

А. А. Челноков, В. М. Ступенева

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ В ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛА

Процессы силикато- и стеклообразования, протекающие при варке стекол, являются эндотермическими. Поэтому с повышением температуры скорость этих процессов резко возрастает.

В настоящее время в связи с разработкой генераторов низкотемпературной плазмы появилась реальная возможность получать температуры, превышающие 2000°C в течение длительного времени. Применение таких температур в технологии технического стекла представляет значительный интерес.

С другой стороны, одной из основных черт современной химической технологии является интенсификация процессов путем увеличения температур, давлений, уменьшения времени контакта реагирующих частиц и т. д. В настоящее время эта тенденция наиболее успешно реализуется в новой области химии — плазмохимии. Эта наука изучает возможность проведения химических процессов, их механизм и кинетику в плазме при температурах от 2000 до 50000°C . Очевидно, при таких температурах открываются новые возможности для проведения некоторых высокоэндотермических процессов. Эти возможности объясняются тем, что при высоких температурах в плазме появляются высокоактивные атомы, радикалы, ионы и молекулы в различных колебательных и электронных состояниях. Эти частицы в возбужденном состоянии зачастую способны реагировать с образованием соединений, получение которых в обычных условиях невозможно.

Известны работы по использованию плазмы в металлургии — для напыления металлов, получения сферических и сфероидальных частиц, резки твердых сплавов и т. д.; в химической технологии — для восстановления элементов из их окислов, получения боридов, карбидов, нитридов, олефинов, связанного азота, ацетилена, этилена, дициана, для выращивания монокристаллов; в строительстве — для резки бетонных плит, для бурения скважин в твердых породах и т. д.

Большой интерес, проявляющийся в различных отраслях промышленности к низкотемпературной плазме, объясняется следующими основными факторами: реализация высоких температур

в сравнительно простых технологических схемах, возможность полной автоматизации процессов, возможность использования трудноперерабатываемых видов сырья (природный газ, воздух, вода, тугоплавкие соединения), высокая надежность и взаимозаменяемость систем.

Низкотемпературная плазма может быть использована не только как источник тепла, но и как мощный источник электронов и ионов, а также как источник ультрафиолетового излучения.

Конструкции плазмотронов, плазмохимических установок и принцип их работы рассмотрены во многих статьях, появившихся за последние годы [185—187].

Представляет интерес провести исследования по выяснению возможности применения тепла низкотемпературной плазмы для производства различных тугоплавких стекол, нанесения стеклоподобных покрытий, резки стекол. В последние годы остро ощущается дефицит в сферических и сфероидальных силикатных порошках разных размеров, которые используются для изготовления различных фильтров, пористых катодов, «потеющих» изделий, металлокерамики и для других специальных нужд. За счет существующих способов, вероятно, нельзя обеспечить нужды промышленности необходимым количеством достаточно чистых сферических силикатных порошков.

Струю низкотемпературной плазмы можно исключительно выгодно использовать для сфероидизаций силикатных частиц. Здесь будет использоваться не только тепло плазмы, но и кинетическая энергия самой истекающей струи.

Порошки с помощью плазмы можно получать двумя способами. По первому способу материал испаряется в спокойном анодном факеле электрической дуги, а затем резко конденсируется. В этом случае получают тонкодисперсные порошки. Проведены исследования по получению сферического порошка SiO_2 по этому способу [188]. Установлено, что можно получить порошки кремнезема размером частиц от 50 до 2000 Å. Размер частиц зависит от состава и физических свойств сырья, способа улавливания, скорости охлаждения, температуры факела. Химическая активность порошков SiO_2 очень высока по сравнению с исходным сырьем. Они полностью растворяются в холодных неконцентрированных растворах кислот.

Более крупные порошки можно получить в результате плавления материала. Сырье обычно подают в реактор в виде порошка или прутка. Под действием высокой температуры и скорости истечения плазменной струи материал плавится и распыляется.

По представлениям Петруничева, Кудинова и Кулагина [189] сфероидизация частиц происходит следующим образом. Сначала частицы материала движутся в струе газа, температура которой значительно превышает температуру плавления этих частиц. В этот период под действием силы поверхностного натяжения происходит округление частиц. На формирование гранул благо-

приятно сказывается соотношение скорости газа в струе и скорости самой частицы. Эти скорости в конце участка разгона частицы становятся одинаковыми, а начало затвердевания частицы приходится на область, где частицы почти не испытывают лобового сопротивления, способного их деформировать. Время пребывания частиц в плазменной струе должно быть достаточным для того, чтобы все они приняли форму шариков. Это время зависит от среднemasсовой температуры плазменной струи, скорости движения частиц, их гранулометрического состава, то есть в конечном счете определяется режимом работы плазмотрона. В случае силикатных частиц режим можно подобрать таким образом, чтобы гранулы проходили определенную термообработку, обеспечивающую отжиг гранул либо формирующую в них необходимую кристаллическую структуру. После этого частицы могут рассеиваться на фракции. Разделение частиц на фракции может производиться либо ситовым способом, либо сепарацией (для мелкодисперсных порошков). Рабочий газ после соответствующей рекуперации тепла можно вернуть опять в процесс, также как и нежелательные фракции порошка.

Настоящая работа посвящена изучению возможности получения тугоплавких силикаатофосфатных стекол при помощи струи низкотемпературной плазмы.

С этой целью использовали линейный плазмотрон с неохлаждаемым вольфрамовым катодом и охлаждаемым медным соплом — анодом. Максимальная мощность плазмотрона 8 квт. Среднemasсовую температуру плазменной струи рассчитывали из теплового баланса плазмотрона и изменяли от 2000 до 6000°C. Расход сырья составлял 8—9 г в минуту. Стабилизацию электрической дуги осуществляли азотом. Исходную смесь из питателя струей транспортирующего газа — азота вводили в реактор. При смешении со струей плазмы шихта плавилась, расплав поступал в закалочную камеру, заполненную водой. Продукт получали в виде стекловидных гранул голубоватого цвета величиной от 2 до 4 мм. Газообразные продукты выбрасывали в атмосферу. Время пребывания частиц в зоне реактора составляло 0,002—0,015 сек. В качестве сырья использовали кингисептскую фосфоритную муку (P_2O_5 —2,87; CaO—41,3; SiO_2 —15,2; MgO—2,7; F—2,0; CO_2 —7,3 вес. %) и песок Новоселковского месторождения. Составы стекол показаны на рис. 1.

Исследовали химическую устойчивость продуктов в 0,4 и 2% растворах соляной и лимонной кислот.

С увеличением содержания в шихте кремнезема увеличивается растворимость фосфорного ангидрида в кислотах. При введении в состав стекол до 45 вес. % кремнезема достигается практически полное растворение фосфорного ангидрида. Высокую растворимость P_2O_5 в продуктах можно объяснить резкой закалкой расплава в воде. При этом сохраняется большое количество силикофосфатной стеклообразной фазы, хорошо растворимой в

кислотах. Кроме этого, с помощью рентгенофазового, электронномикроскопического анализов и бумажной хроматографии обнаружили некоторое количество кристаллических включений в виде высокотемпературной модификации трикальцийфосфата, тетракальцийфосфата и пирофосфата кальция, которые также легко растворяются в кислотах.

Практически полная растворимость фосфорного ангидрида в кислотах и высокая степень обесфторивания продуктов позволя-

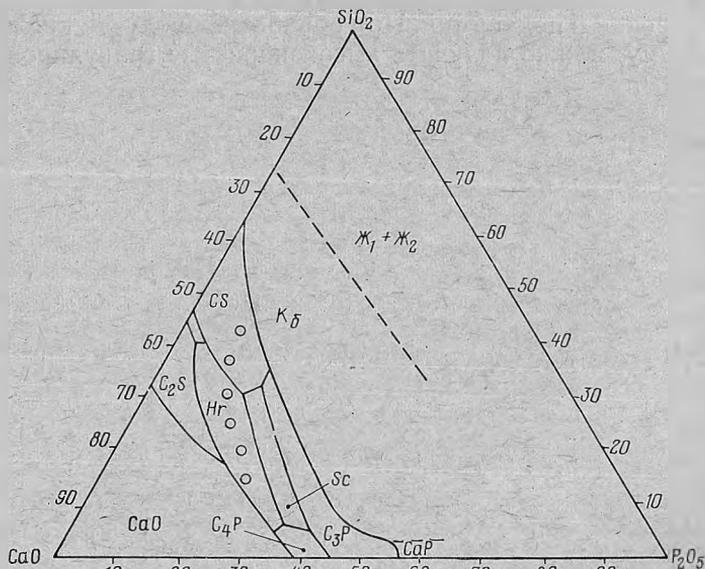


Рис. 1. Диаграмма тройной системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ (Баррет и Мак-Кофи):

$\text{Ж}_1, \text{Ж}_2$ — жидкие фазы; Hr — нагельшмитит $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$; Sc — силикокарбонат $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$; Кб — кристобалит SiO_2 ; CS — метасиликат кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; C_2S — ортосиликат кальция $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; C_2P — ди-кальцийфосфат $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; C_3P — трикальцийфосфат $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; C_4P — тетракальцийфосфат $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; \circ — составы исследованных продуктов.

ют рекомендовать его в качестве стекловидного гранулированного удобрения, которое будет постепенно усваиваться растениями, или в качестве подкорма.

При полном удалении фосфорного ангидрида из кремнеземистого каркаса гранул, вероятно, можно получить высокопористые продукты, которые могут использоваться в качестве адсорбентов. Варьируя режим термообработки и химический состав сырья, можно добиться определенной величины гранул, их пористости и тем самым необходимых свойств адсорбентов.

Итак, в данной работе установлено следующее.

Показана возможность применения энергии низкотемпературной плазмы в технологии силикатов. Наиболее перспективно

применить плазму для получения силикатных сферических порошков.

При сплавлении фосфоритной муки с кремнеземом получены продукты с высокой растворимостью пятиоксида фосфора в кислотах. Фазовый состав продуктов представлен в основном тетра- и α -трикальцийфосфатами, пирофосфатом кальция и силикофосфатным стеклом.

Высокая растворимость P_2O_5 и почти полное обесфторивание продуктов позволяют рекомендовать его в качестве стекловидного удобрения и подкормки. При обработке продукта кислотами, по-видимому, можно получить высокопористые гранулированные адсорбенты.