

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 631.365

*ВОЛОКИТИН ОЛЕГ ГЕННАДЬЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент,
volokitin_oleg@mail.ru
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ С СИЛИКАТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ*

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований по получению силикатных расплавов с использованием энергии низкотемпературной плазмы. На основании полученных данных установлены температуры полного расплавления исследуемых материалов. Процесс получения расплава в условиях низкотемпературной плазмы со скоростью нагрева сырьевых материалов более 1000 °С в секунду характеризуется одновременным плавлением всех фаз, в отличие от процессов, протекающих при обычных скоростях нагрева 0,5–1 °С в секунду. Сверхвысокие скорости нагрева сокращают время образования гетерогенного расплава и уменьшают удельные энергозатраты (1,5–2,1 кВт/кг), что в 2–2,5 раза меньше, чем в существующих технологиях.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма; характеристики силикатных расплавов; плазмохимические процессы.

*OLEG G.VOLOKITIN, PhD, A/Professor,
volokitin_oleg@mail.ru
Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

PHYSICAL BASICS OF PLASMA INTERACTION WITH SILICATE MATERIALS

The paper presents theoretical and experimental results on silicate melt processing using the low-temperature plasma. The temperatures of complete melting are detected for the materials under research. The silicate melt production is characterized by the simultaneous melting of all phases at a heating rate of 1000 °C per second unlike the processes occurred at usual heating rate of 0,5–1 °C per second. As compared to the existing technologies, ultrahigh heating rates 2–2,5 times reduce the time of formation of heterogeneous melt and specific energy costs (1,5–2,1 kW/kg).

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-50020 мол_нр.

Keywords: low-temperature plasma; silicate melt properties; plasma-chemical process.

Разнообразие задач, решаемых в области технологии получения тугоплавких силикатных расплавов с использованием энергии низкотемпературной плазмы, обусловило разработку и создание плазмохимических реакторов, способных вырабатывать расплав из материалов с содержанием оксида кремния от 50 до 100 % масс. [1–3]. Анализ существующих способов получения силикатных расплавов и материалов на их основе [4, 5] позволил сформировать обобщенные данные по номенклатуре материалов, получаемых из силикатных расплавов, температуре их выработки и содержанию в сырье оксида кремния (табл. 1).

Таблица 1

Материалы, получаемые через силикатный расплав

Материал	Содержание SiO ₂ , %	Температура выработки, °С
Стекловолокно	65–75	1450–1500
Минеральное волокно	43–65	1500–1700
Стеклокристаллический материал	43–65	1500–1700
Литые каменные изделия	43–65	1450–1500
Кварцевое стекло	98–99	1700–1750

Традиционные способы и технологии не позволяют получать однородный по температуре и химическому составу силикатный расплав из сырьевых материалов, температура плавления которых около 1700 °С, при этом невозможно добиться требуемой вязкости для производства силикатных изделий различного назначения с повышенными эксплуатационными свойствами.

В настоящей работе приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований по получению силикатных расплавов с использованием энергии низкотемпературной плазмы, которая за счет высоких температур позволяет сократить время полного расплавления сырья и значительно уменьшить удельные энергетические затраты при получении однородного по температуре и химическому составу силикатного расплава. Плазмохимические процессы образования высокотемпературных силикатных расплавов отличаются от традиционных неравновесностью и скоростью протекания. Процесс переработки сопровождается значительным уменьшением удельных энергозатрат за счет использования высококонцентрированных плазменных потоков и снижения времени образования расплава с требуемой вязкостью.

Используя многолетний опыт по созданию и исследованию агрегатов низкотемпературной плазмы, техническая новизна которых подтверждена патентами РФ № 2355651, 2344093, 2503628, необходимо разработать плазмохимические реакторы для получения высокотемпературных силикатных расплавов из сырьевых материалов с различным содержанием оксида кремния (базальт, золошлаковые отходы, отходы горючих сланцев, кварц-полевошпатсодержащее сырье, кварцевый песок) и определить оптимальные режимы

выработки силикатных расплавов с требуемыми значениями однородности, температуры и вязкости для производства различных видов строительных материалов. В настоящее время не в полной мере исследованы механизмы взаимодействия высококонцентрированных тепловых потоков плазмы с силикатными материалами, содержание оксида кремния в которых от 50 до 100 %; влияние содержания SiO_2 на структуру продуктов плавления силикатных материалов, полученных с использованием низкотемпературной плазмы; физические основы плазменной технологии получения высокотемпературных силикатных расплавов с содержанием SiO_2 до 100 %.

Для проведения теоретических и экспериментальных исследований выбраны сырьевые материалы из условия содержания в их химическом составе оксида кремния от 50 до 100 % (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав исходных сырьевых материалов до плазменного нагрева

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, масс. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	$\Delta m_{\text{пр}}$
Базальтовая порода	50,40	20,17	7,24	8,98	3,37	8,14	1,70
Зола ТЭЦ	51,16	35,07	3,62	8,33	0,91	0,23	0,68
Продукты сжигания сланцев	61,59	23,36	7,91	1,60	1,27	1,34	2,93
Кварц-полевошпат-содержащее сырье	62,05	15,94	4,18	4,72	2,01	8,4	2,7
Кварцевый песок Туганского месторождения	98,15	0,67	0,12	0,07	0,05	0,01	0,93

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что все используемые сырьевые материалы содержат более 50 % SiO_2 , который является основным стеклообразователем. Модуль кислотности используемых техногенных отходов значительно выше модуля кислотности традиционного силикатного сырья (табл. 3). Высокий модуль кислотности положительно влияет на химическую и термическую стойкость готовых изделий. С уменьшением модуля кислотности возрастает склонность к кристаллизации – долговечность уменьшается [6–8]. Предельное содержание оксида кремния туганского песка составляет 98,15 масс. %, т. е. отсеvy песка являются высококремнеземистым продуктом с достаточно низким содержанием примесей.

Анализ табл. 2 и 3 позволил установить, что модуль кислотности сырьевых материалов увеличивается с повышением суммы основных оксидов в их химическом составе. Аналогичная ситуация наблюдается при расчете модуля вязкости силикатных расплавов – при увеличении содержания оксида кремния от 50 до 62 % наблюдается незначительное изменение модуля вязкости, однако с увеличением содержания SiO_2 до 98,15 % модуль вязкости резко возрастает до величины 274,5.

Таблица 3

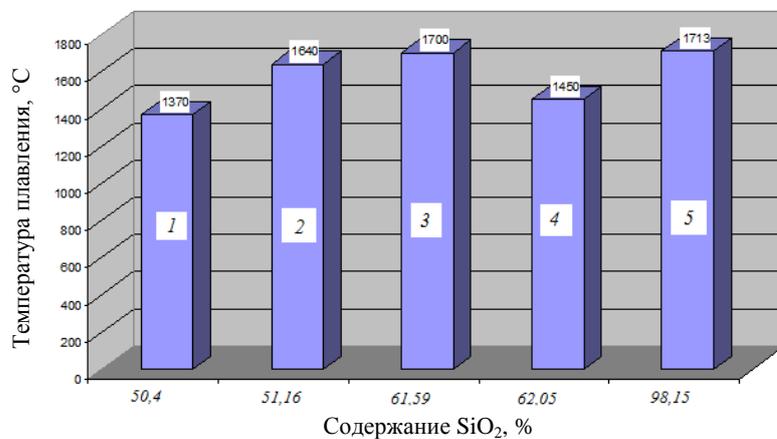
Характеристики силикатных расплавов

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, масс. %			M_K	M_B
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂ + Al ₂ O ₃		
Базальтовая порода	50,40	16,17	66,57	5,39	2,48
Зола ТЭЦ	51,16	35,07	86,23	9,33	5,23
Продукты сжигания сланцев	61,59	23,36	84,95	29,60	4,55
Кварц-полевошпатсодержащее сырье	62,05	15,94	77,99	11,59	5,17
Кварцевый песок Туганского месторождения	98,15	0,67	98,82	823,5	274,5

$$M_K = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}} - \text{модуль кислотности}$$

$$M_B = \frac{\text{SiO}_2 + 2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}{2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + 2 \cdot \text{K}_2\text{O} + 2 \cdot \text{Na}_2\text{O}} - \text{модуль вязкости}$$

Состав расплава и его количество определяются составом шихты и зависят от температуры его образования. Для оценки изменения характера плавления шихты в зависимости от химического состава исследуемого сырья были построены кривые плавкости. На основании полученных данных установлены температуры полного расплавления исследуемых материалов (рисунок).



Температура плавления исследуемого сырья:

1 – базальтовая порода; 2 – зола ТЭЦ; 3 – продукты сжигания сланцев; 4 – кварц-полевошпатсодержащее сырье; 5 – кварцевый песок Туганского месторождения

Наиболее тугоплавкими являются продукты сжигания горючих сланцев и кварцевый песок с температурой плавления около 1700 °С. Температура

плавления зол – около 1650 °С. Наименее тугоплавкими с температурой плавления 1450 °С следует считать кварц-полевошпатсодержащие отходы обогащения молибденовых руд, снижение температуры плавления которых связано с наличием щелочных оксидов, а также базальт с температурой плавления 1370 °С. Эксперименты по получению расплава из исследуемого сырья проводились на разработанной в Томском государственном архитектурно-строительном университете экспериментальной электроплазменной установке [9].

Анализ результатов экспериментов позволил сделать выводы о том, что процесс получения расплава в условиях низкотемпературной плазмы отличается отсутствием отдельных этапов образования первичного эвтектического расплава и растворения оксидов в расплаве. Эти процессы за счет быстрого нагрева шихты протекают одновременно с процессом образования гетерогенного расплава, который в итоге перемешивается, образуя гомогенный силикатный расплав за счет понижения вязкости. Процесс получения расплава в условиях низкотемпературной плазмы со скоростью нагрева сырьевых материалов более 1000 °С в секунду характеризуется одновременным плавлением всех фаз, в отличие от процессов, протекающих при обычных скоростях нагрева 0,5–1 °С в секунду. Сверхвысокие скорости нагрева сокращают время образования гетерогенного расплава и уменьшают удельные энергозатраты (1,5–2,1 кВт/кг), что в 2–2,5 раза меньше, чем в существующих технологиях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИ СПИСОК

1. *Technology for producing mineral fibers by recycling ash-sludge and oil-shale wastes* / G.G. Volokitin, N.K. Skripnikova, O.G. Volokitin, S. Volland // *Glass and Ceramics*. – 2011. – V. 68. – P. 239–241.
2. *Complex research of molybdenum ore tailings* / G. Volokitin, N. Skripnikova, O. Volokitin, I. Iuriev, V. Shekhovcov // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – № 71.
3. *Investigation of the Melting of Quartz Sand by Low-Temperature Plasma* / Yu.A. Abzaev, G.G. Volokitin, N.K. Skripnikova, O.G. Volokitin, V.V. Shekhovtsov // *Glass and Ceramics*. – 2015. – V. 72. – P. 225–227.
4. *Study of some thermal and mechanical properties of magnesium aluminium silicate glass ceramic* / M. Goswami, A. Sarkar, T. Mirza, V.K. Shrikhande, K.R. Sangeeta, K.R. Gurumurthy, G.P. Kothiyal // *Ceram. Internat.* – 2002. – № 28. – P. 585–592.
5. *Fabrication of magnesium aluminum silicate glass ceramics by sintering route* / S.K. Durrani, M.A. Hussain, S.Z. Hussain, J. Akhtar, A. Saeed, N. Hussain, N. Ahmed // *Materials Science-Poland*. – 2010. – № 28. – 459 p.
6. Сулименко, Л.М. *Общая технология силикатов* / Л.М. Сулименко. – М. : Инфра-М, 2004. – 335 с.
7. *Проблемы комплексной переработки золошлаковых отходов и синтеза на их основе силикатных материалов строительного назначения* / Н.Н. Ефимов, В.И. Паршуков, Е.А. Яценко [и др.] // *Техника и технология силикатов*. – 2010. – № 2. – С. 17–21.
8. Джигирис, Д.Д. *Основы производства базальтовых изделий* / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М. : Теплоэнергетика, 2002. – 412 с.
9. Пат. 2503628 Российская Федерация. С03 В37/04. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава / О.Г. Волокитин, Е.В. Тимонов, Г.Г. Волокитин, А.А. Никифоров, В.К. Чибирков. – Оpubл. 10.01.2014, Бюл. № 1.

REFERENCES

1. *Volokitin G.G., Skripnikova N. K., Volokitin O.G., Volland S.* Technology for producing mineral fibers by recycling ash-sludge and oil-shale wastes. *Glass and Ceramics.* – 2011. V. 68. Pp. 239–241.
2. *Volokitin G.G., Skripnikova N. K., Volokitin O.G., Yuriev I., Shekhovtsov V.V.* Complex research of molybdenum ore tailings. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2015. No. 71.
3. *Abzaev Yu.A., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V.* Investigation of the melting of quartz sand by low-temperature plasma. *Glass and Ceramics.* 2015. V. 72. Pp. 225–227.
4. *Goswami M., Sarkar A., Mirza T., Shrikhande V.K., Sangeeta K.R., Gurumurthy, Kothiyal G.P.* Study of some thermal and mechanical properties of magnesium aluminium silicate glass ceramic. *Ceramic International.* 2002. No. 28. Pp. 585–592.
5. *Durrani S.K., Hussain M.A., Hussain S.Z., Akhtar J., Saeed A., Hussain N., Ahmed N.* Fabrication of magnesium aluminum silicate glass ceramics by sintering route. *Materials Science-Poland.* 2010. No. 28. 459 p.
6. *Sulimenko L.M.* Obschaya tekhnologiya silikatov [General technology of silicates]. Moscow : Infra-M, 2004. 335 p. (rus)
7. *Efimov N.N., Parshukov V.I., Yatsenko E.A., et al.* Problemy kompleksnoi pererabotki zoloshlakovykh otkhodov i sinteza na ikh osnove silikatnykh materialov stroitel'nogo naznacheniya [The problem of complex processing of ash waste and synthesis of silicate materials for construction purposes]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov.* 2010. No. 2. Pp. 17–21. (rus)
8. *Dzhigiris D.D., Makhova M.F.* Osnovy proizvodstva bazal'tovykh izdelii [Production basics of basalt products]. Moscow : Teploenergetika Publ., 2002. 412 p. (rus)
9. *Volokitin O.G. Timonov E.V., Volokitin G.G., Nikiforov A.A., Chibirkov V.K.* Plazmennaya ustanovka dlya polucheniya tugoplavkogo silikatnogo rasplava [Plasma apparatus for the production of refractory silicate melt]. Pat. Rus. Fed. N 2503628. 2014. (rus)