

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-12-83-96

^{1,*}Онищук В.И., ^{1,2}Лазарова Ю.С., ¹Прохоренков Д.С., ¹Фанина Е.А., ¹Линец В.В.¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова²АО «НПО СТЕКЛОПЛАСТИК»

*E-mail: v.onishchuk@mail.ru

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОВОЛОКНА, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ

Аннотация. Достижение технологического суверенитета в области производства композитных материалов сегодня требует оперативного увеличения объемов производства стекловолокон специального назначения. Вместе с тем, научные решения в этой области должны быть эффективны, как с технологической, так и экономической точки зрения. В статье представлены результаты исследований, формирующие представление о возможности применения техногенных отходов ТЭЦ в промышленном производстве электроизоляционных и высокомодульных стекловолокон. Поскольку технологическая эффективность волокнообразования во многом определяется склонностью расплавов к кристаллизации, то большая часть исследований была направлена на изучение процесса кристаллизации, определения температурного интервала кристаллизации и идентификации природы продуктов кристаллизации. Установлено, что в интервале температур 1100–1200 °С продукты кристаллизации представлены диоксидом и анортитом, которые при повышении температуры подвергаются аморфизации и последующем растворению в стеклофазе. В стекле S продукты кристаллизации в интервале температур 1200–1300 °С представлены минералами непрерывного изоморфного ряда альбит-анортит и незначительным содержанием железистых минералов – магнетита, гематита или гетита. Полученные данные позволят разрабатывать рациональные параметры процесса формирования стекловолокон или способы подавления такого нежелательного для технологии явления, как кристаллизация в интервале формования.

Ключевые слова: стекловолокна, составы, диаграммы состояния, кристаллизация, продукты кристаллизации, идентификация.

Введение. Являясь относительно «молодым» видом материала, получаемого из стекла, стекловолокно, благодаря своим уникальным качествам, уже к середине прошлого века завоевало широкую популярность при получении различных композитных материалов.

Применение стекловолокон в различных отраслях промышленности в начале этого века распределялось следующим образом: в строительстве зданий и сооружений различного назначения (29 %), транспорт (25 %), электричество и электроника (16 %), спорт и отдых (14 %), промышленное оборудование (11 %) [1].

Анализ областей применения композитных материалов в условиях современного состояния и тенденций развития разных отраслей промышленности и, в частности, потребностей ОПК России, наглядно свидетельствует о необходимости как интенсификации производства стекловолокон, так и интенсификации научных работ и практического применения их результатов для создания эффективных композитов, способных находить применение в авиационной [2–5], строительстве зданий и сооружений из стеклофибробетонов, усилении конструкций зданий при их восстановлении после частичных разрушений, а

также при создании оборудования для электроэнергетики, электронике, средствах индивидуальной баллистической защиты и др. [6–8].

Не менее важным фактором, стимулирующим интенсификацию отечественного производства стекловолокон и научных разработок в этой области, является необходимость достижения технологического суверенитета, обеспечивающего не только поддержание имеющегося уровня применения композитных материалов, но и кратного наращивания объемов их производства. Так, на сегодняшний день из всех используемых армирующих волокон, стекловолокна применяются в 78% от всех выпускаемых полимерных композитных материалов (ПКМ), как органической, так и неорганической природы [9]. Такое широкое их применение объясняется высокими показателями свойств, которые обеспечивают ПКМ высокую прочность, модуль упругости, долговременную эксплуатацию в условиях экстремальных температур и агрессивных сред.

По свойствам ПКМ подразделяются на две основные группы: низко- и высокомодульные. Низкомодульные стеклопластики армируют стекловолокнами типа E, а высокомодульные стеклопластики, к которым предъявляются более

высокие требования по прочности и жесткости, армируются стеклянными волокнами типа S, обладающими в сравнении с другими типами непрерывных волокон рекордными значениями прочности и модуля упругости.

Стекловолокна типа S и E по своему составу почти на 70 % состоят из суммы двух тугоплавких оксидов SiO_2 и Al_2O_3 , которые в состав стекла вводят путем использования качественных кварцевых песков и дорогостоящего технического глинозема, из чего вытекает необходимость их замены недефицитными и недорогими материалами – отходами техногенного происхождения.

В качестве материала, пригодного для производства стекловолокон типа E и S могут использоваться техногенные отходы [10, 11], образующиеся при сжигании углей с целью генерации электроэнергии тепловыми электростанциями, представляющие собой алюмосиликатный материал, химический состав которого близок к химическому составу непрерывных стеклянных волокон типа E, S.

Рациональность промышленного использования техногенных отходов ТЭЦ в качестве сырья в производстве стекловолокон будет иметь синергический эффект, поскольку обеспечивает решение не только технологических, но и экологических проблем, связанных с переработкой огромных накопленных десятилетиями объемов золоотвалов.

Методы, оборудование, материалы. Идентификация продуктов кристаллизации стекол типа E и S, синтезированных на основе техногенных отходов ТЭЦ [10,11], проводилась с использованием общепринятых методик и оборудования, позволяющего достоверно установить природу кристаллических фаз, образовавшихся в стеклах при определенных температурах.

На первом, априорном этапе производилась теоретическая оценка кристаллизации опреде-

ленных продуктов в исследуемых составах стекол, синтезированных в системах $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [12].

Синтез стекол проводился в лабораторной стекловаренной печи с карбидкремниевыми электронагревателями в корундовых тиглях вместимостью 200 мл. Общая длительность синтеза составила 8 ч, из которых выдержка при максимальной температуре – 1 ч. Выдержка при максимальной температуре с целью дегазации расплава производилась для стекла E при температуре 1450 °С, для стекла S – 1500 °С.

Комплексная идентификация продуктов кристаллизации проводилась методами растровой электронной микроскопии при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMU, позволяющего получать СЭМ изображения и проводить анализ элементного состава в реальном времени и рентгенофазового анализа, выполняемого на рентгеновском дифрактометре ARLX'TRAC последующей расшифровкой рентгеновских порошковых дифрактограмм [13].

Основная часть. Бесщелочное алюмоборосиликатное стекло E имеет эвтектический состав в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ со следующим содержанием оксидов: 62 % SiO_2 , 14,7 % Al_2O_3 и 23,3 % CaO , содержащие щелочей поддерживается на уровне менее 2%. Высокомодульные стекловолокна (S) синтезируют в двух областях: либо в системе магниально-алюминатных составов с содержанием до 80 мас.% SiO_2 и Al_2O_3 , при обязательном присутствии одного из анионов, уплотняющих структуру стекла (MgO , TiO_2 , ZrO , Li_2O , ZnO), либо в области, где ограничиваются наличием только оксидов кремния, и в стекло вводится до 50 мас. % оксидов металлов, повышая его плотность, при этом MgO достигает до 20 мас. % [14, 15].

В таблице 1 представлены химический состав золы-уноса Рефтинской ГРЭС и химические составы стекол типов E и S, синтезированных на ее основе.

Таблица 1

Химические составы золы-уноса и синтезированных на ее основе стекол типа E и S

Тип стекла	Содержание оксидов, мас.%									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3	Σ
ТО ТЭЦ	61,40	26,69	6,81	0,63	2,38	0,26	0,62	1,15	0,06	100
E	55,6	13,6	2,8	4,0	21,1	1,9	0,3	0,5	0,2	100
S	50,70	22,82	4,71	5,50	8,73	5,73	0,62	0,98	0,21	100

В опубликованных ранее результатах исследований по определению рациональности эффективного применения зол-уноса [10, 11] было отмечено, что в процессе лабораторной варки и выработки экспериментальных стекол, а также по-

следующей их термообработке наблюдался процесс их кристаллизации. Этот факт потребовал выполнения более детальных и разносторонних исследований этих процессов, поскольку именно

кристаллизация подавляюще определяет успешность волокнообразования и качество непрерывных волокон

В технологии стекловолокон [14, 15] вытягивание волокна происходит при определенном значении вязкости стекломассы, как правило, логарифм вязкости находится в пределах от 2,8 до 3, а температура расплава, соответствующая этой вязкости (температура выработки) должна быть минимум на 40°C выше, чем температура появления первых кристаллов (верхний предел кристаллизации), и процесс вытягивания волокна из расплава должен завершиться до появления первых кристаллов в стекле. Температура верхнего предела кристаллизации, установленная методом закалки, у синтезированного стекла E составляет 1230 °C, у стекла S – 1330 °C [16]. Поскольку выработка стекловолокна происходит из расплава, то помимо температуры верхнего порога кристаллизации важно знать и состав первичной кристаллической фазы, чтобы иметь возможность скорректировать химический состав стекла при необходимости.

Одним из первичных способов определения состава кристаллических фаз и дальнейшего упрощения поиска пиков на рентгенограмме является исследование трехкомпонентной диаграммы состояния синтезированных стекол. Расположение экспериментальных составов стекол E и S на диаграмме состояния системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ приведены на рисунке 1. На рисунке 2 приведено расположение экспериментального состава стекла S на диаграмме состояния системы MgO-Al₂O₃-SiO₂.

Состав стекла E близок к эвтектическому составу с температурой плавления 1170°C, а первичной фазой являются кристаллы анортита, также возможно выделение кристаллов волластонита и тридимита. Анортит (CaO·Al₂O₃·2SiO₂)

плавится при 1553 °C и существует в трех модификациях: триклинной, ромбической и гексагональной. Гексагональная модификация образуется при кристаллизации стекла состава анортита при 1350 °C, а ромбическая – при 950 °C [12].

На кальцийалюмосиликатной диаграмме точка состава S находится в поле кристаллизации муллита с возможным появлением в ходе кристаллизации анортита и корунда. На магнийалюмосиликатной диаграмме состояния, которая является достаточно сложной из-за инконгруэнтного характера плавления тройных соединений, точка состава S располагается также в поле кристаллизации муллита. Составы, лежащие в поле кристаллизации муллита или шпинели, имеют более сложные пути кристаллизации.

Пограничные кривые между полями кристаллизации сапфирина-шпинели и муллита-кордиерита инконгруэнтны, а инвариантная точка с температурой 1482 °C между полями шпинели, муллита и сапфирина является точкой двойного опускания. По этому пути кристаллизации расплавов могут проходить две тройные инвариантные точки и заканчиваться в третьей. Путь кристаллизации его пойдет с выделением муллита, далее фазовые превращения пойдут по схеме: расплав муллит + жидкость муллит (растворяется) + кордиерит (образуется) + жидкость кордиерит + жидкость кордиерит + тридимит + жидкость (в точке эвтектики): кордиерит + тридимит + протоэнстатит + жидкость кордиерит + тридимит + протоэнстатит. Кристаллизация закончится в эвтектике при температуре 1355 °C. Таким образом, кристаллы муллита на пограничной кривой растворяются, и путь кристаллизации покинет пограничную кривую в точке исчезновения кристаллов муллита [12].



Рис. 3. Расположение экспериментальных составов стекол E и S на диаграмме состояния CaO-Al₂O₃-SiO₂

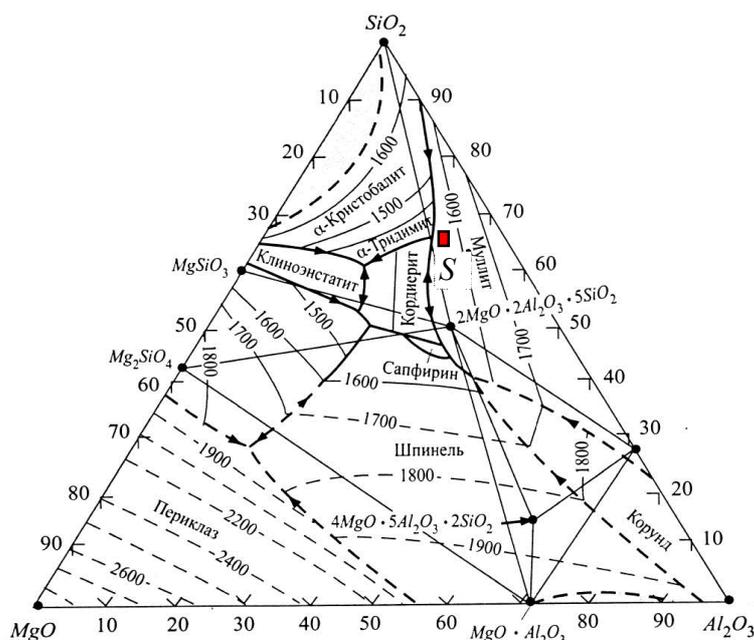


Рис. 2. Расположение экспериментального состава стекла S на диаграмме состояния $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Кордиерит отличается сложным полиморфизмом. Одна из имеющих для нас значение полиморфная модификация получается при быстрой кристаллизации стекла состава 2:2:5 ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) при 1000–1300 °С, кристаллы имеют гексагональную симметрию; кордиерит ромбической сингонии получается при длительной кристаллизации стекол ниже 950 °С [12].

Необходимо заметить, что диаграмма состояния $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ рассчитана для равновесной кристаллизации, а при выработке непрерывного стекловолокна процессы кристаллизации далеки от равновесных, поэтому анализ возможной природы выделяющейся кристаллической фазы являлся априорным и требовал экспериментального изучения.

Процессы кристаллизации в стеклах, формы и размеры образующихся кристаллов, позволяющих идентифицировать продукты кристаллизации, уже давно исследовались при помощи электронной микроскопии, а возможность выполнения анализа элементного состава любой точки, находящейся в поле наблюдения в режиме реального времени существенно повысило точность и достоверность идентификации их природы.

На микрофотографиях (рис. 3) представлена структура стекла типа E, термообработанного в течение 1 ч при температуре 1100 °С. Микрофотографии сделаны с различной степенью увеличения, что позволило детально изучить не только форму, но и определить элементный состав выкристаллизовавшейся фазы.

На микрофотографиях видно, что на фоне стекловидной фазы (области № 3, 4, 5, 7, 8, 11) наблюдаются участки с крупными кристаллами призматической формы (области № 1, 2, 6, 9, 13). Кристаллы такой формы относят к ромбической, моноклинической, триклинной сингониям нижней категории.

Из таблицы 2 видно, что кристаллы, имеющие призматическую форму (точки 1, 2, 6, 9, 12, 13), преимущественно состоят из оксидов кремния, кальция, магния, алюминия и имеют сходный с диопсидом $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ химический состав, мас. %: 25,9 CaO, 18,5 MgO; 55,6 SiO₂. Химический состав в точках № 3, 4, 5, 7, 8, 10, 11, 14, 15, 16 близок к химическому составу анортита $\text{Ca}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, мас. %: 20,1 CaO; 36,7 Al₂O₃; 43,2 SiO₂. Не менее важным подтверждением приведенных доводов является и факт того, что анортит и диопсид образуют призматические кристаллы, что подтверждается приведенными на рисунке 3 микрофотографиями.

Заключительным действием по идентификации природы кристаллической фазы являются результаты рентгенофазового анализа. На рентгеновских порошковых дифрактограммах (рис. 4) термообработанного при 1100 °С стекла E, имеются рефлексы, межплоскостное расстояние которых позволяет идентифицировать природу кристаллов, соответствующую алюмосиликатам кальция и магния, в частности диопсиду и анортиту (3.486, 3.215, 2.988, 4.049, 3.770, 3.215, 2.515).

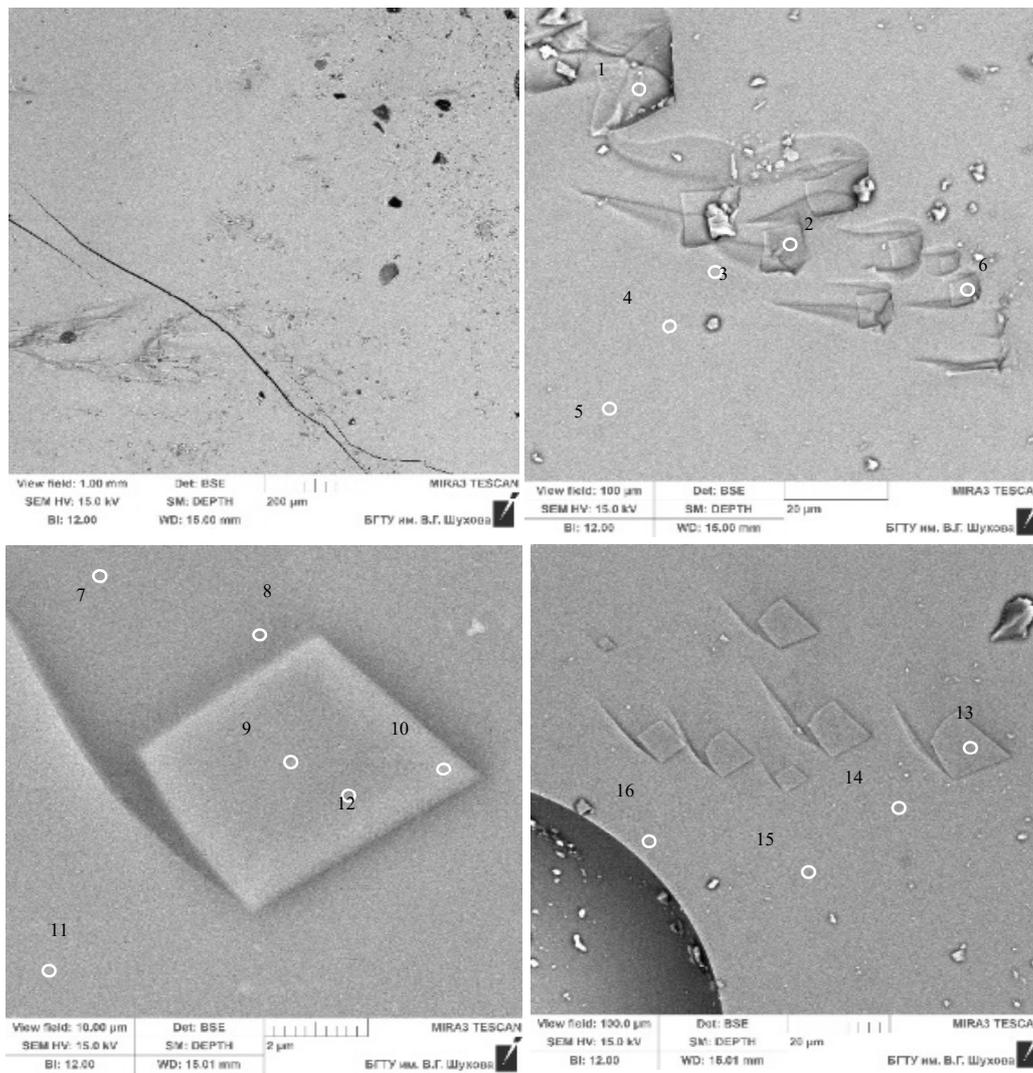


Рис. 3. Структура стекла Е, термообработанного при 1100°C

Таблица 2

Элементный и оксидный составы точек, отмеченных на микрофотографиях стекла Е, термообработанного при 1100 °С

Точки составов	Вид выражения состава в поле наблюдения									
E1100. № 1, 2, 6, 9, 12, 13	Элементный состав, мас.%									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
	4,80	45,00	0,18	8,23	3,37	21,43	-	15,13	0,43	1,38
	Оксидный состав, мас.%%									
	-	-	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	-	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
-	-	0,49	13,8	12,7	45,8	-	21,2	0,72	3,94	
E1100. № 3, 4, 5, 7, 8, 10, 11, 14, 15, 16	Элементный состав, мас.%									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
	5,77	47,67	1,68	1,38	7,20	23,18	0,28	11,44	0,25	1,15
	Оксидный состав, мас.%%									
	-	-	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
-	-	3,75	3,62	26,14	50,71	0,65	18,11	0,45	3,80	

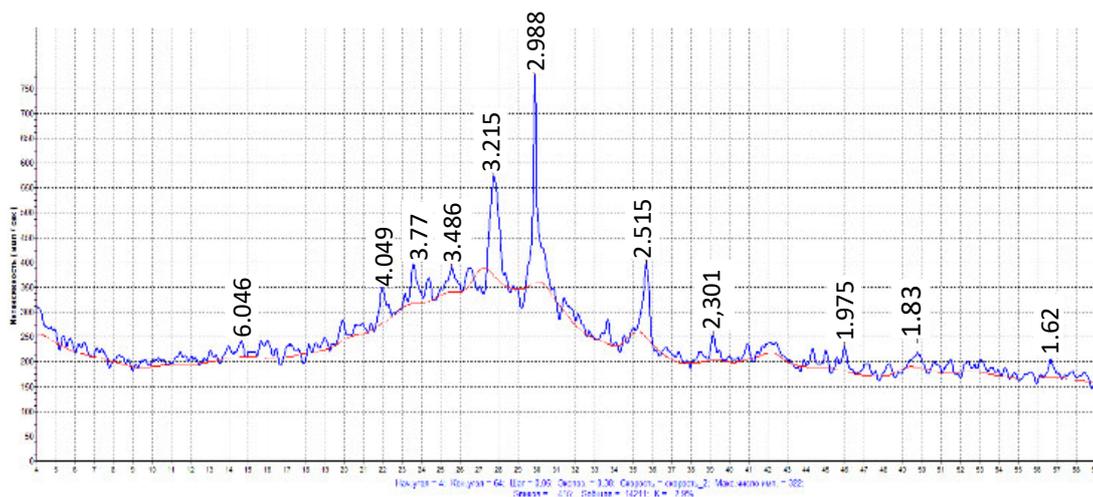


Рис. 4. Порошковая рентгеновская дифрактограмма стекла Е, термообработанного при 1100 °С

В стеклах типа Е, синтезированных в поле эвтектик систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, основной кристаллической фазой является анортит. При добавлении в состав более 2 % MgO первичная фаза появляется в форме диопсида; анортит в этом случае является вторичной фазой. При увеличении содержания CaO на 2 % в стекле эвтектического состава, мас. %: 23,3 CaO ; 14,7 Al_2O_3 ; 62,0 SiO_2 в качестве первичной фазы кристаллизуется волластонит.

Стекла типа Е должны быть близкими по составу к эвтектике тридимит-волластонит-анортит и содержать не более 2,0 % MgO , при значительном смещении из эвтектической области состав первичной кристаллической фазы изменяется от диопсида к анортиту, волластониту и при увеличении содержания кремнезема к кристобалиту. Стекла с кристаллами кристобалита очень хрупкие, что при выработке волокна приводит к высокой обрывности. Для стекол на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ при смещении из эвтектической области, замена CaO на MgO до 5 % или на Al_2O_3 до 3 %, а также добавка к стеклам 2–3 % MgO , Al_2O_3 или 5 % V_2O_5 приводит к снижению темпе-

ратуры ликвидуса. Вместе с тем при введении более 5 % MgO первичной фазой кристаллизации является энстанит ($\text{MgO}-\text{SiO}_2$) и диопсид, которые обладают большой скоростью роста [14].

На микрофотографиях стекла Е (рис. 5), термообработанного при 1200 °С, наблюдается процесс постепенной аморфизации кристаллов за счет их расплавления, сопровождающийся «размытием» граней как крупных (до 40 мкм), так и мелких (до 5 мкм) кристаллов различной формы. При этом наблюдается увеличение площади, занимаемой стеклофазой, что подтверждается видом рентгеновской порошковой дифрактограммы (рис. 6), представленной аморфным галло, а одиночный пик с межплоскостным расстоянием 2,163 Å не позволяет идентифицировать природу оставшегося кристаллического включения.

По химическому составу остаточные кристаллы можно разделить на две группы: обогащенные алюминием и кремнеземом, и группу кристаллов, имеющих химический состав, приближенный к составу анортита и составу самого стекла (табл. 3).

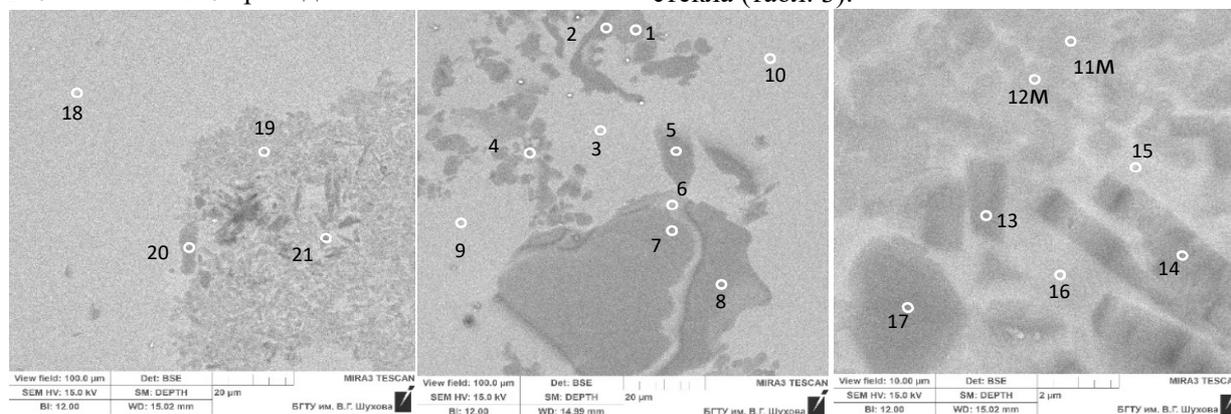


Рис. 5. Структура стекла Е при термообработке 1200 °С



Рис. 6. Порошковая рентгеновская дифрактограмма стекла Е, термообработанного при 1200 °С

Таблица 3

Элементный и оксидный составы точек, отмеченных на микрофотографиях стекла Е, термообработанного при 1200 °С

Точки составов	Вид выражения состава в поле наблюдения									
E1200. № 2, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 17, 20, 21	Усредненный элементный состав, мас. %									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
	4,47	48,21	2,00	0,64	12,94	21,48	0,11	9,35	0,19	0,82
	Усредненный оксидный состав, мас. %									
	-	-	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
-	-	4,6	0,91	41,73	39,1	0,23	11,17	0,27	2,0	
E1200. № 1, 3, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 18	Усредненный элементный состав, мас. %									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
	4,25	47,37	1,29	1,88	7,67	22,23	0,21	12,29	0,27	2,45
	Усредненный оксидный состав, мас. %									
	-	-	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
-	-	3,25	2,92	26,2	44,29	0,47	16,03	0,4	6,54	

Скорее всего, в стеклах Е остаточной кристаллической фазой при 1200 °С являются частично аморфизированные алюмосиликаты, наиболее вероятно представленные анортитом, а также смесью минералов – муллита, силлиманита, кианита.

В отличие от стекла Е, термообработанное при 1200 °С стекло S имеет развитую кристаллическую структуру, то есть представляет собой стеклокристаллический материал с тонкозернистой структурой и небольшими участками аморфной стеклофазы; кристаллы в поле наблюдения имеют размеры в диапазоне 0,5–3,0 мкм (рис. 7), характеризуются октаэдрической и додекаэдрической формой и образуют кристаллические сростки и друзы.

Химический состав кристаллов (табл. 4) представлен оксидами магния, алюминия и железа, что свойственно шпинелям. Высокое содержание

количества железа так же позволяет предположить нахождение в кристаллической фазе минералов с высоким содержанием оксидов железа – магнетита, гематита, лимонита, гетита или сидерита. Не исключается и то, что часть минеральной фазы может быть представлена алюмосиликатами изоморфного ряда плагиоклазов – альбит Na(AlSi₃O₈)-анортит Ca(Al₂Si₂O₈).

С целью сравнительной оптической идентификации кристаллов, используемой при петрографическом анализе минералов, приводятся фотографии внешнего вида кристаллов [17] магнетита, кордиерита, анортита и альбита (рис. 8).

Из приведенных фотографий (рис. 8) видна схожесть форм кристаллов предполагаемых минералов с формой идентифицируемых кристаллов. Вместе с тем необходимо отметить, что в поле наблюдения не все кристаллы имеют октаэдрическую форму; некоторые кристаллы (точки 10 и 11, рис. 7) имеют размытую форму граней.

Не менее интересной являлась идентификация фазы гетерогенной системы, элементный и

химический состав которой отмечен точками 1, 5, 6, 9 (рис. 7).

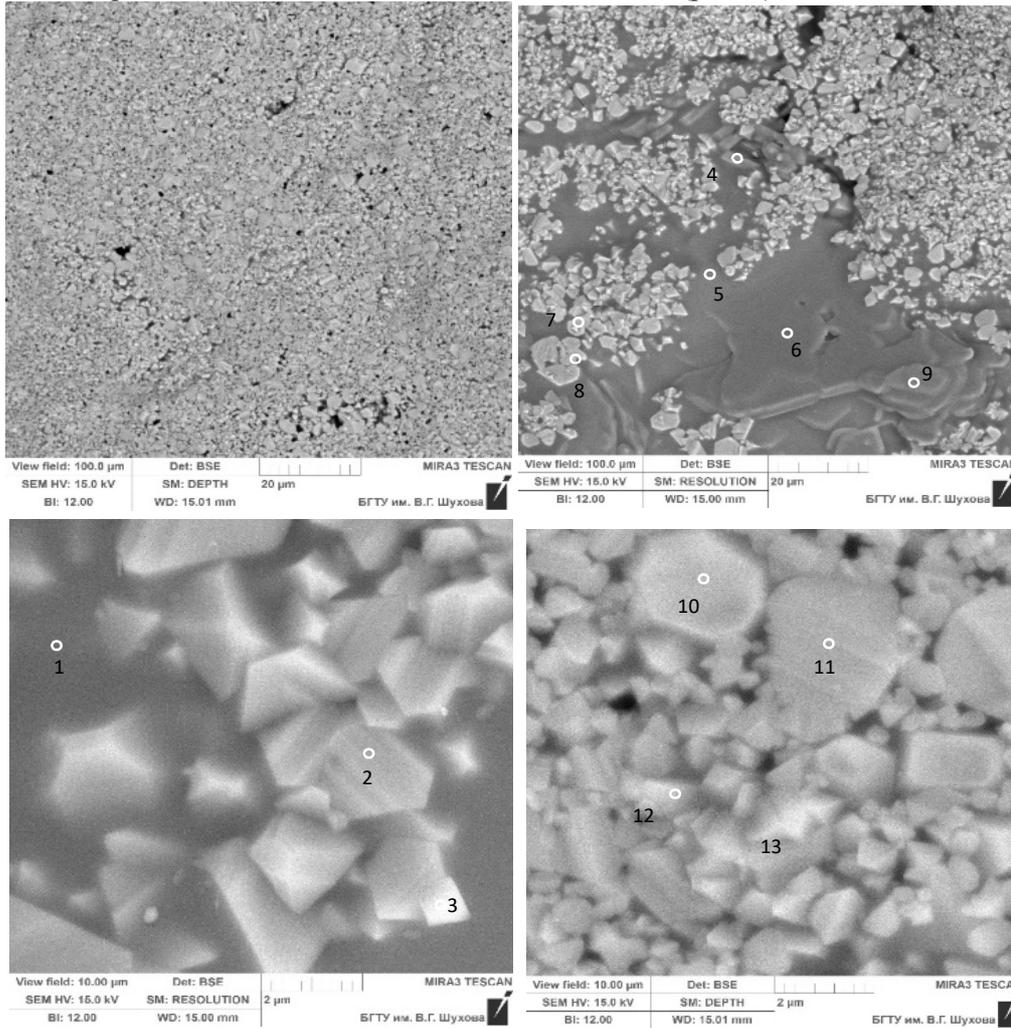


Рис. 7. Структура стекла S при термообработке 1200 °С

Таблица 4

Элементный и оксидный составы точек, отмеченных на микрофотографиях стекла S, термообработанного при 1200 °С

Точки составов	Вид выражения состава в поле наблюдения									
S1200. № 2, 10, 11, 13	Усредненный элементный состав, мас. %									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
	5,48	39,68	0,17	12,85	14,79	0,43	–	0,13	0,31	26,16
	Усредненный оксидный состав, мас. %									
	–	–	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
–	–	0,27	24,19	32,15	1,09	–	0,20	0,58	41,53	
S1200. № 1, 5, 6, 9	Усредненный элементный состав, мас. %									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
	5,71	47,56	3,77	2,13	11,25	20,38	0,49	5,18	0,52	3,02
	Усредненный оксидный состав, мас. %									
	–	–	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
–	–	5,79	4,06	24,48	50,76	0,67	8,34	0,98	4,92	

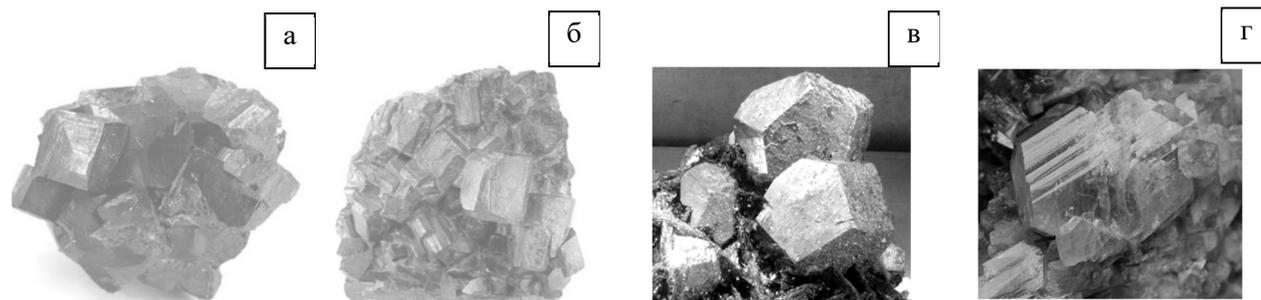


Рис. 8. Фотографии кристаллов магнетита (а), кордиерита (б), анортита (в), альбита (г)

Так, в поле наблюдения усредненный химический состав точек 1,5,6 и 9 (рис.7), представлен, масс. %: 50,76 SiO₂; 0,98 TiO₂; 24,48 Al₂O₃; 4,92 Fe₂O₃; 8,33 CaO; 4,06 MgO; 5,79 Na₂O; 0,67 K₂O. Такое содержание оксидов весьма схоже с составом кордиерита – циклосиликатом магния, железа, алюминия – Al₃(MgFe)₂[Si₅AlO₁₈]. Железо присутствует почти всегда, и существует твердый раствор богатого магнием (Mg) кордиерита и богатого железом (Fe) секанинита с формулой ряда от (Mg,Fe)₂Al₃(Si₅AlO₁₈) к (Fe, Mg)₂Al₃(Si₅AlO₁₈) [18]. Химический состав кордиерита имеет значительные колебания оксидов в пределах, мас. %: 43,27–51,36 SiO₂; 29,96–35,6 Al₂O₃; 1,48–13,68 MgO; до 15,31 FeO и до 9,94 Na₂O.

Необходимо отметить, что класс симметрии кордиерита определяется как ромбо-бипирамидальный, то есть формы кристаллов кордиерита представляют собой октаэдры, следовательно, являются подобными кристаллам магнетита. Кристаллы альбита и анортита имеют триклинную сингонию, и в поле наблюдения такие кристаллы также имеют место.

Петрографическая идентификация минеральной фазы в стеклокристаллических материалах, даже при наличии сведений о химическом

(элементном) составе определенных точек в поле наблюдения никогда не может быть исчерпывающей и объективной. Именно поэтому для достоверной идентификации используется третий вид исследования – рентгенофазовый анализ, обеспечивающий получения максимально возможной достоверности минеральной природы идентифицируемой фазы.

Расшифровка рентгеновской порошковой дифрактограммы (рис. 9) при помощи кристаллографической и кристаллохимической Базы данных для минералов и их структурных аналогов [19] показала, что минеральная фаза, выкристаллизовавшаяся в стекле S после термообработки при температуре 1200 °С, представлена несколькими кристаллическими фазами – минералами непрерывного изоморфного ряда альбит-анортит: лабрадоритом (3.177, 3.2, 4.04, 3.2, 3.14), альбитом (4.04, 3.17, 3.2, 3.75, 3.22) и анортитом (3.19, 3.178, 3.26, 4.038, 3.209). Также в смеси указанных минералов имеют место примеси, кристаллы которых содержат значительное количество железа, представляющие собой, предположительно, магнетит (2.53, 2.524, 1.48, 2.964, 2.527) гематит (2.7, 2.519, 1.696, 1.842, 1.487) или гетит (4.19, 2.44, 2.69, 1.719, 1.56).

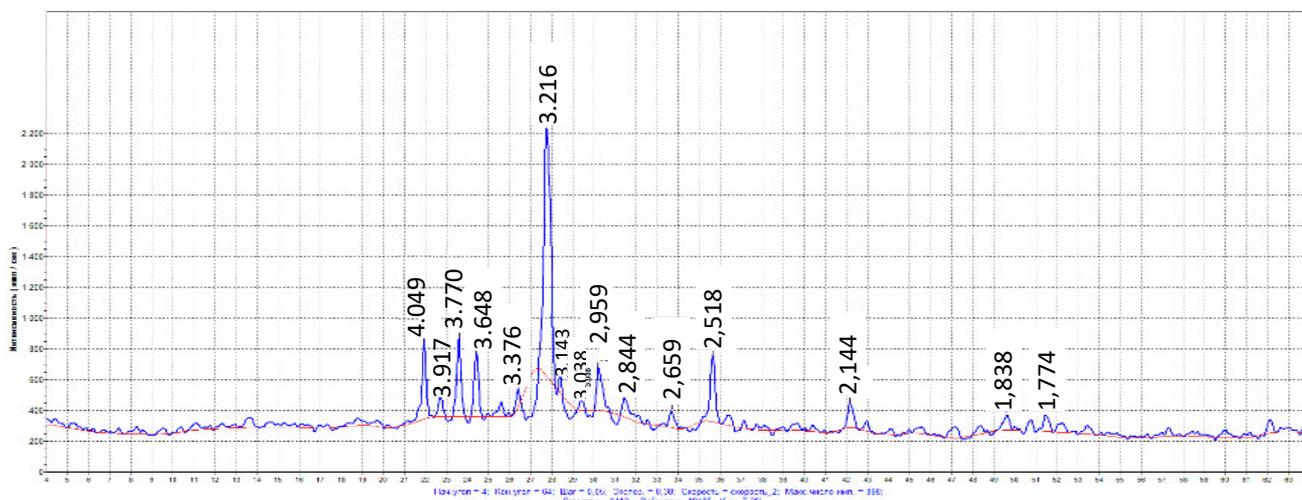


Рис. 9. Порошковая рентгеновская дифрактограмма стекла S, термообработанного при 1200 °С

Также необходимо отметить, что предположение о том, что в составе кристаллической фазы имеет место кордиерит, не подтвердилось, поскольку в большинстве CPDS карт различных структурных типов кордиерита [19] межплоскостное расстояние (d) основного рефлекса (интенсивность 100 %) составляет 8,46 Å.

На микрофотографиях стекла S, термообработанного при 1300 °C (рис. 10) крупных кри-

сталлов с четкими гранями и формой не наблюдается, и если говорить о кристаллизации «снизу», то есть при последовательном повышении температуры, то можно уверенно говорить о протекании процесса плавления кристаллической фазы с переходом в аморфизированное состояние, что подтверждается видом порошковой рентгеновской дифрактограммы (рис. 11), на которой отмечаются остаточные рефлексы минералов изоморфного ряда альбит-анортит (3.215, 3.357, 3.783).

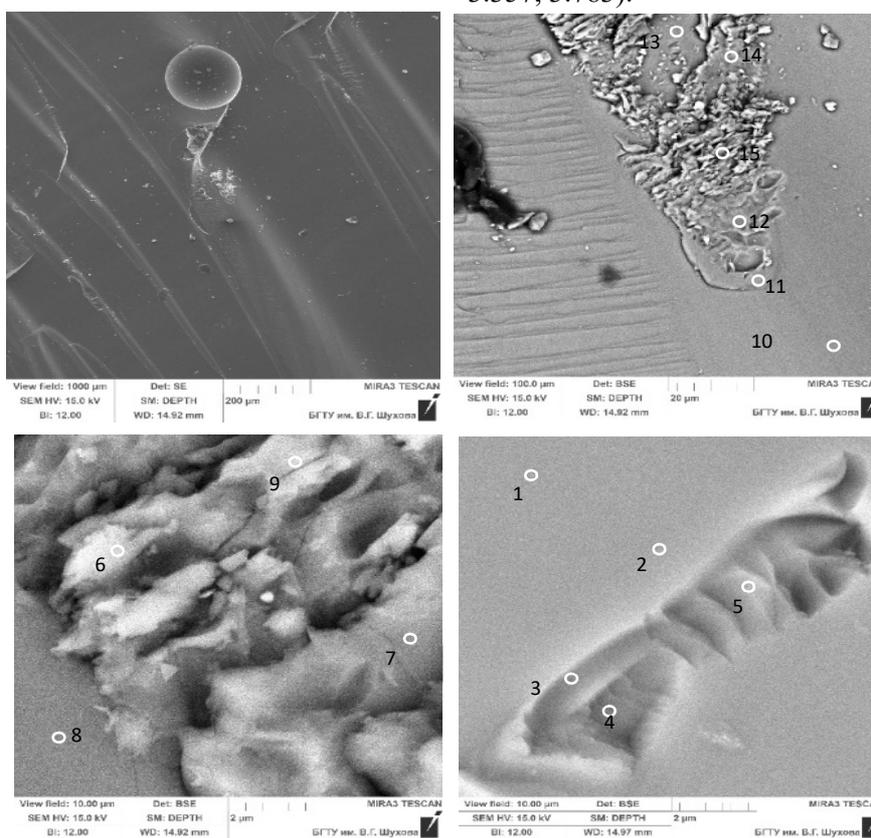


Рис. 10. Структура стекла S при термообработке 1300 °C

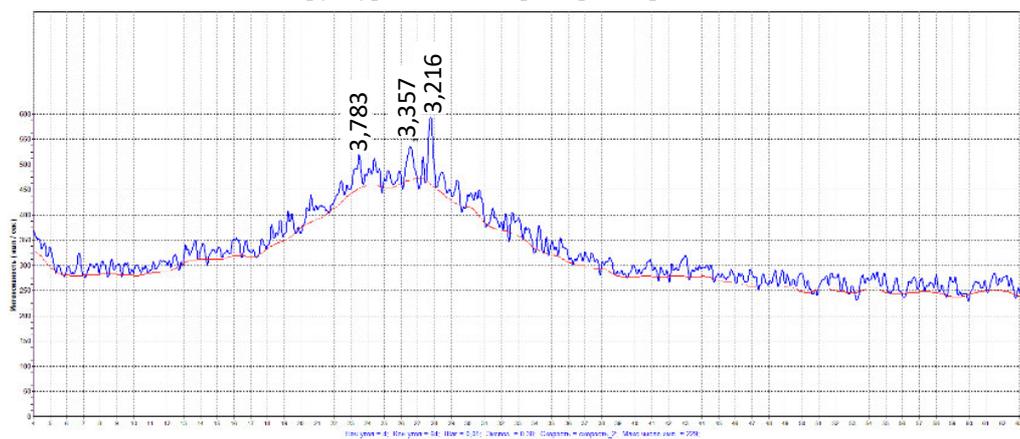


Рис. 11. Рентгеновская порошковая дифрактограмма стекла S, термообработанного при 1300 °C

Изучение химического состава кристаллической и аморфной стеклофазы, приведенных в оксидном виде (табл. 5), показало близость составов в точках подобных областей, приведенных на

рисунке 7 и химического состава стекла S (табл. 1).

Таблица 5

Элементный и оксидный составы точек, отмеченных на микрофотографиях стекла S, термообработанного при 1300 °С

Точки составов	Вид выражения состава в поле наблюдения									
	S1300. № 3, 4,5, 6, 7, 9, 15	Усредненный элементный состав, мас. %								
C		O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
5,48		39,68	0,17	12,85	14,79	0,43	–	0,13	0,31	26,16
Оксидный состав, мас. %										
–		–	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
–	–	0,25	24,17	32,11	1,12	–	0,22	0,62	41,51	
S1200. № 1,2, 8, 10,11, 13	Элементный состав, мас. %									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
	6,07	46,87	3,62	2,81	10,77	21,00	0,44	5,56	0,54	2,32
	Оксидный состав, мас. %									
	–	–	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
–	–	5,56	5,35	23,15	51,62	0,60	8,95	1,01	3,76	

Выводы. Анализ результатов проведенных исследований позволяет говорить о том, что интервалы кристаллизации стекол типов E и S, полученных на основе техногенных отходов ТЭЦ определены, а продукты кристаллизации в установленных интервалах температур достоверно идентифицированы.

Полученные результаты обеспечивают понимание того, при каких температурах необходимо реализовывать процесс формования стекловолокон типов E и S с высоким коэффициентом использования стекломассы при использовании техногенных отходов ТЭЦ в промышленном производстве. Так, температурный интервал формования стекловолокна типа E может иметь значения 1200...1240 °С, а для стекол типа S – 1300...1340 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ферхат К. Стекловолокно: его свойства и применение // Молодой ученый. 2019. №6 (244) С. 14–16.
2. Дориомедов М. С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №. 6-7 (89). С. 29–37. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-29-37.
3. Малая Е.В., Савин А.И. Композиционные материалы в современной авиации // Актуальные исследования. 2020. №49 (128). Ч.1. С. 6–9.
4. Сеношкин Н.П., Ямалиев Р.Р., Ялчибаева Л.Р. Применение композиционных материалов в конструкции БПЛА // Молодой ученый. 2011. №4 (27). Т.1. С. 59–61.
5. Серебренникова Н.Ю., Антипов В.В., Нефедова Ю.Н. Перспективы применения слоистых алюмокомпозитов на основе алюминий-литиевых сплавов в авиационных конструк-

циях нового поколения // Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники: материалы V Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 19 июля 2021 г.). ФГУП «ВИАМ». М.: ВИАМ, 2021. 315 с.

6. Стеклонаполненные полимерные композиционные материалы [Электронный ресурс] URL: <https://extxe.com/30122/steklonapolnennye-polimernye-kompozicionnye-materialy/> (дата обращения 25.09.23)

7. Усиление конструкций композиционными материалами [Электронный ресурс] URL: https://itexn.com/5179_usilenie-konstrukcij-kompozitnymi-materialami.html (дата обращения 25.03.23)

8. Кракович И.А. Обзор композитных материалов для усиления железобетонных конструкций // Молодой ученый. 2020. №20(310). С. 115–117.

9. Бандалетова Л.И., Бандалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1). Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2013. 118 с.

10. Онищук В.И., Лазарова Ю.С., Евтушенко Е.И. Оценка возможности использования золы Рефтинской ГРЭС в производстве непрерывного стекловолокна // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. №. 5. С. 71–81. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-5-71-81

11. Лазарова Ю.С. Новое сырье для производства стекловолокна // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород, 2023. С.108–113.

12. Эйтель В. Физическая химия силикатов/ Пер. с нем. И.В. Беккера, В.Г. Воано, А.А. Александровского; Под ред. проф. Д. С. Белянкина. - Ленинград : Онти. Химтеорет, 1936. 560 с.

13. Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г., Федорченко И.Н. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография. Металлургия, 1990. 262 с.

14. Асланова М.С., Колесов Ю.И., Хазанов В.Е., Ходаковский М.Д., Шейко В.Е.. Стекланные волокна. М.: Химия. 1979. 256 с.

15. Wallenberger F.T., Watson J.C., Li Hong. Glassfibers // ASM Handbook. 2000. No. 21. Pp. 27–34.

16. Лазарова Ю.С. Исследование процесса кристаллизации стекол для непрерывного стекловолокна, синтезированных на основе золы-уноса Рефтинской ГРЭС // Международная научно-техническая конференция молодых уче-

ных БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук. Сборник докладов Национальной конференции с международным участием. Белгород, 2022. С.119-125.

17. Магнетит/ [Электронный ресурс] URL: https://ya.ru/images/search?source=related&text=Магнетит+минерал+Кристаллы&pos=0&rpt=simage&img_url=https%3A%2F%2Fi1.wp.com%2Ffb.ru%2Fmisc%2Fi%2Fgallery%2F92214%2F2531467.jpg&lr=4(дата обращения 17.10.2023)

18. Минералогическая энциклопедия – mineralix. [Электронный ресурс] URL: <https://mineralix.ru/?ysclid=lopnulxh1g180118697> <http://mincryst.iem.ac.ru/rus/>(дата обращения 17.10.2023)

19. Кристаллографическая и кристаллохимическая Базы данных для минералов и их структурных аналогов. [Электронный ресурс] URL: <http://mincryst.iem.ac.ru/rus/>(дата обращения 17.10.2023)

Информация об авторах

Онищук Виктор Иванович, кандидат технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики. E-mail: v.onishchuk@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Лазарова Юлия Сергеевна, аспирант кафедры технологии стекла и керамики. Младший научный сотрудник АО «НПО СТЕКЛОПЛАСТИК». E-mail: juliaitsmee@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Прохоренков Дмитрий Станиславович, научный сотрудник ЦВТ. E-mail: bstu-cvt-sem@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Фанина Евгения Александровна, доктор технических наук, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности. E-mail: evgenia-@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Линец Валентин Владимирович, магистрант кафедры технологии стекла и керамики. E-mail: v.v.l.comrade@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила 21.11.2023 г.

© Онищук В.И., Лазарова Ю.С., Прохоренков Д.С., Фанина Е.А., Линец В.В., 2023

^{1,*}*Onishchuk V.I.*, ^{1,2}*Lazarova Yu.S.*, ¹*Prokhorenkov D.S.*, ¹*Linets V.V.*

¹*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*

²*JSC "SPA FIBERGLASS"*

*E-mail: v.onishchuk@mail.ru

IDENTIFICATION OF GLASS CRYSTALLIZATION PRODUCTS FOR THE PRODUCTION OF FIBERGLASS OBTAINED BASED ON MAN-MADE WASTE FROM THERMAL POWER PLANTS

Abstract. Achieving technological sovereignty in the field of production of composite materials today requires a rapid increase in production volumes of special-purpose glass fibers. At the same time, scientific solutions in this area must be effective, both from a technological and economic point of view. The article presents research results that form an idea of the possibility of using technogenic waste from thermal power

plants in the industrial production of electrical insulating and high-modulus glass fibers. Since the technological efficiency of fiber formation is largely determined by the tendency of melts to crystallize, most of the research was aimed at studying the crystallization process, determining the temperature range of crystallization and identifying the nature of crystallization products. It has been established that in the temperature range of 1100–1200 °C the crystallization products are represented by diopside and anorthite, which, with increasing temperature, undergo amorphization and subsequent dissolution in the glass phase. In glass S, the products of crystallization in the temperature range 1200–1300°C are represented by minerals of the continuous isomorphic series albite-anorthite and an insignificant content of ferruginous minerals – magnetite, hematite or goethite. The data obtained will make it possible to develop rational parameters for the process of forming glass fibers or methods for suppressing such an undesirable phenomenon for technology as crystallization in the molding range.

Keywords: glass fibers, compositions, state diagrams, crystallization, crystallization products, identification.

REFERENCES

1. Ferkhat K. Fiberglass: its properties and application. [Steklovolokno: ego svoistva i primeneniye]. A young scientist. 2019. No. 6. Pp.14–16. (rus)
2. Doriomedov M.S. Russian and world market of polymer composites (review) [Rossiiskii i mirovoi rynek polimernykh kompozitov (obzor)]. roceedings of VIAM. 2020. No. 6-7. Pp. 29–37. (rus). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-29-37
3. Malaia E.V., Savin A.I. Composite materials in modern aviation. [Kompozitsionnye materialy v sovremennoi aviatsii]. Current research. 2020. No.49. Part 1. Pp.6–9. (rus)
4. Seniushkin N.P., Iamaliev R.R., IAlchibaeva L.R. Application of composite materials in UAV design [Primeneniye kompozitsionnykh materialov v konstruktsii BPLA]. A young scientist. 2011. No.4. Vol.1. Pp. 59–61. (rus)
5. Serebrennikova N.Iu., Antipov V.V., Nefedova Iu.N. Prospects of application of laminated aluminum-fiberglass based on aluminum-lithium alloys in new generation aircraft structures. [Perspektivy primeneniia sloistykh aliumostekloplastikov na osnove aliuminii-litievnykh splavov v avia-tсионnykh konstruktsiiaakh novogo pokoleniia]. AdodeAcrobatReader. URL:<https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1353.pdf> (date of treatment 25.09.2023)
6. Glass-filled polymer composite materials [Steklonapolnennye polimernye kompozitsionnye materialy]. URL: <https://extxe.com/30122/steklonapolnennye-polimernye-kompozitsionnye-materialy/>(date of treatment 25.09.2023)
7. Reinforcement of structures with composite materials [Usilenie konstruktsii kompozitsionnymi materialami]. URL: https://itexn.com/5179_usilenie-konstrukcij-kompozitnymi-materialami.html(date of treatment 25.03.2023)
8. Krakovich I.A. Review of composite materials for reinforcement of reinforced concrete structures. [Obzor kompozitnykh materialov dlia usileniia zhelezobetonnykh konstruktsii]. A young scientist. 2020. No. 20. Pp. 115–117.
9. Bandaletova L.I., Bandaletov V.G. Polymer composite materials (part 1). [Polimernye kompozitsionnye materialy (chast' 1)]. Tomsk: Publishing House of Tomsk Polytechnic University, 2013. 118 p. (rus)
10. Onishchuk V.I., Lazarova Iu.S., Evtushenko E. I.Assessment of the possibility of using Reftinskaya GRES ash in the production of continuous fiberglass [Otsenka vozmozhnosti ispol'zovaniia zoly Reftinskoi GRES v proizvodstve nepreryvnogo steklovolokna]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2021. No. 5. Pp. 71–81. DOI:10.34031/2071-7318-2021-6-5-71-81
11. Lazarova Iu.S. New raw materials for the production of fiberglass. [Novoe syr'e dlia proizvodstva steklovolokna]. In the collection: International Scientific and Technical Conference of young scientists of V.G. Shukhova BSTU. 2023. Pp.108–113. (rus)
12. Eitel' V. Physical chemistry of silicates. [Fizicheskaiia khimiia silikatov]. Leningrad:Onti. Himteoret, 1936. 560 p.(rus)
13. Vegman E.F., Rufanov Iu.G., Fedorchenko I.N. Crystallography, mineralogy, petrography and radiography. [Kristallografiia, mineralogiia, petrografiia i rentgenografiia. Metallurgiiia.]. Moscow, 1990, 262 p.(rus)
14. Aslanova M.S., Kolesov Iu.I., KHazanov V.E., KHodakovskii M.D., SHEiko V.E..Glass fibers. [Stekliannye volokna]. Moskva: Chemistry, 1979. 256 p.(rus)
15. Wallenberger F.T., Watson J.C., Hong L. Glassfibers. ASMHandbook. 2000. No. 21. Pp. 27–34.
16. Lazarova Iu.S. Investigation of the crystallization process of glasses for continuous fiberglass synthesized on the basis of fly ash Reftinskaya GRES. [Issledovanie protsessa kristallizatsii stekol dlia nepreryvnogo steklovolokna, sintezirovannykh na osnove zoly-unosa Reftinskoi GRES]. In the collection: International Scientific and Technical Conference of young scientists of V.G. Shukhov BSTU,

dedicated to the 300th anniversary of the Russian Academy of Sciences. Collection of reports of the National Conference with international participation. 2022. Pp. 119–125. (rus)

17. Magnetite. [Magnetit]. URL: https://ya.ru/images/search?source=related-duck&te-xt=magnetite+mineral+crys-tals&pos=0&rpt=simage&img_url=https%3A%2F%2Ff1.wp.com%2Ffb.ru%2Fmisc%2Fi%2Fgallery%2F92214%2F2531467.jpg&lr=4(date of treatment 17.10.2023)

18. Mineralogical encyclopedia – mineralix. [Mineralogicheskaja entsiklopediia – mineralix]. URL: <https://mineralix.ru/?ysclid=lopnulxh1g180118697><http://mincryst.iem.ac.ru/rus/>(date of treatment 17.10.2023)

19. Crystallographic and crystal chemical databases for minerals and their structural analogues. [Kristallograficheskaja i kristallokhimicheskaja Bazy dannykh dlja mineralov i ikh strukturnykh analogov]. URL: <http://mincryst.iem.ac.ru/rus/>(date of treatment 17.10.2023)

Information about the authors

Onishchuk, Viktor I. PhD, Professor. E-mail: v.onishchuk@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Lazarova, Yuliia S. Postgraduate student. E-mail: juliaitsmee@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Prokhorenkov, Dmitry S. Research engineer of the Center for High Technologies. E-mail: bstu-cvt-sem@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Fanina, Evgenia A. DSc. E-mail: evgenia-@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, Kostukova st., 46.

Linets, Valentin V. Master student. E-mail: v.v.l.comrade@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received 21.11.2023

Для цитирования:

Онищук В.И., Лазарова Ю.С., Прохоренков Д.С., Фанина Е.А., Линец В.В. Идентификация продуктов кристаллизации стекол для производства стекловолокна, полученных на основе техногенных отходов ТЭЦ // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2023. №12. С. 83–96. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-12-83-96

For citation:

Onishchuk V.I., Lazarova Yu.S., Prokhorenkov D.S., Fanina E.A., Linets V.V. Identification of glass crystallization products for the production of fiberglass obtained based on man-made waste from thermal power plants. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2023. No. 12. Pp. 83–96. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-12-83-96