

УДК 66.1;677.4;678.03

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ
ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОВОЛОКНА НОВОГО СОСТАВА**

К.Е. БАКУРАДЗЕ, Е.П. БУАДЗЕ, Е.И. БАКУРАДЗЕ

Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели

В работе рассмотрена возможность использования производственных отходов Кутаисского литопонного завода (КЛЗ) и Зестафонского ферросплавного завода (ЗФЗ) для получения непрерывного стекловолокна нового состава. С этой целью были проведены исследования по определению температур плавления сырья, гомогенизации расплава, варочных, технологических и физико-химических показателей полученных стекол. Полученные результаты показали перспективность применения указанных отходов в качестве основных материалов в сочетании с кварцполевошпатовым песком

Уже более 3500 лет человечеству известно о возможности вытягивания различных изделий из расплавленного стекла. Эти длинные стеклянные предметы первоначально использовались как украшения. Позже в 19 веке было теоретически предсказано, что стекло вытянутое в длинное волокно пригодно для использования в различных текстильных изделиях.

Исходным технологическим процессом для получения всех видов стекловолокон является процесс вытяжки нитей из расплавов.

Стекло является аморфным материалом, занимающим по своим физико-механическим свойствам промежуточное положение между твердым телом и жидкостью. С одной стороны оно не обладает кристаллической структурой тела, с другой – не обладает текучестью, проявляющейся в жидкости. Химические стекла в основном состоят из кремнеземной основы, существующей в виде полимерных цепочек, однако диоксид кремния, т.е. кварц требует высоких температур для размягчения и вытягивания. Поэтому необходима модификация состава для снижения уровня рабочих температур, при которых стекломасса обладает вязкостью, позволяющей проводить вытяжку нитей. Способы модификации могут быть разделены на две группы: получение стекол с определенными свойствами и приспособление к нуждам технологии.

Для создания волокон с высокими прочностными характеристиками (например, для материалов несущей конструкции самолетов и ракетостроения) используются разные стекла, но если для специальных областей применения нет подходящих волокон из стекла тогда применяют композиционные их смеси, в результате могут быть созданы стекловолокна с определенными свойствами(1).

Как известно, способность расплава к волокнообразованию определяется физико-химическими свойствами исходных стекол, такими как, кристаллизационная способность, скорость охлаждения, характер изменения вязкости в определенном температурном интервале, поверхностное натяжение, химическая и термическая однородность стекла и т.д.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются производственные отходы КЛЗ и ЗФЗ с целью их применения в производстве непрерывного стекловолокна нового состава. При постановке экспериментов были применены современные методы исследований и соответственно приборы и методики.

Постановка задачі

Целью данной работы является получение стекловолокна нового состава из производственных отходов, что выгодно как с экономической (применение дешевого сырья) так и с экологической стороны (уменьшение загрязнения внешней среды).

Результаты их обсуждения

В связи с изложенным выше, лабораторные исследования, проводились с целью определения возможности применения промышленных отходов ЗФЗ и КЛЗ в качестве исходного сырья для производства непрерывного волокна, предусматривали определение температур плавления сырья, гомогенизации расплава, варочных, технологических и физико-химических показателей полученных стекол.

По данным химического анализа (табл.1) отходы ЗФЗ характеризуются высоким содержанием Mn. Количество $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ колеблется в пределах 40% по массе, а щелочных и щелочноземельных оксидов – не превышает 13%. В отходах КЛЗ преобладающим является содержание BaO, достигающее 34%, а суммарное содержание SiO_2 и Al_2O_3 не превышает 21% по массе. Указанные отходы отличаются и повышенным содержанием SO_3 оксидов (в пределах 17%). Следует отметить, что оба вида отходов являются маложелезистыми с содержанием оксидов железа 1-3%. Наблюдаются также наличие оксидов поливалентных элементов до 1%.

Высокое содержание оксидов марганца обуславливает легкоплавкость отходов ЗФЗ. Определение температуры плавления в интервале 1100–1400⁰С показало, что в пределах 1080–1200⁰С отходы ЗФЗ полностью плавятся. Повышенным интервалом плавления характеризуются отходы КЛЗ. Интервал их плавления перемещается в области 1300–1400⁰С. Изучение варочных свойств указанных отходов показало непригодность каждого вида отхода в отдельности для получения однородного сырья.

Для достижения нормальных варочных показателей было опробовано смешивание отходов между собой в различных соотношениях. Химические составы опытных стекол под индексом 1-7 приведены в табл 1.

При варке опытных смесей получение качественного стекла, свободного от кристаллических включений, не удалось. Составы 1–7 в пределах 1250–1350⁰С сильно вспениваются, гомогенизируются при 1450–1480⁰С. При выработке характеризуются пониженной вязкостью. Поверхность отлитых образцов покрыта кристаллизационной коркой, а в изломе стекла свободны от кристаллических включений. С повышением содержания отходов КЛЗ в составах 1–7 наблюдается усиление кристаллизационной активности стекол вследствие заметного возрастания щелочноземельных оксидов за счет уменьшения содержания SiO_2 . Таким образом, результатами исследования установлена необходимость повышения в экспериментальных составах содержания SiO_2 , осуществление чего возможно введением в опытные смеси третьего компонента в виде кварцевого песка. За основу был выбран состав под номером 4, в котором повышение содержания SiO_2 производилось добавками кварцполевошпатового песка в количестве 15–45 мас. частей, вводимых взамен отходов КЛЗ. Химические составы этих стекол под номером 8–13 приведены в табл.1

С целью определения оптимального варианта соотношений между отходами и кварцевым песком синтезированы составы под номером 14–21 (табл.1)

Таблица 1. Расчетные химические составы исследуемых стекол

№	Состав шихты % по массе	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO	BaO	ZnO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	903Ф3+10КЛЗ	30,68	0,23	8,39	1,33	0,13	2,80	7,63	2,58	3,83	0,12	38,81	0,91	1,94	0,62
2	803Ф3+20КЛЗ	29,21	0,23	7,82	1,56	0,13	4,66	8,62	2,48	7,66	0,24	34,16	0,84	1,75	0,64
3	703Ф3+30КЛЗ	28,29	0,23	7,25	1,79	0,13	6,53	8,60	2,45	11,49	0,36	29,90	0,76	1,56	0,66
4	503Ф3+50КЛЗ	26,29	0,23	6,09	2,26	0,13	10,26	8,57	2,41	19,15	0,6	21,52	0,60	1,19	0,7
5	1003Ф3+20КЛЗ	29,67	0,23	8,01	1,48	0,53	4,04	8,72	2,48	6,38	0,20	35,41	0,86	1,81	0,63
6	1003Ф3+40КЛЗ	28,27	0,23	7,32	1,76	0,14	6,26	8,61	2,46	10,94	0,34	30,45	0,77	1,59	0,66
7	1003Ф3+80КЛЗ	26,8	0,23	6,41	2,13	0,14	9,23	8,58	2,43	17,03	0,53	23,85	0,65	1,3	0,69
8	1003Ф3+35КЛЗ+15ПБ	37,23	0,20	6,00	1,81	0,11	7,32	7,39	2,14	13,41	0,42	21,45	0,62	1,32	0,58
9	503Ф3+30КЛЗ+20ПБ	40,86	0,19	5,97	1,67	0,10	6,34	7,01	2,05	11,49	0,36	21,43	0,62	1,37	0,54
10	503Ф3+20КЛЗ+30ПБ	48,13	0,17	5,91	1,37	0,09	4,39	6,24	1,87	7,66	0,24	21,38	0,63	1,46	0,46
11	503Ф3+15КЛЗ+35ПБ	51,77	0,14	5,89	1,23	0,08	3,4	5,86	1,78	5,75	0,18	21,37	0,63	1,5	0,42
12	503Ф3+10КЛЗ+40ПБ	55,64	0,13	5,92	1,08	0,07	2,42	5,49	1,69	3,83	0,12	21,44	0,64	1,15	0,38
13	503Ф3+5КЛЗ+45ПБ	59,12	0,12	5,83	0,94	0,07	1,44	5,03	1,6	1,91	0,06	21,32	0,64	1,58	0,34
14	553Ф3Н0КЛЗ+35ПБ	52,30	0,15	6,16	1,12	0,08	2,47	5,85	1,79	3,83	0,12	23,46	0,67	1,59	0,41
15	603Ф3+20КЛЗ+20ПБ	41,81	0,19	6,54	1,44	0,11	4,5	7,03	2,07	7,77	0,24	25,64	0,7	1,55	0,52
16	453Ф3+35КЛЗ+20ПБ	40,37	0,18	5,68	1,78	0,11	7,28	7,00	2,04	13,41	0,42	19,32	0,59	1,27	0,55
17	453Ф3+20КЛЗ+35ПБ	51,31	0,15	5,59	1,34	0,09	4,34	5,83	1,76	7,66	0,24	19,25	0,6	1,4	0,43
18	453Ф3+17КЛЗ+38ПБ	53,68	0,14	5,57	1,25	0,08	3,75	5,3	1,71	6,52	0,2	19,26	0,6	1,43	0,41
19	453Ф3+15КЛЗ+40ПБ	55,05	0,14	5,62	1,2	0,04	3,36	5,47	1,68	5,75	0,18	19,34	0,6	1,45	0,12
20	453Ф3+13КЛЗ+42ПБ	56,44	0,13	5,55	1,13	0,08	2,97	5,19	1,64	4,99	0,16	19,27	0,61	1,47	0,37
21	403Ф3+20КЛЗ+40ПБ	54,44	0,14	5,27	1,31	0,08	4,29	5,44	1,67	7,66	0,24	17,13	0,57	1,36	0,4

Как показали эксперименты, повышение содержания SiO_2 в пределах 48–59% по массе характеризуются нормальными варочными показателями с увеличением количества SiO_2 в стеклах благоприятствовало уменьшению кристаллизационной активности опытных стекол, Лишь в составах 8,9,15,16, содержащих SiO_2 в пределах 37–42% по массе, на поверхности стекол появляется ирризирующий налет.

Составы 10–13,14,17–21 с содержанием SiO_2 до 52% температура гомогенизации стекол повышается до $1500\text{--}1530^\circ\text{C}$, а для остальных стекол она составляет $1460\text{--}1500^\circ\text{C}$.

Опыты по отношению оптимальных количеств отходов показали, что эффективным является содержание ЗФЗ в пределах 40–55% масочастей, а количество отходов КЛЗ не должно превышать 20 мас. частей.

Таким образом, на основе трехкомпонентной системы из производственных отходов, откорректированных добавками песка, получены однородные, полностью гомогенизированные расплавы стекол с температурой варки в пределах $1450\text{--}1530^\circ\text{C}$.

Определение интервала кристаллизации стекол методом массовой кристаллизации выявило, что независимо от соотношения между отдельными составляющими компонентами температура начала кристаллизации для всех образцов составляет 750°C . С повышением температуры обработки склонность стекол к кристаллизации усиливается в различной степени, а температура, соответствующая верхнему пределу кристаллизации (ВПК), в зависимости от состава, изменяется в пределах $1130\text{--}1290^\circ\text{C}$ (табл.2)

Расширенным интервалом кристаллизации ($750\text{--}1230\text{--}1290^\circ\text{C}$) характеризуются стекла 8,9,15,16 с высоким содержанием двухвалентных оксидов, в частности, ВаО. С уменьшением количества ВаО, в основном за счет SiO_2 , интервал кристаллизации сужается – температура ВПК снижается до $1130\text{--}1150^\circ\text{C}$.

Известно, что для стабильного производства непрерывного стекловолокна одним из определяющих факторов является характер изменения вязкости расплава в интервале $10^2\text{--}10^5\text{Па}\cdot\text{с}$ [2]

Определение температурно-вязкостной зависимости расплавов 13,18, характеризующихся пониженной кристаллизационной активностью и различным содержанием SiO_2 , ВаО и МпО показало, что изменение химического состава стекол в указанных пределах слабо влияет на ход кривой в интервале температур $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$. Стекло 13, содержащее повышенное количество SiO_2 а ВаО в минимальном количестве, отличается чуть повышенными показателями вязкости.

Как отмечалось выше, при формировании непрерывного волокна большую роль играет и кристаллизационная способность исходных стекол.

Составы стекол с температурой ВПК, близкой к температуре выработки волокна, обнаруживают большую склонность к обрывности в процессе волокнообразования; узкий интервал способствует также появлению микродефектов на поверхности волокон, вызывающих снижение их прочности. Допустимым считается разница между температурами выработки и ВПК, достигающая $30\text{--}50^\circ\text{C}$, а температура ВПК стекол не должна превышать 1250°C . Исходя из сказанного, дальнейшим исследованиям подвергались составы с температурой ВПК, не превышающей 1230°C .

Химическая устойчивость исследуемых стекол определялась в растворах In.HCl , $\text{In.H}_2\text{SO}_4$, In.NaOH и H_2O (табл.2).

Таблица 2. Свойства синтезированных стекол

№	Температура гомогенизации °C	Температура начала кристаллизации °C	Температура верхнего предела кристаллизации °C	% потери по массе в среде				Плотность г/см ³
				Ин.НCl	Ин. NaOH	H ₂ O	Ин H ₂ SO ₄	
8	1440–1470	750	1280	-	-	-	-	-
9	1440–1470	750	1280	-	-	-	-	-
10	1460–148	750	1150	19,25	0,95	0,04	-	-
11	1480–1500	750	1150	3,92	1,63	0,03	-	2,96
12	1480–1520	750	1150	0,44	0,94	0,02	0,51	-
13	1500–1530	750	1130	0,2	0,69	0,01	0,29	2,91
14	1480–1500	750	1200	20,51	1,15	0,04	-	-
15	1460–1480	750	1230	41,83	2,23	0,03	-	-
16	1460–1480	750	1290	-	-	-	-	-
17	1480–1500	750	1130	0,48	0,67	0,03	0,43	3,00
18	1480–1500	750	1130	0,21	0,47	0,02	0,33	2,99
19	1480–1500	750	1130	0,27	0,64	0,03	0,26	-
20	1480–1520	750	1130	0,61	0,94	0,04	0,73	2,95
21	1480–1500	750	1130	0,1	0,86	0,01	0,15	2,94

Стекла 10,14,15 отличаются низкой кислотостойкостью в среде Ин.НCl. Процент потерь по массе по мере уменьшения SiO₂ увеличивается до 42%. Для остальных стекол характерны высокие показатели по кислотостойкости, достигающие 99,9%. Исключение составляет стекло 11, в котором процент потерь по массе повышается до 4%.

Составы стекол с высокой кислотостойкостью в Ин.НCl испытывались и в растворе Ин H₂SO₄. Изменение вида кислотной среды не оказало значительного влияния на химическую устойчивость стекол: стекла 13,18,19,21 и здесь отличаются пониженными показателями потерь по массе, составляющими 0,15–0,33%.

Согласно с результатами экспериментов, исследуемые стекла в основном характеризуются высокими щелоче- и водоустойчивостью. Потери по массе, после испытания в щелочной среде колеблются в пределах 1% за исключением стекол 11 и 15, щелочестойкость которых снижается до 98,4–96,7%. Водоустойчивость для всех стекол, как видно из табл.2 составляет 99,96–99,99%.

По результатам изучения кислотостойкости в средах Ин.НCl и Ин H₂SO₄ определены оптимальные составы стекол, характеризующиеся одновременно как высокой устойчивостью в кислотных средах, так и пониженной кристаллизационной способностью. К ним относятся стекла 13,18,21, содержащие SiO₂ в пределах 53–59%, BaO –1,9–7,7% и MnO –17–21,3% (табл.1).

Наряду с химической устойчивостью, другим важнейшим показателем для намеченной цели является температуроустойчивость стекол. Для определения температуроустойчивости изучалось

термическое расширение стекол методом дилатометрии. Изучение термического расширения стекол 13,18,21, содержащих минимальное, среднее и максимальное количество оксидов Mn и Ba, дало возможность определить как температуры размягчения (t_g) и начала деформации под нагрузкой (t_f), так и коэффициенты термического расширения. Как видно из табл. 3, для стекол с минимальным и максимальным содержанием MnO и BaO температура размягчения превышает 650°C , а КТР по значениям близки друг к другу.

Таблица 3. Термическое расширение стекол

№	КТР 10^{-7} 1/град	$t_{g\ c^0}$	$t_{f\ c^0}$
13	62,62	662	734
18	75,5	655	710
21	60,95	670	734

Выводы

Таким образом, исследования, проведенные с целью определения возможности получения непрерывного волокна на основе производственных отходов, показали перспективность применения отходов Кутаисского литопонного и Зестафонского ферросплавного заводов в качестве основных сырьевых материалов в сочетании с кварцполевошпатовым песком.

Особенностью разработанных составов является высокое содержание оксидов марганца, достигающее 22%, наличие различных представителей щелочноземельных оксидов в пределах 8–16%, а поливалентных элементов – до 2%.

Присутствие повышенного количества оксидов марганца при содержании SiO_2 в пределах 51–59% обуславливает легкоплавкость составов, хорошие показатели при формовании стекла и стекловолокна, а наличие нескольких видов двухвалентных оксидов, в виде CaO, MgO, BaO, ZnO, придает стеклам высокие свойства.

Разработанные составы стекол отличаются пониженной способностью к кристаллизации – температуры ВПК для всех стекол не превышает 1130°C , что особенно важно при выработке стекловолокна. Низкая температура ВПК обуславливает возможность формования волокон при пониженных температурах ($1320 - 1460^{\circ}\text{C}$), позволяет улучшить стабильность выработки, и процесс формования вести практически без обрывности. Стекла, характеризующиеся высокой кислотостойкостью в средах In. HCl и In H_2SO_4 , сохраняют свои высокие показатели и в виде волокон. Несмотря на развитую поверхность стекловолокна, их разрушение происходит менее интенсивно, что можно объяснить одновременным присутствием нескольких видов щелочноземельных оксидов с разными ионными радиусами, способствующих упрочнению кремнекислородного каркаса и повышению сопротивляемости поверхности волокна к раствору. По химической устойчивости особо выделяются составы 13,18,21, потери которых после кислотной обработки составляет 0,1–0,2%

Изучение температуроустойчивости в пределах $400 - 500^{\circ}\text{C}$ показало, что термическую обработку можно производить вплоть до 650°C , не опасаясь деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по композиционным материалам. – М.: «Машиностроение» Т.1. Под редакцией Любина Дж. 1988.
2. Асланова М.С. Стекланные волокна. – М.: «Химия», –1979. – 255с.

Надійшла 02.04.2009

УДК 675.026.2

**СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ДЕРМИ В ПРОЦЕСІ ФОРМУВАННЯ ШКІРИ З
ВИКОРИСТАННЯМ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ МІНЕРАЛЬНИХ
НАПОВНЮВАЧІВ**

О.Р. МОКРОУСОВА, А.Г. ДАНИЛКОВИЧ

Київський національний університет технологій та дизайну

У роботі досліджено вплив високодисперсних мінеральних наповнювачів на формування колагенової структури дерми. В результаті проведеного комплексного вивчення встановлено залежність структуроутворення дерми від виду мінерального наповнювача, характеру розподілення та взаємодії з елементами колагенової структури

Хімічні та фізико-хімічні процеси, що відбуваються в дермі, супроводжуються зміною складу та внутрішньої структури шкіряної сировини. Отримання шкір високої якості визначається ефективним постадійним формуванням колагенової структури дерми на різних технологічних етапах. Під час переробки шкіряної сировини у шкіру відбуваються глибокі міжмолекулярні та внутрішньоструктурні зміни колагену. Введення в дерму хімічних речовин та їх взаємодія з колагеном сприяє виробництву шкір з заданими властивостями. При цьому, якщо відмочувально-зольні процеси направлені, переважно, на диспергування колагенової структури дерми та видалення неколагенових білкових речовин, а при дубленні відбувається фіксація отриманої мікро- та макроструктури, то завершальне формування об'єму дерми досягається післядубильними процесами. Саме під час додублювання-наповнювання, фарбування та жирування закладаються необхідні експлуатаційні й гігієнічні властивості готових шкір.

Технологічні рішення післядубильних обробок, в основному, залежать від виду та якості сировини. Під час переробки шкіряної сировини низької якості, що має нещільну структуру, пошкодження лицьового шару та сильно помітну неоднорідність структури за топографічними ділянками, післядубильне формування дерми визначається саме процесами додублювання-наповнювання. Ці процеси сприяють регулюванню деформаційних та фізико-механічних властивостей, підвищенню гігієнічних показників готових шкір, вирівнюванню їх товщини та щільності. Дія різнофункціональних додублювально-наповнювальних матеріалів направлена, переважно, на вирівнювання властивостей шкіри та її поверхні по топографічним ділянкам та отримання високого формування об'єму дерми. Для досягання позитивного результату використовують комплексне наповнювання-додублювання розчинами і дисперсіями полімерів, синтетичними й рослинними