

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И ВОЛОКНООБРАЗОВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ

О.С. Татаринцева, Д.Е. Зимин

Представлены результаты экспериментально-теоретического исследования горных пород более 50 месторождений, позволившие выявить некоторые особенности протекания процессов их плавления и установить закономерности образования волокон в зависимости от химического состава и физико-химических параметров расплавов.

В качестве объектов изучения рассматривались базальты, габбро, диабазы, порфириды, диабазовые и базальтовые порфириды, андезито-базальты, амфиболиты, долериты, габбро-диабазы и др., концентрации основных расплавообразующих оксидов в которых (% масс), определенные рентгенофлуоресцентным методом, находились в пределах: SiO_2 – 42,66...59,75.; Al_2O_3 – 11,17... 19,64; CaO – 4,9...13,60; MgO – 2,77...12,67; $(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ – 7,10...15,53.

Известно, что процесс стекловарения включает в себя пять стадий: силикатообразование, стеклообразование, дегазацию, гомогенизацию и студку, для прохождения каждой из которых существуют определенные условия.

Изучение плавления базальтовых пород различного химического состава в лабораторных условиях позволило выявить общие для них закономерности перехода в расплав и физико-химические свойства.

В отличие от стекольных шихт горные породы, образовавшиеся из расплавленной магмы, в своем составе содержат не отдельные оксиды, а минеральные соединения силикатов, таких как альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7]$, оливин $(\text{Mg,Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$, авгит $(\text{Ca,Mg,Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al,Ti})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$, диопсид $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и др., поэтому стадию силикатообразования в случае получения базальтовых расплавов можно исключить из процесса стекловарения.

Стеклообразование (плавление) происходит в определенном температурном интервале до установления равновесия между твердой и жидкой фазами с сохранением в расплаве некоторого количества пузырей и свилей. Как правило, эта стадия при варке промышленных стекол проходит в диапазоне температур от 1150 до 1250 °С, а для базальтовых расплавов температурный интервал смещается в сторону повышения температур и составляет 1250... 1450 °С. При этом важным является окисление двухвалентного железа до трехвалентного, так как сдвиг рав-

новесия в сторону увеличения Fe^{3+} существенно сказывается на ускорении процесса плавления.

При дегазации из стекломассы удаляются видимые газовые включения. Процесс интенсивно протекает в области температур 1400... 1500 °С, когда вязкость расплава ≤ 10 Па·с. С повышением температуры газовыделение протекает более бурно и быстро, при этом удаляется часть свилей. Для достижения необходимой рабочей вязкости при выработке волокон температуру расплава понижают. В этом заключается процесс студки.

Эксперименты показали, что, несмотря на различия в химическом составе, базальтовые расплавы имеют близкие значения поверхностного натяжения ($0,380 \pm 0,010$ Н/м при 1350 °С), которые, однако, выше, чем у расплавов промышленных стекол, используемых при выработке волокон ($0,323 \pm 0,03$ Н/м). Высокий уровень поверхностного натяжения базальтовых стекол обуславливает длительное газовыделение в процессе стекловарения: мелкие пузырьки газа не в состоянии преодолеть высокое поверхностное натяжение стекломассы и могут долгое время оставаться в ней.

В исследованиях поверхностного натяжения силикатных расплавов важное место занимают вопросы, связанные с температур-

ной зависимостью $\frac{d\sigma}{dt}$. Судя по немногочисленным экспериментальным данным [1-3], имеются существенные расхождения в

определении $\frac{d\sigma}{dt}$ для расплавов горных пород, связанные, вероятно, с различной техникой эксперимента.

Проведенный анализ изменения поверхностного натяжения с температурой показал, что оно практически не зависит от состава магматических расплавов и представляет собой небольшую величину (рис. 1), что хорошо согласуется с расчетными данными,

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И ВОЛКНООБРАЗОВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ

полученными авторами [4] с использованием парциальных уравнений.

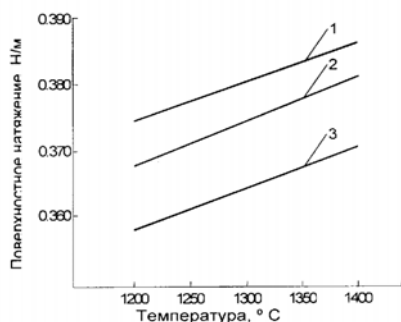


Рисунок 1 – Температурная зависимость поверхностного натяжения расплавов габбро (1); диабаз (2); базальта (3)

Поскольку в значительной степени способность расплавов к волоконообразованию определяется вязкостью, зависящей от химического состава, многими исследователями в основу деления их на группы положен именно этот параметр. Так, авторами [5] предложена классификация расплавов горных пород по вязкости при температуре 1450 °C в зависимости от содержания кремнезема, включающая четыре группы: низковязкие (< 3 Па·с) с содержанием SiO₂ 43...47 %, средневязкие (3...5 Па·с), в которых концентрация кремнезема находится в интервале 47...51 %, вязкие (5...15 Па·с) с содержанием SiO₂, равным 51...55 %, и высоковязкие (> 15 Па·с), в которых содержание кремнекислоты превышает 55 %. Однако анализ литературных данных, а также результаты экспериментальных исследований по изучению влияния химического состава минерального сырья на вязкость расплавов, не позволяют согласиться с такой классификацией, так как вязкость, являясь функцией химического состава, зависит от содержания и других оксидов. Кроме того, следует учитывать и их взаимное влияние, наиболее полно отраженное в модулях кислотности (M_к) и вязкости (M_в). Поэтому более точным будет являться деление расплавов на группы вязкости с учетом этих параметров. В производственной практике для предварительной оценки сырья на пригодность для выработки волокон обычно пользуются значениями модуля кислотности, который характеризуется соотношением кислых и основных оксидов в шихте или расплаве:

$$M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO},$$

где SiO₂, Al₂O₃, CaO и MgO - массовое содержание оксидов, %.

По литературным данным [2], для получения тонких непрерывных и штапельных волокон могут использоваться породы с модулем кислотности выше 1,2. Наиболее оптимальным для получения волокон считается химический состав, обеспечивающий модуль кислотности в пределах от 3,0 до 6,0. Приведенная классическая формула расчета подходит больше для определения M_к минеральной (шлаковой) ваты, в состав которой входят в основном перечисленные выше оксиды, чем для базальтовой, в составе которой содержится значительное количество оксидов железа (до 15 % масс, и выше), что также необходимо учитывать. В процессе нагрева породы происходит интенсивное окисление двухвалентного железа до трехвалентного [6-8]. Известно, что железо в стеклах может существовать в пяти формах [9, 10]: модификатор сетки (Fe²⁺), сеткообразователь (Fe³⁺), промежуточные ионы (Fe²⁺, Fe³⁺), коллоидно-дисперсные оксиды (Fe₂O₃, Fe₃O₄) и целочные ферриты. Особенно важным является соотношение окисного и закисного железа, поскольку Fe₂O₃, являясь сеткообразователем, повышает вязкость расплава, а FeO, представляя собой модификатор сетки, понижает ее [11]. Присутствие ионов Fe³⁺ в стеклах замедляет процесс кристаллизации, увеличивает температуру размягчения [12, 13]. От содержания железа в большой степени зависит смачиваемость расплавом материала, из которого изготовлены промышленные сосуды и питатели для выработки волокна. Исходя из этого, для более точной оценки возможности применения горных пород в производстве базальтовых волокон предпочтительнее пользоваться модулем вязкости, в расчетную формулу которого входят все присутствующие в породе оксиды в молярных соотношениях.

Согласно выполненным исследованиям, высоковязкие, вязкие, средневязкие и низковязкие расплавы имеют M_в выше 2,5 (I), от 2,0 до 2,5 (II), от 1,8 до 2,0 (III), ниже 1,8 (IV) соответственно. При этом установлено, что непрерывные волокна вырабатываются из трех первых групп расплавов, а для получения штапельных супертонких волокон предпочтительно использовать расплавы II и III групп.

Важным свойством при получении расплавов из горных пород является скорость плавления, зависящая от совокупности процессов, приводящих к образованию гомогенной стекломассы. Скорость плавления оценивается по температурному интервалу и

продолжительности плавления. Ее можно выразить как функцию отношения тугоплавких оксидов к более легкоплавким, называемой постоянной плавкостью:

$$k = \frac{SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + FeO}{CaO + MgO + Na_2O + K_2O}$$

Чем меньше значение k , тем легче горная порода поддается плавлению. Результаты экспериментальных исследований сырья с различным минеральным и химическим составом показали, что горные породы, из которых возможно получение волокон, по плавкости можно разделить на две группы.

К первой относятся андезиты, андезитобазальты, ан-дезитовые порфириды и некоторые диабазы, переходящие в расплав при температурах > 1450 °С.

Вторую группу составляют горные породы, плавящиеся при температуре ниже 1450 °С. Это большая часть диабазов, амфиболиты, габбро-диабазы, базальты, базаниты, долериты, пироксеновый порфирит, амфиболизированный пироксенит и др.

Для производства волокон предпочтительнее использовать породы второй группы, так как благодаря высокой скорости плавления требуется меньше энергозатрат на получение расплава и возможно использование малогабаритных печей. Однако волокна, получаемые из сырья первой группы, обладают более высокой термо- и кислотостойкостью. Поэтому при выборе сырья необходимо ориентироваться на конкретный способ изготовления и требуемое качество волокон.

Характерной особенностью расплавов горных пород является увеличение скорости твердения и охлаждения внешних слоев при пониженной скорости твердения внутренних. Это явление, возникающее, по-видимому, из-за образования на поверхности базальтового расплава слоя, плохо пропускающего тепловые лучи, подтверждается резко выраженной зависимостью вязкости от температуры (рис. 2). Поэтому базальтовые стекла являются «короткими», то есть волокна из них вырабатываются в довольно узком температурном интервале. В соответствии с экспериментальными данными [14, 15], производство штапельных волокон способом вертикального раздува воздухом возможно из расплава, имеющего вязкость при температуре 1400 °С менее 9 Па·с, а непрерывные волокна формируются из расплавов, вязкость которых при температуре выработки составляет $10...30$ Па·с.

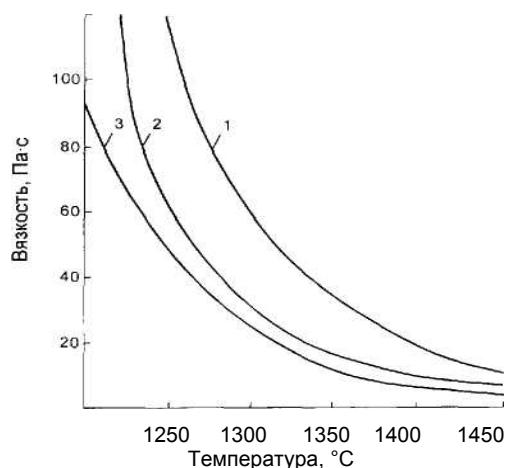


Рисунок 2 – Температурная зависимость вязкости расплавов базальта (1); диабазы (2); габбро (3)

Проведенные исследования показали, что способностью к дискретному и непрерывному волокнообразованию обладают расплавы с достаточно широким диапазоном вязкости, однако оптимальной для получения качественных супертонких волокон следует считать вязкость $3...10$ Па·с, а для стабильной вытяжки тонких непрерывных волокон величина ее должна находиться в пределах $10...20$ Па·с.

Температурная зависимость вязкости расплава может быть выражена уравнением [16]:

$$\eta = B_{\text{exp}} (E_{\eta} / RT),$$

где E_{η} - энергия активации вязкого течения, кДж/моль; B , R - константы; T - температура, К.

Следуя этому уравнению, энергию активации определяют как угловой коэффициент прямой, представляющей собой линейную зависимость логарифма вязкости от обратной температуры.

По величине E_{η} косвенно можно судить о пригодности расплавов для получения конкретного вида волокон. Как указывается в работах [17, 18], расплавы для производства тонких непрерывных, супертонких и тонких штапельных волокон должны иметь энергии активации вязкого течения не более 270 , 290 и 315 кДж/моль соответственно.

Анализ энергетических параметров исследованных расплавов горных пород позволил нам сделать некоторые заключения. Так, при значениях энергии активации вязкого течения расплавов от 210 до 250 кДж/моль выработка непрерывных волокон проходит стабильно. Чем меньше значение E_{η} , тем шире температурный интервал выработки, дости-

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И ВОЛКНООБРАЗОВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ

гающий для ряда пород 50 °С. Получение непрерывных волокон из расплавов, у которых энергия активации превышает 250 кДж/моль, затруднено, а при значениях $E_a > 280$ кДж/моль невозможно.

Характеристикой стекломассы, определяющей нижнюю границу температурного интервала выработки волокон $t_{\text{ивв}}$, является кристаллизационная способность, которая, как было установлено еще Тамманом [19], зависит от числа центров кристаллизации, образующихся в единице объема в единицу времени, и от линейной скорости кристаллизации. Из-за тепловых флуктуации в расплаве для образования центров кристаллизации требуется определенная степень переохлаждения. Как только центры образовались, их рост зависит от скоростей диффузии и рассеяния скрытой теплоты плавления. Поверхность стекла является наиболее вероятным местом для начала образования центров кристаллизации. Для промышленных стекол, применяемых в производстве волокон, температура верхнего предела кристаллизации не превышает 1150 °С, в то время как для базальтовых расплавов различного химического состава она, как правило, выше на 100...170 °С. Это объясняется наличием в базальтах в качестве одного из основных породообразующих минералов пироксена, способствующего активному изоморфизму стекла, и тем самым повышению его кристаллизационной способности. Присутствие в базальтовых породах различных минералов обуславливает сложный характер процесса кристаллизации. Примерно при 1250 °С начинается выделение мельчайших кристалликов магнетита, при 1200 °С происходит выпадение плагиоклаза, при 1150 °С кристаллизуется пироксен [20].

При плавлении горных пород в окислительной атмосфере при 1300...1400 °С количество кристаллической фазы в расплаве примерно постоянно, а с повышением температуры до 1500...1600 °С склонность стекла к кристаллизации уменьшается. При этом, как показали экспериментальные исследования, более вязкие расплавы менее склонны к кристаллизации, так как при охлаждении из-за обогащения переохлажденным стеклом вязкий расплав затвердевает медленнее. О большой кристаллизационной способности расплавов свидетельствуют резкие перегибы на кривых вязкости, особенно характерные для низковязких расплавов (рис. 3).

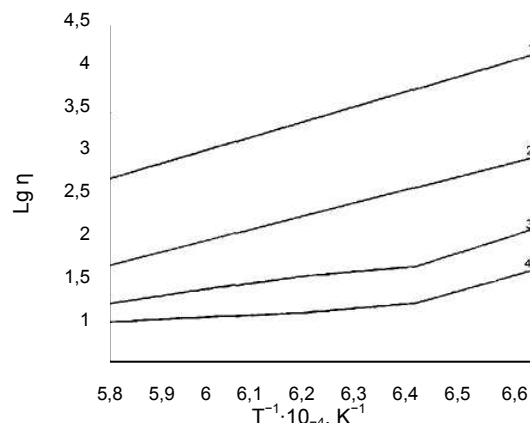


Рисунок 3 – Температурная зависимость вязкости базальтовых расплавов: 1 - высоковязкие; 2 - вязкие; 3 - средневязкие; 4 – низковязкие

Повышенную склонность к кристаллизации имеют составы, содержащие большое количество оксидов железа. Фактором, определяющим верхнюю границу $t_{\text{ивв}}$, является растекание стекломассы по фильерной пластине, то есть смачивание. Скорость процесса растекания стекла обусловлена кинетикой вязкого течения и характером изменения вязкости с температурой. Равномерное растекание происходит под действием сил гравитации и поверхностного натяжения. Смачиваемость железосодержащими расплавами, каковыми являются базальтовые, платинородиевого сплава высока по сравнению со стеклянными и возрастает при повышении температуры за счет уменьшения сцепления между частицами расплава и материалом питателей (рис. 4), поэтому получение непрерывных волокон их горных пород с высоким содержанием железа встречает значительные трудности.

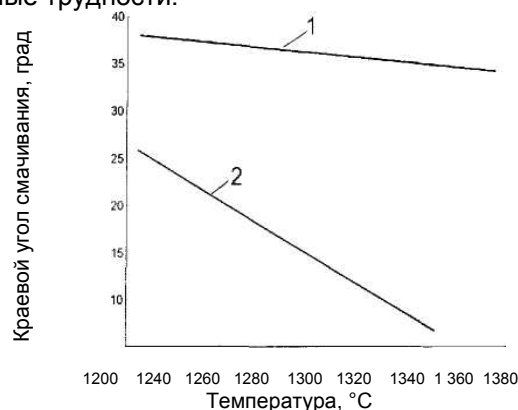


Рисунок 4 – Температурная зависимость краевого угла смачивания для стеклянных (1) и базальтовых (2) расплавов

Обобщая приведенные в статье экспериментальные результаты и данные, почерпнутые из литературных источников, отметим следующее:

– для предварительной оценки использования горных пород в производстве базальтовых волокон можно воспользоваться рассчитанными по химическому составу значениями модулей кислотности и вязкости;

– основными критериями пригодности сырья для получения базальтовых штапельных и непрерывных волокон являются поверхностное натяжение расплава, вязкость и ее температурная зависимость, кристаллизационная и смачивающая способности, определяющие нижнюю и верхнюю границы температурного интервала выработки волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хитаров Н.И. и др. Влияние температуры, давления и летучих компонентов на поверхностное натяжение расплава базальта. – М.: Геохимия, 1979. – №10. – С. 64–67.
2. Murase T., McBirney A.R. Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperature // Geol. Soc. Amer. Bull. – 1973. – V. 83. – P. 35–63.
3. Walker D., Mullins O. Surface tension of natural silicate melts from 1200- 1500 °C and implications for melt structure // Contr. Mineral, Petrol. – 1981. – V. 76. – P. 455.
4. Прусевич А.А., Кутолин В.А. Поверхностное натяжение магматических расплавов / Геология и геофизика. – Новосибирск: Наука. – 1986. – С. 58–67.
5. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.
6. Bowen N.L., Schairer G.F. The system FeO - SiO₂ // Amer. Journ. of Science. – 1932. – V.5. – № 24. – P. 177–213.
7. Muan A. Phase equilibria in system FeO - Fe₂O₃ - SiO₂ // Journ. Metals. – 1955. – № 7. – P. 1–12.
8. Kennedy G.C. Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks // Amer. Journ. of Science. – 1948. – V. 246. – № 7. – P. 529–549.
9. Рашин Г.А. К вопросу об особой роли железа при кристаллизации силикатных расплавов в неравновесных условиях // Изв. АН СССР. Геология. – 1961. – № 11. – С. 160–163.
10. Строение и свойства железосодержащих стекол / К.П. Азаров, В.В. Баландина, С.Б. Гречанова, В.А. Люцезарский // Стеклообразное состояние. Тр. III Всесоюзного совещания. – М.-Л.: Изв. АН СССР, 1960. – С. 365–368.
11. Торопов Н.А., Брянцев Б.А. Физико-химические свойства и кристаллизация расплавов системы окись магния – закись железа – кремнезем // Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. – М.; Л.: Наука 1965. – 86 с.
12. Абрамян А.В. Влияние окислительных и восстановительных процессов на ход плавки и перекристаллизацию базальта // Матер. науч. конф. институтов химии Академий наук Азербайджанской, Армянской и Грузинской ССР. – Ереван: Изв. АН Арм. ССР, 1962. – С. 38–42.
13. Будников П.П. Неорганические материалы. – М.: Наука, 1968. – 312 с.
14. Дубровский В.А., Рычко В.А. и др. Базальтовые расплавы для формования штапельного волокна // Стекло и керамика. – 1968. – № 12. – С. 18–20.
15. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. и др. Базальтовое непрерывное волокно // Стекло и керамика. – 1983. – №9. – С. 14–16.
16. Анализ энергетических параметров активации и природа вязкого течения неорганических стекол / С.В. Немилев // В кн.: Успехи реологии полимеров. – М.: Химия, 1970. – С. 241–252.
17. Махова М.Ф., Горбачев Г.Ф. и др. // Стекло и керамика. – 1984. – № 8. – С. 26–18.
18. Махова М.Ф., Горбачев Г.Ф. и др. // В сб.: Строительные материалы, изделия и санитарная технология. – 1982.
19. Tamman G. The States of Aggregation. – New York, 1925.
20. Леонтьева А.А. Исследование линейной скорости кристаллизации в системе альбит - анортит – диопсид (Na₂OAl₂O₃-6SiO₂ – CaOAl₂O₃SiO₂ - MgOCaO-2SiO₂) //ЖФХ. – 1948. – Т. 22. – Вып. 10. – С. 148–153.

Работа проведена при поддержке российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-17-904)