .

Количество газообразных продуктов разложения и водяного пара  $V_{газ}$  определяется по составу шихты отдельно для всех продуктов разложения (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и т.д.) по формуле, м<sup>3</sup>:

$$V_{газ} = \frac{M_k \cdot \text{п.п.п.}}{100 \cdot \rho_{газ}},$$

где п.п.п. – потери при прокаливании компонента, входящего в состав шихты, % по массе;

$\rho_{газ}$  – плотность газа, кг/м<sup>3</sup>.

Результаты расчетов представлены в табл. 6.

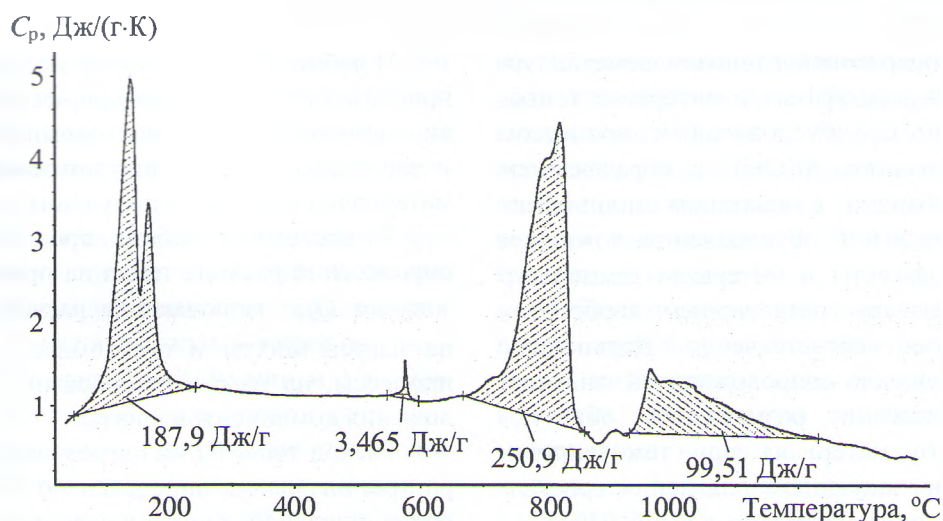


Рис. 1. Результаты определения тепловых эффектов при термообработке композиции, содержащей глинозем металлургический

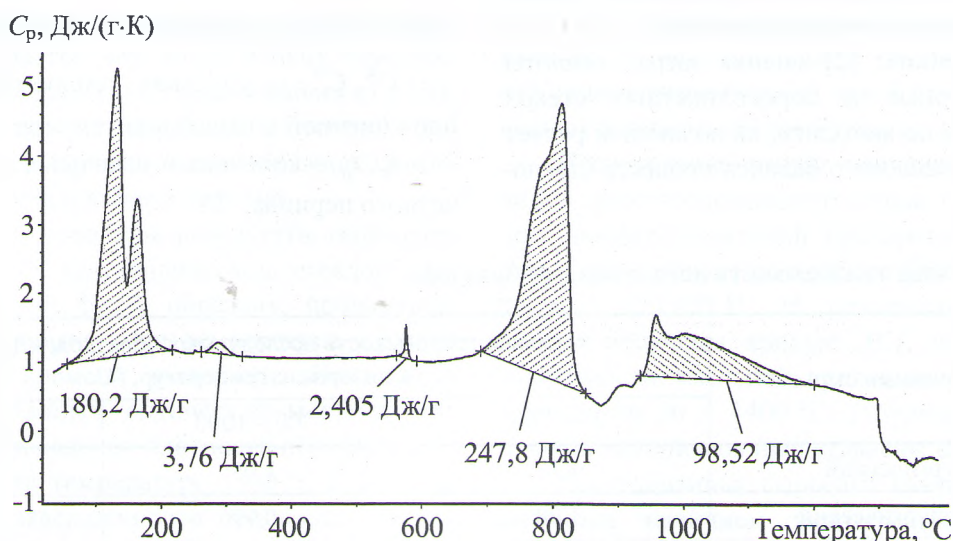


Рис. 2. Результаты определения тепловых эффектов при термообработке композиции, содержащей глинозем неметаллургический

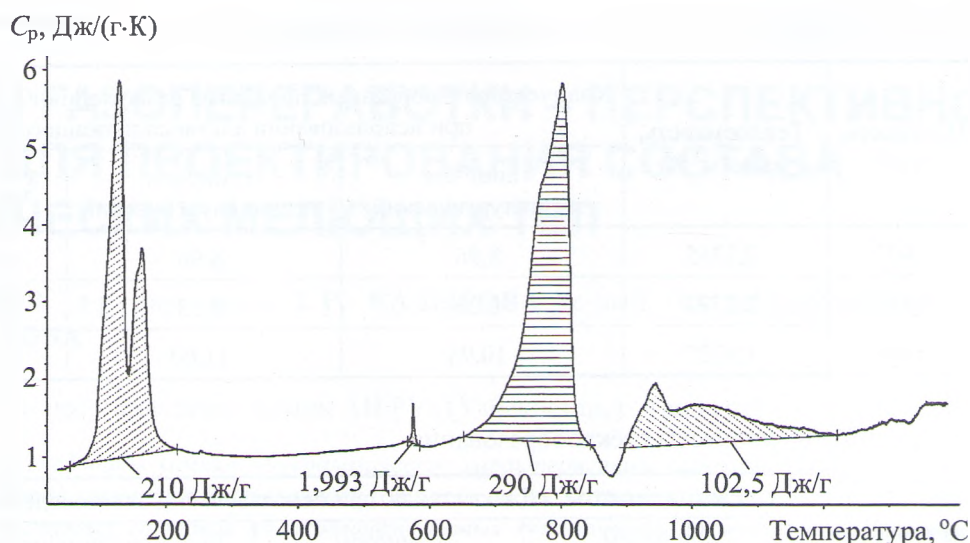


Рис. 3. Результаты определения тепловых эффектов при термообработке композиции, содержащей дистен

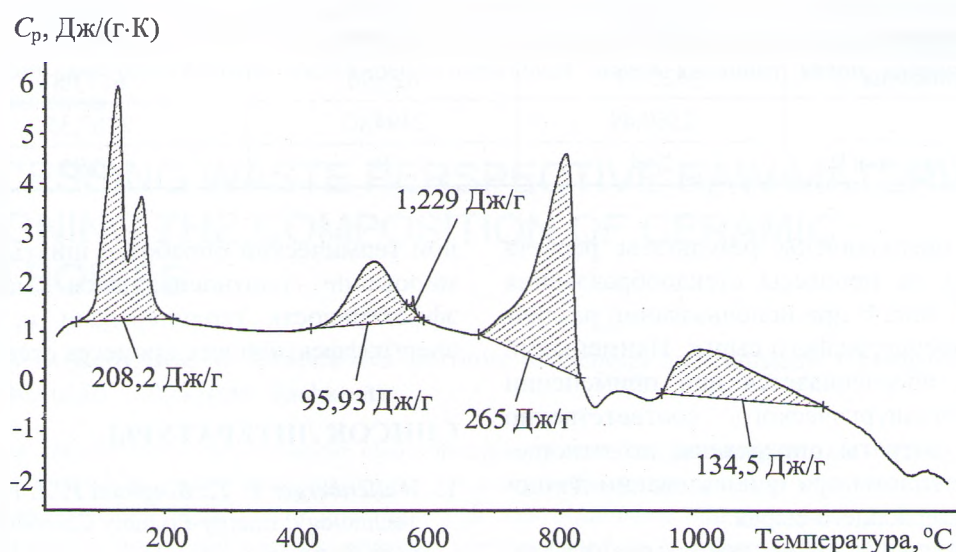


Рис. 4. Результаты определения тепловых эффектов при термообработке композиции, содержащей каолин

Таблица 5. Результаты определения тепловых эффектов при термообработке исследуемых материалов в интервале температур 30 – 1400 °С

Процесс	Удельный тепловой эффект процессов, происходящих в исследуемых образцах, кДж/кг (Дж/г), при использовании алюмосодержащего сырья			
	глинозем металлургический	глинозем неметаллургический	дистен	каолин
Удаление физически связанной воды и разложение борной кислоты	-187,90	-180,20	-210,00	-208,20
Разложение $Al(OH)_3$	-	-3,76	-	-
Разложение каолинита	-	-	-	-94,70
Полиморфные превращения кварца	-3,46	-2,41	-1,99	-1,23
Разложение карбонатов	-250,90	-247,80	-290,00	-265,00
Плавление	-99,51	-98,52	-102,50	-134,50
Всего	-541,77	-532,69	-604,49	-703,63

**Таблица 6.** Свойства газообразных продуктов разложения и их количество

Газообразный продукт	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Теплоемкость, кДж/(м <sup>3</sup> ·К)	Количество газообразных продуктов разложения $V_{\text{газ}} \cdot 10^2$ , м <sup>3</sup> /кг стекла, при использовании алюмосодержащего сырья			
			глинозем металлургический	глинозем неметаллургический	дистен	каолин
CO <sub>2</sub>	1,977	2,3355	8,96	8,96	8,92	8,94
SO <sub>2</sub>	2,852	2,2777	0,23	0,23	0,24	0,16
H <sub>2</sub> O	0,804	1,8327	10,95	11,00	10,77	16,96

**Таблица 7.** Расход теплоты на процессы стеклообразования

Статьи расхода теплоты	Расход теплоты, кДж/кг стекла, при использовании алюмосодержащего сырья			
	Глинозем металлургический	Глинозем неметаллургический	Дистенсиллиманитовый концентрат	Каолин
Нагрев шихты и стекломассы	1395,99	1337,97	1545,78	1412,64
Химические процессы	541,77	532,69	604,49	703,63
Нагрев газов разложения	622,73	623,96	617,08	784,94
Всего	2560,49	2494,62	2767,35	2901,21
Дополнительные затраты, %	2,64	0	10,93	16,30

В табл. 7 представлены результаты расчета расхода теплоты на процессы стеклообразования при варке стекла типа Е при использовании различных видов алюмосодержащего сырья. Наименьший расход теплоты обеспечивается при применении глинозема неметаллургического, соответственно дополнительные затраты определены по отношению к затратам теплоты при использовании данного вида алюмосодержащего сырья.

При сравнительной оценке использования различных видов алюмосодержащего сырья в производстве волокна типа Е наилучшие показатели экономической эффективности в рамках исследования показал глинозем неметаллургический марки White Alumina, поставляемый компанией VAST-ECO Chemicals. В сравнении с другими исследованными образцами алюмосодержащего сырья при применении глинозема неметаллургического обеспечивается экономия энергетических ресурсов на процессы стеклообразования от 2,64 до 16,30 %.

Эффективность использования глинозема неметаллургического обусловлена рядом факторов. Высокая дисперсность данного вида глинозема, наличие в его фазовом составе наряду с  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реакционно-активной модификации  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивают ускорение процессов образования алюмосиликатов и плавления эвтектических смесей

при термической обработке шихты, при этом формирование плотносспекшейся массы повышает эффективность теплопередачи и, как следствие, энергоэффективность процесса стекловарения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wallenberger F. T., Bingham P. A.* Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications. Springer Science & Business Media, 2009. 451 p.
2. *Павлюкевич Ю. Г., Папко Л. Ф., Гундилович Н. Н. и др.* Технологические и экологические аспекты производства непрерывного стекловолокна типа Е // Тр. БГТУ. Сер. 2. 2017. № 2 (199). С. 146 – 151.
3. *Заварина С. В., Лебедева Н. А., Горина И. Н. и др.* Сравнительные исследования использования бората кальция и колеманита в производстве стекловолокна марки Е // Стекло и керамика. 2018. № 5. С. 9 – 13. [*Zavarina S. V., Lebedeva N. A., Gorina I. N. et al.* Comparative Studies of the Use of Calcium Borate and Colemanite in the Production of Type-E Glass Fiber // Glass Ceram. 2018. V. 75, No. 5–6. P. 177 – 180.]
4. *Павлюкевич Ю. Г., Левицкий И. А., Мазура Н. В.* Использование колеманита в производстве стеклянного волокна Е // Стекло и керамика. 2009. № 10. С. 9 – 13. [*Pavlyukevich Yu. G., Levitskii I. A., Mazura N. V.* Use of colemanite in glass fiber production // Glass Ceram. 2009. V. 66, No. 9–10. P. 345 – 349.]