

Образцы микропористых мембран изготавливались методом полусухого прессования. Глина огнеупорная, бой стекла медицинского, мел или кокс подвергались магнитному обогащению и измельчению в мельнице шаровой SPEEDY (Италия) методом совместного мокрого помола компонентов при влажности 40–45 % до остатка на сите № 0063 – 1,0–2,0 %. Соотношение мелющих тел к сухой массе размалываемого материала составляло 1,5:1. Полученный шликер смешивался с предварительно рассеянным на ситах № 01 и 025 глиноземом и высушивался. Из смеси готовился пресс-порошок с влажностью 6–8 %. Прессование осуществлялось на гидравлических прессах при давлении 6 МПа. Сформованные образцы подвергались обжигу в лабораторной электрической печи фирмы «Nabertherm» при температуре 1250–1350 °С.

В керамических мембранах пористость, размер пор, степень однородности структуры и проницаемость являются основными качественными характеристиками, определяющими фильтрующую способность материала и его эксплуатационную надежность.

Исследования микроструктуры на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM–5610 LV с системой химического анализа EDXJED–2201 JEOL (Япония) показало, что размер пор синтезируемых материалов находится в пределах 30–60 мкм, преобладают открытые каналобразующие поры. Изучение кинетики водонасыщения и сушки образцов керамических мембран позволило установить высокую степень однородности структуры на макроуровне. При температуре обжига 1250 °С значения открытой пористости составляют 52,87–55,66 %; при температуре 1300 °С – 49,30–54,91 %; при температуре 1350 °С – 41,43–49,74 %.

Исследования механической прочности при сжатии синтезированных материалов, выполненные на гидравлическом прессе марки Walter + bai ag серии LFM 100 (Швейцария) позволили установить, что значения механической прочности при сжатии образцов, полученных при температуре обжига 1250 °С составляют 0,167–2,083 МПа, при температуре 1300 °С – 0,291–3,125 МПа, при температуре 1350 °С – 0,860–12,526 МПа, и определяется степенью спекания материала, характером пористости.

В работе установлено, что использование боя медицинского стекла в сочетании с огнеупорной глиной, мелом и коксом позволяет интенсифицировать спекание керамических мембран на основе глинозема и при температуре 1350 °С получить изделия, обладающие высокими эксплуатационными свойствами. Алюмоборосиликатный расплав, образующийся при плавлении материалов связки, обеспечивает конгломерацию частиц глинозема без потери его основных физико-химических свойств.

СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ВОЛОКНА

Лютько Т.Л., ст. гр. ХТит-8

Научный руководитель – доц. Папко Л.Ф.

УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)

В мировой практике производства непрерывного стекловолокна наибольшее применение получили стекла типа Е, составы которых включают следующие компоненты, мас. %: SiO_2 52–56; Al_2O_3 12–16; B_2O_3 5–10; TiO_2 0–1,5; MgO 0–5; CaO 16–25; $Na_2O + K_2O$ 0–2; Fe_2O_3 0–0,8; F_2 0–1 [1,2].

Бесщелочное или малощелочное алюмоборосиликатное стекловолокно имеет высокие диэлектрические характеристики и показатели прочности, поэтому используется для производства электроизоляционных стекловолокнистых

материалов, а также конструкционных стеклопластиков. Технологический процесс получения борсодержащего стекловолокна отработан на многих промышленных предприятиях для одно- и двухстадийной технологии и обеспечивает стабильность его качества. Однако существенной технологической проблемой при варке алюмоборосиликатного стекла является высокая летучесть соединений бора, составляющая при промышленных варках до 10 %. Современные экологические нормы в США и Европе запрещают выброс соединений бора в атмосферу, в связи с чем современные предприятия вынуждены устанавливать дорогие системы очистки отходящих дымовых газов [1].

Помимо ухудшения экологии производства стекловолокна улетучивание соединений бора из поверхностных слоев стекломассы нарушает ее однородность. Высокая стоимость импортируемых борсодержащих сырьевых материалов (борной кислоты, колеманита) значительно повышает затраты на производство стекловолокна.

В связи с этим актуальной является задача получения безборных или малоборных составов стекол для производства непрерывного стекловолокна. Такие стекла могут использоваться в первую очередь для получения ровингов – некрученных комплексных нитей. Ровинги имеют высокую линейную плотность при диаметре элементарного волокна от 11 до 23 мкм.

Основой для разработки стекол для электроизоляционного непрерывного волокна является система $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Область составов синтезированных стекол включает, мас. %: SiO_2 53–65; $CaO+MgO$ 22–32; B_2O_3 0–10, Al_2O_3 10–13. В качестве сырьевых материалов для синтеза стекол используются кварцевый песок марки ВС-050, доломит, мел, глинозем, борная кислота, сульфат натрия. Для ускорения процесса стекловарения проводится измельчение кварцевого песка, при этом основная фракция включает частицы размером менее 63 мкм.

Синтез стекол проводился в газовой тигельной печи периодического действия. Температура синтеза стекол составляет 1550 ± 10 °С.

Оценка кристаллизационной способности стекол проводилась градиентным методом. Более высокую кристаллизационную способность имеют стекла с содержанием SiO_2 свыше 60 мас.%, верхняя температура кристаллизации которых составляет 1120–1150 °С. Для обеспечения безопасного температурного интервала вытягивания волокна, исключающего кристаллизацию стекла в процессе выработки, температура выработки таких стекол должна доставлять не менее 1200 °С.

Химическая устойчивость стекол оценивалась зерновым методом при обработке 1н раствором соляной кислоты. Установлено, что потери массы образцов стекол при уменьшении содержания SiO_2 от 65 до 53 мас.% возрастают от 3 до 20 %. При обработке стекол раствором соляной кислотой происходит воздействие на катионномодификаторы, в данном случае реакционно-способные ионы щелочноземельных металлов. Высокую реакционную способность проявляют также «немостиковые» ионы кислорода, количество которых возрастает по мере снижения степени связности кремнекислородного каркаса, т.е. при уменьшении содержания оксида кремния. Опытные стекла характеризуются более резким снижением кислотостойкости при содержании SiO_2 менее 60 мас.%.

Бессщелочные боросиликатные стекла типа Е имеют высокие показатели водостойкости (первый гидролитический класс), однако показатели их кислотостойкости низкие [2]. Это связано с пониженным содержанием оксида кремния (52–56 мас.%) при содержании оксида алюминия до 16 мас.%. По данным [3], оксид алюминия повышает химическую стойкость в нейтральных растворах, а в кислых растворах, воздействующих на связи $Al-O$, растворение стекол ускоряется.

По результатам исследования химической стойкости опытных стекол определено оптимальное соотношение оксидов кремния, алюминия и кальция, при котором обеспечивается снижение потерь массы образцов при обработке 1 н раствором соляной кислоты в сравнении с промышленным боросиликатным стеклом.

Для оценки электрофизических свойств опытных стекол определена их температурная зависимость удельного электрического сопротивления. Получены зависимости удельного электросопротивления образцов стекол в интервале температур 100–450 °С. Показатели сопротивления снижаются по мере роста содержания оксидов кальция и магния в составе стекол. Снижение показателей сопротивления с ростом содержания ионов-модификаторов Ca^{2+} и Mg^{2+} обусловлено ионным характером проводимости силикатных стекол. Показатели удельного электрического сопротивления стекол при температуре 400 °С составляют 10^7 – $10^{7.7}$ Ом·м, что отвечает требованиям, предъявляемым к электроизоляционному стекловолокну.

По результатам исследования физико-химических свойств разработаны составы стекол на основе системы $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для получения электроизоляционного непрерывного стекловолокна.

Помимо основных компонентов шихтовой состав стекол включает в качестве осветлителя сульфат натрия, с которым вводится до 0,5 мас.% Na_2O . При варке бесщелочных и малощелочных силикатных стекол для интенсификации процессов стеклообразования вводятся ускорители. Влияние ускорителя варки, в качестве которого использовался плавленый шпат, исследовалось при последовательной термической обработке шихты в температурном интервале 1000–1300 °С. Установлено, что при введении ускорителя варки процессы стеклообразования завершаются при температуре 1200 °С, в то время как расплав базового состава содержит кристаллические включения – зерна кристобалита.

Использование безборных и малоборных составов стекол в производстве непрерывного волокна обуславливает существенное снижение затрат на сырьевые материалы. Кроме этого, отсутствуют выбросы соединений бора в окружающую среду. Вместе с тем для стабилизации процесса вытягивания волокна необходимо обеспечивать химическую и термическую однородность стекломассы в зоне формования. Разработанные составы стекол рекомендуется для получения стеклорвинга, который используется для производства тканых и нетканых стекловолоконных материалов различного назначения.

Литература

1. Гутников С.И. Стекланные волокна / С.И. Гутников, Б.И. Лазорьяк, А.И. Селезнев. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 53 с.
2. Типы и составы стекол для производства непрерывного стеклянного волокна / Ю. И. Колесов [и др.] // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 5–10.
3. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Минаковский А.Ф., к.т.н., доц., Шатило В.И., к.т.н., доц.

УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)

С увеличением населения Земли потребность в производстве фосфорных удобрений ежегодно возрастает на 2-3 %. По мере выработки богатых фосфатом и легко обогащаемых руд в переработку необходимо вовлекать сложные по составу и не богатые полезным компонентом руды. Обогащение таких руд зачастую