

ОТХОДЫ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА – СЫРЬЕВАЯ БАЗА ВТОРИЧНОГО ГЕРМАНИЯ

И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова

Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии наук, г. Екатеринбург



Утилизация оптического волокна затрагивает две проблемы: использование защитной оболочки (преимущественно различных видов пластмасс) и собственно оптического волокна – кварцевых нитей с примесью диоксида германия, покрытых защитным слоем полиэтилена. Цель работы – исследование физико-химических свойств образцов отходов оптоволокна. Методом термографии изучено поведение компонентов этого материала в процессе термической обработки. Установлено, что в интервале температур от 20 до 700 °С в атмосфере воздуха кварцевое волокно не претерпевает изменений, а полиэтиленовая оболочка оптического волокна проходит стадии сорбции паров воды и кислорода воздуха при 125 и 200 °С в процессе плавления, а выше 300 °С – термической деградации с потерей массы до 55 % и выделением в газ продуктов окислительной деградации.

Ключевые слова: оптическое волокно, отходы, сырье, германий, извлечение

Waste of Optical Fiber – Raw Material Base of Secondary Germany

I.N. Tanutrov, M.N. Sviridova

Institute of Metallurgical Engineering of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 620016 Yekaterinburg, Russia

Utilization of optical fiber involves two problems: the use of a protective shell (mainly various types of plastics) and the actual optical fibers – quartz filaments with an admixture of germanium dioxide coated with a protective layer of polyethylene. The aim of the work was to study the physical and chemical properties of samples of optical fiber wastes. The behavior of the components of this material has been studied by thermography: a quartz germanium-containing glass and a polyethylene sheath during heat treatment. It has been established that in the temperature range from 20 to 700 °C in the atmosphere of the air quartz fiber does not undergo changes, and the polyethylene shell of the optical fiber passes through the stages of sorption of water vapor and air oxygen at 125 and 200 °C during melting, and above 300 °C – destruction with a mass loss of up to 55 % and the release into the gas of products of oxidative degradation.

Keywords: optical fiber, waste, raw materials, germanium, extraction

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-03-31-33

Оптоволокно — это кварцевый, стеклянный или полимерный материал для передачи света на расстояние. Наиболее распространенным является оптоволокно, изготовленное из высокочистого кварца. Спрос на оптоволоконные кабели уверенно растет, в последние годы объем рынка в натуральном исчислении удвоился до 500 млн км/год [1, 2].

На данный момент оптоволокно относится к числу наиболее эффективных способов передачи данных. Свыше 90 % оптоволоконных кабелей в России сегодня востребовано телекоммуникационным сектором. Мощности отечественных кабельных заводов по производству оптоволоконных кабелей составляют

10–12 млн км кабеля в оптоволоконном измерении в год, при этом уровень загрузки этих мощностей составляет около 50 %.

Наиболее распространен метод создания оптоволокна с малыми потерями путем химического осаждения специальных добавок из газовой фазы. При этом методе осаждение добавок может происходить на внешней поверхности вращающегося затравочного стержня, на торцевой поверхности стержня из кварцевого стекла или на внутренней поверхности вращающейся опорной трубки. Наиболее распространен метод осаждения на внутренней поверхности трубки (IVD). Процесс производства начинается с полый кварцевой трубки длиной 0,5–2,0 м

и диаметром 16–18 мм. При этом одним из компонентов, вводимых во внутреннюю полость кварцевой трубки, является тетрагидрид германия, из которого затем в результате гидролиза образовывается диоксид германия. При дальнейшей обработке толщина заготовки уменьшается до стандартной, равной 0,125 мм, причем внутренняя полость схлопывается, а внешняя поверхность покрывается защитным слоем полиэтилена. В итоге содержание германия составляет до 1 % от массы кварцевого стекла или до 0,04–0,70 % по массе готового волокна [3].

Ввиду высокой стоимости сырьевых материалов для оптоволокна — особо чистого кварца

(3500–4000 \$/т), тетраоксида германия (350–400 \$/кг) — повторное использование отходов производства оптоволоконной и отбракованного кабеля (от 30 до 150 тыс. руб./км) представляется перспективным. Кроме того, срок функционирования оптоволоконных линий (20 лет) указывает на необходимость разработки технологии утилизации отслуживших свой срок оптических кабелей. Отметим, что в технической отечественной и зарубежной литературе отсутствуют сведения о технологии утилизации отходов собственно оптоволоконной, а утилизируется только пластмассовая защитная оболочка [4].

В настоящее время используют два типа оптического волокна: многомодовые и одномодовые. Одномодовое используется для передачи информации с большими скоростями на расстояния свыше 2000 м (например, при строительстве магистральных линий связи). Многомодовое применяется для передачи информации со скоростями передачи порядка 1 Гбит/с на расстояния до 500–2000 м (например, в локальных сетях организаций). Все современные оптические волокна имеют одинаковый внешний диаметр, равный 125 мкм. Для механической защиты волокна покрывают полиэтиленовой оболочкой (первичное буферное покрытие) толщиной 250 мкм. Для упрощения работы с многоволоконными кабелями буферное покрытие волокон, находящихся в одном кабеле, окрашивают в различные цвета. Для кабелей, в которых используется большое количество волокон, оптические волокна склеиваются в плоские шлейфы (чаще всего по 8 волокон). Далее эти шлейфы укладывают параллельно в "стопки" и помещают в специальные полости внутри оболочки кабеля. Таким образом, достигается максимально плотная упаковка волокон в кабель с ограниченным внешним диаметром.

Оптические волокна, используемые для кабелей, предназначены для прокладки внутри помещений, и для кабелей, применяемых для изготовления соединительных шнуров, обычно покрывают ещё одной оболочкой (вторичное буферное покрытие) толщиной 900 мкм. В многоволоконных кабелях эту оболочку также делают различных цветов.

Оптическое волокно представляет собой опасный для использования материал. При работе с ним необходимо знать и соблюдать правила техники безопасности. В частности, освобожденное от защитных оболочек оптоволоконно может поранить человека, также большинство травм

при работе с оптоволоконным связано с использованием ручных инструментов. По этим причинам к работе с этим материалом допускается специально обученный персонал с индивидуальными средствами защиты.

Цель работы — исследование физико-химических свойств образцов отходов оптоволоконной для последующего поиска перспективных путей их переработки с извлечением германия.

Экспериментальная часть

На рынке германийсодержащего сырья предлагаются партии отходов оптоволоконной массой от 500 до 650 кг с содержанием германия 0,04–0,68 %, влажностью 0,3–1,9 % и потерями при прокаливании 58–60 %. Средний состав характеризуется содержанием германия 927 г/т, влажностью 1,2 % и потерями при прокаливании 58,7 %. Величины потерь при прокаливании соответствуют содержанию полиэтилена в массе оптоволоконной. При этом содержание германия на массу остатка после прокаливания находится в пределах от 0,06 до 1,60 %. Отметим, что основным компонентом оптических волокон является кварц (97–98 %). Диоксид германия растворен в кварцевом стекле, поэтому разделить оба компонента обычными низкотемпературными химическими способами весьма сложно. Отсюда следует, что отходы оптического волокна для извлечения германия целесообразно перерабатывать с использованием, например, существующей технологии для продуктов сжигания германийсодержащих углей [5].

Поскольку более половины массы образца отходов оптического волокна составляет органическая оболочка (полиэтилен), приготовление проб для исследований путем измельчения представило определенные затруднения. В частности, в вибрационном измельчителе волокна скапывались в трудно разделяемые комки, сцементированные расплюснутыми слоями полиэтилена. По этой причине изучение свойств образцов было выполнено в процессе термической обработки комков отходов, а определение содержания германия — в остатках после окисления в атмосфере воздуха.

Результаты и обсуждение

Подготовленную пробу образца отходов исследовали на дериватографе в интервале температур 20–700 °С при скорости нагревания 5 град/мин. На кривой ДТА уменьшенной копии дериватограммы отчетливо выделяются эндотермические эффекты при 125 и 420 °С

и экзотермические при 340 и 380 °С. Изменения массы образца начинаются также с температуры 125 °С, продолжаются при 200 °С и характеризуются небольшим увеличением в этом интервале.

При достижении температуры 220 °С наблюдается существенное уменьшение массы, протекающее в две стадии с началами процессов при 300 и 400 °С и полным завершением потерь массы при 480 °С. Обнаруженные на дериватограмме эффекты хорошо согласуются с данными термических измерений при окислении полиэтилена высокого давления [6]. В частности, небольшое повышение массы образца при низких температурах (125 и 200 °С) связано с размягчением и плавлением полиэтилена, сопровождающимися поглощением влаги и кислорода воздуха, образованием гидроксильных групп и соответствующим эндотермическим эффектом. При 300 °С и особенно 400 °С развиваются процессы термической диссоциации с интенсивной потерей массы. Экзотермические эффекты, обнаруженные на кривой ДТА, указывают на окисление продуктов деструкции полиэтилена.

При нагреве полиэтилена на воздухе выше 300 °С происходит выделение в атмосферу летучих продуктов термоокислительной деструкции. Исследование структурных изменений полиэтилена во время деструкции на воздухе показало, что образуются гидроксильные, перекисные, карбонильные и эфирные группы. При нагреве выше 430 °С в газообразных продуктах разложения обнаруживаются: монооксид углерода (до 12 %), водород (до 10 %), углекислый газ (до 1,6 %). Из низкокипящих углеводородов основную массу составляет обычно этилен. Наличие монооксида углерода свидетельствует о присутствии кислорода в полиэтилене, т.е. о наличии карбонильных групп [7].

Таким образом, термическая обработка отходов оптического волокна сопровождается окислением органической полиэтиленовой оболочки с выделением частично окисленных газообразных компонентов и присутствием в твердом остатке выше 500 °С собственно кварцевых нитей.

Для определения содержания германия в исследованном образце отходов проведена сушка при 105 °С в сушильном шкафу и окислительная обработка в трубчатой печи в потоке воздуха (7 см³/мин). Навеска отходов нагревалась в фарфоровой лодочке со скоростью 5 град/мин до температуры 1200 °С. Потери массы

составили при сушке 1,2 % и обжиге — 45,0 % (сумма 46,2 %). Содержание германия в огарке составило 0,91 %, т.е. в сухом образце отходов оптического волокна содержание германия равно 0,41 %, а полиэтилена — 55 %. Эти данные близки к средним анализам партий отходов оптического волокна. Известные данные по плотности полиэтилена высокого давления, равной 0,92–0,93 т/м³ [7], и кварцевого стекла, равной 2,20 т/м³ [8], позволяют рассчитать плотность оптического волокна как композита, которая равна 1,50 т/м³.

Отмеченные свойства отходов оптического волокна, в частности повышенные содержания диоксидов германия и кремния в составе кварцевого стекла и выделение восстановительного газа при термолитизе полиэтиленовой оболочки, указывают на целесообразность вовлечения этого материала в один из существующих процессов пирометаллургической переработки с получением германиевых концентратов [5].

С другой стороны, для вовлечения отходов этого материала в переработку вместе с германийсодержащим сырьем необходимы данные по насыпной плотности, обеспечивающей условия получения компактного окускованного материала. Известные приемы подготовки германийсодержащего сырья к пирометаллур-

гической переработке включают операции измельчения в смеси с флюсом и сульфидизатором, увлажнения и окускования (окомкования или брикетирования). Попытки применить известную технологию к отходам оптического волокна оказались неудачными из-за свойств композитного материала. Как было отмечено выше, в аппаратуре измельчения образец волокна скатывался в трудно разделяемые комки, сцементированные расплюснутыми слоями полиэтилена. В производственных условиях перед включением отходов оптического волокна в шихту переработки других видов германийсодержащего сырья необходимо применить специальную аппаратуру для измельчения волоконных материалов либо применить иную технологию, обеспечивающую получение из оптоволокна дисперсного материала.

Выводы

В целях поиска перспективных путей переработки отходов оптического волокна с извлечением германия выполнено исследование физико-химических свойств образцов отходов оптического волокна.

• На основании анализа состояния производства и применения оптического волокна, а также исследования его состава сделан вывод о необходимости изучения поведения компонентов этого ма-

териала: кварцевого германийсодержащего стекла и полиэтиленовой оболочки в процессе термической обработки.

• В результате исследований с применением термогравиметрии установлено, что в интервале температур от 20 до 700 °С в атмосфере воздуха кварцевое волокно не претерпевает изменений, а полиэтиленовая оболочка оптического волокна проходит стадии сорбции паров воды и кислорода воздуха при 125 и 200 °С в процессе плавления, а выше 300 °С — термической деструкции с потерей массы до 55 % и выделением в газ продуктов окислительной деструкции.

• Определено содержание германия и полиэтилена в отходах оптического волокна. Подтверждено соответствие результатов исследований с данными о составе партий отходов, предлагаемых для утилизации.

• Исследования указывают на целесообразность создания технологии для отходов оптического волокна с извлечением германия. В отечественной и зарубежной технической и патентной литературе отсутствуют сведения о работах в избранном направлении. Необходимость подобных исследований подтверждается расширением выпуска волоконнооптической продукции и необходимостью утилизации отслуживших срок эксплуатации световодов.

Работа выполнена в рамках проекта УрО РАН № 15-11-3-22.

Литература

1. Заева Е.А. Рынок волоконно-оптических кабелей. Текущая ситуация и прогноз 2018–2022 гг. Alto Consulting Group, 2017. 8 с.
2. **Отечественное** оптоволокно готово проявить себя на родине. [Электронный ресурс] URL: <https://www.comnews.ru/> (дата обращения 21.02.2018).
3. Денисов С.Л., Самарцев И.Э. Подводные оптоволоконные линии связи: конструкция, способы прокладки, оборудование. Электросвязь. 2010. № 2. С. 24–27.
4. **Энергетическая** компания Tokyo Electric начала переработку отработавших свой срок волоконно-оптических кабелей. [Электронный ресурс] URL: <https://www.ruscable.ru/news/> (дата обращения 07.12.2006).
5. Танутров И.Н., Свиридова М.Н. Научное обоснование, разработка и внедрение пирометаллургической технологии получения германиевых концентратов. Цветные металлы. 2014. № 2. С. 71–75.
6. Карасёва С.Я., Дружинина Ю.А. Химия и физика полимеров: 2-е изд., перераб. и доп. Самара: СГУ, 2014. 115 с.
7. Кулезнев В.Н. (ред.), Гусев В.К. (ред.). Основы технологии переработки пластмасс. М., Химия, 2004. 286 с.
8. Зверев В.А., Е.В. Кривоустова, Т.В. Точилина. Оптические материалы. Ч. 2. СПб, СПб НИУ ИТМО, 2013. 248 с.

References

1. Zaeva E.A. Rynok volokonno-opticheskikh kabelei. Tekushchaya situatsiya i prognoz 2018–2022 gg. Alto Consulting Group, 2017. 8 s.
2. **Otechestvennoe** optovolokno gotovo proyavit' sebya na roдинe. [Elektronnyi resurs] URL: <https://www.comnews.ru/> (data obrashcheniya 21.02.2018).
3. Denisov S.L., Samartsev I.E. Podvodnye optovolokonnyye linii svyazi: konstruktsiya, sposoby prokladki, oborudovanie. Elektrsvyaz'. 2010. № 2. S. 24–27.
4. **Energeticheskaya** kompaniya Tokyo Electric nachala pererabotku otrabotavshikh svoi srok volokonno-opticheskikh kabelei. [Elektronnyi resurs] URL: <https://www.ruscable.ru/news/> (data obrashcheniya 07.12.2006).
5. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Nauchnoe obosnovanie, razrabotka i vnedrenie pirometallurgicheskoi tekhnologii polucheniya germanievyykh konsentratov. Tsvetnye metally. 2014. № 2. S. 71–75.
6. Karaseva S.Ya., Druzhinina Yu.A. Khimiya i fizika polimerov: 2-e izd., pererab. i dop. Samara: SGU, 2014. 115 s.
7. Kuleznev V.N. (red.), Gusev V.K. (red.). Osnovy tekhnologii pererabotki plastmass. M., Khimiya, 2004. 286 s.
8. Zverev V.A., E.V. Krivopustova, T.V. Tochilina. Opticheskie materialy. Ch. 2. SPb, SPb NIU ITMO, 2013. 248 s.

И.Н. Танутров – д-р техн. наук, гл. науч. сотрудник, Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии наук, 620016 Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена 101, e-mail: intan38@live.ru • М.Н. Свиридова – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, e-mail: marina-sviridova@list.ru
I.N. Tanutrov – Dr. Sci. (Eng.), Chief Research Fellow, Institute of Metallurgical Engineering of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 620016 Russia, Yekaterinburg, Amundsen Str. 101, e-mail: intan38@live.ru • M.N. Sviridova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Fellow, e-mail: marina-sviridova@list.ru