

УДК 631.365

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

О.Г. Волокитин¹, В.В. Шеховцов²

¹кандидат технических наук, доцент кафедры прикладная механика и материаловедение, Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия, e-mail: volokitin_oleg@mail.ru

²аспирант кафедры прикладная механика и материаловедение, Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия, e-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Аннотация. В данной работе 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, силикатный расплав, плазмохимические процессы.

PROCESS OF SILICA MELTS OBTAINING IN PLASMACHEMICAL REACTOR

Oleg Volokitin¹, Valentin Shekhovtsov²

¹Ph.D., Associate professor of Applied mechanics and materials science, Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia, e-mail: volokitin_oleg@mail.ru

²Postgraduate student of Applied mechanics and materials science, Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia, e-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Abstract. This paper presents the results of theoretical and experimental research on the production silicate melts with application energy low-temperature plasma. Based on the obtained data set of the temperature complete melting materials. The process of obtaining the melt under conditions of low-temperature plasma at a heating rate raw materials more than 1000 °C with a second characterized by the simultaneous melting of all phases, unlike the processes occurring at conventional heating rates of 0.5–1 °C within a second. Ultra-high heating rate reduces the time formation heterogeneous melt and reduce the specific energy consumption (1,5–2,1 kW/kg), which is 2-2,5 times less than existing technologies.

Keywords: low-temperature plasma, characteristics of silicate melts, plasma-chemical processes.



Введение. 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 (таблица 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.

Цель работы. Приведение 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.

Материал и результаты исследований. Используя многолетний опыт по созданию и исследованию агрегатов низкотемпературной плазмы, техническая новизна которых подтверждена патентами РФ № 2355651, 2344093, 2503628, необходимо создание плазмохимических реакторов 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 определение оптимальных режимов 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 % (таблица 2):

Таблица 2. – Химический состав исходных сырьевых материалов до плазменного нагрева

| Сырьевые материалы | Содержание оксидов, мас. % | | | | | | |
|--|----------------------------|-------------------------|-------------------------|------|------|----------------------|-----------------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | R_2O | $\Delta m_{пр}$ |
| 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-полевошпатсодержащее 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 таблице 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 (таблица 3). Высокий модуль кислотности положительно влияет на химическую и термическую стойкость готовых изделий. С уменьшением модуля кислотности возрастает склонность к кристаллизации – дол-

говечность уменьшается [6-8]. Предельное содержание оксида кремния туганского песка составляет 98,15 мас. %, т. е. отсеvy песка являются высококремнеземистым продуктом с достаточно низким содержанием примесей.

Таблица 3. – Характеристики силикатных расплавов

| Сырьевые материалы | Содержание оксидов, мас. % | | | M_K | M_B |
|--|----------------------------|-----------|-------------------|-------|-------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | $SiO_2 + Al_2O_3$ | | |
| 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 |
| $M_K = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO} \text{ – модуль кислотности}$ $M_B = \frac{SiO_2 + 2 \cdot Al_2O_3}{2 \cdot Fe_2O_3 + CaO + MgO + 2 \cdot K_2O + 2 \cdot Na_2O}, \text{ модуль вязкости}$ | | | | | |

Анализ таблицы 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.

Состав расплава и его количество определяется составом шихты и зависит 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 1).

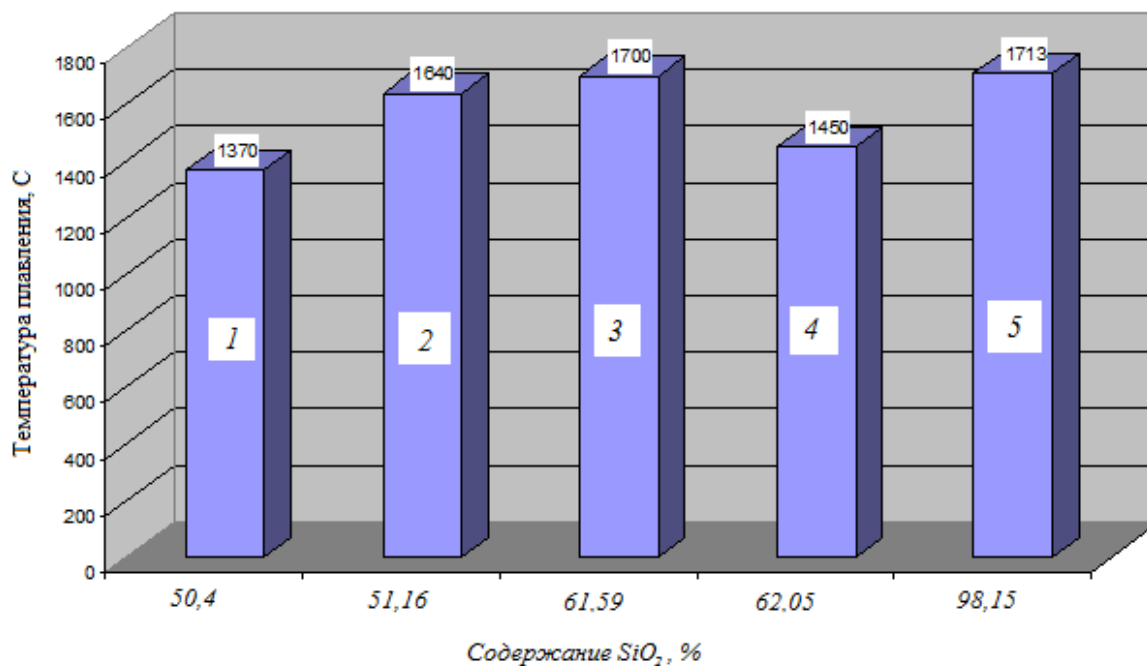


Рисунок 1 – Температура плавления исследуемого сырья:
 1 – базальтовая порода; 2 – зола ТЭЦ; 3 – продукты сжигания сланцев;
 4 – кварц-полевошпатсодержащее сырье;
 5 – кварцевый песок Туганского месторождения

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].

На основании проведенных исследований сформированы обобщенные модели процессов, протекающих при технических скоростях нагрева (рис. 2) и при быстром нагреве в условиях низкотемпературной плазмы (рис.3).

В общем виде процесс получения расплава при технических скоростях нагрева состоит из четырех этапов, на первом этапе происходит образование легкоплавких эвтектических расплавов, далее, с увеличением температур происходит растворение тугоплавких компонентов. На третьем этапе происходит образование гетерогенного расплава локально, по всему объ-

ему. С повышением температур расплав локальных областей перемешивается друг с другом и происходит выравнивание химического состава и расплав гомогенизируется.

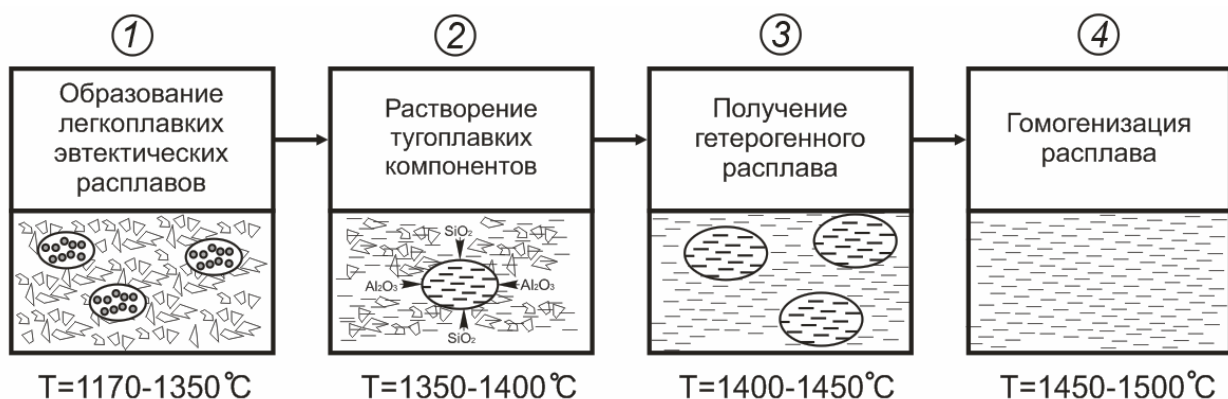


Рисунок 2 – Схема процессов плавления золошлаковых отходов при технических скоростях нагрева

Процесс получения расплава в условиях низкотемпературной плазмы отличается отсутствием отдельных этапов образования первичного эвтектического расплава и растворения оксидов в расплаве.

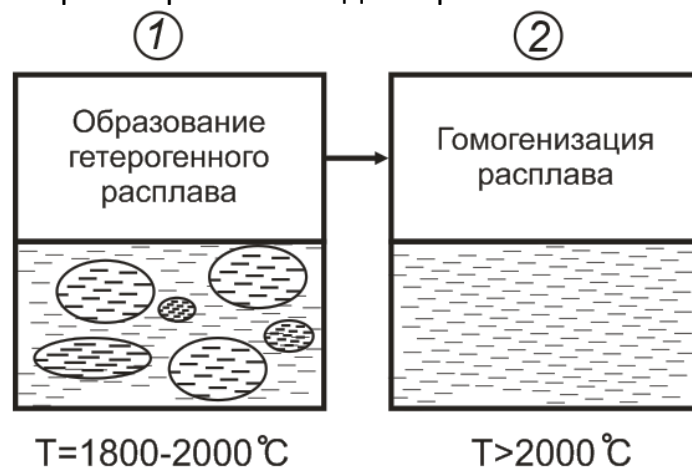


Рисунок 3 – Схема неравновесных процессов плавления золошлаковых отходов в условиях низкотемпературной плазмы

Эти процессы за счет быстрого нагрева шихты протекают одновременно с процессом образования гетерогенного расплава одновременным плавлением всех компонентов, который в итоге, перемешивается, образуя гомогенный силикатный расплав за счет понижения вязкости.

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 одновременным плавлением всех компонентов, 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. G. Volokitin. 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. Vol. 68, Pp 239-241.
2. Volokitin G. Complex research of molybdenum ore tailings / G. Volokitin, N. Skripnikova, O. Volokitin, I. Iuriev, V. Shekhovcov // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. No. 71.
3. Abzaev Yu. A. 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, Vol. 72, Pp. 225-227.
4. Goswami M. 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, No. 28, Pp. 585-592.
5. Durrani S.K. 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, No. 28, 459 p.
6. Сулименко Л.М. Общая технология силикатов / Л.М. Сулименко. – М. : Инфра-М, 2004. – 335 с.
7. Ефимов Н.Н. 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. Патент 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. Опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1.