

ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 24436

(13) С1

(45) 2024.11.20

(51) МПК

С 03В 37/00 (2006.01)

С 03С 13/06 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА

(21) Номер заявки: а 20230292

(22) 2023.11.20

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(72) Авторы: Павлюкевич Юрий Геннадьевич;
Папко Людмила Федоровна;
Ларионов Павел Сергеевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования
"Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) US 9073780 В2, 2015.
RU 2303005 С2, 2007.
EP 1908737 А1, 2008.
US 8501643 В2, 2013.
RU 2540676 С2, 2015.
RU 2118300 С1, 1998.
RU 94038323 А, 1996.
RU 2018491 С1, 1994.

(57)

Способ получения базальтового волокна, включающий подготовку шихты путем смешивания измельченной базальтовой породы с добавками, нагрев шихты с получением расплава и последующее формование непрерывного волокна, отличающийся тем, что в качестве добавок используют колеманит и дистен-силлиманитовый концентрат при следующем соотношении компонентов, мас. %:

базальтовая порода	82-94
колеманит	2,2-12
дистен-силлиманитовый концентрат	3,8-13,

а формование непрерывного волокна осуществляют при температуре 1270-1330 °С и при показателях вязкости расплава $\lg \eta$ 1,45-1,7 Па·с.

Изобретение относится к стекольной промышленности и может быть использовано для получения непрерывного волокна, а также тканей и нетканых материалов на его основе, применяемых для армирования композиционных материалов.

Известен способ получения непрерывного минерального волокна, включающий дробление горной породы, мойку, сортировку, магнитную сепарацию, предварительный подогрев, загрузку в ванную плавильную печь, плавление породы в регенеративной ванной печи с подковообразным направлением пламени с точностью поддержания температуры в контрольных точках расплава ± 10 °С, барботаж расплава, дегазацию, гомогенизацию, подачу расплава из фидера на фильерный питатель при равномерности распределения температуры на фильерной пластине питателя ± 5 °С и формование волокон. По данному способу в качестве горной породы используют базальт, диабаз, амфиболит, андезит, андезитобазальт, диорит, порфирит, габбро. Удельная разрывная нагрузка волокна, получаемого по данному способу, составляет 650-700 мН/текс, обрывность волокна - менее 1 обрыва

ВУ 24436 С1 2024.11.20

на 10 кг вытянутого волокна, производительность вытягивания волокна с одной фильеры питателя не менее 0,9 кг/сут. [1].

Недостатком данного способа является нестабильность химического состава (силикатный модуль изменяется от 3,5 до 6,9) и, соответственно, свойств волокна.

Известен способ получения непрерывного базальтового волокна из композиции, включающей, мас. %: Al_2O_3 - 15,90-18,10; TiO_2 - 0,75-1,20; $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ - 7,51-9,53; CaO - 6,41-8,95; MgO - 2,50-6,40; K_2O - 1,60-2,72; Na_2O - 3,00-4,10; P_2O_5 - 0,23-0,50; SO_3 - 0,02-0,15; MnO - 0,12-0,21; BaO - 0,05-0,19; примеси до 1,00; SiO_2 - остальное. Способ включает выдержку композиции в 0,1-0,5Н растворе гидроксида натрия и калия в течение 15-20 мин с последующей промывкой проточной водой в течение 20-30 мин, загрузку композиции в плавильную печь, плавление композиции, гомогенизацию расплава, последующую стабилизацию расплава в питателе плавильной печи, вытягивание волокна и намотку его на катушку. Температурный интервал формования волокна составляет 1320-1430 °С, верхняя температура кристаллизации расплава - 1210-1230 °С, прочность волокна - 2250-3200 МПа [2].

Недостатками данного способа являются вредное воздействие на экологию и ухудшение условий труда вследствие использования для щелочной обработки композиций реагентов второго класса опасности, высокая температура формования волокна (до 1430 °С), а также невысокая прочность волокна.

Известен способ получения базальтового волокна, включающий измельчение базальтовой породы и ее мойку, плавление породы, вытягивание волокна и его намотку, при этом температура расплава при плавлении породы составляет 1400-1650 °С, вязкость расплава $\lg \eta$ 2,15-2,35 дПа·с. Материал породы является смесью 85 мас. % высокотемпературной и 15 мас. % среднетемпературной базальтовой породы, где высокотемпературная порода содержит, мас. %: SiO_2 - 57,1-61,2; Al_2O_3 - 16,1-19,2; $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ - 8,0-9,7; CaO - 5,5-6,8; Na_2O - 2,8-3,3; K_2O - 1,8-2,1; MgO - 0,20-2,5; TiO_2 - 0,7-1,0, а также примеси (не более 0,3 мас. %) MnO , P_2O_5 , B_2O_3 , BaO , SrO , ZrO_2 , Cr_2O_3 , SO , среднетемпературная порода отличается более низким содержанием SiO_2 - 54,0-58,2 мас. % и Al_2O_3 - 14,9-18,1 мас. %. Для получения базальтового волокна к смеси высокотемпературной и низкотемпературной базальтовых пород могут добавляться оксиды Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и MgO [3].

Использование высокотемпературной базальтовой породы и сырьевых смесей породы с оксидами Al_2O_3 и SiO_2 позволяет получить звукопоглощающий материал для автомобильных глушителей с более высокими термостойкими свойствами (от 850 до 900 °С), однако требует высоких затрат энергии на стадиях плавления породы и формования волокна при массовом производстве волокна.

Известен способ получения непрерывного волокна на основе базальта, включающий подготовку шихты путем смешивания измельченной базальтовой породы, нагрев шихты до температуры 1450-1600 °С с получением расплава, выдержку расплава при этой температуре для его гомогенизации и последующее формование при температуре 1330-1470 °С непрерывного волокна, содержащего компоненты при следующем соотношении, мас. %: Al_2O_3 - 11,5-19,5; $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ - 7,0-13,5; TiO_2 - 0,5-5,0; CaO - 7,0-15,5; MgO - 2,5-11,0; K_2O - 0,5-2,5; Na_2O - 1,5-3,5; ZrO_2 - 1,0-16,5; La_2O_3 - 0,5-5,5; SiO_2 - остальное. В качестве базальтовой породы используют породу, в которой модуль кислотности $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) : (\text{CaO} + \text{MgO})$ составляет от 3 до 7. Технический результат достигается путем добавления к базальтовой породе оксида или силиката циркония и нитрата лантана. Получаемые по данному способу непрерывные волокна в зависимости от способа производства имеют прочность 2,1-2,9 ГПа, щелочестойкость 0,01-0,07 мг/см² [4].

Недостатками предложенного способа являются высокая температура формования волокна (до 1470 °С), пониженная прочность, а также использование дорогостоящих соединений лантана и циркония.

Наиболее близкими по технической сущности и достигаемому результату являются сырьевая смесь для производства базальтового волокна, которая включает 30-70 мас. % базальта и/или диабаза, 19-34 мас. % кварцевого песка, 7-13 мас. % доменного шлака, и способ получения непрерывных минеральных волокон из расплава на основе данной смеси. Шихта, содержащая базальт/диабаз, кварцевый песок и доменный шлак, может дополнительно содержать 3-10 мас. % борной кислоты и/или борных солей, либо 0,5-10 мас. % соединений железа, либо 2-10 мас. % оксида кальция, либо 2-10 мас. % плавикового шпата, либо соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Способ получения непрерывных базальтовых волокон с использованием данной сырьевой смеси включает ее плавление и вытягивание волокна. Показатели удельной разрывной нагрузки волокна составляют 1-100 сН/текс, прочность на разрыв - до 4500 МПа для среднего диаметра от 5 до 40 мкм [5].

Недостатками данной сырьевой смеси и способа производства базальтового волокна являются высокая температура формования волокна (свыше 1350 °С), обусловленная повышенным содержанием оксида кремния в составе расплава, а также использование высоколетучих соединений фтора - компонентов второго класса опасности.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является снижение энергозатрат при получении волокна за счет снижения температуры формования.

Решение поставленной задачи достигается тем, что способ получения непрерывного базальтового волокна включает подготовку шихты путем смешивания измельченной базальтовой породы с добавками, нагрев шихты с получением расплава и последующее формование непрерывного волокна, при этом в качестве добавок используют колеманит и дистен-силлиманитовый концентрат при следующем соотношении компонентов, мас. %: базальт - 82-94, колеманит - 2,2-12, дистен-силлиманитовый концентрат - 3,8-13, а формование непрерывного волокна осуществляют при температуре 1270-1330 °С и при показателях вязкости расплава $\lg \eta$ 1,45-1,7 Па·с.

Изобретение поясняется примерами.

Пример 1.

Готовят шихту на основе измельченной до частиц размером не более 3 мм базальтовой породы путем смешивания с колеманитом и дистен-силлиманитовым концентратом при соотношении, мас. %: базальт - 82, колеманит - 12, дистен-силлиманитовый концентрат - 6. Содержание компонентов в составе базальта может изменяться в следующих пределах, мас. %: SiO_2 - 52,2-55,0; Al_2O_3 - 15,2-17,1; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ - 12,2-14,9; CaO - 7,0-9,3; MgO - 4,0-4,6; K_2O - 1,5-2,0; Na_2O - 2,3-2,8; TiO_2 - 1,0-1,6. Состав колеманита включает, мас. %: B_2O_3 - 39,5-40,5; CaO - 27,0-29,0; SiO_2 - 4,0-5,0; MgO - 2,0-2,7; Al_2O_3 , Na_2O - 0,1-0,2, дистен-силлиманитовый концентрат содержит, мас. %: Al_2O_3 - 57,5-5,5; SiO_2 - 39,5-41,0; TiO_2 - 0,1-1,0; ZrO_2 - 0,1-1,0; CaO , MgO до 0,2. Плавление шихты производится в плавильной ванне при температуре 1540 ± 10 °С. Расплав с вязкостью $\lg \eta$ $1,50 \pm 0,05$ Па·с истекает из многофильного обогреваемого питателя при температуре 1270 °С. С помощью формирующих устройств производится вытягивание непрерывного волокна и его намотка на бобину.

Пример 2.

Получение базальтового волокна проводят согласно примеру 1, при этом состав шихты включает, мас. %: базальт - 87, колеманит - 4,2, дистен-силлиманитовый концентрат - 8,8, а формование волокна производится из расплава с вязкостью $1,65 \pm 0,05$ Па·с при температуре 1330 °С.

Пример 3.

Получение базальтового волокна проводят согласно примеру 1, при этом состав шихты включает, мас. %: базальт - 94, колеманит - 2,2, дистен-силлиманитовый концентрат - 3,8, а формование волокна производится из расплава с вязкостью $1,6 \pm 0,05$ Па·с при температуре 1300 °С.

BY 24436 C1 2024.11.20

Получаемые по данному способу непрерывные волокна имеют прочность на разрыв 3500-4500 МПа, щелочестойкость 0,01-0,06 мг/см².

Преимуществом предлагаемого способа является более низкая температура формования волокна, что не только снижает затраты энергии на данный процесс, но и обуславливает увеличение срока службы фильерных питателей из платино-родиевого сплава. Способ позволяет получить волокно с высокими показателями прочности и щелочестойкости.

В Республике Беларусь данное изобретение может быть использовано на предприятии ОАО "Полоцк-Стекловолокно".

Источники информации:

1. RU 2303005, 2007.
2. EP 1908737, 2008.
3. US 8501643, 2013.
4. RU 2540676, 2015.
5. US 9073780, 2015 (прототип).