

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **030463**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2018.08.31

(21) Номер заявки
201400727

(22) Дата подачи заявки
2012.12.17

(51) Int. Cl. **B02C 23/06** (2006.01)
B02C 19/00 (2006.01)
C03B 37/16 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН**

(31) **11194310.6**

(32) **2011.12.19**

(33) **EP**

(43) **2014.09.30**

(86) **PCT/EP2012/075744**

(87) **WO 2013/092471 2013.06.27**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КВАРЦВЕРКЕ ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
**Рисс Михаэль, Циллес Йорг Ульрих,
Паник Никола (DE)**

(74) Представитель:
Воль О.И. (RU)

(56) **US-A1-2007042890**
US-A-6032883
US-A-6029477

(57) Настоящее изобретение относится к способу измельчения стекловолокон из волокнистых материалов на основе отходов стекла, содержащему стадии: а) грубого измельчения стекловолокон с получением крупно измельченных стекловолокон и б) тонкого измельчения упомянутых крупно измельченных стекловолокон с гранулярной добавкой, характеризующейся значением d50 в интервале от 0,1 до 5,0 мм в качестве наполнителя для получения тонко измельченных стекловолокон, соотношение в смеси стекловолокон к добавке находится в интервале от 25/75 до 95/05 по массе.

B1

030463

030463

B1

Настоящее изобретение относится к способу измельчения стекловолокон из отходов стекла на основе волокнистых материалов и применения добавки в качестве наполнителя в мельнице с перемалывающими телами для измельчения стекловолокон.

В типовом процессе производства стекловолокон на всех действующих стадиях производства образуются значительные количества отходов стекла на основе волокнистых материалов. Указанные отходы стекла на основе волокнистых материалов состоят преимущественно из длинных волокон, обычно характеризующимися длинами в интервале от 5 до 10 м. Для повторного использования этих отходов стекла на основе волокнистых материалов в процессе производства и, тем самым, для повышения экономической эффективности производства, желательно измельчать волокна до заданной длины, отвечающей требованиям процесса производства.

В патентном документе US 2007/0042890 описывается способ, в котором волокна вначале грубо нарезают и затем перемалывают на шаровой мельнице.

В патентном документе US 6032883 описывается способ для переработки стекловолокон, при котором стекловолокно смешивают с небольшим количеством стеклянного порошка, стеклянного боя или воды.

В предварительных исследованиях по получению таких стекловолокон было установлено, что непосредственное измельчение до желаемой заданной длины с использованием соответствующих режущих инструментов характеризуется высоким изнашивающим эффектом таких резцов. Кроме того, вследствие этого стекловолокна загрязняются частицами износа резцов.

Дополнительно исследования по перемалыванию волокон показали, что волокна в основном имеют тенденцию слипаться вместе. Это вызывает мохнатые скопления стекловолокон, которые значительно снижают показатель измельчения мельницы, в результате чего эффективное измельчение перемалываемого материала или стекловолокон становится более невозможным.

Поэтому целью настоящего изобретения является создание способа, который позволит повторно использовать отходы стекла на основе волокнистых материалов.

В соответствии с настоящим изобретением указанной цели достигают посредством способа измельчения стекловолокон из отходов стекла на основе волокнистых материалов, содержащего стадии

- a) грубого измельчения стекловолокон с получением крупно измельченных стекловолокон и
- b) тонкого измельчения упомянутых крупно измельченных стекловолокон с гранулярной добавкой, характеризующейся значением d_{50} в интервале от 0,1 до 5,0 мм, в качестве наполнителя для получения тонко измельченных стекловолокон, соотношение в смеси стекловолокон к добавке находится в интервале от 25/75 до 95/05 по массе.

Указанным способом производят смеси, содержащие стекловолокна.

В отличие от вышеупомянутого патентного документа US 2007/0042890 используют добавку, которую оставляют в материале, в то время как в патентном документе US 2007/0042890 A1 используют мелющие шары с диаметром от 3 до 9 мм, которые возвращают в процесс перемалывания. Как правило, мельница, как описано в настоящем документе, содержит 50% мелющих шаров и 50% материала для перемалывания. Учитывая плотность алюминия 3,96 г/см³ и плотность стекловолокна от 0,7 до 0,9 г/см³, получают отношение по массе около 20:80 (стекловолокна к Al₂O₃ мелющим шарам).

В вышеупомянутом патентном документе US 6032883 применяют стеклянный порошок наряду с прочими носителями. Соотношение стеклянного порошка находится в интервале от 1:10 до 1:40 (стеклянный порошок к стекловолокнам).

Используемые стекловолокна в соответствии с настоящим изобретением могут быть стекловолокнами как с покрытием, так и без покрытия. Например, стекловолокнами с покрытием являются стекловолокна с аминсилановым покрытием.

Если отходы стекла на основе волокнистых материалов обладают высоким остаточным влагосодержанием, например ≥ 6 мас.%, может быть проведена стадия сушки, предпочтительно после вышеупомянутого грубого измельчения стекловолокон и до технологической стадии тонкого измельчения указанных крупно измельченных стекловолокон. Соответствующие сушильные устройства известны специалистам из предшествующего уровня техники. Так, например, крупно измельченное стекловолокно можно сушить в терморегулируемой воздуходувной машине.

Отходы стекла на основе волокнистых материалов, которые получают при производстве стекловолокна, грубо измельчают при помощи подходящих режущих устройств на первой стадии, стадии a). В основном, сыпучую массу отходов стекла на основе волокнистых материалов загружают в подходящее режущее устройство неконтролируемым образом, например, из контейнера с отходами стекла на основе волокнистых материалов. Или же отходы стекла на основе волокнистых материалов можно разматывать с бобины или извлекать непосредственно из стекломассы и подавать на режущее устройство.

Представленный способ в особенности пригоден для так называемых неориентированных волокон, т.е. комков стекловолокон без определенной ориентации.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления стадию грубого измельчения проводят посредством режущей мельницы, резальной машины гильотинного типа, дисковой мельницы, вальцевой мельницы, молотковой мельницы, штифтовой дисковой мельницы или ударной мельницы. Такие

устройства известны специалистам из предшествующего уровня техники. Дисковая мельница также известна под названием фрикционной или с фрикционными колесами. В некоторых случаях полезно проводить последовательно две или более стадии грубого измельчения.

В вариантах осуществления изобретения, в которых используют две стадии грубого измельчения, может оказаться полезным на первой стадии измельчать волокна только до длины от 10 до 100 см, за которой следует одна или более операций для дополнительного грубого измельчения.

Предпочтительно крупно измельченные стекловолокна, характеризующиеся средней длиной от 5 до 50 мм, предпочтительно от 5 до 35 мм, более предпочтительно от 10 до 20 мм, получают на стадии процесса а). Точная длина зависит от типа устройства, применяемого для грубого измельчения. Резальная машина гильотинного типа вырабатывает волокна довольно однородные по длине, в то время как дисковые мельницы или вальцовые мельницы вырабатывают волокна менее однородные по длине. Грубое измельчение уменьшает комкование на последующей технологической стадии тонкого измельчения.

Предпочтительно указанные крупно измельченные стекловолокна имеют остаточное влагосодержание <5 мас.%, предпочтительно <2,5 мас.%, более предпочтительно <1,5 мас.%. Так, было установлено, что смесь крупно измельченных стекловолокон и добавки в мельнице с перемалывающими телами, в которой стекловолокна все еще характеризуются остаточным влагосодержанием более 5 мас.%, приводит к комкованию и, таким образом, к снижению скорости тонкого измельчения. Влагосодержание, являющееся причиной снижения скорости тонкого измельчения, зависит от типа устройства.

На второй стадии способа, стадии b), крупно измельченные стекловолокна смешивают с соответствующей гранулированной добавкой, характеризующейся значением d_{50} в интервале от 0,1 до 5,0 мм, в качестве наполнителя. Значение d_{50} в интервале от 0,1 до 2,0 мм является особенно предпочтительным. Полученная таким образом смесь стекловолокон/добавка затем подвергается механическому воздействию в течение некоторого времени. Тем самым получают смесь тонко измельченных стекловолокон и добавки, которая затем может быть подвергнута плавлению.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением введенная добавка остается в тонко измельченных стекловолокнах, которые обычно поступают в производственный процесс. Как правило, при этом добавку также измельчают.

Гранулированные добавки в соответствии с настоящим изобретением представляют собой добавки, которые находятся в твердом состоянии при нормальных условиях и предпочтительно состоят большей частью из сферических частиц.

Предпочтительно поверхность гранулированной добавки имеет острые кромки, т.е. по меньшей мере две боковые грани гранулированной добавки пересекаются под острым углом в поперечном сечении.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения указанную добавку выбирают из группы кварцевого песка, извести, жженой извести, доломита, обожженного доломита, доменного шлака, Al_2O_3 , гидроксида алюминия, альбита, ортоклаза, анортита, борной кислоты, оксида бора, боратов щелочных или щелочно-земельных металлов или их смесей. Таким образом, в зависимости от плавки, для которой перерабатывается стекловолокно в соответствии с настоящим изобретением, можно применять соответствующую добавку в качестве наполнителя для тонкого измельчения крупно измельченных стекловолокон.

В качестве альтернативы или как дополнение можно также использовать другие известные специалистам ингредиенты, применяемые при производстве стекла в качестве добавок. Карбонат натрия, поташ, полевой шпат или использованное стекло, предпочтительно так называемый стеклянный бой от производства, известны специалистам. Эти добавки также должны быть гранулированными.

Применение Al_2O_3 и использованного стекла менее предпочтительно. В частности, применение использованного стекла может привести к нежелательному высокому содержанию натрия из-за высокого содержания натрия в использованном стеклянном бое.

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения применяются добавки, характеризующиеся значением d_{50} в интервале от 0,1 до 2 мм или от 0,1 до 1,5 мм, предпочтительно в интервале от 0,3 до 1,0 мм. Было установлено, что добавка, имеющая большее значение d_{50} (см. пример 2), более пригодна при измельчении крупно измельченных стекловолокон на куски подходящего размера. Предполагают, например, что добавка, характеризующаяся более высоким значением d_{50} , тонко измельчит материал для перемалывания посредством давления перемалывающих тел в мельнице.

d_{50} означает размер частицы, при котором 50 мас.% частиц имеют размер частиц меньше чем d_{50} , и 50 мас.% имеют размер частицы больше чем значение d_{50} . Такие значения обычно получают из кривых распределения гранулометрического состава.

В большинстве случаев установлено, что наименьшее возможное значение d_{50} добавки зависит от твердости добавки. Исследования показывают, что чем ниже твердость добавки по Моосу, тем более высокое значение d_{50} добавки должно быть для оптимального измельчения крупно измельченного стекловолокна. Таким образом, чем выше значение d_{50} добавки, тем дольше продолжительность перемалывания на второй стадии способа, т.е. стадии b).

В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения тонкое измельчение проводят в мельнице. Загружаемую в мельницу смесь стекловолокон/добавка тонко

измельчают в течение определенного времени перемалывания.

В основном пригодны все мельницы, известные специалистам предшествующего уровня техники.

Предпочтительно тонкое измельчение проводят в мельнице с перемалывающими телами. Предпочтительно соответствующие мельницы с перемалывающими телами включают в себя шаровую мельницу, галтовочный барабан, барабанную мельницу или трубчатую мельницу. В отличие от добавки перемалывающие тела удаляют после перемалывания.

Подходящие соотношения в смеси стекловолокон к добавке предпочтительно составляют 30/70 по массе или более, или 40/60 по массе или более, или 45/55 по массе или более. Верхним пределом является соотношение 95/05 или 80/20, предпочтительно 70/30, 60/40 или 55/45. Соотношения от 30/70 до 80/20 по массе являются особенно предпочтительными.

Различные соотношения в смеси оказывают влияние на продолжительность перемалывания и на продукт, производимый данным способом.

Предпочтительно тонко измельченные стекловолокна, характеризующиеся длиной < 2 мм, предпочтительно < 1 мм, получают на стадии b). Тонкое измельчение до значений ниже 0,1 мм обычно не является необходимым.

В конкретном варианте осуществления настоящего изобретения смесь тонко измельченных стекловолокон и добавки просеивают. Соответствующие просеивающие устройства известны специалистам предшествующего уровня техники.

Если проводят просеивание, отделенную верхнюю надгрохотную фракцию можно повторно использовать для увеличения выхода тонких гранул.

В основном баланс производственного цикла организуют через повторное использование в процессе. Скорость снабжения, при которой крупно измельченные волокна и добавки подают в процесс, зависит от времени пребывания в оборудовании. Если в процесс направляют слишком много материала, продукт становится крупнозернистым и избирательность просеивания ухудшается. В экстремальных ситуациях может наблюдаться засорение.

Если используют мельницу с перемалывающими телами, уровень заполнения мельницы перемалывающими шарами является еще одной переменной величиной; чем больше перемалывающих шаров используют, тем выше интенсивность перемалывания.

Разделение на воздушном сепараторе может обуславливаться частотой вращения используемых лопастей вентилятора. В основном разделение осуществляют двумя противоточными или ортогональными проточными воздушными потоками. Число оборотов обуславливает размер отделяемых гранул.

В соответствии с другим вариантом тонко измельченные стекловолокна и добавку можно пропустить через сито с отверстиями в интервале от $< 2,5$ до 0,5 мм, более предпочтительно в интервале от < 2 до 1 мм до просеивания для удаления более крупных фрагментов.

Настоящее изобретение также относится к применению для измельчения стекловолокон добавки, выбираемой из группы кварцевого песка, извести, жженой извести, доломита, обожженного доломита, доменного шлака, Al_2O_3 , гидроксида алюминия, альбита, ортоклаза, анортита, борной кислоты, оксида бора, боратов щелочных или щелочно-земельных материалов и смесей вышеперечисленных в качестве наполнителя при соотношении от 25/75 до 95/05 (стекловолокна к добавке).

Настоящее изобретение дополнительно относится к стекловолоконкам, получаемым по способу настоящего изобретения и к смеси, содержащей стекловолокна, содержащей

тонко измельченные стекловолокна длиной < 2 мм;

добавку, характеризующуюся значением d_{50} в интервале от 5,0 мкм до 5,0 мм,

причем соотношение в смеси стекловолокон к добавке находится в интервале от 25/75 до 95/05 по массе.

Так как добавку также можно измельчать на стадии тонкого измельчения, данная добавка характеризуется меньшим размером гранул в продукте по сравнению с сырьевыми материалами способа.

На фиг. 1 показаны комки стекловолокна, полученные в качестве отходов;

на фиг. 2 - фотография волокон после первой стадии грубого измельчения. Волокна имеют длины в интервале от около 20 до 100 см;

на фиг. 3 - волокна после второй стадии грубого измельчения. Длина волокна находится в интервале от 0,5 до 10 см;

на фиг. 4 - микрография, сделанная после тонкого измельчения. Наряду со стекловолоконками перемолотая добавка также является компонентом материала.

Пример 1.

Грубое измельчение.

Отходы стекла на основе волокнистых материалов, характеризующиеся длиной в интервале от 5 до 10 м, крупно измельчали с помощью высокопроизводительной гильотинной резальной машины до длины от 10 до 20 мм. Содержание Fe_2O_3 оставалось неизменным.

Тонкое измельчение.

Крупно измельченные стекловолокна тонко измельчали в шаровой мельнице с 20 кг периодической загрузкой с кварцевым песком (Provoдин формовочный песок).

Исследование	Содержание стекловолокна, [%]	Время перемалывания, [мин]	Количество загрузки, [кг]	Длина волокна, [мм]
1	50	45	20	0,3
2	50	20	12	0,3
3	60	10	12	<1,5
4	70	10	12	<2

Просеивание.

Тонко измельченные стекловолокна и добавку просеивали в сепараторе. Устанавливали скорость воздушного потока 165 л/мин и сортировочного барабана 2000 об/мин. Массовое отношение нижней подгροхотной фракции к верхней надгροхотной фракции в первой сепараторной фракции составляло 1:7,5. Длина волокна, полученного в нижней подгροхотной фракции, составила <1 мм.

Пример 2.

Осуществили две попытки перемалывания в шаровой мельнице с 20 кг периодической загрузкой. Представленная попытка перемалывания описана с белой фарфоровой глиной в качестве сравнительного примера.

	Известь	Белая фарфоровая глина
Состав добавки [%]	50	50
Состав стекловолокна [%]	50	50
Добавка - d50	1,8 мм	2,4 мкм
Размер гранулы	1,4 до 2,5 мм	35% < 2 мкм
Загрузка мельницы [кг]	12	12
Время перемалывания [мин]	10	10

Когда добавляли белую фарфоровую глину в качестве добавки в барабан, перемалывающий стекловолокно, измельчение стекловолокон полностью блокировалось. Смешения двух компонентов не смогли добиться. Комбинированные стекловолокна образовывали комки во время перемалывания, которые внешне были запорошены пылью белой фарфоровой глины, но внутри содержали только стекловолокна.

С гранулированной известью осуществили успешное перемалывание на протяжении измельчения. В этом случае не смогли обнаружить комки волокон в перемолотом материале. Длина волокна составила <2 мм; полученная смесь исключительно подходила в качестве сырья для производства стекла.

Пример 3.

Провели попытку непрерывного перемалывания в шаровой мельнице с пропускной способностью 100 кг/ч.

Использовали стекловолокно и добавку (кварцевый песок в соответствии с примером 1) в соотношении 50/50. Размер гранул добавки лежал в интервале от 0,18 до 1,4 мм и значение d50 составляло 0,55 мм; уровень заполнения мелющими шарами составил 40% от объема мельницы. Последующее просеивание проводили с ротором при 900 об/мин и с воздухоудовкой при 800 об/мин. Верхнюю надгροхотную фракцию использовали повторно.

Непрерывно удаляемые гранулы содержали волокно длиной <500 мкм, и значение d50 в продукте составляло 14,5 мкм. Получили следующий состав верхней надгροхотной фракции:

Размер ячейки сита [мкм]	Состав верхней надгροхотной фракции [%]
160	0,25
125	0,8
100	2,0
63	9,2
40	20

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ измельчения стекловолокон из отходов стекла на основе волокнистых материалов, который включает в себя стадии, на которых:

а) грубо измельчают стекловолокна с получением крупно измельченных стекловолокон длиной от 5 до 50 мм и

б) тонко измельчают упомянутые крупно измельченные стекловолокна с гранулированной добавкой, характеризующейся значением d50 в интервале от 0,1 до 5,0 мм, в качестве наполнителя с получением тонко измельченных стекловолокон длиной менее 2 мм и гранулированной добавки, характеризующейся значением d50 в интервале от 5,0 мкм до 5,0 мм, причем соотношение в смеси стекловолокон к добавке находится в интервале от 25/75 до 95/05 по массе;

указанную добавку выбирают из группы кварцевого песка, извести, жженой извести, доломита, обожженного доломита, доменного шлака, Al₂O₃, гидроксида алюминия, альбита, ортоклаза, анортита, борной кислоты, оксида бора, боратов щелочных или щелочно-земельных металлов или их смесей.

2. Способ по п.1, в котором вышеупомянутое грубое измельчение включает 1, 2, 3 или более стадий.

3. Способ по п.1 или 2, в котором вышеупомянутое грубое измельчение проводят посредством режущей мельницы, резальной машины гильотинного типа, дисковой мельницы, вальцовой мельницы, молотковой мельницы, штифтовой дисковой мельницы или ударной мельницы или их комбинаций.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором вышеупомянутое тонкое измельчение проводят в мельнице, которая представляет собой мельницу с перемалывающими телами, при этом указанная мельница с перемалывающими телами представляет собой шаровую мельницу, галтовочный барабан, барабанную мельницу или трубчатую мельницу, и в котором перемалывающие тела затем отделяют.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором на стадии а) получают крупно измельченные стекловолокна длиной от 10 до 20 мм.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором указанные крупно измельченные стекловолокна имеют остаточное влагосодержание менее 5 мас.%, предпочтительно менее 2,5 мас.%.
7. Способ по любому из пп.1-6, в котором на стадии б) получают тонко измельченные стекловолокна длиной менее 1 мм.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором смесь тонко измельченных стекловолокон и добавки подвергают просеиванию.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором в смеси соотношение стекловолокон к добавке находится в интервале от 30/70 до 80/20 по массе, предпочтительно от 40/60 до 70/30, более предпочтительно от 40/60 до 60/40 или от 45/55 до 55/45.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором используют добавки, характеризующиеся значением d_{50} в интервале от 0,1 до 1,5 мм, предпочтительно от 0,3 до 1,0 мм.

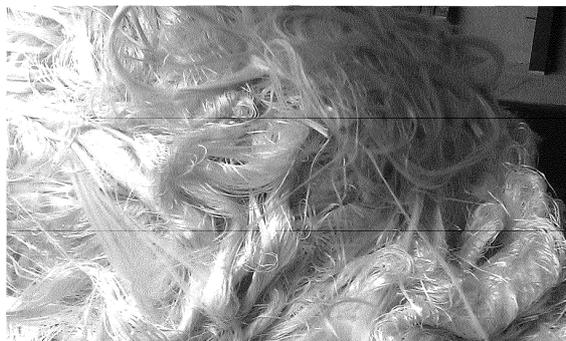
11. Применение добавки, выбранной из группы кварцевого песка, извести, жженой извести, доломита, обожженного доломита, доменного шлака, Al_2O_3 , гидроксида алюминия, альбита, ортоклаза, анортита, борной кислоты, оксида бора, боратов щелочных или щелочно-земельных металлов или их смесей, характеризующейся исходным значением d_{50} в интервале от 0,1 мкм до 5,0 мм, для измельчения стекловолокон из отходов стекла на основе волокнистых материалов при соотношении стекловолокна к добавке от 25/75 до 95/05 по массе, причем после тонкого измельчения при осуществлении способа по любому из пп.1-10 гранулированная добавка характеризуется значением d_{50} в интервале от 0,1 мкм до 5,0 мм.

12. Применение по п.11, в котором соотношение стекловолокна к добавке составляет от 30/70 до 80/20 по массе.

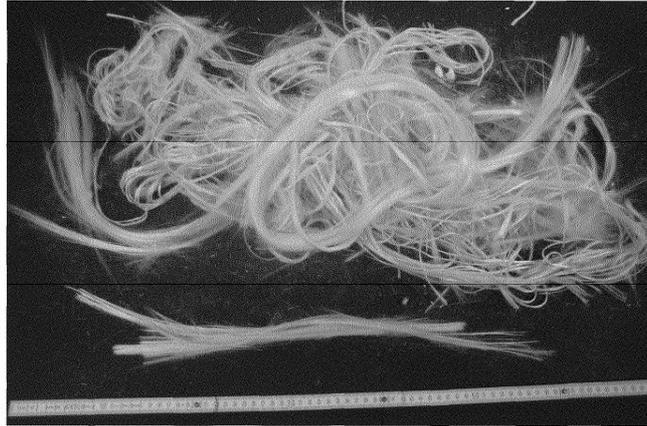
13. Смесь для получения стекла, содержащая стекловолокна и гранулированную добавку, полученная способом по любому из пп.1-10, в которой стекловолокно имеет длину менее 2 мм и гранулированная добавка характеризуется значением d_{50} в интервале от 5,0 мкм до 5,0 мм, причем соотношение в смеси стекловолокна к добавке находится в интервале от 25/75 до 95/05 по массе, и добавка выбрана из группы кварцевого песка, извести, жженой извести, доломита, обожженного доломита, доменного шлака, Al_2O_3 , гидроксида алюминия, альбита, ортоклаза, анортита, борной кислоты, оксида бора, боратов щелочных или щелочно-земельных металлов или их смесей.

14. Смесь, содержащая стекловолокна по п.13, в которой указанная добавка имеет значение d_{50} в интервале от 5,0 мкм до 2 мм.

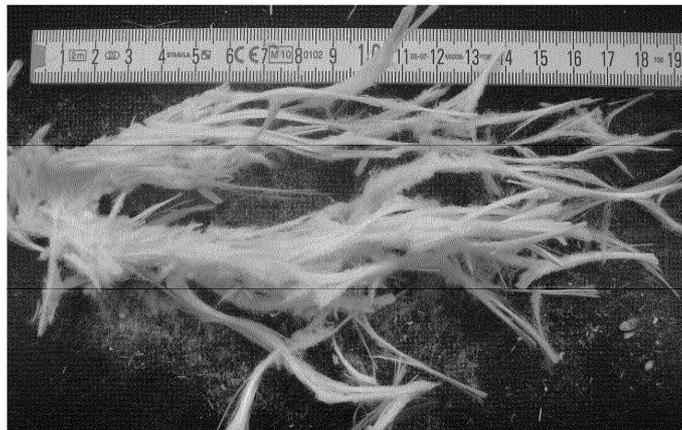
15. Смесь, содержащая стекловолокна по пп.13 или 14, в которой соотношение стекловолокна к добавке находится в интервале от 30/70 до 80/20 по массе.



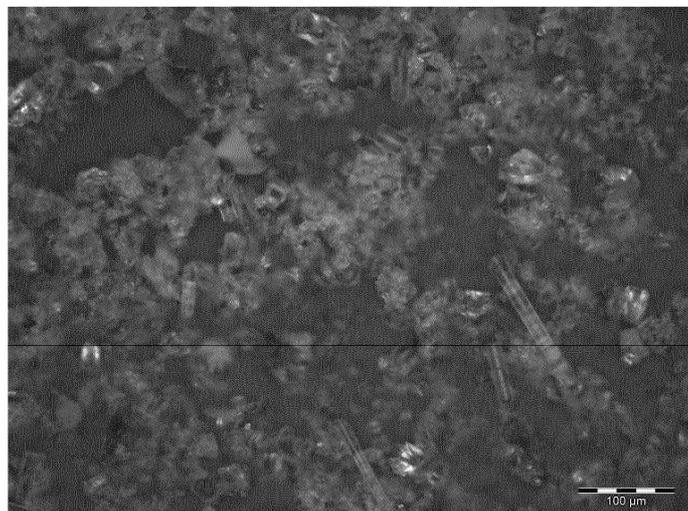
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

