

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 631.365

*ШЕХОВЦОВ ВАЛЕНТИН ВАЛЕРЬЕВИЧ, аспирант,
shehovcov2010@yandex.ru*

*ВОЛОКИТИН ОЛЕГ ГЕННАДЬЕВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
volokitin_oleg@mail.ru*

*ВОЛОКИТИН ГЕННАДИЙ ГЕОРГИЕВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
vgg-tomsk@mail.ru*

*СКРИПНИКОВА НЕЛЛИ КАРПОВНА, докт. техн. наук, профессор,
nks2003@mail.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2,*

*АНЬШАКОВ АНАТОЛИЙ СТЕПАНОВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
anshakov@itp.nsc.ru*

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1,*

*КУЗЬМИН ВИКТОР ИВАНОВИЧ, канд. техн. наук,
vikuzmin57@mail.ru*

*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича,
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4/1*

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МИКРОСФЕР. ЧАСТЬ 1. ХАРАКТЕР НАГРЕВА И ИСПАРЕНИЯ*

Рассмотрен процесс теплопереноса от термической плазмы к агломерированной частице SiO_2 . Расчетным путем установлены границы дисперсности вводимых частиц в поток термической плазмы. Параметры эксперимента: температура 3500 К; удельный тепловой поток $1\text{--}2 \cdot 10^6$ Вт/м²; скорость потока 122 м/с. Описано влияние исходной пористости частиц на динамику их нагрева и испарения в процессе движения в плазменном потоке. С учетом проведенных расчетов динамики нагрева и испарения агломерированных частиц в потоке термической плазмы смоделирована концентрация жидкой фазы, содержащейся в частице с учетом реального химического состава.

Ключевые слова: микросфера; агломерированные частицы; энергия термической плазмы; теплообмен; процессы плавления; моделирование.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 17-38-50017 «мол_нр»; № 17-38-50002 «мол_нр».

VALENTIN V. SHEKHOVTSOV, Research Assistant,
shehovcov2010@yandex.ru

OLEG G. VOLOKITIN, DSc, Professor,
volokitin_oleg@mail.ru

GENNADY G. VOLOKITIN, DSc, Professor,
vgg-tomsk@mail.ru

NELLI K. SKRIPNIKOVA, DSc, Professor,
nks2003@mail.ru

Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia,

ANATOLY A. ANSHAKOV, DSc, Professor,
anshakov@itp.nsc.ru

Kutateladze Institute of Thermal Physics SB RAS,
1, Academician Lavrent'ev Str., 630090, Novosibirsk, Russia,

VICTOR I. KUZMIN, PhD,
vikuzmin57@mail.ru

Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS,
4/1, Institutskaya Str., 630090, Novosibirsk, Russia

THERMAL PLASMA EFFECT ON CERAMIC MICROSPHERE FORMATION. PART 1. HEATING AND EVAPORATION

The paper considers the process of heat transfer between thermal plasma and agglomerated SiO₂ particle. The dispersion boundaries of particles entering the thermal plasma flow are calculated in the paper. The experiment parameters include 3500 K temperature, $1\text{--}2\cdot 10^6$ W/m² specific heat flow, and 122 m/s flow velocity. The effect of the initial particle porosity on the dynamics of heating and evaporation during their motion in plasma flow is described. The model of the concentration liquid phase containing in particle with allowance for the actual chemical composition is proposed taking into account calculations of heating and evaporation dynamics of agglomerated particles in thermal plasma flow.

Keywords: microsphere; agglomerated particles; thermal plasma energy; heat transfer; melting process; modeling.

Потребность в полых керамических микросферах растет в области стройиндустрии с каждым годом. На сегодняшний день разработаны различные технологии получения керамических полых микросфер диаметром от 5 до 300 мкм. Один из методов основан на золь-гелеобразовании [1]. Данный способ включает дисперсию водного коллоидного золя оксида металла в дегидратирующей жидкости, которая экстрагирует воду изнутри капель золя. Второй метод получения микросфер включает покрытие предварительно обработанного полимера или стеклянного порошка керамическим гелем с последующим обжигом [2]. В других способах распыленные капли жидкости или распыленные высушенные порошки проходят через печь или газовые горелки, вследствие чего образуются полые микросферы [3, 4]. Для получения полых микросфер на основе тугоплавких оксидов и силикатов необходимо реализовать высокую температуру несущей среды, т. к. температура плавления частиц более 2000 К. В работах [5–7] предлагается использовать в качестве источника нагрева агломерированных частиц энергию термической плазмы. Данный вид

энергии может реализовать температуру 3000–5000 К, что позволяет использовать исходное сырье с высокой температурой плавления.

Ранее на кафедре прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета экспериментальным путем была установлена возможность получения микросфер на основе агломерированных порошков алюмосиликатного состава в потоке термической плазмы [8, 9]. В качестве исходного сырья были выбраны золошлаковые отходы (ЗШО), которые являются многокомпонентной системой, включающей набор тугоплавких оксидов и силикатов. Доминирующей частью состава неизменно остается диоксид кремния $\text{SiO}_2 \approx 60\%$, что позволяет получать микросферы с высокими фактором термической устойчивости и механическими характеристиками.

Процесс получения полых микросфер основан на обработке агломерированных порошков в потоке термической плазмы. Внутренняя полость образуется из-за высвобождения химически связанной воды (водяной пар), находившейся в составе исходных частиц или вспенивающего агента, который обычно смешивают с исходным сырьем. Контролируя технологические параметры, возможно получить полые микросферы с заданными геометрическими и эксплуатационными характеристиками.

Ввиду высокой скорости протекающих процессов при взаимодействии несущего потока термической плазмы с частицами актуальным является рассмотрение характера нагрева и испарения с использованием численных расчетов.

Для определения границ дисперсности исходных частиц, вводимых в плазменный поток с целью получения керамических микросфер, произведен численный расчет динамики нагрева и испарения частиц в одномерном потоке термической плазмы. Для проведения численного расчета разработана математическая модель [10] динамики движения и нагрева частиц, в которой приняты некоторые допущения.

1. Поток газа одномерный, заданы его температура T_{pl} , скорость U_{pl} и давление p , которые постоянны по всей длине зоны высокотемпературного воздействия:

$$T_{pl} = \text{const}; \quad U_{pl} = \text{const}; \quad p = p_{\text{атм}}.$$

2. Теплофизические характеристики частицы соответствуют 100%-му диоксиду кремния [11].

3. Агломерированная частица имеет форму, близкую к сферической: диаметр D_p , объемная пористость Π , плотность исходного материала ρ_p , начальная температура T_0 и скорость ввода u_{p0} в поток высокотемпературного газа. Поры заполнены воздухом с параметрами, соответствующими $T = T_0$, $p = p_{\text{атм}}$.

4. При нагреве агломерированной частицы предполагается мгновенное выравнивание температуры в объеме частицы.

Авторами в работе [12] получены результаты экспериментальных исследований по введению пористых частиц ZrO_2 (стабилизирован Y_2O_3 8 % по массе) в поток плазмы, реализованный электродуговым плазмотроном МЭВ-50 (ИТПМ СО РАН). Отмечено, что оптимальная пористость исходных частиц для получения полых микросфер должна составлять 45 %. В табл. 1 представлены

теплофизические характеристики, принятые при численном расчете: ρ_p – плотность; λ – коэффициент теплопроводности; c – удельная теплоемкость; T_{melt} – температура плавления; T_{vap} – температура испарения материала.

Таблица 1

Теплофизические характеристики α -кварца

ρ_p , кг/м ³	λ , Вт/(м·К)	c , Дж/(кг·К)	T_{melt} , К	T_{vap} , К
2650	1.2	931	1986	2500

Таким образом, расчеты будут проводиться для частиц α -кварца пористостью $\Pi = 0,4$, а также плотных частиц того же размера. На рис. 1 представлен характер плавления и испарения частиц α -кварца пористостью $\Pi = 0$ и $\Pi = 0,4$ в потоке термической плазмы при расходе плазмообразующего газа 0,75 л/с. Геометрические и теплофизические характеристики плазменного потока принимались в расчетах исходя из условий реального эксперимента: протяженность потока 70 мм; диаметр 10 мм; температура 3500 К; скорость 122 м/с; удельный тепловой поток $1\text{--}2 \cdot 10^6$ Вт/м². На рис. 1 показан характер плавления и испарения частиц в зависимости от исходной пористости.

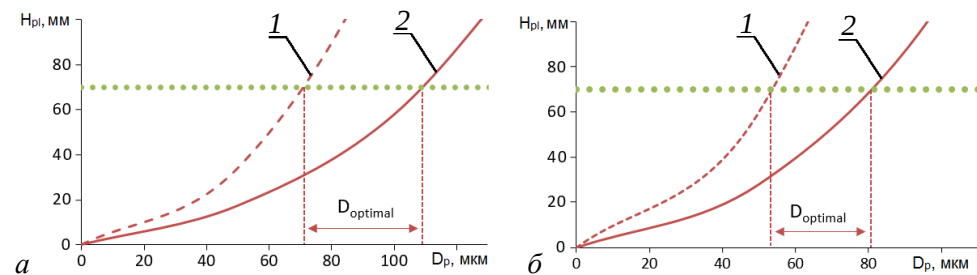


Рис. 1. Характер плавления и испарения частиц пористостью:
а – $\Pi = 0$; б – $\Pi = 0,4$; 1 – граница испарения; 2 – плавления

Проведенная серия расчетов показала, что в зависимости от пористости исходных частиц меняются границы дисперсности сырья, полностью расплавляемого в потоке плазмы протяженностью 70 мм и температурой 3500 К. Исходя из расчетных данных оптимальный диапазон ($D_{optimal}$) частиц для $\Pi = 0$ составляет 73–109 мкм; а для $\Pi = 0,4$ – 55–81 мкм, что обеспечивает формирование гомогенной силикатной системы (расплавленное состояние).

Рассмотрим динамику изменения температуры частиц в более широком диапазоне при движении в потоке термической плазмы с температурами 4000, 4500, 5000 К. В табл. 2 представлены значения температуры частицы до начала момента испарения или выхода из зоны плазменного потока.

Говоря о количестве жидкой фазы и потере массы частицей в процессе движения в потоке термической плазмы, целесообразно рассматривать данные эффекты с учетом кривых плавкости. В предыдущей работе [14] проведены расчеты изменения количества жидкой фазы при плавлении кварцевого песка ($\text{SiO}_2 \approx 99\%$). Установлено, что температура начала образования жидкой фазы

составляет 1443 К. При этом по модельной системе ($\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) количество первичного расплава равно 8 %, а по реальной системе (с учетом химического состава) – 1,8 %. Дальнейшее увеличение жидкой фазы проходит аналогично для модельной и реальной систем. Образование 100%-й жидкой фазы на основе кварцевого песка в модельной системе происходит при температуре 1986 К, однако с учетом реального химического состава и быстрого нагрева α -кварца кварцевый песок полностью расплавится при температуре 1883 К [13].

Таблица 2

**Параметры частицы SiO_2 в потоке термической плазмы
протяженностью 70 мм**

Характеристика частиц		Характеристика плазменного потока		
		$T_{pl} = 4000 \text{ К}$ $U_{pl} = 148 \text{ м/с}$	$T_{pl} = 4500 \text{ К}$ $U_{pl} = 173 \text{ м/с}$	$T_{pl} = 5000 \text{ К}$ $U_{pl} = 195 \text{ м/с}$
Диаметр, мкм	Пористость	Температура частицы, К / Длина пути в плазменном потоке, мм		
$D_p = 100$	$\Pi = 0$	2400 / 70	2500 / 66	2500 / 36
	$\Pi = 0,4$	2127 / 70	2281 / 70	2500 / 55
$D_p = 150$	$\Pi = 0$	1852 / 70	1999 / 70	2351 / 70
	$\Pi = 0,4$	1641 / 70	1782 / 70	2093 / 70
$D_p = 200$	$\Pi = 0$	1547 / 70	1679 / 70	1979 / 70
	$\Pi = 0,4$	1379 / 70	1501 / 70	1768 / 70

С учетом вышесказанного рассмотрим содержание жидкой фазы для модельной системы. На рис. 2 представлено влияние температуры плазменного потока на содержание жидкой фазы и потерю массы частицей в процессе движения в плазменном потоке протяженностью 70 мм.

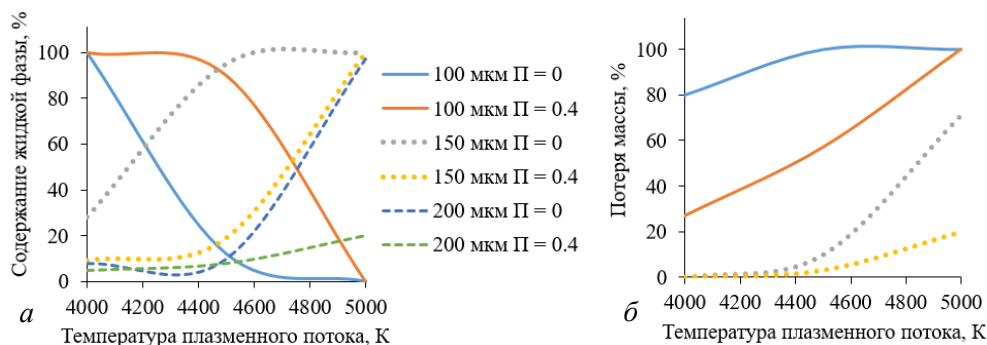


Рис. 2. Влияние температуры истечения плазменного потока на содержание жидкой фазы (а) и потерю массы частицей в процессе движения в рассматриваемой не-сухой среде (б)

Исходя из представленных графиков установлено влияние несущего потока в диапазоне температур (4000–5000 К) на параметры расплавляемых частиц. Процесс образования жидкой фазы (рис. 2, а) с учетом исходной пористости частиц характеризуется неравновесностью. Содержание пор в частице приводит к уменьшению содержания жидкой фазы, т. к. скорость движения частицы в потоке термической плазмы выше. Данный эффект можно просматривать по потере массы частицей (рис. 2, б). У частицы диаметром 200 мкм потеря массы отсутствует независимо от исходной пористости, однако содержание жидкой фазы отличается. В интервале температур несущей среды 4000–4500 К образование жидкой фазы протекает равномерно, несмотря на пористость частицы, и составляет 5–10 %. При увеличении температуры до 5000 К количество жидкой фазы в частице плотной структуры ($\Pi = 0$) стремится к 100 %, в то время как частица пористой ($\Pi = 0,4$) расплавится на 20 %. Это связано со скоростью протекания тепловой диффузии в процессе передачи энергии от несущей среды (поток плазмы) к частице, т. к. разность между температуропроводностью частиц пористой 0 и 0,4 составляет 37,5 % [10]. Достаточно низкое содержание жидкой фазы у частиц диаметром 200 мкм в интервале температур 4000–4500 К обусловлено высокой температурой образования первичного эвтектического расплава высококремнеземистых материалов (1443 К).

Основываясь на полученных результатах численного и статистического анализа, установили влияние исходной пористости частицы SiO_2 на характер нагрева и испарения в ходе движения в потоке термической плазмы температурой 3000–5000 К. Были определены оптимальные границы дисперсности вводимых частиц в поток термической плазмы температурой 3500 К с учетом исходной пористости, установлена концентрация жидкой фазы в частице в зависимости от температуры несущей среды (4000–5000 К). Следующим этапом работы является проведение термодинамического моделирования многокомпонентной оксидной системы (кварцевый песок, золошлаковые отходы).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Исследование структуры и состава пленочных золь-гель-систем $\text{CoO}_x\text{-SiO}_2$* / В.С. Левицкий, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Е.И. Теруков // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56. – № 2. – С. 270–275.
2. *Preparation of porous yttrium Oxide microparticles by gelation of ammonium alginate in aqueous solution containing yttrium* / M. Kawashita, N. Matsui, Zh. Li, T. Miyaza // *Ions. J Mater Sci: Mater Med*. – 2010. – № 21. – P. 1837–1843.
3. *Оценка морфологии частиц при плазмохимическом синтезе керамических порошков* / А.С. Жуков, В.А. Архипов, С.С. Бондарчук, В.Д. Гольдин // *Химическая физика*. – 2013. – Т. 32. – № 12. – С. 1–6.
4. *Evolution of a liquid-drop aerosol cloud in the atmosphere* / V.A. Arkhipov, E.A. Kozlov, I.K. Zharova, S.S. Titov, A.S. Usanina // *Arabian Journal of Geosciences*. – 2016. – V. 9. – № 2. – P. 1–10.
5. *Fly ash particles spheroidization using low temperature plasma energy* / V.V. Shekhovtsov, O.G. Volokitin, A.A. Kondratyuk, R.E. Vitske // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – № 156. – 012043.
6. *Plasma treatment of agglomerating aluminosilicate powders based on coal ash* / V.V. Shekhovtsov, G.G. Volokitin, N.K. Skripnikova, O.G. Volokitin, R.E. Gafarov // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – № 1800. – 020008.

7. Solonenko, O.P. Thermal plasma processes for production of hollow spherical powders: theory and experiment / O.P. Solonenko, I.P. Gulyaev, A.V. Smirnov // *Journal of Thermal Science and Technology*. – 2011. – V. 6. – № 2. – P. 219–234.
8. Использование низкотемпературной плазмы для получения зольных микросфер / В.В. Шеховцов, В.А. Власов, Г.Г. Волокитин, О.Г. Волокитин // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2016. – Т. 59. – № 9-3. – С. 305–305.
9. Физико-химические процессы получения зольных микросфер с использованием низкотемпературной плазмы / Г.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, С. Волланд // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2016. – Т. 56. – № 3. – С. 139–145.
10. Моделирование процесса получения полых частиц кремнезема в плазменном потоке. Часть 1. Динамика движения и нагрева пористых частиц / В.А. Архипов, С.С. Бондарчук, В.В. Шеховцов, О.Г. Волокитин, А.С. Аньшаков, В.И. Кузьмин // *Теплофизика и аэромеханика*. – 2017.
11. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск : Современная школа, 2005 – 608 с.
12. Gulyaev, I. Experience in plasma production of hollow ceramic microspheres with required wall thickness / I. Gulyaev // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – № 1. – P. 101–107.
13. Физическая химия силикатов / А.А. Пашенко [и др.]. ; под ред. А.А. Пашенко. – М. : Высш. шк., 1986. – 368 с.
14. Исследование процессов плавления кварцевого песка с помощью энергии низкотемпературной плазмы / Ю.А. Абзаев, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов // *Стекло и керамика*. – 2015. – № 6. – С. 44–46.

REFERENCES

1. Levitsky V.S. Issledovaniye struktury i sostava plenochnykh zol'-gel'-sistem $\text{CoO}_x\text{-SiO}_2$ [Investigation of the structure and composition of film sol-gel-derived $\text{CoO}_x\text{-SiO}_2$ systems]. *Physics of the Solid State*. 2014. V. 56. No. 2. Pp. 270–275.
2. Kawashita M., Matsui N., Li Zh., Miyaza T. Preparation of porous yttrium Oxide microparticles by gelation of ammonium alginate in aqueous solution containing yttrium. *Ions. J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2010. No. 21. Pp. 1837–1843.
3. Zhukov A.S. Arkhipov V.A., Bondarchuk S.S., Goldin V.D. Otsenka morfologii chastits pri plazmokhimicheskom sinteze keramicheskikh poroshkov [Evaluation of particle morphology in plasma-chemical synthesis of ceramic powders]. *Khimicheskaya fizika*. 2013. V. 32. No. 12. Pp. 1–6. (rus)
4. Arkhipov V.A., Kozlov E.A., Zharova I.K., Titov S.S., Usanina A.S. Evolution of a liquid-drop aerosol cloud in the atmosphere. *Arabian Journal of Geosciences*. 2016. V. 9. No. 2. Pp. 1–10.
5. Shekhovtsov V.V., Volokitin O.G., Kondratyuk A.A., Vitske R.E. Fly ash particles spheroidization using low temperature plasma energy. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. No. 156. 012043.
6. Shekhovtsov V.V., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Gafarov R.E. Plasma treatment of agglomerating aluminosilicate powders based on coal ash. *AIP Conference Proceedings*. 2017. No. 1800. 020008.
7. Solonenko O.P., Gulyaev I.P., Smirnov A.V. Thermal plasma processes for production of hollow spherical powders: theory and experiment. *Journal of Thermal Science and Technology*. 2011. V. 6. No. 2. Pp. 219–234.
8. Shekhovtsov V.V., Vlasov V.A., Volokitin G.G., Volokitin O.G. Ispol'zovaniye nizkotemperaturnoy plazmy dlya polucheniya zol'nykh mikrosfer [Low-temperature plasma used to obtain ash microspheres]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*. 2016. V. 59. No. 9-3. Pp. 305–305. (rus)
9. Volokitin G.G., Shekhovtsov V.V., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Volland S. Fiziko-khimicheskiye protsessy polucheniya zol'nykh mikrosfer s ispol'zovaniyem nizkotemperaturnoy plazmy [Physico-chemical processes of spherical particle production using low-temperature plasma]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2016. No. 3. Pp. 139–145. (rus)

10. Arkhipov V.A., Bondarchuk S.S., Shekhovtsov V.V., Volokitin O.G., Anshakov A.S., Kuz'min V.I. Modelirovaniye protsessa polucheniya polykh chastits kremnezema v plazmen-nom potoke. Chast' 1. Dinamika dvizheniya i nagreva poristyykh chastits [Simulation of pro-duction process for hollow silica particles in plasma flow. Part 1. Dynamics of motion and heating of porous particles]. *Teplofizika i aeromekhanika*. 2017. (rus)
11. Volkov A.I., Zharskiy I.M. Bol'shoy khimicheskiy spravochnik [Big chemical handbook]. Minsk: Sovremennaya shkola Publ., 2005. 608 p. (rus)
12. Gulyaev I. Experience in plasma production of hollow ceramic microspheres with required wall thickness. *Ceramics International*. 2015. V. 41. No. 1. Pp. 101–107.
13. Pashchenko A.A., et al. Fizicheskaya khimiya silikatov [Physical chemistry of silicates]. Mos-cow: Vysshaya Shkola Publ., 1986. 368 p. (rus)
14. Abzaev Yu.A., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V. Issledovanie protsessov plavleniya kvartsevogo peska s pomoshch'yu energii nizkotemperaturnoi plazmy [Investigation of silica sand melting using low-temperature plasma energy]. *Steklo i keramika*. 2015. No. 6. Pp. 44–46. (rus)