Томский государственный архитектурно-строительный университет
Национальный исследовательский Томский политехнический университет

На правах рукописи

ВОЛОКИТИН ОЛЕГ ГЕННАДЬЕВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных тугоплавких неметаллических материалов
Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант: д.т.н.,
профессор Скрипникова Н.К.

Томск-2015

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень условных обозначений…… ..... …… 5

Введение ..... ……... 6

1. Современное состояние вопроса в области получения силикатных расплавов с использованием различных видов энергоносителя:……..……13

1.1 Способы получения силикатных расплавов……..……..15

1.2 Высокоэнергетические источники нагрева, используемые для получения силикатных расплавов……..…….26

1.3 Физико-химические процессы, протекающие при взаимодействии высококонцентрированных потоков плазмы с твердым телом…..……39

1.4 Обобщенные модели плазмохимических процессов…….49

1.5 Постановка цели и задач исследований……..56

2 Характеристика сырьевых материалов, методы работы…….62

2.1 Силикатсодержащие сырьевые материалы:……..……63

2.1.1 Базальтовые породы……64

2.1.2 Золошлаковые отходы ТЭЦ……..……69

2.1.3 Продукты сжигания горючих сланцев……..……74

2.1.4 Кварц-полевошпатсодержащее сырье……..……78

2.1.5 Кварцевый песок…….……83

2.2 Методы исследования сырьевых материалов и изделий……88

2.3 Методология работы……..……94

3 Моделирование процессов плазмохимического плавления силикатов…….96

3.1 Нестационарные режимы гидродинамики и теплопереноса при получении высокотемпературных силикатных расплавов……..…..96

3.1.1 Математическое моделирование процессов теплопереноса и методы его реализации при плавлении дисперсных силикатов.…98

3.1.2 Численное моделирование процессов распространения температурных полей……102

3.2 Образование расплавов из тугоплавких силикатных смесей в условиях низкотемпературной плазмы……..109

3.3 Расчет времени плавления частицы кварца в условиях низкотемпературной плазмы……..…….118
3.3.1 Нагревание и плавление частицы кварца в плазменном потоке…….123
3.3.2 Нагревание и плавление частицы кварца в расплаве…..…….125
3.3.3 Нагревание и плавление частицы песка в расплаве с учетом тепловыделения при прохождении электрического тока в частице песка…….…..130
3.3.4 Нагревание и плавление песка в расплаве с учетом фазовых переходов…….……..134
Выводы по главе…….……137
4 Разработка плазменной технологии получения силикатных расплавов.….138
4.1 Динамика развития конструкций агрегатов низкотемпературной плазмы для получения высокотемпературных силикатных расплавов……138
4.2 Исследование теплофизических и электрофизических характеристик плазменного генератора для получения силикатных расплавов…….154
Выводы по главе……164
5 Высокотемпературные процессы в силикатных системах в условиях низкотемпературной плазмы…….…..165
5.1 Анализ равновесных процессов плавления исследуемых силикатных систем…….….166
5.2 Процессы силикатообразования и плавления под действием низкотемпературной плазмы……..177
5.2.1 Процессы плавления базальтовой породы в условиях низкотемпературной плазмы…….…..178
5.2.2 Процессы плавления золошлаковых отходов ТЭЦ в условиях низкотемпературной плазмы…….…..185
5.2.3 Процессы плавления продуктов сжигания горючих сланцев в условиях низкотемпературной плазмы……..….193

5.2.4 Процессы плавления кварц-полевошпатсодержащего сырья в условиях низкотемпературной плазмы……..200
5.2.5 Процессы плавления кварцевого песка в условиях низкотемпературной плазмы……..214
5.3 Неравновесные процессы образования расплава силикатных смесей с различным содержанием SiO_2 в условиях низкотемпературной плазмы……..229
Выводы по главе……..235
6 Реализация и перспективы развития плазменных технологий в области обработки и получения силикатных материалов……236
6.1 Плазменная технология создания защитно-декоративного покрытия на строительных материала……238
6.2 Плазменная технология получения минеральных волокон……242
6.3 Получение стеклокристаллических материалов с использованием энергии низкотемпературной плазмы……248
6.4 Получение кварцевого стекла с использованием энергии низкотемпературной плазмы……..253
Выводы по главе……...257
Общие выводы……..259
Список использованной литературы……..262

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

1. АС – алюмосиликатное сырье;
2. ДРОН – дифрактометр рентгеновский общего назначения;
3. ЧЭ – чувствительный элемент;
4. ДТА – дифференциально-термический анализ;
5. ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
6. ИК – инфракрасный;
7. КС – кремнеземистое сырье;
8. $М_К$ – модуль кислотности;
9. $М_В$ – модуль вязкости;
10. РФА – рентгенофазовый анализ;
11. РЭМ – растровая электронная микроскопия;
12. СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
13. ТГ – термогравиметрия;
14. ТГА – термогравиметрический анализ;
15. НТП – низкотемпературная плазма;
16. ВЧ – высокочастотный;
17. СВЧ – сверхвысокочастотный;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. При выполнении государственной программы Российской Федерации по приоритетным направлениям модернизации российской экономики: энергоэффективность и энергосбережение, получение высокотемпературных силикатных расплавов и материалов на их основе с использованием энергии низкотемпературной плазмы является одним из важных аспектов. Получить однородный по температуре и химическому составу силикатный расплав из сырьевых материалов, имеющих температуру плавления 1700–1800 °С, с использованием традиционных технологий не представляется возможным. В настоящее время накоплен значительный научный и практический опыт в области традиционных технологий получения силикатных расплавов, который позволил сформировать фундаментальные основы процессов плавления силикатов при обычных скоростях нагрева. Использование энергии низкотемпературной плазмы позволит в сотни раз увеличить скорость нагрева силикатных смесей и позволит добиться стабильно высоких температур 3000–3500 °С при получении высокотемпературных силикатных расплавов из сырья с температурой плавления 1700–1800 °С. Кроме того, использование в качестве сырьевых материалов силикатные отходы позволит улучшить экологическую обстановку на территории Российской Федерации и уменьшить себестоимость материалов на их основе за счет использования вторичного сырья.

Актуальным является разработка основ технологии получения силикатных расплавов с использованием энергии низкотемпературной плазмы. Использование энергии низкотемпературной плазмы при плавлении силикатных смесей позволит значительно снизить энергетические затраты и вредные выбросы в атмосферу. В связи с этим особую актуальность приобретают вопросы расширения сырьевой базы для получения строительных материалов силикатной группы за счет использования распространенного природного сырья и техногенных отходов, в том числе некондиционных для стекловарения.

Системное решение научных и практических задач определения номенклатуры используемых силикатных смесей, установление режимов работы генерато-

ра низкотемпературной плазмы, обеспечивающих получение высокотемпературных силикатных расплавов из материалов с различным содержанием оксида кремния и достижение необходимой однородности конечного продукта является определяющим в решении рассматриваемой проблемы.

Значительный вклад в исследование низкотемпературной плазмы внесли научные коллективы под руководством М.Ф. Жукова, Н.Н. Рыкалина, Л.С. Полака, А.В. Болотова, Г.Ю. Даутова. Способствовали развитию плазменных технологий в области разработки и создания генераторов низкотемпературной плазмы исследования ученых Института теплофизики СО РАН: А.С. Аньшакова, а также В.Д. Шимановича, Ф.П. Вурзеля, А.Л. Моссе. Однако на сегодняшний день отсутствуют результаты системных исследований использования в строительной отрасли низкотемпературной плазмы при получении силикатных расплавов, что и обуславливает актуальность данной работы. Широко известны результаты исследований по взаимодействию плазмы с силикатными материалами таких ученых как Н.И. Минько, С.А. Крапивина, В.С. Бессмертный.

Работы, положенные в основу диссертации, выполнялись в рамках государственных научных и научно-технических программ: грант Президента РФ (МК 2330.2013.8), гранты Российского фонда фундаментальных исследований (№ 11-08-90702-моб_ст, 12-08-90705-моб_ст, 13-08-90718 мол_нр_рф, 14-38-50031 мол_нр), стипендия Президента РФ (СП-211.2015.1), в рамках государственного задания Минобрнауки по базовой части – № 920, по проектной части – № 11.351.2014/К.

Объекты исследования – природные, техногенные материалы и смеси с содержанием оксида кремния от 50 до 100 % (базальтовые породы, золошлаковые отходы тепловых электростанций, золы после сжигания горючих сланцев, кварцполевошпатсодержащие материалы, кварцевые пески), продукты их плавления, а так же материалы на их основе.

Предмет исследования – физико-химические процессы получения силикатных расплавов, протекающие при воздействии низкотемпературной плазмы на силикатсодержащие материалы с содержанием оксида кремния от 50 до 100 %.

Цель работы – установление физико-химических закономерностей получения силикатных расплавов из сырья с содержанием оксида кремния 50–100 % с использованием низкотемпературной плазмы.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установить закономерности процессов теплопереноса при плавлении дисперсных силикатов в условиях низкотемпературной плазмы.
2. Обосновать и провести теоретический расчет времени плавления частицы кварца в зависимости от ее размера в потоке низкотемпературной плазмы и в силикатном расплаве.
3. Выявить особенности конструкций агрегатов низкотемпературной плазмы для получения высокотемпературных силикатных расплавов и установить теплофизические и электрофизические характеристики плазменного генератора.
4. Определить температурные режимы плазменного воздействия на силикатные материалы и разработать конструкцию плазменного реактора для получения высокотемпературных силикатных расплавов.
5. Исследовать физико-химические процессы получения силикатных расплавов при плавлении в плазмохимическом реакторе.
6. Исследовать и провести сравнительный анализ равновесных и неравновесных процессов при образовании расплава силикатных смесей с различным содержанием SiO_2.
7. На основе выявленных закономерностей разработать общие положения технологии получения силикатных расплавов из сырья с содержанием оксида кремния 50–100% с использованием низкотемпературной плазмы.
8. Исследовать структуру и свойства материалов на основе силикатных расплавов, установить особенности процессов их получения с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

Научная новизна заключается в том, что в работе установлены общие закономерности образования силикатных расплавов с различным содержанием оксида кремния от 50 до 100 %, обеспечивающие создание новых технологий полу-

чения силикатных материалов различного назначения с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

1. Установлено, что плавление многокомпонентных силикатных систем при завершенности процессов силикатообразования в условиях, близких к равновесным протекает в две стадии. На первой стадии происходит нарастание расплава за счет последовательного плавления бинарных и тройных эвтектик (температуры 1170–1350 °С). На второй стадии происходит растворение тугоплавких компонентов в расплаве эвтектик (температуры 1350–1400 °С). Что положено в основу алгоритма и методики расчета кривых плавкости многокомпонентных систем.

2. Установлено, что процесс получения гомогенного расплава в условиях низкотемпературной плазмы происходит в два этапа: одновременное плавление всех компонентов (температуры 1800–2000 °С) и их гомогенизация (температуры > 2000 °С) в отличие от схемы образования расплава при технических скоростях нагрева, состоящей из четырех этапов: образования эвтектического расплава, растворение тугоплавких компонентов в эвтектическом расплаве, получение гетерогенного расплава и его гомогенизация.

3. Установлено, что время нахождения силикатной частицы размером не более 2 мм в зоне низкотемпературной плазмы (3000–3500 °С) не должно превышать 3 секунд. За этот период осуществляется нагрев частицы до температуры плавления и переход ее в расплавленное состояние, при этом проявление процессов сублимации и испарения не обнаружено, удельные тепловые потоки составляют q=1,8·10^6 Вт/м^2.

4. Установлено, что перегрев расплава относительно температуры плавления более 300 °С обеспечивает снижение вязкости расплава до значения менее 10 Па·с и его гомогенизацию, кроме того дополнительный омический нагрев расплава ускоряет процессы гомогенизации. Вязкость силикатного расплава зависит от содержания оксида кремния, что определяется степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров.

5. Установлено, что плавление кварца в низкотемпературной плазме в условиях перегрева от температуры плавления более 300 °С в течении 2 секунд происходит

изменение структуры продукта не только в дальнем порядке, но и в ближнем, что приводит к изменению координат атомов и смещению основной полосы поглощения в ИК–спектре от 1087,2 до 1105,4 $см^{-1}$.

6. Установлено, что получение 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 расплава и уменьшают удельные энергозатраты в 1,5–1,8 раза. При этом требования к исходной шихте сводятся к ее однокомпонентности, отсутствию в ее составе разлагающихся компонентов и завершенности процессов силикатообразования.

Практическая ценность работы:

1. Предложена технология получения высокотемпературных силикатных расплавов с содержанием оксида кремния от 50 до 100 % с использованием энергии низкотемпературной плазмы для создания материалов различного назначения.

2. Разработаны конструкции электроплазменных установок, включающие генератор низкотемпературной плазмы, плазмохимический реактор и устройство для переработки расплава в силикатные материалы различного назначения из сырья с содержанием оксида кремния 50–100 %.

3. Предложена конструкция плазменного реактора со шнековой подачей сырьевых материалов непосредственно в зону плавления, которая позволяет исключить выдувание мелкодисперсных частиц потоками низкотемпературной плазмы и в процессе плавления понизить вязкость расплава и обеспечить его равномерный прогрев.

4. Разработан способ дополнительного омического нагрева, который позволяет повышать температуру силикатного расплава за счет его электропроводности, что приводит к ускорению процесса плавления силикатного сырья.

5. Предложена конструкция плазменного реактора для получения расплава с вязкостью более 10^5 Па·с, в которой предусмотрено получение высоковязких расплавов для последующего наплавления продукта без его слива.

6. Предложена методика оценки неравновесных процессов при плавлении потоками низкотемпературной плазмы силикатных материалов с учетом химического состава для курса физическая химия тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов (Внедрена в учебный процесс ТГАСУ и НИ ТПУ).

Апробация работы

Материалы диссертации представлены на конференциях регионального, всероссийского и международного уровня: Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (Белокуриха, 2010, 2012, 2014); Международная конференция по неравновесным процессам в соплах и струях (Алушта, 2010, 2012, 2013, 2014); Китайско-Российский семинар “Creating of nano-structural materials with the low-temperature plasma application” (Da lian, China, 2010); Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии в науке и образовании» (Улан-Удэ, 2011); Всероссийская (с международным участием) конференция Физика низкотемпературной плазмы – 2011 (Петрозаводск, 2011); Symposium on Plasma Physics and Technology (Czech Republic, 2011, 2012); 3rd International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Томск, 2012); Всероссийская научная конференция с международным участием «Наноматериалы и технологии: Наноструктурированные системы в физике конденсированного состояния. Техника и технология наноматериалов» (Улан-Удэ, 2012); VII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (Minsk, 2012); Международная конференция «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы» (Казань, 2012); Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2013, 2014); 1st International Conference on Computational and experimental methods for composite materials and structures (Harbin, China, 2014).

Публикации

По результатам проведенных исследований опубликовано 144 работы, в том числе 33 статьи в рецензируемых журналах, 8 патентов.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения и шести глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 252 наименований и приложения. Работа изложена на 285 страницах машинописного текста, включая 94 рисунка, 55 таблиц.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЯ

Энергоресурсосбережение является одной из самых серьезных задач современности. От результатов решения этой проблемы зависят место России в ряду развитых в экономическом отношении стран и уровень жизни граждан. Перед обществом поставлена очень амбициозная задача – радикально изменить отношение к энергоресурсосбережению, не снизив энергоемкость производства. По данным специалистов, доля энергозатрат в себестоимости продукции в России достигает 30–40 %, что значительно выше, чем, например, в западноевропейских странах. Одной из основных причин такого положения являются устаревшие энергорасточительные технологии, оборудование и приборы. Очевидно, что снижение таких издержек и применение энергосберегающих технологий позволяет повысить конкурентоспособность России во всем мире. В связи с этим очевидна необходимость применения энергосберегающих технологий [1].

Требуемые для внутреннего развития энергоресурсы можно получить не только за счет увеличения добычи сырья в труднодоступных районах и строительства новых энергообъектов, но, и с меньшими затратами, за счет энергосбережения непосредственно в центрах потребления энергоресурсов – больших и малых поселениях. Стратегическая цель энергосбережения одна и следует из его определения – это повышение энергоэффективности во всех отраслях, во всех поселениях и в стране в целом. И задача – определить, какими мерами и насколько можно осуществить это повышение. Цели энергосбережения совпадают и с другими целями муниципальных образований, такими как улучшение экологической ситуации, повышение экономичности систем энергоснабжения и др. [2].

Функционирование энергетического сектора приводит к поступлению большого количества загрязняющих веществ во все природные среды. По мнению экологов, три мировые державы – Россия, Китай и США – являются наиболее активными загрязнителями окружающей среды [3].

В настоящее время актуальным является создание таких производств, которые решили бы указанные проблемы: с точки зрения технологического процесса – использование энергосберегающих установок и оборудования; с точки зрения экологии – способных утилизировать отходы энергетических производств и использовать переработанное сырье в строительной отрасли.

Продукция отрасли должна обеспечить строительные и ремонтно-строительные организации качественными, экологическими и современными строительными изделиями и конструкциями. В последние годы было организовано производство новых видов строительных материалов, которые раньше не выпускались в России или выпускались в ограниченных объемах. К ним относятся высокоэффективные теплоизоляционные материалы и изделия на основе продуктов плавления силикатных материалов [4]. Основой для производства таких материалов и изделий являются высокотемпературные силикатные расплавы с различным содержанием SiO_2.

Силикатные расплавы – это расплавы, которые получают из кремнезема SiO_2 и соединений на его основе – силикатов. Сырьем для получения силикатных расплавов служат распространенные горные породы (песок, базальт, диабаз, мергель), побочные продукты промышленности (металлургические шлаки, золы) и вторичное сырье (стеклобой и др.). Из силикатных расплавов в зависимости от исходного сырья, определяющего химический состав расплава, и режима охлаждения можно получить различные по структуре и свойствам материалы и изделия: стекло и стеклянные изделия, стеклокристаллические материалы и частично закристаллизованные материалы и изделия из горных пород и шлаков (каменное литье). Больше всего в строительстве используются стекло и стеклянные изделия. Характерная особенность силикатных расплавов состоит в том, что они обладают способностью при достаточно быстром охлаждении переходить в стеклообразное состояние.

1.1. Способы получения силикатных расплавов

Существующие теории стеклообразного состояния исходят из того, что жидкости и стекла нельзя рассматривать как хаотическое скопление молекул или ионов, так как в них существуют микроучастки с упорядоченной структурой. В жидкости в силу большой свободы слагающих ее элементов идет непрерывное образование и разрушение этих участков, а в стекле они остаются зафиксированными, в результате чего в стекле наблюдается упорядоченность лишь малой протяженности (ближний порядок) и отсутствует упорядоченность на больших расстояниях (дальний порядок), свойственная кристаллическому состоянию. Отсутствие дальнего порядка подтверждается, в частности, изотропностью стекла. Характерная особенность силикатных расплавов состоит в том, что они обладают способностью при достаточно быстром охлаждении переходить в стеклообразное состояние. Вещество в стеклообразном состоянии обладает повышенной внутренней энергией – скрытой энергией кристаллизации, т. е. оно термодинамически неустойчиво. В то же время при введении в расплав специальных добавок и катализаторов и выбора соответствующего режима термической обработки можно получить стеклокристаллические материалы, обладающие положительными свойствами стекла и лишенные большинства его недостатков (хрупкости, низкой термостойкости и др.) [5].

Силикатные расплавы сравнительно хорошо изучены, так как они составляют основу металлургических шлаков, стёкол, эмалей, многих горных пород в расплавленном состоянии (магм). Их кинетические свойства, в частности вязкость и ионную электропроводность, нетрудно проследить на очень широком интервале температур [6].

Основными оксидными компонентами силикатных расплавов являются SiO_2; $A1_2O_3$; Na_2O; CaO; MgO. Главные сырьевые материалы вводят в исходную шихту, как правило, в виде природных соединений. Кремнезем SiO_2 – основной стеклообразующий оксид. Глинозем $A1_2O_3$ присутствует в составе полевых шпатов, каолина, а для высокосортных стекол – в виде чистого оксида алюминия. Увеличение содержания SiO_2 и $A1_2O_3$ повышает тугоплавкость и химическую

стойкость изделий из силикатного расплава. Содержание оксидов натрия Na_2O и калия K_2O можно регулировать при получении силикатных расплавов введением в шихту соответственно соды или сульфата натрия и поташа или калиевой селитры. Оксид натрия ускоряет процесс стеклообразования, понижая температуру плавления и облегчая осветление массы, но повышает коэффициент теплового расширения и уменьшает химическую стойкость изделий на стекольной основе. Оксид калия снижает склонность к кристаллизации, придает блеск и улучшает светопропускание стекольных изделий. Оксиды кальция и магния в вводят в виде мела, мрамора, известняка, доломита. Эти оксиды повышают химическую стойкость стекла, а оксид магния также снижает склонность стекла к кристаллизации. В специальные стекла (например, оптическое, лабораторное) вводят оксиды свинца, бария и цинка. Вспомогательные сырьевые материалы (осветлители, глушители, красители и др.) вводят для ускорения процесса получения силикатного расплава и придания ему требуемых свойств. Осветлители (сульфаты натрия и аммония и др.) способствуют удалению из стекломассы газовых пузырьков. Глушители (соединения фтора, фосфора и др.) делают изделия из стекла непрозрачными. К красителям относят соединения кобальта (синий цвет), хрома (зеленый), марганца (фиолетовый), железа (коричневые и сине-зеленые тона).

Силикатные расплавы в зависимости от исходного сырья, определяющего химический состав расплава, и режима охлаждения используются для получения различных по структуре и свойствам материалы и изделия: стекло и стеклянные изделия, стеклокристаллические материалы и частично закристаллизованные материалы и изделия из горных пород и шлаков (каменное литье).

Минеральная и стекловата. При нагревании силикатсодержащие материалы начинают плавиться и легко вытягиваются в тонкие и длинные нити. Их характерным свойством является чрезвычайно высокое удельное сопротивление разрыву. Нить диаметром 3–5 мкм имеет сопротивление на разрыв 200–400 кг/мм^2, т. е. приближается по этой характеристике к мягкой стали. Из нитей изготавливают стекловату, стекловолокно и стеклоткани. Стекловата обладает прекрасными тепло- и звукоизоляционными свойствами [7]. Ткани, изготовленные из стеклянного

волокна, обладают чрезвычайно высокой химической стойкостью. Поэтому их применяют в химической промышленности в качестве фильтров кислот, щелочей и химически активных газов. Вследствие хорошей огнестойкости стеклоткани применяют для пошива одежды пожарных и электросварщиков, театральных занавесей, драпировок, ковров и т. п. Кроме огнестойкости и химической стойкости стеклоткани обладают также высокими электроизоляционными свойствами [8–10].

Стеклокристаллические материалы получают путем введения в расплавленную стекломассу специальных катализаторов, в результате чего происходит полная или частичная кристаллизация. В зависимости от состава стекла, типа катализатора и режима термической обработки получают ситаллы с заранее заданными свойствами. **Ситаллы и шлакоситаллы** – одни из видов стеклокристаллических материалов, которые ведут свою историю всего лишь с 50-х годов текущего столетия, когда на них был выдан первый патент. При производстве изделий из стеклокристаллических материалов сначала формуют стеклянные изделия, которые повторным нагреванием подвергают направленной кристаллизации [11, 12]. Такие изделия обладают высокой механической прочностью и термостойкостью, они водоустойчивы и газонепроницаемы. Применяются для изготовления трубопроводов, химических реакторов, в электронной промышленности. Прочность, легкость и огнестойкость обусловили применение ситаллов в жилищном и промышленном строительстве. Из них изготавливают навесные самонесущие панели наружных стен зданий, перегородки, плиты и блоки для внутренней облицовки стен, мощения дорог и тротуаров, оконные коробки, ограждения балконов, лестничные марши, волнистую кровлю, сантехническое оборудование.

Литые каменные изделия изготовляют из расплавленных горных пород или шлаков литьем в формы с последующей термической обработкой. По однородности структуры и техническим свойствам литые изделия превосходят многие природные каменные материалы. Сырьем для получения каменного литья служат магматические горные породы, чаще базальты и диабазы. Очень эффективно использование для этих целей металлургических шлаков. Плавленые изделия из такого сырья имеют темный цвет. Для получения светлого каменного литья используют

осадочные горные породы, главным образом карбонатные (доломит, мел, мрамор), и кварцевый песок. Технология каменных литых изделий включает подготовку сырьевых материалов (дробление, помол, перемешивание), плавление, отливку изделий, кристаллизацию и отжиг. Плавление диабаза и базальта чаще всего производят в ванных печах или вагранках при температуре 1400–1500 °С, а при изготовлении светлого каменного литья – в электрических печах. При охлаждении отливок ниже 1300 °С начинается процесс кристаллизации, вслед за которым следует отжиг – медленное охлаждение изделий. В процессе отжига снимаются внутренние напряжения, которые возникли в начальной стадии охлаждения и кристаллизации массы. Литые каменные изделия из шлаков экономически выгоднее изготовлять, используя огненно-жидкие шлаки, поскольку в этом случае не требуется дополнительной затраты топлива на расплавление сырья. Пористость литых каменных изделий не превышает 2 %, все поры замкнутые, и поэтому материал практически не поглощает воду, обладает высокой морозостойкостью и большой прочностью: при сжатии – до 400 МПа, при изгибе – до 65 МПа, и малой истираемостью (в 3–5 раз меньшей, чем у гранита, базальта, диабаза). Им свойственны высокие диэлектрические показатели, термостойкость и химическая стойкость. В строительстве литые каменные изделия используют в особо тяжелых условиях эксплуатации (полы промышленных предприятий, плитки и другие изделия для облицовки ответственных частей зданий и антикоррозионных покрытий, камни и плиты для дорог, трубы и облицовка химической аппаратуры и мельниц) [13].

Кварцевое стекло является единственным однокомпонентным оксидным стеклом, выпускаемым промышленностью. Кварцевое стекло получают плавлением чистого кварцевого песка или горного хрусталя. Для изготовления кварцевого стекла требуется температура выше 1700 °С. Расплавленный кварц обладает высокой вязкостью, и из него трудно удаляются пузырьки воздуха. Поэтому кварцевое стекло часто легко узнается по заключенным в нем пузырькам. Важнейшим свойством кварцевого стекла является способность выдерживать любые температурные скачки. Брусья из кварцевого стекла используются в качестве огнеупоров. Тонкостенные изделия из кварцевого стекла выдерживают резкое охлаждение на

воздухе от температуры выше 1300 °С и потому используются для высокоинтенсивных источников света. Кварцевое стекло из всех стекол наиболее прозрачно для ультрафиолетовых лучей. Этот материал обладает многими специфическими особенностями и сложной природой. Кварцевое стекло проявляет большую чувствительность к примесям, чем многокомпонентные стекла [14]. Различают два основных вида кварцевого стекла – прозрачное стекло и непрозрачное. Технология производства кварцевого стекла сильно отличается от методов варки и выработки обычных промышленных многокомпонентных стекол, что обусловлено целым рядом причин: высокой температурой плавления кремнезема, исключительно высокой вязкостью расплава, невозможностью осветления стекломассы и сильным испарением расплава при высоких температурах. В связи с этим для получения кварцевого стекла приходится применять специальные методы плавки, связанные с вакуумом и повышенным давлением, пользоваться высокотемпературными электрическими и газовыми печами сложной конструкции и сравнительно небольшого объема. Сырьем для получения непрозрачного кварцевого стекла служат высококачественные кварцевые пески. Сырьем для производства прозрачного кварцевого стекла главным образом является горный хрусталь и высококачественные обогащенные кварциты [15].

Кварцевой керамикой называют материалы, получаемые преимущественно из кварцевого стекла по керамической технологии. Общим требованием при получении кварцевой керамики является необходимость высокой чистоты исходного материала на всех технологических операциях, так как практически все примеси являются активаторами кристаллизации. Известны следующие методы формования кварцевой керамики: шликерное литье из водных суспензий, прессование, термопластичное прессование (с применением кремнийорганических смол), термопластичное литье, электрофоретическое формование [16].

Выработка силикатного расплава – главнейшая и самая сложная операция всего производства изделий на стекольной основе, традиционно производится чаще всего в ванных печах непрерывного действия, представляющих собой бассейны, сложенные из огнеупорных материалов. При варке специальных стекол

(оптических, цветных и т. п.) используют горшковые печи. При нагревании шихты до 800–850 °С происходит образование силикатов (силикатообразование) сначала в твердом виде, а затем в расплаве. При дальнейшем повышении температуры в этом расплаве полностью растворяются наиболее тугоплавкие компоненты SiO_2 и $A1_2O_3$ – образуется стекломасса. Эта стекломасса насыщена газовыми пузырьками и неоднородна по составу. Для осветления и гомогенизации стекломассы ее температуру повышают до 1450–1500 °С. При этом вязкость расплава снижается, и соответственно облегчается удаление газовых включений и получение однородного расплава [17].

Анализ существующих способов получения силикатных расплавов и материалов на их основе позволил сформировать обобщенные данные по номенклатуре материалов, получаемых из силикатных расплавов, температуре их выработки и содержанию в сырье оксида кремния (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – 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

Силикатные расплавы, используемые при производстве минеральной ваты и теплозвукоизоляционных изделий на ее основе, получают в **вагранках**, **индукционных печах**, **газовых ванных печах, газоэлектрических и электрических печах**. Тип плавильного агрегата определяется видами минерального сырья и энергетического топлива, применяемых в технологическом процессе.

Наиболее распространенным плавильным агрегатом в минераловатном производстве является **вагранка**. Для плавления в вагранке используется твердое кусковое минеральное сырье и литейный кокс. Сырье подается в дробилку (в основном щековую). Из дробилки куски сырья размером не более 100 мм поступают на сортировку в виброгрохот. Отсортированное сырье конвейерами загружается в

расходные бункеры. Из расходных бункеров сырье порциями, формируемыми автоматическими дозаторами, подается, как правило, в скиповый подъемник, который загружает его в вагранку. Вагранка предназначена для получения минерального расплава. В основном применяют ватержакетные вагранки. Вагранка представляет собой шахтную печь. Она состоит из главной, промежуточной и загрузочной секций, механизма закрывания днища, сливного лотка, искрогасителя, установки для сепарации пара, фурменного коллектора, узла выпуска расплава, секций, люка розжига, опорной рамы. Сырье в вагранку загружается лотком через окно загрузочной секции. В нерабочем положении лоток закрывает загрузочное окно. Шихта и кокс, поочередно загружаемые в вагранку, попадают на распределитель шихты, а из него – на нижележащие слои в зону подогрева. В зоне подогрева происходит теплообмен между газами, образующимися в зоне горения кокса, и кусками шихты. В ходе ваграночного процесса шихта постепенно опускается и попадает в зону плавления. В этой зоне под воздействием теплоты, выделяемой при горении кокса, шихта плавится, и расплав поступает в нижнюю часть вагранки – горн. Из горна минеральный расплав выпускается через летку узла выпуска расплава на сливной лоток. Сливной лоток, в свою очередь, направляет минеральный расплав на волокнообразующие механизмы, чаще всего на валки центрифуги [18].

Вагранки все больше вытесняются **индукционными печами**, поскольку последние производят меньше шлака и отходов, они более универсальны и позволяют более точно регулировать состав расплавленного продукта. Однако в индукционные печи можно загружать только предварительно обработанную шихту, и они менее экономичны, чем крупная вагранка. Индукционную печь или устройство можно рассматривать как своего рода трансформатор, в котором первичная обмотка (индуктор) подключена к источнику переменного тока, а вторичной обмоткой служит само нагреваемое тело. Для рабочего процесса индукционных плавильных печей характерно электродинамическое и тепловое движение жидкого материала в ванне или тигле, способствующее получению однородного по составу расплава и его равномерной температуры по всему объему, а также малый

угар (в несколько раз меньше, чем в дуговых печах). Индукционные плавильные печи применяют при производстве литья. Индукционные плавильные печи можно разделить на канальные печи промышленной частоты и тигельные печи промышленной, средней и высокой частоты. Индукционная канальная печь представляет собой трансформатор, как правило, промышленной частоты (50 Гц). Вторичной обмоткой трансформатора служит силикатный расплав. Расплав заключен в кольцевом канале из огнеупора. Основной магнитный поток наводит в расплаве канала ЭДС, ЭДС создает ток, ток нагревает силикатсодержащий материал, поэтому индукционная канальная печь подобна трансформатору, работающему в режиме короткого замыкания. Индукторы канальных печей выполняют из продольной медной трубки, и имеют водяное охлаждение, канальная часть подового камня охлаждается от вентилятора или от централизованной воздушной системы. Индукционные канальные печи в основном применяют для плавки базальтовых пород [19]. Работа индукционной тигельной печи основана на поглощении электромагнитной энергии проводящей расплавленной шихты, которая размещена внутри цилиндрической катушки-индуктора. Индукционная тигельная печь представляет собой короткозамкнутый воздушный трансформатор, вторичной обмоткой которого является проводящий силикатный расплав. Индукционные тигельные печи используют преимущественно при периодическом режиме работы, а также вне зависимости от режима работы – для плавления материалов, которые пагубно влияют на футеровку канальных печей.

Наибольшее применение в производстве стекла находят **ванные печи** как более производительные, экономичные и механизированные. Печь состоит из верхнего строения – ванны, или рабочего пространства печи с машинным каналом, горелок и каркаса и нижнего строения – регенераторов, газовоздуходымовых каналов с перекидными устройствами и шиберами и опорных столбов. Рабочее пространство печи, состоящее из дна ванны, окружки (стен, укладываемых на донные брусья), подвесных стен и свода, делится на варочную часть, в которую через так называемый засыпной карман загружается шихта и плавится стекломасса, и студочную часть, где происходит остывание стекломассы. Вароч-

ная часть отделяется от студочной части низкоопущенной аркой – пережимом. Дно студочной части выше дна варочной части на толщину бруса, из которого выкладывается дно ванны. Студочная часть заканчивается в месте примыкания ее к машинному каналу, расположенному перпендикулярно ей. Плавление шихты и нагрев стекломассы в стекловаренных печах производят природным газом, мазутом или генераторным газом. Чтобы продукты горения более интенсивно отдавали свое тепло стекломассе, в студочной части печи и в машинном канале делают низкоопущенные прямые арки (пережимы), наличие которых обеспечивает прохождение продуктов горения непосредственно около зеркала стекломассы. Таких пережимов имеется в студочной части два и в машинном канале три (в местах перехода проточных каналов в выработочные). Продукты горения из выработочных каналов удаляются через дымоходы (вертикальные стояки и подземные борова) в дымовую трубу, специально сооружаемую для отвода продуктов горения из машинного канала. Если для подогрева стекломассы не хватает тепла, приносимого продуктами горения, поступающими из варочной части печи, и стекломасса становится очень вязкой, ее подогревают, сжигая мазут или газ в форсунках (горелках), устанавливаемых в выработочной части машинного канала [20].

Стекловаренные печи непрерывного действия применяют для производства оконного, зеркального и других видов стекла. В зависимости от видов производимого стекла и видов топлива конструкции печей различны, но отдельные конструктивные элементы их существенного различия не имеют. Это относится к дымоходам, регенераторам, ванне печи с дном из брусьев, окружке, подвесным стенам и сводам. Следует отметить, что в настоящее время большинство крупных стекловаренных печей строится с отоплением природным газом как наиболее дешевым и калорийным видом топлива [21]. В зарубежной литературе имеются сведения о применении рекуперативных и электростекловаренных печей.

Горшковые печи, отапливаемые обычно генераторным газом, также имеют две пары газовоздушных регенераторов, горелки, газовоздуходымовую систему и по принципу работы не отличаются от рассмотренной выше ванной печи. Под горшковых печей выкладывают из крупных шамотных или динасовых изделий

впритирку без раствора. Снаружи окружка обкладывается изоляционным и обыкновенным кирпичом. По окружке из динасового кирпича выкладывают стены с проемами и рабочими окнами. Часто горшковые печи имеют круглую форму. В таких случаях свод над рабочим пространством печи выполняется в виде купола кольцами из динасового кирпича. Кладка сводов печей, имеющих прямоугольную форму, выполняется так же, как и сводов ванных печей. Варят стекло в таких печах в горшках круглого сечения с расширением в верхней части. Загрузку шихты в горшки производят периодически по мере их освобождения от стекломассы (выработки). Выработка стекломассы из горшков выполняется с оставлением горшков в печи или с удалением их из рабочего пространства через специальные отверстия, закрываемые во время работы печи футерованными заслонками. Горшковые печи малоэффективны, и поэтому варка стекла в них ведется только для специальных целей – оптического стекла, хрусталя и т. п. [20].

Из **электрических печей** для плавки горных пород и шлаков наиболее подходящими являются печи прямого сопротивления. В них сам расплав может служить электросопротивлением. В электрических печах легче автоматизировать регулирование режима плавки. Они отличаются возможностью концентрации тепла или равномерного распределения его по всему объему, простотой устройства и высоким КПД [22].

В настоящее время все больший интерес вызывает получение силикатных расплавов путем переработки отходов энергетических производств. Актуальным является использование в качестве сырья для производства высокотемпературных силикатных расплавов, отходов энергетических производств, таких как золошлаковые отходы, отходы горючих сланцев, отходы обогащения молибденовых руд и т. п. [7, 23]. Использование указанных сырьевых материалов позволяет одновременно решать две задачи: утилизации отходов, огромное количество которых скопилось в отвалах производств, и снижение себестоимости производства строительных материалов за счет использования вторичного сырья. Наибольший эффект достигается, когда технологии и оборудование ориентированы на местную

сырьевую базу. Химический состав указанных силикатных отходов предполагает высокую температуру получения расплавов.

Описанные выше технологии получения силикатных расплавов не позволяют получать качественный расплав из техногенных отходов вследствие высоких температур плавления исходных сырьевых материалов, при этом невозможно добиться требуемой вязкости высокотемпературного силикатного расплава и обеспечить его однородность по химическому составу. Кроме того, исследуемые материалы мелкодисперсны, что исключает их использование в традиционных агрегатах, где применяется кусковой материал. Температура плавления отходов энергетических производств достигает 1600–1700 °С, в связи с этим возникает необходимость в использовании высокоэнергетических источников нагрева, которые обладают высокой концентрацией энергии и температурами 3000–5000 °С, при этом резко снижается время получения расплава. Необходимо отметить, что высокоэнергетические технологии позволяют сократить время получения высокотемпературных расплавов, однородных по химическому составу и обладающих требуемой температурой и вязкостью, эти технологии легко управляемы и их можно автоматизировать. Таким образом, использование высокоэнергетических технологий при получении силикатных расплавов позволит сделать эти производства более экономичными и решить проблемы экологии.

1.2. Высокоэнергетические источники нагрева, используемые для получения силикатных расплавов

В современных технологиях широкое распространение получили электронные и ионные пучки, лазерное излучение, плазменная обработка материалов. Подобные виды воздействий представляют собой эффективный инструмент, обладающий существенными преимуществами перед традиционными методами обработки материалов. Эти воздействия лежат в основе новых высокоэффективных технологий и широко используются в атомной промышленности, микроэлектронике, аэрокосмической промышленности, строительстве и других технологически развитых областях.

Современные электронно-оптические системы позволяют получать интенсивные **электронные пучки**, распространяющиеся с большой скоростью в направлении мишени (обрабатываемая деталь, исходные материалы и т. д.). Энергия пучка электронов, его сфокусированность, направление на мишень и другие параметры потока заряженных частиц сравнительно легко поддаются дистанционному управлению. На своем пути к поверхности мишени электроны претерпевают столкновения с частицами газовой среды, изменяя свою энергию и направление движения. С помощью плотных электронных пучков, ускоренных до энергий в несколько сотен килоэлектронвольт возможно проводить такие технологические операции, как термообработка, плавление, испарение, сварка, размерная обработка и др. Особенностью применения электронных пучков в технологических процессах является отсутствие непосредственного силового контакта между инструментом и обрабатываемым материалом; параметры, при которых производится обработка, не зависят от механических свойств заготовки (твердость, прочность), а определяются физическими характеристиками материала (теплопроводность, температура плавления и др.). Основным достоинством электроннолучевой обработки является возможность прецизионной обработки зоны весьма малого размера при большой тепловой мощности, выделяемой в месте воздействия луча. Система управления электронным пучком позволяет удобно изменять положение лу-

ча, за счет его фокусировки плавно регулировать удельную мощность в месте нагрева. Эти процессы описываются в работах М.В. Заморянской, где подробно изучено формирование наноразмерных кластеров кремния в диоксиде кремния при облучении электронными пучками [24]. Наличие вакуума позволяет осуществлять при электроннолучевой обработке такие технологические процессы, которые невозможно провести с использованием других энергетических устройств (например, выплавка в вакууме многих сплавов титана, вольфрама, молибдена и др.). Нагрев электронным пучком в вакууме позволяет осуществить более высокий перегрев расплава в ванне, что существенно для эффективной дегазации и удаления летучих примесей. Прямой нагрев поверхности материала электронным пучком позволяет минимизировать загрязнение расплава материалом тигля или нагревательного элемента, как в случае дугового или индукционного нагрева. При плавке в вакууме происходит интенсивное удаление газов; многие примеси при высоких температурах разлагаются и удаляются из зоны плавления вакуумными насосами. Все это способствует очистке расплава от различных включений и улучшению его технических характеристик. К недостаткам электроннолучевой обработки следует отнести необходимость осуществления технологических операций при высоком вакууме, что требует использования дорогостоящего оборудования, сложного в эксплуатации.

Ионные пучки достаточно просто получают из газоразрядной плазмы. Если поместить отрицательно заряженный электрод в плазму, то к нему устремятся положительно заряженные ионы. Электроны же плазмы отсекаются отрицательным потенциалом этого электрода. Выделенные электродом-экстрактором положительные ионы ускоряются в вакууме с помощью системы электродов и направляются на обрабатываемый образец-мишень. При транспортировке ионных пучков, так же как и электронных, используется магнитная, электростатическая и газовая фокусировки. В зависимости от технологической необходимости в ионном источнике можно получить поток ионов различной энергии и плотности. Используя в качестве плазмообразующего газа самые разные химические вещества, можно получить

ионы практически всех элементов таблицы Менделеева, атомарные, молекулярные, однозарядные и многозарядные, положительные и отрицательные [25].

Во многих современных технологиях обработки и модификации материалов используется **лазерное излучение**. Лазерные технологии обеспечивают высокую производительность и точность, позволяют экономить энергию и материалы, реализовывать принципиально новые технологические решения и использовать труднообрабатываемые материалы. В основе лазерной обработки материалов лежит способность лазерного излучения создавать на малом участке поверхности высокие плотности теплового потока, достаточные для нагрева, плавления или испарения практически любого материала. Это связано с термическим эффектом поглощения излучения непрозрачными твердыми телами [26, 27]. Проведенные эксперименты по воздействию лазерного излучения на материалы показали, что лазерный нагрев по своей физической сущности не отличается от других видов нагрева. Как и при любом другом нагревании, однозначной характеристикой теплового действия является температура, а сам нагрев состоит в увеличении амплитуды тепловых колебаний решетки. Перенос тепла в твердом теле осуществляется механизмами теплопроводности, из которых для металлов и сильно вырожденных полупроводников основным является электронная теплопроводность, а для неметаллов – решеточная.

Лазерный нагрев может сопровождаться изменением оптических и теплофизических свойств материала, его тепловым расширением, а также фазовыми переходами в твердом состоянии и плавлением. В ряде случаев при нагревании могут активироваться диффузионные процессы в твердом теле и некоторые химические реакции на его поверхности и в приповерхностных слоях. Таким образом, нагреванию материалов лазерным излучением сопутствуют обычные, достаточно изученные явления. В то же время высокие скорости нагревания и охлаждения и большие пространственные градиенты температуры обусловливают особенности лазерного нагрева. Они могут привести и приводят к значительным отличиям в протекании тепловых процессов, стимулированных лазерным воздействием. Для операций лазерной обработки материалов, связанных с разрушением и удалением

некоторой их части, стадия нагревания является предварительной, но вместе с тем весьма важной, так как ее анализ позволяет определить условия начала разрушения. Лазерный нагрев веществ может стимулировать протекание необратимых химических реакций, которые вызывают ускорение процесса разрушения материала. Взаимосвязь физических процессов, сопровождающих процесс воздействия лазерного излучения на материалы, изображена на рисунке 1.1.

Рисунок 1.1 – Взаимосвязь физических процессов при воздействии лазерного излучения на материалы

Очевидно, что совокупность физических процессов в зоне воздействия определяется температурой, скоростью и временем нагрева, скоростью охлаждения материала, которые, в свою очередь, зависят от геометрических и энергетических характеристик лазерного излучения, свойств обрабатываемого материала, массы облучаемого изделия, технологических схем обработки и т. д.

Лазерный луч как источник нагрева при термической обработке материалов имеет как общие особенности, свойственные всем другим высококонцентриро-

ванным источникам, так и свои специфические преимущества, среди которых можно выделить две большие группы:

1. Высокая концентрация подводимой энергии и локальность. Это позволяет произвести обработку только локального участка материала без нагрева остального объема и нарушения его структуры и свойств, что приводит к минимальному короблению деталей. В результате достигаются экономические и технологические преимущества. Кроме того, высокая концентрация подводимой энергии позволяет провести нагрев и охлаждение обрабатываемого объема материала с большими скоростями при очень малом времени воздействия. В результате открывается возможность получения уникальной структуры и свойств обработанной поверхности.

2. Высокая технологичность лазерного луча, что подразумевает возможность регулирования параметров обработки в очень широком интервале режимов, легкость автоматизации процесса, возможность обработки на воздухе, исключение механического воздействия на обрабатываемый материал, отсутствие вредных отходов, возможность транспортировки излучения и др.

Разрабатываемые перспективные технологии используют комбинированные методы обработки, где воздействие лазерного излучения совмещено с другими технологическими процессами. Так, использование лазерного луча совместно с электрической дугой, плазменной струей или газовой горелкой позволяет в несколько раз повысить эффективность воздействия. Таким образом, теория и практика лазерной обработки материалов подтверждает огромные возможности лазерных технологических процессов, которые позволяют эффективно решать крупные производственные задачи. Очевидным недостатком лазерных технологий, применительно к процессам выработки высокотемпературных силикатных расплавов является локальность обработки, что позволяет произвести обработку только локального участка, без нагрева остального объема, а это недопустимо при получении силикатных расплавов при производстве материалов на стекольной основе.

Дуговая печь – электрическая печь для получения высокотемпературных силикатных расплавов, в которой используется тепловой эффект электрической

дуги. Преобразование электрической энергии в тепловую в дуговых печах происходит в электрической дуге, являющейся одной из форм дугового разряда в газах. При таком разряде в сравнительно небольшом объеме дуги можно сконцентрировать огромные мощности и получить очень высокие температуры. Высокая концентрация тепла в дуге позволяет с большой скоростью плавить и нагревать материалы с высокой температурой плавления.

В теплотехническом отношении дуговые электропечи относят к печам с внешним источником нагрева, т. е. к печам, в которых тепло передается материалу извне, а внутри него распределяется за счет теплопроводности или конвекции. Скорость нагрева материала определяется условиями внешнего и внутреннего теплообмена. Условия внешнего теплообмена определяют количество тепла, попадающего на тепловоспринимающую поверхность материала, а условия внутреннего теплообмена – скорость выравнивания температуры материала. При этом в процессах теплообмена – получении и отдачи тепла – кроме дуги и материала принимает участие огнеупорная футеровка.

Нагрев материалов дугой можно осуществлять непосредственно (если дуга горит между электродом и расплавленным материалом) или излучением, когда дуга горит между двумя электродами. Печи первого типа – это дуговые печи прямого действия, второго типа – дуговые печи косвенного действия. В печах косвенного нагрева очаг высокой температуры удален от поверхности расплава на некоторое расстояние и на поверхность расплава первоначально попадает лишь часть тепла, излучаемого дугой. Значительная его часть достигает поверхности расплава после отражения от стен и свода, поэтому футеровка печи испытывает большие тепловые нагрузки. Значительно лучше условия передачи тепла от дуги расплаву в дуговых печах прямого действия. В этом случае очаг высоких температур максимально приближен к поверхности расплава. Часть тепла из зоны высоких температур поглощается расплавом непосредственно и отводится за счет теплопроводности. Большая часть лучистой энергии сразу попадает на поверхность расплава, а свод печи защищен от воздействия дуг благодаря экранирующему действию электродов. Все это позволяет концентрировать в дуге большие

мощности и успешно проводить процессы, требующие нагрева до высоких температур. Вертикально расположенные электроды в дуговых печах прямого действия работают в основном на растяжение. Это позволяет использовать длинные графитовые электроды большого сечения, допускающие работу на токе большой силы. Таким образом, эти печи могут быть мощными, большой емкости и производительности. Однако низкая стойкость футеровки ограничивает возможность проведения в таких дуговых печах процессов, требующих нагрева материалов свыше 1300–1400 °С, и не позволяет применять их для плавления тугоплавкого сырья (золошлаковые отходы, отходы горючих сланцев, кварцевые пески и т. п.). Кроме того, использование графитовых электродов заметно загрязняет получаемый силикатный расплав, что негативно влияет на качество получаемых изделий.

В последние годы получили распространение дуговые печи специального назначения, вакуумные дуговые печи (ВДП), которые также являются печами прямого действия. Имеются два принципиально отличных типа дуговых вакуумных печей: с расходуемым и нерасходуемым электродом. В печах с расходуемым электродом дуга горит между переплавляемым электродом и поверхностью ванны расплава, а в печах с нерасходуемым электродом – между графитовым или металлическим (из тугоплавкого металла) электродом и расплавляемым материалом. В обоих случаях плавление ведется в вакуумной камере. В дуговых вакуумных печах отсутствует огнеупорная футеровка, а все элементы печи, подверженные воздействию высоких температур, охлаждаются водой. В связи с этим в них можно проводить процессы, требующие большой концентрации тепла и высоких температур. К дуговым печам прямого действия могут быть отнесены также **плазменные дуговые печи** с анодом на расплаве. Источником тепла в этих печах является сильно сжатый в поперечном направлении дуговой разряд. Плотность тока в сжатой дуге во много раз выше, чем в обычной, следовательно, выше и ее температура. В среде инертных газов температура сжатой дуги может достигать 30000 °С. Такая концентрация тепла в плазменных печах позволяет проводить процессы с очень большой скоростью, в результате чего плазменный нагрев обеспечивает большую производительность [28].

Получение низкотемпературной плазмы основано главным образом на преобразовании электрической энергии в тепловую энергию газа. Большинство газов начинают переходить в плазменное состояние при $T > (2{,}5–3)\cdot 10^3$ К, когда степень ионизации их становится достаточной для протекания электрического тока. Аппараты для получения низкотемпературной плазмы с помощью дугового, высокочастотного (ВЧ) и сверхвысокочастотного (СВЧ) разрядов, называются ***плазмотронами***.

Существуют два вида плазмы: изотермическая (равновесная) и неравновесная плазма. В изотермической плазме все ее свойства (состав, электропроводность, теплопроводность и др.) являются однозначной функцией температуры, единой для всех частиц, и могут быть рассчитаны с высокой точностью методами классической термодинамики. Термическая плазма реализуется при атмосферном и более высоком давлении, когда частота соударений ее компонентов настолько велика, что обмен энергией происходит очень быстро. В зависимости от целей и задач конкретной электротехнологии используются оба вида низкотемпературной плазмы. Изотермическая плазма является источником большого числа активных частиц (ионов, атомов, радикалов) и может служить, кроме того, высокоэнтальпийным энергоносителем. Поэтому для большинства крупнотоннажных плазмохимических и плазмотермических процессов используют именно этот тип плазмы. Например, пиролиз и конверсия углеводородов, получение оксида азота, ультрадисперсных порошков металлов, карбидов и других высокотемпературных материалов, плавление металлов, комплексная переработка отходов и т. д. Неравновесную плазму применяют для получения различных пленок, при модифицировании поверхности материалов (химическое травление, полимеризация, азотирование, цементирование), переплав и рафинирование металлов, для получения чистых и сверхчистых металлов.

Электродуговые нагреватели газа – наиболее распространенный класс генераторов термической плазмы. В них электрическая энергия преобразуется в тепловую путем выделения джоулева тепла в дуговом разряде. При этом нагрев

газа осуществляется в основном теплопроводностью и конвективным теплообменом между дугой и газовым потоком.

Широкому промышленному применению электродуговых плазмотронов способствовали их несомненные достоинства:

– возможность нагрева практически любых газов или смесей газов, в том числе инертных, восстановительных, окислительных;

широкий диапазон мощностей – от сотен ватт до десятков мегаватт;

– экономичность преобразования электрической энергии в тепловую при высоких значениях электрического и теплового КПД;

– достаточно большой ресурс работы электродов, который составляет десятки и сотни часов в зависимости от силы тока, рода газа, давления в разрядной камере и типа плазмотрона;

– простота автоматизации управления режимом работы;

– малогабаритность и небольшая металлоемкость.

Среднемассовая температура плазменной струи на выходе из плазмотрона составляет $(4–6)\cdot10^3$ К для двухатомных и многоатомных газов и $(1–2)\cdot10^4$ К – для одноатомных газов. В зависимости от состава плазмообразующего газа, конструкции генератора и его рабочих параметров КПД плазмотронов составляет 50–95 % [29].

Многообразие конструктивных схем электродуговых генераторов плазмы не позволяет провести однозначную их классификацию. Выбор той или иной схемы плазмотрона определяется потребной температурой нагрева газа и степенью чистоты потока плазмы, располагаемым источником электропитания, мощностью дугового разряда и эффективностью нагрева газа, необходимым ресурсом работы и т. д. На выбор конструкции влияет род газа, давление в разрядной камере, требования по пространственной и временно́й однородности плазменного потока, технологические и габаритные требования, связанные с назначением плазмотрона.

В плазмохимических реакторах используется практически безынерционный нагревательный элемент – электрическая дуга. Большая мощность и высокая плотность тепловой энергии в дуге обусловливают достижение высоких температур в реакторе, позволяют создавать в нем среду практически любого химическо-

го состава и вести химические процессы с высокой скоростью и производительностью. Высокая плотность энергии в электрической дуге обеспечивает создание компактных технологических установок. Безынерционность электрической дуги допускает автоматизацию процесса и быстрое переключение режимов работы реактора под сильно различающееся исходное сырье [29]. Вышесказанное сильно отличает плазмохимические реакторы от печей-газификаторов традиционных схем Лурги, Винклера, Копперс – Тотцека и др., а также от огневых печей, оснащенных газовыми или мазутными горелками.

Электродуговые нагреватели газа (струйные плазмотроны) относятся к наиболее многочисленной группе дуговых плазмотронов. Преобразование электрической энергии с помощью дугового разряда в тепловую энергию потока низкотемпературной плазмы происходит в столбе дуги. Омывая и частично пересекая столб, плазмообразующий газ нагревается до состояния плазмы и затем формируется в плазменную струю, направленную на объект нагрева.

Струйные плазмотроны применяются преимущественно для обработки неэлектропроводных твердых и жидких материалов или для проведения высокотемпературных химических реакций непосредственно в потоке плазмы. По взаимосвязи электрической дуги как источника тепловой энергии и объекта нагрева электродуговые нагреватели газа являются аппаратами косвенного действия. В большинстве случаев в плазмотронах данной группы для пространственной стабилизации дуги в разрядной камере используется закрученный поток газа. Поэтому они называются плазмотронами с газовихревой стабилизацией дуги. Закрутка газового потока осуществляется с помощью вихревой камеры (одной или нескольких), в которой вращательный импульс сообщается газу за счет его тангенциального ввода в разрядную камеру. Поскольку столб дуги в канале располагается на оси разрядной камеры за счет стабилизирующего потока газа, струйные плазмотроны этой группы носят название плазмотронов осевой схемы. В них ось потока газа на длине положительного столба дуги совпадает с осью столба, т. е. дуга находится в продольном потоке газа. Кроме того, в этих плазмотронах электроды

(стержневые, цилиндрические и др.) расположены по одной линии, направленной вдоль течения потока газа. Поэтому они получили еще название плазмотроны линейной схемы. Плазмотроны осевой схемы можно перевести из режима плазменной струи в режим плазменной дуги прямого действия, что относится к числу их несомненных преимуществ перед другими схемами.

В ряде технологических процессов целесообразно воздействовать на обрабатываемый материал (поверхность, порошок, газ, жидкость) не только плазменной струей, но и непосредственно дуговым разрядом. Реализовать такие технологии позволяют **двухструйные плазмотроны** – особый класс линейных плазмотронов (рисунок 1.2). Особенность их конструкций заключается в том, что значительная часть столба дуги находится вне электроразрядной камеры, а электродные узлы выполнены идентичными.

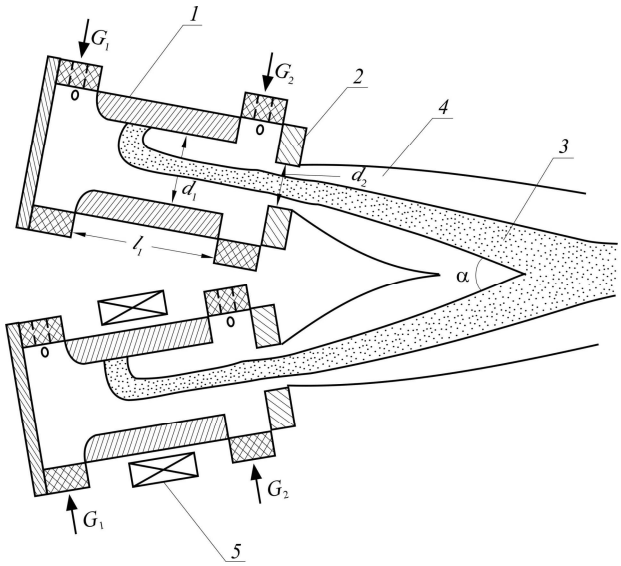


Рисунок 1.2 – Схема двухструйного плазмотрона:
1 – электрод; *2* – диафрагма; *3* – дуга; *4* – плазменная струя; *5* – соленоид

В электротехнологических установках нашли применение электродуговые плазмотроны двух типов: струйные и плавильные. В струйных плазмотронах дуга горит в разрядном канале между электродами, которые являются элементами теплообменного канала плазмотрона. Нагреваемым материалом здесь служит поток плазмообразующего газа, который в виде высокотемпературной струи истекает из выходного электрода (или сопла) плазмотрона. Струя низкотемпературной плазмы поступает в рабочий объем электротехнологической установки для реализации плазменного технологического процесса. Такие плазмотроны используются

для термической обработки материалов, нанесения покрытий, в спектроскопии и др. [30].

В **плавильных плазмотронах** дуга вынесена за пределы разрядной камеры и одно из опорных пятен дуги привязано к нагреваемому изделию, которое в таком случае служит одним из электродов сильноточной дуги. Это так называемые плазмотроны с дугой прямого действия (в отличие от струйных плазмотронов с дугой косвенного действия). К этому классу относятся плазмотроны для плавки, резки и сварки металлов, а также для получения высокотемпературных расплавов из неметаллических сырьевых материалов.

Основная область применения плавильных плазмотронов – плазменно-дуговые печи (ПДП) с керамическим тиглем и печи с кристаллизатором. Первые решают тот же круг задач, что и дуговые печи. Вторые предназначены для решения задач, аналогичных вакуумным дуговым печам (ВДП), но при заметном сходстве конструкций имеют ряд существенных преимуществ. Плавильный плазмотрон по конструктивному решению представляет собой катодный узел (рисунок 1.3). Катод плазмотрона – стержневого типа, из тугоплавкого металла, обычно вольфрама. В промышленных мощных плавильных плазмотронах используется резьбовое или цанговое крепление вольфрамового стержня. Плазмообразующий газ (аргон) подается в полость, образуемую катододержателем и корпусом, и вытекает в кольцевую щель между электродом и соплом. Сопло предназначено для формирования потока газа в катодной области дуги, который стабилизирует разряд и обеспечивает конвективный перенос тепла от плазмы столба дуги к ванне-аноду. Помимо этого сопло служит стартовым электродом-анодом при поджиге дуги [29].

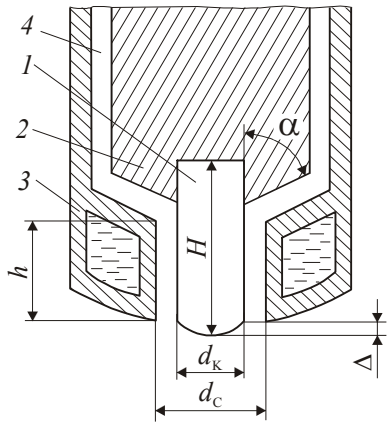


Рисунок 1.3 – Схема катодного узла плазмотрона:
1 – катод; *2* – катододержатель; *3* – сопло; *4* – канал для аргона

Общие требования, предъявляемые к плазмохимическим реакторам: достижимая мощность, энтальпия, тепловой коэффициент полезного действия (КПД), ресурс непрерывной работы, производительность и безопасность в

эксплуатации. Несмотря на то, что во всех конструкциях использован один и тот же нагревательный элемент – электрическая дуга, достижения высоких показателей могут существенно различаться из-за особенностей конкретных технических решений. Все схемы реакторов за исключением схемы с жидкометаллическими электродами обладают общим свойством – осевой симметрией, что делает конструкции простыми в изготовлении, т. е. технологичными. Одним из главных достоинств плазмохимических реакторов является их высокая производительность, определяемая высокой скоростью протекания в них химических процессов. Скорость процесса зависит от двух факторов: скорости химической реакции и скорости смешения реагирующих компонентов. При этом скорость процесса лимитируется скоростью наиболее медленного из указанных факторов. При низких температурах ограничивающим фактором является скорость реакции. В этом случае считается, что процесс идет в кинетической области. С ростом температуры скорость химических реакций резко возрастает, и лимитирующим фактором становится недостаточная скорость перемешивания реагирующих компонентов. Поскольку в условиях плазмохимического реактора температуры высоки, то роль скорости смешения многократно возрастает. Если скорость потока мала, то перемешивание определяется скоростью диффузии. Такой процесс принято считать идущим в диффузионной или ламинарной области. Повышение производительности работы реактора требует значительной интенсификации перемешивания в нем компонентов. Это достигается путем перехода на турбулентный режим течения реагирующего потока. Увеличение расхода плазмообразующего газа и тока дуги интенсифицирует процесс смешения. Про такой процесс можно сказать, что он протекает в области интенсивной турбулизации плазмореагирующего потока [31].

Описанная схема плавильных плазмотронов наиболее подходит для получения расплава на основе силикатсодержащих материалов. Экспериментальные исследования показали, что получаемый с помощью электроплазменных установок высокотемпературный силикатный расплав удовлетворяет требованиям для формирования различных материалов на стекольной основе. Применение энергии

низкотемпературной плазмы позволяет получать расплав из отходов энергетических производств и других силикатных материалов имеющих температуру плавления более 1700 °С. Получаемый при этом расплав обладает необходимой температурой, вязкостью и может быть использован для получения минеральных волокон, стеклокристаллических материалов, кварцевой керамики и материалов на силикатной основе.

Анализ существующих источников нагрева, используемых для получения силикатных расплавов позволил сформировать обобщенные данные по параметрам процесса плавления (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Параметры процессов получения силикатных расплавов

Типы печей	Теплоноситель	Реализуемая температура, °С
Ванные и горшковые печи	Газ и жидкое топливо	1400–1700
Вагранки	Твердое топливо	1600–1700
Дуговые печи	Электрический ток	1800–2000
Индукционные печи	Электромагнитное высокочастотное поле	2000–2100
Низкотемпературная плазма	Ионизированный газ	3000–5000

1.3. Физико-химические процессы, протекающие при взаимодействии высококонцентрированных потоков плазмы с твердым телом

Для силикатной технологии характерно наличие химических и физико-химических процессов, протекающих в основном в твердых и жидких веществах при различных температурах. Под твердыми веществами следует понимать кристаллические и стекловидные силикаты, а под жидкими – их расплавы, а также воду и водные растворы электролитов.

Для реакций в силикатных системах достижение устойчивых равновесий чрезвычайно затруднено из-за малой поверхности раздела фаз, высокой вязкости

расплавов и большой склонности силикатов к образованию неустойчивых состояний (стеклообразование, образование коллоидных растворов и т. д.).

Реакции в силикатных системах в основном идут между твердыми и жидкими веществами. Важным является доскональное изучение основных закономерностей приложения термодинамики к конденсированным системам, твердофазовым реакциям (полиморфные превращения, реакции спекания керамических и огнеупорных материалов и получения вяжущих веществ), реакциям в расплавах.

Химическое взаимодействие веществ в конденсированных системах впервые было рассмотрено Я. Вант-Гоффом. Основы термодинамического подхода к изучению твердофазовых реакций заложены Г. Таммaном. Им было показано, что реакция химического взаимодействия двух кристаллических веществ теоретически протекает в сторону выделения теплоты и что равновесие может наступить лишь при определенных условиях. Действительно, из уравнения для изменения энергии Гиббса *(*$\Delta G=\Delta H - T\Delta S$*)* видно, что ΔG может быть близка к нулю, если теплота образования синтезируемого соединения весьма мала (в этом случае ΔH малая величина, а разность $\Delta H - T\Delta S \rightarrow 0$), или же в реакции участвуют газы и жидкости (в этом случае ΔS в отличие от такового для твердых веществ достигает значительных величин, а $T\Delta S$ может приближаться, особенно при высоких температурах, к значению ΔH, а их разность к – нулю) [32].

В последнее время термодинамический анализ последовательно протекающих твердофазовых реакций используется для решения различных вопросов устойчивости отдельных фаз и соединений и установления наиболее общих закономерностей протекания твердофазовых реакций. Однако, несмотря на это, основные принципы применения термодинамического метода к подобным вопросам пока еще не разработаны достаточно четко.

Для большинства химических реакций силикатной технологии наблюдается сложный многостадийный процесс протекания, трудно поддающийся изучению известными методами классической термодинамики. Вопросы эти можно решать с помощью законов термодинамики необратимых процессов, в уравнения которой входит фактор времени, но отсутствие соответствующих данных не позволяет во

всех случаях довести результаты вычислений до количественных выводов. Для химических процессов, представляющих совокупность химических и фазовых превращений, масса и теплопередачи, термодинамические потенциалы в качестве меры движущих сил процессов должны иметь решающее значение в определении их относительной скорости. Кроме того, в этих случаях важно знать общее изменение энтальпии при реакции, так как оно определяет количество теплоты, которое должно быть сообщено системе для проведения реакции и поддержания такой температуры, при которой скорость реакции будет соответствовать необходимым требованиям. Нельзя считать данную реакцию практически невыполнимой только на основании того, что связанное с ней изменение свободной энергии представляет не слишком большую положительную величину. В том случае, когда это представляется возможным и целесообразным, следует вычислить константы равновесия для ряда температур и рассчитать по ним максимальные степени превращения для ряда концентраций и давлений, прежде чем сделать какое-либо заключение. Кинетические факторы определяют скорость реакции, конкретный выход продуктов и, наконец, возможность или невозможность практического осуществления процессов, управляемых основными закономерностями термодинамики. Таким образом, принципиальная возможность осуществления процесса, предсказываемая термодинамикой не всегда реализуется в действительности вследствие влияния кинетических факторов. Однако при исследовании силикатов термодинамические факторы чаще, чем, например, в органической химии, определяют ход реакций силикатообразования.

К существенным кинетическим факторам относятся степень соприкосновения фаз, находящаяся под влиянием тонкости помола, время выдержки и т. д., не говоря о том, что изменение модификации и способа подготовки компонентов влияет на термодинамические константы исходных материалов, а следовательно, и на ожидаемый результат взаимодействия. Поэтому не во всех случаях термодинамическая оценка процесса будет предопределять характер и последовательность исследуемых реакций. Иногда кинетические факторы можно ограничить или соответствующим образом учесть и тем самым получить информацию о ха-

рактере возможных реакций на основе термодинамического анализа. Такое ограничение кинетических факторов оказывается возможным осуществить и для большого числа реакций, протекающих в силикатных системах. В подобных случаях скорости реакций очень часто предопределяются диффузионными процессами, связанными с транспортом структурных единиц компонентов, участвующих в реакции, к соответствующим границам фаз. Поэтому для силикатных и им подобных систем механизм реакций и скорости образования различных соединений в пределах отдельных систем будут приблизительно одинаковыми, а влияние активационных барьеров становится при высоких температурах незначительным. Это обстоятельство позволяет определять по результатам термодинамического расчета не только наиболее устойчивый продукт реакции, но в отдельных случаях и его первичность.

В энергетическом балансе реальных химических процессов роль тех преобразований, которые связаны с возникновением сопротивлений в системе, весьма мала и ими по сравнению с преобразованием за счет суммарных движущих сил процесса можно пренебречь. Таким образом, любой реальный необратимый химический процесс можно с незначительной погрешностью представить обратимым, проходящим через те же промежуточные стадии; при этом работы этих процессов равны, но во втором случае работа связана с преодолением только внешних сил (так как мы пренебрегали сопротивлениями внутри системы), а в первом – это объективная работа преодоления всех реальных сил неравновесной системы. В связи с этим и для изучения реакций в силикатных системах с достаточным приближением можно пользоваться законами классической термодинамики. Для реакций, участниками которых являются только твердые и жидкие вещества постоянного состава (чистые вещества), равновесное состояние или отсутствует, или возможно только при одной строго определенной температуре (в случае модификационных превращений). Величина ΔG в этом случае равна изменению энергии Гиббса при переходе от чистых исходных к чистым конечным веществам, и знак ΔG при данной температуре всегда будет определять направление реакции; реакция будет идти до конца в том направлении, которое соответствует отрица-

тельному значению ΔG. Реакция в обратном направлении при данной температуре невозможна без сочетания с другими реакциями, сопровождающимися уменьшением энергии Гиббса [33].

Наиболее важными процессами, лежащими в основе силикатной технологии, являются процессы термической обработки, в результате которой осуществляется синтез таких продуктов, как силикаты и алюминаты кальция при производстве различных видов цемента; сложные силикаты и алюмосиликаты натрия и кальция при получении стекла; ферриты при получении магнитной керамики; титанаты и им подобные вещества при получении специальных диэлектриков; процессы спекания и формирования керамического черепка, связанные с упрочнением изделий без изменения их формы и т. д. Во всех этих случаях используются химические реакции при высоких температурах с участием твердых тел. Подобные реакции получили название **пиросиликатные** [34].

Несмотря на широкое распространение рассматриваемых процессов и реакций, способы управления ими и пути регулирования свойств получаемых веществ изучены еще очень мало. В этом направлении большую роль могут сыграть термодинамические методы исследования, позволяющие устанавливать основные закономерности протекания пиросиликатных и им подобных реакций и тем самым намечать пути интенсификации производственных процессов.

К пиросиликатным реакциям, включающим все возможные высокотемпературные реакции силикатной технологии и отчасти петрогенезиса, можно отнести следующие наиболее характерные типы реакций:

– полиморфные превращения силикатов и оксидов в твердом состоянии – обратимые (энантиотропные) и необратимые (монотропные);

– реакции в твердых фазах (реакции взаимодействия элементов, оксидов и силикатов в твердом состоянии);

– реакции с участием веществ в газообразном состоянии (реакции диссоциации карбонатов, сульфатов и оксидов, реакции разложения глин при нагревании, дегидратации гидратов, гидросиликатов и гидроалюминатов, реакции силикатообразования с участием газообразной фазы и т. д.);

– реакции с участием жидкой фазы (многочисленные реакции, связанные с образованием расплава, и реакции в расплавах);

– комбинированные реакции с участием твердых, жидких и газообразных фаз.

Силикаты и другие тугоплавкие соединения составляют основу многих технически важных продуктов и изделий – керамики, вяжущих материалов, стекла и ситаллов. Эти соединения могут присутствовать в них в кристаллическом и аморфном (стеклообразном) состояниях, а иногда имеют высокую (наноразмерную) степень дисперсности. Большое влияние на свойства конечного продукта оказывает образующаяся при высоких температурах жидкая фаза (расплав).

Состав, структура и свойства отдельных соединений и фаз, в виде которых силикаты и другие тугоплавкие соединения присутствуют в готовых технических продуктах, решающим образом влияют на свойства этих продуктов. В свою очередь, свойства этих соединений зависят от их состава, особенностей строения на атомарном уровне, типа реализуемой в них химической связи, степени дефектности и характера дефектов кристаллической решетки. Поэтому знание особенностей строения и свойств силикатных и других тугоплавких соединений в кристаллическом, жидком, стеклообразном и коллоидном состояниях дает возможность получать материалы с заранее заданными эксплуатационными характеристиками.

В силикатах с каркасной структурой все 4 атома кислорода каждого тетраэдра являются общими с атомами кислорода четырех соседних тетраэдров. В результате такого обобществления всех четырех вершин тетраэдра образуется бесконечный в трех направлениях трехмерный каркас. Так как все атомы кислорода в подобном каркасе связаны с двумя атомами кремния, свободных валентностей не остается, т. е. такой каркас является валентно-насыщенным, электронейтральным. Поскольку на каждый атом кремния при этом приходится два атома кислорода, состав радикала выразится формулой $[SiO_2]$. Такой радикал имеет различные полиморфные модификации кремнезема – SiO_2 (кварц, тридимит, кристобалит). Каркасные структуры модификаций SiO_2 не подчиняются принципу плотнейшей упаковки и представляют собой рыхлые «ажурные» структуры, содержащие довольно крупные структурные пустоты. В чисто кремнекислородном каркасе ва-

лентности кремния полностью компенсируются валентностями кислорода. Однако если четырехвалентный кремний в таком каркасе изоморфно замещается, например, трехвалентным алюминием, то каркас приобретает отрицательный заряд, для компенсации которого необходимо внедрение в пустоты структуры дополнительных катионов металлов. Подобная структура будет состоять из тетраэдрических групп $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$, причем все тетраэдры будут иметь общие вершины. Состав такого смешанного алюмокремнекислородного мотива можно выразить при этом общей формулой $[(Si, Al)O_2]^{n-}$. Таким образом, образуются каркасные структуры многих распространенных природных и искусственных минералов типа полевых шпатов, цеолитов и т. п. [35].

В основе структуры полевых шпатов, являющихся одними из основных породообразующих природных минералов и имеющих большое техническое значение (например, в технологии керамики), лежит каркас из связанных между собой тетраэдричсских групп $[SiO_4]^4$ и $[AlO_4]^{5-}$ (изоморфное замещение SiO^{4+} на AlO_4^{3+}), а в пустотах этого отрицательно заряженного каркаса располагаются компенсирующие заряд катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (Na, K, Ca, Ba). Представителями полевых шпатов являются минералы: натриевый полевой шпат (альбит); калиевый полевой шпат (ортоклаз, микроклин, санидин); кальциевый полевой шпат (анортит); бариевый полевой шпат (цельзиан), а также твердые растворы, образующиеся между этими минералами.

Другими представителями каркасных силикатов являются минералы группы цеолитов. Структура цеолитов отличается от структуры полевых шпатов тем, что она содержит структурные пустоты, связанные друг с другом каналами, а с поверхностью кристаллов отверстиями («окнами»), благодаря чему цеолиты могут поглощать молекулы различных веществ. Поскольку каждый конкретный вид цеолита имеет вполне определенный размер входных «окон», они используются как так называемые молекулярные сита для разделения веществ на молекулярном уровне: вещества, размеры молекул которых больше, чем размер «окон», не входят в его структуру, а вещества, размер молекул которых меньше, чем размер «окон», поглощаются цеолитом. Полости в структуре цеолитов, так же как и по-

левых шпатов, содержат катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, но в отличие от полевых шпатов в цеолитах эти катионы могут легко замещаться на другие катионы. Способность цеолитов к подобному катионному обмену зависит как от размера катиона, так и от размера каналов в структуре, по которой происходит движение катионов. Способность цеолитов к катионному обмену также используется практически для поглощения катионов из различных сред, например, при смягчении воды. В отличие от полевых шпатов цеолиты содержат в своей структуре слабосвязанную молекулярную воду. Эта вода сравнительно легко удаляется из структуры цеолитов и так же легко поглощается вновь. Характерным при этом является то, что удаление или поглощение воды не приводит к какому-либо изменению структуры основного каркаса цеолитов

При изготовлении многих видов силикатных материалов с использованием высококонцентрированных потоков плазмы происходит частичное или даже полное плавление материала. Свойства образующейся при этом жидкой фазы оказывают чрезвычайно большое влияние как на технологический процесс производства, так и на конечные свойства готового продукта. Роль жидкой фазы при производстве силикатных материалов с использованием энергии низкотемпературной плазмы весьма многообразна. Прежде всего, жидкая фаза является той средой, в которой происходят многие реакции образования химических соединений, определяющих в конечном итоге свойства готовых изделий. Главная особенность строения силикатных расплавов, оказывающая решающее влияние на ряд их свойств, заключается в том, что силикатные расплавы являются сильно ассоциированными жидкостями. Они содержат в своем составе крупные ассоциаты, или комплексы, представляющие собой группы ионов с большой величиной внутренней силы связи, состоящие из совмещенных друг с другом кремнекислородных тетраэдров. Между этими группами располагаются катионы металлов. Таким образом, силикатный расплав представляет собой совокупность сложных кремнекислородных анионов и катионов металлов.

Свойства силикатных расплавов, и в частности их вязкость, оказывают существенное влияние на режимы буквально всех стадий технологического процес-

са изготовления стеклоизделий. Скорость и полнота химических реакций, а также процесса кристаллизации зависят от скорости диффузии ионов в силикатном расплаве, которая, в свою очередь, находится в прямой зависимости от вязкости расплава: чем больше вязкость, тем меньше скорости реакций и роста кристаллов. Снижение вязкости жидкой фазы позволяет увеличить скорость и полноту процессов образования силикатных соединений. Действие так называемых минерализаторов, т. е. веществ, ускоряющих образование различных силикатных минералов, заключается в снижении вязкости силикатных расплавов. В некоторых случаях достаточно вязкая жидкая фаза играет роль своеобразной связки, не позволяющей деформироваться изделиям при повышенных температурах (фарфор, фаянс, огнеупоры). Особенно большое значение вязкость силикатного расплава имеет в производстве стекла, стеклокристаллических материалов и минеральных волокон, определяя режимы всех без исключения звеньев технологического процесса – от стадии получения высокотемпературного расплава до выработки изделий. С точки зрения вязкости расплавы большинства силикатов по сравнению с расплавами других неорганических соединений обладают рядом характерных особенностей. Первой особенностью расплавов силикатов является чрезвычайно большая абсолютная величина их вязкости.

При высоких температурах вязкость силикатных расплавов имеет порядок 10^2–10^5 Па·с и выше, что на несколько порядков превышает вязкость жидкостей и расплавов несиликатных соединений. С понижением температуры, когда силикатные расплавы переходят в стеклообразное состояние, их вязкость может достигать еще больших величин: до 10^{11}–10^{13} Па·с. Высокая вязкость расплавов силикатов является следствием особенности их строения, а именно наличия в них крупных «полимерных» кремнекислородных ассоциаций, или комплексов (цепочек, лент, колец, слоев и т. д.), большие размеры и разветвленная форма которых сильно мешают течению жидкости под действием напряжения сдвига.

Вторая особенность силикатных расплавов связана с температурной зависимостью энергии активации вязкого течения. Зависимость $\ln\eta - 1/T$ для многих силикатных расплавов нелинейна, и в соответствии с уравнением Френкеля вели-

чина энергии активации является переменной величиной, зависящей от температуры. Это обусловлено изменением степени ассоциации кремнекислородных комплексов в силикатных расплавах с изменением температуры. С понижением температуры степень ассоциации возрастает, соответственно возрастают энергия активации вязкого течения и вязкость.

Третьей особенностью силикатных расплавов является специфический характер температурной зависимости их вязкости, а именно чрезвычайно быстрое нарастание вязкости с понижением температуры. Например, для расплавов известково-натриевых силикатных стекол вязкость увеличивается со значения ~10^2 Па·с при 1400 °С до 10^{12} Па·с при 500 °С, т. е. в интервале температур порядка 1000 °С возрастает на 10–11 порядков. В то же время на кривой температурной зависимости вязкости силикатных расплавов отсутствуют какие-либо резкие скачкообразные изменения вязкости. Быстрое нарастание вязкости силикатных расплавов с понижением температуры связано с быстрым увеличением степени ассоциации кремнекислородных комплексов [36].

Четвертой особенностью многих силикатных расплавов является их плохая кристаллизационная способность, склонность к переохлаждению и переходу в стеклообразное состояние. Эта особенность непосредственно связана с быстрым нарастанием вязкости силикатных расплавов при понижении температуры. Быстрое нарастание вязкости препятствует правильной ориентации частиц, образованию центров кристаллизации (ввиду небольшой скорости диффузии частиц, обратно пропорциональной внутреннему трению расплава), что способствует фиксации силикатных расплавов в стеклообразном состоянии. Таким образом, изучение свойств жидкой фазы – расплава, образующегося при высокотемпературном плазменном воздействии на силикатные материалы, имеет помимо теоретического огромное практическое значение, давая возможность правильного выбора оптимальных параметров технологического процесса и получения материалов с заранее заданными свойствами. Поведение материалов в химических реакциях во многом зависит от режимов, принятых при образовании расплавов и дальнейшем охлаждении. Возможно получение материалов с различным строением при определённых

режимах кристаллизации. Структура, физические свойства вещества определяются расположением и характером взаимодействия частиц, как в жидкой, так и в твёрдой фазе. При соприкосновении материала с мощным источником тепла возникает нестационарный тепловой режим, в связи с этим и механизм всех реакций будет отличаться. Главной характеристикой всех фазовых превращений заключается в том, что скорость их настолько высока, что количественное превращение материала при таких температурах происходит почти мгновенно за счёт смещения отдельных атомов. Это имеет место при превращении β-кварца в α-кварц, псевдоволластонита в волластонит и при других сходных фазовых переходах в силикатах. Физико-химические процессы, протекающие при плазменной обработке, сложны и не в полной мере изучены. При современном состоянии теоретического понимания плазменных процессов новые знания в данном направлении можно получить, главным образом, посредством экспериментальных исследований.

1.4. Обобщенные модели плазмохимических процессов

В зависимости от фазового состояния системы (плазма – обрабатываемые вещества (сырье) – продукты их взаимодействия) квазиравновесные процессы делятся:

– на гомогенные процессы;

– гетерогенные процессы.

Учитывая, что плазма (газ) – обязательный компонент любой плазмохимической системы, возможен лишь один вариант гомогенной системы, при котором сырье и продукты реакции находятся в одной фазе – газовой. В гетерогенных процессах либо сырье, либо продукты взаимодействия, либо и то, и другое находятся в конденсированной фазе – жидкой или твердой. Здесь подразумевается фазовое состояние веществ с момента контакта их с плазмообразующим газом до момента вывода из плазмохимического реактора. Во всех гетерогенных плазмохимических процессах обязательно присутствует газовая фаза, состоящая из плазмообразующего газа и газообразных продуктов взаимодействия, если таковые

образуются. В результате переработки твердого сырья могут быть получены **твердые (1), жидкие (2) или газообразные продукты (3).**

По схеме (1) реализуются многочисленные плазмохимические процессы разложения, восстановления, синтеза и фазовых превращений. К реакциям разложения, осуществляемым в азотной плазме, следует отнести, в первую очередь, получение оксидов из различных минералов и солей [37–40]. Многие простые и сложные оксиды металлов получают разложением солей или гидроксидов соответствующих элементов в воздушной плазме [37, 39, 40]. Плазмотермической обработке подвергают сульфаты и нитраты металлов как отдельные компоненты, так и их смеси.

Особую группу представляют процессы [37], при которых нагревание твердых материалов обусловливает лишь фазовые превращения без изменения агрегатного состояния вещества. Например, обработкой в воздушной плазме низкотемпературной фазы γ-A12O3 получают высокотемпературную фазу α-A12O3 (корунд). Такие процессы широко используются для:

– модификации поверхности материалов при термической обработке изделий из кварца и др.;

– нанесения порошковых покрытий на твердые поверхности (порошки металлов и сплавов, карбидов, простых и сложных оксидов).

Технологическое оформление во многом зависит от дисперсности обрабатываемого твердого сырья. При микронных и субмикронных размерах частиц процесс ведут в плазменных струях, поскольку развитая удельная поверхность контакта фаз обусловливает высокую скорость процессов тепломассопередачи и химических реакций. При миллиметровых размерах частиц эффективным будет ведение процесса в кипящем слое. Снижение скорости физических и химических процессов, связанное с уменьшением поверхности контакта фаз, компенсируется здесь увеличением времени взаимодействия сырья с плазмообразующим газом. При размерах частиц, превышающих 10^{-2} м, организуют взаимодействие плазмы с движущимся или неподвижным слоем сырья. Время пребывания сырья в реакторе, работающем по такой схеме, может быть значительно увеличено.

При модификации поверхности материалов плазма, как правило, является теплоносителем [37]. Технологический процесс ведут таким образом, что обрабатываемая поверхность перемещается относительно плазменной струи (или наоборот). Глубина взаимодействия плазмы с поверхностью материала зависит от среднемассовой энтальпии и теплофизических свойств плазмообразующего газа, скорости набегания газовой струи на обрабатываемую поверхность, расстояния между устьем струи и поверхностью, угла атаки струи, а также от скорости относительного перемещения струи и поверхности.

Схема (2) объединяет сравнительно немногочисленные процессы, в результате которых твердое сырье превращается в жидкий продукт. К ним относятся, прежде всего, плазменно-дуговая плавка и плазменная резка металлов и сплавов. Источником энергии для нагрева и плавления металла является электродуговой плазмотрон прямого действия, работающий на постоянном или переменном токе. При плазменной резке металл расплавляется под действием концентрированной энергии плазменной струи плазмотрона прямого действия. Расплавленный металл выдувается из зоны резания потоком плазмообразующего газа. Применение плазмы намного увеличивает глубину, повышает производительность и качество резки, делает возможной резку меди и легированных сталей.

Промышленно важным процессом, осуществляемым **по схеме (3)**, является газификация бурого угля с получением ацетилена и водорода [37], при котором измельченный уголь подают в струю водородной плазмы.

Неравновесные процессы реализуются в основном в СВЧ, тлеющем и импульсном электрических разрядах. Уникальные свойства неравновесной плазмы позволяют обрабатывать материалы при относительно невысокой температуре, воздействуя на них химически активными частицами и излучением. Можно выделить три группы неравновесных процессов: синтез, модификацию поверхностей и нанесение пленок. Под воздействием неравновесной плазмы изменяются свойства поверхностей различных материалов. В результате обработки поверхности полимеров меняются смачиваемость, коэффициент трения, износ, молекулярная масса и химический состав поверхностных слоев на глубину 1–10 мкм. В тлеющем раз-

ряде проводят ионное поверхностное азотирование сталей и сплавов. Неравновесная плазма позволяет получать органические полимерные пленки, обладающие повышенной однородностью, хорошей адгезией к подложке, высокими термостойкостью и диэлектрическими свойствами, а также низкой электропроводностью, высокими напряжениями пробоя, малыми диэлектрическими потерями. Такие пленки применяются, в частности, в микроэлектронике для пассивации интегральных схем, изготовления диффузионных ячеек и маскирующих покрытий. Получают их в основном разложением металлоорганических соединений как в тлеющем, так и в ВЧ-разряде с внутренним и внешним электродами. Главное преимущество плазмохимического получения полупроводниковых пленок в неравновесных условиях заключается в том, что высокая скорость процесса разложения металлоорганических соединений сочетается с относительно низкой температурой эпитаксиального наращивания образующихся полупроводниковых структур.

Все технологические процессы переработки сырья в целевые продукты осуществляются по схеме, представленной на рисунке 1.4.

Специфика конкретного плазмохимического процесса может привести к тем или иным изменениям в схеме, например, в некоторых случаях не требуется закалка продуктов реакции, а при отсутствии токсичных веществ в продуктах реакции нет необходимости в узле очистки отходящих газов.

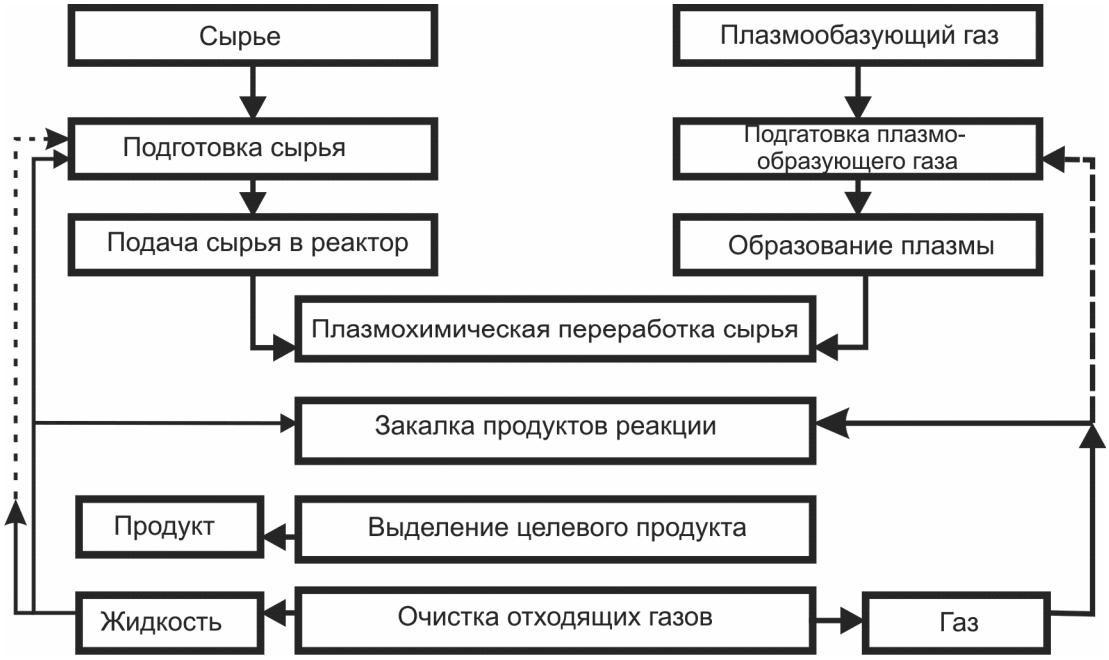


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема плазмохимического процесса [41]

Подготовка плазмообразующего газа. Узел подготовки плазмообразующего газа предназначен для компримирования (сжатия), очистки, дозирования и передачи плазмообразующего газа в генератор плазмы (плазмотрон). Компримирование газа производят до давления, необходимого для преодоления гидравлического сопротивления всех аппаратов, предусмотренных по ходу плазмообразующего газа, и обеспечения рабочего давления в плазмохимическом реакторе. Плазмообразующий газ очищают от пыли, масла, влаги и вредных примесей, способных загрязнять целевые продукты. От тщательности очистки зависит ресурс работы плазмотрона и качество получаемых продуктов. Устройство для дозировки должно поддерживать расход плазмообразующего газа в заданных пределах с необходимой точностью. Далее газ поступает в генератор низкотемпературной плазмы (плазмотрон).

Образование плазмы. В электродуговых, высокочастотных (ВЧ) и сверхвысокочастотных (СВЧ) плазмотронах плазмообразующие газы нагреваются до высоких температур, заданных условиями технологического процесса. Вкладываемая в плазму энергия пропорциональна удельной энтальпии плазмообразующего газа. Поэтому, чем выше будет удельная энтальпия, тем меньше потребуется газа. Однако если газ является реагентом, то его расход определяется из материального баланса процесса. Выбор типа плазмотрона зависит от необходимой мощности, вида плазмообразующего газа и специфики процесса (квазиравновесный или неравновесный). Полученная плазма подается в плазмохимический реактор.

Подготовка сырья осуществляется традиционными методами. В зависимости от химического состава и фазового состояния сырье очищают, измельчают, растворяют и смешивают. **Подача сырья** в плазмохимический реактор должна быть равномерна в пределах заданного расхода. Подачу газообразного сырья обеспечивают компрессором, жидкого – насосами, твердого – специальными питателями. Наиболее трудной является подача твердого сырья.

Плазмохимическая переработка сырья. В плазмохимическом реакторе протекают процессы перемешивания сырья с плазмой, а также фазовые и химиче-

ские превращения, приводящие к образованию целевых продуктов. Это наиболее ответственный узел во всей технологической цепи. Реактор должен обеспечивать более высокую степень превращения сырья в целевые продукты, высокий ресурс работы и низкие тепловые потери. Тип реактора и его конструкция определяются, в первую очередь, термодинамическими и кинетическими закономерностями плазмохимического процесса.

Закалка продуктов реакции. На выходе из плазмохимического реактора в общем случае получают систему из смеси целевых продуктов реакции, побочных продуктов, непрореагировавшего сырья и плазмообразующего газа. Для предотвращения обратных реакций, ведущих к снижению степени превращения (конверсии) сырья в целевые продукты, продукты реакции подают в закалочное устройство, где быстро охлаждают до температуры, при которой скорость обратных реакций становится пренебрежимо малой. Охлаждение (закалку) осуществляют путем смешения продуктов реакции:

– с газом;

– с дисперсной жидкой фазой;

– с дисперсной твердой фазой.

Возможна закалка в поверхностных теплообменниках. Чем больше скорость охлаждения в закалочном устройстве, тем меньше потери целевого продукта. Теплоту, отводимую при закалке, следует использовать для нагревания сырья и плазмообразующего газа, получения энергетического пара и др. Полезное использование теплоты в закалочном узле может значительно снизить удельные энергозатраты процесса. Если продукты реакции термодинамически устойчивы при температуре на выходе из реактора, то закалка не нужна. Однако и в этом случае обычно сохраняется необходимость их охлаждения для облегчения дальнейших операций и рекуперации тепловой энергии.

Выделение целевого продукта. Охлажденная до безопасной температуры реакционная смесь поступает в блок разделения, где из нее выделяются целевые продукты. В зависимости от фазового состояния и физико-химических свойств

продуктов для этого применяют известные методы химической технологии: сорбцию, фильтрование, разделение под действием силовых полей и др.

Очистка отходящих газов. Если в системе, оставшейся после выделения целевых продуктов, содержатся токсичные вещества, то ее направляют в блок очистки. Очистку жидкостей и газов осуществляют известными методами. Очищенные до санитарных норм жидкости и газы выводятся из системы. Однако если на этой или предыдущей стадиях удается выделить плазмообразующий газ или непрореагировавшее сырье, то их можно возвратить вновь в узел подготовки сырья или плазмообразующего газа. Использование рециклов делает возможным создание безотходных экологически чистых плазмохимических технологий.

Таким образом, обобщенные модели плазмохимических процессов позволяют сформировать критерии использования энергии низкотемпературной плазмы для различных технологических процессов, в том числе для получения высокотемпературных силикатных расплавов. Благодаря высокой температуре и электропроводности, низкотемпературная плазма оказывает чрезвычайно мощное энергетическое воздействие на тугоплавкие силикатсодержащие материалы, выступая в роли универсального теплоносителя и реагента. В отличие от известных теплоносителей плазма обладает рядом специфических свойств, значительно расширяющих ее технологические возможности. Следует отметить такие особенности низкотемпературной плазмы, как наличие электрических и магнитных полей, а также светового излучения. Использование низкотемпературной плазмы особенно перспективно для получения высокотемпературных силикатных расплавов, у которых:

– равновесие смещено в сторону высоких температур;

– скорость образования резко возрастает с повышением температуры;

– высокий выход достигается в неравновесных условиях;

– высокие требования к чистоте.

Развитие теоретических основ плазменных технологий, а также разработка специального оборудования позволили довести ряд технологий до промышленного использования. Широкие перспективы открываются перед плазмохимической

технологией при получении новых материалов для строительной отрасли, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами. Кроме того, плазменная обработка значительно повышает прочность, твердость, износостойкость, чистоту поверхности различных материалов, улучшает их адгезионные и другие свойства.

Обязательным этапом разработки плазмохимической технологии является расчет термодинамического равновесия и скорости химических и физических процессов в экстремальных условиях низкотемпературной плазмы. Достигнутые успехи в области теории плазмохимических процессов и ее практического применения позволяют говорить о том, что в настоящее время физико-химические основы плазмохимической технологии, в основном, разработаны. Это позволяет рассматривать плазмохимическую технологию с единых позиций традиционной химической технологии [41].

1.5. Постановка цели и задач исследований

Решение актуальных задач энергосбережения, повышения энергетической эффективности и производства новых видов строительных материалов требует разработки инновационных технологий и комплексного внедрения современного энергоэффективного инженерного оборудования для получения высокотемпературных силикатных расплавов.

Основной научно-технической проблемой является отсутствие широкомасштабного внедрения плазменных технологий в строительную отрасль Российской Федерации, а также отсутствие инновационных способов переработки силикатных отходов и получения силикатных расплавов из материалов, температура плавления которых 1600–1700 °С.

В процессе деятельности предприятий электроэнергетики и горнорудной промышленности образуется огромное количество силикатных отходов. На сегодняшний день на территории Российской Федерации в золоотвалах хранится более 1,5 млрд тонн силикатных отходов. Уровень утилизации этих отходов в России составляет около 4–5 %, в Европе – до 70 %. Переработка таких отходов пу-

тем плавления и выработки из полученного расплава строительных материалов возможна лишь при использовании плазменной технологии, реализующая температуры 3000–5000 °С и при которой можно получить химически однородный расплав из силикатных отходов (содержание оксида кремния 50–99 %), температура плавления которых 1600–1700 °С. Аналогичная ситуация просматривается при получении кварцевого стекла из расплава кварцевого песка (содержание оксида кремния свыше 99 %), имеющего температуру плавления более 1700 °С. Использование энергии низкотемпературной плазмы позволит получить однородный по температуре и химическому составу расплав из силикатных отходов и кварцевого песка при производстве строительных материалов и кварцевого стекла. Процесс переработки указанных сырьевых материалов сопровождается значительным уменьшением удельных энергозатрат за счет использования высококонцентрированных плазменных потоков и снижения времени образования расплава с требуемой вязкостью, а также улучшение экологической обстановки за счет утилизации силикатных отходов.

Осуществление в едином комплексе прикладных и фундаментальных исследований, направленных на изучение особенностей процессов, протекающих при получении силикатных расплавов из сырья с содержанием оксида кремния от 50 до 100 % в условиях низкотемпературной плазмы, представляет научный и практический интерес при производстве строительных и других видов материалов. Исследования направлены на изучение особенностей взаимодействия энергии низкотемпературной плазмы с силикатсодержащими материалами при получении однородных по химическому составу и температуре расплавов. Применение энергии низкотемпературной плазмы при получении силикатных расплавов позволит добиться оптимальных значений их температуры и вязкости, что положительно влияет на качество и эксплуатационные свойства готовых строительных материалов. Полученные научные данные позволят расширить теоретические знания в области плазменных технологий и физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии плазмы с твердым телом. Плавление с помощью высококонцентрированных потоков плазмы является высокотехнологичным про-

цессом, обеспечивающим переработку как техногенного, так и природного сырья. Применение энергии низкотемпературной плазмы для получения высокотемпературных силикатных расплавов связано с реализацией плазменным генератором высоких температур, значительно превышающих температуры плавления всех силикатных материалов. При этом создаются стабильно высокие температуры и высокая концентрация энергии, позволяющие переводить материалы, температура плавления которых 1600–1700 °С, в расплавленное состояние. Показателями качества силикатного расплава являются температурная однородность, однородность по химическому составу, поверхностное натяжение и вязкость, которые обеспечиваются за счет высоких температур, реализуемых генераторами низкотемпературной плазмы. Степень термической и химической однородности расплава зависит от температуры и времени плавления сырья. Чем выше температура расплава и дольше время плавления, тем интенсивнее происходит разрушение кристаллической решетки материала, вследствие чего меньше сохраняется зон с упорядоченным расположением атомов, а значит, увеличивается количество аморфной фазы. Следовательно, улучшить однородность расплава можно либо повышением температуры, либо увеличением времени плавления и гомогенизации. Исходя из этого в данной работе принимается условие выбора сырьевых материалов, при котором используемая шихта должна быть однокомпонентной и полифазной.

Плазмохимические процессы образования высокотемпературных силикатных расплавов отличаются от традиционных неравновесностью и скоростью протекания. Это объясняется высокой концентрацией энергии и температурой, которая реализуется плазменными генераторами (3000–5000 °С). Высокие температуры, реализуемые генераторами плазмы, обеспечивают получение расплава из материалов с высоким содержанием оксида кремния (до 100 %). Все процессы образования силикатной и аморфной фаз проходят в одну стадию. В ходе образования расплава корректируется химический состав исходного материала, легкоплавкие компоненты выгорают. При образовании расплава происходят процессы плавления и испарения, скорость которых определяется отношением теплового потока и

энергии, необходимой для фазового перехода. Используя многолетний опыт по созданию и исследованию агрегатов низкотемпературной плазмы, техническая новизна которых подтверждена патентами РФ № 2355651, 2344093, 2503628, необходимо создание плазмохимической установки по получению 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.

Плазменные технологии позволяют вследствие уникальных возможностей модифицировать поверхность, создавать новые строительные и другие материалы. К модификации поверхности материалов относится плазменная обработка силикатов, полимеров, различных пород древесины с целью улучшения их эксплуатационных свойств. Известны технологии плазменного напыления порошков на различные поверхности, плазмохимический синтез нанодисперсных частиц, плазмохимические методы получения углеродных наноструктур, применение низкотемпературной плазмы в микроэлектронике и химическом производстве. К технологиям плазменной переработки, создания новых строительных и других материалов можно отнести технологии получения различных металлов под действием высококонцентрированных потоков плазмы, а также переработку силикатных материалов и выработку на основе полученных расплавов различных видов строительных и других материалов. Использование энергии низкотемпературной плазмы предполагает получение однородных по температуре и химическому составу высокотемпературных силикатных расплавов из материалов с содержанием оксида кремния 50–100 % при условии однокомпонентности шихты.

В настоящее время в полной мере не 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, получен-

ных с использованием низкотемпературной плазмы; физические основы плазменной технологии получения высокотемпературных силикатных расплавов с содержанием SiO_2 до 100 %.

Анализ состояния вопроса в области использования энергии низкотемпературной плазмы при получении силикатных расплавов позволил сформулировать цели и задачи научного исследования. **Целью работы** установление физико-химических закономерностей получения силикатных расплавов из сырья с содержанием оксида кремния 50–100 % с использованием низкотемпературной плазмы. Для достижения цели в работе поставлены следующие **задачи**:

1. Установить закономерности процессов теплопереноса при плавлении дисперсных силикатов в условиях низкотемпературной плазмы.
2. Обосновать и провести теоретический расчет времени плавления частицы кварца в зависимости от ее размера в потоке низкотемпературной плазмы и в силикатном расплаве.
3. Выявить особенности конструкций агрегатов низкотемпературной плазмы для получения высокотемпературных силикатных расплавов и установить теплофизические и электрофизические характеристики плазменного генератора.
4. Определить температурные режимы плазменного воздействия на силикатные материалы и разработать конструкцию плазменного реактора для получения высокотемпературных силикатных расплавов.
5. Исследовать физико-химические процессы получения силикатных расплавов при плавлении в плазмохимическом реакторе.
6. Исследовать и провести сравнительный анализ равновесных и неравновесных процессов при образовании расплава силикатных смесей с различным содержанием SiO_2.
7. На основе выявленных закономерностей разработать общие положения технологии получения силикатных расплавов из сырья с содержанием оксида кремния 50–100% с использованием низкотемпературной плазмы.

8. Исследовать структуру и свойства материалов на основе силикатных расплавов, установить особенности процессов их получения с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Выбор объектов и методов исследования проводился в соответствии с целями и задачами, поставленными в работе по схеме (рисунок 2.1).

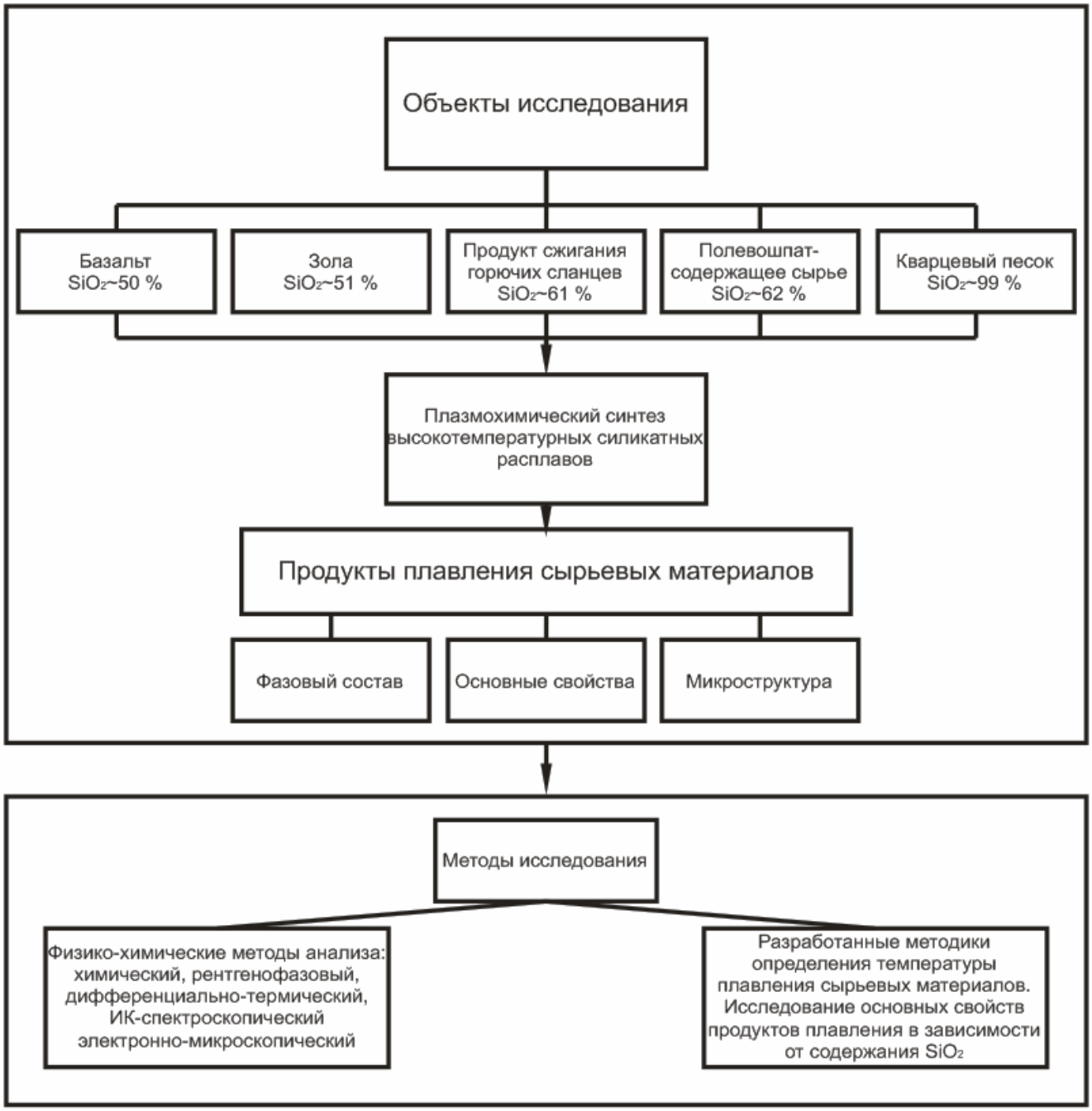


Рисунок 2.1 – Структурная схема объектов и методов исследования

2.1. Силикатсодержащие сырьевые материалы

Силикаты представляют собой особый класс неорганических кислородных соединений, основной структурной единицей которых являются кремнекислородные тетраэдрические группы $[SiO_4]^{4-}$ (ортосиликатные ионы). Одной из особенностей этих групп является их способность связываться друг с другом через общие атомы кислорода, причем эта связь осуществляется только через вершины тетраэдра. Материалы, полученные при плавлении силикатов, – стеклообразующие системы, и знание их строения необходимо для целенаправленного синтеза некристаллических силикатных материалов с заданными свойствами [243, 244]. Исследование силикатных материалов и продуктов их плавления как сложных неупорядоченных полимеризованных систем представляет собой особый научный интерес. Такие исследования имеют большие значения для решения фундаментальной проблемы, связанной с природой стеклообразного состояния вещества. Одной из фундаментальных особенностей расплавов из силикатсодержащих материалов является их способность при быстром охлаждении переходить в стеклообразное состояние [42]. При стекловании расплава происходит резкое изменение его термодинамических характеристик: энтальпии, объема, а также их производных – теплоемкости и термодинамического расширения. При этом изменяются и физические свойства: вязкость, поверхностное натяжение, плотность и др.

На X Совещании по стеклообразному состоянию [43] было отмечено, что несмотря на длительную историю изучения стеклообразного состояния, адекватной структурной модели стекол все еще не существует. В связи с этим принципиально важным является исследование силикатсодержащих материалов, продуктов их плавления и расплавов современными структурными методами. Полученные данные могут стать основой для развития представлений о строении силикатных систем в целом, а также о механизме перехода расплав–стекло.

Основными условиями выбора сырьевых материалов в данной работе являются: используемое сырье должно обеспечивать получение высокотемпературных силикатных расплавов с различным содержанием SiO_2; используемое сырье должно быть однокомпонентным, при условии различного набора фаз.

2.1.1. Базальтовые породы

Базальт – наиболее распространённый природный камень, относится к породам магматического происхождения, имеет высокую природную химическую и термическую стойкость. Основные энергозатраты по первичному плавлению базальтов выполнены природой. Главными минералами базальтовых пород являются силикаты и алюмосиликаты. Базальты являются свежими (кайнотипными) породами темно-серого (до черного) цвета с плотной, редкопористой массой. Структура базальтов зависит от хода процесса кристаллизации магмы и времени образования породы. Диабазы представляют собой измененные (палеотипные) аналоги базальтов. Их состав, а иногда и структура изменены вследствие образования вторичных минералов, поэтому диабазы часто окрашены в зеленые оттенки.

Большее значение имеет классификация базальтов на основании химического состава, который находится в определенном соответствии с их минеральным составом: например, содержание SiO_2 увеличивается от мелилититов к базальту обыкновенному. По содержанию SiO_2 все базальты делятся на три группы: основные, нейтральные и кислые. В группу основных базальтов входят: мелилитит оливиновый, мелилитит, нефелинит оливиновый, нефелинит, а также лимбургит и авгитит, которые характеризуются наличием стекловидной фазы. По химическому составу к этой группе относятся базальтовые породы, содержащие до 42 % SiO_2. Иногда из группы основных базальтов выделяют ультраосновные (мелилититы и нефелиниты оливиновые) с содержанием SiO_2 менее 40 %. В группу нейтральных входят базальты с 43–46 % SiO_2: базаниты, лейцититы и оливиновые лейцититы. В этих базальтах имеется полевой шпат. К группе кислых базальтов относятся базальт обыкновенный, базальт оливиновый и тефриты (свыше 46 % SiO_2).

Из группы габбро-базальтов наибольшее распространение имеют эффузивные представители – базальты. Они, как было сказано выше, занимают первое место по распространенности среди эффузивных пород. Базальты превышают по

объему все остальные излившиеся породы в 5 раз, а вместе с пироксеновыми андезитами – в 50 раз.

В соответствии с содержанием кремнезема (45–56 %) породы группы габбро-базальтов относятся к основному типу. Для них характерно высокое содержание кальция (CaO 7,5–11,5 %), железа (Fe_2O_3 + FeO 7,0–15,0 %) и магния (MgO 2,5–11,5 %), небольшое содержание натрия (Na_2O до 3 %) и незначительное количество калия.

Среди эффузивных представителей группы габбро-базальтов различаются кайнотипные породы – базальты и эффузивные долериты и палеотипные – базальтовые порфириты и эффузивные диабазы. Кроме того, к палеотипным разновидностям относятся особые породы, получившие название спилитов.

Различие между базальтами и эффузивными долеритами и соответственно базальтовыми порфиритами и эффузивными диабазами заключается только в степени их кристалличности и зернистости. Базальты содержат стекло, а в случае полнокристаллического строения сложены микролитами длиной обычно не более 0,5 мм. Эффузивные долериты являются полнокристаллическими породами с размером зерен более 0,5 мм. В соответствии с химическим и минеральным составом принято различать два типа базальтов: оливиновые, ненасыщенные кремнеземом (SiO_2 45 %), так называемые океанические базальты, и безоливиновые или с незначительным содержанием оливина, насыщенные и слабо пересыщенные кремнеземом (SiO_2 50 %). Стекло в породах второго типа при раскристаллизации образует кварц и щелочные полевые шпаты. Эти базальты получили название плато базальтов, или толеитовых базальтов [44].

Оливиновые базальты представляют собой черные, плотные порфировые породы. В порфировых выделениях находятся оливин (вверху), пироксен (слева) и плагиоклаз (внизу). Основная масса состоит из плагиоклаза, моноклинного пироксена и магнетита. Она состоит из равного количества микролитов плагиоклаза и моноклинного пироксена с подчиненной примесью магнетита, ильменита и стекла. Моноклинный пироксен основной массы, как правило, имеет малый угол оптических осей и относится к пижониту, тогда как в порфировых выделениях он

чаще всего является авгитом. Ромбический пироксен порфировых выделений представлен гиперстеном. Изредка в виде фенокристаллов встречается также базальтическая роговая обманка.

Толеитовые базальты внешне сходны с оливиновыми базальтами и отличаются от них лишь отсутствием или весьма незначительным содержанием оливиновых фенокристаллов, а также преобладанием пижонитового пироксена и присутствием стекла, которое при раскристаллизации дает смесь кварца и калиевого полевого шпата. Порода состоит только из основной интерсертальной массы, сложенной пироксеном, плагиоклазом, рудным минералом и стеклом. Основная масса имеет интерсертальную и реже полнокристаллическую микроофитовую структуру. Изредка встречаются базальты с гиалопилитовой и стекловатой структурой (риалобазальты). Разности, целиком состоящие из стекла, образуются на поверхности потоков, покрывая их в виде корки. Если такие стекла почти безводны, они называются тахилитами, если содержат воду, абсорбированную в процессе затвердевания, – палагонитами.

Эффузивные долериты отличаются от базальтов только более крупнозернистой структурой. Среди долеритов различаются оливиновые и толеитовые разности. В толеитовых долеритах содержится примерно равное количество плагиоклаза и моноклинного пироксена (авгит и пижонит), 5–10 % магнетита и ильменита, до 5 % микропегматита, небольшое количество бурой роговой обманки, биотита, апатита и может быть оливин, но не свыше 3–5 %.

Базальтовые порфириты и эффузивные диабазы характеризуются сильной разложенностью всех магматических минералов, которые совершенно аналогичны по составу минералам базальтов и долеритов. В палеотипных породах отсутствует стекло, оно замещено минералами из группы хлорита. Из-за большого количества вторичных минералов зеленого цвета палеотипные породы приобретают зеленый оттенок в окраске и этим отличаются в образцах от кайнотилных пород, имеющих черный цвет.

Спилиты – афанитовые зеленовато-серые палеотипные породы, отличающиеся от базальтовых порфиритов тем, что плагиоклаз в них нацело альбитизиро-

ван, а стекло полностью замещено хлоритом. В некоторых разностях хлорит развивается также за счет первичного пироксена. Структура спилитов афировая или с очень небольшим количеством фенокристаллов. Основная масса интерсертальная или спилитовая. Спилитовая структура отличается от интерсертальной тем, что беспорядочно расположенные микролиты платиоклаза имеют сильно удлиненную форму и в промежутках между ними находится мелкий агрегат вторичных и частью первичных минералов, главным образом хлорита, кальцита, лейкоксена, магнетита. Порода состоит из альбита, зерен авгита и хлорита.

По классификации базальтов, в зависимости от количества SiO_2, большинство базальтовых пород СНГ (таблица 2.1) относится к группе кислых базальтов, по классификации магматических горных пород – к группе основных пород – базитов.

Таблица 2.1 – Химический состав (% по массе) базальтовых горных пород различных месторождений

№ п/п	Месторождение	SiO_2	TiO_2	$A1_2O_3$	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
1	Сельцевское, Украина	55,6	0,66	19,4	7,54		3,84	7,91	1,86	1,56
2	Подгорнянское, Украина	54,1	1,02	17,23	5,7	5,03	2,6	7,99	2,18	1,56
3	Мяндуха, Россия	51,42	1,04	11,82	12,25		10,58	8,84	2,52	
4	Берестовецкое, Украина	49,03	2,85	12,59	3,88	10,15	5,47	9,54	2,34	0,66
5	Иваново-Долинское, Украина	48,8	2,75	15,0	8,47	6,39	5,13	8,34	1,5	0,75
6	Карнобат, Болгария	48,2	0,60	11,8	4,12	6,20	9,15	13,3	1,45	2,25
7	Сулу-Терек, Киргизия	48,11	2,2	18,9	9,41	1,48	4,32	8,58	2,95	1,84
8	Васильевское, Россия	47,88	1,91	15,48	12,5		3,0	9,5	4,5	
9	Базальт Мичурин, Болгария	46.05	0,32	10,95	7,55	4,22	9,95	10,3	1,98	6,92
10	**Базальт, Кемеровская область***	**50,40**	–	**16,17**	**7,24**		**3,37**	**8,98**	–	

*используется в работе

Основные магматические горные породы в СНГ очень распространены. Они занимают, с учетом сибирских траппов, 44,5 % площади территории СНГ и представляют большой интерес как сырье. Исследуемая в работе базальтовая порода месторождения Кемеровской области по содержанию оксида кремния занимает среднее положение (таблица 2.1), является отражением среднего химического состава анализируемых базальтовых пород и является многокомпонентной физико-химической системой. Исследуемый базальт по содержанию кремнезема относится к основному типу. В больших количествах в нем содержатся оксиды кремния, алюминия, железа, кальция и магния. Минералогический анализ исследуемой базальтовой породы Кемеровской области показал, что в сырье в различном соотношении встречаются все основные минералы силикатов (кварц, пироксены, плагиоклазы и оливины).

Базальты являются хорошими кислотоупорными материалами и высоко ценятся как сырье для каменнолитейного производства. Литой камень базальтин используется для получения отделочных изделий, это ценный строительный облицовочный, электроизоляционный и кислотоупорный материал [45]. Кроме того, силикатные расплавы на основе базальтовых пород широко используются для выработки минеральных волокон при производстве теплоизоляционных материалов. Для производства непрерывных волокон представляют интерес основные базальтовые породы: андезиты, андезитобазальты, базальты, диабазы, долериты, порфириты, габбро-диабазы, габбро, амфиболиты, амфиболизированные пироксениты. В виде базальтового волокна этот минерал применяется для утепления зданий и крыш, в трехслойных панелях-сэндвичах для, изоляции низкотемпературных агрегатов оборудования при извлечении азота и создания кислородных колонн, для тепло- и звукоизоляции трубопроводов, плит, каминов и других жаровен, энергетических агрегатов и в целом зданий и сооружений любого назначения.

2.1.2. Золошлаковые отходы ТЭЦ

При сжигании твердых видов топлива в топках тепловых электростанций образуются зола в виде пылевидных остатков и кусковой шлак, а также золошлаковые смеси. Они являются продуктами высокотемпературной (1200–1600 °С) обработки минеральной части топлива. В зависимости от температурных условий образование золы и топливных шлаков возможно без плавления, в присутствии расплава и при полном расплавлении исходных компонентов. В первом случае золы и шлаки образуются при сжигании низкокалорийных видов твердого топлива. Получение из расплава характерно для гранулированных топливных шлаков. Наиболее характерно получение топливных зол и шлаков в результате взаимодействия расплава с твердыми фазами [47].

Зола – несгорающий остаток с зернами мельче 0,16 мм, образующийся из минеральных примесей топлива при полном его сгорании и осажденный из дымовых газов золоулавливающими устройствами. В зависимости от вида топлива зола подразделяется на антрацитовую, каменноугольную, буроугольную, сланцевую, торфяную и др. Содержание золы при сгорании топлива различно: в каменных и бурых углях – от 1 до 45 %, в горючих сланцах – от 50 до 80 %, в топливном торфе – от 2 до 30 % [48, 49].

По способу удаления различают: золу сухого отбора (зола-унос) и мокрого (зола гидроудаления). Зола-унос получается в результате очистки дымовых газов золоуловителями, имеет сравнительно однородный химический состав, незначительное содержание несгоревших частиц топлива и представляет собой тонкодисперсный материал, состоящий в основном из частиц размером 5–100 мкм. Химико-минералогический состав соответствует составу минеральной части сжигаемого топлива. При сгорании каменного угля зола представляет собой обожженное глинистое вещество с включением дисперсных частиц кварцевого песка. Зола мокрого отбора образуется при удалении ее с помощью воды в виде пульпы по золопроводам. Для применения золы в производстве строительных материалов предпочтительнее применять систему пневмоудаления золы, которая позволяет

поставлять золу потребителям в сухом виде, с меньшим содержанием несгоревших частиц и предотвращать ее смерзание в отвалах зимой.

Топливный шлак – это материал, скапливающийся в нижней части топочного пространства тепловых агрегатов и удаляемый в жидком или спекшемся состоянии. При совместном удалении золы и шлака гидротранспортом на тепловых электростанциях образуется золошлаковая смесь.

При высоких температурах (1200–1600 °С) сжигания топлива минеральные примеси претерпевают изменения; в них протекают сложные физико-химические процессы: выделяется химически связанная вода силикатов и алюмосиликатов; разлагаются карбонаты; идут реакции в твердой фазе; происходят плавление, кристаллизация, силикатообразование, стеклообразование и др. Поэтому золы и шлаки ТЭЦ имеют сложный химический и минералогический составы.

Химический состав ЗШМ от сжигания углей в России и некоторых зарубежных странах приведен в таблице 2.2 [46, 50].

Таблица 2.2 – Химический состав зол ТЭЦ

Вид топлива, ТЭС, ТЭЦ, ГРЭС	Содержание оксидов, %							
	SiO_2	$A1_2O_3$	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	п.п.п.
Рефтинская ГРЭС Экибастузского угольного бассейна	46–65	21–29	4–25	0,4–12	0,8–3	0,1–0,8	0,4–0,7	3,2
ТЭЦ г. Боров-Дол, Болгария	50–58	15–22	8–10	2–3	1–2	–	2–3	0,3–2
ТЭЦ г. София, Болгария	55–59	25–29	5–10	1–4	1–3	–	1–2	0,5–2
ТЭЦ г. Туров, Польша	51–53	33–37	4–8	1–3	0,5–1	0,3–1	1–3	3–6
ТЭЦ г. Сталева-Воля, Польша	51–57	19–22	5–6	4–5	0,5–2	0,3–1	1–5	4–5
ТЭЦ г. Хекинан Япония	53–63	25–28	2–6	1–7	1–2	0,8–2	1–3	0,1–1
ТЭЦ о. Грейн, Англия	49–51	23–34	6–14	1–8	1–3	0,2–2	1–4	0,6–2
ТЭЦ Франции	51–54	10–33	5–15	1–39	1–5	0,1–9	0,7–6	0,3–15
ТЭЦ Германия Шольвен Гельзенкирхен	56–50	21–29	8–21	2–12	1–5	–	–	1–16
ТЭЦ США	47–52	14–28	8–31	2–12	0–2	–	–	1–18
Зола ТЭЦ г. Северска, Томская область*	**51,16**	**35,07**	**3,62**	**8,33**	**0,91**	–	–	–

*используемая в работе

Химический и минерально-фазовый составы, строение и свойства золошлаковых материалов (ЗШМ) зависят от состава минеральной части топлива, его теплотворной способности, режима сжигания, способа их улавливания и удаления, места отбора из отвалов. Данные таблицы 2.2 показывают, что золы представлены в основном SiO_2 и Al_2O_3. Кроме того, в состав оксидов входят также Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, TiO_2, SO_3 и др. Состав и свойства золошлаковых отходов ТЭС и ГРЭС зависят от минерального состава топлива и способа его сжигания. Угли разных месторождений и соответственно золы, образующиеся при их сжигании, существенно различаются по составу минеральной части – содержанию и соотношению основных элементов.

Исследуемые в работе золы после сгорания твердого топлива (каменный уголь) на тепловых электростанциях г. Северска Томской области по содержанию CaO и SiO_2 относят к кислым золам. По содержанию кремнезема исследуемая зола отражает среднее значение всех анализируемых зол (таблица 2.2). Минералогический анализ исследуемых золошлаковых отходов показал, что в сырье в различном соотношении встречаются все основные минералы силикатов (пироксены, плагиоклазы и оливины).

Силикаты, входящие в состав золы, представляют собой неорганические соединения, основной структурной единицей которых являются изолированные или связанные друг с другом кремнекислородные тетраэдрические группы. По современным представлениям, силикаты как химические соединения занимают промежуточное положение между основными солями кислот и сложными оксидами.

Минерально-фазовый состав включает неорганическую и органическую составляющие. Неорганическая фаза, в свою очередь, состоит:

– из *аморфной фазы*, представленной стеклом и аморфизированным глинистым веществом;

– *кристаллической фазы*, включающей слабоизмененные зерна минералов исходного топлива (кварц, полевые шпаты и другие термически устойчивые минералы) и кристаллические новообразования, возникшие при сжигании топлива (муллит, гематит, алюмосиликат кальция и др.).

Стекло в золах может быть силикатного, алюмосиликатного и железисто-алюмосиликатного состава. Аморфизированные глинистые вещества – метакаолинит и слабоспекшееся аморфизированное глинистое вещество, а также спекшиеся и частично остеклованные частицы определяют химическую активность золы, форму и характер поверхности зольных частиц. Частицы большинства зол имеют сферическую форму и гладкую остеклованную фактуру поверхности. Однородность частиц различна. Более однородны частицы, состоящие полностью из стекла. Имеются частицы, внутренняя часть которых не расплавилась и слагается из мельчайших минеральных и коксовых зерен. Встречаются и полые шарики в результате вспучивания стекла в момент образования частицы. Размер частиц – от нескольких микрон до 50–60 мкм. Могут также образовываться стекловидные частицы неправильной формы. У некоторых частиц поверхность губчатая из-за различного количества пузырьков. Они также могут содержать во внутренней части большое количество кристаллических веществ. При недостаточно высокой температуре сгорания топлива и высокой тугоплавкости его зольной части образуются золы, состоящие из аморфизированного глинистого вещества, представленного пористыми частицами неправильной формы. Эти частицы имеют высокое водопоглощение. В крупных фракциях золы содержатся агрегаты, образовавшиеся в результате спекания множества мелких зерен. Они неоднородны и имеют низкую прочность [50].

Шлаки по сравнению с золами содержат меньше органических остатков и аморфизированного глинистого вещества, но больше стеклофазы (до 95 %). Обусловлено это тем, что шлаки большее время находятся в высокотемпературной зоне топки. Кристаллическая фаза в них представлена кварцем, муллитом, магнетитом и т. д.

Важнейшими физическими свойствами золошлаковых отходов являются зерновой состав, насыпная и истинная плотности, водонасыщение и способность к морозному пучению. Зерновой состав определяется видом топлива, его подготовкой к сжиганию, режимом сжигания, способом улавливания золы, местом отбора. При сухом удалении золы крупные частицы улавливаются циклонами, мел-

кие – электрофильтрами. Максимальное содержание сферических стекловидных частиц имеют мельчайшие фракции золы. Чем зерна золы крупнее, тем выше в ней содержание агрегированных, шероховатых, пористых частиц. Системы гидроудаления золы и шлака направляют в отвалы полидисперсные шлакозольные смеси. Вблизи места выпуска пульпы образуется шлаковая зона отвала, в которой преобладают частицы крупнее 0,25 мм, в отдалении – мельче 0,25 мм. От зернового, химического и фазового составов золы зависит ее насыпная плотность, которая может составлять от 0,6 до 1,3 г/см^3. Удельный вес (истинная плотность) золы колеблется от 1,75 до 3,5 г/см^3, составляя в среднем 2,1–2,4 г/см^3. Для золы характерно значительное содержание частиц с мелкими замкнутыми порами, которые являются результатом вспучивания расплавленной минеральной массы газами, выделяющимися при дегидратации глинистых минералов, диссоциации частиц известняка, гипса и органических веществ. Общий объем пор может достигать 60 % объема частиц золы. Высокое содержание микропор в золе обусловливает высокое значение ее действительной удельной поверхности [51].

Химическая активность является важным свойством зол, от которого зависит их использование в качестве самостоятельных вяжущих или как компонента комплексных вяжущих.

По химическому составу золы и шлаки подразделяются на основные, кислые и нейтральные. Основные золы содержат гидравлически активные компоненты и являются самостоятельным вяжущим. Кислые золы обладают свойствами типичных пуццоланов и могут применяться как активные минеральные добавки. Золы подразделяются на высококальциевые (CaO > 20 %) и низкокальциевые (CaO < 20 %). Для первых преобладающими являются кристаллические фазы, для вторых – стекло и аморфизованное глинистое вещество.

В настоящее время основное количество золы используется в строительной индустрии (производство цемента, кирпича, изделий из ячеистого бетона, шлакоблоков, легких заполнителей, рубероида, керамзита), в строительстве дамб золошлакоотвалов, строительстве и ремонте дорог [53–55]. Применение зол и шлаков ТЭС в качестве строительных материалов является наиболее масштабным на-

правлением и может решить проблему дефицита строительных материалов в регионах Российской Федерации [23, 52]. За счет использования золошлаковых отходов экономится до 30 % цемента и более половины природных заполнителей, снижается теплопроводность бетонов, уменьшается масса зданий и сооружений.

2.1.3. Продукты сжигания горючих сланцев

Сланцы горючие – глинистые или известково-глинистые осадочные породы каштанового или серого цвета, пропитанные горючим органическим веществом преимущественно сапропелевого типа (до 60–80 %) и дающие при сухой перегонке значительное количество смолы. В связи с большой влажностью и зольностью теплота сгорания обычно составляет 4,9–11,3 МДж/кг. Горючие сланцы используются как топливо и сырье химической промышленности, для получения горючего газа, жидких нефтепродуктов, некоторых сернистых препаратов, фенолов и т. д. Специальной обработкой горючих сланцев иногда получают дорожные битумы [56].

Горючие (сапропелитовые) сланцы по внешнему виду часто схожи с осадочными горными породами (известняки, глины и др.), обычно окрашены в темные цвета (бурый, черный, коричневый, реже в светлые; прибалтийский сланец имеет светло-коричневую окраску). Удельный вес сланца довольно высок (около 2,0) и зависит от соотношения в нем органического вещества, называемого керогеном (удельный вес около 1,2), и минеральной части, удельный вес которой более 2,5.

Сланец, как и всякий другой вид топлива, состоит из горючей и негорючей частей, однако в отличие от других ископаемых этого рода в нем преобладает негорючая часть. Органическая, или горючая, масса сланца представляет сложные высокомолекулярные органические соединения неизвестного строения, состоящие из углерода (C), водорода (H), кислорода (O), серы (S) и азота (N); причем последние два элемента представлены слабо. Негорючая часть сланца состоит из влаги и минеральных веществ, которые при сжигании образуют золу и углекислый газ в результате разложения карбонатов (солей угольной кислоты) [57].

Горючие сланцы в промышленности используются как энергетическое топливо путем сжигания на электростанциях, на паровозах и как химическое сырье, когда из органической массы сланца различными путями получают ценные химические продукты, газообразное и жидкое топливо [58].

Прямое сжигание сланцев может производиться на так называемых конденсационных электростанциях (ГРЭС), где тепловая энергия топлива идёт на образование водяного пара, потенциальная энергия которого расходуется на работу паровой турбины. Она, в свою очередь, приводит в движение электрогенератор, преобразующий кинетическую энергию вращения ротора генератора в электрический ток. Некоторые из таких электростанций работают как теплоэлектроцентрали. Эстонская и Прибалтийская ГРЭС – крупнейшие в мире электростанции, работающие на сланцах. Но природа наделила сланцы более скромными по сравнению с углём горючими свойствами, и сланцы относятся к низкосортным видам топлива. Минеральная часть служит для сланцев балластом и снижает их теплотворную способность. Поэтому прямое сжигание сланца на ТЭЦ хотя и является наиболее простым способом, однако более эффективное использование энергетического потенциала сланцев заключается в их глубокой переработке в сланцевое масло (синтетическую нефть). Основными продуктами термической переработки горючих сланцев являются сланцевое масло, горючие газы с высокой теплотой сгорания, смолы, полукокс и сланцевая зола. Первые идут в качестве топлива на электростанции, а смолы являются ценным химическим сырьём для производства почти пятидесяти различных продуктов. Сланцевые смолы содержат фенолы (преимущественно высококипящие), парафиновые, алифатические, нафтеновые и ароматические углеводороды. Смола используется как жидкое топливо. Из неё получают фенол, бензол, ароматические углеводороды, ихтиол, толуол, мастики, модификаторы резины, пластификаторы, клеевые вещества, синтетические дубители, антисептики, лаки и красители, растворители, синтетические смолы, шпалопропиточное масло, электродный кокс и другие ценные химические продукты. Сланцевая смола является хорошим изолятором, «защитником» от коррозии, в ряде случаев заменяет пайку и сварку. Сланцы рассматриваются и как перспек-

тивное химическое сырьё в плане получения из них синтез-газа. Твёрдые отходы переработки горючих сланцев (зола, сланцевый полукокс и кокс) являются дешёвым сырьём для производства строительных материалов. Из них изготавливают сланцезольный портландцемент, силикатный кирпич, стеновые блоки, пенобетон, аглопорит, перегородные плиты, дренажные трубы, минеральные волокна и другие строительные изделия. Карбонатные отходы добычи и обогащения горючих сланцев применяются для производства строительного щебня. Из известняков и глинистых пород сланцевых месторождений получают теплоизоляционный материал – минеральную вату [59, 60].

Сланцевый кокс, зола, шлак и породы, сопровождающие сланцы, – это огромный источник сырья для производства разнообразных строительных материалов.

Из золы, полученной в результате сжигания сланца, в зависимости от его месторождения и режима сжигания, а также от способа использования полученной золы, можно вырабатывать различные вяжущие вещества. Таллинский завод «Кукермит» выпускает вяжущее вещество кукерсит, используемое для строительных растворов, для изготовления пенокукермитовых плит и в качестве активной минеральной добавки с целью экономии цемента. Из сланцевой золы в городах Сланцы, Таллинн и на волжских предприятиях выпускают сланцезольные кирпичи, успешно применяемые для жилищного строительства. На цементном заводе имени Воровского из сланцевого кокса получено 10 тыс. тонн высококачественного портландцемента. Из сланцезольных отходов изготовляют шлакоблоки, цемент, бетон [62].

При жидком способе удаления шлака, когда зола расплавляется до жидкого состояния, полученный шлак может быть использован для выпуска брусчатки, плит и другого каменного литья, идущего для дорожных и облицовочных покрытий.

Породы, сопровождающие сланец, и различные отходы, образующиеся при его обогащении, применяются в виде наполнителя для асфальтобетона, щебня. Сланцевая зола и шлаки используются для получения строительных и штукатурных растворов и стеновых блоков. Кроме того, сланцевая зола, содержащая большое количество кальция, а также соли калия, фосфора, серы и марганца, является

ценным материалом для известкования кислых почв, одновременно положительно влияя на произрастание ряда сельскохозяйственных культур (картофель, злаки, лен, кормовые травы и пр.) [63].

В дорожном строительстве сланцевая зола ценится как масс-стабилизатор нестабильных почв, в сельской промышленности сланцевая зола известна как стандартизированное удобрение. Сланцевая зола – побочный продукт сланцевой промышленности, с использованием которого возможно существенно уменьшить потребление невозобновляемых природных ресурсов. Сланцевая зола применяется также для производства блоков автоклавным методом. Утилизация постоянно накапливающихся твердых отходов является одним из наиболее острых вопросов для сланцеперерабатывающих предприятий. Следует отметить, что Эстония занимает одно из первых мест среди стран Европейского Союза по уровню образования отходов, в том числе и опасных, на душу населения [64–66]. Использование сланцевой золы в качестве стройматериала помогает сберечь невозобновляемые природные ресурсы, такие как песок, щебень, базальтовые породы известняк и гипс, и таким образом увеличивает ценность получаемого сланца. Отходы после сжигания сланцев полностью окислены, в них образуются клинкерные минералы, необходимые для создания вяжущих материалов [67, 68].

Исследуемые в работе продукты сжигания горючих сланцев провинции Далянь (Китай) характеризуются высоким содержанием SiO_2 (таблица 2.3), что предопределяет их использование в качестве сырьевого материала при получении высокотемпературных силикатных расплавов. Расплавы с высоким содержанием SiO_2, полученные при воздействии на них высокотемпературных источников энергии, при охлаждении переходят в стеклообразное состояние [42].

Таблица 2.3 – Химический состав продукта сжигания горючих сланцев

Продукты сжигания сланцев	Содержание оксидов, масс. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	п.п.п.	M_K
	61,59	23,36	7,91	1,60	1,27	4,27	29,60

Результаты химического анализа продуктов сжигания сланцев, используемых в данной работе в качестве сырья при получении высокотемпературных си-

ликатных расплавов (таблица 2.3), показали, что исследуемые материалы характеризуются высоким модулем кислотности – 29,60 и содержанием SiO_2 – 61,59 %, который является основным стеклообразователем, это говорит о том, что продукты сжигания сланцев пригодны для получения силикатных расплавов с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

2.1.4. Кварц-полевошпатсодержащее сырье

Полевые шпаты составляют большую группу алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных оксидов, главным образом оксидов калия, натрия и кальция. Основными видами полевых шпатов являются ортоклаз, микроклин, альбит и анортит. В чистом виде, отвечающем теоретическому составу, полевые шпаты в природе встречаются крайне редко. Благодаря способности к образованию твердых растворов природные полевые шпаты обычно имеют переменный состав, в зависимости от которого подразделяются на калиево-натриевые полевые шпаты, включающие ортоклаз, микроклин, альбит; кальциево-натриевые шпаты, или плагиоклазы, образованные альбитом и анортитом в различных соотношениях [69].

В Российской Федерации полевошпатовое сырье получают в основном с месторождений гранитных пегматитов. Существенный недостаток таких месторождений – неоднородность состава по простиранию и на глубину, малые размеры самих рудных тел. Запасы полевошпатовых материалов в пегматитовых жилах редко превышает сотни тысяч тонн. Основные месторождения сосредоточены в Карелии, на Кольском полуострове и в Украине. На имеющихся месторождениях, часто удаленных на тысячи километров от центров потребления, объем добычи пегматита незначителен. Балансовые запасы полевошпатового сырья по промышленным категориям разведаны по пяти разновидностям горных пород – гранитным пегматитам, гранитам, альбититам, каолинсодержащим пескам и гидротермально измененным фельзит-порфирам. Учтенные балансовые запасы сырья размещены на территории РФ неравномерно. Основная часть запасов разведана на Северо-Западе (77,8 %), на Урале (13,4 %), Дальнем Востоке (8,8 %). Выявленные запасы полевошпатового

сырья достаточно велики и составляют 170,7 млн тонн, из них пегматита 120,3 млн тонн, полевого шпата 0,4 млн тонн, гранита 50,0 млн тонн.

Полевые шпаты объединяют обширную группу чрезвычайно широко распространенных минералов, по химическому составу представляющих собой алюмосиликаты калия, натрия, кальция, бария. В малых количествах в них присутствуют рубидий, цезий, стронций, бор, галлий, таллий. Минералы группы полевых шпатов – наиболее распространенные составные части земной коры. Полевые шпаты занимают по массе 50 % ее состава, в горных породах они почти всегда являются спутниками. Приблизительно около 60 % полевых шпатов заключено в магматических горных породах, около 30 % приходится на долю метаморфических пород и 10 % – на долю осадочных пород. Сложная природа полевошпатового сырья обусловила их видовое разнообразие и как следствие этого, – многообразие принципов и схем классификации полевых шпатов по химическим, физическим и структурным свойствам. Это свидетельствует как о сложности проблемы, так и о недостаточной ее изученности.

Классификация полевых шпатов по генетическим признакам основана на разделении месторождений на эндогенные и экзогенные. К первым относятся кислые, основные и щелочные горные породы магматического происхождения; ко вторым – первичные каолины, полевошпатовые пески и песчаники. Кроме того, выделяют группы метасоматического генезиса, образовавшиеся в условиях приконтактового выщелачивания или автометасоматоза на больших и средних глубинах. В процессе приконтактового выщелачивания из породы выносятся некоторые оксиды щелочноземельных и красящих элементов. Минералы полевошпатовой группы по характерным для каждого из них типам структуры разделяют на моноклинные с незначительным отличием разностей по морфологическим признакам. Все полевые шпаты имеют сравнительно низкие показатели преломления, большую твердость (6–6,5), и небольшую плотность (2,5–2,7 г/см^3).

Калиево-натриевые полевые шпаты делят на существенно калиевые (микроклины, ортоклазы), смешанные (анортоклазы) и существенно натриевые (альбиты). Т. е. минералы, которые находятся между альбитом и анортитом, относятся к

плагиоклазовым, а между альбитом и микроклином – к группе щелочных. Природные минералы представляют собой изоморфные смеси калиевого и натриевого шпата (подгруппа калиево-натриевых или щелочных полевых шпатов) или натриевого и известкового шпатов (подгруппа плагиоклазов). Высокотемпературные разности калиево-натриевой подгруппы представляют непрерывную серию твердых растворов, при охлаждении которых наблюдается распад смесимости. Поэтому низкотемпературные разновидности не гомогенны и представляют смесь калиевой и натриевой фаз (так называемые пертиты) с размерами выделений от субмикроскопических до видимых невооруженным глазом. В плагиоклазах высокая смесимость натриевой и калиевой фаз наблюдается в широком интервале температур и пертитовые структуры не образуются. В промышленности широко используют калиево-натриевые полевые шпаты. Из них важнейшие – микроклин и микроклин-пертит (микроклины с вростками плагиоклаза). Высокотемпературная разность носит название санидин; более низкотемпературная – ортоклаз; наиболее низкотемпературная – микроклин.

Калиевый полевой шпат - ортоклаз или микроклин ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) не имеет определенной температуры плавления, так как при плавлении распадается на лейцит ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) и стекло, богатое кремнеземом. Разложение ортоклаза или микроклина начинается при 1170 ºС, окончательное расплавление происходит при 1510–1530 ºС. Калиевый полевой шпат бывает белого, серого, желтоватого, коричневато-красного, темно-красного и других цветов. Он выгодно отличается от других полевых шпатов значительной вязкостью при высоких температурах и относительно малым снижением вязкости расплава при повышении температуры нагревания.

Натриевый полевой шпат, или альбит ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), не имеет определенной температуры плавления. Он постепенно переходит в расплав при 1120–1200 ºС, бывает белого, желтого, красноватого, серого и других цветов. Альбит имеет значительно меньшую вязкость при высоких температурах, более низкую температуру плавления и более короткий температурный интервал вязкого состояния по сравнению с калиевым полевым шпатом. Существенным его недостатком является

резкое уменьшение вязкости расплава с повышением температуры, что обусловливает склонность обжигаемых изделий к деформации. Присутствие в калиевом полевом шпате незначительного количества натриевого полевого шпата значительно снижает температуру плавления и мало влияет на изменение вязкости расплава [69].

Помимо алюминия, кремнезема, калия, натрия и кальция в составе полевых шпатов в виде структурных изоморфных примесей могут присутствовать барий, титан, железо, магний, стронций, реже марганец. Кроме того, ряд химических элементов может привноситься с тонкодисперсными включениями минералов, характерных для полевых шпатов (гематит, ильменит, рутил). Вследствие этого химический состав природных полевых шпатов значительно отличается от указанного выше идеального стехиометрического состава.

В работе проведены исследования кварц-полевошпатсодержащих хвостов обогащения молибденовых руд Сорского горно-обогатительного комбината (ГОК): вскрышные и вмещающие пегматиты, отрабатываемые в отвал при добыче руды, и полевошпатовые «хвосты» (сорский песок), получаемые после переработки руды и складируемые в хвостохранилище гидравлическим методом [70–74].

Пегматиты в отвале представляют собой смесь кусков породы разного размера массой до 50 кг и доступны для добычи. Примерно при тех же количествах (10,46 %) легкоплавких оксидов калия и натрия пегматиты содержат в 9 раз меньше, чем полевошпатовый ортофир оксидов железа (0,71 % против 5,17 %). Минералы пегматитов практически те же, что и ортофира: ортоклаз, альбит, анортит, кварц, кальцит.

Кварц-полевошпатсодержащие отходы обогащения молибденовых руд составляют от 90 до 99 %. Огромное количество этих отходов скапливается в отвалах горно-обогатительных производств. Химический состав исследуемого сырья, представленный в таблице 2.4, характеризуется содержанием SiO_2 (62 %), которое аналогично содержанию кремнезема в технических стеклах. Следовательно, эти отходы могут быть использованы для получения силикатных расплавов, в том числе при производстве минеральных волокон [75, 76].

Таблица 2.4 – Химический состав исходных сырьевых материалов

Материал	Содержание оксидов, масс. %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Мк
Отходы обогащения молибденовых руд	62,05	15,94	4,18	4,72	2,01	4,27	3,85	11,59
* модуль кислотности, $M_K = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}$;								

«Хвосты» обогащения Сорского ГОКа (кварц-полевошпатовый сорский песок) поступают в хвостохранилище в виде песка. Зерновой состав песка (таблица 2.5) в зависимости от места его отбора в хвостохранилище меняется от очень тонкого с содержанием пылевидных и глинистых частиц 34,5 % до мелкого с содержанием таких частиц 13 % [72–74].

Таблица 2.5 – Гранулометрический состав кварц-полевошпатового песка

Содержание частиц, %, размером, мм					Модуль крупности
3.5–1,63	0,315	0,16	<0,16	в т. ч. пылевидных и глинистых	
3,2	27,8	42,3	16,2	10,5	0,6–1,5

По химическому составу песок однороден, содержит меньше, чем ортофир и пегматиты, оксидов калия и натрия [70–73], но значительно больше, чем пегматиты, оксида железа. Рентгенограммы проб кварц-полевошпатового сорского песка из разных мест хвостохранилища идентичны. Основными фазами песка являются анортит, ортоклаз, альбит, кварц, слюда и кальцит. Сорский песок характеризуется плавным и более равномерным, чем ортофир и пегматит, нарастанием расплава при его термической обработке, благоприятным для спекания. Кварц-полевошпатсодержащие сырьевые материалы, состоящие из зёрен кварца и полевого шпата с плотной стекловидной структурой, отличающиеся незначительными потерями при прокаливании, предполагается целесообразным использовать в тонкодисперсном состоянии для выработки высокотемпературных силикатных расплавов с помощью разработанной электроплазменной установки.

В качестве полевошпатовых минералов присутствуют альбит, ортоклаз и анортит. По составу сорский песок ближе к ортофиру. Зёрна песка имеют плотную стекловидную структуру, отличаются по цвету. Зерна кварца имеют плотную стекловидную структуру, белого цвета или бесцветны. Зерна полевого шпата розового, светло-серого и белого цветов.

2.1.5. Кварцевый песок

Кварц – породообразующий и жильный минерал; одна из кристаллических модификаций диоксида кремния SiO_2. Слагает до 12 % земной коры, входя в состав многих горных пород. Обычно бесцветен; имеет разновидности, окрашенные в различные цвета: дымчатый (раухтопаз) до черного (морион), желтый (цитрин), фиолетовый (аметист) и др. [77].

Кварц (SiO_2) является породообразующим минералом и вместе с тем принадлежит к числу поделочных и драгоценных камней. В силу своих свойств он весьма устойчив как к механическим, так и к химическим воздействиям, а потому является самым распространенным минералом на Земле, в верхней части ее коры. Твердость 7,0. Спайности нет. Блеск стеклянный на гранях, жирный на изломе. Излом раковистый. Кристаллы удлиненной призматической формы с пирамидальными окончаниями. На гранях поперечная штриховка. Удельный вес 2,65 г/см^3. Кварц – один из наиболее прочных минералов (предел прочности при сжатии достигает 2000 МПа), при обычных условиях кварц химически инертен. При нагреве кварц переходит в другие модификации с меньшим удельным весом, что приводит к увеличению объема. Температура плавления кварца 1713 °С. Кварц является составной частью кислых магматических пород, главным образом гранитов, а также многих метаморфических (гнейсов, кварцитов) и осадочных (песчаников, песков) горных пород [78].

Кварцевый песок – олигомиктовая осадочная порода, в обломочной части которой кварц составляет не менее 80 %. Наиболее чистые пески, более чем на 90 % состоящие из зерен кварца, называют мономинеральными, а пески с содер-

жанием зерен кварца 80–90 % и с небольшой примесью зерен полевых шпатов (< 5 %) – кварц-полевошпатовыми. Кремнезем в мономинеральных песках составляет 95 % и более. Пески служат исходным материалом при формировании песчаников и большинства кварцитов [14].

Как правило, в состав песка входят:

– Легкие минералы (ρ<2,9 г/см^3): кварц, микроклин, ортоклаз, плагиоклазы (чаще кислые), мусковит, биотит (частично переходит во фракцию тяжелых минералов), глауконит, каолинит, гидрослюды, монтмориллонит, кальцит, редко хлорит, доломит, гипс, халцедон, опал, графит.

– Тяжелые минералы (ρ>2,9 г/см^3): группа рудных минералов (магнетит, ильменит, лимонит, гидрогематит, пирит, марказит, хромит и др.), турмалин, циркон, дистен, ставролит, силлиманит, рутил, гранат (обычно альмандин, уваровит, редко пироп), эпидот, биотит, роговые обманки, сфен, лейкоксен, апатит, актинолит, анатаз, брукит, гиперстен, диопсид, цоизит, андалузит, авгит, тремолит, целестин, сидерит, монацит, корунд.

Перечисленные минералы – в основном компоненты изверженных и метаморфических пород представляют собой аллотигенную часть песков. Меньшая часть названных минералов является аутигенной. Кварцевые пески, песчаники и первично-осадочные кварциты занимают одно из важнейших мест среди осадочных и метаморфических образований. Распространение этих пород неравномерно, что обусловливается своеобразием условий их формирования. Физико-химические свойства кварцевых песков определяют их применение в качестве стекольного и керамического сырья, формовочного, абразивного и строительного материалов. Широко используются в народном хозяйстве также песчаники и кварциты.

Наиболее распространен на земле кварцевый песок, возникший при разрушении кристаллов кварца, одного из основных минералов земной коры. Гексагональная кристаллическая решетка кварца, образованная молекулами оксида кремния, определяет физико-химические свойства кварца и соответственно кварцевого песка. Прочность, твердость, химическая инертность, высокая температура плав-

ления, диэлектрические свойства делают кварцевый песок незаменимым материалом для человечества.

Кварцевые пески в зависимости от содержания примесей и происхождения различаются цветом, химическим и фракционным составом, формой частиц. Эти характеристики песков, как и метод его добычи, определяют цену кварцевого песка и сферу его использования. Кварцевый песок используют в водоочистных бытовых и промышленных фильтрах, для производства стекла и керамики, бетона, строительных смесей, при строительстве зданий и дорог, спортивных и детских площадок, при проведении коммуникаций и дренажных работ, для пожаротушения, для пескоструйной чистки разнообразных поверхностей, начиная с зубов и заканчивая станами и металлоконструкциями мостов. Кварцевый песок является частью нашей жизни, ее необходимой составляющей. В России строительный кварцевый песок относят к нерудным материалам и характеризуют в соответствии с ГОСТ 8736–93. В зависимости от происхождения строительные пески подразделяют на горный, карьерный, намывной, речной и морской кварцевые пески. Горный и карьерный пески, содержащие глину, пыль и камни, в основном используют при строительстве дорог, засыпке коммуникационных и дренажных котлованов. Намывные речные и морские кварцевые пески, прошедшие водную обработку, отличаются чистотой и отсутствием пыли и глины, что позволяет успешно применять их в качестве наполнителя в строительных и отделочных материалах. При выборе кварцевого песка для определенных нужд большое значение имеет форма частиц песка. Например, частицы морских песков как правило отличаются округлой формой, что ограничивает их применение при пескоструйной очистке поверхностей, где песок выступает в качестве абразивного материала. В то же время округлая форма частиц для некоторых видов строительных смесей является преимуществом. Наиболее универсальным кварцевым песком, подходящим для всех строительных работ, считают речной песок. Целесообразность его использования зависит от близости месторождения и цены. По классу крупности кварцевые пески делят на крупный, средний, мелкий, очень мелкий, тонкий и очень тонкий. Крупные пески наиболее востребованы для пескоструйных работ и водяных

фильтров. Мелкие пески служат наполнителем в тонких штукатурках, шпаклевках и затирках, применяются для декоративной пескоструйной отделки зеркал, чистки декоративных металлических поверхностей.

В работе исследовался песок Туганского месторождения. Песок туганский представляет собой побочный продукт обогащения циркон-ильменитовых россыпей Туганского месторождения. Месторождение расположено в 30 км к северо-востоку от Томска. Продуктивный слой месторождения сложен кварцевым песком, в составе которого содержится 10 % циркон-ильменитовой руды и 20 % каолина. Запасы рудосодержащих песков составляют около 124,7 млн $м^3$, т. е достаточны для того, чтобы использовать кварцевую составляющую месторождения в производстве стекла. Месторождение аналогичного состава (Георгиевское) открыто и разведано на юге Томской области в районе с хорошо развитой инфраструктурой, в 30 км от Томска. Георгиевское месторождение располагается в непосредственной близости от Туганского и является его северным продолжением. Ресурсы месторождения составляют 42 млн тонн ильменита, 13,4 млн тонн циркона, более 200 млн тонн каолина [77].

По данным химического анализа (таблица 2.6), предельное содержание оксида кремния составляет 99,2; оксида алюминия – 0,67; оксида железа – 0,09 масс. %, т. е. отсевы песка являются высококремнеземистым продуктом с достаточно низким содержанием примесей, отвечающим требованиям ГОСТ 22551–77 на кварцевое сырье, используемое в стекольной промышленности. Пески такого качества по содержанию SiO_2 можно отнести к марке ПБ-150 (не менее 98 %), по содержанию Fe_2O_3 к марке Б-100 (не более 0,10 %), по содержанию $A1_2O_3$ к марке С-070 (не более 2 %).

Таблица 2.6 – Химический состав отсевов кварцевого песка

Пробы песка	Содержание оксидов, масс. %					
	SiO_2	$A1_2O_3$	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2
Песок Туганского месторождения	98–99,2	0,37–0,67	0,04–0,09	0,02–0,07	0,01–0,02	0,06–0,11

Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что туганский песок в основном представлен зернами, имеющими остроугольную осколочную форму, шероховатую поверхность с дефектами в виде микротрещин и раковин, что отличает его от природного кварцевого песка и говорит об относительно высокой химической активности. Можно предположить, что шихты на основе туганского песка будут вести себя активнее в процессе термообработки, что связано с формой, размером зерен и наличием в них различного рода дефектов [79]. Основная часть кварца представлена монолитными зернами, в большей части которых отмечается трещиноватость.

По гранулометрическому составу туганский песок относится к мелкодисперсным, так как на 97 % состоит из частиц размером менее 0,3 мм, при этом содержание пылевидных частиц составляет 14 %. Насыпная плотность туганского песка – 1389 кг/м^3, удельная поверхность 526 см^2/г.

Наряду с химическим и гранулометрическим составом важной характеристикой песков является форма зерен и наличие в них различного рода дефектов. На степень развитости поверхности, ее шероховатость оказывают влияние генетические особенности сырья. Туганские пески можно отнести к техногенным пескам, которые связаны едиными геологическими процессами формирования исходных горных пород и сродством вещественного состава, но отличаются технологиями преобразования при техногенезисе, ведущими к преобразованию строения и свойств [79].

Дисперсность кварцевого песка, применяемого для получения силикатного расплава по традиционным технологиям, должна находится в пределах, не вызывающих затруднения варки. По правилам технической эксплуатации песок на заводах просеивают через сито № 08, отсеивая зерна более 0,8 мм.

Анализ полученных данных показал, что отсевы исследуемого песка являются некондиционными для стекловарения с использованием традиционных технологий, что обусловливает применение плазменных технологий получения высокотемпературных силикатных расплавов при плавлении кварцевого песка.

2.2. Методы исследования сырьевых материалов и изделий

Исследование основных характеристик материалов проводили с использованием методов, приведенных в таблица 2.7.

Таблица 2.7 – Методы определения свойств материалов

Свойства материала	Процедура отбора образца	Методы испытания
Физико-механические		
Прочность при сжатии	Образцы – кубы размером 20×20×20	ГОСТ 473.6–81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения предела прочности при сжатии. Пресс ПГМ-100МГ4
Истинная плотность	100 г материала, высушенного при температуре 115–120 °С	Гелиевый пикнометр Прибор ultrapycnometer 1000
Кажущаяся плотность	Образцы должны иметь форму, позволяющую вычислить их объем	ГОСТ Р ЕН 1602–2008 Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения кажущейся плотности
Гранулометрический состав	Навеска материала, высушенного при температуре 115–120 °С	Ситовой анализ ГОСТ 3584–53. Гранулометрический анализ. Весовой седиментометр ВС–4
Водопоглощение	Образцы – прямоугольная призма с основанием 20×20 мм и высотой вдоль волокон 10 мм	ГОСТ 16483.20–72 Древесина. Методы определения водопоглощения
Химические		
Элементный состав	100 г материала	Спектральный анализ. Атомно-эмиссионный спектрометр iCAP 6300 Duo
Фазовый состав	10 г материала	Рентгенофазовый анализ ДРОН 4–07
Химическая стойкость	100 г подготовленного порошка материала	ГОСТ 10134.1–82 (СТ СЭВ 1569–79) Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Методы определения водостойкости. Иономер Метлер Толедо S80-K
Эксплуатационные		
Негорючесть	–	ГОСТ 30244–94 Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть.
Огнестойкость	–	ГОСТ 30247.0–94 Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Общие требования

В работе использованы стандартные физико-химические методы исследования, такие как химический, рентгенофазовый, дифференциально-термический, ИК-спектроскопический и электронно-микроскопический анализы.

Химический состав силикатсодержащих сырьевых материалов определялся методом **химического анализа** [80–82].

Рентгенографический метод анализа. Изучение фазового состава исходных сырьевых материалов и продуктов термической обработки шихт осуществляется с использованием рентгенографического анализа [83–85] Рентгеноструктурные исследования проводились на ДРОН 4-07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала. Съемки производились на медном излучении (K_α) по схеме Брега – Бретано с шагом 0,020, временем экспозиции в точке 1 сек, в угловом диапазоне 20–92 °, с напряжением на трубке 30 кВ и током пучка 25 мА. Количественный фазовый анализ проводился полнопрофильным методом [83]. В основе метода находится процедура минимизации относительных разностей между расчетными интенсивностями эталонных фаз и экспериментальной дифрактограммой в зависимости от вариации аппаратных, профильных и структурных параметров анализируемых фаз. Интенсивность фонового излучения аппроксимируется многочленом 20-й степени. В работе использовались количественные критерии сходимости суммарной (расчетной) интенсивности эталонных фаз к экспериментальной дифрактограмме. Данный критерий оценивает степень близости суммарной дифрактограммы к экспериментальной. При идентификации фаз, входящих в исследуемое сырье использовалась база данных эталонных структур COD [86]. Анализировались все карточки базы COD с исходными оксидами SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и CaO.

Комплексный термический анализ, включающий дифференциально термический анализ (ДТА), термогравиметрический, дифференциально-сканирующую калориметрию, проведен на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter Netzsch (Германия) в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 град/мин в интервале температур 25–1000 °C. Термический анализ применяется для изучения фазовых превращений в стекольных шихтах и отдельных компонен-

тах при термической обработке на стадиях силикато- и стеклообразования [87, 88]. С помощью ДТА возможно определять и абсолютные характеристики материала: температуру и энергию активации фазовых превращений, теплоты фазовых превращений [89]. Методами ДТА и дифференциально-сканирующей калориметрии определяется изменения энтальпии, термодинамические характеристики в процессе фазовых переходов и тепловые эффекты химических реакций. Синхронный термический анализ – одновременное применение нескольких методов исследования одного образца: ТГА–ДТА, ДТА–ДСК, ТГА–ДТА–ДСК позволяет выявить тепловые эффекты и определить характер реакций, протекающих в образце при слабо изменяющемся или относительно монотонном снижении его веса при разложении, плавлении, кристаллизации.

ИК-спектроскопия включает получение и исследование спектров поглощения, пропускания и отражения молекул в инфакрасной области спектра (4000–400 $см^{-1}$). В работе проведен ИК-спектроскопический анализ сырьевых материалов до и после плазменного плавления. ИК-спектры поглощения снимались на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 фирмы Thermo Nicolet. Проходя через вещество, инфракрасные лучи вызывают возбуждение колебательных уровней молекул. Если частота инфракрасного излучения совпадает с частотой колебания молекулы, то происходит резонансное поглощение энергии с образованием полосы поглощения. Она характеризуется частотой колебания или длиной волны, формой и интенсивностью. Идентификация веществ по ИК-спектрам осуществляется сравнением полного ИК-спектра анализируемого вещества со спектрами, имеющимися в электронной библиотеке, а также со спектрами эталонов. Высокое разрешение спектрометра Nicolet 6700 позволяет наблюдать полосы поглощения, вызванные изменением дипольного момента молекулы при вращении или колебании составляющих ее атомов, изотопным замещением в молекуле, ее симметрией и количеством электронов на внешних оболочках [89–93].

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – разновидность электронной микроскопии, в которой для зондирования исследуемой поверхности используется сканирование по ней сфокусированного пучка электронов. Для фор-

мирования изображения используется детектирование различных сигналов, включая вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, рентгеновское излучение и ток через образец. Двумерная карта снимаемого сигнала и представляет собой изображение поверхности [89]. Определение микроструктурных характеристик исследуемых объектов проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F (JEOL, Япония) с энергодисперсионным микроанализатором EDXS.

СЭМ позволяет одновременно исследовать размеры и форму зерен, распределение зерен и фаз по размерам, определить состав фазы и распределение химических элементов по ее площади и по площади исследуемого образца, химическую неоднородность по площади шлифа, а также получить изображение объекта в широком диапазоне увеличений во вторичных и отраженных электронах [94–97]. Результаты получены при использовании ряда специальных программ, например: качественного и количественного элементного анализа – INCA Point & ID, картирования – Mapping и QuantMap, количественного распределения фаз и включений – Feature. Возможность работать на низких ускоряющих напряжениях (от 500 В) позволяет в некоторых случаях исследовать микроструктуру непроводящих образцов без нанесения токопроводящего покрытия. Исследование микроструктуры образцов часто сопровождается микрорентгеноспектральным анализом, характерной особенностью которого является локальность – максимальная область возбуждения составляет 1 мкм. Рентгеноспектральный микроанализ представлен рентгеновским спектрометром с дисперсией по энергии рентгеновских квантов (модель INCA Energy-350) и рентгеновским спектрометром с дисперсией по длине волны рентгеновского излучения (модель INCA Wave-500). Данные микрорентгеноспектрального анализа можно оформить в виде стандартных протоколов, состоящих из снимка микроструктуры исследуемой области образца, таблицы данных в весовом или атомарном соотношении, спектров и гистограмм.

Оптическая микроскопия использовалась для определения макро- и микроструктуры образцов и изучения морфологических изменений, происходящих в исследуемых материалах.

Методика определения кристаллической фазы в стеклокристаллических материалах

В работе использовалась разработанная экспресс-методика количественного определения кристаллической фазы в стеклокристаллическом продукте, с помощью которой проведена оценка активности взаимодействия компонентов шихты при термообработке [231].

Известен ряд методов, позволяющих оценить соотношение стекловидной и кристаллической фаз в аморфно-кристаллическом продукте. В основе некоторых из них лежит различие в растворимости или в удельных объемах стекловидной и кристаллической фаз [232, 233]. Используется также рентгеновский анализ, основанный на отличии картин рассеяния рентгеновских лучей неупорядоченной аморфной и кристаллической фаз, как например, при исследовании ситаллов [234, 235]. Все перечисленные методы характеризуются достаточно большой трудоемкостью и сложностью физико-химического анализа.

В основу экспресс-методики положен метод определения стеклофазы в пористых неорганических заполнителях, который включает четырех часовую обработку пробы в 2 % плавиковой кислоте с последующим добавлением серной кислоты. Предлагаемая методика занимает около 30 минут. Для ускорения процесса растворения стеклофазы в растворе кислот применяется ультразвук, эффективное влияние которого обусловлено следующими причинами:

– под действием ультразвуковых колебаний в микрообъемах жидкости возникают кавитационные пузырьки, создающие сильные гидродинамические удары, эквивалентные действию давлений в несколько десятков тысяч ньютон на квадратный сантиметр, что приводит к постепенному разрыхлению поверхностного слоя материала;

– кавитация сопровождается проявлением электрических явлений, приводящих к возникновению местных электрических зарядов, стенки пузырьков заряжаются отрицательно, а капельки в них – положительно. При разрядах в пузырьках происходит диссоциация воды, сопровождающаяся рядом цепных реакций, с образованием радикалов воды OH и пероксида H_2O_2.

Таким образом, при воздействии ультразвука обычная вода превращается в химически активную среду и оказывает окислительное действие [236].

Схема предложенной методики (рисунок 2.3) включает подготовку пробы, путем измельчения в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито с отверстиями 0,09 мм. Отбор пробы навески массой 0,3 г в емкость (из термопласта) вместимостью 500 мл с добавлением 60 мл 10 % раствора фтористоводородной кислоты и обработки в ультразвуковой ванне лабораторного типа (например УЗУ-0,25) с водой, подогретой до 50 °С, в течение 5 мин, с последующим добавлением 2 %-ного раствора серной кислоты и обработкой ультразвуком еще 5 мин.

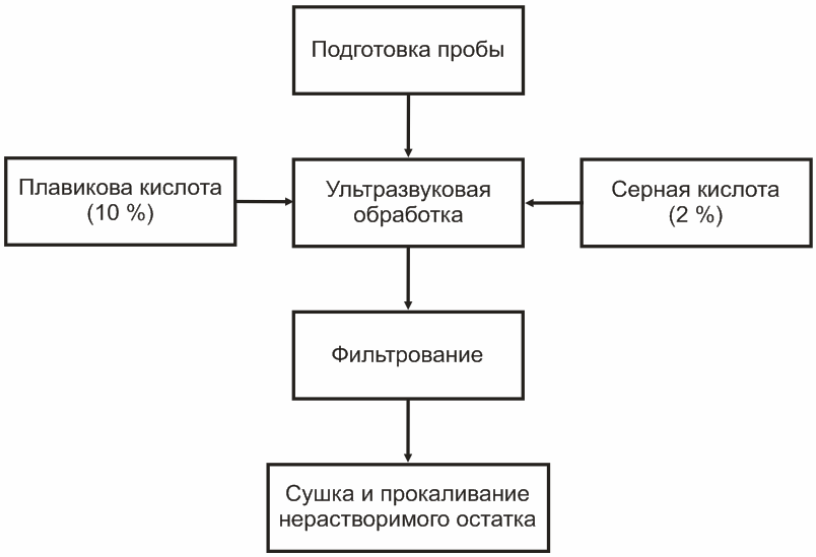


Рисунок 2.3 – Схема количественного определения кристаллической фазы в стеклокристаллическом продукте

Раствор серной кислоты используется для перевода образующихся труднорастворимых солей Na_2SiF_6, CaF_2, $NaHF_2$ в растворимые соединения. Фильтрация полученного раствора проводится под вакуумом с помощью водоструйного насоса. Осадок на фильтре многократно промывается малыми порциями дистиллированной воды до нейтральной реакции, после чего фильтр прокаливается в печи при температуре 700 °С до постоянной массы.

Содержание кристаллической фазы в навеске пробы ($C_К$) вычисляется по формуле:

$$C_К = (A/B)\cdot 100, \%,$$

где А – масса осадка после прокаливания, г; В – масса навески пробы, г.

2.3. Методология работы

Для проведения исследований принята структурно-методологическая схема, представленная на рисунке 2.4.

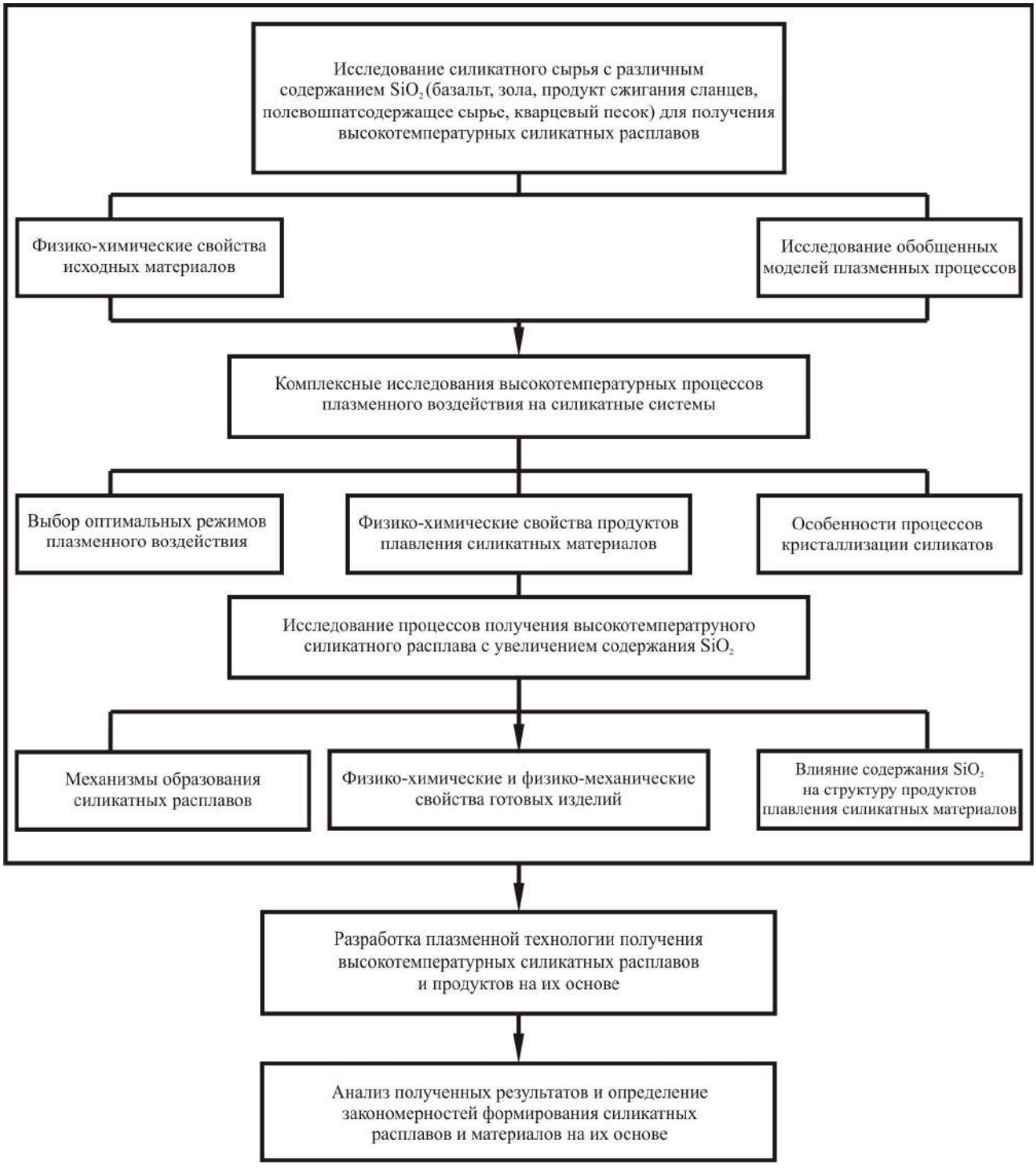


Рисунок 2.4 – Структурно-методологическая схема получения силикатных расплавов с различным содержанием SiO_2 и продуктов на их основе

Обоснование возможности применения энергии низкотемпературной плазмы для получения высокотемпературных силикатных расплавов из материалов с

различным содержанием кремнезема обеспечивается изучением свойств и особенностей различных силикатсодержащих материалов, а также процесса образования силикатного расплава под действием энергии низкотемпературной плазмы. Комплексное исследование сырьевых материалов и продуктов их плавления позволит осуществить выбор оптимальных режимов плазменного воздействия, а также установить физико-химические особенности процессов плавления с помощью энергии низкотемпературной плазмы материалов с различным содержанием SiO_2. Определение особенностей термодинамических силикатных систем предлагается проводить путем анализа результатов лабораторных исследований физико-химических свойств материалов и их структуры. Изучение физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии высококонцентрированных потоков плазмы с силикатсодержащими материалами, и физико-химические характеристики продуктов их плавления. Предлагаемые принципы и методология получения высокотемпературных силикатных расплавов позволяют использовать силикатсодержащие материалы с различным содержанием оксида кремния как природного, так и техногенного происхождения.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПЛАВЛЕНИЯ СИЛИКАТОВ

На современном этапе научных исследований вычислительный эксперимент является одним из важных направлений при изучении задач тепломассообмена и взаимодействия энергии плазмы с твердым телом. В данной главе представлены научные данные о разработке и численной реализации математической модели плавления дисперсных силикатных частиц в условиях низкотемпературной плазмы. Математическое моделирование позволяет определить нестационарные режимы гидродинамики и теплопереноса при получении высокотемпературных силикатных расплавов, а также установить зависимость времени плавления частиц от ее размеров в условиях низкотемпературной плазмы и в высокотемпературном силикатном расплаве. Расчеты произведены с помощью математических пакетов Fluent и Matematika. Широкий спектр физических моделей Fluent и Matematika позволяет решать самые разнообразные задачи в области описания нестационарных режимов конвективного теплопереноса в объеме плавильной печи. Информация, полученная с помощью численных расчетов, позволяет не только правильно осмыслить и понять физические эффекты, наблюдаемые, например, на экспериментальных установках, но и в некоторых случаях заменить физический или натуральный эксперимент компьютерным.

3.1. Нестационарные режимы гидродинамики и теплопереноса при получении высокотемпературных силикатных расплавов

Использование плазменных технологий при получении высокотемпературных силикатных расплавов значительно расширяет спектр применяемого исходного сырья и дает возможность использовать тугоплавкие силикатсодержащие материалы, температура плавления которых достигает 1700 $^{\circ}$C и более. Наряду с этим решается проблема утилизации техногенных отходов, содержащих в своем составе значительное количество SiO_2, путем переработки их в минеральные во-

локна в плазмохимическом реакторе [98, 99]. Разработанная электроплазменная установка позволяет получать силикатный расплав из мелкодисперсного сырьевого материала, что невозможно при использовании традиционных плавильных агрегатов, где используется кусковой материал. Экспериментальным исследованиям получения силикатных расплавов предшествовал теоретический анализ, который позволил установить теплофизические параметры, обеспечивающие конвективный теплоперенос в объеме плавильной печи, а также провести математическое моделирование течения силикатного расплава.

Процесс подачи сырьевых материалов в существующих электроплазменных установках [98, 99] осуществляется путем засыпания частиц сверху в плавильную печь в область горения плазменной дуги. Однако, как показали эксперименты, плазменный поток выдувает их из области выработки расплава, в этом случае большее количество мелкодисперсных частиц не участвует в процессе плавления. Для исключения этого недостатка разработана электроплазменная установка, имеющая принципиально новую схему подачи сырья, основанную на использовании шнекового дозатора и осуществляющую процесс подачи сырья с боковой части плавильной печи в область образованного силикатного расплава [100, 101]. Под действием высокой температуры плазменного потока (3000–3500 $^{\circ}$C) сырьевой материал плавится и гомогенизируется. Далее частицы подаваемого сырья смешиваются с высокотемпературным силикатным расплавом и равномерно расплавляются. Кроме того, такого рода подача сырья позволяет исключить потерю мелкодисперсных частиц, выдуваемых потоком низкотемпературной плазмы. Все это способствует поддержанию однородности и низкой вязкости расплава по всему объему печи. Для математического описания представленного выше процесса рассматривается двумерная краевая задача нестационарного конвективного теплопереноса в объеме плавильной печи с входным и выходным отверстиями в прямоугольной декартовой системе координат.

3.1.1. Математическое моделирование процессов теплопереноса и методы его реализации при плавлении дисперсных силикатов

При проведении анализа предполагается, что режим течения расплава в полости печи является ламинарным (рисунок 3.1). В начальный момент времени расплав занимает весь объем плавильной печи и характеризуется определенной температурой T_0. Далее открываются заслонки входного и выходного отверстий. На входе подается материал с теплофизическими характеристиками, совпадающими с параметрами силикатного расплава, но со своей температурой T_{in}.

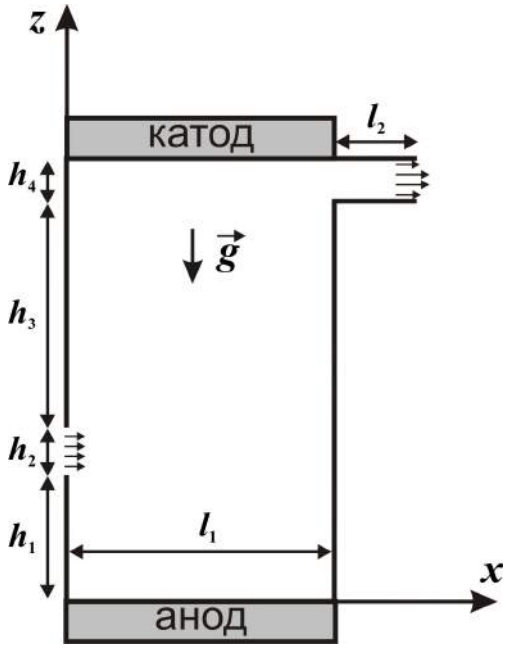


Рисунок 3.1 – Область решения задачи

Моделируется течение силикатного расплава при следующих предположениях: во входном сечении задается постоянный расход материала; температура подаваемого материала ниже температуры расплава; внутри печи учитывается влияние джоулева нагрева; расплав моделируется несжимаемой ньютоновской средой с теплофизическими характеристиками, зависящими от температуры; влияние подъемной силы учитывается на основе приближения Буссинеска.

В такой постановке процесс переноса тепла в рассматриваемой области описывается системой двумерных нестационарных уравнений течения вязкой среды с переменными свойствами [102]:

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial z}=0, \tag{3.1}$$

$$\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial z}\right)=-\frac{\partial p}{\partial x}+2\frac{\partial}{\partial x}\left(\mu(T)\frac{\partial u}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left[\mu(T)\left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\right], \tag{3.2}$$

$$\begin{aligned}&\rho\left(\frac{\partial v}{\partial t}+u\frac{\partial v}{\partial x}+v\frac{\partial v}{\partial z}\right)=-\frac{\partial p}{\partial z}+2\frac{\partial}{\partial z}\left(\mu(T)\frac{\partial v}{\partial z}\right)+\\&+\frac{\partial}{\partial x}\left[\mu(T)\left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\right]+\rho g\beta(T-T_0),\end{aligned} \tag{3.3}$$

$$\rho\tilde{n}(T)\left(\frac{\partial T}{\partial t}+u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial z}\right)=\lambda\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right)+\frac{J^2}{\sigma}. \tag{3.4}$$

Здесь x, z – координаты декартовой системы координат; t – время; u, v – составляющие скорости в проекции на оси x, z соответственно; p – давление; ρ – плотность; $\mu(T)$ –коэффициент динамической вязкости расплава; T – температура; T_0 – начальная температура области решения; g – ускорение свободного падения; β – термический коэффициент объемного расширения; $c(T)$ – удельная теплоемкость расплава; λ – коэффициент теплопроводности расплава; J – плотность электрического тока; σ – электропроводность расплава.

Слагаемое J^2/σ характеризует джоулев нагрев вследствие протекания электрического тока между анодом и катодом. Расплав материала посредством низкотемпературной плазмы происходит на начальной стадии, а после того, как первоначальный материал расплавлен, температура расплава поддерживается на основе джоулева нагрева. В настоящей работе проведено моделирование второго, более длительного этапа работы плавильной печи, когда температура в печи поддерживается за счет теплового эффекта электрического тока.

Для замыкания представленной системы уравнений использовались следующие зависимости динамической вязкости (получена на основе обработки экспериментальных результатов) и теплоемкости (получена на основе данных справочника [103]) силикатного расплава от температуры:

$$\left.\begin{aligned}\mu(T) &= \exp(14.23 - 0.0068 \cdot T),\\ c(T) &= \exp(6.62 + 0.00047 \cdot T).\end{aligned}\right\} \tag{3.5}$$

В начальный момент времени расплав неподвижно находится в печи, соответственно компоненты скорости равны нулю, а температура $T = T_0$.

Граничные условия:

– на входе в плавильную печь задается постоянный расход $(u = u_{in},\ v = 0)$ и постоянная температура $T = T_{in}$;

– на выходе (в конце сливного желоба) формулируются мягкие граничные условия: $\left(\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = v = 0\right)$;

– на стенках печи – условия прилипания для скорости и условия адиабатичности для температуры.

Поскольку целью настоящей работы является анализ гидродинамики и теплопереноса, то целесообразным представляется преобразование сформулированной системы уравнений математической физики к виду, исключающему непосредственный поиск поля давления [104]. Для этого вводятся в рассмотрение функция тока ψ и завихренность скорости ω, которые задаются следующим образом:

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial z}, \quad v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \omega = \mathrm{rot}_y \vec{V} = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Переходя к переменным «функция тока – завихренность скорости», получим следующую систему дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\omega, \tag{3.6}$$

$$\begin{aligned}\rho\left(\frac{\partial \omega}{\partial t} + u\frac{\partial \omega}{\partial x} + v\frac{\partial \omega}{\partial z}\right) &= \frac{\partial^2(\mu\omega)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(\mu\omega)}{\partial z^2} + \\ +2\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial^2 \mu}{\partial z^2}\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial^2 \mu}{\partial x \partial z}\left(\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial u}{\partial x}\right)\right) &+ \rho g \beta \frac{\partial T}{\partial x},\end{aligned} \tag{3.7}$$

$$\rho \tilde{n}(T)\left(\frac{\partial T}{\partial t} + u\frac{\partial T}{\partial x} + v\frac{\partial T}{\partial z}\right) = \lambda\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + \frac{J^2}{\sigma}. \tag{3.8}$$

Начальные и граничные условия для сформулированной системы уравнений (6)–(8) имеют вид:

Начальное условие:

$$\psi(x,z,0)=\omega(x,z,0)=T(x,z,0)-T_0=0.$$

Граничные условия:

– на границах $x=0,\ 0<z<h_1$ и $x=l_1,\ 0<z<h_1+h_2+h_3$:

$$\psi=0,\ \omega=-\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2},\ \frac{\partial T}{\partial x}=0;$$

– на входе в полость $x=0,\ h_1\le z\le h_1+h_2$: $\psi=u_{in}(z-h_1),\ \omega=0,\ T=T_{in}$;

– на границе $x=0,\ h_1+h_2<z<h_1+h_2+h_3+h_4$:

$$\psi=u_{in}h_2,\ \omega=-\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2},\ \frac{\partial T}{\partial x}=0;$$

– на границе $z=0,\ 0<x<l_1$: $\psi=0,\ \omega=-\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2},\ \frac{\partial T}{\partial z}=0;$

– на границе $z=h_1+h_2+h_3+h_4,\ 0<x<l_1+l_2$: $\psi=u_{in}h_2,\ \omega=-\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2},\ \frac{\partial T}{\partial z}=0;$

– на границе $z=h_1+h_2+h_3,\ l_1<x<l_1+l_2$: $\psi=0,\ \omega=-\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2},\ \frac{\partial T}{\partial z}=0;$

– на выходе из области $x=l_1+l_2,\ h_1+h_2+h_3<z<h_1+h_2+h_3+h_4$:

$$\frac{\partial\psi}{\partial x}=\frac{\partial\omega}{\partial x}=\frac{\partial T}{\partial x}=0.$$

Дифференциальные уравнения (3.6)–(3.8) с соответствующими начальными и граничными условиями решены методом конечных разностей на равномерной сетке 200×220. Для аппроксимации конвективных слагаемых в эволюционных уравнениях применялась монотонная схема Самарского [105, 106] второго порядка, позволяющая учесть знак скорости, для диффузионных слагаемых – центральные разности. Значения завихренности на поверхностях стенок определялись по формулам второго порядка точности [105, 106]. Уравнения дисперсии вихря (3.7) и энергии (3.8) решались с использованием локально одномерной схемы Самарского. Полученная таким образом система линейных алгебраических уравнений

(СЛАУ) с трехдиагональной матрицей разрешалась методом прогонки. Для дискретизации уравнения Пуассона (3.6) применялся пятиточечный шаблон “крест” на основе формул симметричной аппроксимации вторых производных. При этом полученная СЛАУ разрешалась методом последовательной верхней релаксации. Оптимальное значение параметра релаксации подбиралось на основе вычислительных экспериментов. Разработанный метод решения был протестирован на модельных задачах [105].

Необходимо отметить, что рассмотрение двумерной модели, с одной стороны, обусловлено трудоемкостью используемого вычислительного аппарата при решении трехмерных задач [107, 108], а с другой стороны – связано с возможностью в дальнейших исследованиях проанализировать эффект третьей координаты. Данное исследование имеет также и самостоятельную теоретическую ценность в отношении разработанной вычислительной модели, позволяющей эффективно реализовывать плоские задачи смешанной конвекции с учетом переменности теплофизических характеристик.

3.1.2. Численное моделирование процессов распространения температурных полей

Численный анализ проведен при следующих значениях входных параметров, характеризующих реальные условия работы плавильной печи: $h_1 = 0{,}15$ м, $h_2 = 0{,}1$ м, $h_3 = 0{,}25$ м, $h_4 = 0{,}05$ м, $l_1 = 0{,}25$ м, $l_2 = 0{,}15$ м, $\rho = 3000$ кг/м^3, $T_{in} = 1200$ К, $T_0 = 1600$ К, $u_{in} = 0{,}019$ м/с, $\lambda = 1{,}3$ Вт/(м·К), $\sigma = 10$ (Ом·м)$^{-1}$, $0 \le t < 50$ с, $J = 42{,}5$; 7349; 73490 А/м^2. Вследствие очень высокой вязкости и низкой теплопроводности используемых тугоплавких материалов (золошлаковые отходы энергетических производств) безразмерные комплексы, характеризующие теплофизические свойства расплава и его режим течения, принимали следующие

значения: $\mathrm{Pr} = \dfrac{\mu(T_0)c(T_0)}{\lambda} \approx 34878,75$,

$\mathrm{Gr} = \dfrac{g\beta\rho^2(T_0 - T_{in})(h_1 + h_2 + h_3 + h_4)^3}{\left[\mu(T_0)\right]^2} \approx 3684,8$, $\mathrm{Re} = \dfrac{\rho u_{in}(h_1 + h_2 + h_3 + h_4)}{\mu(T_0)} \approx 1,1$.

Представленные значения безразмерных комплексов подтверждают правомерность моделирования ламинарного режима течения силикатного расплава [102, 109]. При численном исследовании основное внимание уделялось влиянию фактора нестационарности и плотности электрического тока. Последнее характеризует интенсивность джоулева нагрева и, соответственно, возможность поддержания регламентного значения средней температуры в печи.

На рисунках 3.2–3.4 представлена динамика развития температурных и скоростных полей в анализируемом объекте. Изолинии функции тока и температуры при J = 7349 А/м^2 изображены на рисунке 3.2. В начальный момент времени (t = 5 с) в области входного отверстия формируется температурный фронт, обусловленный введением в полость печи высоковязкой среды с температурой ниже начальной температуры анализируемого объекта. В результате формирования температурного градиента в зоне входного сечения зарождается рециркуляционное течение, препятствующее непосредственному выходу материала в центральную часть полости. С ростом времени наблюдается продвижение температурного фронта и соответственно охлаждение нижней части полости, что приводит к снижению температурного напора и уменьшению интенсивности вихря – $\left|\psi\right|_{\max}^{t=5} = 0,00284\,\dfrac{\text{м}^2}{\text{с}}$, $\left|\psi\right|_{\max}^{t=10} = 0,00259\,\dfrac{\text{м}^2}{\text{с}}$, $\left|\psi\right|_{\max}^{t=15} = 0,0024\,\dfrac{\text{м}^2}{\text{с}}$, $\left|\psi\right|_{\max}^{t=20} = 0,0022\,\dfrac{\text{м}^2}{\text{с}}$. Последнее проявляется в расширении зоны восходящего потока вблизи стенки: x = 0,25 м.

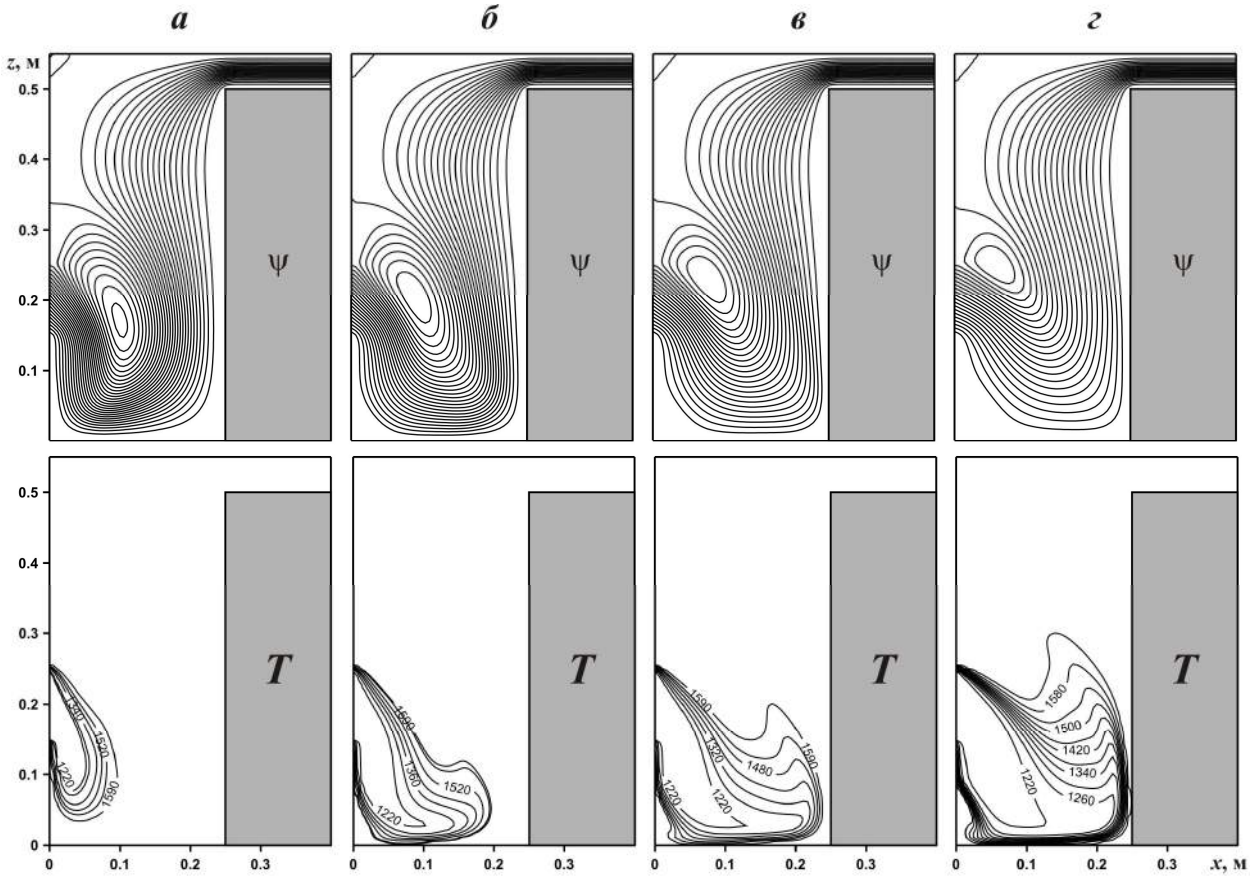


Рисунок 3.2 – Изолинии функции тока ψ и температуры T при $J = 7349$ А/м^2:
$t = 5$ с – *а*, $t = 10$ с – *б*, $t = 15$ с – *в*, $t = 20$ с – *г*

На рисунке 3.3 представлено влияние фактора нестационарности на профили температуры в сечении $x = 0{,}1$ м при $J = 7349$ А/м^2. Как отмечалось выше, с течением времени наблюдается снижение температуры в нижней части полости с последующим продвижением фронта пониженной температуры в центральную зону. Необходимо отметить, что определяющим механизмом переноса энергии уже при $t = 20$ является теплопроводность. Незначительное влияние джоулева нагрева можно проследить по росту температуры с течением времени при $z > 0{,}2$ м.

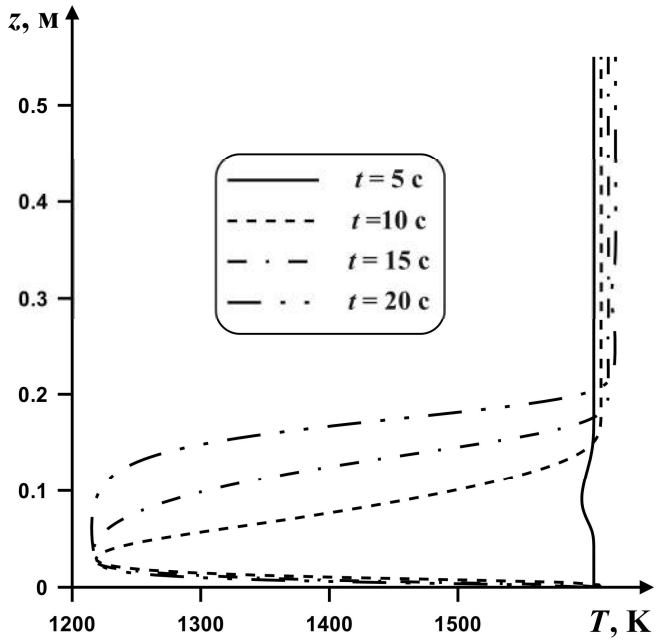


Рисунок 3.3 – Профили температуры T при $x = 0.1$ м, $J = 7349$ А/м^2 и различных t

Распределения вертикальной компоненты скорости по координате x в трех различных z-сечениях плавильной печи при $J = 7349$ А/м^2 представлены на рисунке 3.4. С ростом времени наблюдается расширение зоны и снижение скорости входного нисходящего потока вследствие уменьшения интенсивности рециркуляции вблизи границы: $x = 0$. Интенсивность восходящего течения вблизи противоположной стенки $x = 0{,}25$ возрастает на начальном временном этапе, после чего наблюдается формирование динамического пограничного слоя, отражающего увеличение скорости только на границе этого слоя. В сечении $z = 0{,}2$ с ростом времени уменьшается вертикальная компонента скорости нисходящего и восходящего потоков вследствие изменения конфигурации течения – наблюдается уменьшение входной рециркуляции и соответственно входной поток начинает несколько изменять направление движения (рисунок 3.2). В верхней части полости происходит расширение потока и незначительное снижение максимальной скорости.

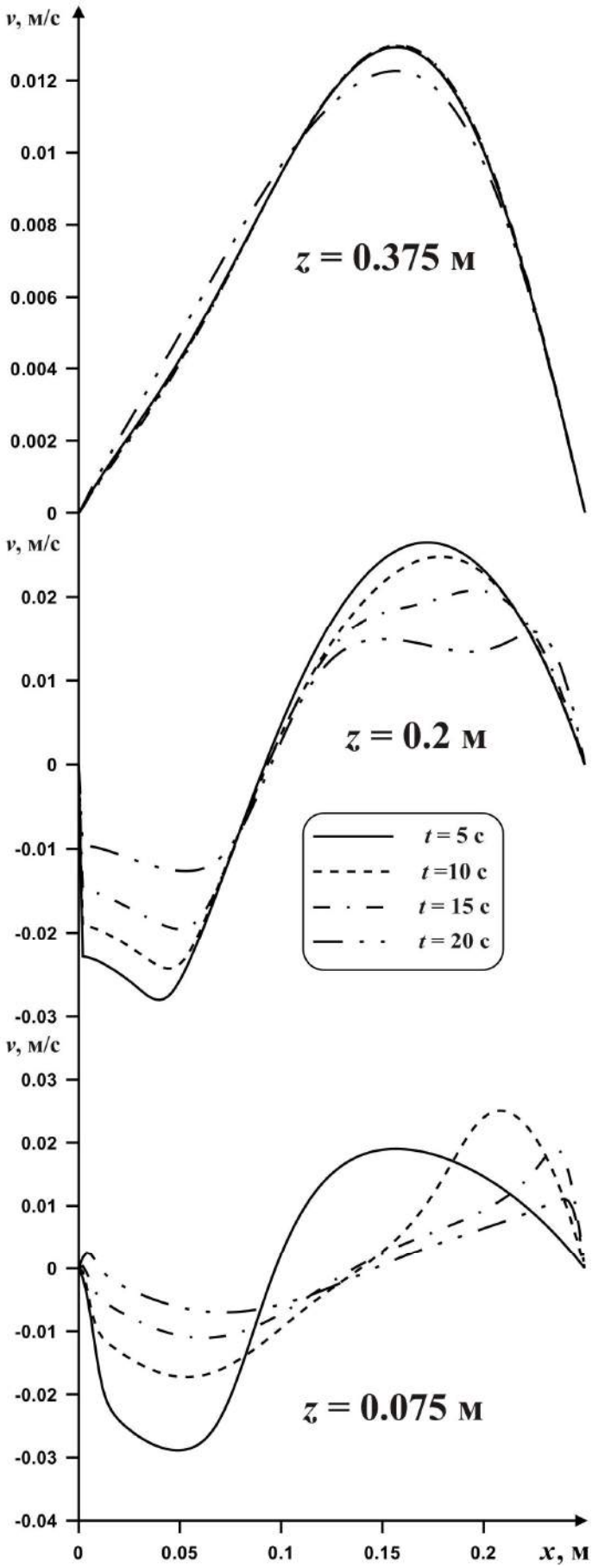


Рисунок 3.4 – Профили вертикальной компоненты скорости $v(x)$ в сечениях по координате z при $J = 7349$ А/м^2 и различных значениях t

На рисунках 3.5, 3.6 показано влияние плотности электрического тока на структуру течения и теплоперенос. При малых значениях J (рисунок 3.5, *а*) прогрев полости не наблюдается. Как отмечалось выше (рисунок 3.3), при $J = 7349$ А/м^2 в зоне $z > 0{,}2$ происходит незначительное повышение температуры. В случае $J = 73490$ А/м^2 (рис. 3.5, *в*) существенный рост температуры в полости вызван джоулевым нагревом, что отражается также и на структуре течения.

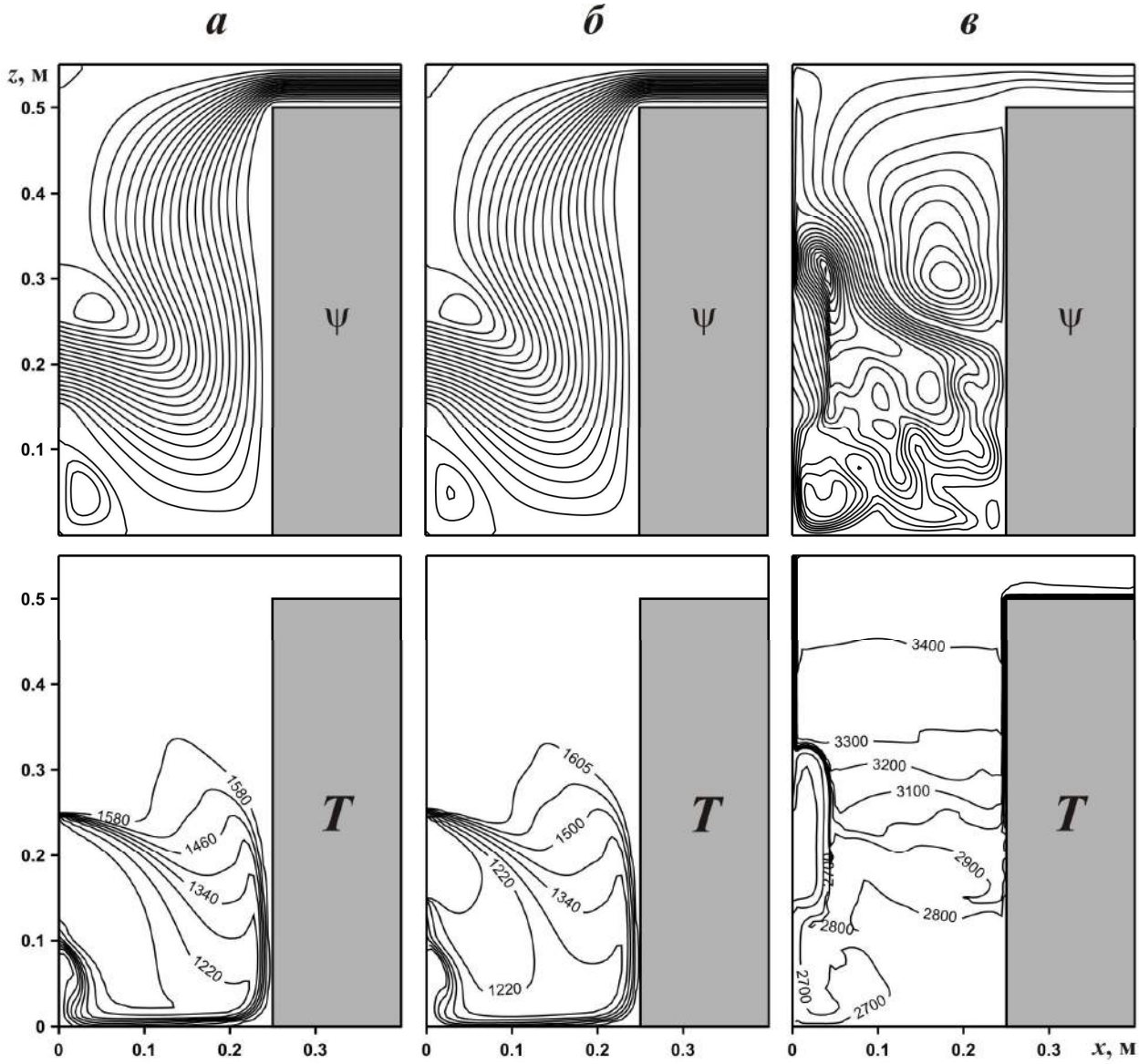


Рисунок 3.5 – Изолинии функции тока ψ и температуры T при $t = 25$ с:
$J = 42.5$ А/м^2 – *а*, $J = 7349$ А/м^2 – *б*, $J = 73490$ А/м^2 – *в*

Профили температуры в сечении $x = 0{,}1$ м при $t = 25$ с и различных значениях плотности электрического тока, представленные на рисунке 3.6, полностью отражают преобладание интенсивности джоулева нагрева над продвижением фронта пониженной температуры со стороны входного сечения.

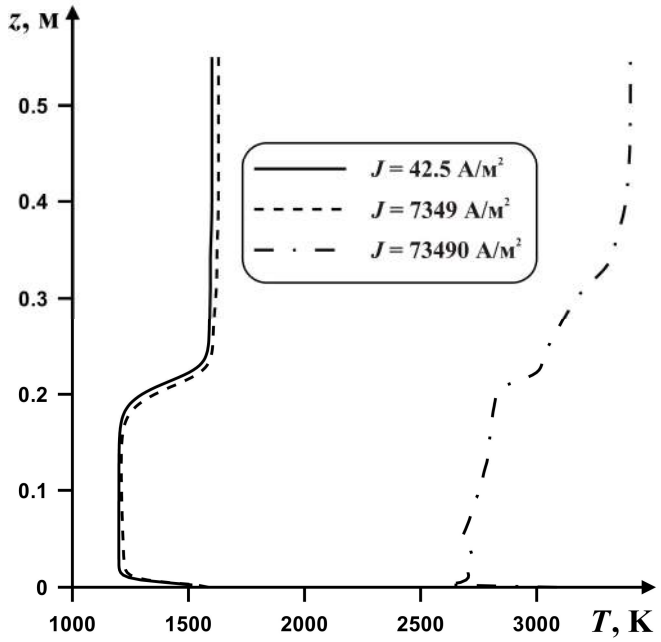


Рисунок 3.6 – Профили температуры $T(z)$ в сечении $x = 0.1$ м, $t = 25$ с и различных J

Проведенный численный анализ установил возможность комплексного исследования процессов переноса массы, импульса и энергии в представленном объекте на основе преобразованных переменных «функция тока – завихренность скорости». В результате проведенных исследований установлено, что формирование рециркуляционной зоны вблизи входного сечения на начальном временном этапе отражается на более качественном расплавлении поступающего в печь материала. Под качественным расплавлением материала в рассматриваемой математической постановке подразумевается более длительный прогрев материала. Повышение времени прогрева материала может достигаться путем увеличения времени пребывания его в полости печи. Образование рециркуляционной зоны вблизи входного отверстия естественным образом приводит к необходимости продвижения материала сначала к основанию плавильной печи, а оттуда, в соответствии с рассчитанными линиями тока, вдоль правой стенки полости к выходному отверстию. Такая траектория движения расплава представляется наиболее оптимальной в отношении роста времени прогрева материала и не требует дополнительного изменения конфигурации плавильной печи.

3.2. Образование расплавов из тугоплавких силикатных смесей в условиях низкотемпературной плазмы

Тепловые условия для получения необходимой температуры и вязкости расплава из тугоплавких силикатсодержащих материалов создаются за счет использования потоков ионизированного газа (высокоэнергетических плазменных потоков). В такой постановке математическое моделирование сводится к рассмотрению краевой задачи нестационарного турбулентного сопряженного конвективно-кондуктивного теплопереноса в замкнутом объеме печи. При проведении анализа предполагается, что потоки низкотемпературной плазмы в полости печи являются турбулентными. Ионизированный газ считается вязкой, теплопроводной, несжимаемой ньютоновской жидкостью. Гидродинамические и теплофизические характеристики ионизированного газа принимаются постоянными, за исключением коэффициента теплопроводности. Движение плазменных потоков и теплоотдача во внутреннем объеме принимаются пространственными. В полости печи также учитывается теплообмен излучением на основе приближения Росселанда (или приближения оптически толстого слоя) [110, 111]. Предполагается, что в полость печи из плазменного генератора поступает высокотемпературный ионизированный газ, который и нагревает внутренний объем.

В такой постановке процесс переноса тепла в рассматриваемой области описывается системой нестационарных, осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье–Стокса для газовой фазы [112] и уравнением теплопроводности для твердой фазы [113]. В качестве замыкающей модели турбулентности применяется стандартная «*k*-ε» модель [114]. Из соображений простоты целесообразно представить систему уравнений математической физики в тензорном виде:

– для плазменной фазы

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0, \tag{3.9}$$

$$\rho_g \frac{\partial U_i}{\partial t} + \rho_g U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu_g \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j \partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho_g c_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}\left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3}\rho_g k \delta_{ij}\right), \tag{3.10}$$

$$\rho_g C_{pg}\left(\frac{\partial T_g}{\partial t}+U_j\frac{\partial T_g}{\partial x_j}\right)=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\kappa_g\frac{\partial T_g}{\partial x_j}+C_{pg}\rho_g\frac{c_\mu k^2}{\mathrm{Pr}_t\,\varepsilon}\frac{\partial T_g}{\partial x_i}+\int_0^\infty\frac{4}{3\chi_\lambda}\frac{\partial e_{b\lambda}}{\partial x_j}d\lambda\right), \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial k}{\partial t}+U_j\frac{\partial k}{\partial x_j}=\frac{\partial}{\partial x_j}\left[\left(\nu_g+\frac{c_\mu k^2}{\sigma_k\varepsilon}\right)\frac{\partial k}{\partial x_j}\right]+c_\mu\frac{k^2}{\varepsilon}\left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j}+\frac{\partial U_j}{\partial x_i}\right)\frac{\partial U_i}{\partial x_j}-\varepsilon, \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}+U_j\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}=\frac{\partial}{\partial x_j}\left[\left(\nu_g+\frac{c_\mu k^2}{\sigma_\varepsilon\varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}\right]+\left(c_{1\varepsilon}c_\mu\frac{k^2}{\varepsilon}\left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j}+\frac{\partial U_j}{\partial x_i}\right)\frac{\partial U_i}{\partial x_j}-c_{2\varepsilon}\varepsilon\right)\frac{\varepsilon}{k}, \quad (3.13)$$

– для твердой фазы

$$\rho_i C_{pi}\frac{\partial T_i}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\kappa_i\frac{\partial T_i}{\partial x_j}\right). \quad (3.14)$$

где x_i – координаты декартовой системы координат (x, y, z); U_i – проекции вектора скорости на оси декартовой системы координат; t – время; ρ_g – плотность ионизированного газа; p – давление; μ_g – коэффициент молекулярной динамической вязкости газа; C_{pg} – теплоемкость газа при постоянном давлении; T_g – температура газа; κ_g – коэффициент теплопроводности газа; λ – длина волны излучения; χ_λ – коэффициент поглощения среды; $e_{b\lambda}$ – спектральная излучательная способность (плотность потока излучения) абсолютно черного тела; ρ_i – плотность i-го элемента твердого материала; C_{pi} – теплоемкость i-го элемента твердого материала при постоянном давлении; T_i – температура i-го элемента твердого материала; κ_i – коэффициент теплопроводности i-го элемента твердого материала; k – кинетическая энергия турбулентности; $\delta_{ij}=\begin{cases}1, & i=j,\\ 0, & i\neq j,\end{cases}$ – символ Кронекера; ε – скорость диссипации кинетической энергии турбулентности; ν_g – коэффициент молекулярной кинематический вязкости газа; $c_\mu, \sigma_k, \sigma_\varepsilon, c_{1\varepsilon}, c_{2\varepsilon}, \mathrm{Pr}_t$ – эмпирические константы «k-ε» модели турбулентности [114].

В начальный момент времени в печи находится масса засыпанного материала и воздух, которые характеризуются температурой окружающей среды. С помощью осциллятора инициируется основная дуга генератора низкотемпературной

плазмы. После этого образовавшийся высокотемпературный плазменный поток поступает в полость печи, что приводит к интенсификации процессов теплопереноса. В зоне подачи ионизированного газа в плазмохимический реактор для скоростей выставляются граничные условия первого рода, определяющие постоянное значение скорости в направлении оси плазмотрона. В зоне выхода плазменного потока для скорости выставляются условия симметрии.

На первом этапе запуска происходит нагрев внутреннего пространства печи и засыпанного материала до температуры плавления.

Граничные условия:

– на внешних границах ограждающей конструкции реактора и окружающей среды записываются граничные условия, учитывающие конвективный теплообмен

$$-\kappa_i \frac{\partial T_i}{\partial \vec{n}} = \alpha \left(T^e - T_i \right),$$

где i соответствует материалу ограждающей конструкции, α – коэффициент теплообмена, T^e – температура окружающей среды, $\vec{n}$ – орт внешней нормали к границе;

– на всех участках области решения (кроме границы фазового перехода), где происходит сопряжение материалов с различными теплофизическими параметрами, выполнялись условия 4-го рода:

$$\begin{cases} T_i = T_j, \\ \kappa_i \dfrac{\partial T_i}{\partial n} = \kappa_j \dfrac{\partial T_j}{\partial n}, \end{cases} \quad i \neq j.$$

– на границе фазового перехода (S):

$$\begin{cases} T_m\big|_S = T_g\big|_S = T_*, \\ \kappa_m \dfrac{\partial T_m}{\partial \vec{n}}\bigg|_S - \kappa_g \dfrac{\partial T_g}{\partial \vec{n}}\bigg|_S = L\rho_m \dfrac{\partial S}{\partial t}, \end{cases}$$

где L – удельная теплота фазового перехода, $\frac{\partial S}{\partial t}$ – скорость движения свободной границы, T_m – температура расплава, T_* – температура плавления, κ_m – коэффициент теплопроводности расплава, ρ_m – плотность расплава.

– на твердых стенках для скорости ставятся условия «прилипания».

После достижения температуры плавления образуется электропроводный силикатный расплав, создающий интенсивные конвективные потоки во внутренней области печи, т. е. осуществляется комбинированный (плазменный и омический) нагрев материала. В этот момент добавляются граничные условия второго рода на плазмотроне – постоянный тепловой поток. При этом необходимо учесть, что при достижении температуры плавления расплав начинает перемешиваться, т. е. формируется процесс движения расплава.

На втором этапе формирования расплава добавляются уравнения Стокса, описывающие медленное течение самого расплава. Сформулированная краевая задача с соответствующими начальными и граничными условиями описывает процесс формирования и движения расплава в условиях турбулентного газового нагрева и кондуктивного теплопереноса.

Таким образом, сформулирована математическая модель, описывающая полный процесс плавления шихты. В предложенной модели учитывается тепловая инерционность как ограждающих конструкций, так и самой шихты. Проведенные исследования открывают области получения высокотемпературного силикатного расплава в плазмохимическом реакторе нового поколения [101] с дальнейшим преобразованием его в высококачественные строительные материалы (минеральное волокно, стеклокристаллические изделия, кварцевую керамику и т. п.).

Эксперименты показали, что энергии низкотемпературной плазмы и реализуемого поля температур плазменного генератора достаточно для плавления силикатсодержащих материалов, имеющих температуру плавления 1700 °С и выше. Для полноты исследований необходимо определение теплофизических параметров используемой электроплазменной установки, обеспечивающих реализацию высококонцентрированных тепловых потоков, а также изучение закономерности

распределения температурного поля при получении расплава на границе «воздух – твердое тело».

На границе раздела твердой и жидкой фаз в процессе образования высокотемпературных силикатных расплавов под воздействием высококонцентрированных тепловых потоков устанавливается температура, равная температуре плавления сырья. Этот процесс в теплофизической постановке термического воздействия на тугоплавкие силикатсодержащие материалы (твердое тело) может быть представлен следующим образом (рисунок 3.7) [110–112].

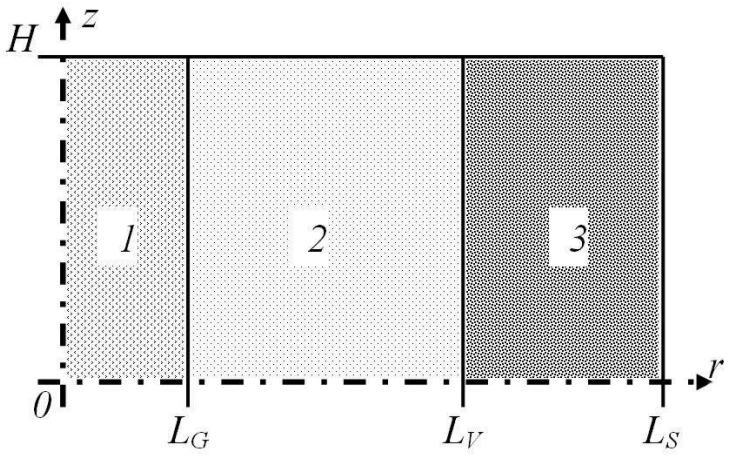


Рисунок 3.7 – Область решения задачи:
1 – плазменный шнур; *2* – окружающая среда (воздух);
3 – силикатсодержащий материал (твердое тело)

В данной схеме приняты следующие обозначения: z, r – цилиндрические оси координат; $0z$ – ось плазменного шнура (столба дуги); H – продольный размер области; L_s – поперечный размер области решения; L_G – расстояние от оси плазменного шнура до границы раздела между плазменным шнуром и окружающей средой; L_V – расстояние от оси плазменного шнура до границы раздела между окружающей средой и твердым телом.

Температурное поле в любой точке твердого тела, расположенного вблизи цилиндрической полости радиусом L_G, формируется под влиянием теплового источника q_G – плазменного шнура. Изменение энергетических режимов источника питания АПР-404 позволяло реализовывать удельные тепловые потоки в диапазоне $q_G = (1–3)\cdot 10^6$ Вт/м^2 (таблица 3.1). Начальная температура в полости и в массиве принимается равной температуре окружающей среды $T_0 = 27$ °С. Вектор тепло-

вого потока, порожденный плазменным шнуром, действует в радиальном направлении в течение времени $\tau_К$. Предварительно были установлены рабочие режимы плазменного генератора и теплофизические параметры дугового разряда.

Таблица 3.1 – Рабочий режим и теплофизические параметры плазмотрона

№ режимов	Мощность плазмотрона, кВт	Сила тока, А	Напряжение, В	Удельный тепловой поток, Вт/м^2
1	24	200	120	$1 \cdot 10^6$
2	36	200	180	$1{,}5 \cdot 10^6$
3	56	400	140	$2{,}4 \cdot 10^6$

В общем случае математически задача описания процесса переноса тепла от плазменного шнура через воздушную прослойку и твердое тело формулируется в сопряженной постановке, с учетом условий сопряжения на границе раздела сред «воздушная прослойка – твердое тело». В [112] показано, что в рассматриваемых условиях при протяженности воздушной прослойки $(15–20) \cdot 10^{-3}$ м и плотности теплового потока от плазменного шнура $q_G = (1–3) \cdot 10^6$ Вт/м^2 потери тепла в прослойке пренебрежимо малы (менее 10 %). В связи с этим возможна постановка задачи переноса тепла от плазменного шнура к поверхности твердого тела без учета воздушной прослойки.

Задача распределения температурного поля по текущему радиусу r за время действия $\tau_К$ теплового потока q_G сводится к решению нестационарного уравнения теплопроводности с соответствующими начальным и граничными условиями, имеет следующий вид.

Уравнение энергии:

$$\rho c_p \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right), \qquad (3.15)$$

$$0 < r < L_S,\ 0 < t \le \tau_k.$$

Начальное условие:

$$t = 0,\ 0 \le r \le L_S:\ T(r,t) = T_0. \qquad (3.16)$$

Граничные условия:

$$t > 0,\ r = L_V:\ -\lambda_S \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} = q_G, \tag{3.17}$$

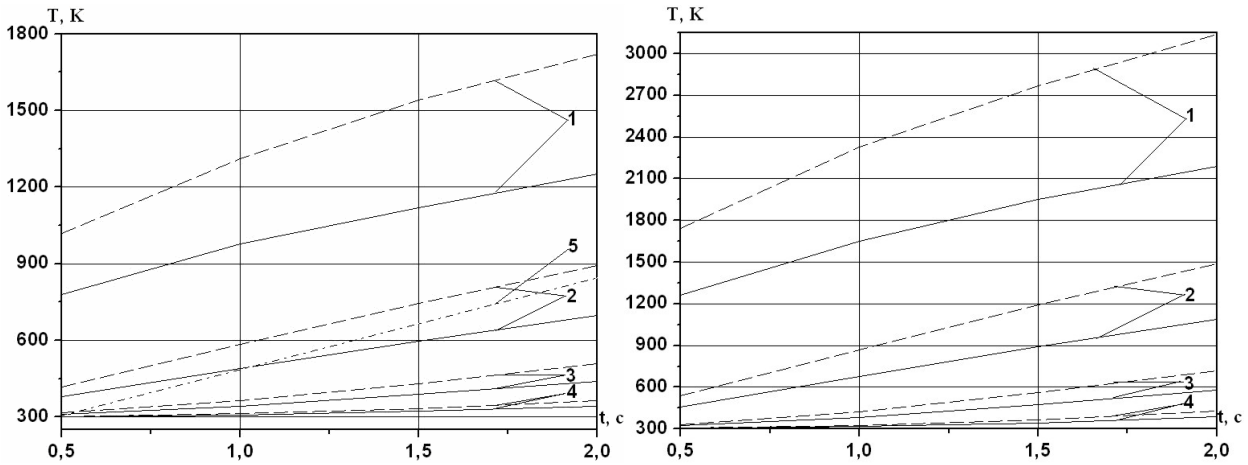
$$t > 0,\ r = L_S:\ T_S(r,t) = T_0. \tag{3.18}$$

В математической модели (3.15) – (3.18) приняты следующие обозначения: *r, z* – цилиндрические координаты; *t* – время; *T* – температура; ρ – плотность; *c* – коэффициент удельной теплоемкости; λ – коэффициент теплопроводности; Индексы «G», «S» относятся к характеристикам плазменного шнура и твердого тела.

Для численного решения поставленной задачи использовался метод контрольных объемов [113]. Дифференциальное уравнение (3.15) аппроксимировалось неявной трехточечной схемой. Диффузионные члены аппроксимировались центральной схемой второго порядка. Система линейных алгебраических уравнений решалась методом трехточечной прогонки. Метод и алгоритм численного решения тестировались на последовательности сгущающихся сеток. Численные исследования проводились при сеточных параметрах, дальнейшее уменьшение которых не приводило к заметным отклонениям результатов вычислений. Численное исследование процесса теплообмена между плазменным шнуром, окружающей средой и твердым телом проведено при следующих значениях параметров: начальной температуры T_0 = 27 °С, плотности теплового потока плазменного шнура $q_G = (1–3)\cdot 10^6$ Вт/м^2. Теплофизические характеристики твердого тела: c_V = 1,2 кДж/(кг·град), λ_V = 0,17 Вт/(м·град), ρ_V = 1,2 кг/м^3, c_S = 890 Дж/(кг·град), λ_s = 1,4 Вт/(м·град), ρ_s = 2200 кг/м^3. Геометрические характеристики: L_G = 0,005 м, L_V = 0,015 м, L_S = 0,02 м.

Расчеты выполнялись при изменении плотности теплового потока $q_G = 1–3\cdot 10^6$ Вт/м^2, при радиусе рабочей зоны концентратора 3 L_S = 0,02 м.

С целью проверки численных результатов была экспериментально с использованием платино-родиевой термопары определена температура на глубине 1 мм при плотности теплового потока $q_G = 1{,}5\cdot 10^6$ Вт/м^2. Отличие численных и экспериментальных данных в указанных условиях незначительно, менее 20 % (рисунок 3.8, кривая *5*).



а *б*

Рисунок 3.8 – Изменение температуры твердого тела в различных сечениях со временем:
а) – $q_G = 1 \cdot 10^6$ Вт/м^2, --- $q_G = 1{,}5 \cdot 10^6$ Вт/м^2;
б) – $q_G = 2 \cdot 10^6$ Вт/м^2, --- $q_G = 3 \cdot 10^6$ Вт/м^2;
1 – на поверхности; *2* – на глубине 1 мм; *3* – на глубине 2 мм; *4* – на глубине 3 мм;
5 – показание термопары, заделанной на 1 мм от нагреваемой поверхности при $q_G = 1{,}5 \cdot 10^6$ Вт/м^2

Для определения максимально возможного диапазона температуры твердого тела при изменении удельного теплового потока $q_G = (1–3) \cdot 10^6$ Вт/м^2, использовалось стационарное решение поставленной задачи (3.15) – (3.18), которое описывается следующим аналитическим выражением:

$$T(r) = \frac{q_V L_V^2}{4\lambda_S}\left(2\ln(\frac{r}{L_S}) + \frac{L_S^2}{L_V^2} - \frac{r^2}{L_V^2}\right) - \frac{q_G L_V}{\lambda_S}\ln(\frac{r}{L_S}) + T_0, \qquad (3.19)$$

где q_V – внутренний источник тепловыделения.

Используя аналитическое решение (3.19) поставленной задачи (3.15) – (3.18) при аналогичных значениях теплофизических и геометрических параметров и при изменении плотности теплового потока $q_G = (1–3) \cdot 10^6$ Вт/м^2, были получены стационарные распределения температурного поля в твердом теле (рисунок 3.9).

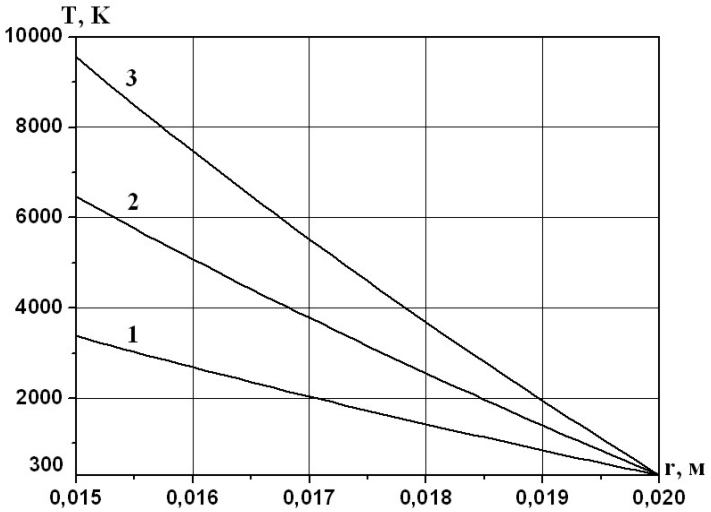


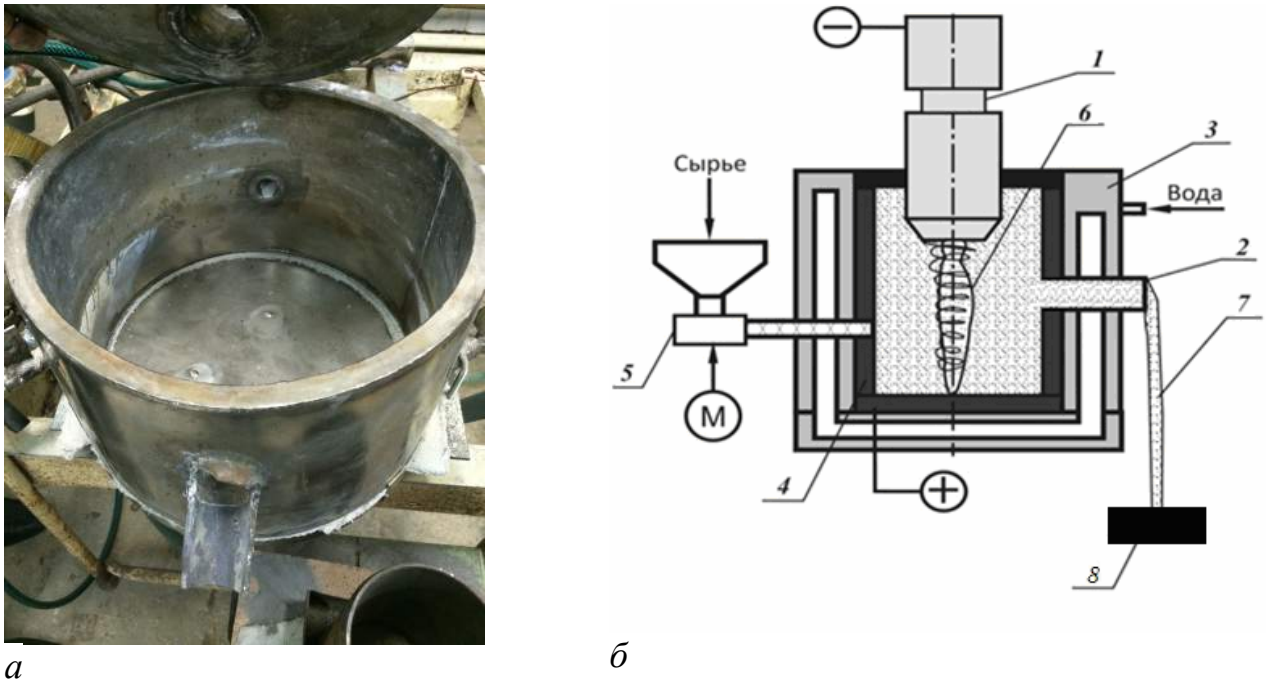
Рисунок 3.9 – Распределение температурного поля в твердом теле при различной интенсивности теплового потока q_G : *1* – $1 \cdot 10^6$ Вт/м^2, *2* – $2 \cdot 10^6$ Вт/м^2, *3* – $3 \cdot 10^6$ Вт/м^2

В результате численных расчетов математической модели (3.15) – (3.18) при изменении теплового потока $q_G = 2–3 \cdot 10^6$ Вт/м^2, реализуемое поле температур силикатного сырья соответствует плавлению материала ($T = 1800–2000$ K) на глубину 2 мм от границы раздела фаз воздух – силикатный материал. При удалении на глубину материала 2–5 мм значение температуры ($T < 1000$ K) соответствует интервалу сохранения физических свойств твердого тела (рисунок 3.8). Анализ стационарного распределения температурного поля также подтверждает снижение температуры ($T < 1000$ K) при удалении от оси плазменного шнура на 19,5 мм.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены технологические параметры экспериментальной установки. Полученные результаты численного моделирования позволяют сделать вывод о том, что реализующееся поле температур соответствует условиям получения расплава на границе «воздух – твердое тело» и энергии генератора низкотемпературной плазмы достаточно для получения высокотемпературных силикатных расплавов.

3.3. Расчет времени плавления частицы кварца в условиях низкотемпературной плазмы

Для определения границ дисперсности порошка подаваемого в агрегат низкотемпературной плазмы, произведен расчет времени плавления частицы кварца в условиях низкотемпературной плазмы радиусом от 10^{-6} м до 10^{-3} м. Предполагается, что процесс плавления частиц осуществляется в электроплазменной установке для получения высокотемпературных силикатных расплавов (рисунок 3.10).



а *б*

Рисунок 3.10 – Общий вид (*а*) и схема (*б*) установки
для получения высокотемпературных силикатных расплавов:
1 – плазмотрон; *2* – сливной желоб; *3* – водоохлаждаемая плавильная печь;
4 – графитовый тигель; *5* – шнековый дозатор; *6* – плазменная дуга;
7 – расплав; *8* – узел сбора расплава

Принцип действия экспериментальной электроплазменной установки основан на взаимодействии энергии низкотемпературной плазмы с частицами кварца, при котором порошкообразный сырьевой материал расплавляется под действием высококонцентрированных тепловых потоков. При проведении эксперимента использовалась водоохлаждаемая плавильная печь, диаметр которой D = 0.285 м; высота H = 0.180 м; объем V = 0.011 м^3; высота расплава (слива) $h_{\text{расп}}$ = 0.1 м.

Плазмотрон, используемый в составе установки, имеет характеристики, представленные в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Рабочие режимы и теплофизические параметры плазмотрона

№ режимов	Мощность плазмотрона, кВт	Сила тока, А	Напряжение, В	Удельный тепловой поток, Вт/м^2
1	24	200	120	$1 \cdot 10^6$
2	36	200	180	$1{,}5 \cdot 10^6$
3	56	400	140	$2{,}4 \cdot 10^6$

Песок, распространенный в природе, чаще всего представляет собой зерна диоксида кремния (SiO_2). Наиболее распространенной формой существования диоксида кремния SiO_2 является α-кварц. Согласно литературе, при нагреве диоксида кремния или при изменении давления в системе возможен ряд фазовых переходов SiO_2 [115]. Часто фазовые переходы представляют схемой: $\alpha_{\text{кварц}} \xrightarrow{T=573^\circ C} \beta_{\text{кварц}} \xrightarrow{T=870^\circ C} \beta_{\text{тридимит}} \xrightarrow{T=1470^\circ C} \beta_{\text{кристобалит}} \xrightarrow{T=1713^\circ C}$ расплав. Однако есть теория, что в присутствии электрического поля диаграмма фазовых переходов упрощается. При нагреве исходная форма кремнезема, α-кварц, претерпевает фазовые превращения, которые в общем виде определяются: $\alpha_{\text{кварц}} \xrightarrow{T=573^\circ C} \beta_{\text{кварц}} \xrightarrow{T=1050^\circ C} \beta_{\text{кристобалит}} \xrightarrow{T=1713^\circ C}$ расплав [116].

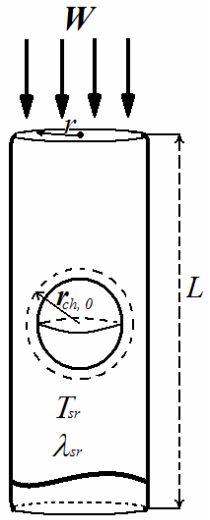


Рисунок 3.11 – Схема плазменного воздействия

При переходе из одной фазы в другую меняется плотность ρ_{ch} и удельная теплоемкость c_{ch} вещества. Так как диоксид кремния имеет кристаллическую структуру, то итоговая фаза β-кристобалит при нагреве плавится, температура плавления $T_{pl} = 1713\ ^\circ C$ [116].

Плавление частицы кварца происходит в потоке низкотемпературной плазмы, представляющем собой цилиндрическую трубку радиуса r, протяженностью L

(рисунок 3.11). Через плазмотрон со стационарной объемной скоростью W протекает плазмообразующий газ. Газ на первом этапе прогревает частицы до температуры плавления, а после расплавления нагревает получившийся расплав до стационарной температуры. После заполнения объема установки расплавом частицы кварца попадают сразу в расплав, нагреваются за счет теплообмена с расплавом.

Процесс плавления частиц в предварительно разогретой среде можно разделить на три основные стадии:

1) нагрев частицы до температуры плавления ($0 < t \le t_1$);

2) плавление частицы ($t_1 < t \le t_2$);

3) последующий разогрев расплава до конечной температуры ($t_2 < t \le t_3$).

При проведении расчетов время всего процесса целесообразно разделить на интервалы $0 < t \le t_1$ и $t_1 < t \le t_2$. Здесь t_1 – время, за которое частица разогревается до температуры плавления T_{pl}, t_2 – время завершения процесса плавления частиц, t_3 – время установления равновесного состояния (температура частиц становится равной температуре расплава T_{ras}).

Уравнение энергии частицы на этапе разогрева до температуры плавления запишется в виде:

$$c_{ch}\rho_{ch}V_{ch}\frac{dT_{ch}}{dt} = \alpha S_{ch}\left(T_{sr} - T_{ch}\right) + Q_{el}. \qquad (3.20)$$

$$T_{ch}(0) = T_b. \qquad (3.21)$$

В уравнениях (3.20) – (3.21) использованы следующие обозначения:

t – время; T – температура; c – удельная теплоемкость; ρ – плотность; α – коэффициент теплоообмена; $S_{ch,0} = 4\pi r_{ch,0}^2$ – площадь поверхности частицы при начальном радиусе частицы $r_{ch,0}$; $V_{ch,0} = \frac{4}{3}\pi r_{ch,0}^3$ – объем частицы при $r_{ch,0}$; Q_{el} – теплоприход от электрического нагрева.

Индексами *ch*, *sr* и *b* отмечены параметры, относящиеся к частице кварца, к окружающей среде и начальные параметры соответственно.

Коэффициент теплообмена α определяется через число Нуссельта:

$$\alpha = \frac{\lambda_{sr}\,\mathrm{Nu}}{r_{ch}}.$$

После того как температура частицы кварца достигает температуры плавления, принимаем, что все тепло, получаемое частицей за счет теплообмена и джоулева тепла, тратится на плавление.

С учетом сделанного предположения объем твердой (кристаллической) части частицы на этапе плавления меняется согласно уравнениям:

$$\rho_{ch} q_{pl} \frac{dV_{ch}}{dt} = \alpha S_{ch}\left(T_{pl} - T_{sr}\right) - Q_{el}, \tag{3.22}$$

$$V_{ch}(0) = V_{ch,0},\ S_{ch}(0) = S_{ch,0}, \tag{3.23}$$

где q_{pl} – удельная теплота плавления; $m_{ch} = \rho_{ch} V_{ch}$ – масса частицы песка.

Аналитическое решение поставленной задачи сводится к тому, что при нагреве частицы кварца до температуры плавления $\left(T_{ch} < T_{pl}\right)$ изменение температуры происходит только за счет электрического нагрева и теплообмена с окружающей средой:

$$c_{ch}\rho_{ch}V_{ch}\frac{dT_{ch}}{dt} = \alpha S_{ch}\left(T_{sr} - T_{ch}\right) + Q_{el}. \tag{3,24}$$

Сухой песок обладает удельным сопротивлением $\rho_{\text{уд}} = 10^{14}$ Ом·м. Поэтому вначале выделением Джоулева тепла в частице пренебрегаем, $Q_{el} = 0$.

Тогда аналитическое решение уравнения (3.24) можно получить следующим образом:

Разделим переменные:

$$\frac{dT_{ch}}{\left(T_{ch} - T_{sr}\right)} = -\frac{\alpha S_{ch}}{c_{ch}\rho_{ch}V_{ch}}dt.$$

Проинтегрируем полученное выражение:

$$\int_{T_b}^{T_{pl}} \frac{dT_{ch}}{\left(T_{ch} - T_{sr}\right)} = -\frac{\alpha S_{ch}}{c_{ch}\rho_{ch}V_{ch}} \int_{0}^{t_1} dt. \tag{3.25}$$

После интегрирования находим время, необходимое для разогрева до температуры плавления:

$$t_1 = \frac{c_{ch}\ \rho_{ch}\ V_{ch}}{\alpha\ S_{ch}} \ln\left(\frac{T_b - T_{sr}}{T_{pl} - T_{sr}}\right). \qquad (3.26)$$

После достижения частицей кварца температуры плавления считаем, что ее температура не изменяется $\left(\frac{dT_{ch}}{dt} = 0, T_{ch} = T_{pl}\right)$, пока вся частица не расплавится.

В этом случае для определения времени, требуемого для расплава частицы, решается уравнение:

$$\alpha S_{ch,0}\left(T_{sr} - T_{pl}\right) + Q_{el} = Q_{pl}. \qquad (3.27)$$

$$Q_{pl} = -q_{pl}\ \frac{dm_{ch}}{dt} \qquad (3.28)$$

Слагаемое Q_{pl} описывает изменение массы частицы в процессе плавления. Подстановка (3.28) в (3.27) дает уравнение:

$$\alpha S_{ch,0}\left(T_{pl} - T_{sr}\right) + Q_{el} = q_{pl}\ \frac{dm_{ch}}{dt}. \qquad (3.29)$$

Разделяем переменные в (3.29):

$$\left[\alpha S_{ch}\left(T_{pl} - T_{sr}\right)\right]dt = q_{pl}\ dm_{ch}. \qquad (3.30)$$

Проведем интегрирование (3.30) до момента времени полного расплавления частицы:

$$\left[\alpha S_{ch,0}\left(T_{pl} - T_{sr}\right)\right]\int_{t_1}^{t_2} dt = q_{pl} \int_{m_0}^{0} dm_{ch}. \qquad (3.31)$$

В (3.31) m_0 – начальная масса частицы, $m_0 = \rho_{ch}\ V_{ch,0}$.

После интегрирования (3.31) получаем время окончания процесса плавления:

$$t_2 = \frac{q_{pl}\ \rho_{ch}\ V_{ch}}{\alpha\ S_{ch}\left(T_{sr} - T_{pl}\right)} + t_1. \qquad (3.32)$$

Задача (1) – (4) решалась численно явным методом Эйлера.

В разностной форме уравнение (1) записывается в виде

$$T_{ch}^{n+1} = T_{ch}^{n} + \delta t\left(\frac{\alpha S_{ch}}{c_{ch}\ \rho_{ch}\ V_{ch}}\left(T_{sr} - T_{ch}^{n}\right) + Q_{pl}^{n} + Q_{el}^{n}\right), \qquad (3.33)$$

где

T_{ch}^{n+1}, T_{ch}^{n} – значения T_{ch} на верхнем и нижнем временном слое;

δt – величина шага по времени.

В разностной форме уравнение (3) записывается в виде

$$V_{ch}^{n+1} = V_{ch}^{n} + \delta t \frac{\alpha S_{ch}}{\rho_{ch}\, q_{pl}}\left(T_{pl} - T_{sr}\right) - \delta t \frac{Q_{el}}{\rho_{ch}\, q_{pl}}. \qquad (3.34)$$

V_{ch}^{n+1}, V_{ch}^{n} – значения V_{ch} на верхнем и нижнем временном слое;

δt – величина шага по времени.

Для решения задачи (3.20) – (3.23) была составлена программа ЭВМ. Использовались разностные аппроксимации (3.33) и (3.34).

Погрешность расчета определяли через сравнение времени нагрева t_1, определенного аналитически по формуле (3.26) и численно, и времени завершения плавления частицы t_2, рассчитанного по формуле (3.32) и определенного численно. Максимальная погрешность полученных результатов составила 0,01 %.

3.3.1. Нагревание и плавление частицы кварца в плазменном потоке

В начале работы установки генерируется высококонцентрированный поток низкотемпературной плазмы, внутрь которого, как полагалось при расчетах, вводится частица кварца. Температура плазменного потока равна $T_{sr} = T_{plaz} = 3300$ К.

Теплофизические характеристики кварцевого песка:

коэффициент теплопроводности воздуха, $\lambda_{sr} = 0{,}1$ Вт/м/с;

температура плавления песка $T_{pl} = 1713$ °С;

удельная теплоемкость песка $c_{ch} = 743$ Дж/кг;

плотность песка $\rho_{ch} = 2230$ кг/м^3;

начальная температура песка $T_b = 300$ К;

удельная теплота плавления песка $q_{pl} = 160000$ Дж/кг.

Расчеты проводились для частиц начального радиуса $10^{-6}\text{м} \le r_{ch,0} \le 10^{-3}\text{м}$.

Целью расчета являлось определение возможности расплавления частицы песка за время движения до дна установки.

Время движения частицы до дна установки можно определить, как

$$t_{pol} = L / U_{pol},$$

где L – высота установки для получения высокотемпературных силикатных расплавов; U_{pol} – скорость движения частиц.

Значение U_{pol} без учета влияния силы тяжести можно определить, зная объемную скорость подачи частиц и площадь поперечного сечения установки для получения высокотемпературных силикатных расплавов, $U_{pol} = W / \left(4\pi r^2\right)$.

Из технических характеристик установки следует, что воздух подается через плазмотрон радиусом r = 22.5 мм с объемной скоростью W = 0,65–1,4 л/с, высота падения частиц $h \sim 100$ мм. Тогда время движения частицы до дна установки варьируется в пределах: $0{,}114 < t_{pol} < 0{,}245$ с.

Скорость разогрева частицы определяется коэффициентом теплообмена частицы с горячим воздухом. Коэффициент теплообмена определяется через число Нуссельта выражением:

$$\alpha = \frac{\mathrm{Nu}\lambda_{sr}}{r_{ch}}.$$

Оценки величины числа Нуссельта для теплообмена частицы с газом, проведенные по эмпирическим формулам [117–119] для заданных условий показали, что среднее число Нуссельта может меняться в пределах 1–10. Поэтому при проведении расчетов значение числа Нуссельта варьировали в диапазоне Nu = 1–10.

В таблице 3.3 приведены значения предельного радиуса частицы песка, успевающей полностью расплавиться за время движения частицы до дна установки.

Расчеты показали, что при скорости подачи частиц W = 0,65 л/с, в зависимости от величины числа Nu полностью расплавляются частицы радиусом $0{,}21 \le r_{ch} \le 0{,}64$ мм. Расчеты для W = 1,4 л/с показали возможность полного расплавления частиц с предельным радиусом $0{,}14 \le r_{ch} \le 0{,}44$ мм.

Таблица 3.3 – Значение предельного радиуса расплавления частиц

Nu\ W, л/с (t_{pol}, с)	0,65 (0,24)	1 (0,16)	1.4 (0,11)
1	$0{,}21\cdot10^{-3}$ м	$0{,}17\cdot10^{-3}$ м	$0{,}14\cdot10^{-3}$ м
5	$0{,}46\cdot10^{-3}$ м	$0{,}37\cdot10^{-3}$ м	$0{,}31\cdot10^{-3}$ м
10	$0{,}64\cdot10^{-3}$ м	$0{,}52\cdot10^{-3}$ м	$0{,}44\cdot10^{-3}$ м

3.3.2. Нагревание и плавление частицы кварца в расплаве

После заполнения установки высокотемпературным силикатным расплавом подаваемые в плавильную печь частицы кварца сразу попадают в расплав. Проведем расчеты времени расплавления частицы кварца при ее попадании в расплав.

Температура расплава $T_{sr} = T_{ras} = 2123$ К. При расчетах полагалось, что изначально нагреву подвергался песок, состоящий из α-кварца.

Температура плавления равна $T_{pl} = 1713$ °С;

удельная теплоемкость песка $c_{ch} = 743$ Дж/кг;

плотность песка $\rho_{ch} = 2230$ кг/м^3;

начальная температура песка $T_b = 300$ К;

удельная теплота плавления песка $q_{pl} = 160000$ Дж/кг;

коэффициент теплопроводности расплава, окружающего частицу песка, $\lambda_{sr} = 1{,}38$ Вт/м/с.

Значение числа Нуссельта в расчетах полагалось равным единице, Nu = 1. Расчеты проводились для частиц начальным радиусом $10^{-6}\text{м} \le r_{ch,0} \le 10^{-3}\text{м}$.

Целью расчетов являлось определение зависимости времени разогрева и плавления частицы от ее начального радиуса.

Вначале проведем расчет времени разогрева и плавления частицы без учета влияния изменения радиуса частицы в процессе плавления на величину коэффициента теплообмена α.

Коэффициент теплообмена α определяется через число Нуссельта:

$$\alpha = \frac{\lambda_{sr}\ \mathrm{Nu}}{r_{ch}}.$$

При отсутствии конвективного течения вокруг частицы число Нуссельта $\mathrm{Nu} = \frac{\alpha\, r_{ch}}{\lambda_{sr}} = 1$. Предполагая, что расплавившаяся часть частицы остается на ее поверхности в виде шарового слоя и пренебрегая изменением удельного объема вещества при плавлении, для определения коэффициента теплообмена α принимаем формулу:

$$\alpha = \frac{\lambda_{sr}\ Nu}{r_{ch,0}}.$$

В этом случае время плавления при $Q_{el} = 0$ определялось уравнением (13).

На рисунке 3.12 представлен график изменения температуры частицы во времени для случая $Q_{el} = 0$ для частицы радиусом $r_{ch,0} = 10^{-3}$ м.

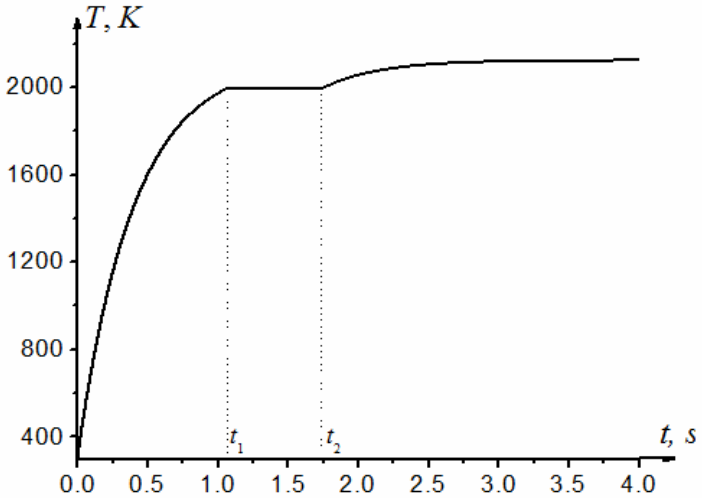


Рисунок 3.12 – Профиль температуры частицы во времени для $r_{ch,0} = 10^{-3}$ м

Участок кривой от $t = 0$ до $t = t_1$ (на рисунке 3.12) соответствует нагреву частиц до температуры плавления. Участок от $t = t_1$ до $t = t_2$ соответствует расплавлению частицы. Участок от $t = t_2$ соответствует дальнейшему разогреву расплава от температуры плавления до температуры расплава $T_{sr} = T_{ras} = 2123$ К.

На рисунке 3.13 представлена зависимость времени расплавления $\Delta t_{21} = t_2 - t_1$ от радиуса частицы. На рисунке 3.14 представлена зависимость времени t_2 от радиуса частицы. Результаты расчета Δt_{21} и t_2 также представлены в таблице 3.4.

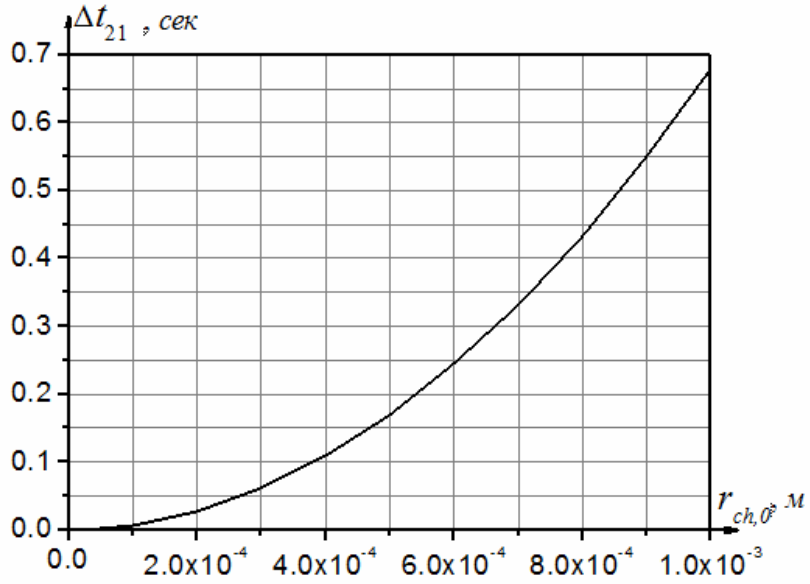


Рисунок 3.13 – Зависимость Δt_{21} от начального радиуса частиц $r_{0,ch}$

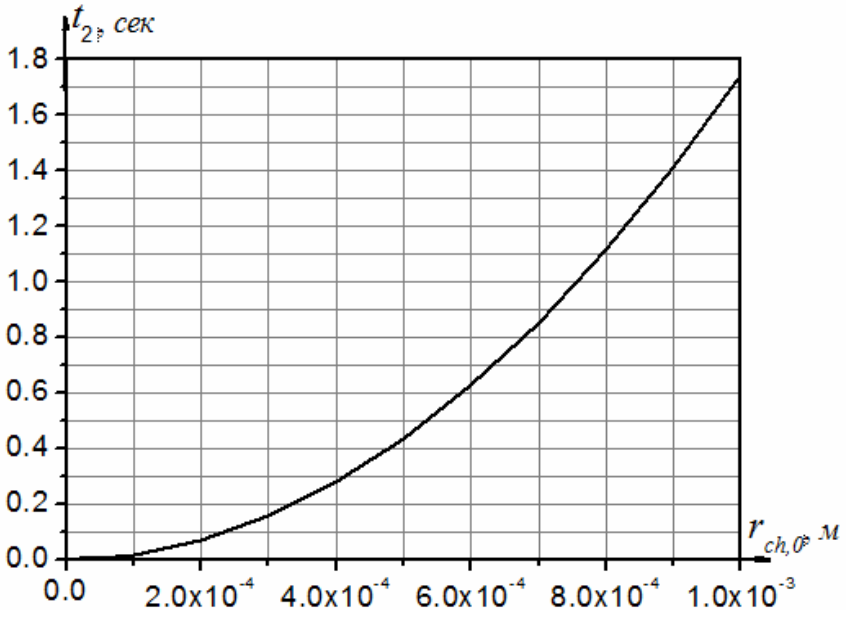


Рисунок 3.14 – Зависимость времени плавления t_2 от начального радиуса частиц $r_{0,ch}$

Таблица 3.4 – Зависимость Δt_{12} и времени плавления t_2 от радиуса частицы

$r_{ch,0}$, м	10^{-6}	$2\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	10^{-5}	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$	10^{-4}	$2\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	10^{-3}
Δt_{21}, с	$6{,}8\cdot10^{-7}$	$2{,}7\cdot10^{-6}$	$1{,}7\cdot10^{-5}$	$6{,}8\cdot10^{-5}$	$2{,}7\cdot10^{-4}$	$1{,}7\cdot10^{-3}$	$6{,}8\cdot10^{-3}$	$2{,}7\cdot10^{-2}$	0,17	0,68
t_2, с	$1{,}7\cdot10^{-6}$	$7\cdot10^{-6}$	$4{,}4\cdot10^{-5}$	$1{,}7\cdot10^{-4}$	$7\cdot10^{-4}$	$4{,}4\cdot10^{-3}$	$1{,}7\cdot10^{-2}$	0,07	0,44	1,75

Проведем теперь расчет времени прогрева и расплава частицы кварца с учетом влияния изменения радиуса твердой (кристаллической) части частицы на величину коэффициента теплоообмена α на этапе ее плавления:

$$\alpha = \frac{\lambda_{sr}\, Nu}{r_{ch}(t)}. \qquad (3.35)$$

Необходимость рассмотрения этого влияния обосновывается следующим образом: удельное сопротивление силикатного расплава во много раз меньше удельного сопротивления твердого песка. Тогда в процессе расплавления частицы кварца шаровой слой расплава становится электропроводным и достаточно быстро догревается до температуры расплава $T_{sr} = T_{ras} = 2123$ К, и становится для оставшейся твердой части частицы «окружающей средой» с температурой $T_{sr} = 2123$ К.

Пренебрегая выделением джоулева тепла в частице при ее плавлении, $Q_{el} = 0$ время окончания плавления t_2 можно определить из уравнения (3.22) в котором α определяется по формуле (3.35).

Перепишем (3.22), подставив в него (3.35) в виде:

$$\frac{4}{3}\pi\rho_{ch}q_{pl}\frac{dr_{ch}^3}{dt} = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda_{sr}}{r_{ch}}4\pi r_{ch}^2\left(T_{pl}-T_{sr}\right). \qquad (3.36)$$

После преобразования выражения и разделения переменных уравнение принимает вид:

$$\frac{dr_{ch}^3}{r_{ch}} = -\frac{3\mathrm{Nu}\,\lambda_{sr}\left(T_{sr}-T_{pl}\right)}{\rho_{ch}q_{pl}}dt\,. \qquad (3.37)$$

На момент полного расплавления частицы справедливо выражение:

$$\int_{r_{ch,0}^3}^{0}\frac{dr_{ch}^3}{r_{ch}} = -\frac{3\mathrm{Nu}\,\lambda_{sr}\left(T_{sr}-T_{pl}\right)}{\rho_{ch}q_{pl}}\int_{t_1}^{t_2}dt\,.$$

Время окончания процесса плавления частиц t_2 определяется в виде:

$$t_2 = \frac{q_{pl}\,\rho_{ch}\,r_{ch,0}^2}{2\,\lambda_{sr}\,Nu\,\left(T_{sr}-T_{pl}\right)} + t_1\,. \qquad (3.38)$$

На рисунке 3.15 представлена зависимость времени расплавления $\Delta t_{21} = t_2 - t_1$ от радиуса частицы при учете зависимости коэффициента теплообмена от радиуса твердой (кристаллической) части частицы кварца на этапе плавления. На рисунке 3.16 представлена зависимость времени t_2 от радиуса частицы при учете зависимости коэффициента теплообмена от радиуса твердой (кристаллической) части частицы песка на этапе плавления. Результаты расчета Δt_{21} и t_2 также представлены в таблице 3.5.

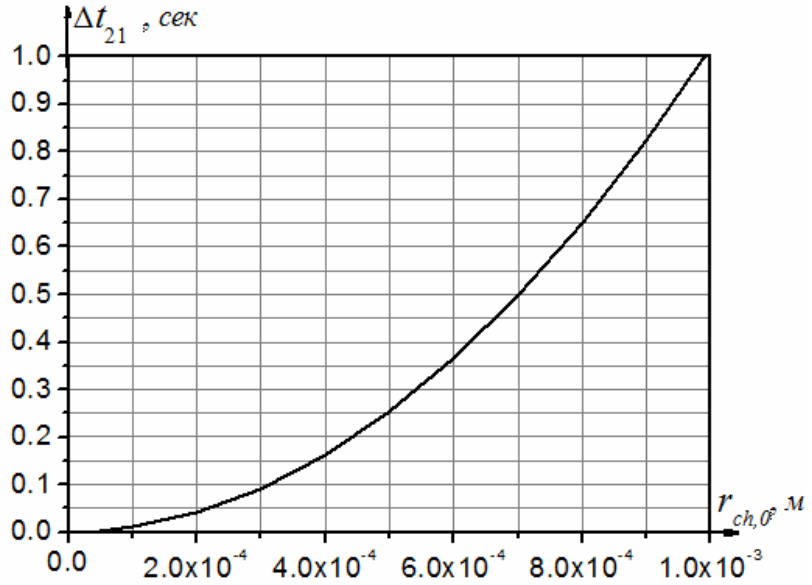


Рисунок 3.15 – Зависимость Δt_{21} от начального радиуса частиц $r_{0,ch}$

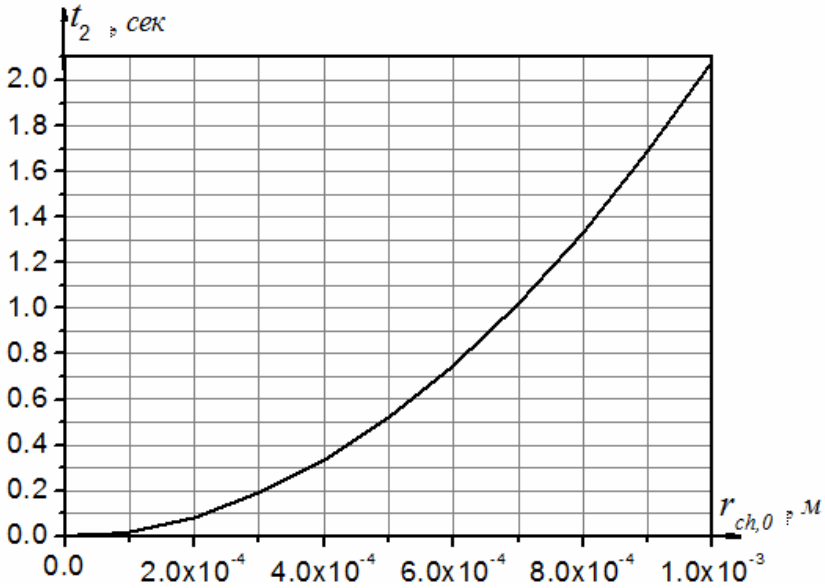


Рисунок 3.16 – Зависимость времени плавления t_2 от начального радиуса частиц $r_{0,ch}$

Таблица 3.5 – Зависимость Δt_{12} и времени плавления t_2 от радиуса частицы с учетом зависимости коэффициента теплообмена от радиуса твердой (кристаллической) части частицы кварца на этапе плавления

$r_{ch,0}$, м	10^{-6}	$2\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	10^{-5}	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$	10^{-4}	$2\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	10^{-3}
Δt_{21}, с	$1\cdot10^{-6}$	$4{,}1\cdot10^{-6}$	$2{,}5\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$4\cdot10^{-2}$	0,25	1
t_2, с	$2{,}1\cdot10^{-6}$	$8{,}3\cdot10^{-6}$	$5{,}2\cdot10^{-5}$	$2{,}1\cdot10^{-4}$	$8{,}3\cdot10^{-4}$	$5{,}2\cdot10^{-3}$	$2{,}1\cdot10^{-2}$	0,08	0,52	2,08

Из сравнения результатов расчетов с учетом и без учета зависимости коэффициента теплообмена от радиуса твердой (кристаллической) части частицы на этапе плавления видно, что полное время разогрева и расплавления частицы песка во втором случае на 20 % больше.

3.3.3. Нагревание и плавление частицы песка в расплаве с учетом тепловыделения при прохождении электрического тока в частице песка

В общем виде при постановке задачи в уравнениях (3.20), (3.22) учитывалось влияние электрического нагрева на процесс. Для определения тепловыделения от электрического источника воспользуемся законом Джоуля–Ленца, согласно которому в единицу времени в цепи выделяется количество тепла, равное

$$Q = I^2 R,$$

где I – ток в устройстве.

В частице песка выделится количество тепла в единицу времени, равное

$$Q_{el} = i^2 r,$$

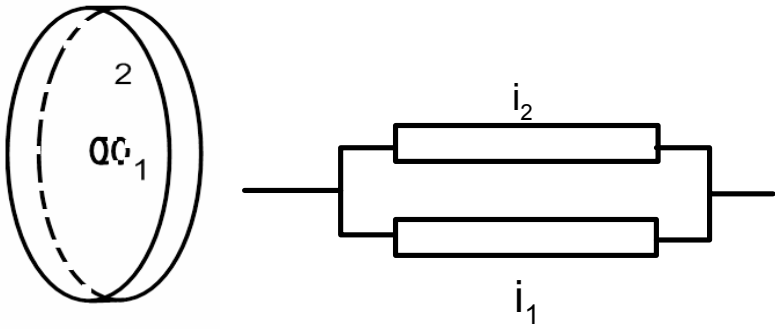
где i – ток, приходящий через частицу; $r = \rho_{\text{уд}} \frac{l_{\text{песч}}}{S_{\text{песч}}}$ – сопротивление, приходящееся на частицу; $\rho_{\text{уд}}$ – удельное сопротивление частицы.

Представим частицу в виде цилиндра, диаметр которого равен высоте, $d_{\text{цил}} = l_{\text{цил}}$, при этом диаметр цилиндра выберем таким, чтобы объем цилиндрической частицы равнялся объему сферической частицы, $\frac{4}{3}\pi r_{ch}^3 = \frac{\pi d_{\text{цил}}^3}{4}$.

Для кварца удельное сопротивление $\rho_{\text{уд}}$ изменяется в пределах от 10^{14} Ом·м при 20 °С до 0.9 Ом·м при 1600 °С.

Оценим силу тока, проходящую через частицу на этапе ее разогрева.

Частица находится в расплаве, удельное сопротивление которого мало, имеет величину порядка $\rho_{\text{уд}} = 1$ Ом·м. Сама частица имеет удельное сопротивление 10^{14} Ом·м. Предположим, что объемная доля расплава относится к объемной доле нерасплавившихся частиц песка как 10:1 (рисунок 3.17).



а *б*

Рисунок 3.17 – Участок цепи:
1 – частица песка, *2* – расплав. i_1 - ток в песчинке, i_2 - ток в расплаве.

Участок цепи на рисунке 3.17, *а* представляет собой параллельное соединение двух проводников (на рисунке 3.17, *б*). Ток в сечении, изображенном на рисунке 3.17, *а* определится по формуле

$$i = \frac{I(s_{\text{песч}} + s_{\text{расплава}})}{S_{\text{печи}}}. \qquad (3.39)$$

Для параллельного соединения выполняется

$$i = i_1 + i_2, \qquad (3.40)$$

где i_1 – ток в частице; i_2 – ток в расплаве.

При этом выполняются соотношения:

$$u = ir_{\text{общ}} = i_1 r_1 = i_2 r_2, \qquad (3.41)$$

$$r_{\text{общ}} = \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2},$$

где r_1 – сопротивление частицы; r_2 – сопротивление расплава.

Из соотношения (3.39) можно найти величины i_1 и i_2:

$$i_1 = \frac{i\, r_{\text{общ}}}{r_1},\ i_2 = \frac{i\, r_{\text{общ}}}{r_2},\ r_1 = \rho_{\text{уд1}} \frac{l_{\text{песч}}}{s_{\text{песч}}},\ r_2 = \rho_{\text{уд2}} \frac{l_{\text{расплава}}}{s_{\text{расплава}}}$$

$$\rho_{\text{уд1}} = 10^{14}\ \text{Ом}\cdot\text{м},\quad \rho_{\text{уд2}} = 1\ \text{Ом}\cdot\text{м},\quad l_{\text{песч}} = 1\ \text{мм},\quad l_{\text{расплава}} = 1\ \text{мм},\quad s_{\text{песч}} = \frac{\pi l_{\text{песч}}^2}{4},$$

$s_{\text{расплава}} = 10 s_{\text{песч}}$.

Тогда $r_1 = \dfrac{4 \cdot 10^{17}}{\pi}$, $r_2 = \dfrac{10^2}{\pi}$, $r_{\text{общ}} = \dfrac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}$

Отношение величин тока i_1 к i_2:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{r_2}{r_1} = \frac{1}{4} 10^{-15}. \qquad (3.42)$$

Тогда если ток в установке 400 А, по формуле (3.39) определяем $i = 0,216$ А, из (3.40) и (3.42) определяем $i_1 = \dfrac{0.216}{1 + 4 \cdot 10^{15}} \approx 5,4 \cdot 10^{-17}$ А.

Подстановка этого значения в выражение $Q_{el} = i^2 r$ дает величину $Q_{el} = 37.1 \cdot 10^{-17}$ Дж/с.

Однако удельное сопротивление кварца с увеличением температуры уменьшается. Поэтому был проведен модельный расчет, в котором величина Q_{el} была взята равной $Q_{el} = 2 \cdot 10^{-2}$ Дж/с. Расчеты проводились для случая нагрева и плавления частиц в расплаве при учете зависимости коэффициента теплообмена от радиуса твердой (кристаллической) части частицы на этапе расплава. Фазовые переходы в системе не учитывались.

На рисунке 3.18 представлена зависимость времени расплавления $\Delta t_{21} = t_2 - t_1$ от радиуса частицы при учете джоулева тепла и учете зависимости коэффициента теплообмена от радиуса твердой (кристаллической) части частицы на этапе плавления. На рисунке 3.19 представлена зависимость времени t_2 от радиуса частицы при учете джоулева тепла и учете зависимости коэффициента теплообмена от радиуса твердой (кристаллической) части частицы на этапе плавления. Результаты расчета Δt_{21} и t_2 также представлены в таблице 3.6.

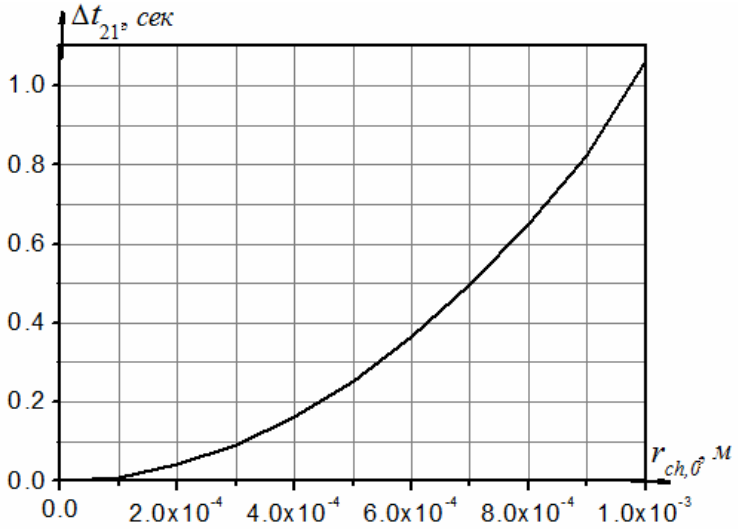


Рисунок 3.18 – Зависимость Δt_{21} от начального радиуса частиц $r_{0,ch}$

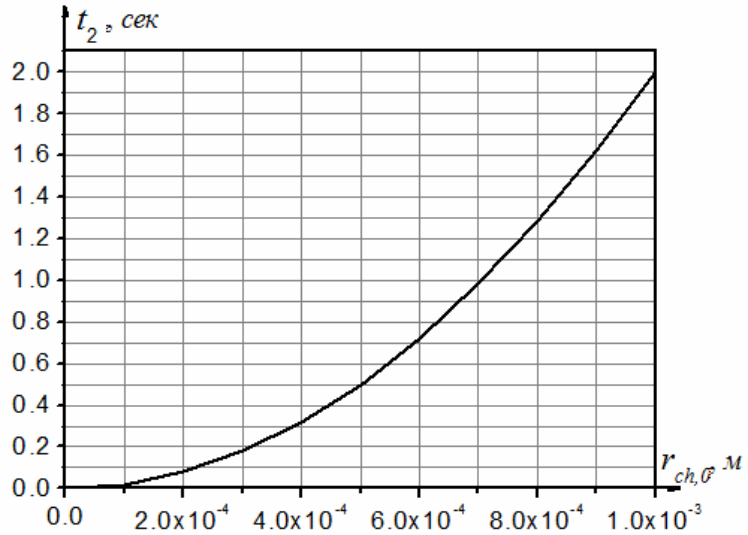


Рисунок 3.19 – Зависимость времени плавления t_2 от начального радиуса частиц $r_{0,ch}$

Таблица 3.6 – Зависимость Δt_{12} и времени плавления t_2 от радиуса частицы

$r_{ch,0}$, м	10^{-6}	$2\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	10^{-5}	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$	10^{-4}	$2\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	10^{-3}
Δt_{21}, с	10^{-6}	$8\cdot10^{-6}$	$2.5\cdot10^{-5}$	10^{-4}	$8\cdot10^{-4}$	$2.5\cdot10^{-3}$	10^{-2}	$8\cdot10^{-2}$	0.25	1.02
t_2, с	$2\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-2}$	$4\cdot10^{-2}$	0.5	2.0

Из сопоставления полученных результатов (таблица 3.6) с результатами расчета по модели, не учитывающей теплоприход от электрического нагрева (см. таблицу 3.5), следует, что учет электрического нагрева для плавления частиц в расплаве не оказывает существенного влияния на время ее разогрева и плавления.

3.3.4. Нагревание и плавление песка в расплаве с учетом фазовых переходов

Изначально полагалось, что нагреву подвергается песок, состоящий из β-кристобалита. Однако наиболее распространенной формой существования диоксида кремния SiO_2 является α-кварц. При нагреве α-кварц претерпевает фазовые переходы. При переходе из одной фазы в другую меняется плотность ρ_{ch} и удельная теплоемкость c_{ch} вещества. Фазовым состояниям соответствуют следующие значения параметров:

α-кварц: $c_{\alpha\text{-}кв} = 728$ Дж/кг, $\rho_{\alpha\text{-}кв} = 2655$ кг/м^3;

β-кварц: $c_{\beta\text{-}кв} = 1140$ Дж/кг, $\rho_{\beta\text{-}кв} = 2530$ кг/м^3;

β-кристобалит: $c_{\beta\text{-}кр} = 1222$ Дж/кг, , $\rho_{\beta\text{-}кр} = 2232$ кг/м^3.

В расчетах полагалось, что при достижении температуры фазового перехода ρ_{ch} и c_{ch} меняются скачком. Температура плавления и удельная теплота плавления соответствовали β-кристобалиту и были равны

Температура плавления $T_{pl} = 1713$ °C.

Удельная теплота плавления $q_{pl} = 142$ кДж/кг.

Качественный вид изменения температуры частицы во времени от момента начала нагрева до момента полного расплавления для $r_{ch,0} = 10^{-3}$ представлен на рисунке 3.20.

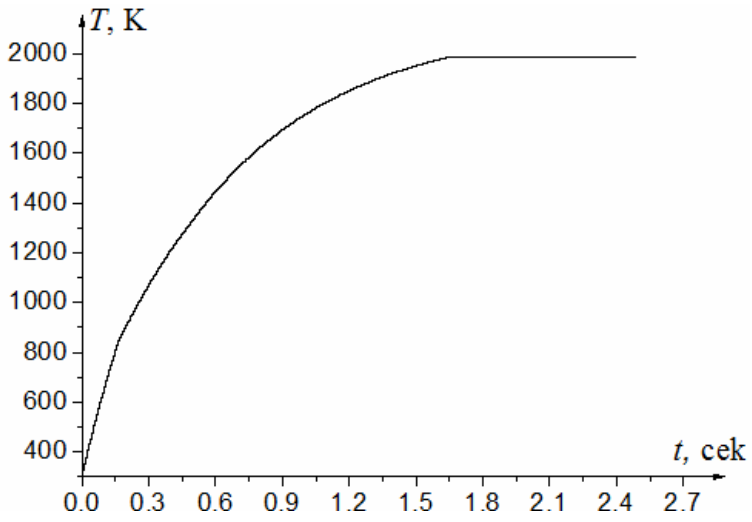


Рисунок 3.20 – Изменение температуры частицы во времени при учете фазовых переходов в системе, $r_{ch,0} = 10^{-3}$ м.

На рисунке 3.21 представлен график зависимости времени расплавления $\Delta t_{21} = t_2 - t_1$ от радиуса частицы при учете зависимости коэффициента теплообмена от радиуса твердой (кристаллической) части частицы в системе на этапе плавления и учете фазовых переходов. На рисунке 3.22 представлен график зависимости времени расплавления t_2 от радиуса частицы при учете зависимости коэффициента теплообмена от радиуса твердой (кристаллической) части частицы песка на этапе плавления и учете фазовых переходов в системе. Результаты расчета Δt_{21} и t_2 также представлены в таблице 3.7.

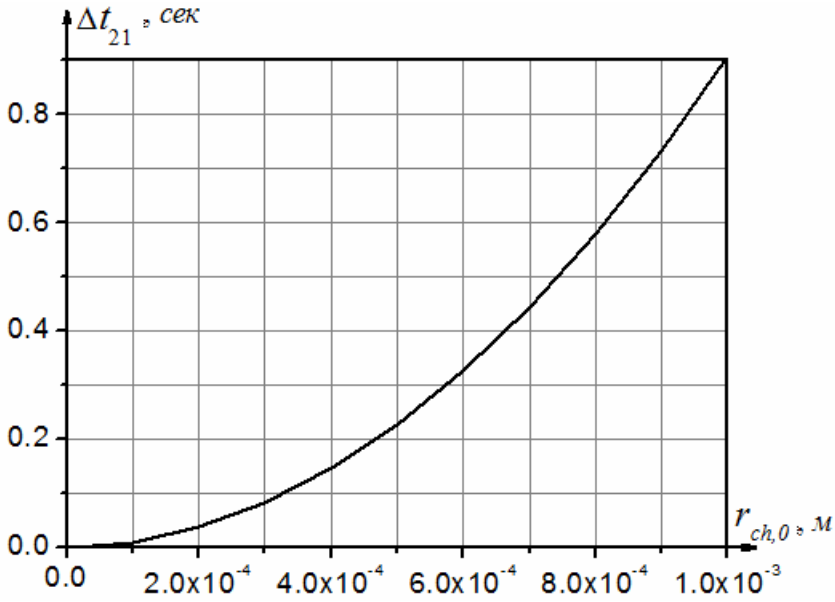


Рисунок 3.21 – Зависимость Δt_{21} от начального радиуса частиц $r_{0,ch}$

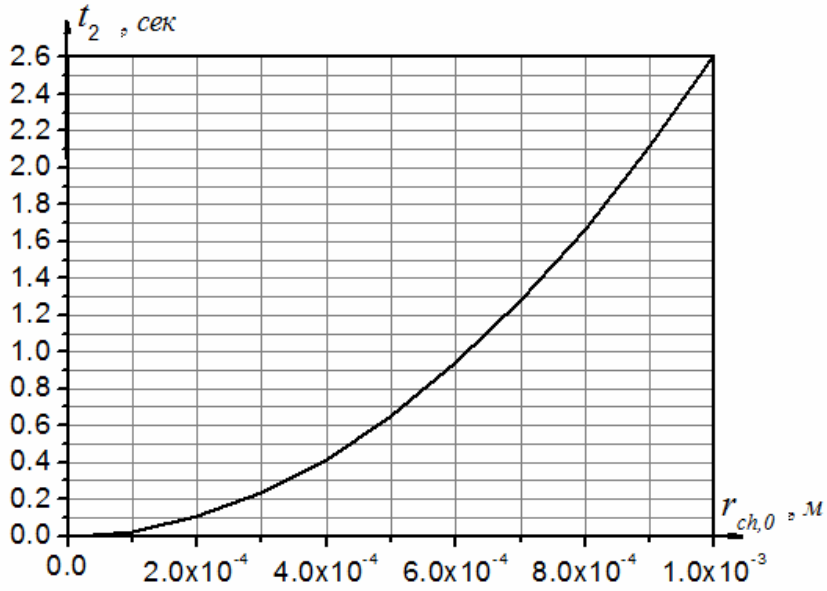


Рисунок 3.22 – Зависимость времени плавления t_2 от начального радиуса частиц $r_{0,ch}$

Таблица 3.7 – Зависимость Δt_{12} и времени плавления t_2 от радиуса частицы с учетом зависимости коэффициента теплообмена от радиуса твердой (кристаллической) части частицы на этапе плавления и с учетом фазовых переходов

$r_{ch,0}$, м	10^{-6}	$2\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	10^{-5}	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$	10^{-4}	$2\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	10^{-3}
Δt_{21}, с	$9{,}1\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-6}$	$2{,}3\cdot10^{-5}$	$9{,}1\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-4}$	$2{,}3\cdot10^{-3}$	$9{,}1\cdot10^{-3}$	0,04	0,23	0,91
t_2, с	$2{,}6\cdot10^{-6}$	10^{-5}	$6{,}5\cdot10^{-5}$	$2{,}6\cdot10^{-4}$	10^{-3}	$6{,}5\cdot10^{-3}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$	0,1	0,65	2,61

Согласно результатам расчетов фазовые переходы в системе приводят к увеличению времени плавления частиц – t_2.

Проведенное математическое моделирование и расчет расплавления частицы кварца в электроплазменной установке для получения высокотемпературных силикатных расплавов показали, что частицы размером менее 0,14 мм полностью расплавляются до попадания на дно установки, частицы большего размера успевают расплавиться частично.

Из расчетов были получены зависимости времени, необходимого для полного расплавления частицы, от ее размера. Расчеты показывают, что частицы размером 2 мм (радиусом 1 мм) полностью расплавляются за время 2,6 с, частицы размером 0,4 мм расплавляются за 0,1 с.

Расчетами показано, что учет фазовых превращений, которые происходят в кремнеземе при его нагреве до температуры плавления, – важен. Их неучет в расчетах приводит к занижению времени прогрева и расплавления на 30 %.

Оценки показали, что выделение джоулева тепла при прохождении электрического тока происходит в расплаве (в жидкой фазе). Расчетами установлено, что электрический ток слабо влияет на скорость разогрева частиц до температуры плавления. После начала плавления расплавленный слой вокруг кристаллической частицы быстро догревается до средней температуры расплава за счет электрического тока и в связи с этим ускоряет процесс плавления.

Выводы по главе 3:

1. В процессе плавления силикатных смесей в плазмохимическом реакторе создается рециркуляционная зона движения дисперсных частиц в расплаве, обеспечивающая нагрев частиц и их полное расплавление с образованием однородного по температуре и химическому составу силикатного расплава. Такая траектория движения расплава представляется наиболее оптимальной в отношении роста времени прогрева материала.
2. При значениях удельного теплового потока $q_G = 1–3 \cdot 10^6$ Вт/м^2 реализуемое поле температур при плазменном воздействии на силикатные смеси превышает температуры плавления силикатов ($T = 1800–2000$ K) на глубине 2 мм. При удалении вглубь материала более 2 мм значение температуры ($T < 1000$ K) соответствует интервалу сохранения физических свойств твердого тела.
3. Полное расплавление частицы кварца размером 1,28 мм в потоке низкотемпературной плазмы происходит за 0,24 с. При попадании частицы кварца размером 2 мм в высокотемпературный силикатный расплав ее полное расплавление происходит за 2,6 с, частица радиусом 0,4 мм расплавится за 0,1 с. Для получения однородного расплава размер частиц сырьевых материалов не должен превышать 2 мм, что определяется временем нахождения частицы в плазмохимическом реакторе до ее полного расплавления.

4. РАЗРАБОТКА ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Сравнительный анализ плавильных агрегатов для получения высокотемпературных силикатных расплавов показывает отдельные преимущества электроплазменных установок в сравнении с традиционно используемыми комплексами при переработке силикатных материалов в расплав. Специфика физико-химических, электротехнических и гидродинамических процессов, происходящих в плазмохимическом реакторе, обеспечивает получение однородного по химическому составу силикатного расплава. Кроме того, использование плазмохимического реактора позволяет обеспечивать не только плавление, но и варку расплава, т. е. обеспечить требуемые параметры качества получаемого силикатного расплава. Описываемая плазменная технология обеспечивает высокую степень стабильности, экологичность и безынерционность процессов плавления, управляемость процессами и качеством получаемых высокотемпературных силикатных расплавов.

Базируясь на анализе конструкций плавильных печей, традиционно используемых при получении силикатных расплавов, многолетнем опыте по оптимизации параметров и конструкции плазмохимических реакторов, нами разработана серия плазменных комплексов для получения химических однородных высокотемпературных силикатных расплавов.

4.1. Динамика развития конструкций агрегатов низкотемпературной плазмы для получения высокотемпературных силикатных расплавов

Потребность различных отраслей промышленности в строительных материалах, в том числе теплоизоляционных постоянно возрастает. Существующие производства, с одной стороны, требуют дополнительно сжигания дефицитного топлива, а с другой – экологически вредны из-за несовершенства процессов образования расплава. Образование расплава в таких установках требует значительно-

го времени для нагрева массы (шихты), плавления и поддержания оптимальной температуры. При этом не обеспечивается полное сгорание органических составляющих и неизбежны выбросы угарного газа, оксидов азота, серы и т. д. [120].

Первоначально, для исключения указанных недостатков и исследования физико-химических процессов, протекающих при получении высокотемпературного силикатного расплава с последующим волокнообразованием, был создан плазмохимический комплекс с вращающимся реактором (рисунок 4.1) [121].

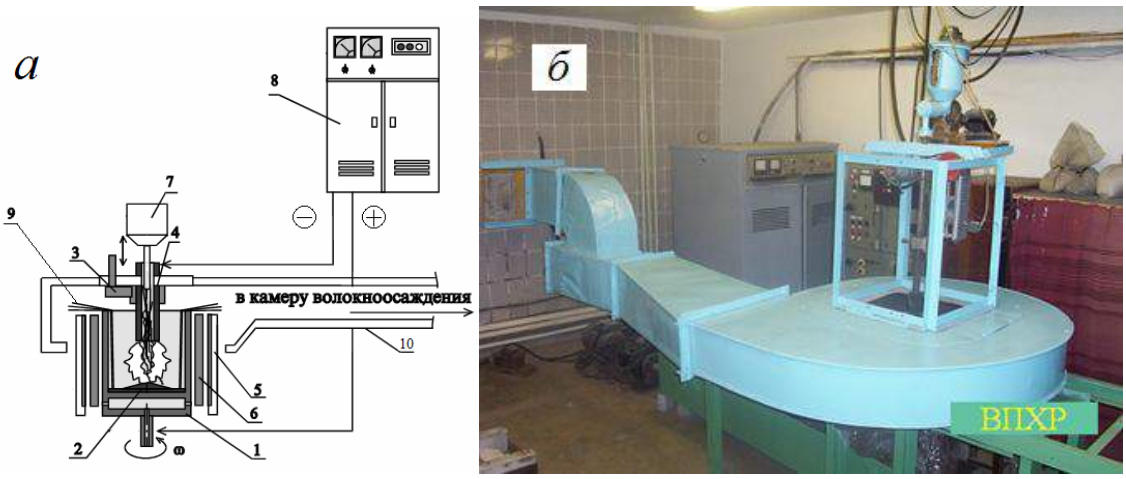


Рисунок 4.1 – Схема электроплазменной установки с вращающимся реактором (*а*):
1 – вращающийся реактор; *2* – графитовый анод;
3 – подъемный механизм перемещения катода; *4* – трубчатый катод;
5 – система водоохлаждения; *6* – соленоид; *7* – дозатор дисперсного материала;
8 – источник постоянного тока; *9* – минеральные волокна;
10 – камера осаждения минерального волокна; *б* – внешний вид установки

Основная задача состояла в создании одностадийного способа получения минеральных волокон путем одновременного расплавления силикатного сырья и формирования из полученного расплава минеральных волокон. Принцип действия данной установки основан на использовании в качестве источника тепловой энергии, необходимой для расплавления исходной шихты, электродугового разряда. Электрическая дуга инициируется между графитовым анодом *2*, вмонтированным в дно вращающегося реактора *1*, и подвижным водоохлаждаемым, трубчатым катодом *4*, установленным соосно с вращающимся реактором. Трубчатый катод перемещается вертикально с помощью подъемного механизма *3*. Подъем катода *4* производится после зажигания электрической дуги для увеличения длины дугового шнура, необходимого для интенсификации процессов тепловыделения. Для

обеспечения постоянной длины дугового шнура предусмотрен механизм подачи расходуемого катода, состоящий из последовательно установленных винтовой передачи, червячного редуктора и реверсивного двигателя постоянного тока.

Подача сырьевого материала осуществляется при помощи шнекового дозатора непосредственно через трубчатый катод в зону горения дуги от 3,6 до 36 кг/ч шихты. Под действием высоких температур, реализуемых дуговым разрядом, исходный материал расплавляется и поступает во вращающийся реактор. При вращении реактора со скоростью 1200–1500 об/мин расплав принимает форму параболоида и в виде пленки под действием центробежной силы поднимается по стенкам и срывается с его кромок, вытягиваясь в волокна [122]. Значения тока и напряжения на источнике питания при этом находятся в пределах $I = 220 - 300$ А и $U = 120 - 200$ В. Система вытяжной вентиляции предназначена для удаления вредных для здоровья газообразных продуктов химических реакций, выделяющихся при плавлении сырьевых материалов.

В процессе проведения экспериментов установлено, что температура плавления исследуемых материалов более 1600 °С, при этом использование описанной системы, состоящей из двух графитовых электродов, для генерации электрической дуги недостаточно, вследствие малых удельных тепловых потоков и температур, реализуемых в ходе экспериментов. Для устранения указанных недостатков было предложено заменить трубчатый катод генератором низкотемпературной плазмы. Если в качестве источника тепловой энергии использовать высококонцентрированный поток низкотемпературной плазмы, за счет высокой температуры (3000–5000 °С), резко снижается вероятность выбросов недоокисленных компонентов, сокращается время получения расплава, а также исключается индукционный период плавления, наиболее опасный с экологической точки зрения. Необходимо отметить, что плазменные процессы фактически безинерционны, ими легко можно управлять и автоматизировать их проще, а главное – достигается одностадийность получения конечного продукта. Таким образом, применение плазменных технологий при получении минеральной ваты с использованием в качестве исходного сырья отходов энергетической и горнорудной промышленности

позволит сделать эти производства более экономичными и решить проблемы экологии. Существующие технологии производства минерального волокна в основном базируются на предварительном получении расплава из природного минерального сырья – базальтов, диабазов, габбро, диоритов, которые необходимо добывать и транспортировать на значительные расстояния, что является немаловажным сдерживающим фактором увеличения объемов производства. В связи с этим намного эффективнее использование в качестве сырьевой базы отходов энергетической и горнорудной промышленности, которые являются минеральным остатком, содержащим в своем составе до 35–60 % SiO_2, и соответственно, несмотря на высокую (1600–1800 °С) температуру плавления, вполне пригодны для получения высокотемпературных силикатных расплавов при производстве минерального волокна и других строительных материалов.

На рисунке 4.2 представлена схема экспериментальной установки, предназначенной для получения расплава из тугоплавких силикатсодержащих материалов. Установка состоит из следующих основных узлов: источника питания постоянного тока *9* типа АПР-404 мощностью до 120 кВт; плазмотрона с вынесенной областью энерговыделения *1*; концентратора тепловой энергии *2*; выполненного в виде водоохлаждаемого цилиндра; дозирующего устройства для подачи дисперсного материала *3*; вращающегося реактора *7* в дно которого вмонтирован графитовый анод.

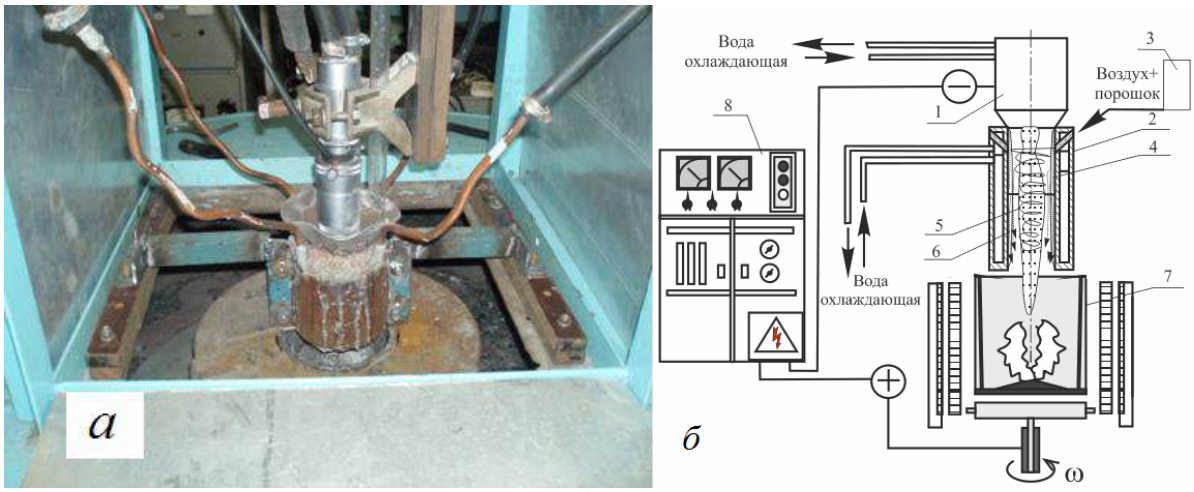


Рисунок 4.2 – Внешний вид реактора (*а*); схема экспериментальной установки (*б*):
1 – плазмотрон; *2* – концентратор тепловой энергии;
3 – дозирующее устройство для подачи сырья; *4* – гарнисажный слой; *5* – плазменная дуга;
6 – расплав; *7* – вращающийся реактор; *8* – источник питания

Принцип работы установки основан на взаимодействии высококонцентрированных потоков плазмы *5* с порошкообразным тугоплавким силикатсодержащим материалом, в результате которого осуществляется нагрев дисперсных частиц с последующим образованием расплава *6*. В процессе работы плазмотрона расплавленные частицы осаждаются на стенке водоохлаждаемого концентратора *2*, образовывая гарнисажный слой *4*, который, обладая низкой теплопроводностью, защищает стенки концентратора от разрушения. На границе раздела твердой и жидкой фаз гарнисажного слоя устанавливается температура, равная температуре плавления сырья [123].

Предварительно были установлены рабочие режимы плазменного генератора и теплофизические параметры дугового разряда (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Рабочий режим и теплофизические параметры плазмотрона

№ режимов	Мощность плазмотрона, кВт	Сила тока, А	Напряжение, В	Удельный тепловой поток, Вт/м^2
1	24	140	170	$1{,}0 \cdot 10^6$
2	38	230	165	$1{,}8 \cdot 10^6$
3	58	400	145	$2{,}6 \cdot 10^6$

Рабочие режимы электроплазменной установки позволяют достичь удельных тепловых потоков $1{,}0–2{,}6 \cdot 10^6$ Вт/м^2, достаточных для получения расплава с необходимой температурой и вязкостью.

В то же время эксперименты показали, что при такой системе подачи значительная часть сырьевого материала не успевает перейти в расплавленное состояние, вследствие недостаточного времени взаимодействия с потоками низкотемпературной плазмы, в результате чего снижается качество получаемого силикатного расплава. Проведенная модернизация системы подачи с использованием полого цилиндрического графитового анода, вдоль внутренних стенок которого подается исходный материал, позволила исключить указанные недостатки (рисунок 4.3) [124, 126].

Установка состоит из следующих основных узлов: источника питания постоянного тока *9*; плазменного реактора *1*; графитового анода *2*; дозирующего устройства для подачи дисперсного материала *3*; вращающегося реактора *8*.

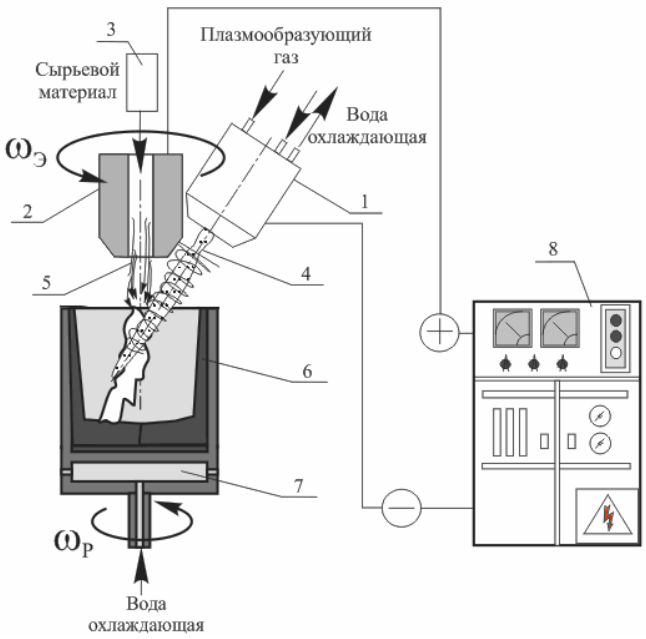


Рисунок 4.3 – Схема электроплазменной установки для получения силикатного расплава: *1* – плазмотрон; *2* – графитовый анод; *3* – дозирующее устройство; *4* – плазменная дуга; *5* – сырьевой материал; *6* – гарнисажный слой; *7* – вращающийся реактор; *8* –источник постоянного тока

Предлагаемая схема экспериментальной установки содержит вертикально расположенный полый графитовый анод *2*, по внутренним стенкам которого подается исходный материал. Под углом 30° к вертикальной оси расположен генератор низкотемпературной плазмы *1*, дежурная дуга которого, взаимодействуя с графитовым анодом, осуществляет генерацию основной дуги. Для обеспечения равномерной эрозии графитового анода в процессе работы плазмотрона анод вращается относительно вертикальной оси с постоянной угловой скоростью $\omega_Э$. При этом сырьевой материал поступает в область горения плазменной дуги *4*. В процессе работы плазмотрона расплавленные частицы осаждаются на стенке вращающегося реактора *7*, образовывая гарнисажный слой *6*, который, обладая низкой теплопроводностью, защищает стенки реактора от разрушения.

Следующим этапом модернизации экспериментальной установки предлагается заменить вращающийся реактор для формирования волокон на плавильную печь, изготовленную из бакоровых кирпичей – гомогенизатор силикатного расплава. Это связано с тем, что исследуемые материалы имеющие высокие температуры плавления 1600–1800 °С, не успевают перейти в жидкое состояние с требуе-

мой для выработки качественных минеральных волокон вязкостью. Для устранения указанного недостатка предлагается использовать печь-гомогенизатор, позволяющую получать однородный по температуре и химическому составу высокотемпературный силикатный расплав, пригодный для производства качественных минеральных волокон и других строительных материалов за счет протекания электрического тока через образованный силикатный расплав (омический нагрев).

На рисунке 4.4 представлена схема экспериментальной установки [125], предназначенной для получения однородного по температуре и химическому составу расплава из тугоплавких силикатсодержащих материалов. Установка состоит из следующих основных узлов: источника питания постоянного тока *10*; генератора низкотемпературной плазмы *1*; концентратора тепловой энергии *2*, выполненного в виде водоохлаждаемого цилиндра; дозирующего устройства *3*; гомогенизатора *4*, в дно которого вмонтирован графитовый анод *7*; сливного желоба *5*.

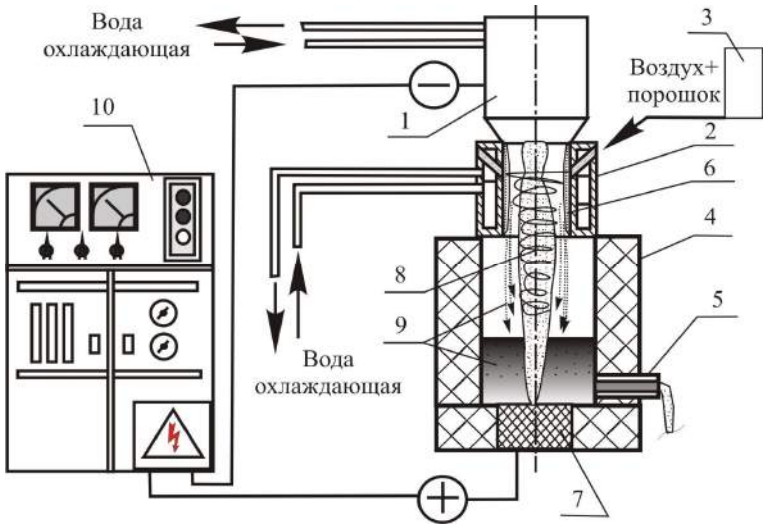


Рисунок 4.4 – Схема экспериментальной установки
с комбинированным источником тепла для получения расплава:
1 – плазмотрон; *2* – концентратор тепловой энергии;
3 – дозирующее устройство для подачи сырья; *4* – гомогенизатор; *5* – сливной желоб;
6 – гарнисажный слой; *7* – графитовый анод; *8* – плазменная дуга; *9* – расплав;
10 – источник питания

Принцип работы установки основан на взаимодействии высококонцентрированных потоков плазмы *8* с порошкообразным тугоплавким силикатосодержащим материалом (золы, отходы горючих сланцев, топазовые руды), в результате которого осуществляется нагрев дисперсных частиц с последующим образовани-

ем расплава *9*. Образующийся расплав поступает в гомогенизатор *4*. Благодаря тому, что расплав при высоких температурах обладает электропроводностью, ток дугового разряда плазмотрона *1* протекает по объему расплава *9*, одновременно обеспечивая джоулев нагрев и гомогенность расплава.

Исследования по применению низкотемпературной плазмы для получения силикатного расплава выявили ряд особенностей при конструировании плавильных агрегатов [128–130]. В результате анализа работы созданных плазменных установок было определено, что применяемая система подачи мелкодисперсного сырья нерациональна, т. к. большая часть (до 70 %) порошкообразного сырьевого материала под действием вихревых газовых потоков, образуемых за счет вращения реактора, выносится из зоны плавления. С учетом этих особенностей была разработана экспериментальная плавильная печь [131] для получения высокотемпературных силикатных расплавов плазменным методом (рисунок 4.5).

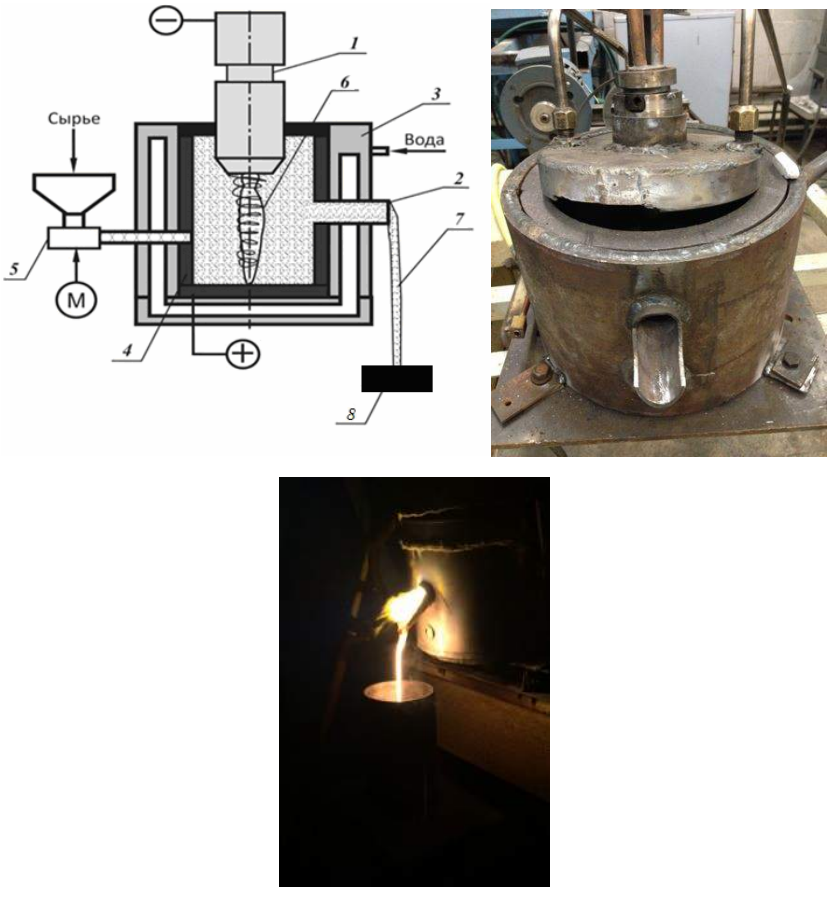


Рисунок 4.5 – Схема экспериментальной плазменной установки
для получения высокотемпературных силикатных расплавов:
1 – плазмотрон; *2* – сливной желоб; *3* – водоохлаждаемая плавильная печь;
4 – графитовый тигель; *5* – шнековый питатель; *6* – плазменная дуга;
7 – силикатный расплав; *8* – устройство для сбора расплава

Корпус плавильной печи *3* выполнен из нержавеющей стали в виде водоохлаждаемого цилиндра, внутрь которого помещен графитовый тигель *4*. Сливной желоб *2* расположен в верхней части плавильной печи. Устройство для подачи порошкообразного сырья закреплено на противоположной сливному желобу боковой поверхности корпуса плавильной печи и выполнено в виде шнекового питателя *5*, соединенного непосредственно с зоной плавления плавильной печи, загрузочным бункером и электроприводом. Это обеспечивает введение сырья не сверху на поверхность расплава, а с боковой части корпуса плавильной печи и непосредственно в область расплава, исключая выдувание мелкодисперсных частиц потоком низкотемпературной плазмы. Сырье вводится в толщу уже образованного расплава, и посредством джоулева нагрева по всему объему плавильной печи производится расплав введенного порошкообразного сырья. Это позволяет понизить вязкость расплава и обеспечить равномерный его прогрев. Предварительно весь объем плавильной печи *3* заполняют тугоплавким силикатным порошкообразным сырьем. В водоохлаждающий канал плавильной печи *3* через патрубки подают воду во избежание перегрева ее стенок. Включают источник постоянного тока. Между анодом (графитовый тигель *4*) и катодом плазмотрона *1* инициируется поток низкотемпературной плазмы *6*. Под действием высокой температуры (3000–3500 °С) плазменного потока начинает плавиться силикатное сырье. После того, как водоохлаждаемая плавильная печь *3* будет полностью заполнена расплавом, с помощью шнекового питателя *5* с боковой стороны плавильной печи *3* начинают вводить непосредственно в полученный расплав дозируемое порошкообразное сырье. Частицы поступившей порции сырья, попадая в высокотемпературный расплав, смешиваются с ним и равномерно расплавляются. Кроме того, такого рода подача сырья позволяет исключить потерю мелкодисперсных частиц, выдуваемых потоком низкотемпературной плазмы. Все это дает возможность поддерживать однородность и низкую вязкость расплава по всему объему печи. После того как расплав достигает уровня сливного желоба *2*, поток силикатного расплава, переливаясь через его край, поступает к устройству сбора расплава *8*.

Дозированная подача сырья в зону плавления печи осуществляется непрерывно. Графитовый тигель и устройство его охлаждения позволяют продлить срок службы плавильной печи. Полученный расплав в виде струи подается к узлу сбора расплава или к узлу волокнообразования.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные показывают преимущества электроплазменного способа плавления при получении силикатных расплавов, так как повышение температуры, значительно сокращая общее время процесса плавления, обеспечивает высокую химическую однородность расплава и, как следствие, может быть использован при получении таких востребованных строительных материалов, как минеральное волокно, стеклокристаллические материалы, кварцевое стекло и др. По результатам исследований разработана экспериментальная плазменная установка по плавлению мелкодисперсного однокомпонентного полифазного сырьевого материала, отличающаяся принципиально новой схемой подачи исходного сырья и отсутствием сливного желоба (рисунок 4.6).

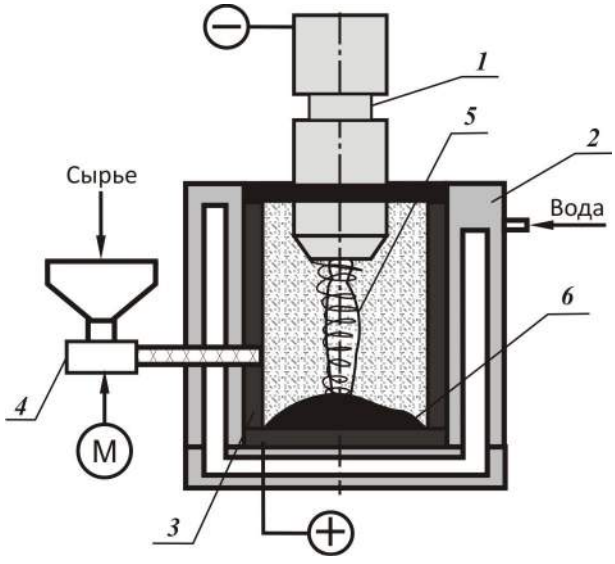


Рисунок 4.6 – Схема экспериментальной плазменной установки
для получения высокотемпературных силикатных расплавов:
1 – плазмотрон; *2* – водоохлаждаемая плавильная печь; *3* – графитовый тигель;
4 – шнековый питатель; *5* – плазменная дуга; *6* – продукт плавления

Проведенные эксперименты показали возможность получения высокотемпературного силикатного расплава из мелкодисперсного сырья. Установлено, что энергии низкотемпературной плазмы достаточно для получения силикатного рас-

плава с температурой плавления около 1700 °С. Плавление осуществляется не только за счет энергии низкотемпературной плазмы. Расплав золы обладает электропроводностью, таким образом, электрический ток, проходящий через толщу расплава, дополнительно нагревает и гомогенизирует его изнутри (омический нагрев). Экспериментально установлено, что на основе исследуемого сырьевого материала с содержанием SiO_2 более 62 % подтверждается возможность получения продукта с высокой степенью аморфности посредством низкотемпературной плазмы, при этом вытекания расплава из плавильной печи не происходит, сливной желоб отсутствует. Такая схема используется при получении высоковязких расплавов для последовательного наплавления продукта без его слива. При значениях вязкости силикатного расплава более 10^5 Па·с рекомендуется использовать указанную схему электроплазменной установки без удаления расплава из плавильной печи (рисунок 4.6) и осуществлять процесс наплавления продукта [132].

При определении производительности описанной установки немаловажным является установление параметров работы шнекового питателя. В специальном градуировочном эксперименте был определен расход сырья в зависимости от числа оборотов вала шнекового питателя (рисунок 4.7).

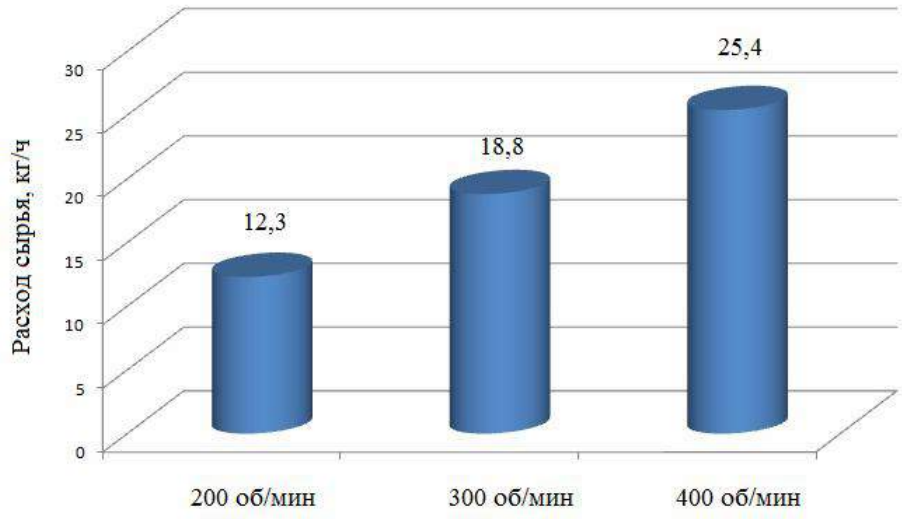


Рисунок 4.7 – Масса подаваемого сырьевого материала
при различном числе оборотов вала питателя

Таким образом, максимальная производительность используемого шнекового питателя при количестве оборотов вала 400 об/мин составляет 25,4 кг/ч. При уменьшении количества оборотов до 200 об/мин расход сырья снижается до 12,3 кг/ч.

На следующем этапе работы был произведен расчет производительности электроплазменной установки, технические характеристики которой представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Технические характеристики установки

Параметр	Значение
Диаметр плавильной печи	D = 0,285 м
Высота плавильной печи	H = 0,180 м
Объем плавильной печи	V = 0,011 м^3
Тепловая мощность плазмогенератора	Q = 50–100 кВт
Диаметр патрубка подвода сырья	d = 0,015 м
Высота расплава	$h_{расп}$ = 0,1 м
Расход охлаждающей воды	$G_{воды}$ = 0,102 кг/с
Температура охлаждающей воды: на входе и выходе из установки	 $T_{вх}$ = 20 °С $T_{вых}$ = 60 °С

Параметры расплава:

Требуемая температура расплава $T_{расп}$ = 1850 °С

Удельная теплоемкость расплава $c_{расп}$ = 0.74 кДж/(кг °С)

Параметры сырья:

Температура сырья $T_{сыр}$ = 20°С

Температура плавления сырья $T_{плав}$ = 1700°С

Удельная теплоемкость сырья $c_{сыр}$ = 0.80 кДж/(кг °С)

Насыпная плотность сырья $\rho_{сыр}$ = 1450 кг/м^3

Удельная теплота плавления сырья $r_{плав}$ = 315 кДж/кг

Массовый расход порошкообразного сырья на установку для получения гомогенизированного расплава в объеме плавильной печи определим из уравнения теплового баланса.

Тепловой поток, выделяемый электрическим плазмогенератором, идет на нагрев частиц порошкообразного сырья от начальной температуры $T_{сыр}$ = 20 °С до температуры плавления $T_{плав}$ = 1700 °С, плавление частиц и нагрев гомогенизиро-

ванного расплава до $T_{\text{расп}}$ = 1850 °С. Часть тепла отводится охлаждающей водой от стенок плавильной печи.

Уравнение теплового баланса установки имеет вид:

$$Q = Q_{\text{наг}} + Q_{\text{плав}} + Q_{\text{расп}} + Q_{\text{пот}}, \tag{4.1}$$

где $Q_{\text{наг}}$ – тепловой поток, затраченный на нагрев частиц исходного сырья до температуры плавления, равен:

$$Q_{\text{прог}} = c_{\text{сыр}} G_{\text{сыр}} \left(T_{\text{плав}} - T_{\text{сыр}} \right), \text{ кВт;} \tag{4.2}$$

$Q_{\text{плав}}$ – тепловой поток, затраченный на плавление частиц исходного сырья,

$$Q_{\text{плав}} = G_{\text{сыр}} \cdot r_{\text{плав}}, \text{ кВт;} \tag{4.3}$$

$Q_{\text{расп}}$ – тепловой поток, затраченный на нагрев расплава до температуры 1850 °С,

$$Q_{\text{расп}} = c_{\text{расп}} G_{\text{сыр}} \left(T_{\text{расп}} - T_{\text{плав}} \right), \text{ кВт;} \tag{4.4}$$

$Q_{\text{пот}}$ – тепловой поток, отводимый охлаждающей водой от плавильной печи,

$$Q_{\text{пот}} = G_{\text{воды}} \cdot c_{\text{р}} \left(T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}} \right), \text{ кВт.} \tag{4.5}$$

Подставив выражения (4.2–4.5) в уравнение (4.1), получим массовый расход исходного сырья на установку:

$$G_{\text{сыр}} = \frac{Q - Q_{\text{пот}}}{c_{\text{сыр}}(T_{\text{плав}} - T_{\text{сыр}}) + r_{\text{плав}} + c_{\text{расп}}(T_{\text{расп}} - T_{\text{плав}})}, \text{ кг/с.} \tag{4.6}$$

Скорость потока подачи исходного сырья на установку через шнековый дозатор определяется выражением

$$w_{\text{сыр}} = \frac{4G_{\text{сыр}}}{\pi d^2 \rho_{\text{сыр}}}, \text{ м/с.} \tag{4.7}$$

Решением уравнений (4.6) и (4.7) являются зависимости массового расхода исходного сырья $G_{\text{сыр}}$ и скорости потока подачи сырья $w_{сыр}$ от требуемой температуры расплава $T_{\text{расп}}$ (°С) в установке при постоянной тепловой мощности плазмогенератора (рисунки 4.8, 4.9), а также зависимости массового расхода сырья $G_{\text{сыр}}$ и скорости потока подачи сырья $w_{\text{сыр}}$ от тепловой мощности установки (плазмогенератора) при постоянной температуре расплава (рисунки 4.10, 4.11).

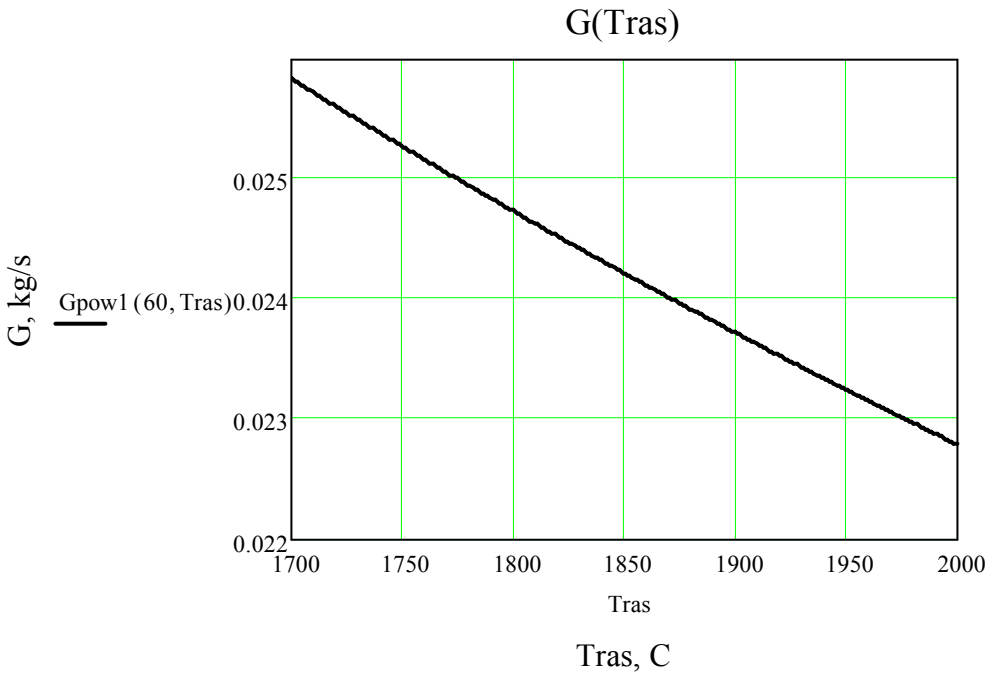


Рисунок 4.8 – Зависимость расхода исходного сырья $G_{сыр}$ от требуемой температуры расплава $T_{расп}$ в установке при тепловой мощности плазмогенератора Q = 60 кВт

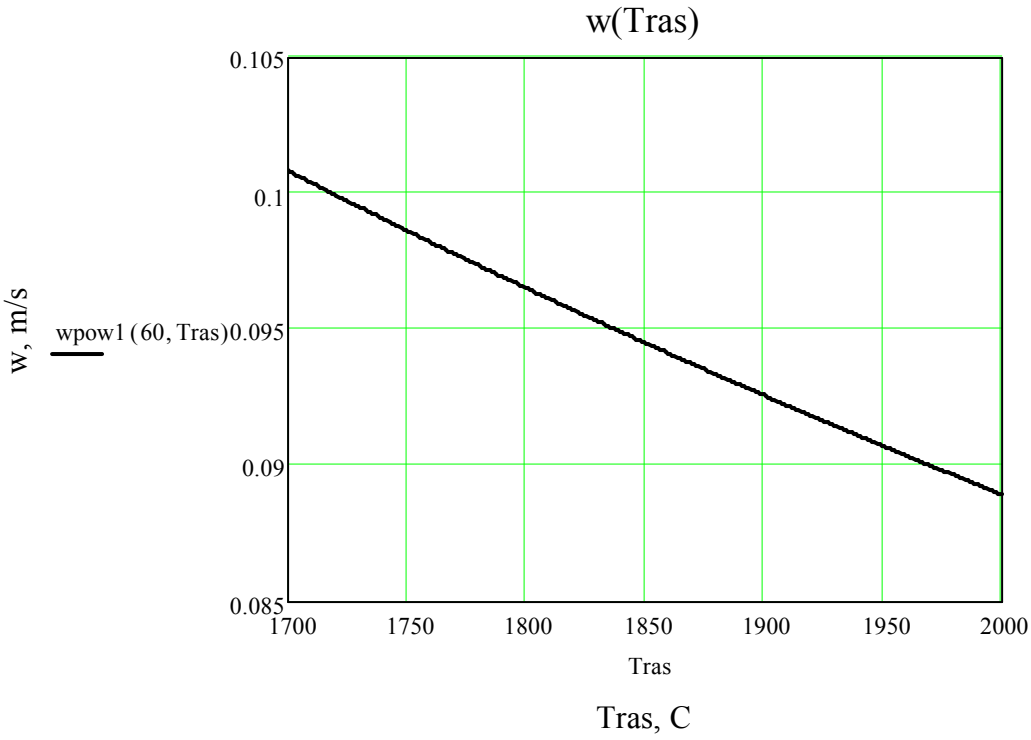


Рисунок 4.9 – Зависимость скорости подачи исходного сырья $w_{сыр}$ от требуемой температуры расплава $T_{расп}$ в установке при тепловой мощности плазмогенератора Q = 60 кВт

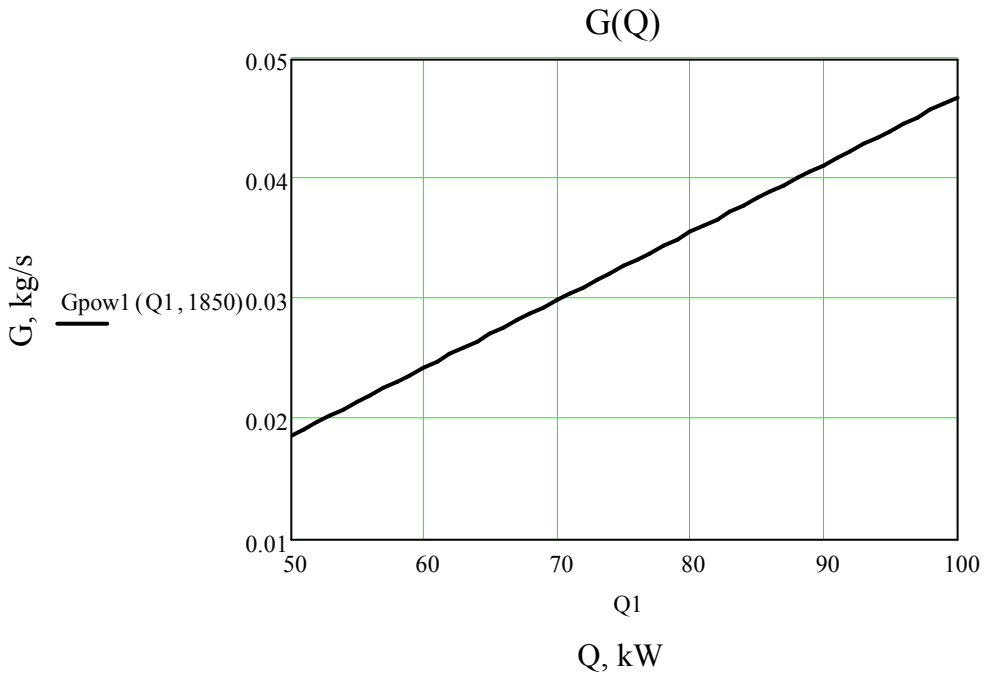


Рисунок 4.10 – Зависимость расхода исходного сырья $G_{сыр}$ от тепловой мощности установки Q при постоянной температуре расплава $T_{расп}$ = 1850 °С

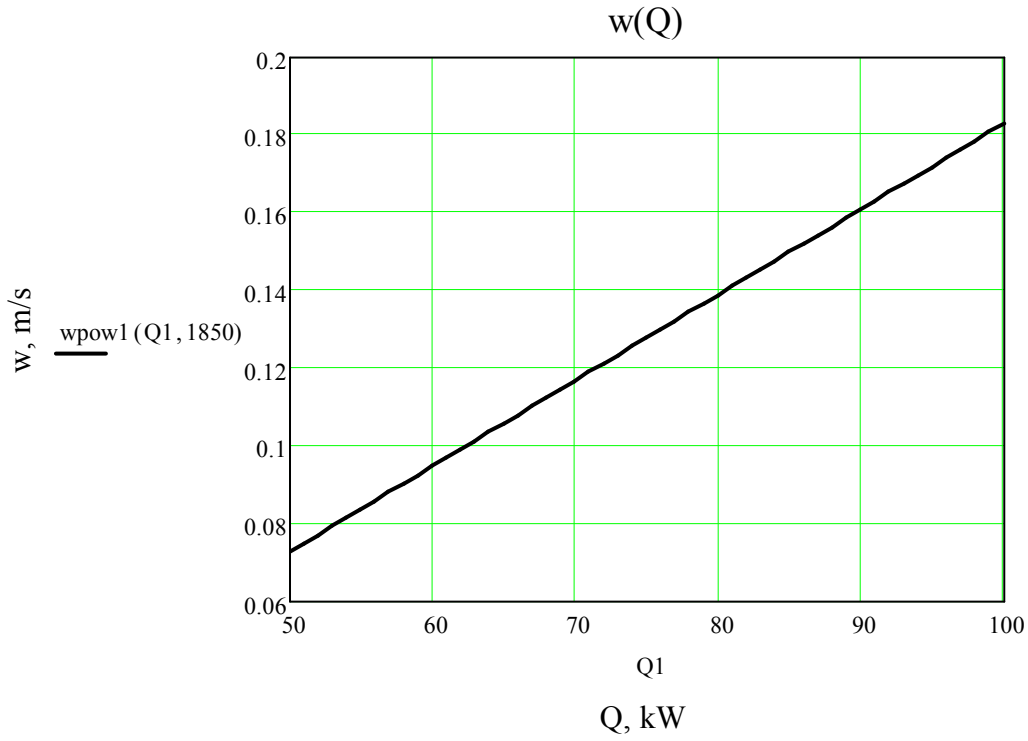


Рисунок 4.11 – Зависимость скорости подачи исходного сырья $w_{сыр}$ от тепловой мощности установки Q при постоянной температуре расплава $T_{расп}$ = 1850 °С

Результаты расчета показали (рисунки 4.8, 4.9), что расход исходного сырья $G_{сыр}$ на установку при тепловой мощности плазмогенератора 60 кВт составляет от 0,023 кг/с (1,37 кг/мин) до 0,026 кг/с (1,55 кг/мин) в диапазоне требуемой темпе-

ратуры расплава 1700–2000 °С. Скорость подачи исходного сырья $w_{сыр}$ шнековым дозатором при этом составляет 0,101–0,089 м/с.

При изменении тепловой мощности плазмогенератора от 50 до 100 кВт и поддержании оптимальной температуры расплава в плавильной печи $T_{расп}$ = 1850 °С расход исходного сырья $G_{сыр}$ на установку может варьироваться от 0,019 кг/с (1,11 кг/мин) до 0,047 кг/с (2,81 кг/мин). При этом расчетная скорость подачи исходного сырья $w_{сыр}$ шнековым дозатором изменяется от 0,072 до 0,183 м/с. Основные результаты расчета расхода исходного сырья $G_{сыр}$ на установку и скорости подачи исходного сырья $w_{сыр}$ шнековым дозатором при значениях тепловой мощности плазмогенератора 60, 80 и 100 кВт при постоянной температуре расплава $T_{расп}$ = 1850 °С представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Расход исходного сырья $G_{сыр}$ на установку и скорость подачи исходного сырья $w_{сыр}$ при температуре расплава $T_{расп}$ = 1850 °С

Значения	Q, кВт		
	60	80	100
$G_{сыр}$, кг/с (кг/мин)	0.024 (1.45)	0.036 (2.13)	0.047 (2.81)
$w_{сыр}$, м/с	0.095	0.139	0.183

Таким образом, максимальная расчетная производительность установки при тепловой мощности плазмогенератора 60 кВт составляет 0,024 кг/с (1,45 кг/мин). При увеличении тепловой мощности до Q = 100 кВт максимальная расчетная производительность установки может достигать 0,047 кг/с (2,81 кг/мин).

4.2. Исследование теплофизических и электрофизических характеристик плазменного генератора для получения силикатных расплавов

В данной работе для получения высокотемпературных силикатных расплавов из силикатсодеражащих материалов использовался генератор низкотемпературной плазмы, а именно модернизированный плазмотрон типа ВПР-410, фотография и схема которого представлены на рисунке 4.12.

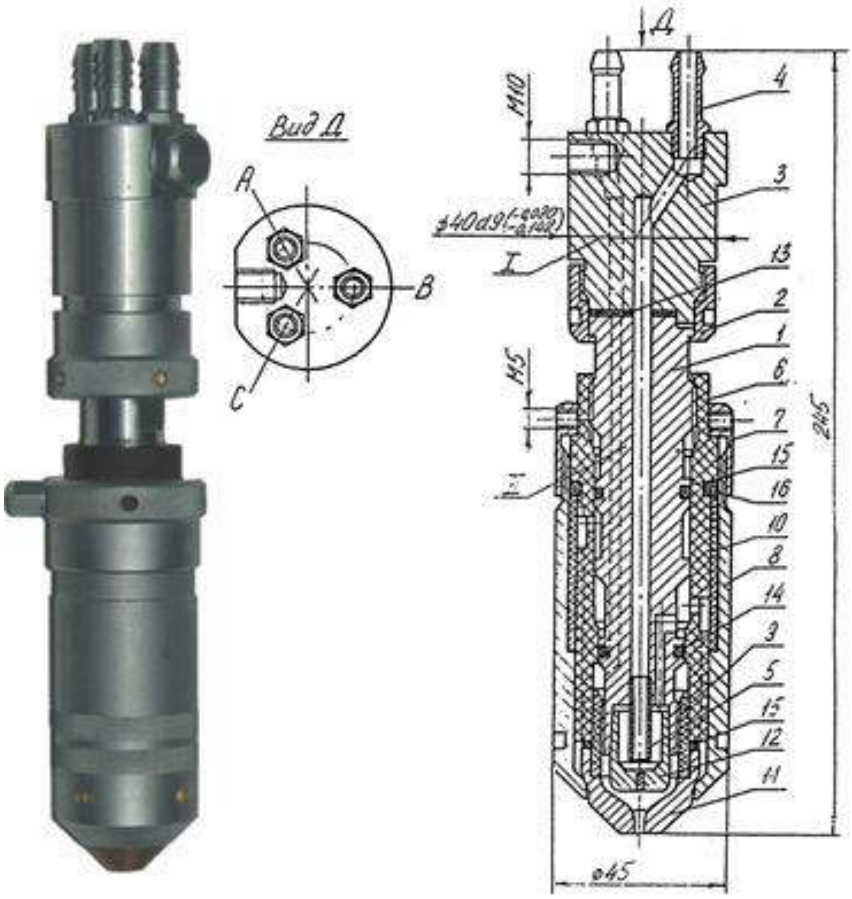


Рисунок 4.12 – Внешний вид и схема плазмотрона ВПР-410:
1 – электрододержатель; *2* – присоединительная гайка; *3* – переходник; *4* – штуцер; *5* – трубка; *6* – изолятор; *7* – гайка; *8* – корпус; *9* – сопловая втулка; *10* – изоляционная втулка; *11* – сопло; *12* – электрод; *13* – герметизирующая прокладка; *14*, *15*, *16* – уплотнительные кольца

Плазмотрон используется для генерации высококонцентрированных тепловых потоков при получении расплава из материалов, температура плавления которых 1400–2000 °С, в составе источника питания типа АПР-404 (рисунок 4.13).

Рисунок 4.13 – Внешний вид источника питания АПР-404

Источник питания АПР-404 один из наиболее широко используемых в промышленности источников, работающих на постоянном токе. Основные технические параметры источника питания представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Технические параметры источника питания типа АПР-404

Параметры	Значение
Номинальный рабочий ток при ПВ = 100 %	400 А
Пределы регулирования рабочего тока	200–500 А
Потребляемая мощность	128 кВа
Условное номинальное рабочее напряжение	270 В
Напряжение холостого хода	320 В
Плазмообразующий газ	Воздух
Давление воздуха на входе	$2{,}5 \cdot 10^5$–$5{,}0 \cdot 10^5$ Па
Габаритные размеры источника питания	1040×890×1706 мм
Масса источника питания	1200 кг

Процесс плавления заключается во взаимодействии высококонцентрированных тепловых потоков, сформированных сжатой электрической дугой постоянного тока, генерируемой в плазмотроне, с тугоплавким порошкообразным силикатсодержащим сырьевым материалом. В результате исследуемое сырье расплавляется под действием энергии низкотемпературной плазмы и переходит в жидкое состояние. Плазмотрон является устройством для создания и стабилизации сжатой электрической дуги, горящей между электродом плазмотрона (катод) и графитовым электродом (анод) в потоке плазмообразующего и стабилизирующего газа. После того как расплав полностью заполнил дно плавильной печи,

электрическая дуга продолжает горение между катодом плазмотрона и электропроводным силикатным расплавом, дополнительно подогревая его изнутри за счет омического нагрева. При включении источника питания между электродом и соплом посредством высоковольтного разряда возбуждается вспомогательная (дежурная) дуга, создающая видимый факел, ток которой ограничен и не должен разрушать сопло. Основная дуга возбуждается автоматически при касании видимого факела дежурной дуги поверхности графитового анода. После того как ток основной дуги достигает установленного значения, процесс плавления протекает в пределах диапазона тока и напряжения на дуге, обеспечиваемых источником питания.

Модернизация плазмотрона осуществлялась для улучшения условий охлаждения медного сопла и увеличения интенсивности процессов плавления. Был создан дополнительный канал для прохода охлаждающей жидкости (рисунок 4.14) с целью увеличения срока службы сопла. Повышение интенсивности процессов плавления достигается путем увеличения диаметра отверстия сопла и соответственно увеличения диаметра плазменного шнура до 8–10 мм.

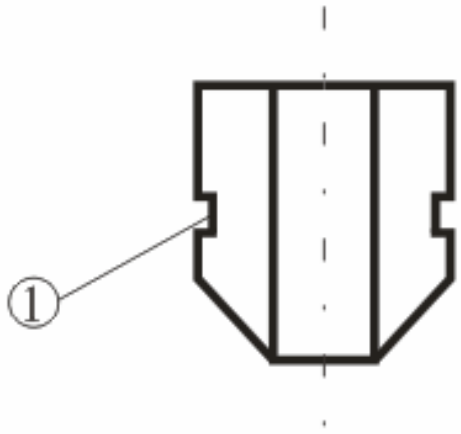


Рисунок 4.14 – Схема модернизированного сопла плазмотрона ВПР-410
с дополнительным каналом охлаждения *1*.

Таким образом, в процессе проведения экспериментов технические характеристики модернизированного плазмотрона соответствовали данным, представленным в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Технические характеристики плазмотрона

Наименование	Значение
Род тока	Постоянный
Полярность рабочей дуги	Прямой
Номинальный рабочий ток, при ПВ = 100 %, А	370
Максимальный рабочий ток, А	500
Плазмообразующий газ	сжатый воздух
Давление вохдуха на входе, кгс/см^2	3,0–6,0
Расход воздуха, м^3/ч (л/с)	2,5–8,0 (0,7–2,3)
Охлаждение плазмотрона	жидкостное (водяное) принудительное
Давление охлаждающей жидкости на входе в плазмотрон, кгс/см^2	2,0–4,0
Расход охлаждающей воды, л/мин (м^3/ч), не менее	7,0 (0,42)
Масса (без пакета кабелей и шлангов), кг	1,4
Габаритные размеры: высота, мм диаметр наружный, мм	 245 45

Для установления энергетических режимов используемого электроплазменного генератора и теплофизических параметров плазменного потока в лаборатории кафедры прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета создано специализированное программно-техническое обеспечение, представляющее собой автоматизированный комплекс контроля параметров генератора низкотемпературной плазмы [133].

При использовании контактных методов определения параметров плазменного потока на основе нестационарных методик продолжительность измерений не превышает нескольких секунд, при этом для получения достаточного количества экспериментальных данных необходимо использовать специализированные системы измерений (рисунок 4.15).

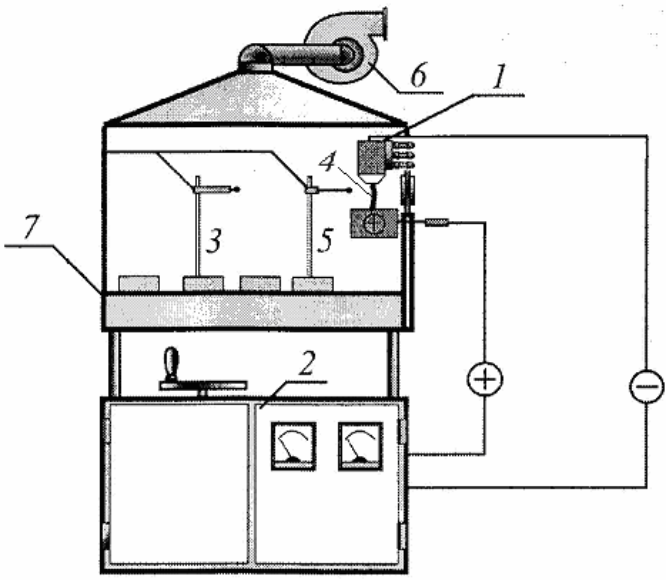


Рисунок 4.15 – Схема измерительного комплекса:
1 – плазмотрон; *2* – источник питания; *3* – датчик плотности теплового потока;
4 – плазменный поток; *5* – оптический пирометр; *6* – система вентиляции;
7 – координатное устройство

На экспериментальном стенде в качестве источника теплового воздействия используется генератор низкотемпературной плазмы, который включает в себя плазмотрон ВПР-410 с вынесенной дугой мощностью до 85 кВт. Система автоматизированного комплекса включает в себя источник постоянного тока АПР-404, систему газо- и водоснабжения, а также систему вентиляции. Исследуемый плазменный поток обладает низкой инерционностью и реализует температуры 3000–5000 °С. Известно, что наиболее простыми и удобными являются контактные методы контроля плазменных потоков [134]. В этих методах чувствительный элемент датчика помещается в измеряемую среду и, следовательно, контролируется температура самого чувствительного элемента, а не среды. Измерение удельной плотности и температуры теплового потока осуществлялось с помощью датчиков 3 и 5 соответственно (рисунок 4). Датчик температуры представляет собой оптический пирометр ОППИР-017, снабженный встроенным в первичный преобразователь показывающим измерительным прибором, является техническим пирометром с исчезающей нитью переменного накала [134, 135]. Измерения температуры плазменного потока проводились при различных мощностях источника низкотемпературной плазмы (таблица 4.6).

Таблица 4.6–Теплофизические параметры генератора плазмы

№, режимов	Мощность источника, кВт	Удельный тепловой поток, Вт/м^2	Температура дуги, °С
1	24	$1{,}0\cdot10^6$	2800
2	36	$1{,}5\cdot10^6$	3400
3	56	$2{,}5\cdot10^6$	4600
4	59	$3{,}0\cdot10^6$	4900

Экспериментально установлено, что используемый генератор низкотемпературной плазмы ВПР-410 реализует температуры порядка 3000–5000 °С, которых достаточно для получения однородного по химическому составу расплава из силикатсодержащих материалов, температура плавления которых 1700 °С и более.

Удельные тепловые потоки контролировались с помощью датчика теплового потока. Широко известен и применяется экспоненциальный метод контроля поверхностной плотности теплового потока [136, 137]. Для реализации этого метода создан специальный датчик, схема которого представлена на рисунке 4.16. В качестве чувствительного элемента *1* служит медный цилиндр диаметром 3 мм и высотой 5 мм. Термопара *9* типа ХА вплавлена в цилиндр так, чтобы центр спая находился на расстоянии 2,9 мм от тепловоспринимающей поверхности. Координата заделки спая соответствует координате точки средней температуры в процессе нагрева [138]. Медный чувствительный элемент с термопарой и керамической (BeO) соломкой *3* вставлялся в трубку *2* из стали 10Х18Н9Т и цементировался смесью асбоцемента и жидкого стекла таким образом, чтобы обеспечить тепло- и электроизоляцию заднего торца чувствительного элемента и его боковой поверхности. Внешний диаметр датчика – 6 мм. Свободные концы термопары охлаждаются на поверхности проточного холодильника *4*.

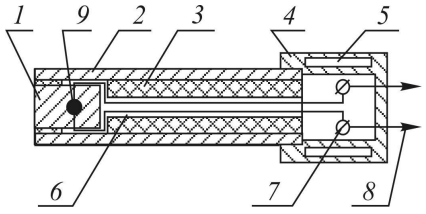


Рисунок 4.16 – Экспоненциальный датчик плотности теплового потока:
1 – чувствительный элемент (ЧЭ); *2* – трубка из коррозионно-устойчивой стали;
3 – теплоизолирующая втулка; *4* – водоохлаждаемый кожух;
5 – канал потока охлаждающей воды; *6* – канал термопары; *7* – «холодные» концы термопары;
8 – провода к автоматизированной измерительной системе; *9* – рабочий спай термопары ХА

Известно, что количество тепла Q, поступающее в твердое тело (пластина тощиной h) за время $d\tau$ при малых значениях критерия Био $\mathrm{Bi} = \alpha h / \lambda_m < 0,01$ равно изменению его теплосодержания [136, 137, 139]

$$Q = mC_m dT, \tag{4.8}$$

где m – масса ЧЭ; C_m – удельная теплоемкость материала ЧЭ; λ_m – его коэффициент теплопроводности; α – коэффициент теплоотдачи; dT – приращение средней температуры ЧЭ. Поделив обе части (4.8) на $d\tau F$ (F – площадь тепловоспринимающей поверхности ЧЭ), получим

$$q = \rho_m C_m h \frac{dT}{d\tau},$$

где q – поверхностная плотность теплового потока; ρ_m – плотность материала ЧЭ. Для времени теплового воздействия τ_* существует характерная толщина $h_* = \sqrt{a\tau_*}$, которая приближенно равна глубине проникновения теплового потока за это время [136]. Если толщина ЧЭ того же порядка, что и h_*, то некоторая часть тепла «успевает» за счет кондуктивного теплоотвода передаться всему датчику. Поэтому условием применимости такого метода контроля удельного теплового потока является малость критерия Био, а также определенное значение критерия Фурье $\mathrm{Fo} = \frac{a\tau}{h^2} > 0,35$. Таким образом, для контроля поверхностной плотности теплового потока можно использовать линейный участок зависимости средней температуры ЧЭ от времени $T(\tau)$ в условиях регулярности теплового режима, который имеет место с момента времени

$$\tau_{\min} = \frac{0,35h^2}{a},$$

где a – коэффициент температуропроводности материала ЧЭ. Интервал времени максимально возможного линейного участка для заданного уровня теплового потока q равен [136]

$$\tau_{\max} = \frac{0,366\lambda_m \rho_m C_m T_{\max}^2}{q^2}$$

при оптимальной толщине ЧЭ

$$h_{\text{опт}} = \frac{T_{\max}\lambda_m}{1{,}36q}.$$

Здесь $T_{\max}$ – максимально допустимая средняя температура ЧЭ. Учитывая, что ЧЭ находится на теплоизолирующем слое, баланс тепла в ЧЭ можно записать в виде

$$q(\tau) = hC_m\rho_m \frac{dT}{d\tau} + q_{\text{к}}(\tau) + q_{\text{л}}(\tau), \tag{4.9}$$

где $q_{\text{к}}(\tau)$ – утечка тепла в теплоизоляцию; $q_{\text{л}}(\tau) = \varepsilon^* s_0 T^4$ – радиационный тепловой поток от ЧЭ в окружающую среду; ε^* – интегральный показатель степени черноты поверхности ЧЭ; s_0 – постоянная Стефана – Больцмана. Если известно, что температура поверхности ЧЭ T_w (а следовательно, и средняя температура ЧЭ) изменяется во времени по закону

$$T(\tau) = d_n\tau^n + d_{n-1}\tau^{n-1} + \ldots + d_1\tau + d_0,$$

где d_0, d_1, …, d_n – полиномиальные коэффициенты, то для расчета стока тепла в теплоизолятор пригодна формула [137, 140]

$$q_{\text{к}}(\tau) = \sqrt{\frac{\rho_1\lambda_1(C_m)_1}{\pi\tau}} \sum_{i=0}^{n} \frac{(-1)^{i+1} i C_n^i}{2i-1}. \tag{4.10}$$

Здесь λ_1, $(C_m)_1$, ρ_1 – коэффициенты теплопроводности, удельной теплоемкости и плотности материала теплоизолятора. Если ограничиться $n = 3$, то для (4.10) можно записать

$$q_{\text{к}}(\tau) = \sqrt{\frac{\rho_1\lambda_1(C_m)_1}{\pi\tau}} \left(\frac{8}{5} d_3\tau^3 + \frac{4}{3} d_2\tau^2 + d_1\tau \right).$$

С применением описанных методик, экспериментально установлено, что используемый генератор низкотемпературной плазмы ВПР-410 способен реализовать удельную плотность тепловых потоков в диапазоне 1,0–3,0·10^6 Вт/м^2, при этом температура дуги достигает 4900 °С, этого достаточно для получения однородного по температуре и химическому составу расплава из исследуемых силикатсодержащих материалов.

Электродуговые нагреватели с большой зоной энерговыделения подобного типа еще недостаточно изучены. Слабая изученность объясняется неполнотой знаний о процессах, происходящих в нагревателях. С целью изучения энергетических характеристик плазменного генератора в процессе исследований определялась его вольт-амперная характеристика при различных расходах плазмообразующего газа (рисунок 4.17).

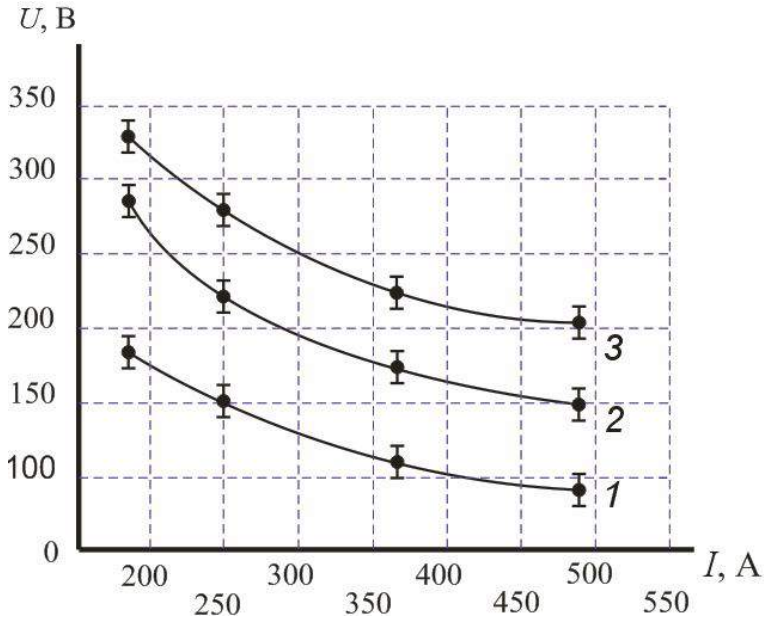
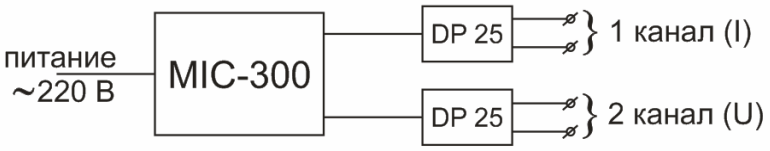


Рисунок 4.17 – Вольт-амперная характеристика плазмотрона:
1 – расход плазмообразующего газа 1,0 г/с; *2* – 2,0 г/с; *3* – 3,0 г/с

Расход газа фиксировался ротаметром РС-5. В качестве источника питания использовалась установка типа АПР-404 с напряжением холостого хода 300 В и током 450 А. В связи с тем, что в процессе эксперимента определить параметры рабочего режима по аналоговым приборам, установленным на источнике питания, не представилось возможным вследствие быстрых изменений показаний вольтметра и амперметра, использовалась цифровая измерительная система MIC-300, принцип действия, которой состоит в мгновенном снятии в течение 1 секунды показаний тока и напряжения.

Параметры измерения системы MIC-300:

1) частота опроса датчиков – 64000 Гц;
2) 1-й канал – ток *I*;
3) 2-й канал – напряжение *U*;
4) Схема подключения:



Здесь DP 25 – узлы гальванической развязки.

Обработка результатов производилась в программной среде WinPos. В результате было установлено, что вольт-амперная характеристика дугового разряда существенно зависит от величины расхода газа, например, при токе дуги 300 А изменение расхода газа от 1,0 до 2,0 г/с приводит к повышению напряжения на дуге от 130 до 180 В. Это обеспечивает дополнительную возможность регулирования мощности плазмотрона и выбора оптимального режима его работы. Сведения о вольт-амперных характеристиках дуги, их зависимости от расхода газа, условий горения обеспечивают также выбор необходимого источника питания. С учетом того, что в плазмотронах данного типа значительная часть дуги (около 90 %) находится вне зоны катодного и анодного узлов, коэффициент полезного действия (КПД) таких плазмотронов достаточно высок (0,8–0,9), а это позволяет эффективно получать расплав в зоне взаимодействия плазменного потока с дисперсными частицами силикатсодержащего материала.

Выводы по главе 4:

1. Плазмохимический реактор (патент РФ № 2503628) обеспечивает получение силикатных расплавов из материалов с содержанием оксида кремния 50–100 %, при этом время расплавления подаваемых дисперсных частиц размером до 2 мм не превышает 3 с.
2. Удельные тепловые потоки q = 1,8–2,6·10^6 Вт/м^2, реализуемые генератором низкотемпературной плазмы позволяют получать однородный по химическому составу высокотемпературный силикатный расплав за счет перегрева силикатов выше температуры плавления более чем на 300 °С.
3. Выбор конструкции реактора определяется вязкостью силикатного расплава. При значениях вязкости силикатного расплава более 10^5 Па·с необходимо использовать плазмохимический реактор с замкнутым объемом, при вязкости менее 10^5 Па·с используется схема, обеспечивающая слив высокотемпературного силикатного расплава.
4. Прохождение электрического тока через силикатный расплав в процессе работы плазмохимического реактора позволяет осуществлять гомогенизацию расплавленного материала и как следствие повышает качество получаемых из расплава материалов.

5. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Плавление с помощью высококонцентрированных потоков плазмы является высокотехнологичным процессом, обеспечивающим переработку как техногенного, так и природного сырья. Применение энергии низкотемпературной плазмы для получения высокотемпературных силикатных расплавов связано с реализацией плазменным генератором высоких температур, значительно превышающих температуры плавления всех силикатных материалов. При этом создаются стабильно высокие температуры и высокая концентрация энергии, позволяющие переводить перерабатываемые материалы в расплавленное состояние [248].

Степень термической и химической однородности расплава зависит от температуры и времени плавления сырья. Чем выше температура расплава и дольше время плавления, тем интенсивнее происходит разрушение кристаллической решетки материала, вследствие чего меньше сохраняется зон с упорядоченным расположением атомов, а значит, увеличивается количество аморфной фазы. Следовательно, улучшить однородность расплава можно либо повышением температуры, либо увеличением времени нахождения расплава в зоне высоких температур [141, 240, 241].

Плазмохимические процессы образования высокотемпературных силикатных расплавов отличаются от традиционных неравновесностью и скоростью протекания. Это объясняется высокой концентрацией энергии и температурой, которая реализуется плазменными генераторами (3000–5000 C°). Все процессы образования силикатной и аморфной фаз проходят в одну стадию. В ходе образования расплава корректируется химический состав исходного материала, легкоплавкие компоненты выгорают. При образовании расплава происходят процессы плавления и испарения, скорость которых определяется отношением теплового потока и энергии, необходимой для фазового перехода. В результате этих переходов силикатные расплавы обогащаются многовалентными катионами Si, Al, Fe, Ca [142].

При плавлении кристаллические минералы преобразуются в жидкость. Прямое изучение структуры расплава является трудновыполнимой для эксперимента задачей, в связи с этим на структуру жидкости нет единых взглядов. Я.И. Френкель [143] высказал гипотезу упорядоченного расположения частиц, свойственного кристаллическому телу, которое при переходе в жидкое состояние утрачивается вблизи температуры плавления лишь частично, из чего следует, что упорядоченность в строении жидкостей сохраняется, при этом основной характеристикой структуры жидкости является ближний порядок.

Предварительная оценка процессов, протекающих при высокотемпературном воздействии на силикатные системы, осуществляется посредством проведения фазового анализа по диаграмме состояний, а именно: построение кривых плавкости, выражающих зависимость количества жидкой фазы от температуры исследуемых систем определенного состава.

5.1. Анализ равновесных процессов плавления исследуемых силикатных систем

В процессе плавления силикатных систем с использованием энергии низкотемпературной плазмы происходит ряд многообразных физико-химических и фазовых превращений, интенсификация которых возрастает с увеличением температур. Исследование указанных превращений, а также определение особенностей поведения силикатных систем с учетом их химического состава целесообразно проводить с использованием диаграммы состояния и кривых плавкости, отражающих количество и состав жидкой фазы при изменении температуры. Для предварительной оценки процесса плавления сырьевых компонентов были построены кривые плавкости с использованием диаграммы состояния системы $CaO–Al_2O_3–SiO_2$. Данная система имеет большое практическое значение, так как с большой степенью приближения охватывает составы основных исследуемых материалов силикатной группы.

В качестве исходных материалов для получения высокотемпературных силикатных расплавов использовались:

– базальтовая порода месторождения Кемеровской области;

– зола ТЭЦ г. Северск (Томская область), полученная после сжигания каменного угля;

– продукты сжигания горючих сланцев провинции Далянь (Китай);

– кварц-полевошпатсодержащие отходы обогащения молибденовых руд Сорского ГОКа (Хакасия);

– кварцевый песок Туганского месторождения (Томская область);

– кварц Чупинского месторождения (Карелия) [230].

Химический состав указанных сырьевых материалов представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – 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	$\Delta m_{пр}$
Базальтовая порода	50,40	16,17	7,24	8,98	3,37	3,14	10,70
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
Кварц Чупинского месторождения	99,96	0,00036	–	0,0085	0,00036	0,03	–

Из данных, представленных в таблице 5.1, 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 5.2). Высокий модуль кислотности положительно влияет на химическую и термическую стойкость готовых изделий. С уменьшением модуля кислотности возрастает склонность к кристаллизации – долговечность уменьшается [8, 144].

Предельное содержание оксида кремния туганского песка составляет 98,15 масс. %, т. е. отсевы песка являются высококремнеземистым продуктом с достаточно низким содержанием примесей.

Таблица 5.2 – Характеристики силикатных расплавов [145]

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас. %			$M_К$	$M_В$
	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

$M_К = \frac{SiO_2+Al_2O_3}{CaO+MgO}$ – модуль кислотности

$M_В = \frac{SiO_2+2\cdot Al_2O_3}{2\cdot Fe_2O_3+CaO+MgO+2\cdot K_2O+2\cdot Na_2O}$, модуль вязкости

Анализ таблиц 5.1 и 5.2 позволил сформулировать зависимости изменения модуля кислотности сырьевых материалов и модуля вязкости силикатных расплавов от содержания в их химическом составе основных оксидов (рисунок 5.1).

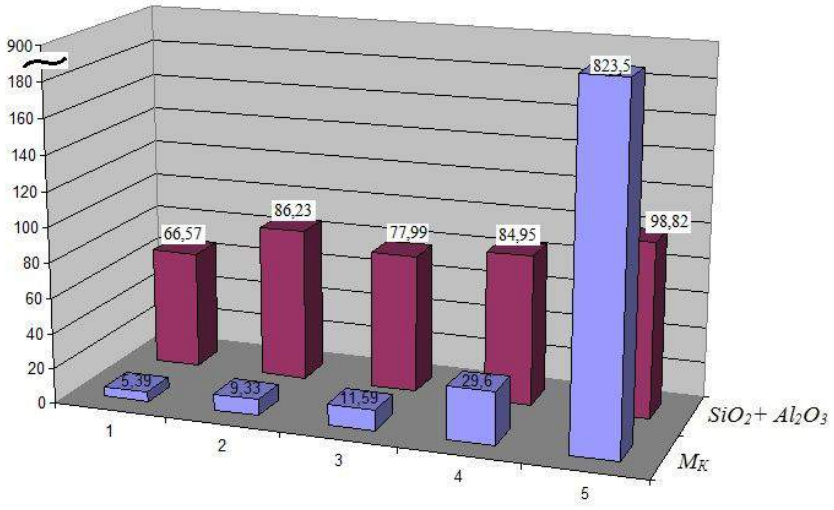


Рисунок 5.1 – Зависимость изменения модуля кислотности сырьевых материалов от содержания основных оксидов: *1* – базальтовая порода; *2* – зола ТЭЦ; *3* – кварц-полевошпатсодержащее сырье; *4* – продукты сжигания сланцев; *5* – кварцевый песок Туганского месторождения

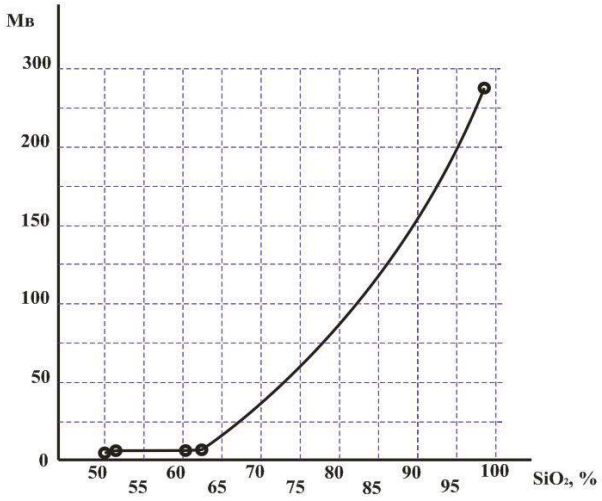


Рисунок 5.2 – Зависимость изменения модуля вязкости от содержания оксида кремния в силикатном сырье

Анализ рисунков 5.1 и 5.2 позволил установить, что модуль кислотности увеличивается с повышением суммы основных оксидов в используемом сырье. Аналогичная ситуация наблюдается при расчете модуля вязкости силикатных расплавов из исследуемого сырья – при увеличении содержания оксида кремния в сырьевых материалах 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.

Для определения координации фигуративных точек был осуществлен пересчет составов сырьевых материалов на трехкомпонентную систему $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ с использованием переводных коэффициентов, введение которых обосновывается правилом: легкоплавкие оксиды понижают температуру плавления материала соответственно их эквивалентным весам [146]. Результаты перерасчета представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Химический состав сырья пересчитанный на систему $CaO–Al_2O_3–SiO_2$

Материал	Химический состав сырья, масс. %		
	CaO	Al_2O_3	SiO_2
Базальтовая порода	16,26	25,18	58,56
Зола (кислая) после сжигания каменного угля	9,8	37,9	52,3
Отходы горючих сланцев	3,58	30,82	65,6

На основе данных химического состава сырья с учетом пересчета на трехкомпонентную систему, были найдены фигуративные точки (рисунок 5.3), которые расположены в элементарных треугольниках S – CAS_2 – A_3S_2 и S – CAS_2 – CS.

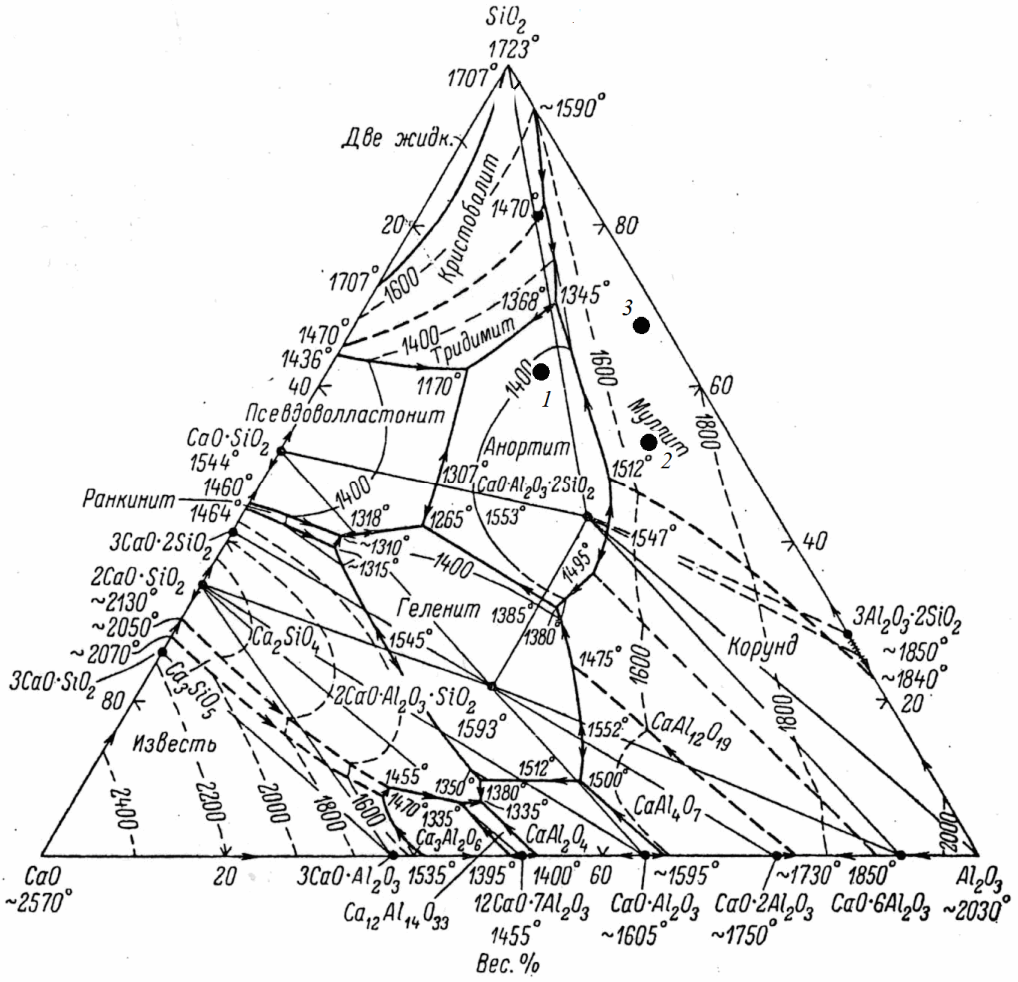


Рисунок 5.3 – Диаграмма состояния системы $CaO–Al_2O_3–SiO_2$:
1 – базальт; *2* – зола; *3* – отходы горючих сланцев

Исследуемые материалы (зола, отходы горючих сланцев) находятся на участке диаграммы состояния системы $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$, примыкающем к стороне $SiO_2 – Al_2O_3$ и располагаются в элементарном треугольнике S – CAS_2 – A_3S_2, в поле кристаллизации муллита. То есть при охлаждении расплава, начиная с температуры 1640 °С (для золы) и 1700 °С (для отходов горючих сланцев), выпадают кристаллы муллита. Путь кристаллизации идет по полю кристаллизации – по продолжению прямой A_3S_2 – 2 и A_3S_2 – 3 соответственно. Начиная с температуры 1540 °С (для золы) и 1380 °С (для отходов горючих сланцев), совместно выпадают кристаллы муллита и анортита. В точке тройной эвтектики выпадут кристаллы

кварцевых соединений, и кристаллизация при 1345 °С полностью закончится. То есть при нагревании сырьевых материалов до температуры 1345 °С появляется жидкая фаза за счет плавления тройной эвтектики. Далее с повышением температуры расплавляются кварцевые соединения и постепенно плавятся кристаллы алюмосиликатов. В точках *2* (для золы) и *3* (для отходов горючих сланцев) путь плавления заканчивается – все кристаллы расплавятся. Изменение при этом количества жидкой фазы в сырьевых материалах при увеличении температурных характеристик можно проследить по кривым плавкости (рисунок 5.4).

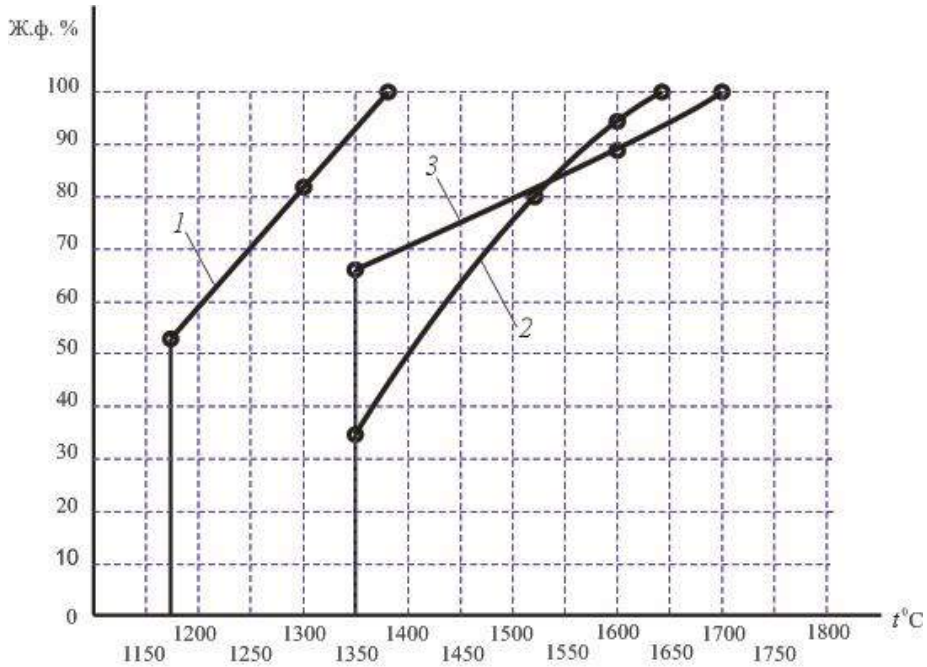


Рисунок 5.4 – Зависимость содержания жидкой фазы в сырьевых материалах от температуры: *1* – базальт; *2* – зола; *3* – отходы горючих сланцев

Определение количества вещества образующейся жидкой фазы при той или иной температуре, а также построение кривых нарастания содержания жидкой фазы с повышением температуры необходимо не только для сравнения сырьевых материалов, но и для решения вопросов, связанных с технологией выработки силикатного расплава [147].

Анализ кривых плавкости (рисунок 5.4) показал, что температура начала образования расплава используемого сырья не превышает 1350 ºС. При этом, необходимый для формирования качественных минеральных волокон 100%-й расплав золы и отходов горючих сланцев образуется в пределах 1600–1700 ºС. По кривым

плавкости: отходы горючих сланцев характеризуются относительно большим количеством первичного расплава (66 %), за счет низкого содержания CaO, однако получение 100 % расплава происходит лишь при температуре 1700 ºС, в отличие от золы, у которой первичное образование расплава – 34 %, а полное расплавление наступает при температуре 1640 ºС. До температуры 1530 ºС плавление золы имеет менее интенсивный характер по сравнению с отходами горючих сланцев, однако в диапазоне температур 1550–1640 ºС скорость плавления возрастает, предположительно, за счет высокого содержания оксида алюминия. Согласно [147] высокое содержание Al_2O_3 приводит к появлению жидкой фазы уже при 1350 ºС, причем, чем выше содержание Al_2O_3, тем более увеличивается содержание жидкой фазы с увеличением температуры. Таким образом, наиболее тугоплавкими являются отходы горючих сланцев, температура плавления которых составляет 1700 ºС. В результате можно сделать вывод о том, что удельных тепловых потоков генератора низкотемпературной плазмы достаточно для получения 100%-го силикатного расплава с необходимыми значениями температуры.

Анализ кривых плавкости и фазообразования кварц-полевошпатсодержащего сырья целесообразно проводить по тройным диаграммам состояния $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$ и $K_2O – Al_2O_3 – SiO_2$ (таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Соотношение оксидов в кварц-полевошпатсодержащем материале после перерасчета на трехкомпонентные системы

Система	Химический состав сырья, масс. %			
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O
$CaO – Al_2O_3 – SiO_2$	6,46	17,29	76,25	–
$K_2O – Al_2O_3 – SiO_2$	–	27,67	63,95	8,38

На основе данных химического состава сырья с учетом пересчета на трехкомпонентную систему, были найдены фигуративные точки (рисунок 5.5).

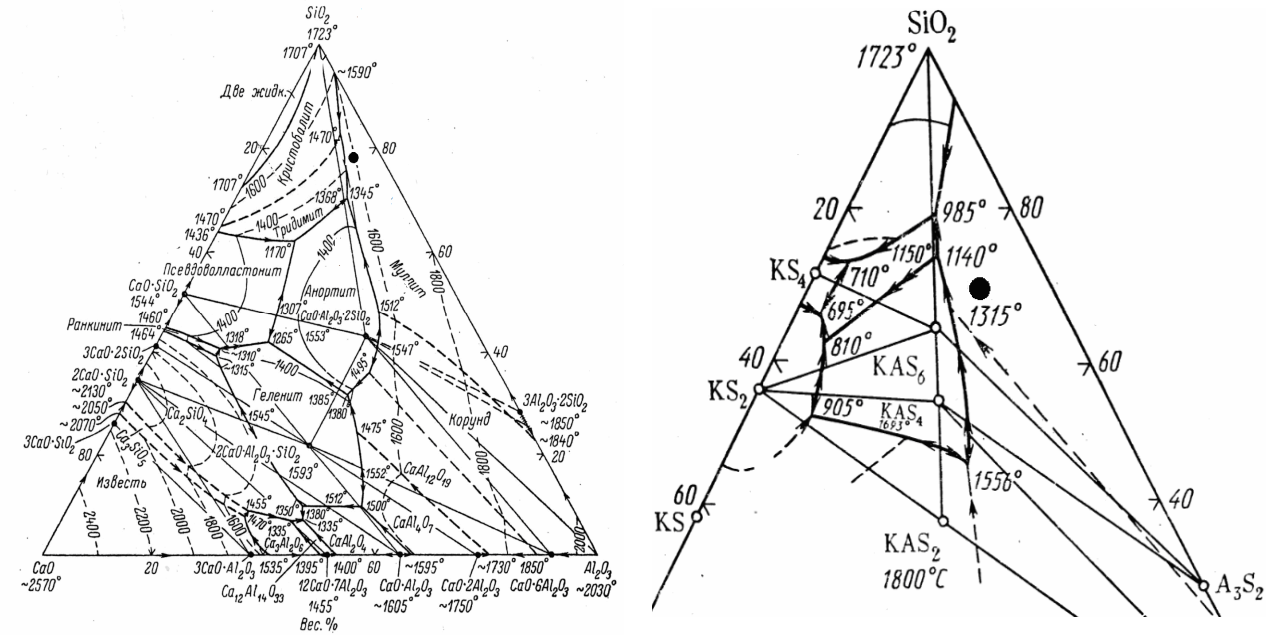


Рисунок 5.5 – Химический состав полевошпатсодержащих отходов на диаграммах состояния: *а* – $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$; *б* – $K_2O – Al_2O_3 – SiO_2$

Исследуемое сырье находится в поле кристаллизации муллита и располагается в элементарном треугольнике $S – CAS_2 – A_3S_2$ (рисунок 3, *а*). Начало плавления указанных материалов соответствует температуре 1150 °С. Полностью отходы обогащения молибденовых руд расплавятся при температуре 1400 °С. При этом количество первичной жидкой фазы соответствует 18 % (рисунок 5.6).

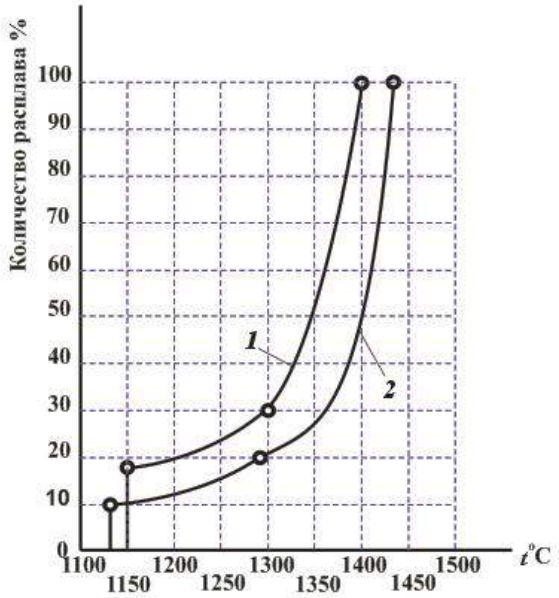


Рисунок 5.6 – Кривые плавкости кварц-полевошпатового сорского песка в системах $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$ (*1*), $K_2O – Al_2O_3 – SiO_2$ (*2*)

Анализ полученных кривых (рисунок 5.6) позволяет предположить, что для исследуемых отходов 1400–1450 ºС – область формирования химически однородного расплава, пригодного для выработки минеральных волокон и других строительных материалов. Чем выше текучесть расплава, тем меньше необходимо времени для его образования. Интервал плавления составляет 250 ºС.

Следующим объектом исследований был кварцевый песок Туганского месторождения Томской области. Для определения координации фигуративных точек был осуществлен перерасчет на трехкомпонентную систему $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$ с использованием переводных коэффициентов. Результаты перерасчета представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Соотношение оксидов в кварцевом песке
после перерасчета на трехкомпонентные системы

Система	Химический состав сырья, масс. %		
	CaO	Al_2O_3	SiO_2
$CaO – Al_2O_3 – SiO_2$	0,24	0,68	99,08

На основе данных химического состава Туганского песка с учетом пересчета на трехкомпонентную систему, была найдена фигуративная точка (*1*) (рисунок 5.7).

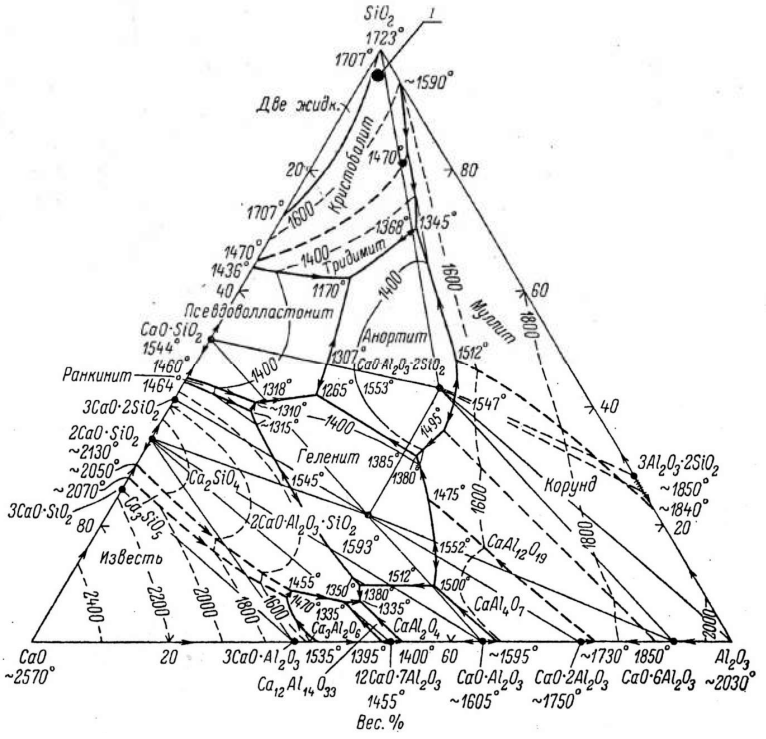


Рисунок 5.7 – Химический состав туганского кварцевого песка
на диаграмме состояния: $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$

Исследуемый кварцевый песок по химическому составу располагается в элементарном треугольнике CS – CAS_2 – S (рисунок 5.7). При нагревании кварцевого песка до температуры 1170 °С в нем появляется жидкая фаза за счет плавления тройной эвтектики.

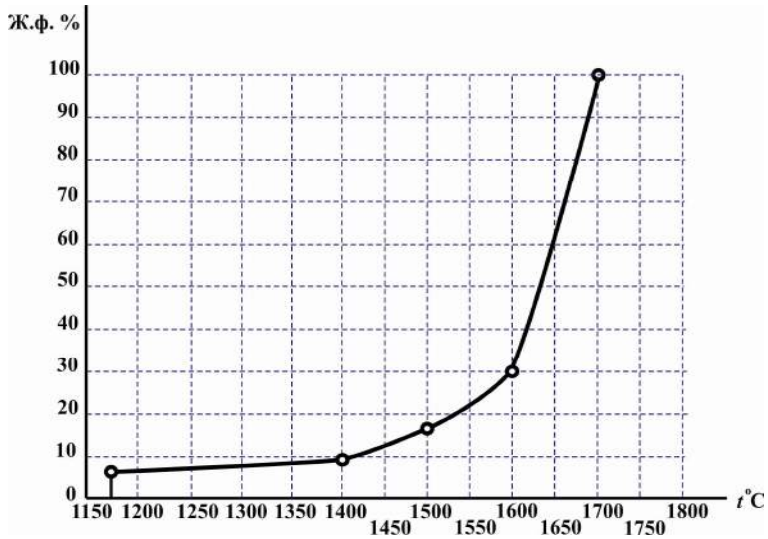


Рисунок 5.8 – Кривая плавкости Туганского кварцевого песка в системе CaO – Al_2O_3 – SiO_2

При температуре 1170 °С образуется 5,5 % жидкой фазы, которая увеличивается до 9,7 % при нагревании до 1400 °С (рисунок 5.8). Наиболее интенсивно количество расплава возрастает при температурах от 1400 до 1713 °С: в диапазоне 1400–1600 °С происходит рост жидкой фазы от 9,7 до 30 %; а при увеличении температуры от 1600 до 1713 °С прирост жидкой фазы составляет 70 %. Повышение температуры до 1713 °С приводит к получению 100%-го силикатного расплава из кварцевого песка.

В результате проведенных исследований силикатсодержащих сырьевых материалов удалось установить, что температура, необходимая для получения 100%-го расплава находится в пределах 1450–1713 °С в зависимости от содержания SiO_2 в сырье. Наиболее тугоплавкими являются продукты сжигания горючих сланцев провинции Далянь (Китай) и кварцевый песок Туганского месторождения (Томская область) с температурой плавления 1713 °С. Температура плавления зол ТЭЦ около 1650 °С. Наименее тугоплавкими следует считать базальтовая порода месторождения Кемеровской области и кварц-полевошпатсодержащие отходы

обогащения молибденовых руд Сорского ГОКа (Хакасия) с температурами плавления 1370 и 1450 °С.

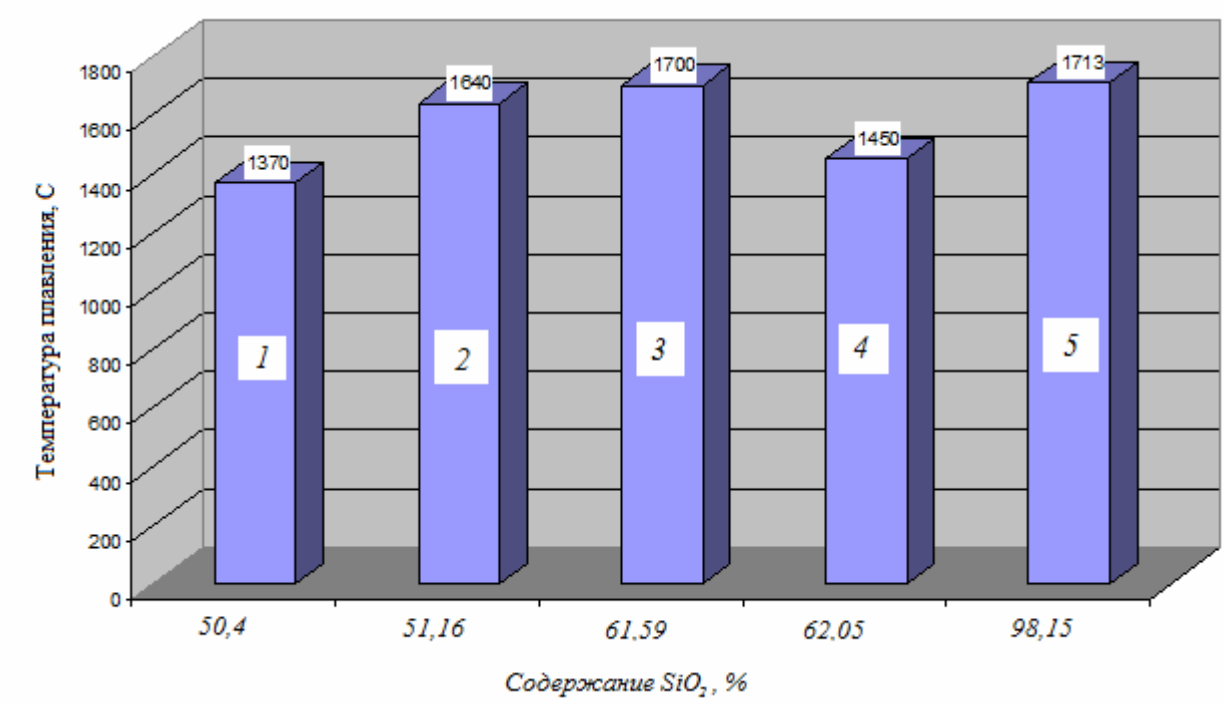


Рисунок 5.9 – Зависимость изменения температуры плавления сырья от содержания SiO_2:
1 – базальтовая порода; 2 – зола ТЭЦ; 3 – продукты сжигания сланцев;
4 – кварц-полевошпатсодержащее сырье; 5 – кварцевый песок Туганского месторождения

Анализ температур плавления исследуемых сырьевых материалов показал (рисунок 5.9), что в зависимости от содержания оксида кремния в их химическом составе температура плавления меняется от 1370 до 1713 °С. Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что температур, реализуемых плазменным генератором, достаточно для выработки однородных по химическому составу высокотемпературных силикатных расплавов из исследуемых силикатсодержащих сырьевых материалов.

5.2. Процессы силикатообразования и плавления под действием низкотемпературной плазмы

Экспериментальные данные по получению высокотемпературных силикатных расплавов с применением энергии низкотемпературной плазмы показали, что на стадии перехода силикатсодержащих материалов в расплавленное состояние происходит частичное испарение легкоплавких компонентов, скорость которого возрастает при увеличении температуры и времени воздействия плазменных потоков [148–153]. При этом для легкоплавких компонентов характерна диссоциация до атомов, а для тугоплавких – до неустойчивых оксидов. Процесс плавления начинается там, где вещество наиболее разупорядочено – на поверхности кристалла в местах выходов дислокаций, а также по границам зерен и в областях скопления примесных соединений. Плавление кристалла связывают с диффузией молекул вещества, находящихся на внешней его поверхности, в расплаве. Доля очагов плавления на поверхности раздела фаз зависит от модели, описывающей плавление и рост кристалла, реализуемость которой определяется энтропией плавления, характеризующей поверхность раздела фаз на атомном уровне [154].

С целью выяснения особенностей плавления и силикатообразования, возникающих при взаимодействии силикатсодержащих материалов с потоками низкотемпературной плазмы, были проведены физико-химические исследования сырьевых материалов и продуктов их плавления.

Анализ минерального состава исследуемого силикатного сырья показал, что в составе базальта, золы ТЭЦ и продукта сжигания горючих сланцев присутствуют кварц, железисто-магнезиальные силикаты (пироксены, оливины), алюмосиликаты (плагиоклазы), стекловидные вещества. Кроме того, это сырье содержит небольшие количества кальцита, магнетита и рудных минералов. Кварц-полевошпатовые отходы обогащения молибденовых руд кроме кварца содержат анортит, ортоклаз, альбит и слюду. По минералогическому составу Туганский песок на 98 % состоит из кварца, остальное составляют полевые шпаты, слюда и ильменит, единичными зернами встречаются циркон, турмалин, пироксен.

Анализ минерального состава исследуемого сырья позволил получить данные, необходимые для обобщения научных знаний в области плавления силикатного сырья с использованием энергии низкотемпературной плазмы (таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Минеральный состав исследуемого сырья

Материал	Минералы
Базальтовая порода	Кварцевые соединения, пироксены, плагиоклазы, оливины
Зола ТЭЦ	Кварц, алюмосиликатные анортитоподобные соединения, волластонитоподобные соединения, свободные оксиды кальция и магния, сульфаты, сульфиды, углерод
Продукты сжигания сланцев	Кварц, алюмосиликатные соединения, волластонит, диопсид, анортит
Кварц-полевошпатсодержащее сырье	Кварц, анортит, ортоклаз, альбит, слюда, полевые шпаты
Кварцевый песок Туганского месторождения	Кварц, полевые шпаты, слюда, ильменит, циркон, турмалин, пироксен

Анализ таблицы 5.6 позволяет сделать вывод о том, что все исходные материалы сложены силикатными соединениями, следовательно, их структуру целесообразно рассматривать с точки зрения строения силикатов.

5.2.1. Процессы плавления базальтовой породы в условиях низкотемпературной плазмы

Базальт является основной силикатной породой, применяемой для получения силикатных расплавов и минеральных волокон из них с использованием традиционных технологий [155–162]. Исследование процесса плазмохимического получения силикатного расплава из базальта интересно с точки зрения установления закономерностей плавления силикатных материалов с различным содержанием SiO_2 [163–168].

Результаты химического анализа представлены в таблице 5.7. В соответствии с содержанием кремнезема (45–56 %) породы группы габбро-базальтов относятся к основному типу. Для них характерно высокое содержание оксидов кальция (CaO 7,5–11,5 %), магния (MgO 2,5–11,5 %) и железа (Fe_2O_3 7,0–15,0 %).

Таблица 5.7 – Средний химический состав (% по массе) базальтовых горных пород месторождения Кемеровской области

Месторождение	SiO_2	$A1_2O_3$	Fe_2O_3	MgO	CaO	$\Delta m_{пр}$
Базальтовая порода (Кемеровская область)	50,40	16,17	7,24	3,37	8,98	13,84

Согласно анализу минералогического состава базальт месторождения Кемеровской области содержит все основные минералы силикатов (кварцевые соединения, пироксены, плагиоклазы, оливины и т. п.), что и подтверждено данными рентгенофазового анализа. Результаты рентгенофазового анализа базальта и продукта его плавления приведены на рисунке 5.10.

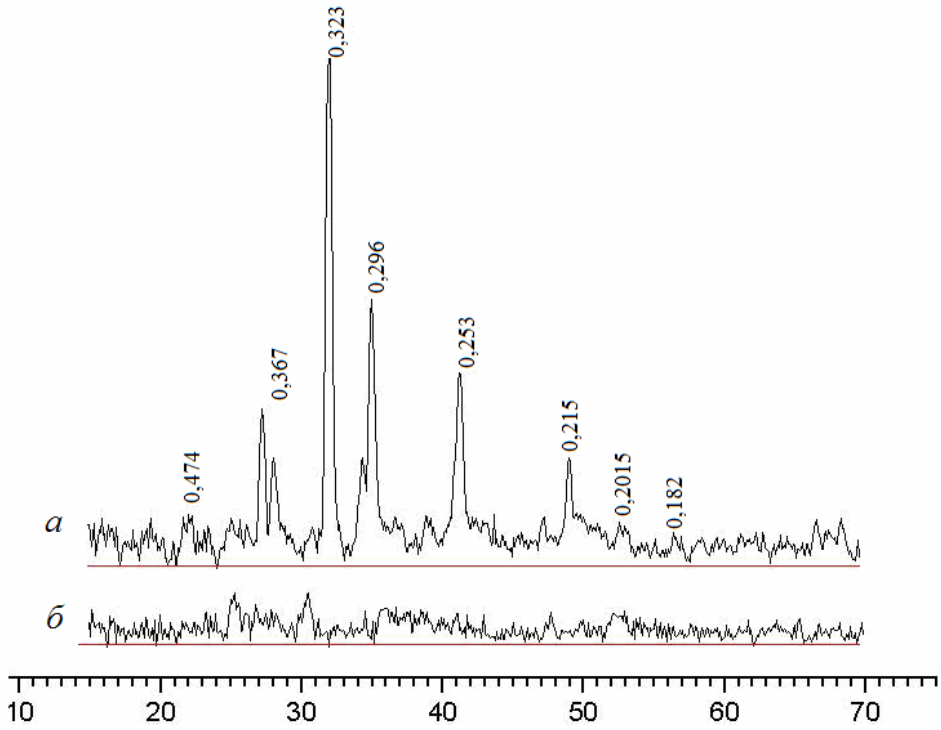


Рисунок 5.10 – Рентгенограммы:
а – базальтовой породы; *б* – продукта плавления

На рентгенограмме базальтовой породы (рисунок 5.10, *а*) выраженными являются дифракционные максимумы кварца (d = 0,474; 0,367; 0,182 нм). Наряду с ними исследования выявили наличие алюмосиликатных соединений (d = 0,323; 0,296 нм) и пироксенов (d = 0,253; 0,2015 нм). Для базальтов характерны ионный и ковалентный типы связи. Si – O и Al – O образуют в минералах базальта жёсткую направленную ковалентную связь. Объединение кремнекислородных тетра-

эдров происходит путём обобщения только вершин тетраэдров, а не рёбер или граней [169].

Исследование продукта плавления базальта (рисунок 5.10, *б*) показало, что его рентгенограмма характеризуется отсутствием характерных пиков, что свидетельствует об отсутствии кристаллической структуры. Силикатные расплавы при охлаждении вследствие резкого роста вязкости и затруднений процесса кристаллизации, склонны переохлаждаться и затвердевать не кристаллизуясь, т. е. переходить в стеклообразное состояние [247].

Фазовые превращения, наличие химических реакций, протекающих в веществе при нагревании и охлаждении, исследовались с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА). Все исследования проводились в интервале температур от 20 до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С в минуту в среде аргона, расход газа 20 мл/мин (рисунок 5.11).

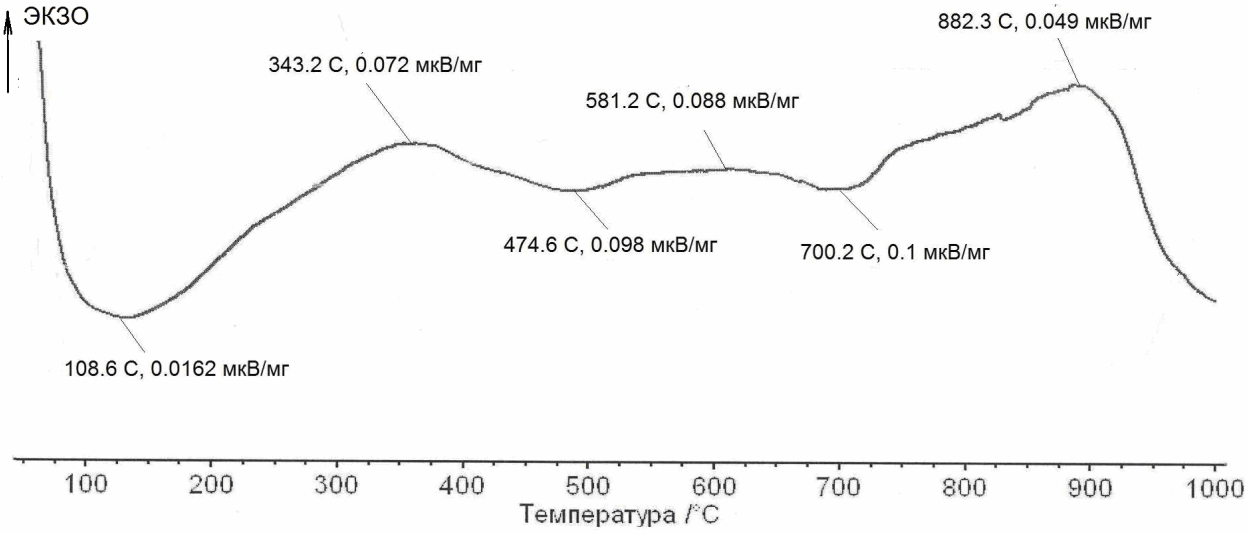
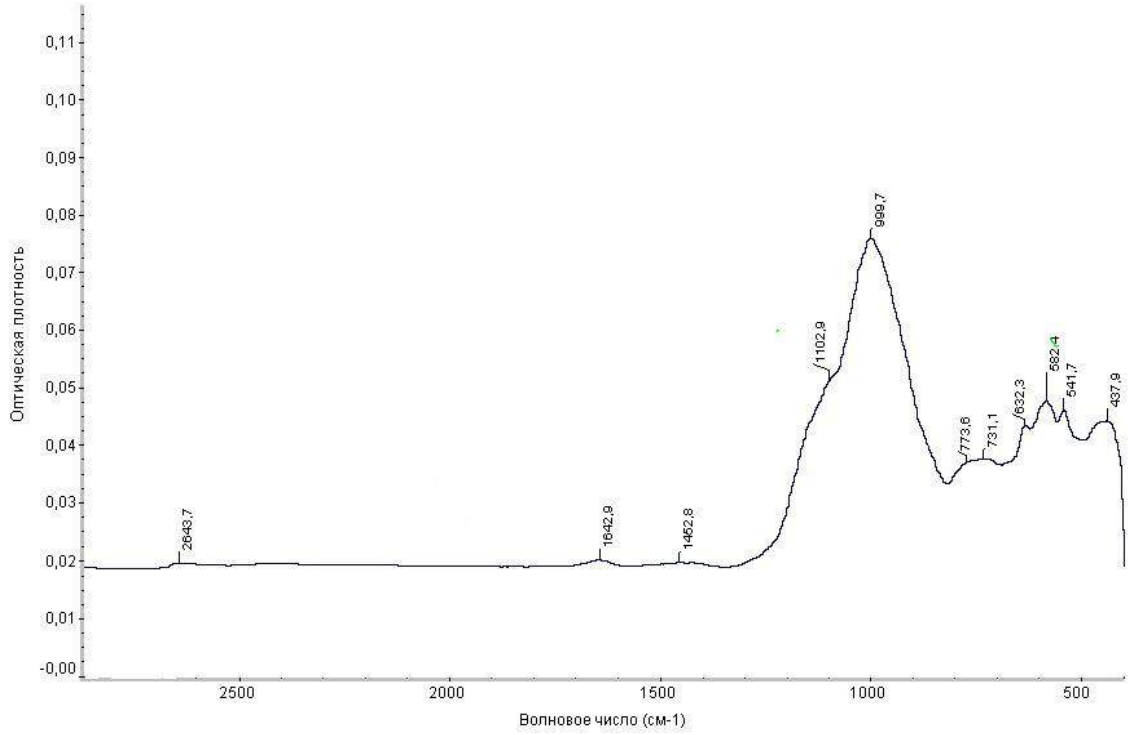


Рисунок 5.11 – Кривая ДТА базальта

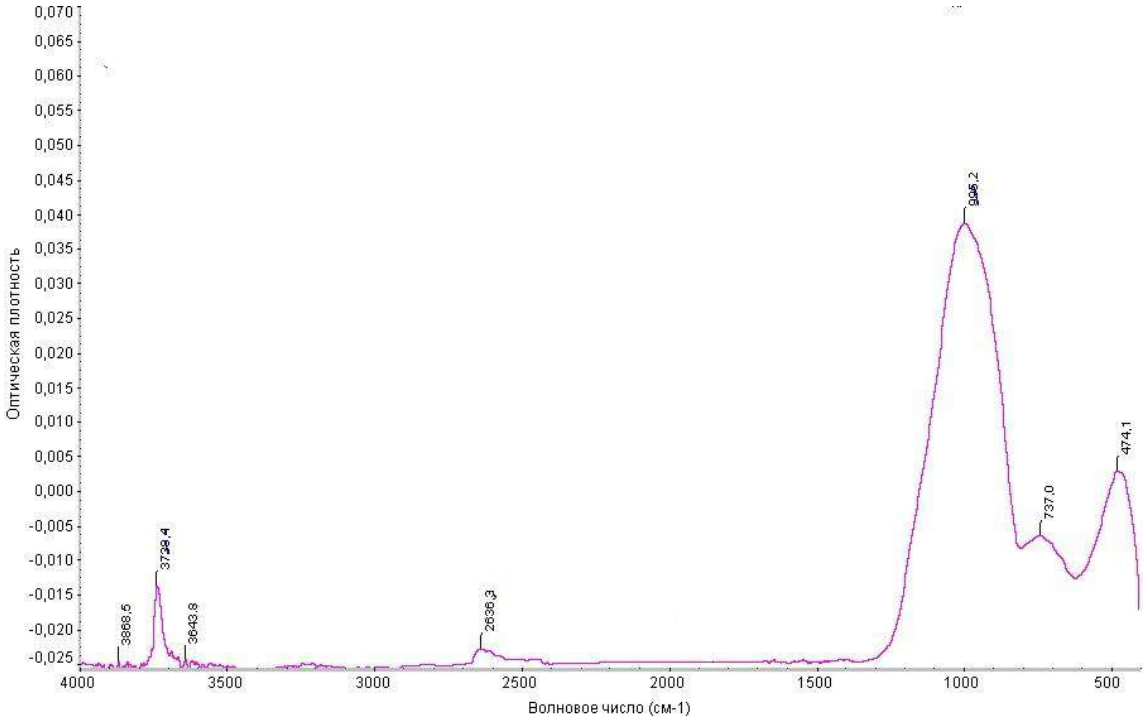
Анализ кривой ДТА позволяет сделать вывод о том, что в области температур 100–200 °С наблюдается эндотермический эффект, что соответствует удалению свободной воды. ДТА базальта показывает экзоэффект в области температур 200–400 °С, характеризующийся образованием центров кристаллизации. На интервале 400–550 °С отмечен небольшой эндоэффект, который связан с удалением адсорбционной и химически связанной воды. Экзотермический эффект в области 600 °С относится к превращениям аморфной фазы в кристаллическую. На интер-

вале 600–750 °С имеется область, отвечающая разложению карбонатных соединений. В области 850–900 °С – экзотермический эффект, обусловленный размягчением легкоплавких соединений. Далее согласно кривой плавкости (п. 5.1.) повышение температуры ведет к образованию первичного расплава уже при 1170 °С.

Следующим этапом исследований процессов плавления базальтов под действием энергии низкотемпературной плазмы был анализ инфракрасных спектров исходных материалов и продуктов их плавления. ИК–спектры снимались на ИК–Фурье–спектрометре Nicolet 6700 фирмы Thermo Nicolet (рисунок 5.12), основные полосы поглощения ИК-спектров базальта представлены в таблице 5.8.



а



б

Рисунок 5.12 – ИК-спектры поглощения:
а – базальта; *б* – продукта плавления базальта

ИК–спектр поглощения базальта (рисунок 5.12, *а*), характеризуется наличием широкой полосы поглощения с максимумом 999,7 $см^{-1}$, которая относится к валентным колебаниям связи Si – O – Si. Остальные дискретные полосы поглощения [170] относятся к деформационным колебаниям связи Si – O – Si, к колебаниям кремнекислородных тетраэдров, а также к колебаниям связи Al – O – Al, для различных форм Al_2O_3, находящихся в различных полиморфных модификациях. ИК–спектр продукта плавления базальта (рисунок 5.12, *б*), по внешнему виду следует отнести к алюмосиликатным стеклам с разной степенью упорядоченности полимерной каркасной сетки. Основная полоса поглощения 995,2 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям связи Si – O – Si. Анализ данных таблицы 5.8 позволил установить, что после плазменного воздействия исчезают полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей легкоплавких соединений (541,7; 582,4; 632,3; 773,6; 1102,9; 1452,8; 1642,9 $см^{-1}$). Основная полоса поглощения 999,7 $см^{-1}$ после плавления с помощью низкотемпературной плазмы смещается в коротковолновую область 995,2 $см^{-1}$. Положение данной полосы существенно зависит от содержания катионов стеклообразователей, обладающих значительной ковалентной

составляющей химической связи с кислородом и участвующих с кремнекислородными тетраэдрами в формировании спектра внутренних колебаний смешанного полианиона. Полоса поглощения 737,0 $см^{-1}$ относится к деформационным колебаниям связи Si – O – Si, а 474,1 $см^{-1}$ – к колебаниям кремнекислородного тетраэдра [171].

Таблица 5.8 – Основные полосы поглощения ИК-спектров базальта

Полосы поглощения	Волновое число, $см^{-1}$	
	Исходный	Продукт плавления
Al – O – Al	437,9	474,1
Al – O – Al	541,7	–
Al – O –Al	582,4	–
Si – O – Si	632,3	–
Si – O – Si	731,1	737,0
Si – O – Si	773,6	–
Si – O – Si	999,7	995,2
Al – O –Al	1102,9	–
Si – O – Si	1452,8	–
Si – O – Si	1642,9	–
Al – O – Al	2643,7	2636,3
Al – O – Al	–	3643,8
Al – O – Al	–	3739,4
Al – O – Al	–	3888,5

Анализ ИК-спектров продукта плавления базальта позволяет сделать вывод, что оксид алюминия достраивает полимерную тетраэдрическую сетку кремнекислородного полианиона и представлен в виде $[AlO_4]^{5-}$. В исследуемом материале оксид железа, так же как и алюминий, пытается достраивать кремнекислородный каркас вследствие нехватки оксида кремния, в этом случае в большей степени оксид железа находится в тетраэдрической координации $[Fe^{2+}O_{4/2}]$. Продукт плавления базальта характеризуется более упорядоченной структурой в сравнении с исходным материалом, следовательно, процесс плазменного воздействия, в результате которого базальт переходит в расплавленное состояние, позволяет за счет воздействия энергии низкотемпературной плазмы и омического нагрева выработать химически однородный высокотемпературный силикатный расплав. На основании полученных результатов можно сделать вывод об однородности структуры продуктов плавления базальта и расплавов, из которых эти продукты были получены. При этом предполагается, что структура продуктов плавления отражает структуру высокотемпературных силикатных расплавов.

Весьма существенным и важным является изучение неравновесных процессов, протекающих при получении силикатных расплавов с использованием энергии низкотемпературной плазмы. Результаты расчетов изменения количества образования расплава из базальта приведены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Изменение количества расплава при плавлении базальта с учетом плавления эвтектик

Оксид	Состав эвтектик, вес. %	Количество связанных оксидов в эвтектике, вес. %	Температура, °С	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
Na_2O	26,1	3,2	793	12,3	12,3
SiO_2	73,9	9,1			
SiO_2	60	21,55	1170	35,92	48,22
Al_2O_3	15	5,39			
CaO	25	8,98			
SiO_2	38	3,80	1178	9,99	58,21
FeO	62	6,19			
MgO	21	3,37	1355	14,44	72,61
Al_2O_3	22	3,53			
SiO_2	47	7,54			
SiO_2	43,6	–	1400	–	–
MgO	9,2	–		–	–
CaO	47,2	–		–	–
SiO_2	63	–	1436	–	–
CaO	37	–		–	–
SiO_2	65	–	1543	–	–
MgO	35	–			
Полное расплавление			1370	–	100

Анализ процессов образования расплава базальта с учетом фактического химического состава показал, что первичный расплав образуется при температуре 1170 ºС – 35,92 %. Данные процессы являются неравновесными и отражают плавление материалов традиционными методом в ванных печах при технических скоростях нагрева. Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе 38 % SiO_2 и 62 % FeO происходит при температуре 1178 ºС с образованием 9,99%-го эвтектического расплава. Далее образование расплава происходит за счет связывания MgO, Al_2O_3, SiO_2, при температуре 1355 ºС суммарное количество расплава – 60,35 %. При дальнейшем повышении температуры расплав образуется не за счет плавления эвтектик, а путем растворения оксидов кремния и алюминия, и при температуре 1370 ºС базальт полностью расплавится.

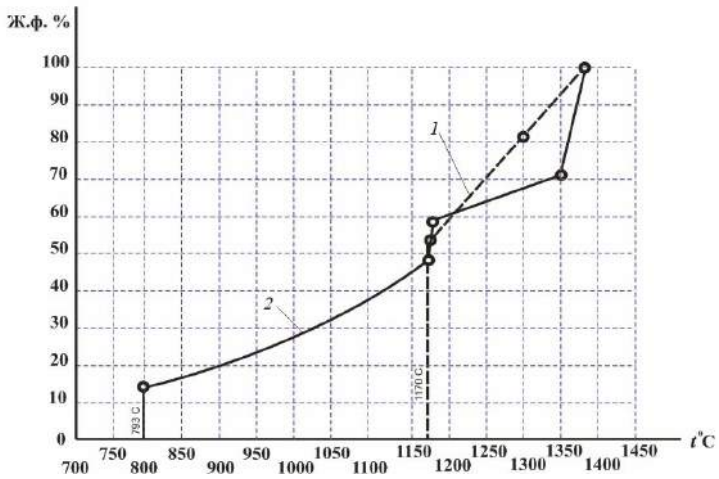


Рисунок 5.13 – Кривые плавкости базальта:
1 – равновесная зависимость в системе $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$;
2 – неравновесная зависимость для фактического химического состава.

Анализ кривых плавкости базальтовой породы (рисунок 5.13) показал, что температура начала образования расплава для модельной системы соответствует температуре 1170 ºС. Для фактического химического состава 12,3 % первичного расплава образуется при температуре 793 ºС. При этом 100%-й расплав базальта образуется в пределах 1350–1400 ºС. По кривой плавкости для модельной системы базальт характеризуется относительно большим количеством первичного расплава: 52 %. Зависимость дальнейшего повышения жидкой фазы с увеличением температуры не имеет принципиальных отличий (кривые *1, 2*).

5.2.2. Процессы плавления золошлаковых отходов ТЭЦ в условиях низкотемпературной плазмы

Температура плавления золошлаковых отходов ТЭЦ около 1650 °С (п. 5.1). В связи с этим для установления возможности их использования в качестве сырья при получении химически однородного высокотемпературного силикатного расплава целесообразно провести их физико-химические исследования, результаты которых представлены в настоящем разделе.

По химическому составу (п. 5.1), исследуемая зола относится к кислым золам, ввиду низкого содержания CaO [172–177]. Основным компонентом золы является стекловидная алюмосиликатная фаза, составляющая 40–65 %. Из кристал-

лических фаз в золе присутствуют кварц и различные алюмосиликатные соединения. В небольшом количестве в ней присутствуют: свободные оксиды кальция и магния, сульфаты, сульфиды, а также углерод (3–12 %) в виде различных модификаций коксовых остатков.

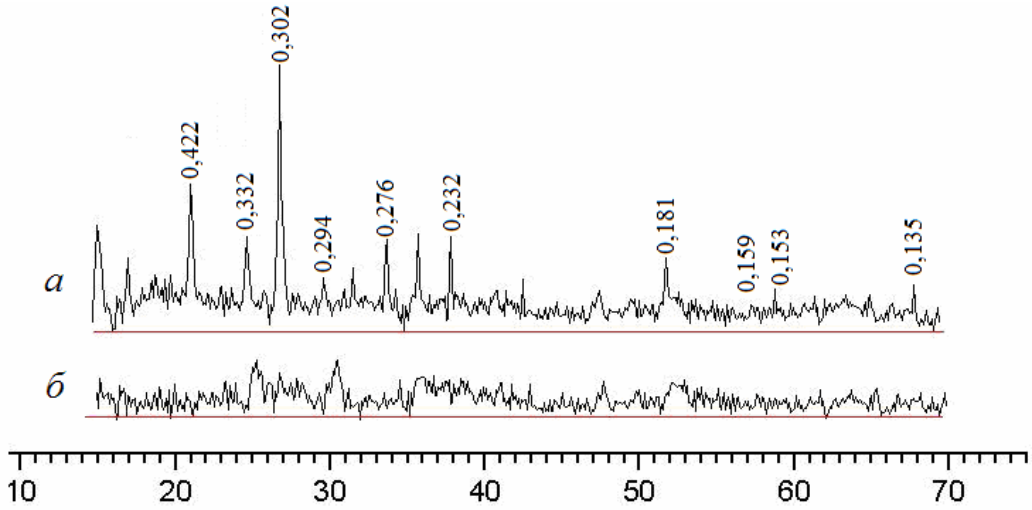


Рисунок 5.14 – Рентгенограммы:
а – золы; *б* – продукта плавления золы

Силикаты, входящие в состав золы, представляют собой набор неорганических соединений, основной структурной единицей которых являются изолированные или связанные друг с другом кремнекислородные тетраэдрические группы [146].

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 5.14, *а*) показали, что основные отражения рентгеновской дифракции соответствуют межплоскостным расстояниям, характерным для кварца (d = 0,332; 0,302; 0,276 нм), алюмосиликатных анортитоподобных соединений (d = 0,294; 0,153 нм), волластонитоподобных соединениий (d = 0,181; 0,159; 0,135 нм), а также для пироксенов (d = 0,422 нм).

В технологии получения силикатных расплавов наряду с кристаллическим состоянием для исходного сырья особый интерес вызывает исследование стеклообразного состояния. При переходе из расплавленного состояния в стеклообразное жидкость переохлаждается ниже точки фазового равновесия, и ее свойства непрерывным образом изменяются с температурой. Понижение температуры расплава приводит к уменьшению подвижности частиц из-за нарастания вязкости и увеличению времени релаксации структуры. Дальнейшее понижение температуры приводит к тому, что скорость установления структурного равновесия становится настолько малой, что

расплав не успевает релаксировать к своему метастабильному состоянию. Таким образом, стеклование является релаксационным процессом, вследствие чего переход в стеклообразное состояние должен зависеть от скорости охлаждения.

Рентгенограмма (рисунок 5.14, *б*) подтверждает аморфность продукта плавления золы. Структура стекла и его свойства тесно связаны со скоростью охлаждения расплава. Стекло одного и того же состава, полученное при разных скоростях охлаждения, будет иметь различные структуру и свойства [178]. При быстром охлаждении расплава создаются благоприятные условия для преимущественного образования более простых кремнекислородных цепочек.

Фазовые превращения, наличие химических реакций, протекающих в веществе при нагревании и охлаждении, исследовались с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА) (рисунок 5.15).

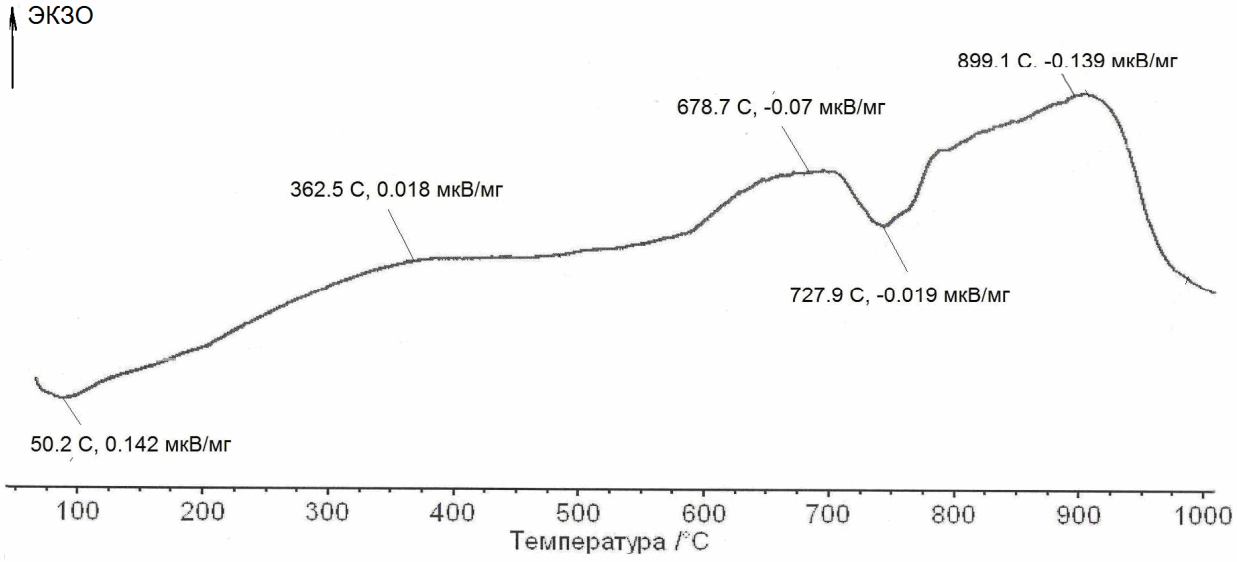
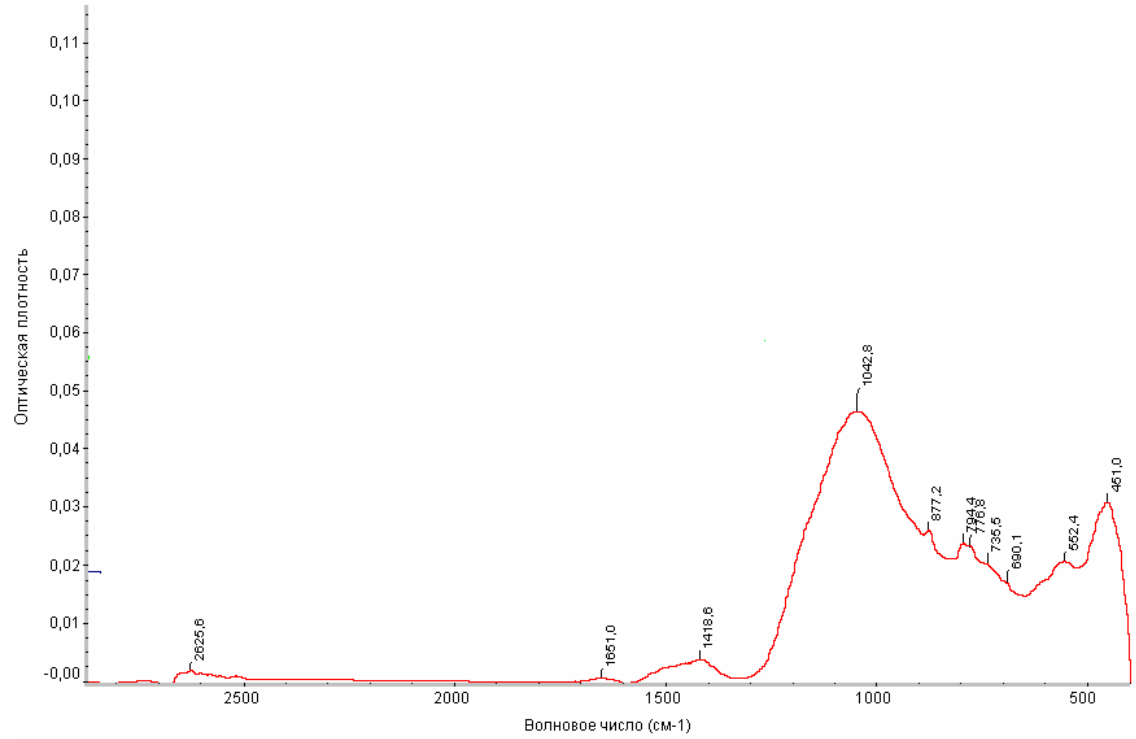


Рисунок 5.15 – Кривая ДТА золы

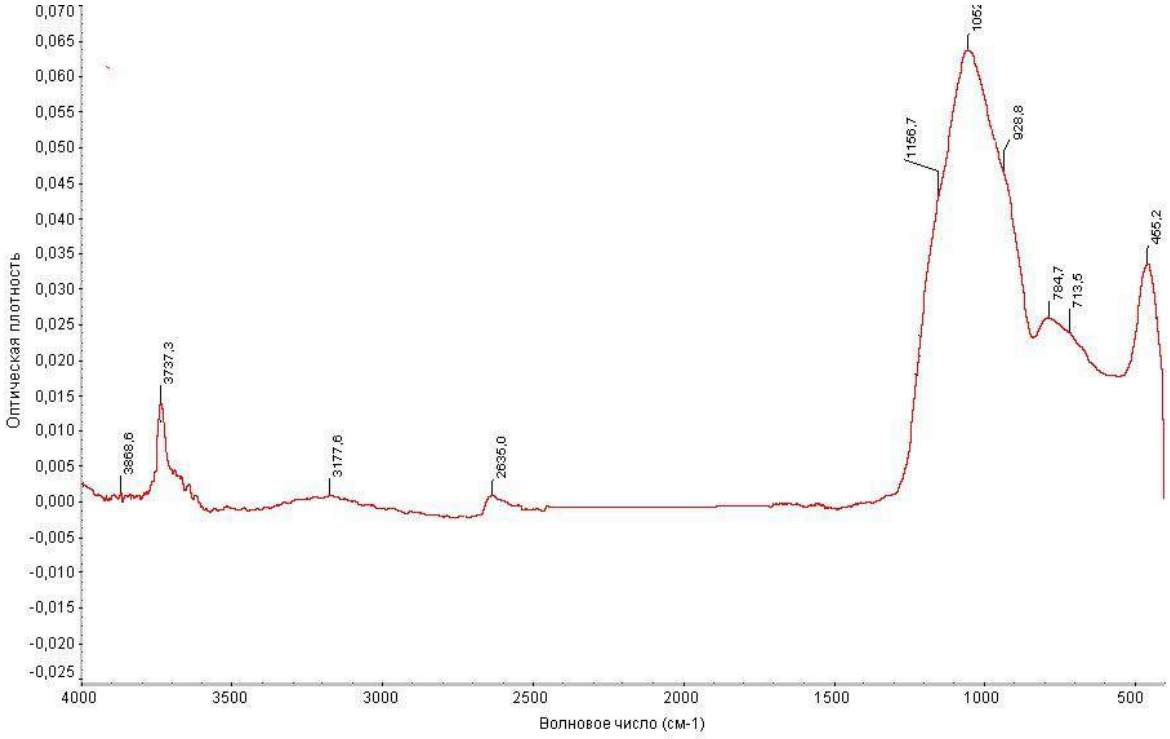
Анализ кривой ДТА позволяет сделать вывод о том, что исследуемая зола ТЭЦ при нагревании ведет себя так же, как и классические материалы силикатной группы. В области температуры 100 °С, наблюдается эндотермический эффект, соответствующий удалению свободной воды. Размытый экзоэффект в области температур 300–400 °С связан с образованием центров кристаллизации. Дальнейшее повышение температуры до 600 °С приведет к удалениию адсорбционной и

химически связанной воды. Экзотермический эффект 600–700 °С относится к превращениям аморфной фазы в кристаллическую. В области 800–950 °С наблюдается экзотермический эффект, обусловленный размягчением легкоплавких соединений и перекристаллизацией кальциевого и магниевого силикатов сложного состава. В общем, можно сказать, что термограмма золы имеет схожую с базальтом структуру изменения эндо- и экзотермических эффектов.

С целью выяснения внутри- и межмолекулярных взаимодействий, образования различных химических связей был проведен ИК-спектроскопический анализ сырьевых материалов и продуктов их плавления. Результаты спектров поглощения золы и продукта ее плавления представлены на рисунке 5.16.



а



б

Рисунок 5.16 – ИК-спектры поглощения:
а – золы; *б* – продукта плавления золы

На рисунке 5.16, *а* представлены ИК-спектры поглощения сырьевого материала. Наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом 1042,8 $см^{-1}$. Эта полоса относится к валентным колебаниям связи Si – O – Si. Остальные дискрет-

ные полосы поглощения [170] относятся к деформационным колебаниям связи Si – O – Si, к колебаниям кремнекислородных тетраэдров, а также к колебаниям связи Al – O – Al, для различных форм Al_2O_3, находящихся в различных полиморфных модификациях.

На рисунке 5.16 *б*, представлены ИК-спектры продукта плавления золы. По внешнему виду ИК-спектры следует отнести к алюмосиликатным стеклам. Основная полоса поглощения 1052,1 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям связи Si – O – Si. Анализ данных таблицы 5.10 позволил установить, что после плазменного воздействия исчезают полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей легкоплавких соединений (552,4; 690,1; 776,8; 877,2; 1418,6; 1651,0 $см^{-1}$). Основная полоса поглощения 1042,8 $см^{-1}$ после плавления с помощью низкотемпературной плазмы смещается в длинноволновую область 1052,0 $см^{-1}$. Положение данной полосы существенно зависит от содержания катионов стеклообразователей, обладающих значительной ковалентной составляющей химической связи с кислородом и участвующих с кремнекислородными тетраэдрами в формировании спектра внутренних колебаний смешанного полианиона. Полоса поглощения 784,7 $см^{-1}$ относится к деформационным колебаниям связи Si – O – Si, а 455,2 $см^{-1}$ – к колебаниям кремнекислородного тетраэдра [171].

Таблица 5.10 – Основные полосы поглощения ИК-спектров золы ТЭЦ

Полосы поглощения	Волновое число, $см^{-1}$	
	Исходный	Продукт плавления
Al – O – Al	451,0	455,2
Al – O – Al	552,4	–
Si – O – Si	690,1	713,5
Si – O – Si	735,5	784,7
Si – O – Si	776,8	–
Si – O – Si	794,4	–
Al – O – Al	877,2	928,8
Si – O – Si	1042,8	1052
Si – O – Si	–	1156,7
Si – O – Si	1418,6	–
Si – O – Si	1651,0	–
Al – O – Al	2625,6	2635,0
Al – O – Al	–	3177,6
Al – O – Al	–	3736,2
Al – O – Al	–	3888,6

Анализ результатов ИК–спектроскопии позволяет сделать вывод о том, что материалы, полученные из золы ТЭЦ, характеризуются упорядоченной структурой, так как максимум полосы поглощения для валентного колебания связи 1052,1 $см^{-1}$ наиболее приближен к аналогичному максимуму полосы поглощения для кварцевого стекла, представляющего собой наиболее упорядоченную полимерную структуру. Так же можно предположить, что роль оксида алюминия в продуктах плавления золы сводится к достраиванию кремнекислородного каркаса, т. к. в составе стекол имеется достаточное количество свободного кислорода [179–181].

Ниже приведены результаты расчетов изменения количества расплава при плавлении золы с учетом ее химического состава (таблица 5.11).

Таблица 5.11 – Изменение количества расплава при плавлении золы с учетом плавления эвтектик

Оксид	Состав эвтектик, вес. %	Количество связанных оксидов в эвтектике, вес. %	Температура, °С	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
SiO_2	55	18,33	1170	33,33	33,33
Al_2O_3	37	12,34			
CaO	8	2,66			
SiO_2	38	1,90	1178	4,99	38,32
FeO	62	3,09			
MgO	21	0,86	1355	3,90	42,22
Al_2O_3	22	1,21			
SiO_2	47	1,83			
SiO_2	43,6	–	1400	–	–
MgO	9,2	–			
CaO	47,2	–			
SiO_2	63	–	1436	–	–
CaO	37	–			
$CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ (Анортит)			1450	–	52
SiO_2	65	–	1543	–	–
MgO	35	–			
Образование расплава за счет растворения Al_2O_3 и SiO_2			1550	–	82
Полное расплавление			1590	–	100

Анализ процессов образования расплава золы с учетом фактического химического состава показал, что первичный расплав образуется при температуре 1170 ºС – 33,33 %. Данные процессы являются неравновесными и отражают плавление материалов традиционными методом в ванных печах при технических скоростях

нагрева. Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе 38 % SiO_2 и 62 % FeO происходит при температуре 1178 ºС с образованием 4,99 % эвтектического расплава. Далее образование расплава происходит за счет связывания MgO и SiO_2, при температуре 1355 ºС суммарное количество расплава – 42,22 %. При дальнейшем повышении температуры расплав образуется не за счет плавления эвтектик, а путем плавления анортита и растворения оксидов кремния и алюминия, и при температуре 1590 ºС зола полностью расплавится (рисунок 5.17).

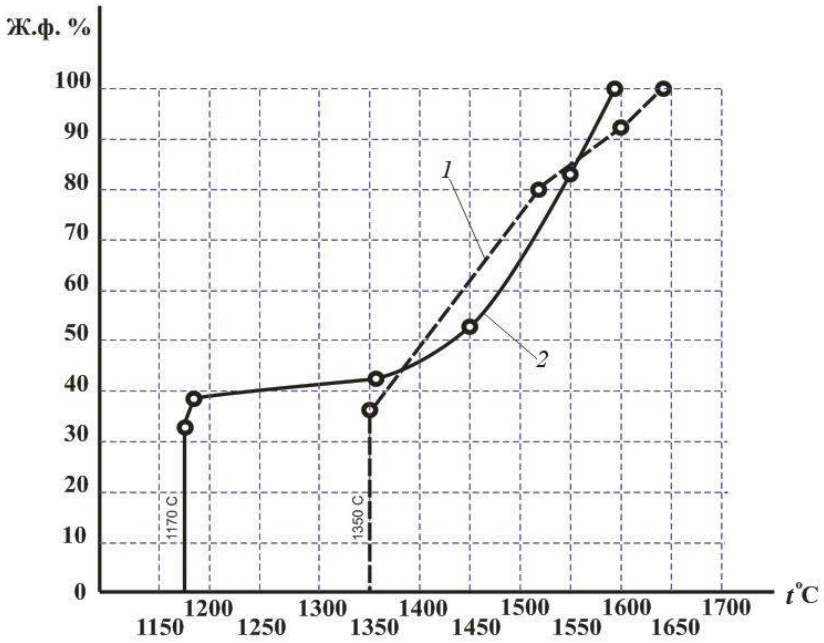


Рисунок 5.17 – Кривые плавкости золы:
1 – равновесная зависимость в системе CaO – Al_2O_3 – SiO_2;
2 – неравновесная зависимость для фактического химического состава

Анализ кривых плавкости показал, что температура начала образования расплава золы не превышает 1350 ºС. При этом одинаковое количество первичного расплава (около 35%) в реальной системе образуется при 1170 ºС, а в модельной при 1350 ºС. Дальнейшее увеличение жидкой фазы проходит аналогично для равновесных и неравновесных процессов. Образование 100%-го расплава золы в модельной системе происходит при температуре 1640 ºС, однако с учетом реального химического состава зола полностью расплавится при температуре 1590 ºС.

5.2.3. Процессы плавления продуктов сжигания горючих сланцев в условиях низкотемпературной плазмы

Следующим объектом физико-химических исследований стали отходы после сжигания горючих сланцев, температура плавления которых около 1700 °С. В результате сгорания сланцев остаются мелкие (до 2 мм) гранулы стекла, обожжённой глины, кварца, кальцита и других материалов. Их применение безопасно с экологической точки зрения. Исследования доказали, что наличие тяжёлых металлов в указанных отходах намного меньше предельно допустимой концентрации. Результаты химического анализа продуктов сжигания горючих сланцев (п. 5.1) дают возможность предположить, что наряду с базальтом и золами они могут быть использованы для получения высокотемпературного силикатного расплава. На рисунке 5.18 представлены результаты рентгеноструктурного анализа.

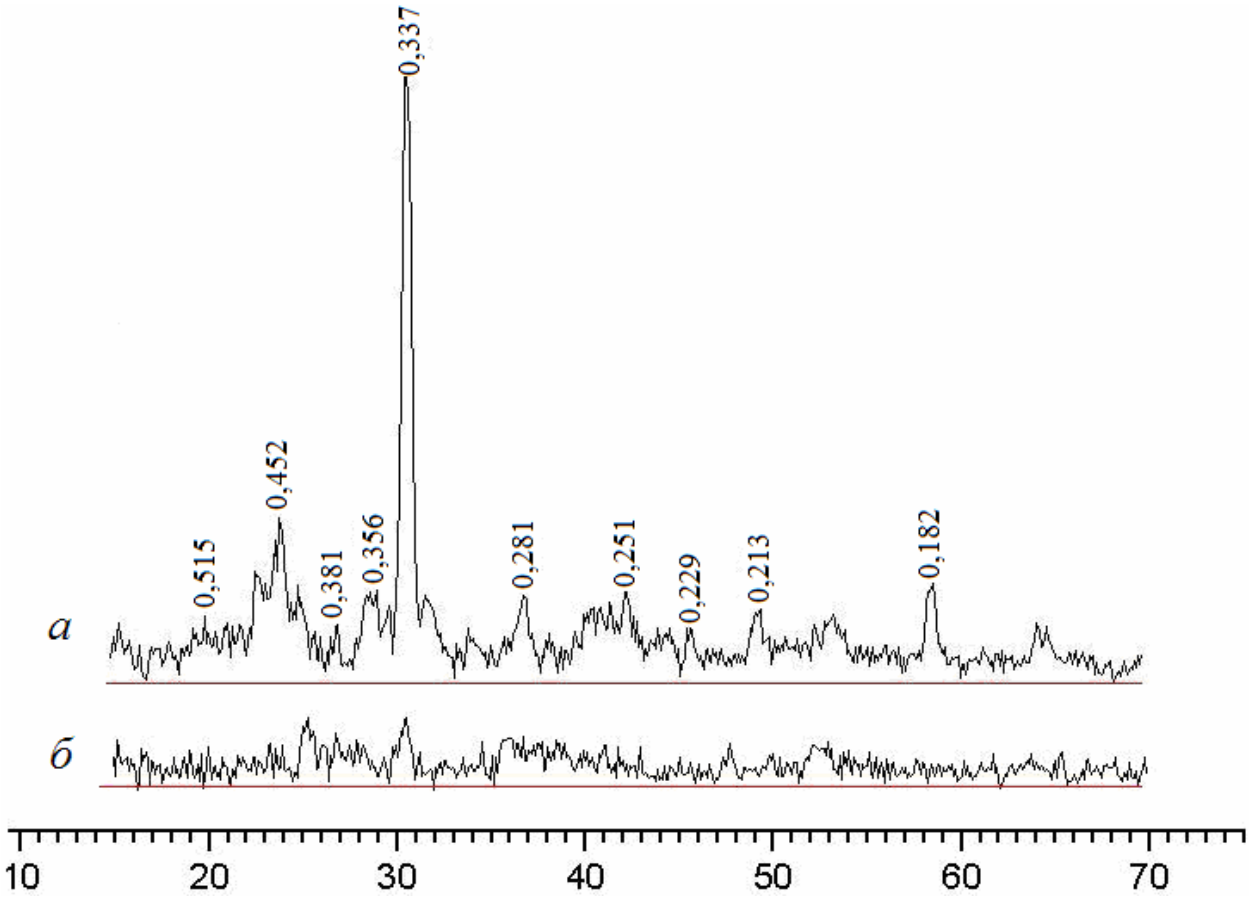


Рисунок 5.18 – Рентгенограммы:
а – отходов горючих сланцев; *б* – продукта плавления

Анализ рентгенограммы отходов горючих сланцев (рисунок 5.18, *а*) показал, что наряду с основными фазами кварца (*d* = 0,515; 0,452; 0,381; 0,182 нм), характерными для всех материалов силикатной группы, присутствуют фазы алюмосиликатных соединений (*d* = 0,337; 0,281; 0,251 нм), а также волластонита (*d* = 0,356 нм), диопсида (*d* = 0,229 нм) и анортита (*d* = 0,213 нм). Наличие большого количества различных силикатов в структуре продуктов сжигания горючих сланцев подтверждает данные о полиминеральности исследуемого сырья. При охлаждении расплава отходов горючих сланцев, вследствие быстрого нарастания вязкости и снижения температуры тепловое движение частиц затормаживается. При этом скорость теплового движения частиц падает настолько быстро, что кристаллические решетки минералов, требующие для своей постройки определенного времени и достаточной подвижности частиц, не успевают сформироваться (рисунок 5.18, *б*). В связи с этим можно сделать вывод, что продукт плавления отходов горючих сланцев характеризуется отсутствием кристаллической структуры, т. е. является рентгеноаморфным [182].

Фазовые превращения, наличие химических реакций, протекающих в веществе при нагревании и охлаждении, исследовались с помощью дифференциально-термического анализа (рисунок 5.19).

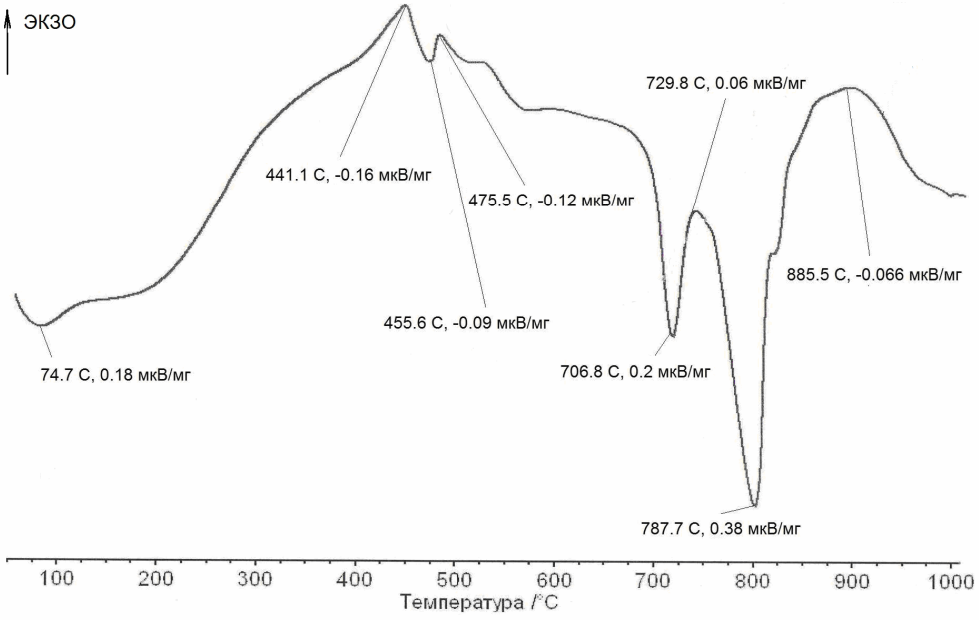
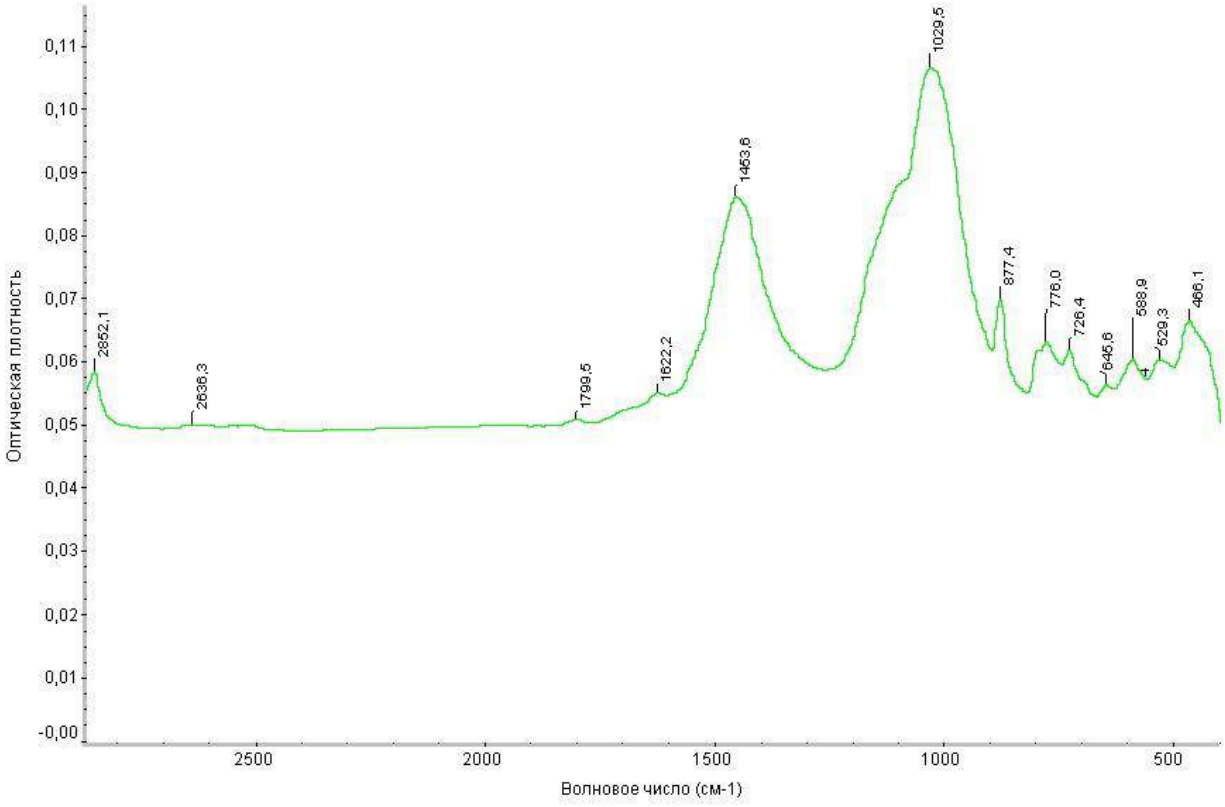


Рисунок 5.19 – Кривая ДТА продуктов сжигания горючих сланцев

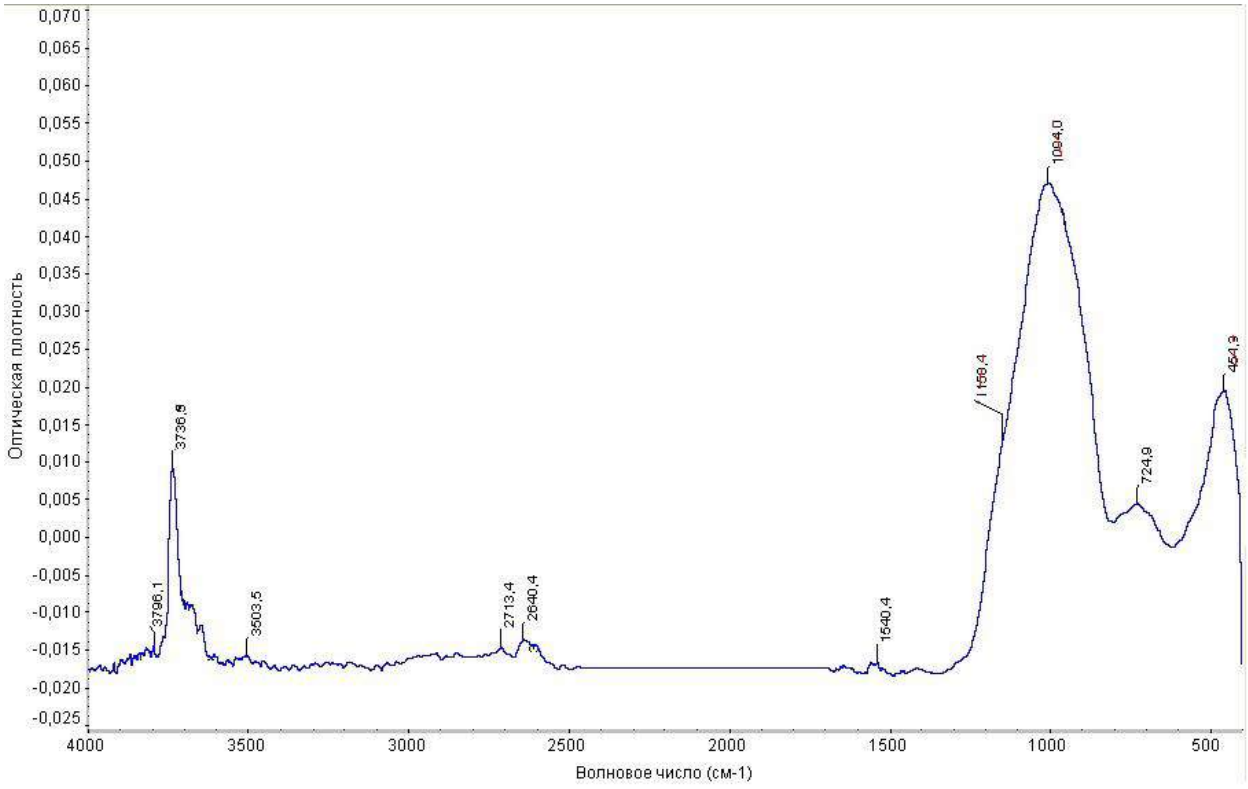
Термограмма продуктов сжигания горючих сланцев характеризуется эндотермическим эффектом в области температур 50–150 °С, который свидетельствует об удалении свободной воды. Эндотермический эффект с максимумом 455,6 °С связан с удалением химически связанной воды. Экзотермические эффекты с максимумами 441,1 и 475,5 °С относятся к превращениям аморфной фазы в кристаллическую. Два эндотермических пика на интервале температур 700–800 °С указывают на возможность образования при нагревании двух кристаллических фаз. В области 850–950 °С экзотермический эффект обусловлен размягчением легкоплавких соединений и перекристаллизацией кальциевого и магниевого силикатов сложного состава.

Таким образом, можно сказать, что все термограммы имеют схожую структуру изменения эндо- и экзотермических эффектов. Однако в исследуемых продуктах сжигания горючих сланцев эта структура более насыщена и ярче выражена, что объясняется их полиминеральностью [81].

На следующем этапе проведения физико-химических исследований отходы горючих сланцев и продукты их плавления анализировались с помощью ИК-спектроскопии. Результаты спектров поглощения представлены на рисунке 5.20 и в таблице 5.12.



а



б

Рисунок 5.20 – ИК-спектры поглощения:
а – отходов горючих сланцев;
б – продуктов плавления отходов горючих сланцев

Таблица 5.12 – Основные полосы поглощения ИК-спектров продуктов плавления отходов горючих сланцев

Полосы поглощения	Волновое число, $см^{-1}$	
	Исходный	Продукт плавления
Al – O – Al	466,1	454,9
Al – O – Al	529,3	–
Al – O – Al	588,9	–
Si – O – Si	645,6	–
Si – O – Si	726,4	724,9
Si – O – Si	776,0	–
Al – O – Al	877,4	–
Si – O – Si	1029,5	1004,0
Si – O – Si	–	1158,4
Si – O – Si	1453,6	1540,4
Si – O – Si	1622,2	–
Si – O – Si	1799,5	–
Al – O – Al	2636,3	2640,4
Al – O – Al	2852,1	2713,4
Al – O – Al	–	3503,5
Al – O – Al	–	3737,3
Al – O – Al	–	3796,1

На рисунке 5.20, *а* представлены ИК–спектр поглощения сырьевых материалов, на котором имеется широкая полоса поглощения с максимумом 1029,5 $см^{-1}$. Эта полоса относится к валентным колебаниям связи Si – O – Si. Широкая интенсивная полоса поглощения с максимумом 1453,6 $см^{-1}$, может быть отнесена к колебанию гидроксильной группы OH^- [160, 161] неупорядоченной формы алюмосиликатных соединений и соединений пироксенового типа $[Al_{1,8}Fe_{0,1}Mg_{0,1}]S_2O_5(OH)_4$, которые в виде глинистых составляющих входят в состав данных материалов. Остальные дискретные полосы поглощения [162] относятся к деформационным колебаниям связи Si – O – Si, к колебаниям кремнекислородных тетраэдров, а также к колебаниям связи Al – O – Al, для различных форм Al_2O_3, находящихся в различных полиморфных модификациях.

На рисунке 5.20 *б*, представлен ИК-спектр продуктов плавления отходов горючих сланцев. По внешнему виду ИК-спектр следует отнести к алюмосиликатным стеклам. Основная полоса поглощения 1004,0 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям связи Si – O – Si. Анализ данных таблицы 5.12 позволил установить, что после плазменного воздействия исчезают полосы поглощения, относящиеся к коле-

баниям связей легкоплавких соединений (529,3; 588,9; 645,6; 776,0; 877,4 $см^{-1}$). Основная полоса поглощения 1029,5 $см^{-1}$ после плавления с использованием низкотемпературной плазмы смещается в коротковолновую область 1004,0 $см^{-1}$. Положение данной полосы существенно зависит от содержания катионов стеклообразователей, обладающих значительной ковалентной составляющей химической связи с кислородом и участвующих с кремнекислородными тетраэдрами в формировании спектра внутренних колебаний смешанного полианиона. Полоса поглощения 724,9 $см^{-1}$ относится к деформационным колебаниям связи Si-O-Si, и 454,9 $см^{-1}$ – к колебаниям кремнекислородного тетраэдра [171]. Большую роль в формировании структуры исследуемых материалов играет оксид алюминия, т. к. его концентрация довольно высока – около 23 масс. %. Оксид алюминия в стеклах с меньшим содержанием ионов модификаторов, в нашем случае это Mg и Ca и иногда Fe, из-за нехватки кислорода представлен в октаэдрической координации $[AlO_6]^{9-}$. Глинозем уменьшает степень ковалентности, увеличивая расстояние между атомами в октаэдрах, и, как следствие, приводит к увеличению разупорядоченности структуры, в особенности это относится к продуктам плавления отходов горючих сланцев. Из-за нехватки слабосвязанного кислорода (отходы горючих сланцев) оксид железа в большей степени представлен в виде октаэдрической координации $[Fe^{3+}O_{6/2}]$, играя роль ионов модификаторов, разрыхляющих полимерный кремнекислородный каркас. На основании полученных результатов можно сделать вывод об однородности структуры продуктов плавления сырья и расплавов, из которых эти продукты были получены. Внутри незначительных областей локальной неоднородности расположение атомов примерно такое же, как и в кристаллических соединениях, которые первыми кристаллизуются из стекла [42]. В полученных аморфных продуктах плавления исследуемых материалов существуют предзародышевые наночастицы, для которых характерны те же химические связи, как и в исходном сырье. Исходя из этого можно предположить, что в процессе плавления образуются кристаллы алюмосиликатных соединений, но они еще столь малы, что на рентгенограмме не обнаруживаются. Полученные материалы аморфны только в тонком поверхностном быстро охлажденном слое. При

этом предполагается, что структура стекол, полученных быстрым охлаждением расплавов, отражает структуру собственно силикатных расплавов.

Ниже приведены результаты анализа неравновесных процессов и расчетов изменения количества расплава при плавлении продукта сжигания сланцев с учетом его химического состава (таблица 5.13).

Таблица 5.13 – Изменение количества расплава при плавлении продуктов сжигания сланцев с учетом плавления эвтектик

Оксид	Состав эвтектик, вес. %	Количество связанных оксидов в эвтектике, вес. %	Температура, °С	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
SiO_2	60	3,84	1170	6,4	6,4
Al_2O_3	15	0,96			
CaO	25	1,60			
SiO_2	38	4,15	1178	10,92	17,32
FeO	62	6,77			
MgO	21	1,27	1355	5,44	22,76
Al_2O_3	22	1,33			
SiO_2	47	2,84			
SiO_2	43,6	–	1400	–	–
MgO	9,2	–			
CaO	47,2	–			
SiO_2	63	–	1436	–	–
CaO	37	–			
Образование расплава за счет растворения Al_2O_3 и SiO_2			1500		43
SiO_2	65	–	1543	–	–
MgO	35	–			
Образование расплава за счет растворения Al_2O_3 и SiO_2			1550		62
Полное расплавление			1600	–	100

Анализ процессов образования расплава продуктов сжигания сланцев с учетом фактического химического состава показал, что относительно небольшое количество первичного расплава образуется при температуре 1170 ºС – 6,4 %. Данные процессы являются неравновесными и отражают плавление материалов традиционными методом при технических скоростях нагрева. Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе 38 % SiO_2 и 62 % FeO происходит при температуре 1178 ºС с образованием 10,92 % эвтектического расплава. Далее образование расплава происходит за счет связывания MgO и SiO_2, при температуре 1355 ºС суммарное количество расплава – 22,76 %. При дальнейшем повышении

температуры расплав образуется не за счет плавления эвтектик, а путем растворения оксидов кремния и алюминия, и при температуре 1600 ºС продукт сжигания горючих сланцев полностью расплавится.

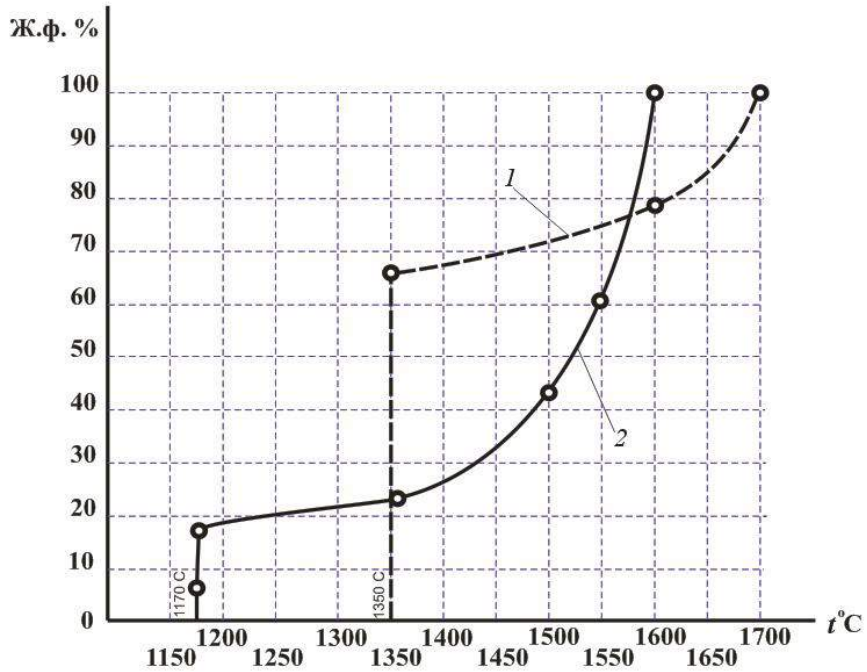


Рисунок 5.21 – Кривые плавкости продуктов сжигания сланцев:
1 – равновесная зависимость в системе $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$;
2 – неравновесная зависимость для фактического химического состава

Анализ кривых плавкости (рисунок 5.21) показал, что температура начала образования расплава продукта сжигания сланцев не превышает 1350 ºС. При этом количество первичного расплава 6,4 % в реальной системе образуется при 1170 ºС, а в модельной при 1350 ºС образуется 66% расплава. Образование 100%-го расплава продукта сжигания сланцев в модельной системе происходит при температуре 1700 ºС, однако с учетом реального химического состава продукт сжигания сланцев полностью расплавится при температуре 1600 ºС.

5.2.4 Процессы плавления кварц-полевошпатсодержащего сырья в условиях низкотемпературной плазмы

Плазменные технологии, используемые для получения высокотемпературных силикатных расплавов, позволяют добиться стабильно высоких температур, обеспечивают переход исходных силикатных материалов в расплавленное со-

стояние. На сегодняшний день накоплен значительный опыт по получению высокотемпературных расплавов из базальта, золошлаковых отходов ТЭЦ и отходов горючих сланцев по плазменной технологии [149–153]. Силикатный модуль отходов значительно выше, чем у базальтовых пород, традиционно используемых для получения силикатных расплавов при получении минеральных волокон. Дальнейшее проведение исследований в данной области предполагает использовать в качестве сырья для получения высокотемпературных силикатных расплавов, отходы обогащения различных руд, таких как кварц-полевошпатсодержащие хвосты обогащения молибденовых руд. Химический состав таких отходов, представленный в таблице 5.14, позволяет утилизировать их путем переработки в силикатный расплав с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

Таблица 5.14 Химический состав отходов обогащения молибденовых руд Сорского ГОКа

Содержание оксидов, масс. %							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	$\Delta m_{пр}$
67,5	13,4	3,89	4,51	1,96	3,2	5,2	0,34

В работе проведено исследование методами рентгеноструктурного анализа и имитационного моделирования структурного состояния хвостов обогащения молибденовых руд, добываемых на Сорском ГОКе [183–184], как в исходном состоянии, так и после плавления с помощью энергии низкотемпературной плазмы.

Актуальность практического применения объектов исследования связана с использованием высокотемпературных силикатных расплавов, полученных из хвостов обогащения молибденовых руд в строительстве. Научный интерес обусловлен поиском закономерностей формирования аморфных структур в результате воздействия высококонцентрированными плазменными потоками. В литературе отсутствуют систематические рентгеноструктурные исследования свойств хвостов обогащения молибденовых руд с описанием количественного фазового состава, кристаллохимических свойств исходных фаз, имитационного моделирования аморфных структур в рамках молекулярной динамики (МД) и их идентификации после плазменного плавления.

Порошкообразные пробы хвостов молибденовых руд изучались в исходном, и в аморфном состояниях (рисунки 5.22, 5.23). Аморфное состояние было получено в результате плавления исходного материала с использованием энергии низкотемпературной плазмы. На рисунках приведены экспериментальные и расчетные дифрактограммы. Для исследуемых состояний наблюдается совпадение суммарных (расчетных) и экспериментальных дифрактограмм. Об этом же свидетельствуют значения критериев сходимости, приведенные в таблице 5.15. Как видно из таблицы, относительная разница между суммарной и экспериментальной интенсивностями оказывается около и менее 7 %.

Таблица 5.15 – Критерии сходимости и суммарная расчетная интенсивность фаз

Состояние сырья	R_{wp}, %	R_p, %	Интенсивность, %
Исходное	7,27	5,57	98,03
Аморфное	5,68	4,35	98.54

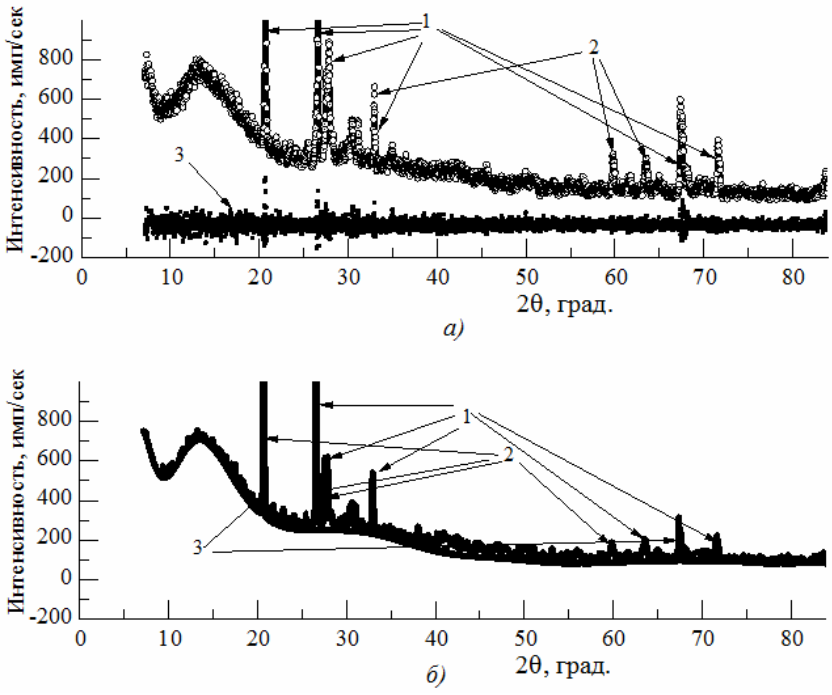


Рисунок 5.22 – Количественный фазовый анализ хвостов обогащения сырья в исходном состоянии:
а – Экспериментальная (*1*) и суммарная дифрактограммы (*2*),
Разность между суммарной и экспериментальной дифрактораммами (*3*);
б – Расчетные дифрактограммы фаз: O_2Si (*1*), $O_{22}Al_{20}$ (*2*), O_6Si_6 (*3*)

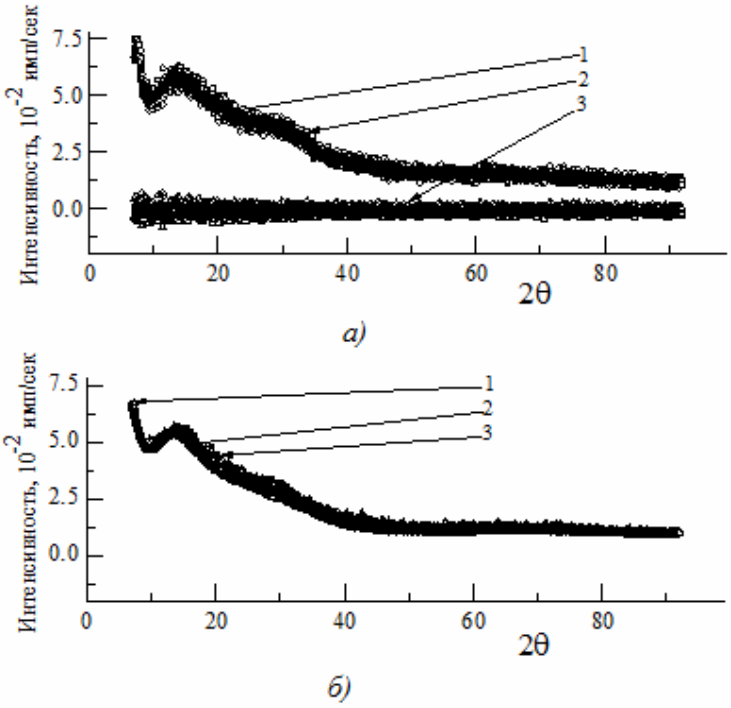


Рисунок 5.23 – Количественный фазовый анализ хвостов обогащения сырья в аморфном состоянии:
а – Приведены: суммарная дифрактограмма (*1*), экспериментальная дифрактограмма (*2*), разность между суммарной и экспериментальной дифракторамми (*3*);
б – Приведены фазы: O_2Si (*1*), $O_{22}Al_{20}$ (*2*), $O_{192}Si_{96}$ (*3*)

Количественный фазовый анализ проводился полнопрофильным методом [83–84]. В основе метода находится процедура минимизации относительных разностей между расчетными интенсивностями эталонных фаз и экспериментальной дифрактограммой в зависимости от вариации аппаратных, профильных и структурных параметров анализируемых фаз. Интенсивность фонового излучения аппроксимируется многочленом 20-й степени. В работе использовались количественные критерии сходимости суммарной (расчетной) интенсивности эталонных фаз к экспериментальной дифрактограмме. Данный критерий оценивает степень близости суммарной дифрактограммы к экспериментальной [84].

При идентификации фаз, входящих в исследуемое сырье, использовалась база данных эталонных структур COD [86]. Анализировались все карточки базы COD с исходными оксидами SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и CaO. Результаты первичного анализа полнопрофильным методом Ритвельда приведены в таблице 5.16.

Таблица 5.16 – Количественное содержание оксидов, исходное состояние.
Список первичных фаз

Номер карточки	Формула структурной группы	Интенсивность, имп/с	Интенсивность, %
96-120-0016	$O_{22}Al_{20}$	$2{,}28 \cdot 10^{3}$	36,848
96-901-3494-A	O_2Si	$3{,}58 \cdot 10^{3}$	58,000
96-101-1201	$O_{12}Si_6$	0,004	$6{,}85\ 10^{-5}$
96-230-0371	O_6Si_6	106,968	1,732
96-500-0036	O_6Si_6	0,0073	$1{,}18\ 10^{-4}$
96-710-8315	$O_{32}Si_{24}$	$9{,}66 \cdot 10^{-4}$	$1{,}56\ 10^{-5}$
96-900-0776	O_6Si_3	0,0185	$3{,}00\ 10^{-4}$
96-900-0803	$O_{32}Si_{16}$	0,0047	$7{,}67\ 10^{-5}$
96-900-5116	$O_{24}Si_{16}$	0,0171	$2{,}77\ 10^{-4}$
96-120-0016	$O_{22}Al_{16}$	0,0113	$1{,}82\ 10^{-4}$
96-900-9056	O_4K_8	53.8305	0,871
96-901-3260	O_4Mg_4	35.500	0,575

Качественный фазовый анализ показал, что найденные эталонные фазы из COD не удовлетворяют высоким требованиям сходимости суммарной и экспериментальной дифрактограмм. С помощью молекулярной динамики (МД) моделировались аморфные фазы из исходных оксидов $O_{22}Al_{20}$ (номер в COD: 96-120-0016) и O_2Si (96-901-3494_A) эталонной базы. Были установлены оксиды $O_{22}Al_{20}$ и O_2Si, которые в дальнейшем использовались для определения количественного состава рудного сырья в различных состояниях (см. таблицы 5.17, 5.18).

Таблица 5.17 – Количественное содержание оксидов, исходное состояние.
Список основных фаз

Фаза	Интенсивность, %	a (A)	b (A)	c (A)	α	β	γ	Простр. группа
$O_{22}Al_{20}$	36,85	13,6884	10,8187	13,0767	77,11	91,24	77,72	P1 (1)
O_2Si	58,00	13,3669	16,3969	13,0488	79,33	90,87	71,07	P1 (1)
O_6Si_6	1,73	4,9994	4,9994	5,3622	90,00	90,00	120,00	P321 (150)
O_4K_8	0,87	6,2817	6,2817	6,2817	90,00	90,00	90,00	FM-3M (225)
O_4Mg_4	0,57	3,9499	3,9499	3,9499	90,00	90,00	90,00	FM-3M (225)

Таблица 5.18 – Количественный фазовый анализ, аморфное состояние. Список основных фаз

Номер карточки, фазы	Интенсивность, %	a (A)	b (A)	c (A)	α	β	γ	Простр. группа
$O_{22}Al_{20}$	14,24	13,7178	10,8519	13,1051	76,97	90,69	76,73	P1 (1)
O_2Si	32,95	13,4006	16,3459	13,0115	78,76	91,81	70,82	P1 (1)
$O_{192}Si_{96}$	38,46	14,4879	10,0431	42,9594	89,94	90,11	90,35	P1 (1)
$O_{240}Si_{120}$	12,59	13,8026	13,8026	41,5552	90,00	90,00	120,00	R-3 (148)
$O_{12}Si_6$	0,30	4,9964	4,9964	5,3206	90,00	90,00	120,00	P622 (177)

Необходимо отметить, что при моделировании оксидов были установлены плотности элементарных ячеек, при которых решетка является оптимизированной, а ее энергия (в рамках МД) минимальной. Плотность ячейки, соответствующая минимуму энергии, определяет размер прямоугольного ящика, в котором сосредоточено пространственное распределение атомов. Для аморфных фаз с известными относительными координатами атомов в ящике известных размеров можно определить структурный фактор, и, соответственно, вычислить теоретическую дифрактограмму. Для указанных оксидов была выбрана примитивная элементарная ячейка. Модельные аморфные фазы [$O_{22}Al_{20}$], [O_2Si] при указанных выше условиях были в дальнейшем использованы для количественного фазового состава хвостов обогащенных молибденовых руд.

Список первичных фаз с модифицированными структурами [$O_{22}Al_{20}$], [O_2Si] позволил определить количественный состав рудного сырья полнопрофильным методом для исходного состояния (таблица 5.17) с высокими значениями критерия сходимости, R_{wp} = 7,27 % (таблица 5.15). Критерий свидетельствует о том, что суммарная расчетная дифрактограмма на рисунке 5.22 практически совпадает с экспериментальной. Результаты количественного фазового анализа приведены в таблице 5.17. Прежде всего нужно заметить, что методом Ритвельда установлен список фаз, определяющих состав исходного сырья. С помощью вариации структурных профильных параметров расчетной интенсивности относительно эталонных значений фаз были вычислены параметры элементарных ячеек и относитель-

ные координаты атомов как оксидов [$O_{22}Al_{20}$], [O_2Si], так и остальных фаз, которые приведены в таблице 5.15. Первоначальные размеры элементарных ячеек [$O_{22}Al_{20}$], [O_2Si] (до уточнения Ритвельдом) были определены из весовой плотности, которая соответствует оптимизированным решеткам аморфных оксидов. Путем оптимального подбора профильных структурных параметров отдельных фаз были оценены интенсивности и, очевидно, относительный вклад каждой фазы в суммарную интенсивность. Установлено, что вклад интенсивностей от оксидов [$O_{22}Al_{20}$], [O_2Si] в суммарной дифрактограмме оказывается доминирующим (свыше 94 %, см. табл. 5.16).

В таблице 5.17 представлен список основных фаз [$O_{22}Al_{20}$], [O_2Si], [O_6Si_6], [O_4K_8], [O_4Mg_4], суммарный вклад интенсивностей которых составляет 98,02 %. Основную долю в интегральной интенсивности составляют фазы [$O_{22}Al_{20}$], [O_2Si]. Фазы, приведенные в таблице 5.17, определяют основной состав и количественное содержание хвостов обогащения рудного сырья в исходном состоянии.

Фазы, приведенные в таблице 5.16 применялись также для идентификации и определения количественного фазового состава в продукта плавления кварц-полевошпатсодержащего сырья. Результаты структурного анализа представлены в таблице 5.18. Как видно из таблицы 5.18, оксиды [$O_{22}Al_{20}$] и [O_2Si] как и в исходном состоянии вносят основной вклад в расчетную интегральную интенсивность. В аморфном состоянии к числу основных фаз относятся также [$O_{192}Si_{96}$] (карточка № 96-720-2758) и [$O_{240}Si_{120}$] (карточка № 96-210-0336). Для оксида [$O_{192}Si_{96}$] была вычислена дифрактограмма, которая приведена на рисунке 5.23. Как видно из рисунка 5.23, на графике интенсивности фазы [$O_{240}Si_{120}$] (кривая *3*) также отсутствуют рефлексы. Аморфные фазы [$O_{192}Si_{96}$] и [$O_{240}Si_{120}$] были использованы из базы данных COD, и для них были известны структурные данные, а также весовые плотности элементарных ячеек. В таблице 5.18 приведены уточненные размеры решетки фаз и пространственная группа. В этой таблице приведены также уточненные методом Ритвельда структурные данные перечисленных оксидов, которые определяют основной фазовый состав рудного сырья в аморфном состоянии. Для

оксидов относительные координаты атомов вследствие большого объема не приводятся.

В фазовом составе хвостов обогащения молибденовых руд существенную долю составляют оксиды [$O_{22}Al_{20}$] и [O_2Si], полученные в результате имитационного моделирования в рамках молекулярной динамики. В исходном и аморфном состояниях рудного сырья суммарная доля интегральных интенсивностей обнаруженных фаз оказывается близкой к 100 %.

Имитационное моделирование оксидных групп [$O_{22}Al_{20}$] и [O_2Si]

Полнопрофильный анализ состава рудного сырья в исходном состоянии и после плазменной обработки с использованием эталонных оксидов SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и CaO из базы данных COD не привел к успешному результату [187, 188]. Поэтому в работе были выбраны фазы [$O_{22}Al_{20}$], [O_2Si], которые в лучшей степени удовлетворяли бы структурному состоянию хвостов обогащения. Данный выбор определялся тем, что в исходном списке оксидов атомные массы [$O_{22}Al_{20}$], [O_2Si] должны быть наибольшими.

Для модельных аморфных состояний рассчитывалась плотность энергии элементарной ячейки в зависимости от весовой атомной плотности. Атомная плотность варьировалась в интервале 1,5–3,0 г/см^2. Для оксидной группы [$O_{22}Al_{20}$] минимальная плотность энергии оказалась равной 87,019 кКал/мол, а для [O_2Si] плотность энергии равна 91,328 кКал/мол при весовой атомной плотности 2,27 г/см^2. Найденная атомная плотность определяет размеры исходного кубического «ящика», где сосредоточены атомы исследуемых оксидов. Размеры ящиков оказались равными 0,87×0,87×0,87 нм и 1,02×1,02×1,02 нм для [$O_{22}Al_{20}$] и [O_2Si] соответственно. На следующем этапе определялись оптимизированные размеры ящиков и местоположение атомов, при которых достигается силовое равновесие на атомах. В результате проведенной процедуры было достигнуто аморфное состояние [$O_{22}Al_{20}$] и [O_2Si] с известным пространственным распределением атомов внутри ящика оптимизированных размеров.

На рисунке 5.24 проиллюстрированы результаты моделирования на примере оксида [O_2Si]. На рисунке приведены результаты пространственного перераспре-

деления атомов элементарного оксида [O_2Si] в результате моделирования аморфной фазы и результаты полнопрофильного уточнения структурных параметров.

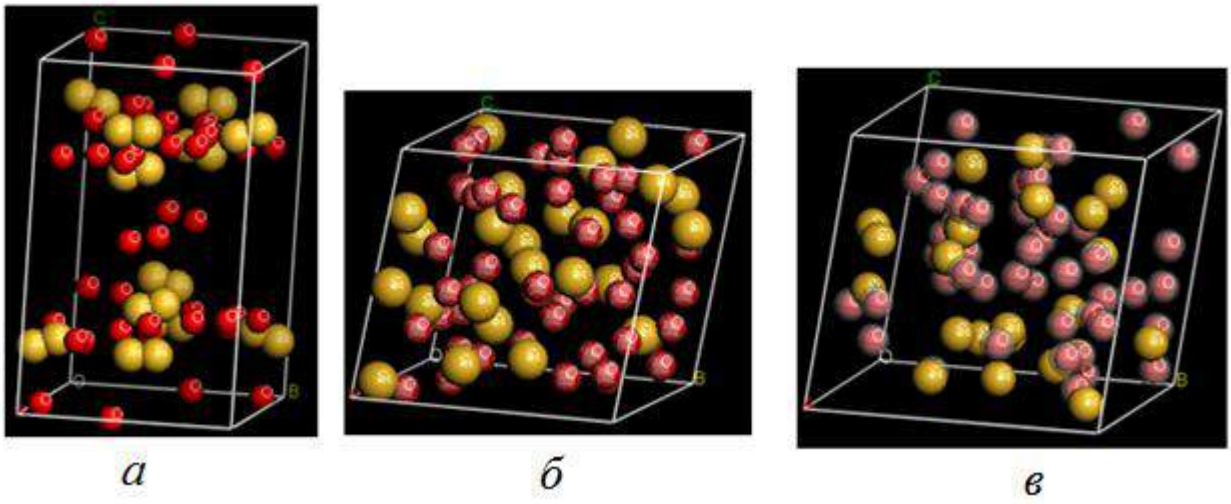


Рисунок 5.24 – Пространственное распределение атомов O_2Si в исходном рудном сырье:
а – эталонная фаза; *б* – аморфная фаза;
в – структура, уточненная методом Ритвельда,
для которой была рассчитана дифрактограмма *1* на рисунке 5.22

Приведено пространственное распределение атомов в эталонной фазе [O_2Si] в исходном состоянии, после имитационного моделирования аморфной фазы, и, наконец, после применения метода Ритвельда к структурным параметрам. При полнопрофильном уточнении для атомов были выбраны максимальные степени свободы: 10 градусов по углам и 10 % по расстояниям. Параметры элементарных ячеек и пространственная группа основных фаз приведены в таблицах 5.17, 5.18.

Таким образом, детальный рентгеноструктурный и модельный анализ позволил установить с высокой степенью надежности структурное состояние хвостов обогащения молибденовых руд как в исходном состоянии, так и после плазменного воздействия. Аморфное вещество рудного сырья, полученное в результате плазменного воздействия, состоит из смеси аморфных фаз: [O_2Si], [$O_{22}Al_{20}$], [$O_{192}Si_{96}$], [$O_{240}Si_{120}$], значительную долю в которой составляют фазы на основе SiO_2. Количественное содержание фаз приведено в таблице 5.18. Модельное описание и полнопрофильное уточнение позволило определить пространственное распределение атомов внутри ячеек известных размеров для указанных аморфных фаз. В работе было определено также количественное содержание фаз хвостов

обогащения рудного сырья в исходном состоянии. Состав фаз рудного сырья состоит как из смеси найденных в результате имитационного моделирования фаз ($[O_{22}Al_{20}]$ и $[O_2Si]$), так и фаз, основу которых составляют эталонные вещества ($[O_6Si_6]$, $[O_4K_8]$, $[O_4Mg_4]$). Количественный состав и структурные параметры фаз приведены в таблице 5.17.

Полевой шпат, являясь природным материалом, содержит компоненты, в состав которых входят гидроксильные и карбонатные группы. Наличие таких термически неустойчивых соединений подтверждается результатами термического анализа. На термогравиметрических кривых (ТГ–кривая) исходного полевого шпата в интервале температур 25–1000 °С (рисунок 5.25) наблюдается плавное уменьшение массы.

Анализ температур максимальной скорости разложения (ДТГ–кривая) дает основание предполагать присутствие в образце кристаллизационной воды до 0,16 % масс. с температурой дегидратации 117,7 °С. Термический анализ проведен на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter Netzsch (Германия) в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 град/мин.

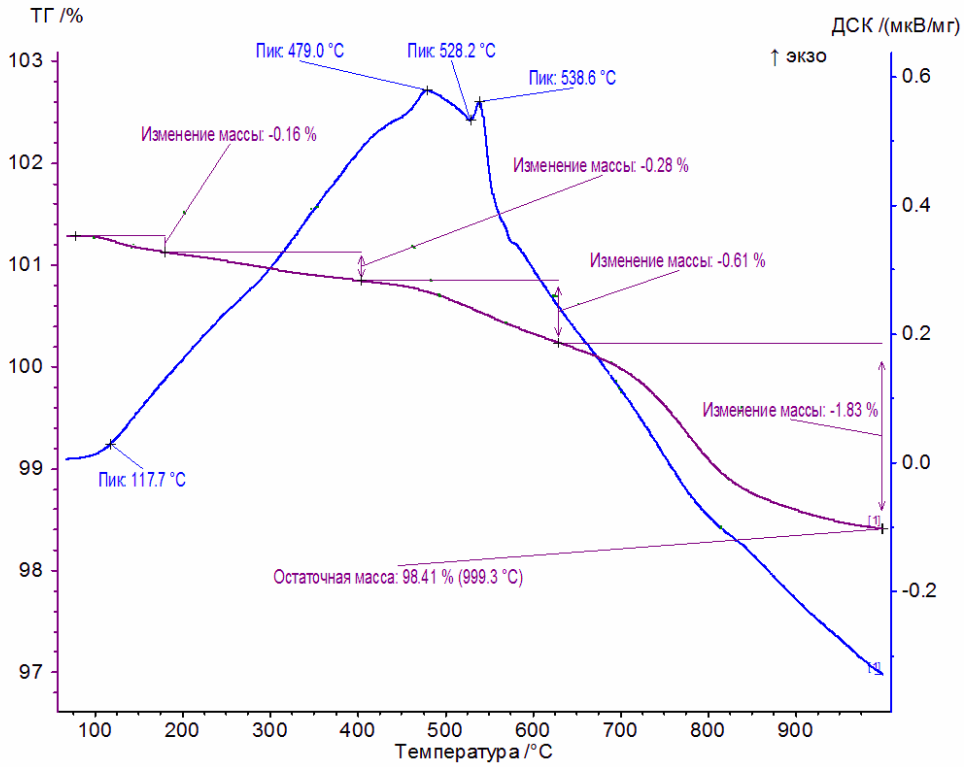


Рисунок 5.25 – Термограмма кварц-полевошпатсодержащего сырьевого материала

Высокое сродство оксидов кальция и магния к CO_2 способствует образованию в воздушной атмосфере соответствующих карбонатов, присутствующих в малых количествах в исследуемом образце. Падение массы (ТГ–кривая) в интервале 260–380 °С (0,28 % масс.) обусловлено разложением карбоната магния, имеющего согласно литературным данным температуру разложения 350 °С. Уменьшение массы (1,83 % масс.) в области 700–840 °С подтверждает присутствие в образце карбоната кальция. В интервале температур 500–540 °С с ярко выраженным эндоэффектом 528 °С очевидно разлагаются гидроксосоединения алюминия.

Термический анализ полевого шпата, прошедшего плазменную обработку, указывает на его стабильность (рисунок 5.26).

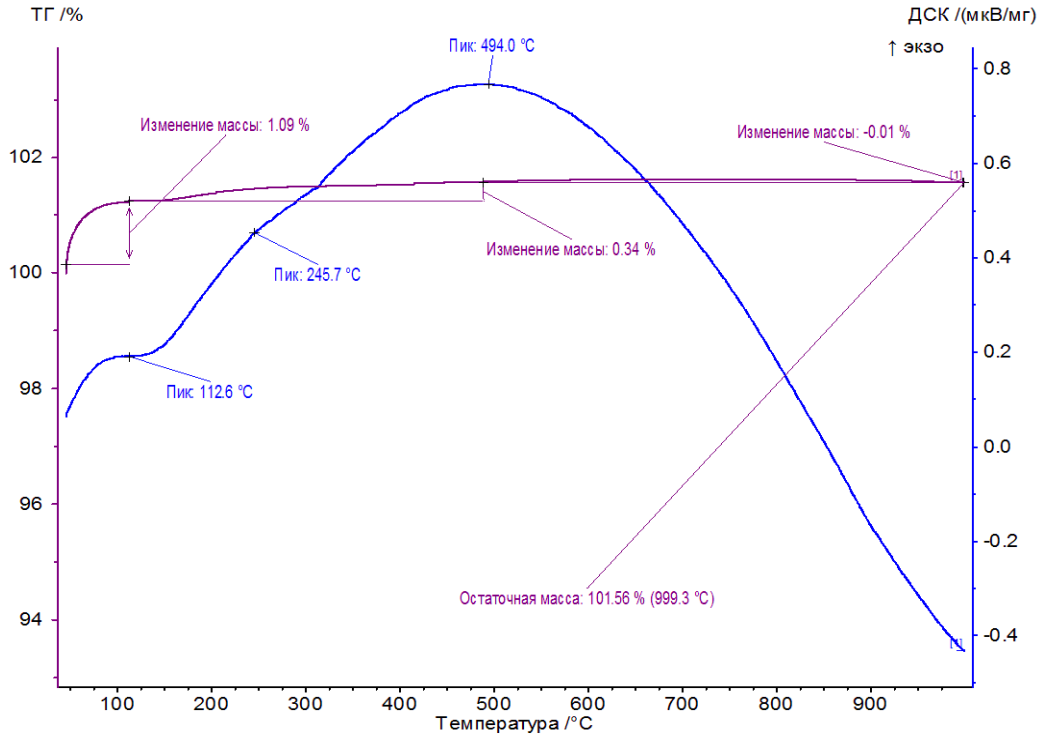


Рисунок 5.26 – Термограмма продукта плавления кварц-полевошпатсодержащего сырья

В исследуемом интервале температур наблюдается незначительный рост массы – 0,35 % масс. Образец отличается термодинамической стабильностью (ДСК–кривая) и химической инертностью в атмосфере воздуха в интервале температур 25–1000 °С. Кроме того, процесс нагрева проходит практически без изменения массы. Плазменная обработка приводит к разрушению термически неустойчивых примесей полевого шпата.

На следующем этапе проведен ИК–спектроскопический анализ сырьевых материалов до и после плазменного плавления (рисунок 5.27).

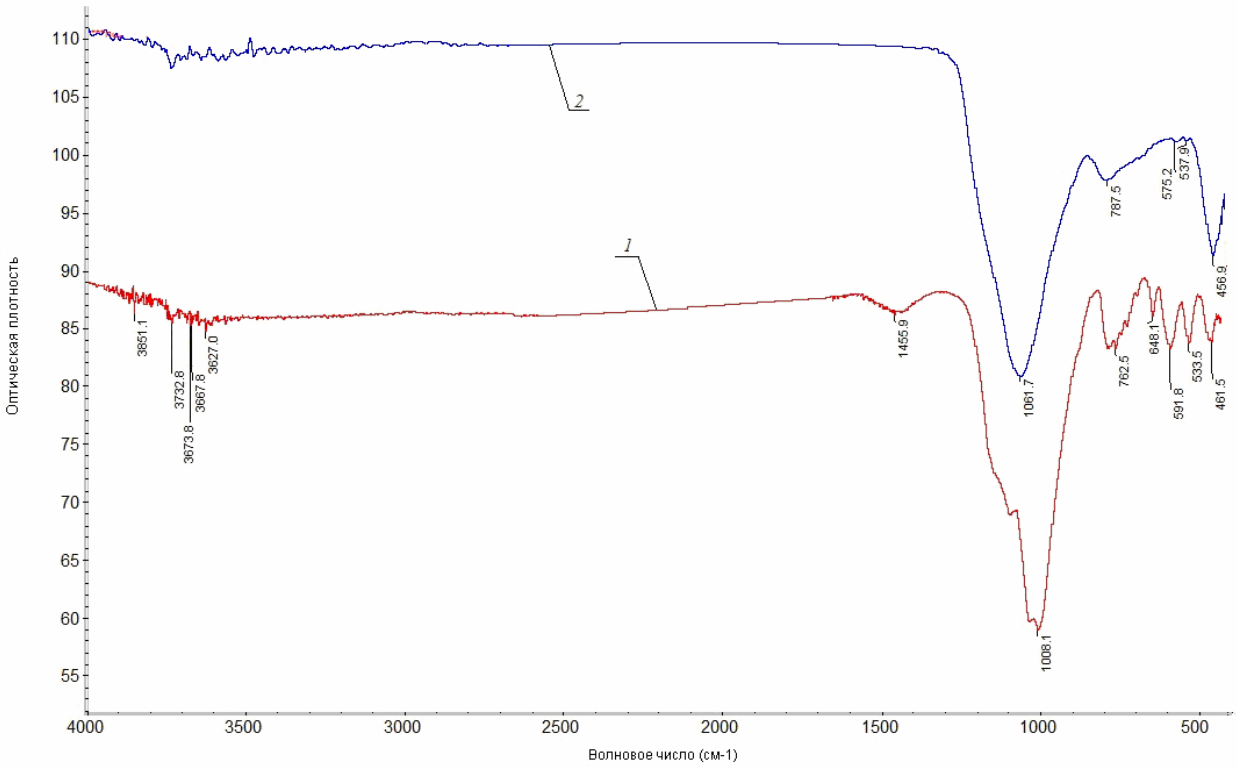


Рисунок 5.27 – ИК-спектры: *1* – кварц-полевошпатсодержащего сырья; *2* – продукта плавления кварц-полевошпатсодержащего сырья

Анализ данных таблицы 5.19 позволил установить, что после плазменного воздействия исчезают полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей легкоплавких соединений (648,1; 1455,9; 3627,0; 3667,8; 3673,8; 3732,8; 3851,1 $см^{-1}$).

Таблица 5.19 – Основные полосы поглощения ИК–спектров продукта плавления кварц-полевошпатсодержащего сырья

Полосы поглощения	Волновое число, $см^{-1}$	
	Исходный	Продукт плавления
Al – O – Al	461,5	456,9
Al – O – Al	533,5	537,9
Si – O – Si	591,8	575,2
Si – O – -Si	648,1	–
Si – O – Si	762,5	787,5
Si – O – Si	1008,1	1061,7
Si – O – Si	1455,9	–
Si – O – Si	3627,0	–
Al – O – Al	3667,8	–
Al – O – Al	3673,8	–
Al – O – Al	3732,8	–
Al – O – Al	3851,1	–

Основной структурной единицей в полевых шпатах является алюмокремнекислородный каркас, состоящий из $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$-тетраэдров. Данные тетраэдры соединяются в цепочки, образующие таким образом полиэдры, полости между которыми заполняются катионами металлов (K, Na, Ca и др.), а также молекулами H_2O, для нейтрализации отрицательного заряда каркаса, возникающего при замене Si^{+4} на Al^{+3} [185, 186]. После плазменного воздействия характерный для полевых шпатов ИК–спектр (рисунок 5.27, кривая *2*) резко меняется, наблюдается смещение максимумов структурно-чувствительных полос в сторону упорядочения кремнекислородного каркаса. Полоса поглощения антисимметричного валентного колебания 1008,1 $см^{-1}$ смещается в длинноволновую область 1061,7 $см^{-1}$, полоса поглощения симметричного валентного колебания с максимумом 762,5 $см^{-1}$ – в длинноволновую область 787,5 $см^{-1}$. Появляется четко выраженная полоса деформационного колебания с максимумом 456,9 $см^{-1}$. Дискретные полосы поглощения в области от 400 до 700 $см^{-1}$ почти полностью исчезают вследствие интенсивного испарения легкоплавких компонентов и алюмосиликатов. Вследствие этого, концентрация оксида кремния в расплаве частично увеличивается, что, в свою очередь приводит к структурному упорядочению кремнекислородного каркаса (рисунок 5.27, кривая *2*) [189–193].

Ниже приведены результаты анализа неравновесных процессов и расчетов изменения количества расплава при плавлении кварц-полевошпатсодержащего сырья с учетом его химического состава (таблица 5.20).

Таблица 5.20 – Изменение количества расплава при плавлении кварц-полевошпатсодержащего сырья с учетом плавления эвтектик

Оксид	Состав эвтектик, вес. %	Количество связанных оксидов в эвтектике, вес. %	Температура, °С	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
SiO_2	72	14,976	710	20,8	20,8
Al_2O_3	3	0,624			
K_2O	25	5,200			
SiO_2	74	10,30	740	15,59	36,39
Al_2O_3	3	2,09			
Na_2O	23	3,20			
SiO_2	60	–	1170	–	–
Al_2O_3	15	–			
CaO	25	–			
SiO_2	38	–	1178	–	–
FeO	62	–			
Образование расплава за счет растворения Al_2O_3 и SiO_2			1200	–	52,2
MgO	21	2,01	1355	6,16	67,2
Al_2O_3	22	2,11			
SiO_2	47	2,04			
SiO_2	43,6	–	1400	–	–
MgO	9,2	–			
CaO	47,2	–			
SiO_2	63	–	1436	–	–
CaO	37	–			
SiO_2	65	–	1543	–	–
MgO	35	–			
Полное расплавление			1400	–	100

Анализ процессов образования расплава базальта с учетом фактического химического состава показал, что первичный расплав образуется при температуре 710 ºС – 20,8 %. Данные процессы являются отражают плавление материалов традиционным методом при технических скоростях нагрева. Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе 74 % SiO_2, 3 % Al_2O_3 и 25 % K_2O происходит при температуре 740 ºС с образованием 15,59 % эвтектического расплава. Далее образование расплава происходит за счет связывания MgO, CaO, FeO. При дальнейшем повышении температуры расплав образуется не за счет плавления эвтектик, а путем растворения оксидов кремния и алюминия. При температуре 1355 ºС суммарное количество расплава – 67,2 %, и при температуре 1400 ºС кварц-полевошпатсодержащее сырье полностью расплавится.

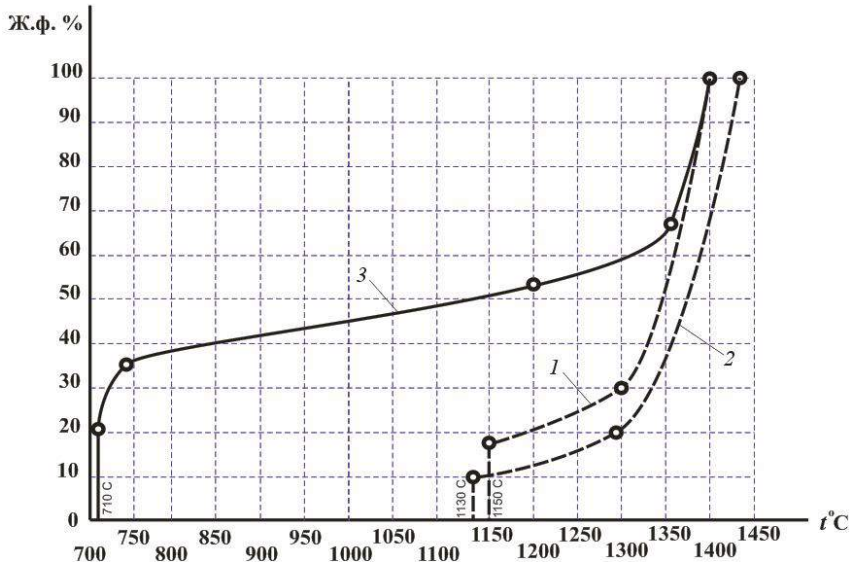


Рисунок 5.28 – Кривые плавкости кварц-полевошпатсодержащего сырья:
1 – равновесная зависимость в системе $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$;
2 – равновесная зависимость в системе $K_2O – Al_2O_3 – SiO_2$;
3 – зависимость для фактического химического состава

Анализ кривых плавкости (рисунок 5.28) показал, что температура начала образования расплава кварц-полевошпатсодержащего сырья не превышает 1150 ºС. При этом 20,8 % первичного расплава в реальной системе образуется при 710 ºС, а в модельной – при 1130–1150 ºС. Дальнейшее увеличение жидкой фазы проходит аналогично для модельной и реальной систем. Образование 100%-го расплава кварц-полевошпатсодержащего сырья в модельной системе ($CaO – Al_2O_3 – SiO_2$) и с учетом реального химического состава происходит при температуре 1400 ºС. Однако для системы $K_2O – Al_2O_3 – SiO_2$ 20,8 % первичного расплава образуется при 710 ºС, а сырье расплавится полностью при 1400 ºС.

5.2.5. Процессы плавления кварцевого песка в условиях низкотемпературной плазмы

Среди материалов, создаваемых на основе кремнезема, особое место занимает кварцевая керамика на основе высококонцентрированной суспензии кварцевого стекла. Способы получения изделий из кварцевого стекла отличаются от методов, принятых в технологии стекла с содержанием оксида кремния 70 ± 5 %. Это обусловлено высокой вязкостью расплава кремнезема при температурах по-

рядка 2000 °С. Научный и практический интерес представляют материалы, изготовленные из кварцевого стекла по керамической технологии – кварцевая керамика. Традиционно для получения кварцевой керамики используют измельченное кварцевое стекло, полученное газопламенным способом [194, 195]. В данном разделе диссертационной работы приведены результаты исследований процессов получения кварцевого стекла с использованием энергии низкотемпературной плазмы для получения расплава и стекла из кварцевого сырья. В качестве сырья для получения высококремнеземистого расплава использовалась мелкая фракция – отсевы (< 120 мкм) кварцевого песка Туганского месторождения (Томская область). Содержание оксида кремния таких отсевов составляет 98,15 масс. %. Исследуемый материал является высококремнеземистым продуктом с небольшим содержанием примесных оксидов – Al_2O_3 и Fe_2O_3 (0,67 и 0,12 масс. %). Расчетами и экспериментально установлено, что размер частиц сырьевого материала 80–120 мкм является допустимым для получения однородного расплава из силикатного сырья в условиях низкотемпературной плазмы. Таким образом, исследование отсевов кварцевого песка дисперсностью менее 120 мкм, предполагает получение химически однородного расплава [77].

Представляет интерес знание структурного состава продукта плавления кварцевого песка. В литературе отсутствуют детальные дифракционные исследования по влиянию плазмохимического воздействия на структурный и фазовый состав продуктов плавления кварцевого песка.

Количественный фазовый анализ проводился на основе метода Ритвельда [83, 84]. Метод позволяет определить относительное содержание фаз на основе известных эталонных структур, пространственные группы фаз, уточнение параметров решетки и пространственное распределение атомов. При поиске неизвестных фаз в исследуемых веществах полезным при идентификации структур является применение открытых кристаллографических баз данных. Полученные результаты в дальнейшем анализе могут быть использованы для полнопрофильного количественного фазового анализа. С целью определения содержания аморфного вещества в работе оценена степень кристалличности кварцсодержащего песка [196, 197].

В работе исследовались отсевы кварцевого песка Туганского месторождения (Томская область) в исходном состоянии и после плавления низкотемпературной плазмой. Кварцсодержащий продукт представляет собой отсев кварцевого песка после обогащения циркон-ильменитового концентрата Туганского месторождения.

На предварительном этапе идентификация структур кварцсодержащей смеси производилась с помощью базы кристаллографических данных [86]; список обнаруженных эталонных структур, а также номера карточек структур базы кристаллографических данных, химические формулы, параметры решеток, пространственная группа и класс представлены в таблице 5.21. Из полученных данных следует, что в песчаной смеси могут присутствовать стабильные фазы SiO_2, K_2O, MgO и фазы в промежуточном состоянии $O_{22}Al_{20}$, $O_{22}Al_{16}$ (kappa), SiO_2. В таблице 5.20 для стабильных фаз SiO_2, K_2O, MgO химические формулы приведены для суперячеек. Для фазовых структур, приведенных в указанной таблице известными являются не только структурные характеристики, но также и относительные координаты атомов в суперячейках. Установленный набор фаз был использован для количественного фазового анализа на основе полнопрофильного уточнения, или метода Ритвельда. Для каждой эталонной фазы была рассчитана угловая зависимость интенсивности отраженного рентгеновского излучения, $I_{расч}(2\theta)$.

Таблица 5.21 – Список эталонных фаз

№	Номер карточки	Хим. формула	a, (нм)	b, (нм)	c, (нм)	α (град)	β (град)	γ (град)	Пространств. группа и класс
1	96-120-0016	O_{22} Al_{20}	1,35703	1,07188	1,30664	77,23	90,53	77,13	P1, triclinic
2	96-901-3494	O_{48} Si_{24}	1,3334	1,64184	1,29551	79,10	92,24	71,05	P1, triclinic
3	96-101-1098	O_6 Si_6	0,4913	0,4913	0,5404	90	90	120	P321, trigonal
4	96-101-1173	O_6 Si_6	0,4913	0,4913	0,5405	90	90	120	P321, trigonal
5	96-120-0016	O_{22} Al_{16} (kappa)	0,48437	0,8330	0,89547	90	90	90	Pmm2, orthorhombic
6	96-900-9056	O_4 K_8	0,6436	0,6436	0,6436	90	90	90	F m-3m, cubic
7	96-901-3260	O_4 Mg_4(Periclase)	0,3926	0,3926	0,3926	90	90	90	F m-3m, cubic
8	96-901-3494	O_{48} Si_{24}	2,6163	0,4987	0,8199	90	90	90	P222, orthorhombic
9	96-900-5019	O_6 Si_3	0,49209	0,49209	0,54091	90	90	120	P321, trigonal

В методе Ритвельда производилось уточнение фоновых, профильных и структурных параметров интенсивности $I_{расч}(2\theta)$ эталонных фаз. Степень близо-

сти интенсивности $I_{расч}(2\theta)$ к экспериментальной $I_{эксп}(2\theta)$ при вариации указанных параметров оценивалась по критериям R_{wp}, R_p нелинейным методом наименьших квадратов по формулам:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i \left[I_{расч}(2\theta_i) - I_{эксп}(2\theta_i) \right]^2}{\sum_i w_i \left[I_{эксп}(2\theta_i) \right]^2} \right\}^{1/2}, \quad R_{wp} = \frac{\sum_i w_i \left| \left[I_{расч}(2\theta_i) - I_{эксп}(2\theta_i) \right] \right|}{\sum_i w_i \left| I_{эксп}(2\theta_i) \right|},$$

где w_i – статистический вес рефлексов. В результате вариации вышеуказанных параметров расчетных интенсивностей $I_{расч}(2\theta)$ эталонных фаз достигаются минимальные значения критериев R_{wp} и R_p. К основным результатам применения метода Ритвельда относятся информация о пространственном распределении атомов и параметры суперячеек исследуемых фаз (таблица 5.21). Теоретические дифрактограммы отдельных фаз, интегральной интенсивности, а также экспериментальные дифрактограммы приведены на рисунках 5.29, 5.30 (*а, б*).

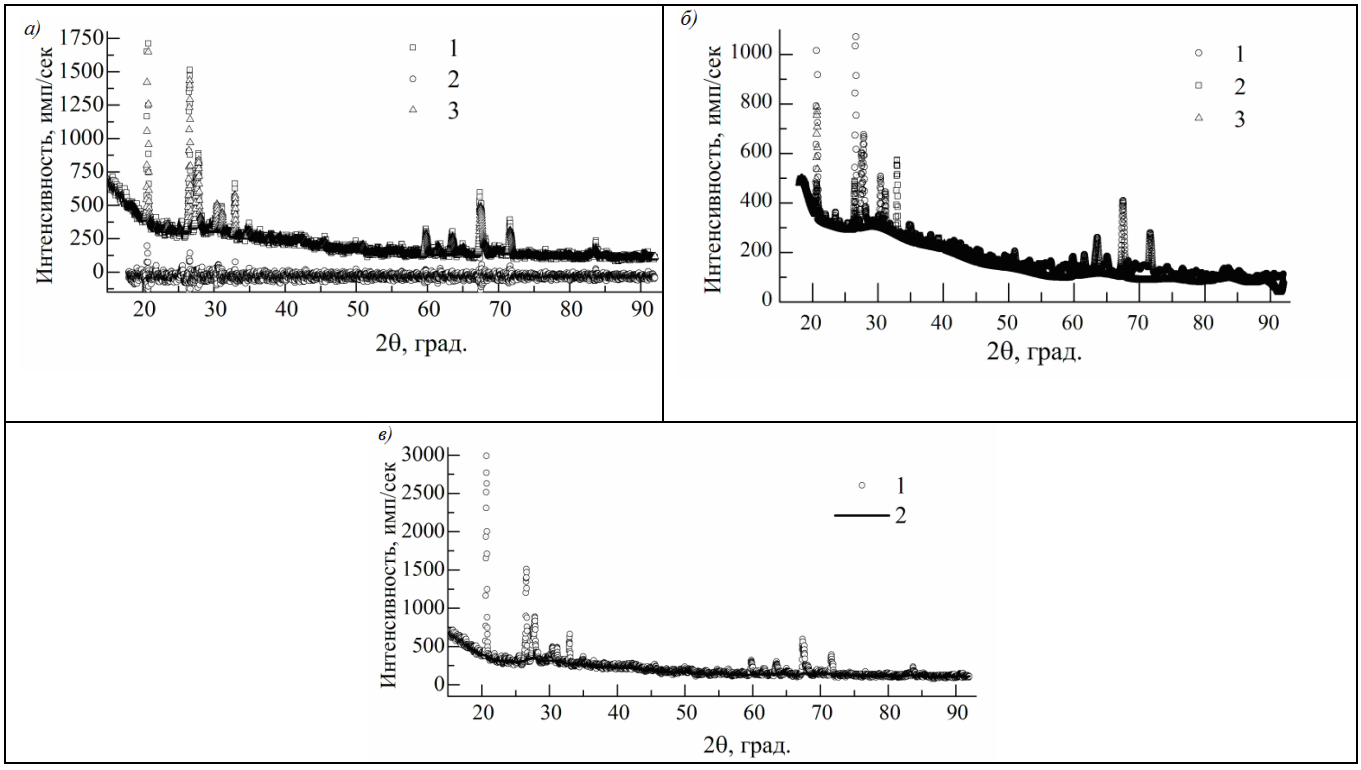


Рисунок 5.29 – Количественный фазовый анализ минерала SiO_2 в исходном состоянии:
а – номерами отмечены: *1* – теоретическая интегральная интенсивность,
2 – экспериментальная дифрактограммы, *3* – их разность;
б – теоретические интенсивности отдельных фаз: *1* – 24[SiO_2] (карточка № 96-901-3494);
2 – 6[SiO] (карточка № 96-101-1098); *3* – 6[SiO] (карточка № 96-101-1173);
в – экспериментальная дифрактограмма (*1*) и график степени кристалличности в SiO_2 исходного состояния (сплошная линия)

Как видно на рисунках 5.29, 5.30 (*а, б*) экспериментальные дифрактограммы имеют сложный вид, выделяются как интенсивные, так и слабые перекрывающиеся рефлексы кристаллических фаз, присутствует также в песчаной смеси аморфная фаза. При количественном фазовом анализе кварцевого песка методом Ритвельда была достигнута хорошая сходимость критериев R_{wp} и R_p расчетных интегральных интенсивностей (рисунки 5.29, 5.30, *а, б*) к экспериментальной. Критерии сходимости оказались равными R_{wp}= 8,72 и R_p = 6,83 % для исходного состояния (рисунок 5.29, *а, б*) и R_{wp}=5,70 и R_p = 4.43 % после плазмохимической обработки (рисунок 5.30, *а, б*). На рисунках видно, что указанным критериям соответствуют близкие значения расчетных и экспериментальных интенсивностей в зависимости от угла отражения. Об этом свидетельствуют разности значений на графиках (рисунки 5.29, *а*, 5.30, *а*). Полнопрофильное уточнение позволило выявить список эталонных фаз в песчаной смеси, которые вносят основной вклад в интегральную (экспериментальную) интенсивность.

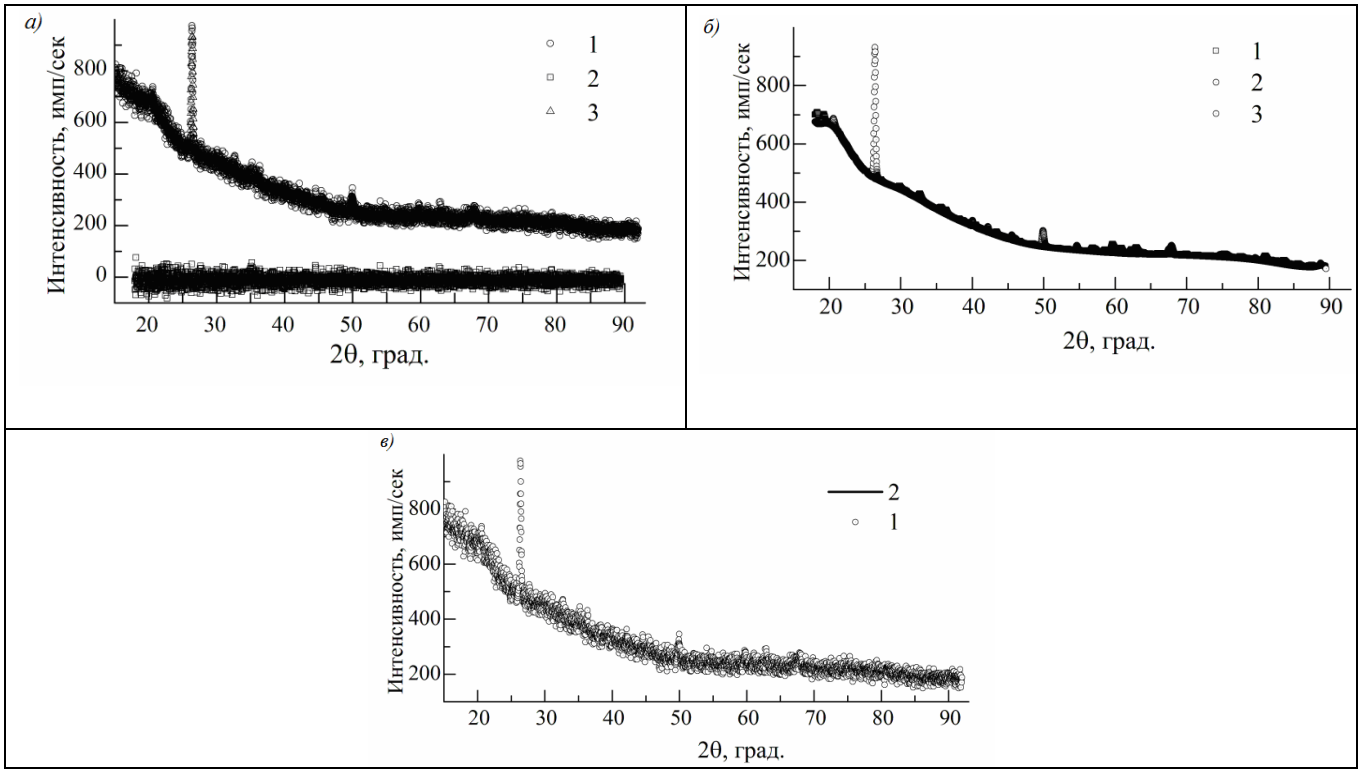


Рисунок 5.30 – Рентгеновские дифрактограммы продукта плавления кварцевого песка:
а – номерами указаны: *1* – теоретическая интегральная интенсивность,
2 – экспериментальная дифрактограммы, *3* – их разность;
б – 1 – 24[SiO_2] (карточка № 96-901-3494), *2* – SiO_2 (карточка № 96-900-5019),
3 – MgO (карточка № 96-901-3260);
в – экспериментальная дифрактограмма (*1*) и график степени кристалличности
в исследуемом SiO_2 после плазменной обработки (сплошная линия)

Результаты анализа, список обнаруженных основных фаз и их доля интегральной интенсивности в песчаной смеси приведены в таблицах 5.22, 5.23. Исследуемый состав представляет собой сложную смесь следующих структур с суперячейками: 24·[SiO_2], 6·[SiO], 2·[Al_8O_{11}](kappa), 4·[Ka_2O]. Установлено, что в исследуемой кварцсодержащей песчаной смеси доминирует фаза SiO_2, ее доля составляет ~75,41 %, присутствуют также промежуточные структурные группы – SiO, Al_8O_{11} (kappa), доля которых ~13,83 и 4,43 % соответственно, и Ka_2O (~3,22 %). В таблице 5.22 приведены уточненные структурные параметры обнаруженных веществ. Как следует из анализа вкладов в интегральную интенсивность суперпозиция интенсивностей в кристаллических фазах составляет около 97,0 %. Доля объясненной суммарной интенсивности близка к единице, что свидетельствует о высокой достоверности результатов количественной идентификации фаз в кварцсодержащей песчаной смеси.

После плазмохимического плавления дисперсной кварцевой смеси произошло перераспределение состава фаз в продукте плавления. В продукте плавления доминирует SiO_2, ее вклад в интегральную интенсивность составляет ~ 83 %. Доля основного минерала существенно возросла. Обнаруживается также фаза MgO (таблица 5.23). Как видно из этой таблицы, суммарная интенсивность отмеченных фаз составляет высокую долю ~ 0.90. Результаты количественного фазового анализа песчаной смеси в исследуемых кристаллическом и полуаморфном состояниях обладают сравнительно высокой степенью достоверности.

В работе была оценена степень кристалличности, которая равна относительной доле суммарной интенсивности (полнопрофильной) кристаллических фаз по отношению к интегральной интенсивности дифрактограмм. Результаты приведены на рисунках 5.29, *в*, 5.30, *в*. Было обнаружено, что в песчаной смеси доля кристалличности равна в исходном состоянии ~ 0,39 и после плазмохимического плавления ~ 0,13. Эти данные свидетельствуют о том, что плавление приводит к существенному увеличению доли аморфного состояния вещества. Причем увеличение аморфности происходит как за счет роста относительной фоновой интенсивности, так и за счет снижения доли кристалличности фаз (рисунки 5.29, *б, в*; 5.30, *б, в*).

В таблицах 5.22, 5.23 приведены относительные координаты атомов в исследованных состояниях. Для дифрактограмм аморфных фаз характерны широкие растянутые рефлексы слабой интенсивности, они также вносят основной вклад в фоновую интенсивность. Элементный состав аморфного состояния вещества в работе не исследовался.

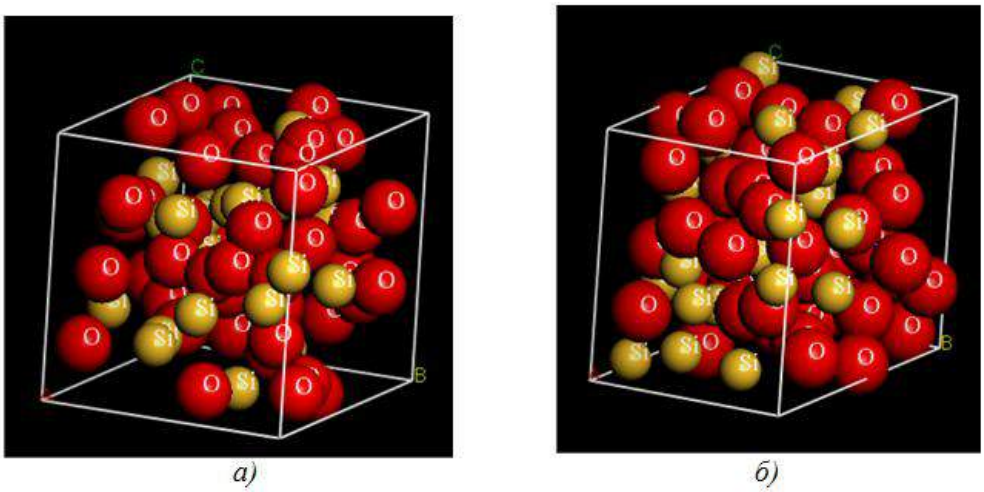
Таблица 5.22 – Структурные характеристики минерала SiO_2 в исходном состоянии , после полнопрофильного уточнения

Номер карточки	Хим. формула фазы	Доля интенсивности, %	a, (нм)	b, (нм)	c, (нм)	α (град)	β (град)	γ (град)	Пространств. группа и класс
96-901-3494	O_{48} Si_{24}	75,41	1,3353904	1,6357873	1,2955813	83,15	90,26	71,07	P1, triclinic
96-101-1098	O_6 Si_6	9,11	0,4913	0,4913	0,5404	90	90	120	P321, trigonal
96-101-1173	O_6 Si_6	4,72	0,4913	0,4913	0,5405	90	90	120	P321, trigonal
96-120-0016	O_{22} Al_{16} (kappa)	4,43	0,4823186	0,8287974	0,8950536	90	90	90	Pmm2, orthorhombic
96-900-9056	O_4 K_8	3,22	0,6427443	0,6427443	0,6427443	90	90	90	F m-3m, cubic
96-901-3260	O_4 Mg_4 (Periclase)	$4{,}08 \cdot 10^{-4}$	0.,4474092	0,4474092	0,4474092	90	90	90	F m-3m, cubic

Таблица 5.23 – Структурные характеристики минерала SiO_2 обработанного плазмой после полнопрофильного уточнения

Номер карточки	Хим. формула фазы	Доля интенсивности, %	a, (нм)	b, (нм)	c, (нм)	α (град)	β (град)	γ (град)	Пространств. группа и класс
96-900-5019	O_6 Si_3	33,883	0,49209	0,49209	0,54091	90	90	120	P321, trigonal
96-901-3260	O_4 Mg_4 (Periclase)	7,631	0,3834849	0,3834849	0,3834849	90	90	90	F m-3m, cubic
96-901-3494	O_{48} Si_{24}	48,962	2,6506288	0,4992122	0,791156	90	90	90	P222, orthorhombic

На рисунке 5.31 приведено пространственное распределение атомов в суперячейке минерала SiO_2 в исходном состоянии и после плазмохимической обработки.



а) *б)*

Рисунок 5.31 – Пространственное распределение атомов в решетке SiO_2 кварцевого песка в исходном состоянии (*а*) и продуктов плавления (*б*). Уточненное распределение атомов

На рисунке 5.31, *а* ясно обнаруживается трансляционное распределение атомов SiO_2. Для дифрактограмм аморфных фаз характерны широкие растянутые рефлексы слабой интенсивности, они также вносят основной вклад в фоновую

интенсивность. Элементный состав аморфного состояния вещества в работе не исследовался.

Таким образом, проведенное исследование позволило с высокой степенью достоверности определить относительное содержание фаз в кварцевом песке как в исходном состоянии, так и после плазмохимической обработки. В кварцевом песке доминирует минерал SiO_2. Результаты количественного фазового состава песчаной смеси свидетельствуют о том, что плазмохимическое воздействие оказывает существенное влияние на его структурное состояние. Это проявляется, прежде всего, в перераспределении доли основной фазы SiO_2 за счет ее аморфизации, переходу фаз Al_8O_{11} (kappa) и Ka_2O в аморфное состояние. В работе установлены структурные характеристики минерала SiO_2, находящегося в полуаморфном состоянии. Для указанного минерала существенно уменьшилась доля рефлексов в интегральной интенсивности и возрос вклад аморфной составляющей.

Проведен ИК–спектроскопический анализ кварцевого песка и продукта после плазменного плавления. ИК–спектры поглощения снимались на ИК–Фурье–спектрометре Nicolet 6700 фирмы Thermo Nicolet. Результаты спектров поглощения алюмосиликатных сырьевых материалов и алюмосиликатных стекол представлены на рисунке 5.32 и в таблице 5.24.

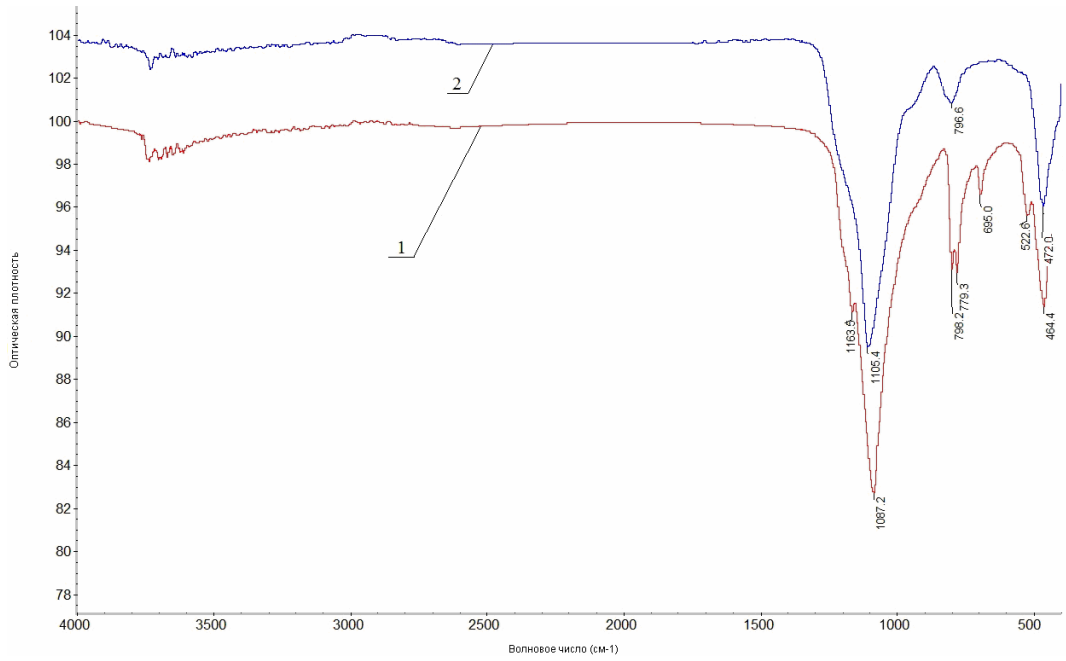


Рисунок 5.32 – ИК-спектры: *1* – кварцевого песка (фракция менее 150 мкм); *2* – продукта плазменного плавления кварцевого песка

Таблица 5.24 – Основные полосы поглощения ИК-спектров продукта плавления кварцевого песка Туганского месторождения

Полосы поглощения	Волновое число, $см^{-1}$	
	Исходный	Продукт плавления
Al – O – Al	464,4	472,0
Al – O – Al	522,6	–
Si – O – Si	695,0	–
Si – O – Si	779,3	–
Si – O – Si	798,2	796,6
Si – O – Si	1087,2	1105,4
Si – O – Si	1163,5	–

Из рисунка 5.32 видно, что изменение температуры путем плазменного переплава кварцевого песка существенно влияет на положение и интенсивность только специфических полос, характерных для различных модификаций кварца и не влияет на положение интенсивности и ширину основных полос поглощения общих для всех кристаллических модификаций. Отсюда можно сделать вывод, что полосы, общие для всех модификаций кремнезема, относящиеся к валентным (1000–1200 $см^{-1}$), (700–800 $см^{-1}$) и деформационным (400–500 $см^{-1}$) колебаниям связи Si – O – Si, обусловлены внутренними колебаниями в молекулах или ионах кремнезема и поэтому не подвержены температурному влиянию, а полосы, специфические для каждой кристаллической модификации, обусловлены межмолекулярными колебаниями или комбинацией межмолекулярных колебаний с внутримолекулярными. Анализ данных таблицы 5.24 позволил установить, что после плазменного воздействия исчезают полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей легкоплавких соединений (522,6; 695,0; 779,3; 1163,5 $см^{-1}$). Основная полоса поглощения 1087,2 $см^{-1}$ после плавления с использованием низкотемпературной плазмы смещается в длинноволновую область 1105,4 $см^{-1}$. Кривая *1* (рисунок 5.32) характерна для α-кварца, при нагревании полосы поглощения межмолекулярных колебаний 695,0 $см^{-1}$ и 522,6 $см^{-1}$ исчезают, дуплетные полосы поглощения (798,2 $см^{-1}$, 779,3 $см^{-1}$) плавно переходят в широкую полосу с максимумом 796,6 $см^{-1}$. Таким образов по виду ИК–спектров можно сделать вывод о начале перехода α-кварца в β-тридимит (рисунок 5.32, кривая *2*) [185], ожидаемое появление более высокотемпературной фазы при плазменном переплаве (модифика-

ция β-кристобалита) по результатам ИК–спектроскопии не подтвердилось, по-видимому, вследствие высоких скоростей нагрева [198].

Определение микроструктурных характеристик продукта плавления кварцевого песка проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F (JEOL, Япония) с энергодисперсионным микроанализатором EDXS (рисунок 5.33).

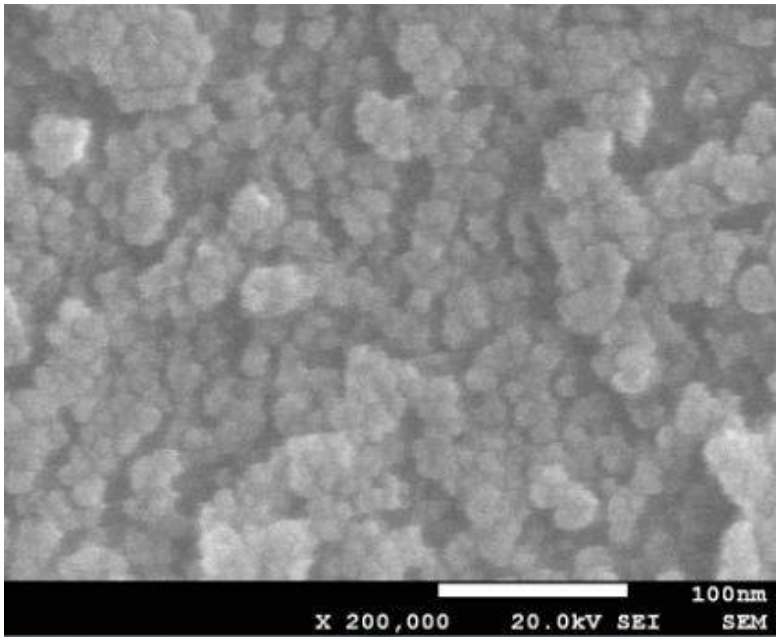


Рисунок 5.33 – Электронно-микроскопический снимок поверхности продукта плавления кварцевого песка

По данным электронной микроскопии полученный продукт плавления мелкодисперсного кварцевого песка имеет микрогетерогенное строение. Структура стекловидной массы (увеличение ×200000) характеризуется областями с размерами от 20 до 60 нм, подтверждающими микрогетерогенное строение с наноразмерными областями.

Проведенные исследования показали возможность получения высококремнеземистого расплава из мелкодисперсного кварцевого песка. Установлено, что энергии низкотемпературной плазмы достаточно для получения силикатного расплава с температурой плавления около 1700 °С. Экспериментально установлено, что на основе исследуемого сырьевого материала с содержанием SiO_2 более 98 % подтверждается возможность получения, продукта с высокой степенью аморфности с использованием низкотемпературной плазмы. Продукт плавления кварцевого песка является исходным материалам для получения кварцевой керамики ме-

тодом высококонцентрированной вяжущей суспензии. Следующим этапом работы является производство кварцевой керамики из полученного кварцевого стекла.

Проведенный ИК–спектроскопический анализ всех исследуемых продуктов плавления, полученных из силикатных материалов с содержанием оксида кремния 50–99 % с использованием энергии низкотемпературной плазмы позволил обобщить научные данные о процессах взаимодействия высококонцентрированных тепловых потоков плазмы с силикатным сырьем, а также выявить особенности процессов, протекающих при плазмохимическом плавлении исследуемых материалов (рисунок 5.34 и таблица 5.24).

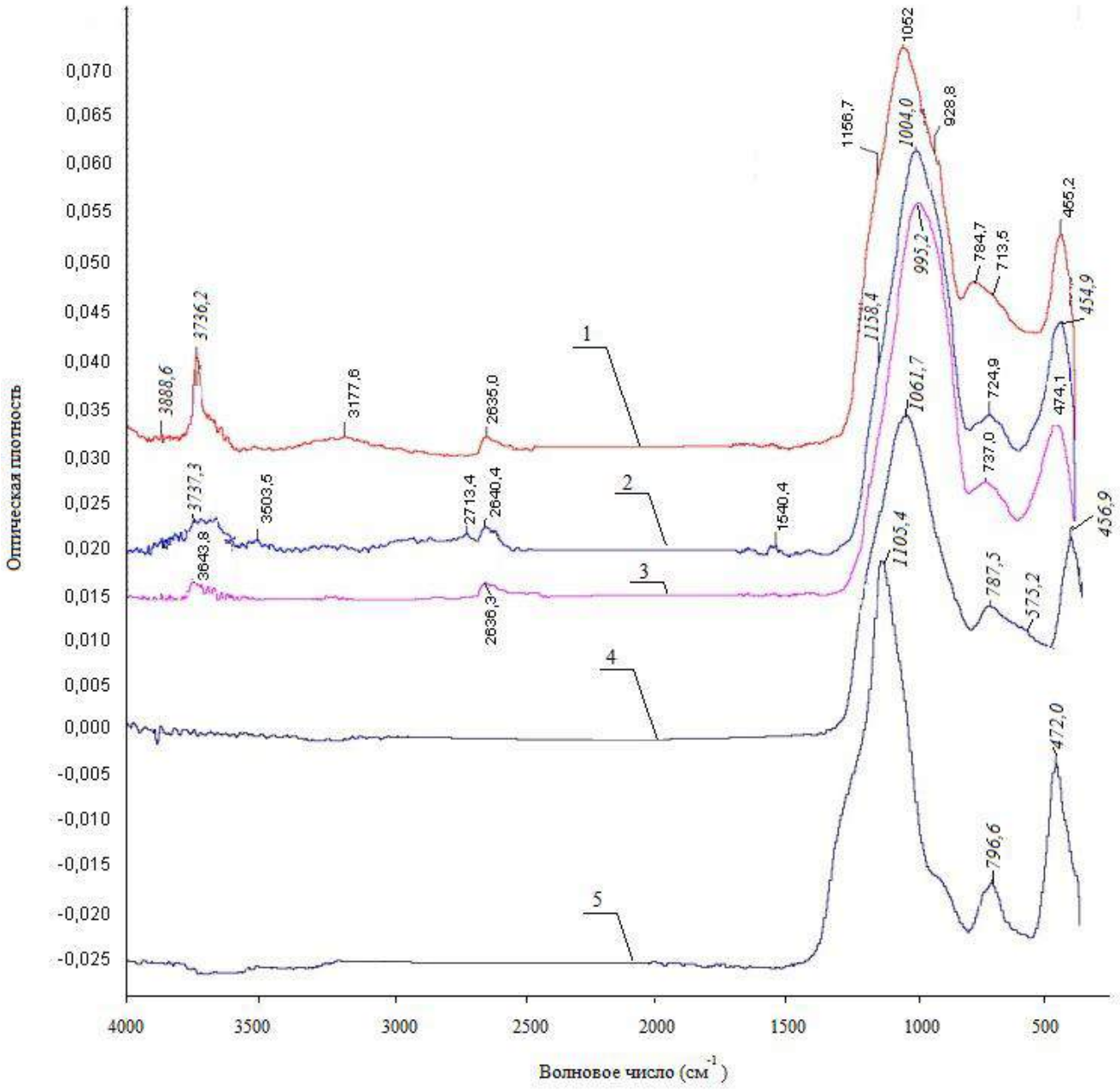


Рисунок 5.34 – ИК-спектры поглощения стекол полученных из:
1 – золы ТЭЦ; 2 – продукта сжигания горючих сланцев; 3 – базальта;
4 – кварц-полевошпатсодержащего сырья; 5 – кварцевого песка Туганского месторождения

Таблица 5.25 – Основные полосы поглощения ИК-спектров стекол

ИК-спектры продуктов плавления сырья					
Полосы поглощения	Волновое число, $см^{-1}$				
	Базальт	Продукты сжигания сланцев	Зола	Кварц-полевошпатсодержащее сырье	Кварцевый песок
Al – O – Al	474,1	454,9	455,2	456,9	472,0
O – Si – O	–	–	–	575,2	–
Si – O – Si	737,0	724,9	713,5	–	–
Si – O – Si	–	–	784,7	787,5	796,6
O – Si – O	–	–	928,8	–	–
Si – O	995,2	1004,0	1052,0	1061,7	1105,4
Si – O – Si	–	1158,4	1156,7	–	–
Si – O – Si	–	1540,4	–	–	–
Si – O – Al	2636,3	2640,4	2635,0	–	–
Al – O – Al	–	2713,4	–	–	–
Al – O – Al	–	3503,5	–	–	–
Si – O – H	3643,8	3737,3	3736,2	–	–
Al – O – Al	–	–	3888,6	–	–

Анализ таблицы 5.25 показал, что основные дискретные полосы поглощения, относятся к деформационным колебаниям связи Si – O – Si, к колебаниям кремнекислородных тетраэдров, а также к колебаниям связи Al – O – Al , для различных форм Al_2O_3 находящихся в различных полиморфных модификациях. По характеру связей (таблица 5.25) ИК–спектры следует отнести к алюмосиликатным стеклам с разной степенью упорядоченности полимерной каркасной сетки. Наиболее упорядоченными являются материалы, полученные из кварцевого песка, так как максимум полосы поглощения для валентного колебания связи 1105,4 $см^{-1}$ наиболее приближен к аналогичному максимуму полосы поглощения для кварцевого стекла, представляющего собой наиболее упорядоченную полимерную структуру.

Комплексный анализ полученных ИК–спектров сырьевых материалов и продуктов их плавления показал, что исходные материалы неоднородны, т. к. они являются многокомпонентной физико-химической системой, включающей в свой состав различные оксиды, что подтверждается минералогическим анализом, а продукты плавления характеризуются однородностью и упорядоченностью, т. е.

процесс плавления сырьевых материалов обеспечил полную гомогенизацию расплава. На основании полученных результатов можно сделать вывод об однородности структуры продуктов плавления и расплавов, из которых эти продукты были получены.

Ниже приведены результаты расчетов изменения количества расплава при плавлении кварцевого песка с учетом его химического состава (таблица 5.26).

Таблица 5.26 – Изменение количества расплава при плавлении кварцевого песка с учетом плавления эвтектик

Оксид	Состав эвтектик, вес. %	Количество связанных оксидов в эвтектике, вес. %	Температура, °С	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
SiO_2	60	1,68	1170	1,8	1,8
Al_2O_3	15	0,05			
CaO	25	0,07			
SiO_2	38	0,065	1178	0,17	1,97
FeO	62	0,105			
MgO	21	0,05	1355	0,23	2,2
Al_2O_3	22	0,07			
SiO_2	47	0,11			
SiO_2	43,6	–	1400	–	–
MgO	9,2	–			
CaO	47,2	–			
SiO_2	63	–	1436	–	–
CaO	37	–			
Образование расплава за счет растворения SiO_2			1500	–	12
SiO_2	65	–	1543	–	–
MgO	35	–			
Образование расплава за счет растворения SiO_2			1600	–	77
Полное расплавление			1610	–	100

Анализ процессов образования расплава кварцевого песка с учетом фактического химического состава показал, что относительно небольшое количество первичного расплава образуется при температуре 1170 ºС – 1,8 %. Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе 38 % SiO_2 и 62 % FeO происходит при температуре 1178 ºС с образованием 0,17 % эвтектического расплава. Далее образование расплава происходит за счет связывания MgO, Al_2O_3, SiO_2, при температуре 1355 ºС суммарное количество расплава – 2,2 %. При дальнейшем повышении температуры расплав образуется не за счет плавления эвтектик, а путем

растворения оксида кремния. При температуре до 1500 ºС суммарное количество жидкой фазы не превышает 12 %. Далее с повышением температуры происходит резкое возрастание суммарного количества расплава до 77 % при 1600 ºС, и при 1610 ºС кварцевый песок полностью расплавится.

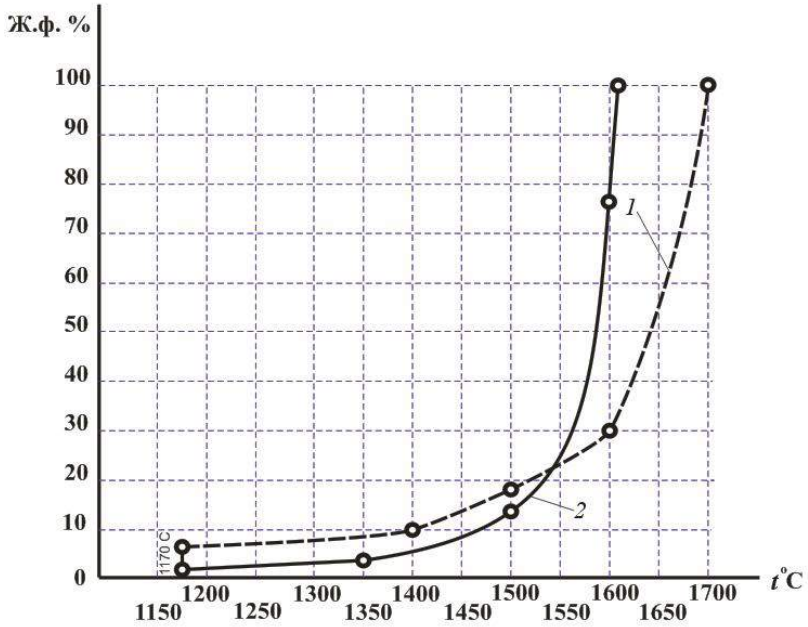


Рисунок 5.35 – Кривые плавкости кварцевого песка:
1 – равновесная зависимость в системе $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$;
2 – зависимость для фактического химического состава

Анализ кривых плавкости (рисунок 5.35) показал, что температура начала образования расплава кварцевого песка – 1170 ºС. При этом по модельной системе количество первичного расплава 8 %, а по реальной системе – 1,8 %. Дальнейшее увеличение жидкой фазы проходит аналогично для модельной и реальной систем. Образование 100%-го расплава кварцевого песка в модельной системе происходит при температуре 1700 ºС, однако с учетом реального химического состава быстрым нагревом α-кварца кварцевый песок полностью расплавится при температуре 1610 ºС [147].

5.3. Неравновесные процессы образования расплава силикатных смесей с различным содержанием SiO_2 в условиях низкотемпературной плазмы

Одной из самых характерных особенностей силикатных систем является трудность установления в этих системах истинных равновесий и способность силикатов к переходу и сохранению неравновесных (метастабильных) состояний. Одной из причин склонности силикатов к переходу в неравновесное состояние является, в частности, большая вязкость силикатных расплавов, что обусловливает небольшую скорость процесса диффузии и слабую кристаллизационную способность (исключение составляют некоторые силикаты с избытком основных оксидов, которые обладают достаточно хорошей кристаллизационной способностью). Вследствие этого силикатные расплавы весьма склонны к переохлаждению и фиксации в метастабильном стеклообразном состоянии [201, 251].

В настоящее время процесс диффузии в кристаллической решетке можно представить состоящим из следующих основных актов:

1. Перемещения элемента (атома) решетки из своего регулярного положения в узле решетки в иррегулярное положение в междоузлии.
2. Перемещения элемента из иррегулярного положения в регулярное положение (из междоузлия в другое междоузлие).
3. Перемещения элемента решетки из регулярного или иррегулярного положения в вакантный узел решетки – вакансию.
4. Перемещения вакантных узлов решетки из занимаемых ими регулярных положений в другие, ближайшие незанятые регулярные положения.

Эти явления – движение вакансий и атомов – обусловливают диффузию в кристаллах. В принципе возможны все перечисленные механизмы перемещения частиц в решетках. Однако в каждом конкретном случае преобладающим может оказаться какой-либо один из механизмов. Существенный интерес представляет диффузия вещества в поверхностном слое твердых веществ. Известно, что поверхностная диффузия происходит обычно значительно легче, чем объемная и чем диффузия вдоль граней зерен (по внутренним поверхностям тела).

Анализ процессов образования расплава при плавлении исследуемых сырьевых материалов с учетом фактического химического состава, плавления эвтектик и образования расплав за счет растворения оксидов кремния и алюминия позволил сформулировать некоторые особенности плавления реальных смесей в условиях низкотемпературной плазмы:

1. Образование первичного расплава в смесях со сложным химическим и фазовым составом происходит при температурах ниже, чем в модельных смесях, приведенных к тройной системе.

2. Разница в температурах образования первичного расплава определяется химическим составом сырья, наличием щелочных оксидов и оксидов металлов.

3. Кривые плавкости реальных смесей характеризуются более низкими температурами образования 100%-го расплава за счет быстрого нагрева и плавления одновременно всех составляющих смеси.

4. Высокие температуры, реализуемые генератором плазмы, создают условия одновременного плавления всех фаз смеси и обеспечивают образование в локальных областях гетерогенного расплава.

5. Скорость гомогенизации определяется низкой вязкостью расплавов при температурах 3000–3500 ºС.

На основании сделанных выводов сформированы обобщенные модели неравновесных процессов, протекающих при технических скоростях нагрева и при быстром нагреве в условиях низкотемпературной плазмы (рисунки 5.36, 5.37).

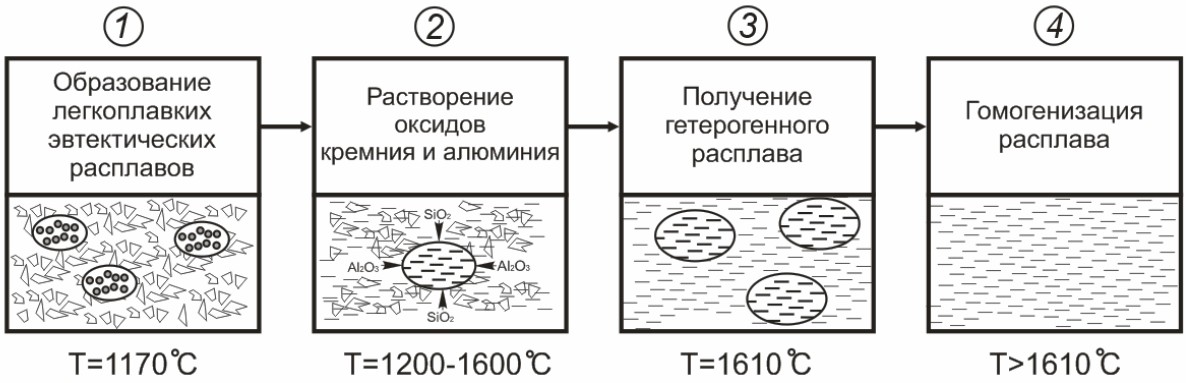


Рисунок 5.36 – Схема неравновесных процессов плавления силикатных смесей при технических скоростях нагрева

В общем виде процесс получения расплава при технических скоростях нагрева состоит из четырех этапов. На первом этапе происходит образование первичного расплава эвтектик, далее, с увеличением температур, происходит плавление эвтектик различного состава, затем происходит образование расплава за счет растворения оксидов кремния и алюминия в высокотемпературном расплаве. На третьем этапе происходит образование гетерогенного расплава локально, по всему объему смеси. С повышением температур расплав локальных областей перемешивается друг с другом и происходит выравнивание химического состава расплава и его гомогенизация.

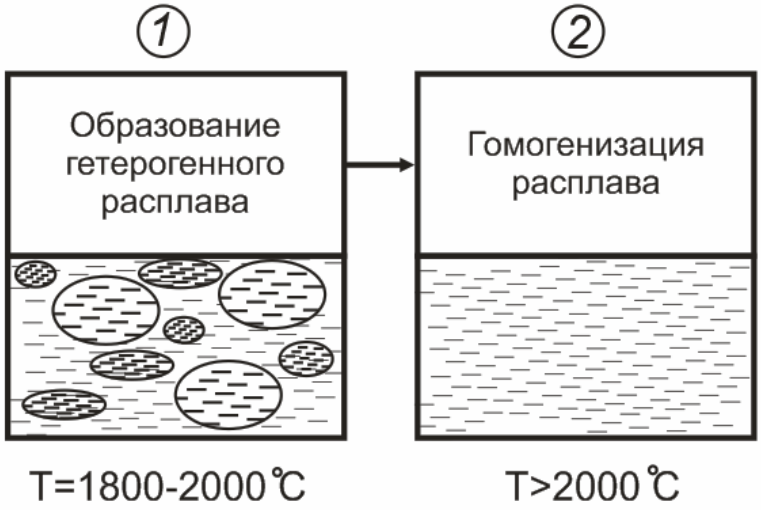


Рисунок 5.37 – Схема неравновесных процессов плавления силикатных смесей в условиях низкотемпературной плазмы

Процесс получения расплава в условиях низкотемпературной плазмы отличается отсутствием отдельных этапов образования первичного эвтектического расплава и растворения оксидов в расплаве. Стадии образования эвтектического расплава и растворения оксидов в расплаве устраняются при быстром нагреве. Эти процессы за счет быстрого нагрева смеси протекают одновременно с процессом образования гетерогенного расплава, который в итоге перемешивается, образуя гомогенный силикатный расплав за счет понижения вязкости.

Вязкость – важнейший параметр, определяющий поведение силикатных расплавов в процессе их выработки. Вязкость силикатного расплава сложным образом зависит от его состава и температуры [42]. Вязкость также является важнейшим технологическим свойством, с определённым значением которого связа-

на способность продуктов плавления подвергаться различным видам обработки. В связи с этим возникает необходимость установления зависимостей между составом и вязкостью расплавов при различных температурах взаимосвязи, позволяющей прогнозировать это свойство без проведения трудоёмких экспериментов по его определению.

Вязкость силикатных расплавов изменяется в чрезвычайно широких пределах. При охлаждении расплава вязкость увеличивается сначала медленно, а затем скорость изменения резко увеличивается до тех пор, пока расплав не перейдет в твердое состояние. Необходимо в каждом конкретном случае проводить экспериментальные исследования для оценки влияния химического состава того или иного вида сырья на свойства получаемых расплавов [200]. Каждая шихта имеет свои особенности при нагревании. Они зависят от химического и минералогического составов, которые определяют в конечном итоге всю сумму явлений, сопровождающих процесс образования расплава (рисунки 5.38, 5.39).

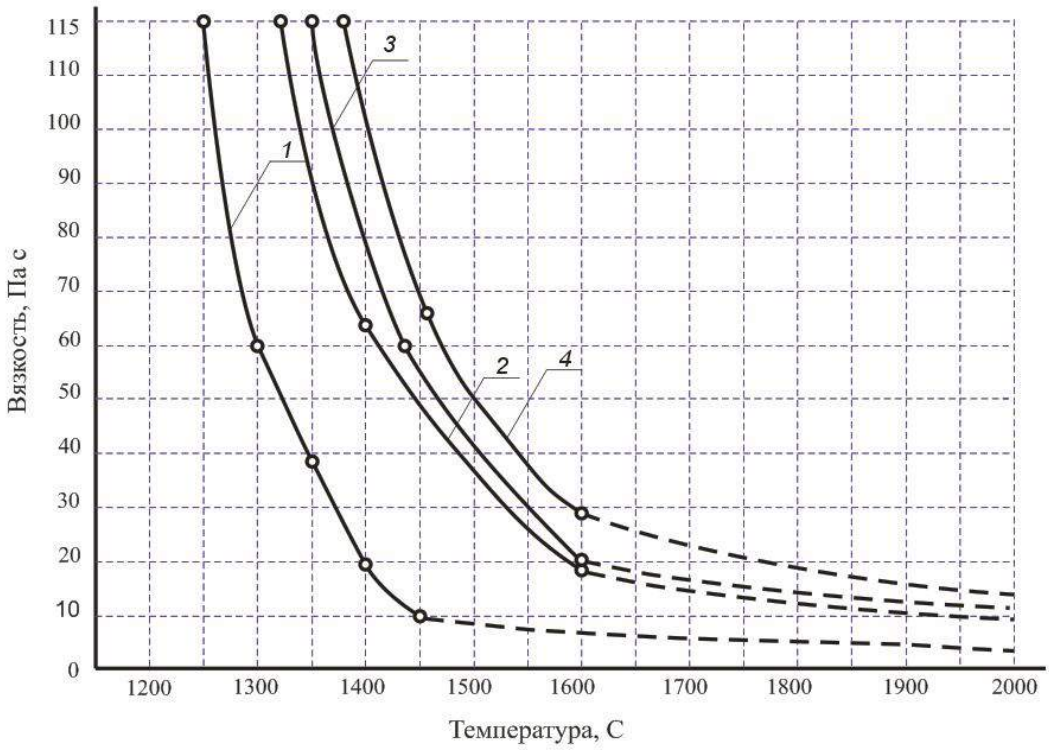


Рисунок 5.38 – Температурная зависимость вязкости расплавов с содержанием кремнезема: *1* – SiO_2~49 % (базальт); *2* – SiO_2~51 % (зола); *3* – SiO_2~61 % (продукт сжигания сланцев); *4* – SiO_2~62 % (кварц-полевошпатсодержащее сырье)

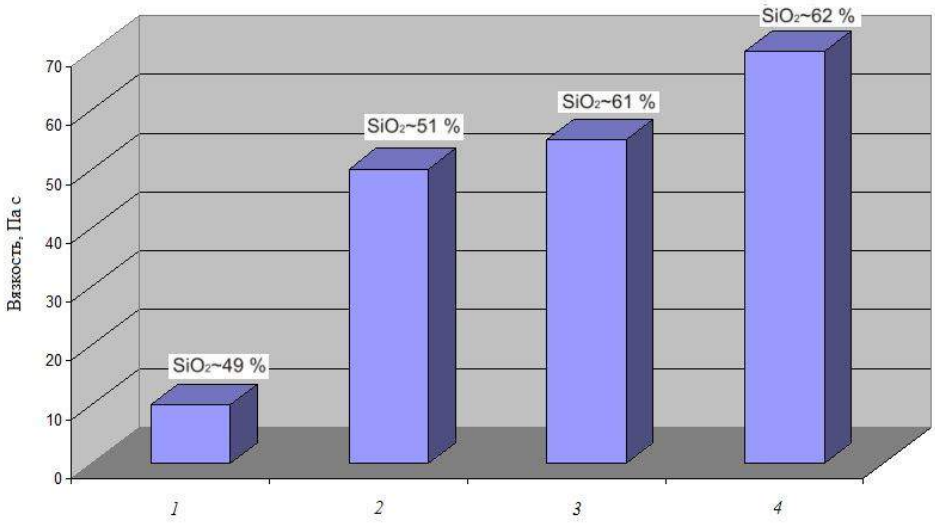


Рисунок 5.39 – Вязкость силикатных расплавов с различным содержанием кремнезема при температуре 1450 °С из: *1* – базальта; *2* – золы; *3* – продукта сжигания сланцев; *4* – кварц-полевошпатсодержащего сырья

Вязкость силикатных расплавов находится в зависимости от содержания SiO_2: она возрастает при увеличении содержания SiO_2 в сырье вследствие появления все более усложняющихся кремнекислородных анионов в более кислом расплаве. Повышение в расплаве содержания щелочных металлов приводит к разрыхлению трехмерной алюмосиликатной сетки и ослаблению связей между кремнием и кислородом, благодаря чему повышается электропроводность и снижается вязкость алюмосиликатных расплавов. К оксидам, повышающим вязкость силикатного расплава, относятся: кремнезем, оксид алюминия, диоксид циркония. К оксидам, понижающим вязкость: оксид натрия, оксид калия, оксид лития, оксид свинца, оксид бария. Оксид магния, напротив, повышает вязкость, но гораздо меньше, чем оксид алюминия. Анализ температурной зависимости показал, что вязкость и энергия активации вязкого течения закономерно уменьшаются с ростом деполимеризации (основности) расплавов [199, 242].

Экспериментально установлено, что при увеличении температуры и постоянном давлении вязкость любого расплава понижается в соответствии с уравнением: $\eta=\eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$,

где η – вязкость расплава; T – температура по шкале Кельвина; R – универсальная газовая постоянная; η_0 – предэкспоненциальная константа, характеризующая вяз-

кость жидкости при T, стремящейся к бесконечности; E – энергия активации вязкого течения, характеризующая величину энергетического барьера, преодолеваемого движущейся в процессе вязкого течения структурной единицей расплава.

Высокая вязкость расплава из кварцевого песка – 10^6 Па·с при температуре 2000 °С ограничивает способы обработки кварцевого стекла (рисунок 5.40) [237].

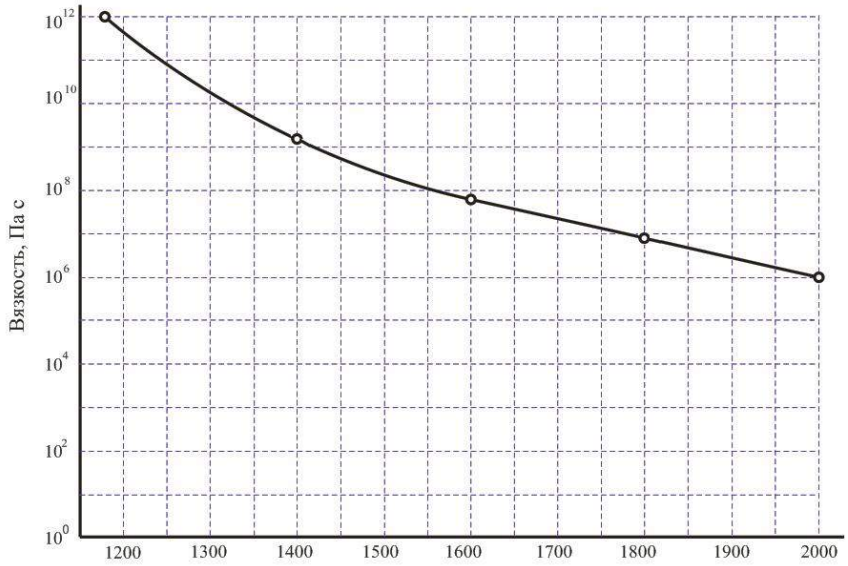


Рисунок 5.40 – Температурная зависимость вязкости расплава с содержанием SiO_2~99 % (кварцевое стекло)

При таких значениях температуры и вязкости стекло становится более густым и не может быть выработано при помощи литья, при таких условиях возможен метод наплавки стекла и получение стеклянных блоков [17].

В таблице 5.27 приведены расчетные значения отношения кислорода к кремнию и определена форма аниона для всех исследуемых продуктов плавления.

Таблица 5.27 – Типы кремнекислородных анионов

Продукт плавления сырья	Отношение O : Si	Формула	Форма аниона
Зола ТЭЦ	3,12	$[SiO_3]^{2-}$	Цепочка из тетраэдров
Базальт	2,90	$[SiO_3]^{2-}$	Цепочка из тетраэдров
Продукт сжигания сланцев	2,60	$[Si_2O_5]^{2-}$	Двумерные слои
Кварц-полевошпатсодержащее сырье	2,62	$[Si_2O_5]^{2-}$	Двумерные слои
Кварцевый песок Туганского месторождения	2	SiO_2	Каркас тетраэдров
Кварц Чупинского месторождения	2	SiO_2	Каркас тетраэдров

Выводы по главе 5:

1. 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.

2. Процесс получения силикатных расплавов в условиях низкотемпературной плазмы протекает в две стадии: одновременное плавление всех фаз шихты с образованием гетерогенного расплава и гомогенизация расплава в условиях пониженной вязкости (менее 10 Па·с) за счет перегрева материала.

3. При температурах 3000–3500 °С, реализуемых генератором низкотемпературной плазмы, вязкость расплава с содержанием оксида кремния 40–50 % составляет 2–10 Па·с, с содержанием SiO_2 50–65 % составляет 10–20 Па·с. Электромагнитное перемешивание и дополнительный омический нагрев силикатного расплава в плазмохимическом реакторе обеспечивает гомогенизацию расплава.

4. Высокая вязкость расплава из кварцевого песка – 10^6 Па·с при температуре 2000 °С ограничивает способы выработки кварцевого стекла. При таких значениях температуры и вязкости применяются методы, используемые при традиционном стекловарении – поэтапная наплавка стекла и получение стеклянных блоков.

6. РЕАЛИЗАЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ ОБРАБОТКИ И ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Применение низкотемпературной плазмы позволяет получать высокие температуры, которые невозможно реализовать другими способами в химической технологии, в металлургии и в строительстве [201]. В настоящее время происходит расширение исследований применения энергии низкотемпературной плазмы в различных отраслях промышленности. Решаются фундаментальные задачи, связанные с созданием и существованием плазмы в широком диапазоне давлений и мощностей, разрабатываются и совершенствуются методы ее экспериментального исследования и моделирования. Интерес к плазменным технологиям обусловлен тем, что процессы осуществляются при высоких температурах и непосредственном воздействии электрического и магнитного полей. При таких условиях можно осуществить процессы, которые в обычных условиях не протекают, и ускорить их протекание в сотни и тысячи раз. Низкотемпературная плазма стала основой для успешного решения многих фундаментальных и прикладных задач. Проведены исследования состояния вещества при больших плотностях энергии, возникающие под воздействием сильных ударных волн и мощных лазерных импульсов, широкого спектра гомофазных и гетерофазных систем в различных плазмообразующих газах. Большое внимание уделяется самоорганизации плазмы, включая самоорганизацию в гетерофазных системах. Результатом таких исследований явилось обнаружение упорядоченных плазменно-пылевых образований [202, 203]. Разрабатываются новые генераторы низкотемпературной плазмы, использующие различные виды разрядов – разряды постоянного тока, НЧ-, ВЧ-, СВЧ-разряды, оптические разряды, разряды, возникающие под действием ионизирующих излучений [204]. Все это ведет к многообразию свойств плазменных образований. Низкотемпературная плазма представляет собой развивающуюся и постоянно расширяющуюся область знаний [252].

На заседании Научного совета РАН по проблеме «Физика низкотемпературной плазмы» (2004 г.) [205] обсуждались основные результаты исследований и перспективы использования энергии низкотемпературной плазмы.

Ранее в своей работе [206] академик АН СССР М.Ф. Жуков дал глубокий анализ современному состоянию плазмотехники и плазмодинамики и определил направления использования энергии низкотемпературной плазмы для технологических процессов в различных отраслях промышленности.

Логическим развитием работы, описанной автором в предыдущих главах, является решение задач по проблеме использования плазменных технологий в области создания и обработки различных строительных материалов. Кроме известных, реализованных и апробированных технологий создания защитно-декоративных покрытий на силикатных материалах с использованием энергии низкотемпературной плазмы и технологии получения минеральных волокон из высокотемпературных силикатных расплавов, предлагаются к использованию разработанные технологии получения стеклокристаллических материалов с использованием энергии низкотемпературной плазмы, а также плазменная технология получения кварцевого стекла для производства кварцевой стеклокерамики.

Таблица 6.1 – Плазменные технологии создания и обработки силикатных материалов

Технология	Предложения по совершенствованию
Реализованные технологии	
1. Плазменная технология создания защитно-декоративного покрытия на строительных материалах	Технология реализована
2. Плазменная технология получения минеральных волокон	Технология реализована
Разработанные, готовые к реализации технологии	
1. Получение стеклокристаллических материалов с использованием энергии низкотемпературной плазмы	Необходима автоматизация процесса получения силикатного расплава и его кристаллизации
2. Получение кварцевого стекла с использованием энергии низкотемпературной плазмы	Необходимо реализовать процесс конвеерного типа для осуществления последовательной наплавки стекла
Разрабатываемые перспективные технологии	
1. Получение стеклогранулята для пеностекла в плазме	нет
2. Плазменная технология получения микросфер	нет

Перспективным с точки зрения расширения возможного применения плазменных технологий является проведение исследований в области получения стеклогранулята для пеностекла и получения зольных микросфер с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

6.1. Плазменная технология создания защитно-декоративного покрытия на строительных материалах

Исследования [207–210] показали, что при воздействии плазмы на строительные материалы как на многокомпонентную силикатную систему образуется слоевая структура. В работах [211, 212] представлены результаты расчётов распределения температурных полей по сечению обрабатываемого изделия с помощью аналитических уравнений, корректность которых подтверждена экспериментальными исследованиями по определению температур с использованием хромель-копелевых термопар, помещаемых в кирпич на различную глубину. Согласно проведённым исследованиям установлено, что температура на поверхности, в зависимости от величины теплового потока, составляет 2400–3100 К, на глубине 1 мм от поверхности она близка к 1000 К, а на глубине 2 мм от поверхности не превышает 800 К, т. е. все процессы стеклообразования заканчиваются в этом слое (рисунок 6.1).

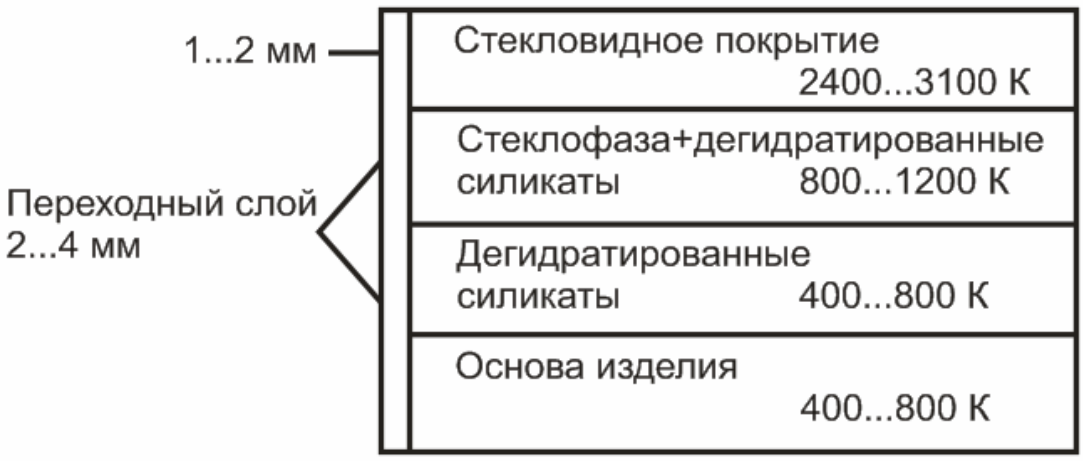
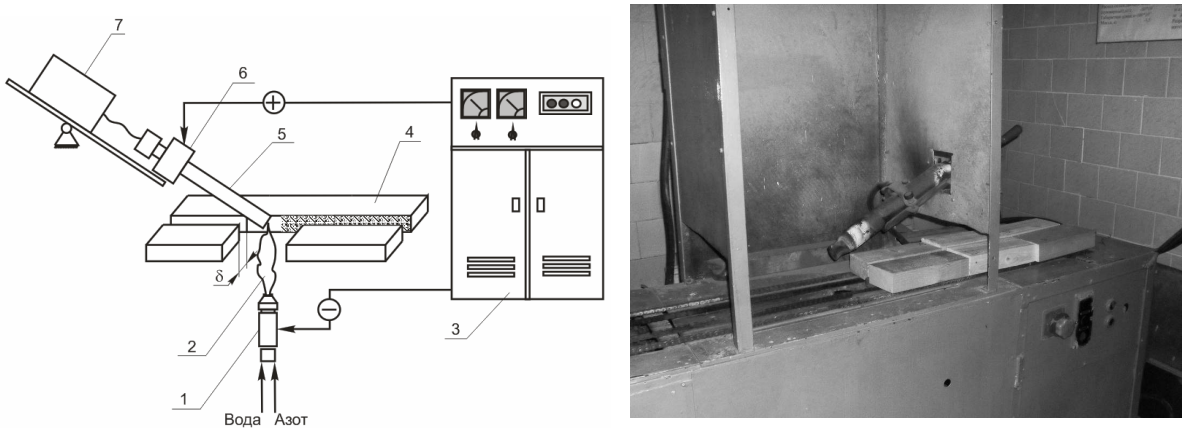


Рисунок 6.1 – Схема распределения температурных полей в глубь изделия

Отличие плазмохимических и обычных термических процессов заключается в том, что в первом случае реакции разложения гидросиликатов кальция и гидроалюмосиликатов кальция протекают, минуя некоторые фазы или объединяя их. Изучение процессов, протекающих на поверхности строительных изделий при воздействии низкотемпературной плазмы, ведущих к изменению фазового состава, структуры и свойств обрабатываемого материала, проводилась на силикатных кирпичах. Использование энергии низкотемпературной плазмы при термической обработке поверхности силикатных кирпичей позволяет создавать защитно-декоративное покрытие и придает им архитектурную выразительность. Улучшаются его физико-механические характеристики и декоративные свойства. Применение среды низкотемпературной плазмы позволяет модифицировать поверхность и получить стекловидное покрытие, которое улучшает эксплуатационные свойства изделий и их долговечность. Проведенные в работе расчеты по определению скоростей плавления кварца в условиях низкотемпературной плазмы позволили установить, что скорость обработки поверхности силикатного кирпича составляет 2–3 с, что подтверждено результатами экспериментов. Использование энергии плазмы позволяет снизить энергозатраты и делает процесс создания защитно-декоративного покрытия экономически выгодным.



а *б*

Рисунок 6.2 – Комплекс оборудования для создания защитно-декоративного покрытия (схема): *1* – катодный узел; *2* – плазменная дуга; *3* – источник питания; *4* – обрабатываемые образцы; *5* – графитовый анод; *6* – водоохлаждаемый токоподвод; *7* – электропривод подачи электрода (*а*); внешний вид установки (*б*)

Конструктивно (рисунок 6.2, *а*) установка состоит из плазменного генератора *1*, графитового анода *5* и источника питания постоянного тока. Плазмогенератор с вынесенным анодом расположен в средней части конвейера, при этом катодный узел размещен по оси конвейера и расположен в вертикальном положении формообразующим соплом вверх, в непосредственной близости от стола конвейера. В качестве выносного анода используется графитовый стержень диаметром 70 мм, установленный под углом 20° относительно горизонтали. Электропривод обеспечивает в процессе работы вращение и поступательное перемещение графитового стержня. Для генерации плазменного шнура графитовый анод сближается с плазмотроном на расстояние, достаточное для возбуждения основной дуги. На конвейере установлены полозья, эти элементы обеспечивают постоянство зазора между оппозитно расположенными изделиями в процессе обработки (δ = 15–20 мм). При этом потребляемая мощность установки 30 кВт, а производительность – 20 м^2 в час, плазмообразующий газ – азот.

В результате проведенных экспериментов по плазменной обработке поверхности силикатных изделий установлено, что на поверхности за счет взаимодействия потоков низкотемпературной плазмы с силикатным кирпичом реализуется процесс плавления, который можно рассматривать как продолжение процесса силикатообразования, отличающегося от последнего тем, что этот процесс протекает с образованием расплава, который частично диффундирует в поры и микротрещины изделия, обеспечивая надежное сцепление с основой. Кроме того, процесс плавления поверхности силикатных изделий протекает мгновенно, поэтому газовые фазы способствуют образованию пористого покрытия.

Прочность сцепления стекловидной пленки зависит от температуры оплавления, времени воздействия плазмы и толщины стекловидной пленки. В таблице 6.2 представлены результаты исследования прочности сцепления стекловидного покрытия в зависимости от режимов оплавления. Оплавление силикатного кирпича при мощностях 24 и 36 кВт требует более длительного воздействия плазменной струи, при этом осуществляется более глубокий прогрев материала, а,следовательно, и большая степень разложения гидросиликатов кальция в припо-

верхностных слоях изделия. Все это приводит к снижению прочности сцепления стекловидного покрытия с основой.

Таблица 6.2 – Свойства стекловидного покрытия в зависимости от мощности плазменного воздействия

Мощность, кВт	Скорость перемещения конвейера, м/с	Толщина покрытия, мм	Прочность сцепления покрытия с основой, МПа
24	0,03	0,36	1,54
	0,06	–	–
36	0,03	0,65	0,86
	0,06	0,24	1,32
	0,08	–	–
56	0,045	0,68	1,11
	0,06	0,52	1,32
	0,08	0,36	1,63
	0,10	0,22	–
75	0,10	0,50	2,22
	0,13	0,32	2,34
	0,17	0,22	–

При повышении мощности плазменного генератора (56–75 кВт) время образования стекловидного покрытия значительно снижается и разрушение гидросиликатов кальция происходит на меньшей глубине (0,5–2,0 мм). Прочность сцепления в этом случае повышается до 2,34 МПа. При увеличении времени воздействия плазмы при мощности 56 кВт (скорость оплавления 0,045 м/с) образование расплава наблюдается не только на поверхности, но и на глубине 0,7 мм и более. При этом также происходит глубокая деструкция материала и снижается прочность сцепления. Из анализа полученных данных следует, что прочность сцепления стекловидного покрытия с основой определяется посредством переходного слоя и зависит от его структуры. Переходный слой является самым слабым звеном между стекловидным покрытием и основой изделия, т. к. он снимает напряжения в изделии. Поэтому величина прочности сцепления находится в прямой зависимости от структуры и состава переходного слоя. Как уже указывалось, образующиеся в переходном слое силикаты кальция типа волластонита имеют волок-

нистую структуру, что оказывает положительное влияние на прочность сцепления между покрытием и основой. Одним из факторов, который влияет на прочность сцепления и определяет структуру переходного слоя, является гранулометрический состав заполнителя. Экспериментальные исследования показали, что с увеличением модуля крупности используемого песка при изготовлении силикатного кирпича и последующего его оплавления плазмой происходит увеличение прочности сцепления стекловидного покрытия с основой. Это объясняется тем, что происходит локальное оплавление кварцевого зерна с одной стороны, а другой частью он продолжает свою армирующую функцию в изделии, т. е. в переходном слое. Кроме того, при использовании крупнофракционного заполнителя обеспечивается более лёгкое и быстрое проникновение расплава в глубь изделия, что создаёт анкерную структуру переходного слоя [213, 214].

Анализ проведённых исследований позволяет определить технологические основы создания защитно-декоративных покрытий на поверхности силикатных изделий. Экспериментально подтверждено, что разработанная плазменная технология нанесения защитных покрытий является перспективным направлением в области технологии производства строительных материалов и изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Образующееся при плазменном воздействии на строительные изделия стекловидное покрытие выполняет защитную функцию в силу высоких показателей химической стойкости и морозостойкости, присущих стекловидным структурам. Существующий уровень развития плазменной техники позволяет адаптировать плазменную технологию для получения защитных покрытий на всём многообразии строительных материалов, а рациональные режимы термомодификации обеспечивают приемлемые условия для ее промышленной реализации.

6.2. Плазменная технология получения минеральных волокон

Экспериментальные исследования по применению низкотемпературной плазмы в стройиндустрии определили направление использования энергии плаз-

мы при получении минеральных волокон из высокотемпературных силикатных расплавов на основе техногенных отходов. В качестве сырьевых материалов предлагается использовать базальт, золошлаковые отходы, продукты сжигания горючих сланцев [100, 126, 215–217]. Разработана и экспериментально опробована схема электроплазменной установки с дополнительным нагревом струи силикатного расплава, вытекающей из плазменного реактора. Использование в разработанной установке в качестве дополнительного джоулева нагрева, обеспечивает получение однородного по температуре и химическому составу высокотемпературного силикатного расплава [130]. Однако после выхода расплава из сливного желоба в окружающую среду температура его резко уменьшается, расплав охлаждается, его вязкость увеличивается. При этом получить качественные минеральные волокна практически невозможно. Для устранения этого недостатка был разработан дополнительный элемент, позволяющий оперативно изменять температуру струи силикатного расплава на выходе из плавильной печи [98].

На рисунке 6.3 представлена схема установки для производства минерального волокна с элементом дополнительного подогрева струи силикатного расплава.

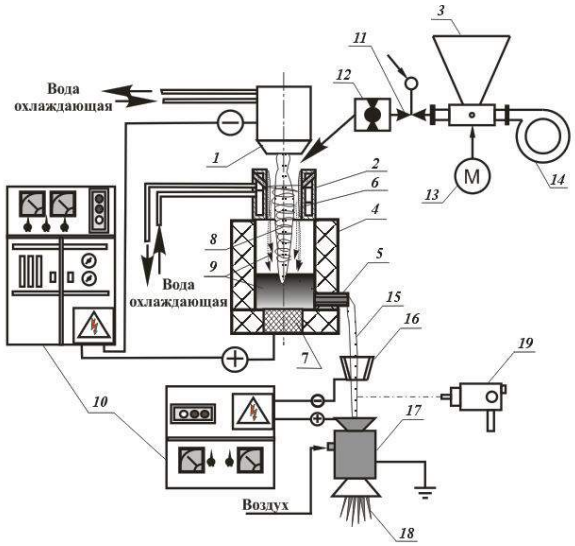


Рисунок 6.3 – Схема экспериментальной установки для получения силикатного расплава и минеральных волокон:
1 – катодный узел; *2* – концентратор тепловой энергии; *3* – дозирующее устройство (питатель); *4* – плавильная печь; *5* – летка; *6* – гарнисажный слой; *7* – графитовый анод; *8* – плазменная дуга; *9* – расплав; *10* – источник питания; *11* – шиберная заслонка; *12* – электромеханический ротационный расходомер; *13* – управляемый двигатель постоянного тока в системе подачи сырья; *14* – вентилятор высокого давления; *15* – струя расплава; *16* – направляющая воронка; *17* – устройство для раздува расплава; *18* – минеральные волокна; *19* – оптический пирометр

На следующем этапе данная работа посвящена разработке устройства, обеспечивающего локальный нагрев истекающей из летки струи расплава путем пропускания по ней электрического тока с целью обеспечения необходимых значений температуры и вязкости силикатного расплава. Элементы экспериментальной установки: плавильная печь *4*, направляющая воронка *16*, устройство для раздува расплава в волокна *17*, источник питания постоянного тока *10*. Водоохлаждаемая воронка *16*, изготовленная из электропроводного материала, закреплена под леткой *5*. Токоподводы регулируемого источника питания постоянного тока *10* подключены к воронке *16* и устройству для раздува *17*, что обеспечивает протекание тока по участку струи расплава между этими элементами за счет электропроводности расплавленного сырьевого материала. Устройство для формирования волокон выполнено в виде эжекционного сопла. Медная воронка, соединенная с отрицательным полюсом источника электропитания постоянного тока, по сути, является катодом, а корпус устройства формирования волокон, соединенный с положительным полюсом источника питания, – анодом. Использование такой схемы позволяет осуществлять дополнительный подогрев расплава для обеспечения требуемой вязкости путем изменением силы тока, протекающего в струе. К тому же обеспечение необходимой вязкости расплава на выходе плавильной печи исключает потребность дополнительного перегрева до температуры, намного превышающей рабочую.

При проведении экспериментов по локальному нагреву струи силикатного расплава температура измерялась при помощи оптического пирометра *19* ОППИР-017 и находилась в пределах T = 1600–1800 °С, при этом рабочие электрические характеристики соответствовали: I = 45–120 А; U = 130–160 В. В таблице 6.3 приведены результаты изменения температуры в зависимости от электрической мощности, вкладываемой в струю силикатного расплава.

Таблица 6.3 – Зависимость температуры в струе расплава от вкладываемой электрической мощности

N	*I*, А	*U*, В	Р, кВт	Температура расплава в струе Т, °С
0	–	–	–	1650*
1	45	160	7,2	1670
2	60	145	8,7	1720
3	75	140	10,5	1750
4	120	130	15,6	1790

* Температура расплава при выходе из летки плавильной печи

Анализ табличных данных позволяет сделать вывод о том, что изменение мощности тока, протекающего по струе расплава от 7,2 до 15,6 кВт, повышает температуру струи от 1670 до 1790 ^{o}C, тем самым открывая возможность получения минеральных волокон и других строительных материалов из всех исследуемых сырьевых материалов.

Процесс формирования волокон из расплавов осуществляется следующим образом: однородный по температуре и химическому составу расплав, обладающий требуемой вязкостью, поступает в дутьевое устройство, где высокоскоростным турбулентным потоком воздуха перерабатывается в волокна. Особенностью конструкции струйных головок является специальная кольцевая резонирующая полость, обращенная открытой стороной навстречу потоку энергоносителя. Механизм раздува заключается в разрушении свободно падающей струи расплава высокочастотными колебаниями, возникающими в результате истечения воздуха из цилиндрического сопла [218, 219].

Образующийся в прямоточной головке сверхзвуковой поток воздуха выполняет двойную роль: своим ультразвуковым полем генерирует на поверхности расплава капиллярные поверхностные волны и одновременно срывает их вершины путем последовательного сдвига. Эти процессы определяют основные параметры волокна: минимальный диаметр, а также длину волокон, зависящую от диаметра струи расплава и его вязкости. При этом масса расплава должна быть химически и термически однородной, а диаметр струи постоянным. При несоблюдении этих условий образуются волокна разной толщины, что снижает каче-

ство получаемой продукции. Равномерность струи расплава по диаметру, в свою очередь, определяется стабильностью дозирования шихты и вытекания расплава [249]. Моноволокна, полученные из расплавов золы и продукта сжигания сланцев, отличаются по длине и диаметру, что связано с различным химическим составом сырья, а также вязкостью получаемого из него расплава при одинаковых условиях плавления и выработки волокон (рисунок 6.4). Характер распределения моноволокон в минераловатном ковре по диаметру говорит о стабильности процесса раздува и надежности работы используемой схемы.

а

б

Рисунок 6.4 – Микрофотографии минеральных волокон (× 300) из:
а – золошлаковых отходов, d = 9 мкм; *б* – продуктов сжигания сланцев, d, = 11 мкм

Таблица 6.4 – Характеристики волокон и свойства минеральной ваты

Свойства	Минеральное волокно из золы	Минеральное волокно из продуктов сжигания сланцев	Минеральное волокно из Базальта [245, 246]	ВМ-В ГОСТ 4640-93
1. Модуль кислотности	<9,28	<29,59	<5,31	<1,4
2. Водостойкость, pH, не более	7	7	6	7
3. Средний диаметр волокна, мкм, не более	9	10	8	12
4. Содержание корольков, %	18	25	16	25
5. Длина волокна, мм	50–90	60–90	50–70	40–60
6. Плотность, кг/м^3, не более	60	50	70	100
7. Температура деструкции волокна	765	790	610	–
8. Теплопроводность при температуре (398±5) К, Вт/(м·К), не более	0,061	0,060	0,063	0,066

Анализ таблицы 6.4 показывает, что исследуемые материалы отличаются от традиционных повышенным модулем кислотности, который в 1,75 раза выше по золе и в 5,57 раза – по продуктам сжигания сланцев, это обусловлено химическим составом сырьевых материалов – высоким содержанием оксидов кремния и алюминия при относительно низком содержании оксидов кальция и магния. Полученные волокна соответствуют ВМ-В (ГОСТ 4640–93). Установлено, что использование агрегатов низкотемпературной плазмы для получения высокотемпературных силикатных расплавов из сырьевых материалов представляющих собой золошлаковые смеси и продукты сжигания горючих сланцев, характеризующиеся высоким модулем кислотности, мелкой фракцией и высокой температурой плавления (1600–1700 $^{\circ}$C), позволяет обеспечить формирование качественных минеральных волокон, обладающих высокой химической стойкостью, водостойкостью, средним диаметром 9–10 мкм и длиной 50–90 мм. Минеральная вата обладает плотностью не более 50–60 кг/м^3 и теплопроводностью не более 0,061–0,060 Вт/(м·К) [100].

В результате проведенных исследований, были получены высокотемпературные силикатные расплавы из золошлаковых отходов и отходов горючих сланцев, обладающие необходимой для выработки качественных химически стойких минеральных волокон температурой и вязкостью. Установлено, что указанные расплавы могут быть использованы для получения минерального волокна с применением низкотемпературной плазмы. Установлено, что мощности плазменного генератора достаточно для получения высокотемпературных силикатных расплавов. Генерируемые плазмотроном удельные тепловые потоки 1,8–2,6·10^6 Вт/м^2 позволяют получить химически однородный силикатный расплав. Технология за счет малого времени, необходимого для расплавления сырьевых материалов с использованием энергии плазмы, характеризуется низкими удельными энергозатратами (1,5–2,1 кВт/кг), что в 2–2,5 раза меньше, чем в существующих технологиях. Исследованные характеристики полученных минеральных волокон позволяют сделать вывод, что волокно, полученное из отходов энергетических производств, характеризуется повышенной химической устойчивостью, что предполагает наи-

большую долговечность. Для уменьшения диаметра волокон необходимо увеличивать температуру расплава при раздуве. Отличительными свойствами волокна являются высокий модуль кислотности, водостойкость, длина волокна и возможность его использования для высокотемпературной изоляции. Установлена работоспособность запатентованной [98] экспериментальной установки и её технологические параметры. Установлена возможность использования в качестве дополнительного источника тепловой энергии электрического тока, пропускаемого через струю расплава, которая позволяет локально изменять температуру расплава, соответственно его вязкость, и эффективно влиять на технологию получения высокотемпературных силикатных расплавов при производстве минеральных волокон и других строительных материалов. Данная технология реализована на предприятиях: ООО «Черниговский базальт» и ООО «Завод Базальтовых Материалов».

6.3. Получение стеклокристаллических материалов с использованием энергии низкотемпературной плазмы

К стеклокристаллическим материалам (СКМ) относятся ситаллы, шлакоситаллы и каменное литье [220, 221]. Общим признаком этих материалов является наличие как кристаллической, так и стекловидной фаз в их структуре, что обусловливает высокие механические свойства, термическую и антикоррозионную стойкость, низкую истираемость [222]. В энергетическом строительстве стеклокристаллические материалы могут применяться для создания износостойких облицовок, ответственных частей сооружений. Стеклокристаллические трубы применяют для изготовления теплообменников. Благодаря способности некоторых стеклокристаллических материалов поглощать медленные нейтроны и жаростойкости их используют при изготовлении управляющих стержней в ядерных реакторах и для устройства биологической защиты. В строительстве находят широкое применение шлакоситаллы, технология которых разработана впервые в нашей стране. Важнейшими характеристиками стеклокристаллических материалов являются их исключительная мелкозернистость и идеальная поликристаллическая

структура [223]. Свойства стеклокристаллических материалов обусловлены не только физико-химическими параметрами основной кристаллической фазы, которая занимает большую часть объема массы, но и свойства остаточной стеклофазы и морфологии ее распределения в общем объеме [250].

В настоящем разделе описана технология получения стеклокристаллического материала с использованием техногенных отходов. Для выполнения поставленной цели был произведен плазмохимический синтез силикатного расплава следующего состава: зола ТЭС (г. Северск, Томская область) – 70 %; известняк – 20 %; кварцевый песок – 10 %. Технологический процесс производства стеклокристаллических материалов заключается в измельчении и тщательном перемешивании компонентов, плавлении и формовании изделий [224].

Для исследования влияния технологических особенностей плазменного способа плавления на качество получаемого силикатного расплава на кафедре прикладной механики и материаловедения ТГАСУ была создана экспериментальная установка (рисунок 6.5), которая состоит из: источника питания АПР-404, плазмотрона и печи. Данная установка включает в себя генератор плазменной энергии, выполненный в виде подвижного вдоль вертикальной оси, катодного узла *1* для обеспечения запуска основной дуги; узла газораспределения, обеспечивающего подачу плазмообразующего газа (воздуха), расход которого в процессе работы составляет 2,0–7,0 м^3/ч; узла водоснабжения, необходимого для охлаждения плазмохимического реактора и катодного узла с целью предупреждения прогорания, и вмонтированного в дно емкости печи графитового анода 8. В плазменную плавильную печь объемом 0,025 м^3, осуществляется дозированная подача предварительно подготовленной сырьевой смеси со скоростью 0,5 кг/мин, где шихта нагревается до температуры плавления под действием высокотемпературного источника нагрева. Время проведения эксперимента 7–10 минут. Электрические характеристики электроплазменной установки: I = 240–260 А, U = 120–140 В, удельная энергоёмкость КПД – не менее 84 %, скорость нагрева 10–15 ºС/с до температуры 1700–2000 ºС, что позволяет произвести полное проплавление сырьевой смеси. Расплавленная стекломасса через сливной же-

лоб *6* разливается в формы с последующим помещением в муфельную печь для дальнейшей кристаллизации и отжига [225]. Потери материала по массе после плавления составляли 15 %.

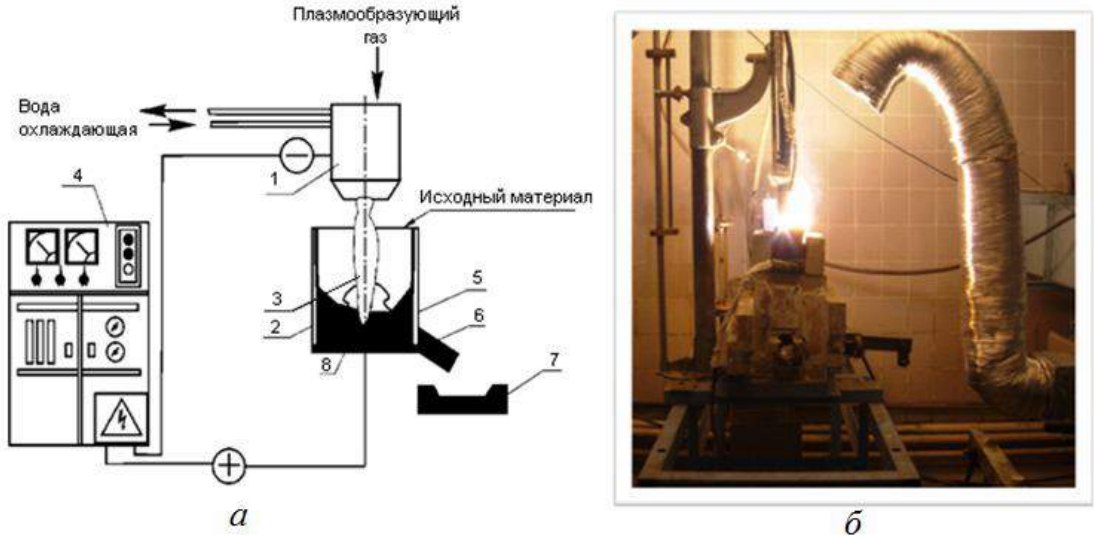


Рисунок 6.5 – Экспериментальная установка с использованием НТП:
схема: *1* – катодный узел; *2* – гранулированная сырьевая смесь, частичный расплав; *3* – плазменный поток; *4* – источник питания; *5* – печь, *6* – сливной желоб; *7* – узел для сбора расплава; *8* – графитовый анод (*а*); общий вид установки (*б*)

Для определения оптимальных параметров варки и термообработки отбирали пробы расплава массой 250 г методом свободного литья в графитовую цилиндрическую форму. Для предотвращения термоудара форма предварительно подогревалась до температуры 700 ºС. Отлитые в форму образцы подвергались изотермической выдержке в муфельной печи.

Специфическим процессом получения стеклокристаллических материалов является процесс направленной кристаллизации расплава. Опытно-аналитическим путем был подобран график термической обработки полученного силикатного расплава. При этом температура выдержки первой ступени составила 700 ºС в течение 1 часа, второй – 950 ºС в течение 2 часов. Термограмма представлена на рисунке 6.6.

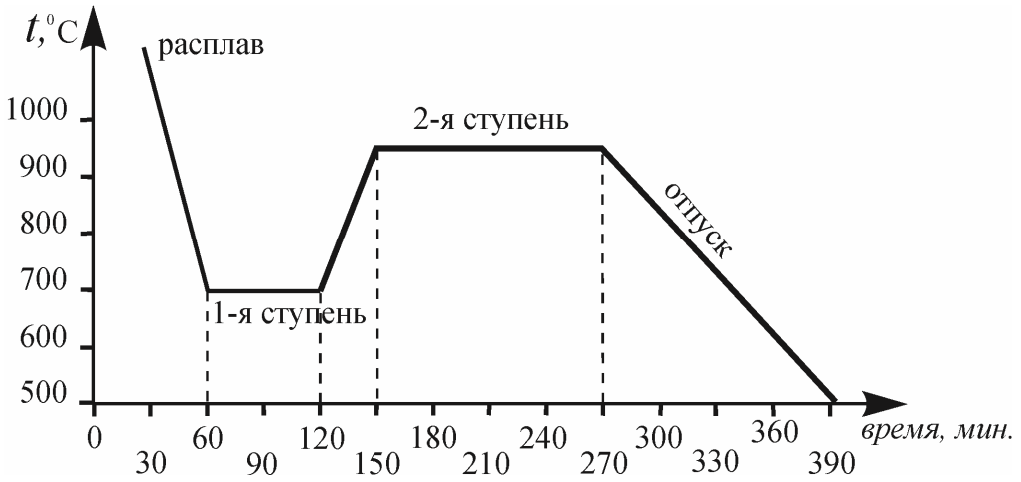


Рисунок 6.6 – График термообработки силикатного расплава

Установлено, что при плазмохимическом синтезе силикатного расплава на основе золы возможно получение стеклокристаллического материала с основной кристаллической фазой в виде анортита, с размерами кристаллов 90–250 нм. При этом содержание кристаллической фазы превышает содержание стеклофазы на 10–15 %. Таким образом, экспериментальные данные показывают преимущества электроплазменного способа плавления при получении силикатного расплава, так как резкое повышение температуры, значительно сокращая общее время процесса плавления, обеспечивает высокую химическую однородность расплава и, как следствие, более широкий интервал выработки и лучшее качество стеклокристаллического материала. Специфическим процессом получения стеклокристаллических материалов является процесс направленной кристаллизации расплава.

При превращении стекла в стеклокристаллический материал в процессе термической обработки должны быть не только достигнуты заданные физико-механические свойства, но и предотвращено возникновение очагов растрескивания в результате внутреннего напряжения или другой деформации. Управление процессом кристаллизации возможно в том случае, когда кривые скорости зародышеобразования и скорости роста удалены друг от друга – это означает, что разность температур является незначительной или отрицательной величиной. В этом случае режим термообработки осуществляется в соответствии с классическим двухступенчатым процессом. Изделия нагревают до температуры зародышеобразования – 700 ºС. После часовой выдержки температуру повышают до температуры кристаллизации – 950 ºС, где кристаллизация и будет завершена. Затем изделие вновь охлаждают

до комнатной температуры. Время выдержки при температуре зародышеобразования и кристаллизации обычно выбирают в соответствии со скоростью процессов зародышеобразования и роста кристаллов, а также требуемым свойствам изделия. В данной работе оно составило 2 часа.

Скорость нагрева изделия от комнатной температуры до области зародышеобразования может быть сравнительно высокой (5–20 ºС/мин) и зависит от способности изделия противостоять возникающим в нем температурным градиентам. Скорость подъема температуры от температуры зародышеобразования до температуры кристаллизации выбирается с учетом изменения объема, который происходит при кристаллизации и возможной деформации из-за высоковязкого течения стеклофазы. При очень высокой скорости нагрева может возникнуть механическое напряжение под влиянием изменения объема при кристаллизации, и в изделии могут появиться трещины. При медленном нагревании эти внутренние напряжения могут быть сняты (или ослаблены) высоковязким течением стеклофазы. Изделие также может деформироваться при высоковязком течении стеклофазы из-за быстрого подъема температуры в этой области, если объемная кристаллизация проходит настолько медленно, что недостаточно упрочняет изделие повышением кажущейся вязкости.

Анализ результатов экспериментов позволил установить, что оптимальным составом для получения стеклокристаллических материалов с использованием золошлаковых отходов по плазменной технологии является: 70 % зола, 20 % известняк, 10 % кварцевый песок. При данном соотношении компонентов в сырьевой смеси и соблюдении режимов термообработки, возможно получение стеклокристаллического материала с максимальными физико-механическими показателями: $R_{сж}$ = 530 МПа; $R_{изг}$ = 110 МПа; ρ = 2986,2 кг/м^3. В таблице 6.5 приведены основные свойства стеклокристаллического материала, полученного с использованием низкотемпературной плазмы, в сравнении с производимыми серийно стеклокристаллическими материалами.

Таблица 6.5 – Характеристики стеклокристаллических материалов

Показатели	Зольное стекло «Марблит»	Петроситаллы	Шлакоситаллы	СКМ, полученные по плазменной технологии
Средняя плотность, кг/м^3	2670–2690	2880–2900	2730–2760	2900–2990
Предел прочности при изгибе, МПа	60–70	50–100	40–60	90–110
Предел прочности при сжатии, МПа	300–400	350–450	300–400	450–530
Твердость по Моосу	Около 6	Около 6	Около 6	Около 6
Водопоглощение, %	0	0	0	0

Проведенные экспериментальные исследования показали, что скорость охлаждения закристаллизованных изделий может быть очень высокой (более 10 ºС/мин) в зависимости от теплового расширения; изделия имеют хорошую механическую прочность и тонкозернистую кристаллическую структуру. Необходимо соблюдать большую осторожность, поскольку в процессе охлаждения могут происходить модификационные превращения кристаллических фаз [226]. Особенностью плазмохимического способа является интенсивность физико-химических процессов минералообразования, возможность выпуска стеклокристаллического материала небольшими партиями, что при традиционной технологии нерентабельно.

6.4. Получение кварцевого стекла с использованием энергии низкотемпературной плазмы

Среди материалов, создаваемых на базе кремнезема, особое место занимает кварцевая керамика на основе высококонцентрированной суспензии кварцевого стекла. Способы получения изделий из кварцевого стекла резко отличаются от методов, принятых в технологии обычного стекла. Это обусловлено высокой вязкостью расплава кремнезема при температурах порядка 2000 °С. Научный и практический интерес представляют материалы, изготовленные из кварцевого стекла по керамической технологии, – кварцевая керамика. Традиционно для получения

кварцевой керамики используют измельченное кварцевое стекло, полученное газопламенным способом [227]. Сотрудники кафедры прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета много лет проводят исследования процессов получения высокотемпературных силикатных расплавов из сырья с различным содержанием SiO_2 (40–60 %) с использованием энергии низкотемпературной плазмы [127, 228, 229]. Исследования в данной области позволили установить, что получение расплавов из исследуемых материалов сопряжено с трудностями, связанными с высокой температурой плавления данных материалов.

В качестве сырья для получения высококремнеземистого расплава использовалась мелкая фракция (< 120 мкм) кварцевого песка Туганского месторождения (Томская область). Содержание оксида кремния у таких отсевов составляет 98,15 масс. %. Исследуемый материал является высококремнеземистым продуктом с небольшим содержанием примесей Al_2O_3 и Fe_2O_3 (0,67 и 0,12 масс. %). Экспериментально установлено, что размер частиц сырьевого материала 80–120 мкм является оптимальным для получения однородного расплава из силикатного сырья в условиях низкотемпературной плазмы. Таким образом, исследование отсевов кварцевого песка, дисперсность которых менее 120 мкм, предполагает получение химически однородного расплава.

Химический состав мелкой фракции кварцевого песка Туганского месторождения представлен в таблице 6.6.

Таблица 6.6 – Химический состав мелкой фракции кварцевого песка Туганского месторождения

Материал	Содержание оксидов, масс. %					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	п.п.п.
Песок после сушки	98,15	0,67	0,12	0,07	0,05	0,94
Песок после прокаливания	99,08	0,68	0,12	0,07	0,05	–

Значение модуля кислотности исследуемого кварцевого песка Туганского месторождения ($М_к$ = 823,50) значительно выше модуля кислотности силикатного сырья, такого как кварц-полевошпатсодержащие отходы молибденовых руд ($М_к$ = 11,59), ранее исследуемого нами для получения высокотемпературных рас-

плавов [187, 196]. Высокий модуль кислотности положительно влияет на химическую и термическую стойкость готовых изделий. Исходный сырьевой материал представлен мелкодисперсной фракцией кварца (80–120 мкм) [198].

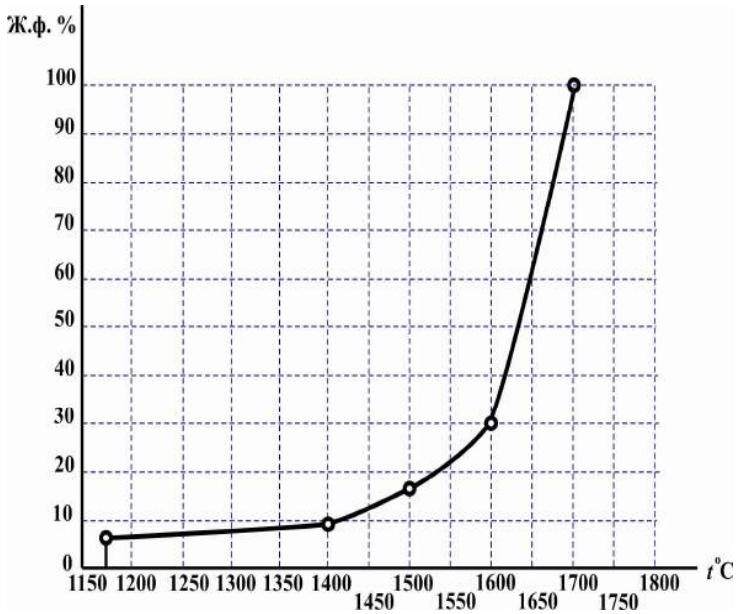


Рисунок 6.7 – Кривая плавкости кварцевого песка Туганского месторождения в системе $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$

Анализ кривой плавкости (рисунок 6.7) показал, что при температуре 1170 °С образуется 5,5 % жидкой фазы, которая увеличивается до 9,7 % при нагревании до 1400 °С. Повышение температуры до 1700 °С приводит к образованию 100%-го кремнеземистого расплава. Из предварительного анализа плавкости сырья следует, что температуры (3000–5000 °С) плазменного потока достаточно для плавления кварцевого сырья [197]. Эксперименты по получению расплава проводили на электроплазменной установке [101] со шнековой системой подачи сырьевого материала, исключающей выдув плазменным потоком мелкодисперсных частиц из зоны плавления. Проведенные исследования показали возможность получения высококремнеземистого расплава из кварцевого песка Туганского месторождения. Установлено, что энергии низкотемпературной плазмы достаточно для получения силикатного расплава с температурой плавления около 1700 °С. Экспериментально установлено, что на основе исследуемого сырьевого материала с содержанием SiO_2 более 98 %, подтверждается возможность получения продукта с высокой степенью аморфности с помощью низкотемпературной плазмы.

Продукт плавления кварцевого песка является исходным материалом для получения кварцевой керамики методом высококонцентрированной вяжущей суспензии. Следующим этапом работы является производство кварцевой керамики из полученного кварцевого стекла [238, 239].

Выводы по главе 6:

1. Созданная и реализованная в 14 регионах РФ технология создания защитно-декоративного покрытия на строительных материалах с использованием энергии низкотемпературной плазмы, которая обеспечивает улучшение эксплуатационных характеристик обработанных изделий. Прочность сцепления стекловидного покрытия с основой определяется мощностью плазменного воздействия и посредством переходного слоя и зависит от его структуры. Максимальная прочность сцепления 3,07 МПа возможна при плазменном воздействии мощностью 75 кВт.

2. Плазменная технология разработанная для получения минеральных волокон, обеспечивает выработку волокон, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами, из силикатных отходов, температура плавления которых выше температуры плавления традиционного сырья, используемого для получения волокна.

3. Использование технологии дополнительного подогрева струи силикатного расплава на выходе из плазменного реактора путем пропускания через нее электрического тока позволяет оперативно влиять на значения температуры и вязкости расплавленного материала и, как следствие, на качество получаемой готовой продукции. Изменение мощности тока, протекающего по струе расплава, от 7,2 до 15,6 кВт, повышает температуру струи от 1670 до 1790 °С.

4. Разработанная технологическая схема и технологические решения позволяют получать стеклокристаллические материалы с использованием низкотемпературной плазмы из тугоплавких силикатсодержащих материалов. Использование зол ТЭС в количестве до 70 % (патент РФ 2448918) совместно с известняком и кварцевым песком позволяет получать строительный стеклокристаллический материал с прочностью до 530 МПа за счет образования анортитоподобных соединений. Термообработка полученного силикатного расплава, при которой обеспечивается получение стеклокристаллического материала с наибольшей степенью кристалличности (60–65 %) осуществляется в два этапа: 1-я ступень – 700 ºС в течение 1 часа, и 2-я ступень – 950 ºС в течение 2 часов.

5. Предложенная технологическая схема получения кварцевого стекла с использованием энергии низкотемпературной плазмы из кварцевого песка с содержанием оксида кремния более 98 % для получения кварцевой керамики методом высококонцентрированной вяжущей суспензии является альтернативой газопламенной технологии, при этом удельный расход энергии сокращается в 1,5–1,8 раза.

6. Использование плазменной технологии обеспечивает решение задачи получения стеклогранулята для пеностекла и пеностеклокристаллических материалов. При этом сокращается размер агрегатов, энергия и время образования расплава.

Основные выводы:

1. Значительная разница температур плазменного потока и температуры плавления силикатов и оксидов более 1000 °С обеспечивает условия плавления силикатных частиц размером до 2 мм в течение 3 секунд, что является основой создания технологии получения силикатных расплавов с содержанием SiO_2 50–100% с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

2. Реализуемое в плазменном реакторе температурное поле 3000–3500 °С обеспечивает расплавление силикатных смесей с температурами плавления до 1700 °С и более, при этом, реализуемые генератором плазмы удельные тепловые потоки (q= $1–3\cdot10^6$ Вт/м^2) обеспечивают сокращение времени нахождения частицы в плазмохимическом реакторе. Полное расплавление частицы кварца радиусом 0,64 мм в потоке низкотемпературной плазмы происходит за 0,24 сек. При попадании частицы кварца радиусом 1 мм в высокотемпературный силикатный расплав ее полное расплавление происходит за 2,6 сек, частица радиусом 0,2 мм расплавится за 0,1 сек. Для получения однородного расплава размер частиц сырьевых материалов не должен превышать 2 мм, что определяется временем нахождения частицы в плазмохимическом реакторе до ее полного расплавления.

3. 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, при этом гомогенизация обеспечивается низкими значениями вязкости расплава.

4. Получение силикатных расплавов в условиях низкотемпературной плазмы протекают в две стадии: одновременное плавление всех фаз шихты с образованием гетерогенного расплава и гомогенизация расплава в условиях пониженной вязкости за счет перегрева материала выше температуры плавления. При этом требованием к исходному материалу шихты является отсутствие разлагающихся компонентов и завершенностью процессов силикатообразования. Получение силик-

таных расплавов по традиционным технологиям включает стадии: силикатообразвоание, плавление первичного эвтектического расплава, растворение тугоплавких оксидов (SiO_2, Al_2O_3 и др.) в первичном расплаве, гомогенизация расплава при температурах 1450–1500 °С.

5. При температурах 3000–3500 °С реализуемых генератором низкотемпературной плазмы вязкость расплава с содержанием оксида кремния 40–50% составляет 2–5 Па·с, с содержанием SiO_2 50–65% составляет 5–20 Па·с. Электромагнитное перемешивание и дополнительный омический нагрев силикатного расплава в плазмохимическом реакторе обеспечивает гомогенизацию расплава. Высокая вязкость расплава из кварцевого песка – 10^6 Па·с при температуре 2000 °С ограничивает способы выработки кварцевого стекла. При таких значениях температуры и вязкости применяются методы, используемые при традиционном стекловарении – поэтапная наплавка стекла и получение стеклянных блоков.

6. Разработанный плазмохимический реактор, обеспечивает получение силикатных расплавов из материалов с содержанием оксида кремния 50–100%, при этом время расплавления подаваемых дисперсных частиц размером до 2 мм не превышает 3 с.

7. Удельные тепловые потоки q= 1,8–2,6·10^6 Вт/м^2, реализуемые генератором низкотемпературной плазмы позволяют получать однородный по химическому составу высокотемпературный силикатный расплав.

8. В процессе плавления силикатных смесей создается рециркуляционная зона движения дисперсных частиц в расплаве, обеспечивающая нагрев частиц и их полное расплавление с образованием однородного по температуре и химическому составу силикатного расплава. Такая траектория движения расплава представляется наиболее оптимальной в отношении роста времени прогрева материала до 3 секунд, что обеспечивает полное расплавление частиц.

9. Выбор конструкции реактора определяется вязкостью силикатного расплава. При значениях вязкости силикатного расплава более 10^5 Па·с необходимо использовать плазмохимический реактор с замкнутым объемом, при вязкости менее 10^5 Па·с используется схема, обеспечивающая слив высокотемпературного силикат-

ного расплава. Прохождение электрического тока через силикатный расплав в процессе работы плазмохимического реактора позволяет оперативно влиять на значения температуры и вязкости расплавленного материала и как следствие на качество получаемой готовой продукции.

10. Реализованные плазменные технологии создания защитно-декоративного покрытия на строительных материалах и получения минеральных волокон, позволяют получать продукт с повышенными физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

11. Предложенная технологическая схема получения стеклокристаллических материалов и кварцевого стекла с использованием энергии низкотемпературной плазмы являются альтернативой газопламенной технологии, при этом удельный расход энергии сокращается в 1,5–1,8 раза.

12. Использование плазменной технологии обеспечивает решение задачи получения стеклогранулята для пеностекла и пеностеклокристаллических материалов. При этом сокращается размер агрегатов, энергия и время образования расплава.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свидерская О.В. Основы энергосбережения. – М.: ТетраСистемс, 2008. – 341 с.
2. Кравченя Э.М., Козел Р.Н., Свирид И.П. Охрана труда и энергосбережения. – М.: ТетраСистемс, 2008. – 245 с.
3. Электронный ресурс http://береги-жизнь.рф/16/5/.
4. Сулименко Л.М., Тихомирова И.Н. Основы технологии тугоплавких неметаллических силикатных материалов: Учебное пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М: 2000. – 248 с.
5. Электронный ресурс http://tehlib.com/stroitel-ny-e-materialy/stroitel-ny-e-materialy/
6. Апакашев Р. А. Теоретические основы общей и прикладной химии: учебное пособие / Р. А. Апакашев; Урал. гос. горный ун-т. – Екатеринбург: УГГУ. 2013.
7. Шихова В.А., Яценко Е.А. Получение теплоизоляционных материалов строительного назначения на основе отходов топливно-энергетического комплекса // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2013. № 4 (173). С. 63-66.
8. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых изделий. М.: Теплоэнергетика. 2002. 412 с.
9. Wallenberger F. T., Bingham P. A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications. Springer. 2009. 474 p.
10. Колесов Ю.И., Кудрявцев М.Ю., Михайленко Н. Ю. Типы и составы стекол для производства непрерывного стеклянного волокна. // Стекло и керамика. 2001. № 6. С. 5-10.
11. Бурученко А.Е. Возможность использования вторичного сырья для получения строительной керамики и ситаллов // Вестник Тувинского государственного университета. № 3 Технические и физико-математические науки. 2013. № 3 (18). С. 7-14.

12. Т.В. Вакалова, Т.А. Хабас, С.В. Эрдман, В.И. Верещагин. Практикум по основам технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: уч. пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 1999.
13. Микульский В.Г, Горчаков Г.И Строительные материалы. – М: АСВ, 2002. – 534с.
14. Полляк В.В., Саркисов П.Д., Солинов В.Ф., Царицын М.А. Технология строительного и технического стекла и шлакоситаллов. – М.: Стройиздат, 1993. – 183 с.
15. Парюшина О.В., Мамина Н.А., Панкова Н.А., Матвеев Г.М. Стекольное сырье России. – М.: Высшая школа, 1995. – 84 с.
16. Пивинский Ю.Е. Кварцевая керамика, искусственные керамические вяжущие (ВКВС) и керамобетоны – история и перспективы развития технологий // Огнеупоры и техническая керамика № 3, 2009. С. 8-17.
17. Технология стекла. Справочные материалы. Под ред. П.Д. Саркисова, В.Е. Маневича, В.Ф. Солина, К.Ю. Субботина // Москва, 2012. 647 с.
18. Глухов В. П., Тимофеев В. Л., Фёдоров В. Б., Чумичкин А. А. Технология конструкционных материалов. Компактный учебный курс: Учебное пособие для машиностроительных образовательных учреждений / Под общ. ред. В. Л. Тимофеева. — Ижевск: Изд-во ИжГТУ, 2008. — 258 с.
19. Пахомов В.П., Литвинов А.В. Повышение эффективности плавления горных пород индукционным методом в холодном тигле // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: Сб. докл. Всероссийской научно-практической конференции, 23-25 мая 2001 г. – Бийск. – М.: ЦЭИ «Химмаш». – 2001. – С. 29-30.
20. Гусовский В.Л., Ладыгичев М.Г., Усачев А.Б. Современные нагревательные и термические печи (конструкции и технические характеристики) // Москва, 2007. 656 с.
21. Дзюзер В.Я. Совершенствование технических характеристик стекловаренных печей // Стекло и керамика. – 2008, № 7, – с. 3-12.

22. Свенчанский А.Д. Электрические промышленные печи: Дуговые печи и установки специального нагрева: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоиздат, 1981. – 296 с.
23. Сультимова В.Д. К вопросу о возможности получения минеральных волокон из золошлаковых отходов с помощью низкотемпературной плазмы / «Технические науки: теоретические и прикладные аспекты»: материалы международной заочной научно-практической конференции. Новосибирск: Изд. «Априори», 2012. – 154 с.
24. Заморянская М.В. Исследование процесса формирования наноразмерных кластеров кремния в диоксиде кремния при облучении электронным пучком. М.В. Заморянская, Е.В. Иванова, А.А. Ситникова // Физика твердого тела, 2011, том. 53, вып. 7.
25. Физика и технология источников ионов. Под ред. Я. Брауна: Пер. с англ.— М.: Мир, 1998.
26. Вейко В.П. «Физико-технические основы лазерных технологий». Раздел: Технологические лазеры и лазерное излучение // СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. – 52 с.
27. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок // под ред. В.Я. Панченко. – М.: Физматлит, 2009. – 664 с.
28. Кудрин В. А. Теория и технология производства стали: Учебник для вузов. – М.: «Мир», ООО «Издательство АСТ», 2003. – 528с.
29. Генерация низкотемпературной плазмы и плазменные технологии. Проблемы и перспективы : монография / Г. Ю. Даутов Г.Ю., А. Н. Тимошевский, А. С. Аньшаков. – : Новосибирск: «Наука», Сиб. предпр. РАН, 2004. - 466 с.
30. Осипова И.В., Рябков И.А., Внукова Н.Г., Булина Н.В., Чурилов Г.Н. Двухструйный плазмотрон для медицинских применений// Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74. №1. С. 139-140.

31. Михайлов Б.И. Электродуговые плазмохимические реакторы раздельного, совмещенного и раздельно-совмещенного типов // Теплофизика и аэромеханика, 2010, том 17, № 3.
32. Физическая химия: учебное пособие / А.Б. Килимник. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 108 с.
33. Стромберг А.Г., Семченко Д.П., “Физическая химия”, М.: Высшая школа, 2003.
34. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов // 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
35. А.И. Рабухин, В.Г. Савельев. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений. Москва. ИНФРА-М. 2008.
36. Шелудяков Л.Н. Состав, структура и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1980.
37. Пархоменко В. Д., Цыбулев П. Н., Краснокутский Ю. И. Технология плазмохимических производств. – Киев: «Выща школа», 1991. – 253с.
38. Крапивина С. А. Плазмохимические технологические процессы – Л.: «Химия», 1981. – 248с.
39. Туманов Ю. Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. – М.: «Физматлит», 2003. – 759с.
40. Сабуров В. П.,Черепанов А. И., Жуков М. Ф. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение. – Новосибирск: «Наука», т.12, 1995. – 339 с.
41. Каренгин А.Г. Плазменные процессы и технологии: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 160 с.
42. Анфилогов В.Н. Силикатные расплавы / В.Н. Анфилогов, В.Н. Быков, А.А. Осипов, [отв. ред. С.Л. Вотяков] // Ин-т минералогии УрО РАН. - М.: Наука, 2005. – 357 с.
43. Материалы X Совещания по Стеклообразному Состоянию. Физика и химия стекла. Наука, 1998. – 115 с.

44. Андреева Е. Д., Баскина В. А., Богатиков О. А. и др. Магматические горные породы: В 6 т. М.: Наука, 1983. Т. 1: Классификация, номенклатура, петрография. Ч. 2. 401 с.
45. Жданов В. В., Марковский Б. А., Масайтис В. Л. и др. Петрографический кодекс. Магматические и метаморфические образования: Утвержден МПК 28 декабря 1994 г. СПб.: ВСЕГЕИ, 1995. 128 с.
46. Малинина Л.А., Волков Ю.С., Рекитар Я.А. Экологические и технологические аспекты развития строительства и производства строительных материалов в мире. БИНТИ №5. М., 2001.
47. Делицын Л. М., Власов А. С. Необходимость новых подходов к использованию золы угольных ТЭС // Теплоэнергетика. – 2010. – № 4.
48. Глухова М.В. Топливно-энергетический ком- плекс Российской Федерации и экологическая безопасность /М.В. Глухова -М.: Б.и., 2003. - 172 с.
49. Лялик Г.Н. Электроэнергетика и природа / М. Энергоатомиздат 1995.
50. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: Справочное пособие / В. Г. Пантелеев, Э. А. Ларина, В. А. Мелентьев и др.; Под. ред. В. А. Мелентьева. – Л.: Энергоатомиздат, 1985.
51. Технологии утилизации и экологически чистого складирования отходов ТЭС Б.Л. Вишня, ОАО «Ура-л ОРГРЭС» Источник: http://www.ecoindustry.ru/.
52. Костин В.В. Опыт использования отходов ТЭС в производстве строительных материалов. – Новосибирск, 2001.
53. Кочеткова Р. Г. Техногенные грунты и их применение в дорожном строительстве. Научно-информационный сборник, №6. Информавтодор, М., 2002
54. Арутюнов В.С. и др. Новые технологии в дорожном строительстве. - Автомобильные дороги, №2.М., 2001.
55. Юдина Л.В., Юдин А.В. Металлургические и топливные шлаки в строительстве. - Ижевск, «Удмуртия». М. ЛСВ.1995.
56. А. Д. Пещенко, Д. И. Мычко Горючие сланцы Беларуси: ресурсы и перспективы использования // Хімія: праблемы выкладання. № 8, 2011.

57. Российская архитектурно-строительная энциклопедии Том 9. 2004 год. Басин Е.В. с. 61.
58. Голицын, М.В Горючие сланцы - альтернатива нефти: учебное пособие / М.В.Голицын, Л. М. Прокофьева. - Москва: Изд-во Знание, 1990. – 48 с.
59. Olukcu N., Yanik J., Saglam M., etc. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2002. No. 64. P.29.
60. Гинзбург А. И. Атлас петрографических типов горючих сланцев / А.И. Гинзбург. - Москва: Изд-во Недра, 1991.-116 с.
61. Кузнецов, Д. Т. Энергохимическое использование горючих сланцев / Д. Т. Кузнецов. М., 1978.
62. Юдович Я.Э. Горючие сланцы республики Коми: Проблемы освоения. – Сыктывкар: Геопринт, 2013. 90 с.
63. Филипова Т.Е, Стельмах Г.П., Кобзев Ю.Н. Исследования по использо ванию сланцевой золы в сельском хозяйстве для известкования кислых почв // Горючие сланцы (Oil Shale). - 1999, Vol. 16. - № 4. - 37-43 с.
64. Стрижакова, Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2008. - 192 с.
65. Файнберг В.С. Проблемы и перспективы сланцевой технологии за рубе жом. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981. - 53 с.
66. Обзор исследовательских и опытных работ в области использования горючих сланцев за рубежом / Ин-т сланцев. - Кохтла-Ярве, 1992. - 35 с.
67. Каширский В.Г., Коваль А.А. Горючие сланцы Поволжья и их значение для развития экономики Саратовской области. - Саратов: СГТУ, 2002. - 54 с.
68. Усов Б.А., Попов Н.Л. Сухие строительные смеси на основе портландцемента, кварцевых наполнителей и порошкообразных пластификаторов. - Строительные материалы, оборудование технологии XXI века, № 7. 2002.
69. Н.Ф. Солодкий, А.С. Шамриков, В.М. Погребенков Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. Справочное пособие / Под ред. проф. Г.Н. Масленниковой. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 332 с.

70. Матеираловедение. Свойства и методы исследвоания строительных материалов / А.Д. Шильцина, Ю.В. Селиванов, В.М. Селиванов. Абакан: Изд-во ХТИ – фил. СФУ, 2011. 149 с.
71. Шильцина, А.Д. Направления использования полевошпатового сырья Хакасско-Минусинской котловины в технологии строительной керамики / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов, Ю.В. Селиванов // Тр. НГАСУ. - Новосибирск: НГАСУ, 1998. - Вып. 2 (2). - С. 108-114.
72. Селиванов Ю.В. Теплоизоляционная керамика на основе малоэнергоемкого процесса вспенивания масс / Ю.В. Селиванов, А.Д. Шильцина, Е.В. Логинова, В.М. Селиванов // Известия высших учебных заведений. Строительство. № 3, 2011. С. 12-19.
73. Селиванов Ю.В., Верещагин В.И., Шильцина А.Д. Получение и свойства пористой керамики // Изв. Томского политехнического университета. 2004. №1. Т. 307. С. 107-113.
74. Шильцина А.Д., Селиванов В.М. Строительная керамика на основе глин и непластичного природного и техногенного сырья Хакасии//Промышленность строит. материалов. Сер. 5. Керамическая промышленность: Аналит. обзор. М.: ВНИИЭСМ. 2002. 75 с.
75. Верещагин В.И. Возможности использования вторичного сырья для получения строительной керамики и ситаллов / В.И. Верещагин, А.Е. Бурученко, и.В. Кащук // Строительный мабтериалы. – 2000. - № 7. С. 20-22.
76. Шильцина А.Д. Применение полевошпатового сырья Хакасии для получения керамических плиток / А.Д. Шильцина, В.И. Верещагин // Стекло и керамика. – 1999. - № 2. – С. 7-9.
77. Рихванов Л.П, Кропанин С.С, Бабенко С.А. и др. Циркон-ильменитовые россыпные месторождения – как потенциальный источник развития Западно-Сибирского региона. Кемерово: ООО «Сарае», 2001. – 214 с.
78. Маневич В.Е., Субботин К.Ю., Ефременков В.В. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение / Под редакцией В.Е. Маневича. – М.: РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2008. – 224 с.

79. Volland S. Kazmina O. Vereshchagin V. Dushkina M. Recycling of sand sludge as a resource for lightweight aggregates / Construction and building materials. Vol. 52. 2014. Pp. 361-365.
80. Панасюк В.М. Химически контроль производства стекла. М.: Гизлегпром, 1952. -248 с.
81. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельева В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ.- М.: Высшая школа, 1981.-335с.
82. Основы аналитической химии: Учеб. для вузов: В 2 кн.: Кн. 2. Методы химического анализа. / Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др.; Под ред. Золотова Ю.А.. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2000. 494 с.
83. Абзаев Ю.А., Саркисов Ю.С., Клопотов А.А., Клопотов В.Д., Афанасьев Д.А. Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ клинкерного минерала C4AF. /Вестник ТГАСУ. №4, 2012. С. 200 - 209.
84. Физические основы рентгеноструктурного исследования кристаллических материалов. / А.А. Клопотов, Ю.А. Абзаев, А.И. Потекаев, О.Г. Волокитин, В.Д. Клопотов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 263 с.
85. Васильев Е.К. Нахмансон М.С. Качественный рентгенофазовый анализ.- Новосибирск, 1986. -253 с.
86. www.crystallography.net Crystallography Open Database. Daniel Chateigner, Xiaolong Chen, Marco Ciriotti, 2014.
87. Практическое руководство по термографии / Л.Г. Берг, Н.П. Бурмисрова, М.И. Озеров и др. Казань: Изд. Казанского ун-та, 1967.
88. Уэндланнд У. Термические методы анализа. М.: Высшая школа, 1978. – 526 с.
89. Макарова И.А., Лохова Н.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов : учеб. пособие. – 2-е изд. перераб. и доп. – Братск : Изд-во БрГУ, 2011. – 139 с.
90. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. - М.: Изд. МГУ, 1967.- 187 с.
91. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982.

92. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических веществ. М.: Из-во МГУ, 1977.
93. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука. 1968.
94. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2 т. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др. – М.: Мир, 1984.
95. Weilie Zhou. Scanning Microscopy for Nanotechnology (Techniques and Applications). / Weilie Zhou (Ed.) Zhong Lin Wang (Ed.) Springer. 2006. 522 p.
96. Криштал, М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин и др. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.
97. Быков, Ю. А. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ. Аппаратура, принцип работы, применение / Ю. А. Быков, С. Д. Карпухин, М. К. Бойченко и др. Электр. дан. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. Режим доступа: http://lab.bmstu.ru/rem/index/.
98. Пат. 2344093 Российская Федерация. МПК51 C03B 37/04. Установка для получения минеральных волокон / Волокитин О.Г., Никифоров А.А., Скрипникова Н.К. – опубл. 20.01.2009, Бюл. № 2. – 5 с.
99. Пат. 2355651 Российская Федерация. МПК51 C03B 37/04. Установка для получения минерального расплава плазменным нагревом / Волокитин О.Г., Гайслер Е.В., Никифоров А.А., Скрипникова Н.К. – опубл. 20.05.2009, Бюл. № 14. – 8 с.
100. Волокитин О.Г. 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.И. Верещагин, А.И. Хайсундинов, В.В. Шеховцов // Строительные материалы. – 2013. - № 11. – С. 44-47.
101. Пат. 2503628 Российская Федерация. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава. Волокитин О.Г. Тимонов Е.В., Волокитин Г.Г., Никифоров А.А., Чибирков В.К.

102. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. – М.: Наука, 1978. – 736 с.
103. Таблицы физических величин: Справочник / под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
104. Шеремет М.А. Сопряженные задачи естественной конвекции. Замкнутые области с локальными источниками тепловыделения. – Берлин: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 176 с.
105. Пасконов В.М., Полежаев В.И., Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. – М.: Наука, 1984. – 288 с.
106. Kuznetsov G.V., Sheremet M.A. A numerical simulation of double-diffusive conjugate natural convection in an enclosure // International Journal of Thermal Sciences. – 2011. – Vol. 50. – Pp. 1878–1886.
107. Sheremet M.A. Mathematical simulation of unsteady natural convection inside a sphere // Computational Thermal Sciences. – 2011. – Vol. 3. – Pp. 277–287.
108. Sheremet M.A. Laminar natural convection in an inclined cylindrical enclosure having finite thickness walls // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2012. – Vol. 55. – Pp. 3582–3600.
109. Джалурия Й. Естественная конвекция: Тепло- и массообмен. – М.: Мир, 1983. – 400 с.
110. Лыков А.В., Михайлов Ю.А. Теория тепло- и массопереноса. –М.–Л.; Госэнергоиздат, 1963. –426 с.
111. Пехович А.И., Жидких В.М. Расчеты теплового режима твердых тел. – Л.: Энергия, 1976. 352 с.
112. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. –. М.: Наука, 1976. – 528 с.
113. Скрипникова Н.К., Петраченко В.В., Жарова И.К. Взаимодействие плазменных потоков с поверхностью строительных материалов // Нетрадиционные технологии в строительстве: Мат-лы междунар. научно-техн. сем. Ч. 1. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 1999. – С. 90 – 99.

114. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. – М.: Энергоатомиздат, 1984. 152 с.
115. Щедровицкий Я. С. Высококремнистые ферросплавы. Свердловск: Свердловск. отд. ГНТИ Лит. по черн. и цвет. мет., 1961. - 256 с.
116. Айлер Р. Химия кремнезема, пер. с англ., т. 1-2, М., 1982.
117. Справочник по теплообменникам. В двух томах. Т.1. М.: Энергоатомиздат, 1987.
118. Калиткин Н. Н. Численные методы. М.: Наука, 1978 г. – 512 с.
119. Миньков С. Л., Миньков Л. Л. Основы численных методов: Учебное пособие. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 260 с.
120. Поташников Ю.М. Утилизация отходов производства и потребления // Учебное пособие. - Тверь.: Издательство ТГТУ, 2004 – 107 с.
121. Волокитин Г.Г., Унжаков С.О., Борзых В.Э., Никифоров А.А. Плазменная технология получения минерального волокна//Теплофизика и аэромеханика 1994. Том 1, N 2 с. 165-169.
122. Волокитин Г.Г., Борзых В.Э., Унжаков С.О., Шиляев А.М. Плазменная технология получения минерального волокна из золоотходов промышленности // Сибирский физико-технический журнал.- 1993.- Вып. 1.- С. 74-78.
123. Никифоров А.А. Исследование плазменной технологии получения силикатных тугоплавких расплавов / А.А. Никифоров, Е.А. Маслов, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин // Теплофизика и аэромеханика. – 2009. – №1, Том 16. – С. 159–163.
124. Волокитин Г.Г. Золошлаковые отходы Республики Казахстан в производстве минеральных волокон / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин // Доклады XI Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья». г. Бийск. Алтайского края. 2012.
125. Волокитин Г.Г. Технология получения минеральных волокон путем утилизации золошлаковых отходов и отходов горючих сланцев / Г.Г. Волокитин,

Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, С. Волланд // Стекло и керамика. – 2011. – № 8. – С. 3-5.

126. Волокитин О.Г. Получение минеральных волокон на основе зол республики Казахстан с использованием устройств низкотемпературной плазмы/ О.Г. Волокитин, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова // Стекло и керамика. – 2013. – № 9. – С. 31-34.
127. Волокитин О.Г. Получение высокотемпературных силикатных расплавов в плазменных установках / О.Г. Волокитин, В.И. Верещагин, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скроипникова // Техника и технология силикатов – 2013. - № 4, - С. 24-27.
128. Шеремет М.А. Комплекс для получения силикатного расплава из золоотходов / М.А. Шеремет, А.А. Никифоров, О.Г. Волокитин // Стекло и керамика. – 2007. – № 9. – С. 23–26.
129. Скрипникова Н.К. Электроплазменная установка получения минерального волокна из тугоплавких силикатсодержащих материалов/ Н.К. Скрипникова, А.А. Никифоров, О.Г. Волокитин // Стекло и керамика. – 2008. – №11. – С. 14–16.
130. Волокитин О.Г. Исследование физических характеристик струи силикатного расплава в условиях дополнительного подогрева // Вестник ТГАСУ. – 2010. – №4. – С. 117–120.
131. Пат. 2503628 Российская Федерация. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава. Волокитин О.Г. Тимонов Е.В., Волокитин Г.Г., Никифоров А.А., Чибирков В.К.
132. Волокитин О.Г. Melting processes of silica sand in low-temperature plasma technology / О.Г. Волокитин, В.И. Верещагин, В.В. Шеховцов // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015. Том 58. № 1. С. 62-65.
133. Шиляев А.М. Экспресс-метод контроля теплофизических характеристик строительных композиционных материалов с помощью высококонцентрированного потока плазмы. / А.М. Шиляев, Г.Г. Волокитин, И.А. Лысак, П.В. Сорокин // Ползуновский вестник – 2004. – № 1. – С. 230-238.

134. Преображенский В.П. Теплотехнические измерения и приборы. Изд. 3. 1978.
135. Геращенко О.А. Температурные измерения / О.А. Геращенко, А.Н. Гордов, А.К. Еремина и др. // Справочник. – Киев: Наука. 1989. – 704 с.
136. Шиляев А.М. Исследование высокотемпературного теплообмена и гидродинамики струи электродугового плазмотрона: Методич. указания к выполнению лаб. работ/ А.М. Шиляев, В.Э. Борзых, С.К. Карандашов. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 1999. – 51 с.
137. Физика и техника низкотемпературной плазмы / В.М. Гольдфарб, А.В. Донской, С.В. Дресвин, В.С. Клубникин. – М.: Атомиздат, 1972. – 352 с.
138. Полежаев Ю.В. Тепловая защита / Ю.В. Полежаев, Ф.Б. Юревич. – М.: Энергия, 1976. – 392 с.
139. Кудрявцев Е.В. Метод средней температуры для изучения процесса нагрева твердого тела / Е.В. Кудрявцев, Н.В. Шумаков // ЖТФ. – 1957. – Т. 27, Вып. 4. – С. 856-867.
140. Лыков А.В. Экспериментальное исследование теплообмена твердого тела с потоком высокоэнтальпийного газа в области точки торможения / А.В. Лыков, В.Л. Сергеев, А.Д. Шашков // Высокотемпературная теплофизика. – М.: Наука, 1969. – С. 7–25.
141. Tatarintseva O.S., Khodakova N.N., Uglova T.K. Dependence of the viscosity of basalt mlets on the chemical composition of the initial mineral material / Glass and ceramics. Vol. 68. № 9-10. 2012. Pp. 323-326.
142. Исследование кинетики формирования стеклофазы при обработке керамики низкотемпературной плазмой / Гропянов В.М. и [др.]. // Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов. Часть I. Жаропрочные керамические материалы: Мат. межотр. научн.-техн. конф. – М., 1982. – С. 81-84. – ДСП.
143. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – М., 1945.
144. Волокитин О.Г. Особенности физико-химических процессов получения высокотемпературных силикатных расплавов / О.Г. Волокитин, В.И. Верещагин

// Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. Том 56. № 8. С. 71-76.

145. Каминскас А.Ю. Химия и технология минерального волокна // Российский Химический Журнал. Химия современных строительных материалов. 2003. Том XLVII (2003) № 4. С. 32-38.
146. Горшков В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федотов. – М.: Высш. шк. – 1988. – 400 с.
147. Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко [и др.]. // Под ред. А.А. Пащенко – М.: Высш. шк., 1986. – 368 с.
148. Волокитин О.Г. Физико-химические исследования материалов при получении минеральных волокон из техногенных отходов по плазменной технологии // Вестник ТГАСУ. – 2009. – №4. – С. 100–107.
149. Скрипникова Н.К. Процессы, протекающие при плазмохимическом синтезе тугоплавких силикатных материалов / Н.К. Скрипникова, В.И. Отмахов, О.Г. Волокитин // Стекло и керамика. – 2010. – №1. – С. 19–21.
150. O.G. Volokitin, G.G. Volokitin, N.K. Skripnikova. Plasma technologies in mineral fibers production. Известия ВУЗов. Физика. Декабрь 2012. Том 55, № 12/3.
151. Волокитин Г.Г. Физико-химические процессы, протекающие при плазмохимическом синтезе силикатных расплавов / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, А.А. Заяц // Известия ВУЗов. Физика. Январь 2014. № 3/3.С. 111-114.
152. Волокитин Г.Г. Электродуговые и электроплазменные устройства для переработки силикатсодержащих отходов / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов // Известия ВУЗов. Физика. Январь 2014. № 3/3. С. 114-119.
153. Volokitin O.G. Plasma treatment technology for silicate melt used in mineral fiber production / O.G. Volokitin, Shekhovcov V.V., Maslov E.A // Advanced materials research Vol.880 (2014). Pp 233-236.

154. Химия плазмы / Л.С. Полак [и др.]. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 328 с.

155. Овчаренко Е.Г. Производство утеплителей в России. Теплопроект. М. 2001.

156. Гурьев В.В., Тихонов Р.Д., Бегляров Э.М., Тихонова В.Р. Волокнообразование силикатных расплавов в акустическом поле // Стекло и керамика. – 2000. – №11. – с. 12-15.

157. Махова М.Ф. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий // М., Теплоэнергетик. 2002. с. 170.

158. Амбросиенко В. В., Гужавин О. В., Мясников А. А. Использование базальтовых пород в качестве сырья для получения непрерывного волокна // Использование в стекольном производстве недефицитных материалов — М.: ВНИИЭСМ, 1971. – С. 268-271.

159. Новицкий А.Г., Ефремов М.В. Особенности получения непрерывного химически стойкого базальтового волокна // Хімічна промисловість України. – 2003. – №1. – с.24-27.

160. Китайгородский И.И. и др. Технология стекла. – М.: Стройиздат, 1967. – 624с.

161. Миронов Н.Л., Портнягин М.В., Плечов П.Ю., Хубуная С.А. Экспериментальная и техническая петрология // Петрология 2001. №1. С.96-99.

162. Федоткин И.М., Новицкий А.Г. Тепломеханические процессы при производстве волокон из горных пород// Новые огнеупоры. 2003. №6 с.48-52.

163. Карпенко Е.И., Мессерле В.Е., Лукьященко В.Г. Термодинамический анализ и стендовые испытания плазменных процессов плавления базальта и переработки золы энергетических углей // Плазменно-энергетические процессы и технологии: Материалы III Международной научно-технической конференции – Улан-Удэ. ВСГТУ. 2000. С. 167-175.

164. Кычкин А.К. Применение плазменно-омического нагрева для переработки базальта / А.К. Кычкин, А.С. Аньшаков, Э.К. Урбах, И.И. Суздалов // Вестник ЯГУ. Том 4. №1. 2007. С. 40-43.

165. Буянтуев С. Л., Худякова Л. И. Базальтовое волокно, полученное с помощью низкотемпературной плазмы // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2009. № 5. С. 44 -45.
166. Волокитин Г. Г., Никифоров А. А., Шиляев А. М. Электрическая печь постоянного тока для производства теплоизоляционного минерального волокна из базальта//Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: докл. VI Всерос. науч.-практ. конф. М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2006. С. 15 -17.
167. Буянтуев С.Л., Дамдинова Д.Р., Сультимова В.Д. Технология получения эффективной базальтовой теплоизоляции с помощью низкотемпературной плазмы // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2006. № 12. С. 30.
168. Худякова Л.И., Буянтуев С.Л., Войлошников О.В. Минеральное волокно, полученное с помощью низкотемпературной плазмы // Стекло и керамика. 2013. № 8. С. 25-28.
169. Сулименко Л.М. Общая технология силикатов / Л.М. Сулименко. – М., Инфра-М, 2004. – 335 с.
170. Ritz M., Vaculikova L., Plevova E. Application of infrared spectroscopy and chemometric methods to identification of selected minerals / Acta Geodyn. Geomater., Vol. 8, No. 1 (161), 47–58, 2011.
171. Stuard B. Infraed Spectroscopy: Fundamentals and Applications / John Wiley & Sons, Ltd. 2004. p. 208.
172. Путилин Е.И., Цветков В.С. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС / Союздорнии. М., 2003. 60 с.
173. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И., Лахтинен П. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Инженерно-строительный журнал. №4. 2011. С. 16-21.

174. Борисенко Л.Ф., Делицын Л.М., Власов А.С. Перспективы использования золы угольных тепловых электростанции./ЗАО «Геоинформмарк», М.:2001, 68с.
175. Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицгауз А.П., Парада С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995, 176 с.
176. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995, 249 с.
177. Состав и свойства золы и шлаков ТЭС. Справочное пособие под ред. Мелентьева В.А.,Л.: Энергоатомиздат, 1985, 185 с.
178. Кингери У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М.: Стройиздат, 1967.
179. Ефимов Н. Н., Паршуков В. И., Яценко Е. А. и др. Проблемы комплексной переработки золошлаковых отходов и синтеза на их основе силикатных материалов строительного назначения//Техника и технология силикатов. 2010. N 2. С. 17 -21.
180. Яценко Е. А., Земляная Е. Б., Ефимов Н. Н. и др. Разработка ресурсосберегающей технологии шлакоситаллов путем переработки золошлаковых отходов ТЭС // Изв. вузов. Северо-Кавк. регион. Техн. науки. 2010. Спецвыпуск. С. 123 -127.
181. Ефимов Н. Н., Яценко Е. А., Смолий В. А. и др. Экологические аспекты и проблемы утилизации и рециклинга золошлаковых отходов тепловых электростанций // Экология промышленного производства. 2011. N 2. С. 40-44.
182. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – Физматгиз, 1961.
183. Верещагин В.И. Возможности использования вторичного сырья для получения строительной керамики и ситаллов / В.И. Верещагин, А.Е. Бурученко, и.В. Кащук // Строительный материалы. – 2000. - № 7. С. 20-22.
184. Шильцина А.Д. Выбор компонентов керамических масс с учетом фазово-минерального состава и термофизических характеристик / А.Д. Шильцина, В.И. Верещагин, Ю.В. Селиванов, Н.Н. Королькова // Строительные материалы. – 2007. - № 9. – С. 7-10.

185. Власов А.Г., Флоринская В.А., Венедиктов А.А. и др. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. – Л.: Химия, 1972. – 304 с.
186. Сендров Э.Э. Процессы упорядочения каркасных алюмосиликатов. –М.: Наука, 1990, –208 с.
187. Волокитин Г.Г. Исследование процессов протекающих при плазмохимическом синтезе высокотемпературных силикатных расплавов. Часть 1: Анализ отходов обогащения молибденовых руд / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, Ю.А. Абзаев, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов // Вестник ТГАСУ– 2013. – №4. – С. 197–202.
188. Волокитин Г.Г. Исследование процессов протекающих при плазмохимическом синтезе высокотемпературных силикатных расплавов. Часть 2: Анализ продуктов плавления отходов обогащения молибденовых руд / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, Ю.А. Абзаев, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов // Вестник ТГАСУ– 2014. – №1. – С. 80–84.
189. Volokitin O.G. Resourse Saving Technology for Plasma Treatment of Molybdenum Ore Tailings / O.G. Volokitin, Skripnikova N.K., Shekhovcov V.V. // Applied mechanics and materials Vol.682 (2014). Pp 515-518.
190. Волокитин О.Г. Комплексное исследование кварц-полевошпатсодержащего сырья и продукта его плавления, полученного в плазменном реакторе / О.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, Г.Г. Волокитин, Отмахов В.И., Абзаев Ю.А., Егорова Л.А., Шеховцов В.В. // Стекло и керамика. – 2014. – № 11. – С. 31-34.
191. 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 71 (2015).
192. Volokituin O.G. Physicochemical Processes at Plasma Treatment of Quartz-Feldspar Raw Materials / O.G. Volokitin, G.G. Volkitin, V.V. Shekhovcov // Advanced materials research Vol. 1085 (2015). Pp 474-477.
193. Волокитин О.Г. 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 ВУЗов. Химия и химическая технология. 2014. Том 57. № 1. С. 73-77.

194. Пивинский Ю.Е. Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. Том 2. Санкт-Петербург. Стройиздат СПб.: – 2003. 688 с.
195. От кварцевой керамики – к керамическим вяжущим и керамобетонам. Ст. в кн.: Юбилейная научно-техническая конференция, посвященная 85-летию А.М. Прохорова и 10-летию АИНРФ. С.-Петербург, изд. СПбГТУ, 2001, с. 148-153.
196. Волокитин Г.Г. Об исследованиях по использованию плазменной технологии при получении кварцевой керамики. Часть 1. Анализ кварцевого песка туганского месторождения / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, Ю.А. Абзаев, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов // Вестник ТГАСУ– 2014. – №5. – С. 108-113.
197. Абзаев Ю.А. Исследования по использованию плазменной технологии при получении кварцевой керамики. Часть 2. Анализ продуктов плавления кварцевого песка / Ю.А. Абзаев, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов // Вестник ТГАСУ– 2014. – №6. – С. 117-122.
198. Volokitin O.G. Definition of Nanostructural Characteristics Melting Product of Quartz Sand / O.G. Volokitin, G.G. Volokitin, N.K. Skripnikova, V.V. Shekhovcov // Applied Mechanics and Materials: International Conference on Physical Mesomechnics of Multilevel Systems. AIP Conference Proceedings 1623, 655 (2014). Pp. 655-658.
199. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений / Н.М. Бобкова. – Минск: Высшая школа, 1984. – 256 с.
200. Татаринцева О.С. Особенности плавления горных породи волокнообразования из расплавов / О.С. Татаринцева, Д.Е. Зимин // Ползуновский вестник – 2006. – № 2. – С. 158-162.
201. Скрипникова, Н.К. Плазмохимические процессы в силикатных материалах: монография / Н.К. Скрипникова, Г.Г. Волокитин, О.Г. Волокитин. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2014. – 250 с.

202. Паль А. Ф., Сивохин Д. В., Старостин А. Н., Филиппов А. В., Фортов В. Е. // Физика плазмы. 2002. Т. 28. С. 32.

203. Зобнин А. В., Нефедов А. П., Синельщиков В. А., Синкевич О. А., Усачев А. Д., Филинов В. С., Фортов В. Е. // Физика плазмы 2000. Т. 26. № 5. С. 449.

204. Чередниченко В.С. Плазменные электротехнологические установки: учебник для вузов / В.С. Чередниченко, А.С. Аньшаков, М.Г. Кузьмин; под ред. В.С. Чередниченко. – Новосибирск: изд-во НГТУ, 2008. – 602 с.: ил. – (Серия «Учебники НГТУ»).

205. Научный Совет РАН по проблеме «Физика низкотемпературной плазмы». Исследование и применение низкотемпературной плазмы. Москва. 2004.

206. Жуков М.Ф. Электродуговые генераторы плазмы и их применение в технологических процессах // Генерация источников электродуговой плазмы: Сб. науч. тр. – Новосибирск, 1987. – 446 с.

207. Смирнова Г.Г. Газопламенное глазурование строительных материалов/ Смирнова Г.Г., Баньковская И.В., Сазанова М.В., Аппен А.А. // Строительные материалы. -1986. - № 8. - С. 18-19.

208. Масликова М.А. Энергетика дегидратации гидросиликатов кальция при обработке силикатного кирпича низкотемпературной плазмой./ Масликова М.А., Скрипникова Н.К., Волокитин Г.Г. //Изв. вузов. Химия и химическая технология, -1993.-Вып. 12,-С. 63-67.

209. Бессмертный В.С. Получение защитно-декоративных покрытий на стеновых строительных материалах методом плазменного оплавления / Бессмертный В.С., Бондаренко Н.И., Борисов И.Н., Бондаренко Д.О. – Белгород, 2014. – 104 с.

210. Бессмертный В.С. Плазменное глазурование стеновых строительных материалов из бетона / Бессмертный В.С., Дюмина П.С., Бондаренко Н.И. – Белгород, 2014. – 129 с.

211. Артамонов А.Г. Математическое моделирование и оптимизация плазмохимических процессов/ Артамонов А.Г., Володин В.М., Авдеев В.Г. - М.: Химия, 1989. 224 с.

212. Скрипникова Н.К. Термодинамические исследования процессов, протекающих на поверхности силикатного кирпича при обработке его низкотемпературной плазмой / Скрипникова Н.К., Волокитин Г.Г., Черняк М.Ш. и др. //Томский инж.-строит. ин-т. – М., 1986, – Деп. в ВНИИИ Госстроя СССр, № 1383.
213. Волокитин Г.Г. Физико-химические исследования стекловидного покрытия, полученного при обработке поверхности силикатных материалов низкотемпераурной плазмой / Волокитин Г.Г., Романюк Т Ф., Скрипникова Н.К., Киселёв В.И.// В кн.: Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических материалов и порошковой металлургии. – ДСП. – Т.2, – Рига, 1985. С-136-144.
214. Волокитин Г.Г. Изучение фазового состава силикатного кирпича и влияние его на свойства плазменного покрытия / Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Романюк Т.Ф., Сирина Г.П. // В кн.: Создание и исследование новых строительных материалов. – Томск: ТПУ, 1984. – С. 85-89.
215. Буянтуев С. Л., Худякова Л. И. Базальтовое волокно, полученное с помощью низкотемпературной плазмы // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2009. № 5. С. 44 -45.
216. Худякова Л.И. Минеральное волокно, полученное с помощью низкотемпературной плазмы / Л.И. Худякова, С.Л. Буянтуев, Войлошников О.В. // Стекло и керамика. – №8. – 2013. с. 25-28.
217. Ефимов Н.Н., Яценко Е.А., Паршуков В.И., Рытченкова (Смолий) В.А. Проблемы комплексной переработки золошлаковых отходов ТЭС и синтеза на их основе силикатных материалов строительного назначения//Техника и технология силикатов. 2010. № 2. С. 17 -21.
218. Tatarintseva O.S., Khodakova N.N. Effect of production conditions of basalt glasses on their physicochemical properties and drawing temperature range of continuous fibers / Glass physics and chemistry. Vol. 38. № 1. 2012. Pp. 89-95.
219. Татаринцева О.С. Механизм преобразования расплава в волокно / О.С. Татаринцева, Б.И. Ворожцов // Ползуновский вестник. – 2006. – №2. – С. 149-157.

220. Яценко Е.А., Красникова О.С., Земляная Е.Б., Грушко И.С. Синтез стекол для получения шлакоситаллов на основе шлаков ТЭС//Стекло и керамика. № 9, 2009. С. 8-9.

221. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов н/Д., 2007. 368 с.

222. Яценко Е.А. Исследование возможности кристаллизации ситалловой структуры, синтезированной на основе отходов топливно-энергетического комплекса / Е.А. Яценко, И.С. Грушко, И.В. Скворцова // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2013.№ 3 (172). С. 71-74.

223. Яценко Е.А. Исследвоание свойств стеклокристаллических материалов на основе шлаков ТЭС с использованием метода планирования эксперимента / Е.А. Яценко, В.А. Смолий, А.С. Косарев, И.С. Грушко, Б.М. Гольцман // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2012.№ 2. С. 116-119.

224. Луценко А.В. Получение стеклокристаллических материалов из силикатсодержащих расплавов с использованием низкотемпературной плазмы / А.В. Луценко, Н.К. Скрипникова, Г.Г. Волокитин, А.С. Турашев // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. № 3. С. 126-132.

225. Патент 2448918 Российская Федерация. Стеклокристаллический материал для напольной и облицовочной плитки. Скрипникова Н.К., Луценко А.В.

226. Странд, З. Стеклокристаллические материалы / З. Странд ; пер.с чеш. И.Н. Князевой. – М. : Строийиздат, 1988. – 256 с.

227. Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика. Металлургия. 1974. 264 с.

228. Бондарева Н.С. Нестационарные режимы гидродинамики и теплопереноса при получении высокотемпературных силикатных расплавов / Н.С. Бондарева, О.Г. Волокитин, О.О. Морозова, М.А. Шеремет // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. – №5, – С. 633-641.

229. Волокитин Г.Г. Реализация математической модели теплопереноса в агрегате низкотемпературной плазмы при плавлении силикатных материалов / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов // Вестник ТГАСУ– 2014. – №5. – С. 114-118.

230. Верещагин В.И. Воздействие высоковольтного импульсного разряда на кристаллическую решетку и поверхность зерен кварца / В.И. Верещагин, В.Н. Сафронов, Л.К. Котенко // Стекло и керамика. – 2002. – № 2. – С. 10-12.

231. Патент на изобретение № 2379682. Способ определения кристаллической фазы в стеклокристаллических материалах / Казьмина О.В., Абияка А.Н., Верещагин В.И., Мухортова А.В, Поплетнева Ю.В.

232. ГОСТ 9758—86. Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний.

233. Борисов А.Ф., Тимошенко И.В. Электрохимические методы в производстве стекла. М: Стройиздат, 1986. - 214 с.

234. Артамонова М.В., Асланова М.С. и др.; Под ред. Н.М.Павлушкина Химическая технология стекла и ситаллов: Учебник для вузов. - М.: Стройиздат, 1983. - 432 с.

235. Гимельфарб Ф.А., Шварцман С.Л. Современные методы контроля композиционных материалов. М.: Металлургия, 1979. 248 с.

236. Н.И. Чуркина, В.В. Метюшкин, А.П. Сивко. Основы технологии электрических источников света. Саранск: Мордовское кн. из-во, 2003. - 344 с.

237. Труфанов А.Н., Наймушин И.Г. О модели термомеханического поведения кварцевых стекол и конструкций из них / Вестник ПГТУ. № 3, 2010. С. 85-99.

238. Практикум по технологии керамики: Учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов, А.В. Беляков, А.С. Власов и др. Под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. – 336 с.

239. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann. Introduction to Ceramics. A Wiley – Interscience publication – New York, 1976, 1032 p.

240. Аппен А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. – М.: Химия, 1970. – 351 с.

241. Аппен А.А. Химическое и практическое применение силикатов/ А.А Аппен, С.С. Каллова. – Л., 1960. – 92 с.
242. Безбородов М.А. Вязкость силикатных стекол. Минск, «Наука и техника», 1975, с. 352.
243. Бокай Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокай. – Москва, 1960.
244. Брегг У. Кристаллическая структура минералов / У. Брегг, Г. Кларинбулл. – Москва, 1967.
245. Базальтовая вата: история и современность: Сборник материалов / Науч. ред. сост. А.Н. Земцов. – Пермь, 2003. – 124 с.
246. Горные породы для производства базальтовых волокон / Б.К. Громков [и др.] // Базальтоволокнистые материалы. – М.: Информконверсия, 2001. – С. 54-64.
247. Шульц М.М. Современные представления о строении стекол и их свойствах / М.М. Шульц, О.В. Мазурин. – Л.: Наука, 1988. – 198 с.
248. Плазменные технологии в стройиндустрии / Г.Г. Волокитин [и др.]. – Томск: Изд-во Том. гос. Архит.-строит. ун-та, 2005. – 291 с.
249. Лесков С.П. Мини-заводы для производства базальтового волокна // Строительные материалы. – 2001. - № 4. – С. 25–26.
250. Минько Н.И. Неравновесные дефекты в стекле и их роль в процессах кристаллизации / Н.И. Минько, Е.И. Евтушенко, И.Н. Михальчук // Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С. 12–16.
251. Минько Н.И. Оценка кристаллизационной способности стекол / Н.И. Минько, С.А. Проскурин // Стекло и керамика. – 2003. – № 6–9.
252. Минько Н.И. Использование альтернативных источников энергии в технологии стекла и стеклокристаллических материалов / Н.И. Минько, В.С. Бессмертный, П.С. Дюмина // Стекло и керамика. – 2002. – № 3. – С. 3–5.