

С.Л. Буянтуев, д-р техн. наук, проф., e-mail: buyantuevsl@mail.ru

А.С. Кондратенко, аспирант, e-mail: cubanit@yandex.ru

Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, г. Улан-Удэ

УДК 62-63

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

В статье рассматривается технология получения базальтовых и золошлаковых минеральных волокон из исходных сырьевых материалов с помощью электромагнитного технологического реактора. Проводится исследование химического состава сырья до плавления, а также физико-химических свойств полученных волокон.

Ключевые слова: минеральные волокна, электромагнитный технологический реактор, модуль кислотности, средний диаметр волокон, химическая стойкость волокон, коэффициент теплопроводности волокон, прочность волокон на разрыв.

S.L. Buyantuev, D. Sc. Engineering, Prof.

A.S. Kondratenko, P.G.

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MINERAL FIBRES OBTAINED BY ELECTROMAGNETIC PROCESS REACTOR

The article describes the technology of basalt and ash mineral fibers obtained from the raw materials by means of electromagnetic process reactor. The research of the chemical composition of the raw material before melting, and the physicochemical properties of the obtained fibers was carried out.

Key words: mineral fibers, electromagnetic process reactor, acidity index, average fiber diameter, chemical endurance of fiber, thermal conductivity of fibers, fiber fracture strength.

Потребность различных отраслей промышленности в теплоизоляционных строительных материалах постоянно возрастает. В настоящее время наибольшее применение находят теплоизоляционные материалы на основе минеральных волокон [1].

В Российской Федерации имеются неограниченные ресурсы горных пород, таких как базальт, габбро, диабаз, порфирит и др., представляющие ценность не только в качестве облицовочных материалов, но и как потенциальное односоставное сырье для производства минеральных волокон с уникальными свойствами.

Для производства минеральных волокон большое значение имеет использование не только добываемых горных пород, а также местных техногенных отходов, образующихся, в частности, при сжигании твердых топлив. При этом наибольший экономический эффект достигается благодаря тому, что происходит ориентация технологий и оборудования не только на природную сырьевую базу, но и потому, что одновременно используются и отходы местных промышленных производств [2].

Однако золошлакоотходы имеют повышенную температуру плавления, поэтому не могут быть использованы для производства минеральной ваты с помощью известных теплоагрегатов (вагранок, ваннных печей и т.д.) [3].

Для получения силикатных расплавов в минераловатном производстве применяют различные типы плавильных печей, различающиеся по принципу сжигания топлива, зависящего от его вида: шахтные (вагранки), ваннные, электродуговые, индукционные.

Одним из перспективных направлений в этой области является применение электротермического метода для плавления исходного сырья с целью получения теплоизоляционных волокнистых материалов [4].

В отличие от ваграночного и ванного способов при электротермическом методе многостадийность процессов заменяется одностадийностью, что позволяет сократить затраты на производство оборудования и облегчает его эксплуатацию.

В качестве объектов исследований выбран базальт Селендумского месторождения, а также золошлак, полученный при сжигании окиноключевского угля, большие запасы которых имеются в Республике Бурятия.

В таблицах 1 и 2 показан химический состав базальта Селендумского месторождения, а также золошлака, полученного из окиноключевского угля, сжигаемого на Гусиноозерской ГРЭС. Для сравнения также приведены данные других базальтовых месторождений и золошлакоотходов от сжигания различных углей Республики Бурятия.

Таблица 1

Химический состав базальтов различных месторождений

| Содержание компонентов, % | Базальты | | | |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| | селендумский | судунтуйский | марнеульский | берестовецкий |
| SiO ₂ | 48,12 | 48,43 | 46,0 | 49,03 |
| Al ₂ O ₃ | 13,87 | 14,23 | 16,75 | 12,58 |
| TiO ₂ | 2,93 | 3,15 | 1,13 | 2,85 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,28 | 5,46 | 6,66 | 3,88 |
| FeO | 6,74 | 6,90 | 3,60 | 10,15 |
| CaO | 8,80 | 8,58 | 9,07 | 9,53 |
| MgO | 3,75 | 3,58 | 4,65 | 5,47 |
| Na ₂ O | 3,37 | 3,36 | 3,88 | 2,34 |
| K ₂ O | 1,72 | 2,20 | 1,00 | 0,66 |
| MnO | 0,17 | 0,15 | 0,18 | 0,32 |
| P ₂ O ₅ | 0,78 | 1,15 | 0,40 | 0,30 |
| SO ₃ | 0,21 | 0,24 | 0,24 | 0,21 |

Таблица 2

Химический состав золошлаков различных твердых топлив

| Содержание компонентов, % | Золошлаковые отходы | | |
|--------------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| | окиноключевского угля | тугнуйского угля | холбольджинского угля |
| SiO ₂ | 56,50 | 45,00 | 52,00 |
| Al ₂ O ₃ | 20,87 | 14,60 | 23,00 |
| TiO ₂ | 0,71 | 0,82 | 0,80 |
| Fe ₂ O ₃ + FeO | 14,38 | 14,25 | 12,40 |
| CaO | 3,80 | 12,62 | 13,50 |
| MgO | 1,86 | 9,05 | 4,95 |
| Na ₂ O | 0,57 | 0,58 | 1,00 |
| K ₂ O | 0,82 | 2,15 | 2,00 |
| P ₂ O ₅ | 0,28 | 0,93 | 0,35 |
| SO ₃ | 0,21 | 0,24 | 0,24 |

В результате исследований выявлено, что золошлаковые отходы окиноключевского угля для получения минеральных (шлаковых) волокон по химическому составу входят в следующие пределы: 45-65% SiO₂; 10-25% Al₂O₃; 10-45% CaO; 5-10% MgO; а селендумский базальт: 47,5-55,0 SiO₂; 14,0-20,0 Al₂O₃; 3,0-8,5 MgO; 7,-11,0 CaO; прочие породы – не более 5%. Таким образом, данные сырьевые вещества принципиально пригодны для получения минеральной ваты электротермическим методом [5].

В работе представлены данные по экспериментальному получению минеральной ваты из базальта и золошлакового отхода с применением в качестве плавильного аппарата электромагнитного технологического реактора, с отработкой режимов выплавки (рис.).

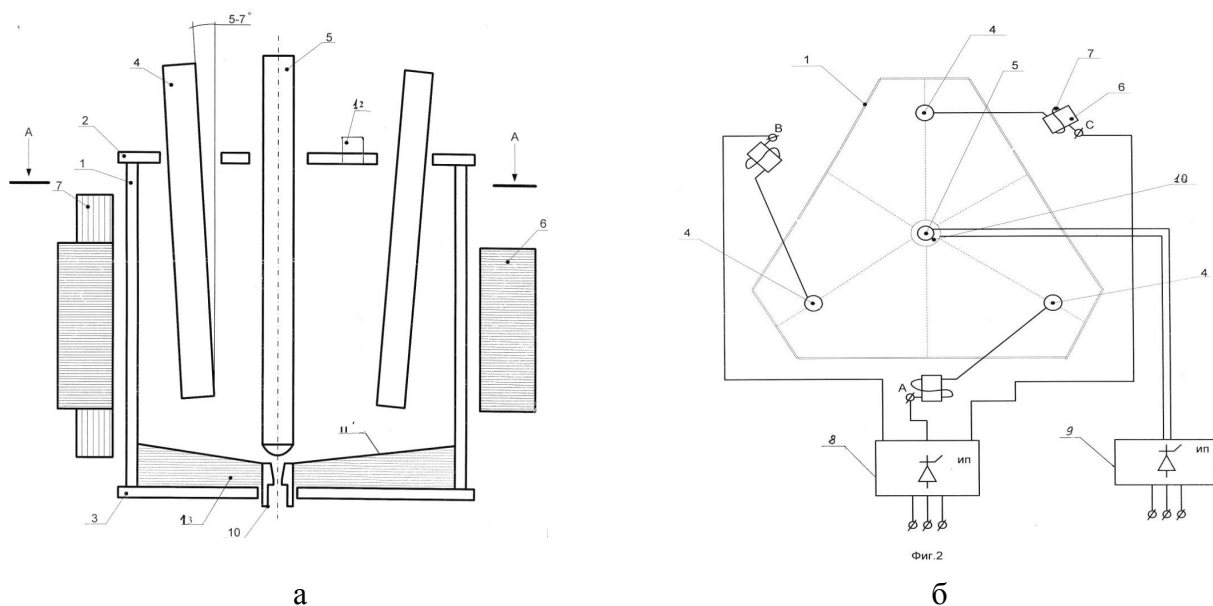


Рис. Продольный (а) и поперечный (б) разрез электромагнитного технологического реактора:
 1 – реакционная камера; 2 – водоохлаждаемая крышка; 3 – водоохлаждаемое дно;
 4 – стержневые электроды (3 шт.); 5 – стержневой запирающий электрод; 6 – полюсный наконечник;
 7 – серийная обмотка; 8 – источник питания; 9 – дополнительный источник питания для подогрева струи;
 10 – устройство для вывода расплава (летка); 11 – футерованное днище камеры; 12 – патрубок в реакционную камеру для подачи сырья; 13 – футеровка

При этом конструктивные особенности реактора позволили получать чистый расплав, свободный от окклюдированных газов и восстановленных металлов, дающий возможность производства более качественной продукции.

Таким образом, удалось организовать режим выплавки в один этап, состоящий из комбинированного нагрева сырья. При пуске происходят электродуговой плазменный нагрев и расплавление сырьевого материала, а в дальнейшем, по мере проплавления и образования токопроводной чаши расплава, происходят подсыпка сырья и протекание тока через расплавленную алюмосиликатную массу, с ее одновременным электромагнитным перемешиванием и гомогенизацией при помощи последовательно включенных серийных электромагнитов, что значительно сокращает время выхода на рабочий режим и снижает энергоемкость производства. Определяемая на практике затрачиваемая мощность, необходимая для получения расплава объемной массой до 150 кг/ч, составляет 1,1-1,3 кВт/кг (для сравнения, затрачиваемая мощность работающих индукционных печей – 6 кВт/кг) [6].

Полученные с помощью электромагнитного технологического реактора минеральные волокна были исследованы для определения их физико-химических свойств.

Определение состава минеральных волокон, полученных при плавлении сырья в реакторе, проведено методами химического анализа.

В таблице 3 показан химический состав волокна, полученного из базальта Селендумского месторождения, а также волокна из золошлака.

Из таблицы видно, что содержание оксидов кремния и алюминия в базальтовом и золошлаковом волокне снижается незначительно, при этом замечено небольшое снижение оксида железа, вызванное тем, что при плавлении происходит восстановление содержащихся в них металлических оксидов до компактного металла, попутно сливаемого при выливании расплава. Данные особенности работы плавильного агрегата позволили получить чистый расплав, свободный от окклюдированных газов и восстановленных металлов и дающий возможность производства более качественной продукции.

Таблица 3

Химический состав волокон

| Оксид | Содержание оксида в волокне, масс. % | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|----------|
| | базальт | золошлак |
| SiO ₂ | 46,11 | 54,69 |
| Al ₂ O ₃ | 18,74 | 19,73 |
| TiO ₂ | 1,93 | 1,31 |
| Fe ₂ O ₃ + FeO | 11,82 | 12,47 |
| CaO | 9,70 | 3,98 |
| MgO | 3,43 | 3,49 |
| Na ₂ O | 3,37 | 1,37 |
| K ₂ O | 2,72 | 1,23 |
| MnO | 0,17 | 0,21 |
| P ₂ O ₅ | 0,78 | 0,28 |
| M _к | 4,94 | 9,96 |

Для суждения о пригодности минеральных волокон в качестве теплоизоляционных материалов большое значение имеет определение среднего диаметра волокон, так как, чем тоньше волокна, тем меньшей теплопроводностью они обладают [7]. Для определения среднего диаметра волокон использовался микроскопический метод анализа образцов. Средний диаметр рассчитывается по формуле:

$$d_{\text{ср}} = g * Ц, \quad (1)$$

где g – средний диаметр волокон в делениях окулярного микрометра; $Ц$ – цена деления окулярного микрометра, мкм.

При определении среднего диаметра волокон было установлено, что базальтовые волокна как с подшихтовкой, так и без нее имеют $d_{\text{ср}} = 5-15$ мкм, а золошлаковые волокна – $d_{\text{ср}}=4-12$ мкм. Таким образом, представленные волокнистые материалы относятся к тонким минеральным волокнам [8].

В агрессивных средах волокна подвергаются коррозионному воздействию. Различают два вида воздействия агрессивной среды на волокна – химическое (выщелачивание) и растворение в объеме внешней среды. Переход от выщелачивания к непосредственному растворению возможен при взаимодействии волокон с кислотами или даже водой в том случае, если волокно сильно обогащено щелочами и содержит мало кремнезема (ультранизкий $M_{\text{к}}$).

Полученные результаты водо-, кислото-, щелочестойкости представлены в таблице 4.

Таблица 4

Химическая стойкость волокон

| Тип волокна | $d_{\text{ср}}$, мкм | Химическая устойчивость (потеря веса) χ , % | | |
|--------------------------------|-----------------------|--|-------|-------|
| | | H ₂ O | HCl | KOH |
| Селендумский базальт | 9 | 99,6 | 69,3 | 91,5 |
| Золошлак окиноключевского угля | 8 | 99,4 | 78,57 | 90,56 |

Из данных таблицы 4 видно, что представленные волокна обладают достаточно высокой водостойкостью. По кислотостойкости волокна условно подразделяются на три группы: растворяющиеся, выщелачивающиеся и относительно стойкие. Из представленных образцов минеральных волокон наиболее стойкими к воздействию кислоты оказались золошлаковые волокна, имеющие в своем составе повышенное содержание оксидов кремния и алюминия и пониженное – кальция и магния.

Для объяснения причин высокой химической стойкости золошлаковолокон также проводилось определение модуля кислотности M_k полученных минеральных волокон по формуле:

$$M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO} \quad (2)$$

Как следует из расчета, модуль кислотности для волокон, полученных из золошлака, составил $M_k = 9,96$, а для базальта $M_k = 4,94$. Таким образом, химическая стойкость волокон значительно возрастает при увеличении M_k , что и наблюдается в золошлаковолокнах. Однако при получении волокон из расплава картина изменяется – плавить базальт легче, чем золошлак [9].

Далее проводилось определение коэффициента теплопроводности. Низкая теплопроводность представленных волокон обусловлена их высокоразвитой поровой поверхностью, препятствующей конвекции и тепловому излучению. Однако теплопроводность волокон зависит от температуры, при которой они используются, а также от подшихтовки сырья. Зависимость теплопроводности минеральных волокон от температуры, а также от подшихтовки представлена в таблице 5.

Таблица 5

Зависимость теплопроводности минеральных волокон от температуры

| Температура, °С | Тонкое золошлаковое волокно | Тонкое волокно из базальта | Тонкое волокно из 85% базальта и 15% известняка |
|-----------------|-----------------------------|----------------------------|---|
| 25 | 0,037 | 0,030 | 0,034 |
| 100 | 0,046 | 0,035 | 0,041 |
| 200 | 0,064 | 0,051 | 0,058 |
| 300 | 0,091 | 0,076 | 0,084 |
| 400 | 0,125 | 0,095 | 0,109 |
| 500 | 0,189 | 0,137 | 0,151 |
| 600 | – | 0,172 | 0,194 |

Также проводилось определение зависимости прочностных свойств от диаметра. Механические характеристики волокон были определены из эксперимента на разрыв. Разрывное напряжение (σ) для элементарных нитей вычисляется по формуле:

$$\sigma = (4P * 10^4) / \pi d^2, \quad (3)$$

где σ – разрывное напряжение, МПа; P – разрывная нагрузка; πd^2 – диаметр элементарной нити, мкм. Данные о зависимости прочности волокон от диаметра представлены в таблице 6.

Таблица 6

Зависимость прочностных свойств от диаметра волокон

| Показатель | Тип волокна | |
|----------------|----------------------|--------------------------------|
| | селендумский базальт | золошлак окиноключевского угля |
| Диаметр, мкм | 5; 10; 15; 20 | 4; 8; 12; 16 |
| Прочность, МПа | 1874 | 1927 |
| | 1351 | 1390 |
| | 1180 | 1213 |
| | 1070 | 1130 |

Как видно из таблицы 6, удельная прочность на разрыв волокон зависит от их диаметра. Чем больше диаметр, тем меньше прочность [7, 10].

Таким образом, представленные волокна по механическим характеристикам (на разрыв) не уступают волокнам, полученным из известных (Берестовецкое, Марнеульское) месторождений, а также удовлетворяют требованиям ГОСТа.

Полученные волокна характеризуется высокими эксплуатационными характеристиками, повышенным модулем кислотности для золошлакового волокна, а также и самой возможностью получения минеральной ваты из золошлаковых отходов, позволяющей говорить о перспективности данного материала не только в строительной индустрии, но и в производстве огне- и теплоизоляционных материалов.

Физико-химическими методами определения установлено, что при электромагнитном технологическом методе получения минерального волокна происходят процессы, отличающиеся от процессов при традиционных способах: при высокой температуре обработки (1600-2500 К) наблюдается более глубокое разложение исходного сырья на элементарные составляющие в виде соответствующих оксидов (SiO_2 , CaO , MgO и т.д.). При этом конструктивные особенности реактора позволили получать чистый расплав, свободный от окклюдированных газов и восстановленных металлов, дающий возможность производства более качественной продукции.

Библиография

1. *Попова В.В.* Материалы для теплоизоляционных работ. – М., 1978. – С. 20–37.
2. *Буянтуев С.Л., Сульимова В.Д.* Применение низкотемпературной плазмы для получения волокнистых теплоизоляционных материалов из золошлаковых отходов тепловых электрических станций. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2010. – 132 с.
3. *Буянтуев С.Л., Сульимова В.Д.* Получение теплоизоляционных материалов из золошлаковых отходов ТЭС при помощи низкотемпературной плазмы // Строительные материалы. – 2004. – № 10. – С. 51–53.
4. *Чаус К.В., Чистов Ю.Д., Лабзина Ю.В.* Технология производства строительных материалов, изделий и конструкций. – М.: Стройиздат, 1988. – 478 с.
5. *Мессерле В.Е., Сакипов З.Б., Трусов Б.Г.* Определение стандартной теплоты образования равновесного состава продуктов и удельных энергозатрат при термической переработке топлива // Химия твердого топлива. – 1989. – № 6. – С. 72–76.
6. Пат. РФ на изобретение №2432719 Электромагнитный технологический реактор / С.Л. Буянтуев, А.В. Малых, С.Г. Пашинский, А.А. Иванов, В.В. Китаев. Опубл. 27.10.2011; Бюл. № 21.
7. *Спирин Ю.П., Устенко А.А., Володина М.Н.* Некоторые эксплуатационные свойства теплоизоляционного волокна // Строительные материалы. – 1968. – № 6. – С. 24–25.
8. *Могнонов Д.М., Сульимова В.Д.* Определение среднего диаметра волокон минеральной ваты, полученной плазменным способом // Сб. науч. тр. Сер. Техн. науки. – Вып. 10, т. 3. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2004. – С. 55–59.
9. *Сульимова В.Д.* Исследование модуля кислотности минеральных волокон, полученных плазменной технологией // Материалы III Междунар.-практ. конф. – Улан-Удэ, 2005. – С. 191–194.
10. *Зяблицкий А.В.* Теоретические основы формирования волокон. – М.: Химия, 1979. – 503 с.

Bibliography

1. *Popov V.V.* Materials for thermal insulation works. – M., 1978. – P. 20–37.
2. *Buyantuev S.L., Sultimova V.D.* The use of low-temperature plasma for fibrous insulation materials from slag waste of heat power stations. – Ulan-Ude: ESSTU Press, 2010. – 132 p.
3. *Buyantuev S.L., Sultimova V.D.* Technology of heat-insulating materials from TPS slag waste by means of low-temperature plasma // Building Materials. – 2004. – N 10. – P. 51–53.
4. *Chaus K.V., Chistov Y.D., Labzina Y.V.* Technology of building materials, products and designs. – M.: Stroyizdat, 1988. – 478 p.
5. *Messerle V.E., Sakipov Z.B., Trusov B.G.* Determination of the standard heat of the equilibrium composition of the products and the specific energy consumption for thermal processing of fuel // Solid Fuel Chemistry. – 1989. – N 6. – P. 72–76.
6. RF Pat. for the invention N 2432719 Electromagnetic Process Reactor / S.L. Buyantuev, A.V. Malykh, S.G. Pashinsky, A.A. Ivanov, V.V. Kitaev. Publ. 27.10.2011; Bull. N 21.
7. *Spirin Y.P., Ustenko A.A., Volodin M.N.* Some properties of the insulation wool performance // Building Materials. – 1968. – № 6. – P. 24–25.

8. *Mognonov D.M., Sultimova V.D.* Determination of the average diameter of the mineral wool fibers produced by plasma method // Collection of Scientific papers. – Issue 10, Vol. 3. – Ulan-Ude: ESSTU Press, 2004. – P. 55–59.

9. *Sultimova V.D.* The research of the acidity index of mineral fibers produced by plasma technology // Proceedings of the III International Scientific and Practical Conf. – Ulan -Ude, 2005. – P. 191–194.

10. *Zyablitsky A.V.* Theoretical Foundations of filament formation. – M.: Khimiya, 1979. – 503 p.