ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **BY** (11) **24318**
(13) **C1**
(45) **2024.07.05**
(51) МПК
C 03C 13/06 (2006.01)
C 03B 37/00 (2006.01)

(54) СОСТАВ ШИХТЫ И СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНОГО ШТАПЕЛЬНОГО ВОЛОКНА

(21) Номер заявки: a 20230177
(22) 2023.07.24
(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (BY)
(72) Авторы: Терещенко Игорь Михайлович; Войтов Игорь Витальевич; Воробьев Владимир Васильевич (BY)
(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (BY)
(56) ТЕРЕЩЕНКО И.М. и др. Использование отсевов дробления гранитоидных пород Республики Беларусь для производства минерального волокна. Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения. Материалы Международной научно-технической конференции. Минск: БГТУ, 2020, с. 272-274.
ТЕРЕЩЕНКО И.М. и др. Изучение возможности получения штапельного волокна на основе горных пород Микашевичского месторождения. Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения. Материалы Международной научно-технической конференции. Минск: БГТУ, 2020, с. 275-278.
RU 2584170 C1, 2016.
BY 17770 C1, 2013.
US 5962354 A, 1999.

(57)

1. Состав шихты для получения штапельного волокна, включающий отсев дробления гранитоидной породы фракции 0-0,63 мм в качестве основного сырья, доломитовую муку и гранулированный доменный шлак в качестве флюсующих добавок при следующем соотношении компонентов, мас. %:

отсев дробления гранитоидной породы	70-76
доломитовая мука	14-18
гранулированный доменный шлак	10-12.

2. Способ получения штапельного волокна, при котором порошковым способом получают шихту состава по п. 1, плавят ее в электрической гарнисажной печи при температуре 1430 °C и вырабатывают штапельное волокно с помощью валковой центрифуги.

BY 24318 C1 2024.07.05

Настоящее изобретение относится к сырью для получения минерального волокна и составу шихты, обеспечивающей температуру литья расплава при получении штапельного волокна не выше 1430 °С. Изобретение относится также к способу получения таких волокон.

Одной из особенностей современных технологий получения волокон на основе плотных горных пород, преимущественно базальтовых, является тот факт, что расплав получают без предварительного шихтования кускового (70-120 мм) либо крупнозернистого (5-12 мм) сырья. Тонкое измельчение подобных пород требует значительных энергетических и материальных ресурсов ввиду их высокой прочности, в связи с чем не практикуется. В итоге химико-минералогический состав горных пород, обусловленный условиями их образования в природе, характеризуется нестабильностью и значительными колебаниями содержания основных породообразующих оксидов. Это осложняет технологические процессы получения волокон (плавление породы, гомогенизацию расплава, волокнообразование).

Негативное влияние на технологические стадии получения волокон и изделий из них оказывает также наличие в породе тугоплавких минералов (оливин, кварц и др.). При этом невозможно получить гомогенный расплав при температуре менее 1500 °С как для штапельного, так и для непрерывного волокна из-за недостаточной степени разрушения кристаллической структуры таких минералов. Это связано с большими потерями продукции в ходе волокнообразования, ухудшением качества волокна, снижением производительности установок. Для повышения степени аморфности расплава практикуют его перегрев вплоть до 1700 °С, что требует повышенного расхода топлива, применения дорогостоящих печных огнеупоров, усложнения конструкций печей, использования гомогенизаторов расплава и др. [1].

Поэтому, как правило, стремятся использовать породы с малым градиентом температурной зависимости вязкости расплава $d\eta/dt$ в области температуры выше 1350 °С, не содержащие тугоплавких компонентов, с высокой степенью однородности по химическому составу. Количество месторождений подобного сырья весьма ограничено.

Джигирисом Д.Д. [2] установлено, что оптимальным сырьем с точки зрения производства волокнистых материалов являются горные породы, химический состав которых варьируется в пределах, мас. %: SiO_2 - 43,0-55,0; Al_2O_3 - 11,00-14,0; Fe_2O_3 + FeO - более 10,0; MgO - 4,0-7,0; CaO -1,0-10,0; ΣR_2O - 4,0-5,0 (аналог).

Это, прежде всего, базальты, которые относительно легко плавятся в области 1440-1470 °С с переходом в стеклообразное состояние при охлаждении. Основными породообразующими минералами базальтовых пород являются полевые шпаты, темноцветные минералы (авгит, роговая обманка и др.), пироксены.

В Республике Беларусь имеются месторождения базальтовых пород, которые, однако, не используются из-за сложных условий залегания, в связи с чем сырье для получения минерального волокна импортируется.

В то же время имеется мощное месторождение гранитоидных пород, на базе которого функционирует РУПП "Гранит" - горнодобывающее предприятие, ориентированное на получение щебня для строительных нужд с объемом выпуска около 15 млн. т/год щебня различных фракций, преимущественно кубовидного. Сооружения высотных зданий, скоростных магистралей, железных дорог предъявляют к наполнителю бетонов - щебню - жесткие требования, важнейшим из которых является кубовидная форма его кусков, что обеспечивает прочность и долговечность бетонных конструкций при низком расходе вяжущего - портландцемента. Требуемая форма кусков породы достигается в ходе ее многократной механической дезинтеграции, помимо взрывных работ. Это обстоятельство обусловливает образование в большом объеме отходов, что является характерной чертой предприятий - переработчиков плотных горных пород: на тонну товарного щебня приходится 0,6-0,7 т отходов, в том числе так называемых отсевов дробления (фракция < 5 мм).

Конечно, предпринимаются попытки вовлечения отсевов в использование, например, в производстве строительных смесей, керамических материалов, бетонов и др. Однако в целом объемы использования отсевов в Республике Беларусь невелики, и преимущественно они вывозятся в отвалы. Такова же ситуация с отсевами дробления горных пород в Российской Федерации, где используются менее 20 % отсевов, в основном для отсыпки карьерных и региональных дорог. Основные причины сложившейся ситуации:

отсевы дробления изверженных пород являются продуктом сугубо местного назначения, поскольку их стоимость приравнивается к стоимости строительного песка, а транспортные тарифы значительно выше. В связи с этим в Республике Беларусь ежегодно в отвалы направляются свыше 3 млн. т отсевов;

отсевы дробления гранитоидных пород содержат до 30 % высокодисперсных (пылевидных) фракций (< 0,63 мм), которые не находят применения и, более того, препятствуют использованию более крупных фракций.

Выходом из ситуации является поиск новых областей использования отсевов дробления изверженных пород, позволяющих получать на их основе продукцию с высокой прибавочной стоимостью. В этом случае экономическая целесообразность обеспечит преодоление отмеченных выше проблем. Производство минерального волокна является именно такой областью.

Гранитоиды - общее название группы горных пород, в основном магматического происхождения, кислого состава (> 62 % SiO_2), которое используется для описания пород, похожих на гранит, либо неизученных гранитоподобных комплексов.

По химико-минералогическому составу различают следующие виды гранитоидов (табл. 1).

Таблица 1

Типы гранитоидных пород

Тип	Содержание кварца	Общее содержание SiO_2	Содержание полевого шпата	Содержание цветных минералов (биотит, роговая обманка и др.)
Кварцевые диориты	5-15	>62	40-30	30-20
Гранодиориты	15-25	>68	30-20	20-15
Адамеллиты	25-90	>73	20-15	15-10
Граниты	30-50	>73	15-10	10-5

Рассматриваемая порода относится к первому типу гранитоидов с доминацией диорита - до 75 %, включая также до 15 % зерен кварца плюс темноцветные минералы (роговая обманка, биотит и др.).

Усредненный химический состав породы приведен ниже, мас. %: SiO_2 - 63,0-65,0; Al_2O_3 - 13,2-15,2; Fe_2O_3 + FeO - 5,8-8,6; MgO -2,75-3,0; CaO - 4,04,3; K_2O - 3,4-4,3; Na_2O - 2,4-2,45; TiO_2 - 0,9-0,95.

Основным отличием породы от базальтов, широко используемых в производстве как штапельного, так и непрерывного волокна является наличие тугоплавкого компонента - кварца (свободный SiO_2) - в количестве до 15 %.

Именно по этой причине порода ранее не рассматривалась в качестве сырья, пригодного для получения волокнистых материалов по эффективным технологиям.

Однако проведенные нами исследования выявили феномен, сущность которого заключается в зависимости химико-минералогического состава породы от степени ее измельчения. Другими словами, чем выше степень измельчения исходной породы, тем ниже в ней общее содержание кремнезема, причем осуществляется это за счет кварца, то есть свободного SiO_2. Очевидно, зерна кварца измельчаются хуже, чем другие минералы, и остаются в крупных фракциях породы, в то время как дисперсные фракции отсевов обо-

гащаются полезными с точки зрения получения волокон полевошпатовыми и темноцветными минералами.

Это подтверждается следующим примером. Исходная проба (отсев дробления, фракция <5,0 мм) со следующим валовым составом, мас. %: SiO_2 - 63,24; Al_2O_3 - 14,10; Fe_2O_3 + FeO - 7,25; CaO - 4,6; MgO - 2,4; Na_2O -2,76; K_2O - 4,85; TiO_2 - 0,5; SO_3 - 0,3, была подвергнута фракционированию способом пневматической классификации. Ниже приведены результаты химического анализа полученных образцов.

Таблица 2

Химический состав различных фракций отсевов дробления гранитоидной породы

№	Фракция, мм	Содержание оксидов, мас. ч.								
		Na_2O	MgO	CaO	K_2O	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	SO_3
1	<0,5	2,76	2,40	4,60	4,85	14,10	0,50	7,25	63,24	0,30
2	0-0,63	4,01	4,06	6,48	3,21	14,40	1,12	19,04	55,13	0,37
3	0-0,20	3,74	4,22	6,82	3,01	13,82	1,24	10,11	54,53	0,36
4	0-0,16	3,69	4,30	7,15	2,93	13,79	1,32	10,26	53,52	0,35
5	0-0,10	3,75	4,41	7,46	2,82	13,76	1,37	10,31	52,93	0,38
6	0-0,071	3,78	4,40	7,76	2,76	13,76	1,43	10,14	52,65	0,37
7	0-0,04	2,83	4,17	7,51	3,34	13,60	1,33	9,86	53,33	0,37
8	0-0,02	3,04	4,80	7,50	2,93	13,91	1,43	9,82	53,48	0,46

Таким образом, в сравнении с химическим составом исходной пробы содержание SiO_2 в дисперсных фракциях отсевов снижается на 8-10 % (за счет удаления кварца) при росте содержания оксидов железа и щелочноземельных оксидов.

В итоге, дисперсные фракции отсевов дробления гранитоидов представляют собой полевошпатовую породу (калиевый полевой шпат + плагиоклазы) до 85 % в сочетании с темноцветными минералами 12-13 % при незначительном содержании дисперсного кварца (0-2,5 %) и по химическому составу относятся к породам, пригодным для получения минерального волокна по эффективным технологиям (плавление при температуре ниже 1500 °C).

При этом целесообразным является использование фракции с размером зерен в диапазоне 0-0,63 мм, содержание которой в отсевах достигает 30 %.

Цель настоящего изобретения состоит в расширении сырьевой базы для производства штапельного волокна и изделий на его основе, снижении материальных и энергетических затрат, упрощении технологического процесса, создании предпосылок для организации безотходного производства изделий из волокна. Поставленные цели достигаются согласно изобретению тем, что в качестве основного сырья для получения минерального волокна используют побочный продукт производства строительного щебня из гранитоидных горных пород - отсев дробления породы.

Известно [3], что повышенное содержание кремнезема в породах благотворно влияет на характеристики получаемого из нее волокна, однако повышает вязкость расплавов, значения которой при температуре 1450 °C не должны превышать 10^3 Па · с ($\lg\eta = 3$).

Проведенными экспериментами показано, что указанные значения вязкости для расплавов на основе фракции отсевов (0-0,63 мм) достигаются при температуре 1490-1500 °C, что свидетельствует о необходимости ее снижения. С целью сокращения затрат энергии на плавление, а также улучшения условий работы центрифуги необходима подшихтовка породы флюсующими добавками, в качестве которых использовались доломитовая мука и гранулированный доменный шлак.

Поставленная задача решается составом шихты для получения штапельного волокна, включающем отсев дробления гранитоидной породы фракции 0-0,63 мм в качестве основ-

ного сырья, доломитовую муку и гранулированный доменный шлак в качестве флюсующих добавок при следующем соотношении компонентов, мас. %:

отсев дробления гранитоидной породы - 70-76;

доломитовая мука - 14-18;

гранулированный доменный шлак - 10-12.

Необходимость введения в шихту двух флюсующих добавок обусловлена ее вскипанием в ходе плавления при содержании доломита, превышающем 20 %. Введение же доменного шлака стабилизирует процесс плавления шихты.

Сказанное выше поясняется следующим примером. Шихта, включающая 72 % отсева дробления гранитоидной породы (фракция 0,063 мм), доломитовая мука - 18 %, гранулированный доменный шлак - 10 %, была расплавлена в газовой печи при температуре 1430 °С. Из полученного расплава методом вытягивания получено штапельное волокно. Ниже приведены некоторые характеристики расплава и полученных волокон:

химический состав расплава, мас. %: SiO_2 - 48,85; Al_2O_3 - 12,76; $Fe_2O_3 + FeO$ - 7,58; CaO - 14,99; MgO - 9,04; Na_2O -3,05; K_2O - 2,43; TiO_2 - 0,8; SO_3 - 0,5;

вязкость расплава при 1430 °С - $10^{1,6}$ Па · с ($\lg\eta = 1,6$);

диаметр волокна - 16-27 мкм;

длина волокон - 60-72 мм.

Основные свойства полученных волокон:

химическая устойчивость к воздействию дистиллированной воды - 99,44 %;

щелочестойкость (к 2N NaOH) - 96,8 %;

кислотостойкость (к 2N HCl) - 89,5 %;

температуростойкость волокон - 730 °С;

гигроскопичность - 0,11 %.

Таким образом, по основным показателям получаемые волокна близки к базальтовым.

Настоящее изобретение также относится к способу получения штапельного волокна, при котором порошковым способом получают шихту состава по п. 1, плавят ее в электрической гарнисажной печи при температуре 1430 °С и вырабатывают штапельное волокно с помощью валковой центрифуги.

Высокая степень дисперсности исходного сырья позволяет легко получать гомогенную шихту на основе способа сухих порошков, широко распространенного в технологиях получения стекольных шихт. При этом целесообразно использование тарельчатого смесителя для достижения шихтой гомогенности. Указанный способ позволяет без проблем включить в состав шихты твердые отходы производства изделий из минерального волокна, например теплоизоляционных плит, создавая таким образом предпосылки для организации безотходного производства при исключении необходимости брикетирования шихты - обязательной операции при использовании кускового сырья.

Для плавления шихты предложена установка гарнисажной электрической печи, при этом плавление осуществляется под слоем шихты в пространстве, заключенном между тремя графитированными электродами, что обеспечивает значительную экономию тепловой энергии по сравнению с вагранками, а также резкое снижение газовых выбросов в окружающую среду.

Формование волокон может производиться любым из известных способов. Предпочтительным, однако, является центробежный способ, реализуемый с помощью валковой центрифуги. В итоге обеспечивается высокая производительность процесса волокнообразования при низком содержании неволокнистых включений.

Таким образом, преимущества использования отсевов дробления гранитоидных горных пород в сравнении с традиционным сырьем для производства волокнистых материалов, например базальтовым, заключаются в следующем:

отсутствует необходимость предварительной подготовки сырья;

высокая степень однородности химико-минералогического состава сырья, достигаемая в ходе его многократной дезинтеграции, перевалки, складирования;

дисперсность основного и вспомогательного сырья упрощает технологический процесс подготовки шихты, снижает энергозатраты при ее плавлении;

создаются предпосылки для создания безотходного производства, поскольку отпадает необходимость предварительного брикетирования (прессования с введением связующего), что необходимо при использовании вагранок и кускового сырья. Твердые отходы (пыль, корольки, крупные волокна и др.) напрямую вводятся в шихту;

повышенное содержание кремнезема, что обеспечивает улучшенные физико-механические характеристики волокна, при содержании остальных породообразующих оксидов, близких к таковому у базальтов;

низкая стоимость сырья;

решение экологических проблем региона, поскольку пылевидные фракции отсевов являются сильнейшим загрязнителем атмосферы.

Источники информации:

1. RU 2233810.

2. ДЖИГИРИС Д.Д. и др. Основы производства базальтовых волокон и изделий. Москва: Теплоэнергетик, 2002, 412 с.

3. RU 2102342.

Национальный центр интеллектуальной собственности.
220034, г. Минск, ул. Козлова, 20.