

УДК 631.365

DOI: 10.31675/1607-1859-2018-20-1-168-174

*О.Г. ВОЛОКИТИН, В.В. ШЕХОВЦОВ,
Г.Г. ВОЛОКИТИН, Н.К. СКРИПНИКОВА,
Томский государственный архитектурно-строительный университет*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЛАВЛЕНИЯ ОТХОДОВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМЫ*

Представлены результаты исследований по установлению возможности получения силикатного расплава на основе продуктов сжигания горючих сланцев провинции Далинь (Китай) с использованием энергии термической плазмы при производстве минеральных волокон. Разработана экспериментальная электроплазменная установка для плавления тугоплавких неметаллических материалов, стационарная мощность которой составляет 30 кВт. В процессе плавления шихты на основе отходов горючих сланцев наблюдается выделение газообразной фазы, содержащей легкоплавкие силикаты и кремнезем. С использованием растрового электронного микроскопа получены карты качественного распределения элементного состава на поверхности продукта плавления.

Ключевые слова: отходы горючих сланцев; силикатный расплав; продукт плавления; энергия плазмы; минеральное волокно.

Для цитирования: Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К. Исследование продуктов плавления отходов горючих сланцев, полученных с использованием энергии плазмы // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20. № 1. С. 168–174.

*O.G. VOLOKITIN, V.V. SHEKHOVTSOV,
G.G. VOLOKITIN, N.K. SKRIPNIKOVA,
Tomsk State University of Architecture and Building*

INVESTIGATION OF OIL SHALE COMBUSTION BYPRODUCTS OBTAINED BY PLASMA TREATMENT

This paper presents research into a possibility of synthesizing a silicate melt based on oil shale combustion byproducts obtained in Dalian Province (China). The energy of thermal plasma is used for this in the mineral fiber production. An experimental electroplasma unit is developed to provide melting of refractory nonmetallic materials, the stationary power of which is 30 kW. During the melting process of the mixture, the formation of the gaseous phase is observed. Using scanning electron microscope, maps of the qualitative distribution of the elemental composition on the surface of the melting product were obtained. Using the scanning electron microscope, the elemental composition maps are obtained for the melting product surface.

Keywords: oil shale combustion byproducts; silicate melt; melting product; plasma energy; mineral fiber.

* Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства образования и науки РФ (номер проекта 11.8207.2017/8.9), гранта Президента РФ (МД-553.2018.8) и стипендии Президента РФ (СП-313.2018.1). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 17-38-50002 мол_нр и №17-38-50017 мол_нр.

For citation: Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V., Volokitin G.G., Skripnikova N.K. Issledovanie produktov plavleniya otkhodov goryuchikh slantsev, poluchennykh s ispol'zovaniem energii plazmy [Investigation of oil shale combustion by-products obtained by plasma treatment]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2018. V. 20. No. 1. Pp. 168–174. (rus)

При плавлении минерального сырья в плавильных агрегатах в зависимости от химического и минералогического состава имеет место образование механической смеси [1–3]. При этом скорость протекания физико-химических процессов зависит от гранулометрического состава компонентов шихты, однородности механической смеси, химического состава и от ряда теплофизических факторов: температуры теплоносителя, времени плавления, температуры выхода расплава у летки, вязкости, поверхностного натяжения, диффузии, гомогенности расплава.

Использование энергии термической плазмы существенно влияет на все стадии химических процессов, протекающих при нагреве и плавлении исходного сырья [4, 5]. В свою очередь, от однородности и теплофизических параметров зависят качество минерального волокна (плотность, диаметр волокна, прочность, адсорбционная активность по поглощению связующего, физико-химическая активность по теплоте смачивания) и его долговечность (водостойкость, щелоче- и кислотостойкость) [6–9]. Известно, что при повышенных температурах происходит ускорение физико-химических реакций разложения исходных сырьевых компонентов и их плавление. Это, наряду с интенсификацией теплообменных процессов, движущей силой которых является градиент температур между нагреваемым материалом и теплоносителем, обеспечивает увеличение удельной производительности плавильных агрегатов. На рис. 1 представлена гистограмма времени полного расплавления плотных тугоплавких оксидов (SiO_2 , Al_2O_3) диаметром от 100 до 1000 мкм в потоке термической плазмы температурой 5000–8000 К. Из гистограммы следует, что время полного расплавления частиц не превышает $t_{\text{melt}} \sim 0,2$ с, что считается эффективным с точки зрения образования расплава на основе тугоплавких материалов.

В связи с вышесказанным целью данной работы является изучение и анализ процессов и особенностей плавления отходов горючих сланцев с использованием энергии термической плазмы. Для этого необходимо рассмотреть структуру полученного продукта плавления с позиции однородности.

Наряду с материалами базальтовой группы [10, 11], традиционно используемыми в качестве исходного сырья для получения силикатного расплава и минеральных волокон, могут служить отходы энергетических производств, например продукты сжигания сланцев. Высокое содержание в их химическом составе оксида кремния (SiO_2) предопределяет их использование в качестве исходного материала при производстве минеральных волокон. Проведенный химический анализ показал, что исследуемое сырье характеризуется высоким содержанием SiO_2 (61 %), который является основным стеклообразователем [6].

На рис. 2 представлены зависимости, отражающие образование жидкой фазы при плавлении отходов горючих сланцев. Анализ зависимостей показал,

что минимальная температура, при которой образуется жидкая фаза, не превышает 1350 °С. Однако количество первичного содержания жидкой фазы резко отличается. В реальной системе образуется 6,4 % жидкой фазы при 1170 °С, в то время как в модельной при 1350 °С образуется 66 %. Полное расплавление отходов горючих сланцев в модельной системе происходит при температуре 1700 °С, однако при учете реального химического состава происходит снижение до 1600 °С. Таким образом, для реализации эффективного плавления и получения расплава на основе отходов горючих сланцев необходимо использовать в качестве энергоносителя поток термической плазмы.

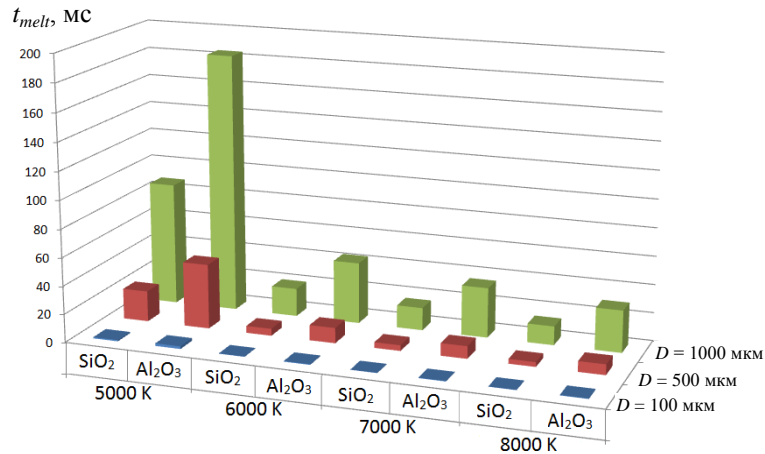


Рис. 1. Гистограмма распределения времени полного расплавления плотных оксидов (SiO_2 , Al_2O_3) в зависимости от температуры среды

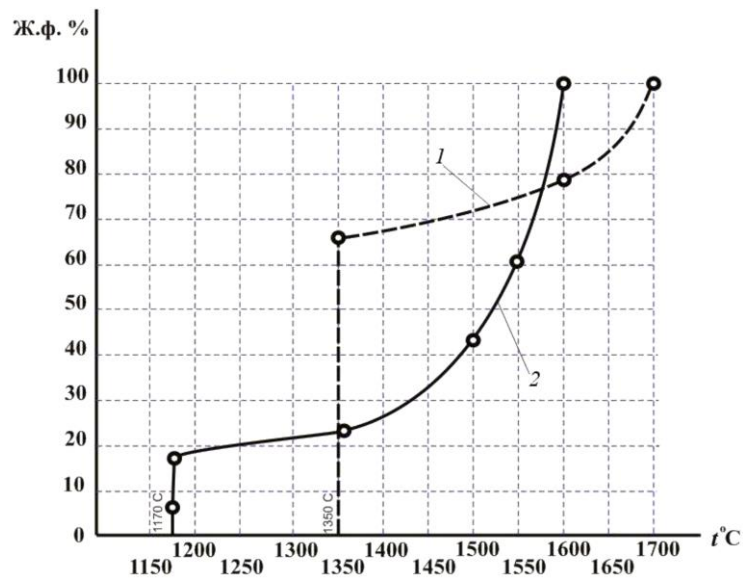


Рис. 2. Кривые плавкости продуктов сжигания сланцев: 1 – равновесная зависимость в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; 2 – неравновесная зависимость для фактического химического состава

Экспериментальные исследования по получению силикатного расплава из отходов горючих сланцев с использованием термической плазмы проводились на кафедре «Прикладная механика и материаловедение» Томского государственного архитектурно-строительного университета [12]. В состав экспериментальной электроплазменной установки входят: плазменный генератор марки ВПР-410; полый гравитовый анод, помещенный в водоохлаждаемый контур, внутренний диаметр выходного отверстия 25 мм; бакоровая плавильная ванна. Теплофизические характеристики источника питания при проведении эксперимента: сила тока 300 А, напряжение 100 В. В качестве плазмообразующего газа используется воздух с объемным расходом 0,8 л/с. На рис. 3 представлен процесс плавления отходов горючих сланцев и дана обобщенная схема электроплазменной плавильного реактора.

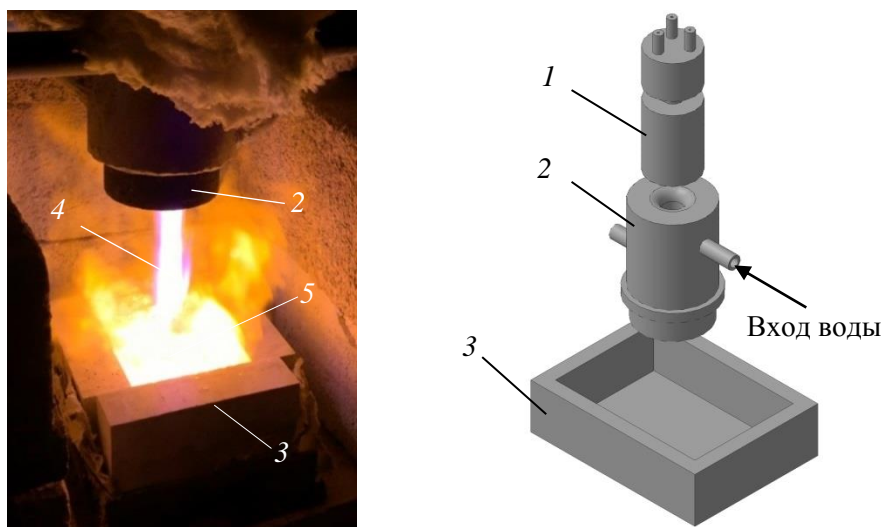


Рис. 3. Процесс плавления отходов горючих сланцев и 3D модель электроплазменной установки:

1 – плазменный генератор (катод); 2 – анодный узел; 3 – плавильная ванна; 4 – плазменный поток; 5 – расплав

При стационарной работе электроплазменной установки за счет высокой концентрации тепловой энергии (мощность плазменного генератора 30 кВт) происходит интенсивное образование расплава и его кипение. Температура расплава составляет 1600–1700 °С. Измерения проводились с использованием оптического пирометра ОППИР-017, предназначенного для измерения температуры конденсированной фазы в широком диапазоне. В процессе плавления шихты наблюдается выделение газообразной фазы, содержащей легкоплавкие силикаты и кремнезем. При этом происходит насыщение расплава оксидом алюминия, вследствие чего он достигает состава муллита.

Анализ результатов электронной микроскопии (рис. 4) показал, что продукты плавления характеризуются ровной, гладкой поверхностью. Исключением являются отдельно сосредоточенные микровключения, образующиеся

при аморфизации продукта плавления. Полученный расплав менее склонен к кристаллизации, т. к. при повышении температуры процесс разрушения кристаллической решетки материала происходит интенсивнее, и в ней сохраняется меньше зон с упорядоченной структурой, что подтверждается отсутствием объемной кристаллизации.

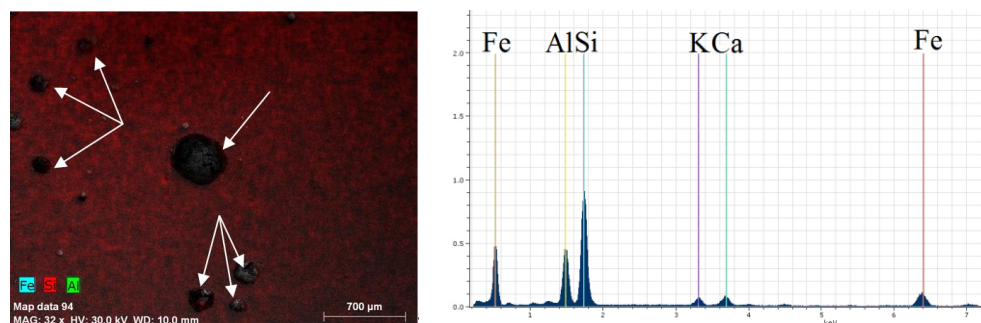


Рис. 4. Распределение элементного состава на поверхности продукта плавления отходов горючих сланцев

Анализ поверхности продукта плавления горючих сланцев, полученного в условиях низкотемпературной плазмы, показал, что в основном в нем содержатся те же элементы, что и в исходном сырье, меняется их концентрация. Результаты микроскопических исследований позволяют предположить, что наряду с алюмо- и железосодержащими элементами существуют ярко выраженные кремнесодержащие элементы, т. е. данный продукт плавления представлен стеклообразным материалом, обогащенным кремниевой составляющей, что положительно влияет на выработку минеральных волокон с повышенными эксплуатационными свойствами.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов по получению силикатного расплава на основе отходов горючих сланцев с использованием энергии термической плазмы установлено, что реализованной плазменным генератором температуры достаточно для получения однородного расплава. Определено, что продукты сжигания сланцев могут быть использованы в качестве сырья для получения качественных минеральных волокон. При этом установлен оптимальный режим работы экспериментальной электроплазменной установки: сила тока 300 А, напряжение 100 В, расход плазмообразующего газа 0,8 л/с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИ СПИСОК

1. Hofmeister, A.M. Transport properties of high albite crystals and near-endmember feldspar and pyroxene glasses and melts to high temperature / A.M. Hofmeister, A.G. Whittington, M. Pertermann // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2009. – V. 158. – P. 381–400.
2. Malashenko, M.S. Modeling of continuous melting of quartzfeldspar raw materials of subsequent flow from the plasma heating / M.S. Malashenko, E.A. Maslov, B.V. Borisov // *MATEC Web of Conferences.* – 2015. – V. 23. – P. 01048.
3. Gao, Y. Investigation of optical properties: Eu with Al codoping in aluminum silicate glasses and glass-ceramics / Y. Gao, J. Qiu, D. Zhou // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2017. – V. 100 (7). – P. 2901–2913.

4. *The manufacturing of nanoparticles with a plasma process* / J.T. Nell, J.L. Havenga, J. Swanepoel, H. Bosman // *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. – 2010. – V. 10. – P. 231–234.
5. *Crack-free selective laser melting of silica glass: single beads and monolayers on the substrate of the same material* / R.S. Khmyrov, C.E. Protasov, S.N. Grigoriev, A.V. Gusarov // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* – 2016. – V. 85. – P. 1461–1469.
6. *Минеральное волокно, полученное в агрегатах низкотемпературной плазмы из продуктов сжигания каменного угля и горючих сланцев* / О.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, Г.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов, В.И. Верещагин, А.И. Хайсундинов // *Строительные материалы*. – 2013. – № 11. – С. 44–46.
7. *Использование беспрессового многоулансонного аппарата высокого давления типа «разрезная сфера» для измерения вязкости силикатных расплавов* / А.И. Чепуров, В.М. Сонин, А.А. Кирдяшкин, Е.И. Жимулев // *Прикладная механика и техническая физика*. – 2009. – Т. 50. – № 5 (297). – С. 115–120.
8. *Сульфимова, В.Д.* Физико-химические процессы в теплоизоляционных материалах при воздействии высококонцентрированного потока плазмы / В.Д. Сульфимова, Н.В. Былкова // *Новое слово в науке: перспективы развития*. – 2015. – № 1 (3). – С. 139–140.
9. *Получение базальтового волокна из минерального сырья Дальнего Востока* / К.С. Макаревич, А.Д. Верхотуров, Т.Б. Ершова, С.К. Измestьев // *Перспективные материалы*. – 2006. – № 4. – С. 87–92.
10. *Анализ процессов традиционного и плазменного плавления золы ТЭЦ* / О.Г. Волокитин, В.И. Верещагин, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, В.В. Шеховцов // *Техника и технология силикатов*. – 2016. – Т. 23. – № 3. – С. 2–5.
11. *Получение силикатных расплавов с высоким силикатным модулем из кварц-полевошпатсодержащего сырья по плазменной технологии* / О.Г. Волокитин, В.И. Верещагин, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, В.В. Шеховцов // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2014. – Т. 57. – № 1. – С. 73–77.
12. *Электродуговые и электроплазменные устройства для переработки силикатсодержащих отходов* / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов, А.И. Хайсундинов // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2014. – Т. 57. – № 3-3. – С. 109–113.

REFERENCES

1. *Hofmeister A.M., Whittington A.G., Pertermann M.* Transport properties of high albite crystals and near-endmember feldspar and pyroxene glasses and melts to high temperature. *Contrib. Mineral. Petrol.* 2009. 158. Pp. 381–400.
2. *Malashenko M.S., Maslov E.A., Borisov B.V.* Modeling of continuous melting of quartzfeldspar raw materials of subsequent flow from the plasma heating. *MATEC Web of Conferences*. 2015. V. 23. Pp. 01048.
3. *Gao Y., Qiu J., Zhou D.* Investigation of optical properties: Eu with Al codoping in aluminum silicate glasses and glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. V. 100 (7). Pp. 2901–2913.
4. *Nel J.T., Havenga J.L., Swanepoel J., Bosman H.* The manufacturing of nanoparticles with a plasma process. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2010. V. 10. Pp. 231–234.
5. *Khmyrov R.S., Protasov C.E., Grigoriev S.N., Gusarov A.V.* Crack-free selective laser melting of silica glass: single beads and monolayers on the substrate of the same material. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. V. 85. Pp. 1461–1469.
6. *Volokitin O.G., Skripnikova N.K., Volokitin G.G., Shekhovtsov V.V., Vereshchagin V.I., Haysundinov A.I.* Mineral'noye volokno, poluchennoye v agregatakh nizkotemperaturnoy plazmy iz produktov szhiganiya kamennogo uglya i goryuchikh slantsev [Mineral fiber obtained in aggregates of low-temperature plasma from coal combustion products and combustible shale]. *Construction Materials*. 2013. No. 11. Pp. 44–46. (rus)
7. *Chepurov A.I., Sonin V.M., Kirdyashkin A.A., Zhimulev E.I.* Ispol'zovaniye bespressovogo mnogoulansonnogo apparata vysokogo davleniya tipa 'razreznaya sfera' dlya izmereniya

- vyazkosti silikatnykh rasplavov [A semi-spherical multi-punch high-pressure apparatus for measuring viscosity of silicate melts]. *Applied Mechanics and Technical Physics*. 2009. V. 50. No. 5 (297). Pp. 115–120. (rus)
8. *Sultimova V.D., Bilkova N.V.* Fiziko-khimicheskiye protsessy v teploizolyatsionnykh materialakh pri vozdeystvii vysokokontsentririrovannogo potoka plazmy [Physicochemical processes in heat-insulating materials under highly concentrated plasma flow]. *Novoe slovo v nauke: perspektivy razvitiya*. 2015. No. 1 (3). Pp. 139–140. (rus)
 9. *Makarevich K.S., Verkhoturov A.D., Ershova T.B., Izmistiev S.K.* Polucheniye bazal'tovogo volokna iz mineral'nogo syr'ya dal'nego vostoka [Basalt fiber production from the Far East mineral raw materials]. *Perspektivnye materialy*. 2006. No. 4. Pp. 87–92. (rus)
 10. *Volokitin O.G., Vereshchagin V.I., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Shekhovtsov V.V.* Analiz protsessov traditsionnogo i plazmennogo plavleniya zoly TETS [Analysis of traditional and plasma treatment of power plant ash]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*. 2016. V. 23. No. 3. Pp. 2–5. (rus)
 11. *Volokitin O.G., Vereshchagin V.I., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Shekhovtsov V.V.* Polucheniye silikatnykh rasplavov s vysokim silikatnym modulem iz kvarts-polevoshpat-soderzhashchego syr'ya po plazmennoy tekhnologii [Production of silicate melts with high silicate module from quartz-feldspar-containing raw materials using plasma treatment]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2014. V. 57. No. 1. Pp. 73–77. (rus)
 12. *Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V., Haysundinov A.I.* Elektrodogovyie i elektroplazmennyye ustroystva dlya pererabotki silikatsoderzhashchikh ot-khodov [Electric arc and electroplasma units for processing silicate-containing waste]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*. 2014. V. 57. No. 3-3. Pp. 109–113. (rus)

Сведения об авторах

Волокитин Олег Геннадьевич, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, volokitin_oleg@mail.ru

Шеховцов Валентин Валерьевич, аспирант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, shehovcov2010@yandex.ru

Волокитин Геннадий Георгиевич, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, vgg-tomsk@mail.ru

Скрипникова Нелли Карповна, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, nks2003@mail.ru

Authors Details

Oleg G. Volokitin, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, volokitin_oleg@mail.ru

Valentin V. Shekhovtsov, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, shehovcov2010@yandex.ru

Gennady G. Volokitin, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, vgg-tomsk@mail.ru

Nelli K. Skripnikova, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, nks2003@mail.ru