

# ПЕРЕРАБОТКА ТУГОПЛАВКИХ ГОРНЫХ ПОРОД В МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОЛОКНА

Т.К. Углова, Н.Н. Ходакова, С.Н. Новоселова, О.С. Татаринцева

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий  
Сибирского отделения РАН

*Показана возможность переработки тугоплавких горных пород с высоким модулем кислотности, обуславливающим повышенные вязкостные характеристики расплава, в минеральные непрерывные и штапельные волокна.*

*Ключевые слова:* горные породы, химический состав, модуль кислотности, плавкость, вязкость, кристаллизация, штапельные и тонкие непрерывные волокна, минеральная вата.

Несмотря на то, что в России запасы минерального сырья практически неисчерпаемы, число месторождений горных пород, полностью удовлетворяющих требованиям нормативной документации к сырью для производства минеральных волокон по химическому составу [1, 2], ограничено. Поэтому актуальными являются исследования пород, в которых содержание одного или нескольких компонентов находится на границе допустимого, в целях установления возможности получения из них волокон различного вида – штапельных или непрерывных. В качестве материала для изучения в настоящей работе использовали андезит Уральского региона с повышенным содержанием общего железа и модулем кислотности  $M_k$ , значительно превышающим рекомендованные оптимальные значения – 3...6 (таблица 1).

Таблица 1

Химический состав горных пород

| Оксид                                | Содержание оксида, % масс. |        |         |
|--------------------------------------|----------------------------|--------|---------|
|                                      | Андезит                    | Диабаз | Базальт |
| SiO <sub>2</sub>                     | 50,14                      | 46,32  | 52,10   |
| TiO <sub>2</sub>                     | 0,92                       | 0,62   | 0,90    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 14,28                      | 15,08  | 15,07   |
| FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10,04                      | 13,11  | 10,43   |
| Fe <sub>2</sub> S                    | 7,30                       | –      | –       |
| MnO                                  | 0,30                       | 0,28   | –       |
| MgO                                  | 3,36                       | 9,80   | 6,56    |
| CaO                                  | 4,85                       | 8,61   | 10,42   |
| K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O | 4,15                       | 2,42   | 3,11    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>        | 1,22                       | 0,84   | 0,21    |
| SO <sub>3</sub>                      | 0,04                       | –      | 0,03    |
| п.п.п                                | 3,40                       | 2,90   | 1,20    |
| $M_k$                                | 7,85                       | 3,3    | 4,9     |
| K                                    | 6,1                        | 3,6    | 4,0     |

Для сравнения в работе приведены данные по двум ранее исследованным породам: базальту Марнеульского месторождения, используемому для производства тонких непрерывных волокон, и диабазу Буготагского

месторождения, из которого в промышленных условиях получают супертонкое волокно – базальтовую вату высокого качества.

Согласно литературным данным [3, 4], повышенный модуль кислотности увеличивает вязкость расплава и скорость его твердения. Высокая вязкость, в свою очередь, отрицательно влияет на процесс волокнообразования и качество продукции: снижает производительность, увеличивает затраты энергии и содержание неволоконистых включений (корольков) в минераловатном ковре. Большое количество соединений железа повышает смачивающую способность расплавов. Это приводит к затеканию фильерных отверстий и обрывности нити при увеличении температуры переработки, сокращая температурный интервал выработки волокна.

Исследование любой породы начинается с определения температурного интервала ее плавления. Температура, при которой отмечается прилипание образца породы к подложке, считается начальной  $T_{н.пл.}$ , а температура  $T_{к.пл.}$ , при которой образец полностью расплавляется – конечной [4].

Важным свойством при получении расплавов горных пород является скорость плавления, зависящая от совокупности процессов, приводящих к образованию гомогенной стекломассы, лишенной пузырьков. Скорость плавления оценивается по температурному интервалу и продолжительности плавления, ее можно выразить как функцию отношения тугоплавких оксидов к более легкоплавким. Применительно к горным породам постоянная плавкости примет следующий вид:

$$K = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2 + FeO + Fe_2O_3}{CaO + MgO + Na_2O + K_2O},$$

где SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO и др. – массовое содержание оксидов, %.

Чем меньше значение постоянной, тем легче горная порода поддается плавлению.

Проведенные ранее экспериментальные исследования показали, что горные породы, из которых возможно получение волокон по плавкости условно можно разделить на две группы.

К первой относятся андезиты, андезитобазальты, андезитовые порфириды и некоторые диабазы, конечная температура плавления которых равна 1450 °С и выше, а  $K \geq 4,5$ .

Вторую группу составляют горные породы, конечная температура плавления которых ниже 1450 °С. Это большая часть диабазов, амфиболиты, габбро-диабазы, амфиболитизированный пироксенит, базальты, базаниты, пироксеновый порфирит и др. с  $K < 4,5$ .

Для производства волокон предпочтительнее использовать горные породы второй группы, так как благодаря высокой скорости плавления требуется меньше энергозатрат для получения расплава и возможно использование малогабаритных печей.

Андезит начинает расплавляться при температуре 1200 °С и переходит в расплав при 1450 °С, однако, как показали исследования под микроскопом, в нем содержится большое количество нерасплавившихся частиц и газовых включений.

Высокий показатель плавкости (таблица 1), а также отсутствие гомогенности расплава позволяют отнести исследуемую породу к тугоплавким, переработка которых возможна при температуре выше 1450 °С.

Учитывая, что повышение температуры плавления способствует получению более однородного по химическому составу и менее газонасыщенного расплава, исследование его технологических свойств проводили на стекле, сваренном на установке с индукционным способом плавления, обеспечивающим температуру нагрева 1800-2000 °С. Процесс плавления породы в индукционном тигле проходил нестабильно, с бурным кипением и быстрым застыванием в местах с пониженной температурой. Об этом свидетельствовало образование корки над расплавом в тигле и застывание расплава на выходе из него.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости вязкости расплава, измеренной с помощью ротационного вискозиметра РВЦ-К90РИ, из которых видно, что в предполагаемом интервале выработки волокон (1300-1450 °С) у исследуемого расплава она значительно превышает значения, характерные для большинства расплавов, исполь-

зуемых в промышленности для производства волокон [5, 6].

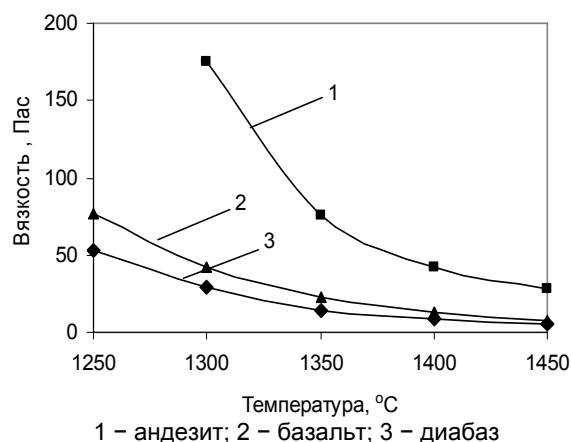


Рисунок 1. Температурная зависимость вязкости расплавов горных пород

Способность расплава к волокнообразованию ограничивается его склонностью к кристаллизации и сродством к материалу фильеры, через которую вытягивается волокно. Нарботка непрерывного волокна считается стабильной, если в процессе его получения отсутствуют обрывность, пульсирование струи расплава на выходе из фильерного отверстия, неравномерность нити по диаметру.

Согласно многочисленным экспериментальным данным [7] высоковязкие расплавы обладают меньшей склонностью к кристаллизации (температура верхнего предела их кристаллизации составляет 1230-1240 °С), однако присутствие в расплаве андезита  $Fe_2S$ , служащего центром образования зародышей кристаллов, существенно увеличивает эту склонность. Кристаллизационные процессы в расплаве андезита начинаются при температуре 1300 °С, как и у расплава диабаза (таблица 2), но идут они более интенсивно, и при температуре 1266 °С наступает фаза сильной поверхностной кристаллизации (рисунок 2).

Расплав андезита за счет повышенного содержания соединений железа обладает высокой смачивающей способностью и при температуре 1360 °С растекается по платиновой пластине. Экспериментальная вытяжка волокна в лабораторных условиях на однофильерной установке показала, что эта температура определяет верхнюю границу интервала выработки волокна, так как дальнейшее повышение нагрева приводит к затеканию фильерного отверстия, обрыву волокна и прекращению процесса вытяжки. Из-за высокой вязкости расплава вытяжка непре-

рывного волокна возможна только через фильеру с диаметром отверстия 3,6 мм, тогда как в промышленных условиях используют в основном фильерные питатели с диаметром отверстий 1,8-2,2 мм.

Таблица 2

Кристаллизационная способность расплавов горных пород

| Порода  | Кристаллизация расплавов при температуре, °С |               |
|---------|----------------------------------------------|---------------|
|         | единичная                                    | поверхностная |
| Андезит | 1300                                         | 1266          |
| Базальт | 1240                                         | отс.          |
| Диабаз  | 1295                                         | 1210          |



Рисунок 2. Область поверхностной кристаллизации расплава при 1266 °С

Стабильное формирование непрерывных волокон из расплава андезита проходит в интервале температур 1310-1360 °С, причем диаметр их находится в прямой зависимости от температуры и скорости вытяжки (рисунок 3).

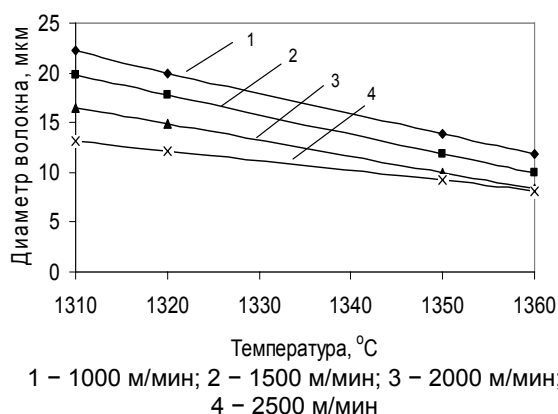


Рисунок 3. Зависимость диаметра волокна от температуры расплава и скорости вытяжки

Возможность получения из расплава тугоплавкой породы штапельного волокна проверена в опытно-промышленных условиях с индукционным способом плавления и акустическим раздувом расплава воздухом. Изго-

товленная минеральная вата соответствует требованиям нормативной документации для марки ВМТ (вата минеральная из тонкого волокна) [8] по всем показателям, за исключением «массовой доли неволоконистых включений» (таблица 3).

Таблица 3

Характеристики минеральной ваты

| Показатель                                                             | Результаты испытаний |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>                                           | 35                   |
| Диаметр волокна, мкм                                                   | от 3 до 6            |
| Массовая доля неволоконистых включений размером свыше 0,25 мм, % масс. | 12                   |
| Коэффициент теплопроводности при 25 °С, Вт/(м·К)                       | 0,041                |
| Содержание органических веществ, % масс.                               | отсутствуют          |
| Водостойкость, рН                                                      | 2,4                  |

В соответствии с механизмом волокнообразования [9] повышение вязкости расплава сопровождается значительным ростом содержания корольков, отличающихся формой и размерами. Так, повышение вязкости в 20 раз вызывает пятикратное увеличение их содержания. Полученные экспериментальные данные не противоречат теории. При изучении минеральной ваты под микроскопом в ней обнаружены различные виды корольков: круглые разного размера, капли с хвостиком, гантели, вытянутые овалы, кусочки стекла, чешуйки, пленки (рисунок 4).



Рисунок 4. Электронная фотография отсеянных из ваты корольков

Проведенные исследования подтвердили определяющее влияние химического состава минерального сырья на процессы переработки и качество сформированных волокон. На примере андезита показано, что тугоплавкие горные породы с повышенным модулем кислотности могут использоваться для получения тонких непрерывных и штапельных воло-

кон на установках с индукционным способом плавления.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ТУ 07508902-140-94. Сырье из горных пород для производства базальтовых волокон. Технические условия. – Бийск, 1994. – 10 с.
2. ТУ 88 УССР 023.001-89. Сырье из горных пород для производства непрерывного волокна. – Киев, 1989. – 10 с.
3. Структура, состав, свойства и формование стеклянного волокна / Под ред. М.С. Аслановой. – Ч. II. – 1969. – 90 с.
4. Махова М.Ф., Бачило Т.М., Томилко Г.Ф. // В кн. «Промышленность полимерных, мягких кровель-

- ных и теплоизоляционных материалов»: Реф. информ. – М.: ВНИИЭСМ, 1975. – Вып. 6. – С. 20-22.
5. Дубровский В.А., Рычко В.А., Бачило Т.М., Лысюк А.Г. // Стекло и керамика. – 1968. – № 12. – С. 18-20.
6. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф., Горобинская В.Д., Бомбырь Л.Н. // Стекло и керамика. – 1983. – № 9. – С. 14-16.
7. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.
8. ГОСТ 4640-93. Вата минеральная. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 7 с.
9. Тобольский Г.Ф. Минеральная вата и изделия из нее. – Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 1968. – 235 с.

## ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА НАМОТОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

В.В. Гаврилов<sup>1</sup>, А.Н. Блазнов<sup>1</sup>, В.Ф. Савин<sup>1</sup>, В.В. Самойленко<sup>2</sup>, О.В. Старцев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ООО «Бийский завод стеклопластиков»

<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий  
Сибирского отделения РАН

<sup>3</sup> Алтайский государственный университет

*Описана новая технология изготовления полых композитных стержней методом продольно-поперечной намотки. Предложена модель для расчета схемы укладки продольных и поперечных слоев с целью оптимизации массопроцентных характеристик изделий. С помощью экспериментальных исследований доказана адекватность модели и определены механические свойства намоточных изделий.*

*Ключевые слова: волокнистые композиционные материалы; продольно-поперечная намотка; схема армирования; трехточечный изгиб; продольный изгиб.*

### ВВЕДЕНИЕ

В современном мире в разных отраслях народного хозяйства широко применяются изделия из волокнистых полимерных композиционных материалов (ВПКМ), состоящих из отдельных волокон и связывающей их термoplastичной или терморективной матрицы. В зависимости от требований к эксплуатационным характеристикам и технологии производства расположение армирующих элементов может быть случайно ориентированным или упорядоченным с целью обеспечения заданной анизотропии свойств.

К наиболее часто применяемым ВПКМ по виду волокнистого материала относятся стекло-, базальто-, органо- и углепластики [1]. В настоящее время благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как высокая прочность, малая плотность, высокие электро- и

теплоизоляционные свойства, стойкость в химически агрессивных средах и низкая стоимость, наибольшее распространение получили стеклопластики.

Классическим способом изготовления стеклопластиков является пултрузионный способ непрерывного формования, позволяющий получать профильные изделия с постоянным сечением, такие как стержни, уголки, профильные полые изделия и т.д. Пултрузионные профили используются в строительстве в виде каркасных несущих сооружений, для изготовления окон, в электротехнике, в спорте. Обладая вышеперечисленными уникальными свойствами, пултрузионные стеклопластики имеют ряд недостатков:

- неполная реализация прочности волокон по отношению к массе полых тонкостенных многогранных изделий в сложонапря-