

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ ГОРНЫХ ПОРОД

О.С. Татаринцева

Получена аппроксимационная формула для расчета вязкости расплава при заданной температуре по химическому составу минерального сырья, учитывающая не только вклад в значение вязкости основных расплавообразующих оксидов, но и их взаимное влияние, отраженное в модуле кислотности.

Одним из важнейших физико-химических свойств расплавов горных пород, определяющих их пригодность для выработки волокон, является вязкость η , которую обычно сопоставляют со значениями кислотно-основных показателей и, в первую очередь, с модулем кислотности, отражающим соотношение четырех оксидов:

$$M_k = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}}$$

Чем больше M_k , тем выше вязкость. Однако расплавы горных пород, применяемые в производстве стеклянных волокон, представляют собой сложные системы, включающие не менее девяти оксидов, каждый из которых в той или иной мере может оказывать влияние на вязкость. Причем, как показали многочисленные экспериментальные исследования сырья различных месторождений, воздействие того или иного оксида на вязкость расплава определяется не только его природой

$$\lg \eta_{1400^\circ\text{C}} = 0,658 + 0,003\text{SiO}_2 - 0,0057\text{TiO}_2 + 0,0025\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,0078\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,0039\text{FeO} + 0,0028\text{MgO} - 0,0027\text{CaO} - 0,0003\text{Na}_2\text{O} + 0,0036\text{K}_2\text{O}; \quad (1)$$

$$\lg \eta_{1400^\circ\text{C}} = 1,613 + 0,0023\text{SiO}_2 - 0,0038\text{TiO}_2 + 0,0023\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,0094\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,0046\text{FeO} - 0,0031\text{MgO} - 0,0036\text{CaO} - 0,0014\text{Na}_2\text{O} - 0,0022\text{K}_2\text{O}, \quad (2),$$

где SiO_2 , Al_2O_3 и др. – содержание оксидов, 10^3 (молярная доля).

Уравнение (1) выведено для расплавов горных пород, $\lg \eta$ у которых изменяется от 0,5 до 3,6, а для второго множества эта величина находится в интервале 1,4...2,5. Коэффициенты и знаки перед множителями в уравнениях различны, соответственно, отличаются и значения вязкости, рассчитанные по (1) и (2). Кроме того, при выбранном сочетании состава отдельные оксиды согласно первому уравнению повышают вязкость расплава, а согласно второму – снижают ее.

Аналогичные зависимости получены и для других множеств сырья при разных температурах, причем точность расчета $\lg \eta$ при

и содержанием, но и составом самого стекла. Так, к оксидам, повышающим вязкость, следует отнести кремнезем (SiO_2), глинозем (Al_2O_3) и MgO . Оксиды щелочных металлов (K_2O , Na_2O) и двухвалентного железа (FeO) понижают вязкость, влияние других, в том числе CaO , довольно сложно и неоднозначно: до определенного значения они снижают вязкость, а при дальнейшем увеличении их содержания вязкость расплава повышается, или наоборот.

Попытки прогнозирования вязкости расплавов по химическому составу горных пород предпринимались неоднократно. В результате математического моделирования авторами [1] для двух множеств сырья с различным химическим составом были получены уравнения регрессии, связывающие значения логарифма вязкости при температуре 1400°C с содержанием основных оксидов в породе:

1450°C и 1250°C гораздо ниже, чем при 1300°C и 1350°C , а изменение коэффициентов в уравнениях при переходе от одной температуры к другой не поддается логическому объяснению. Исходя из этого, по нашему мнению, приведенные уравнения нельзя считать корректными, а рассчитанные с их помощью значения вязкости достаточно точно прогнозирующими ее реальные значения.

Автор [2] предлагает для расчета вязкости выведенное им по результатам экспериментальных исследований расплавов шихт с различным содержанием Al_2O_3 , MgO и CaO уравнение, включающее модуль вязкости (M_b):

$$\lg \eta = 0,785M_b - 0,00356t + 5,11,$$

$$\text{где } M_b = \frac{\text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3}{2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{TiO}_2 + \dots}; t - \text{температура, } ^\circ\text{C}.$$

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ ГОРНЫХ ПОРОД

Приведенные в статье расчетные значения вязкости при различных температурах большей частью не совпадают с экспериментальными данными: относительная погрешность колеблется в пределах от 1,5 до 65 %.

Для магматических расплавов была разработана структурно-теплофизическая теория [3], согласно которой можно осуществить теоретический расчет вязкости расплавов при температуре их ликвидуса, не прибегая к теории вязкости по модели Френкеля-Андрате [4,5]. Авторы предложили для оценки зависимости вязкости от температуры использовать теплофизические критерии Фурье (Fo), Био (Bi) и Тихонова (Ti). С учетом предположения, что для магматических расплавов температуропроводность и теплоотдача близки между собой, ими получено видоизмененное соотношение закона диффузии Эйнштейна, позволяющее рассчитывать изменение вязкости расплава с температурой как функцию перечисленных выше безразмерных теплофизических критериев:

$$\eta = \frac{RT}{6\pi A Bi Fo \sqrt{Fo}} = \frac{RT}{6\pi A Ti Fo},$$

где η – вязкость, пуаз; A – скорость электронной поляризации немостикового кислорода; R – константа; T – температура, K.

Для расчета величин Bi и Ti используется номограмма, отражающая зависимость между степенью поляризации немостикового кислорода расплава и критерием Тихонова, для разных значений критерия Фурье.

Сделав определенные предположения и допущения, касающиеся степени поляризации немостикового кислорода и степени деполимеризации расплава, авторы [3] предлагают для расчета вязкости при температуре ликвидуса уравнение:

$$\lg \eta = \lg \frac{RT}{6\pi^4 Bi Fo \sqrt{Fo}}.$$

Рассчитанные по этому методу значения вязкости имеют низкую сходимость с экспериментальными данными.

Аналогичными недостатками обладает и полуэмпирический метод вычисления вязкости магматических расплавов по химическому составу пород, приведенный в монографии Персикова [6]:

$$\lg \eta = \frac{(-bK)^3}{4,576T - 3,5 + \alpha \left(\frac{P}{P_{H_2O}} - P_{H_2O} \right)},$$

где η – вязкость, пуаз; a, b – эмпирические коэффициенты регрессии; P – давление, МПа; T – температура, K; $\alpha = -5,02 \cdot 10^{-4}$ МПа⁻¹ (для «сухих» расплавов), $\alpha = -1,2 \cdot 10^{-3}$ МПа⁻¹

(для недосыщенных водой расплавов); K – структурно-химический параметр, отражающий отношение мостикового O⁰ и немостикового O⁻ кислорода:

$$K = \frac{O^-}{O^0} = \frac{2(O - 2M)}{M} \cdot 100.$$

Здесь O и M – суммарные числа грамм-ионов кислорода и сеткообразователей (Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺, P⁵⁺) в расплаве, соответственно.

Следует отметить, что для расчетов используются концентрации только трех расплавообразующих оксидов (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃), а взаимное их влияние на вязкость не учитывается.

Таким образом, все рассмотренные методы расчета не обеспечивают достоверность полученных значений вязкости расплавленных стекол и достаточно сложны для применения в производственной практике.

Большой объем проведенных экспериментальных исследований по установлению температурной зависимости вязкости базальтовых пород с различным химическим составом позволил нам приступить к созданию математической модели расчета вязкости расплава по химическому составу сырья при заданной температуре с использованием программы многофакторного регрессионного анализа. При моделировании использован массив данных по вязкости базальтовых расплавов горных пород 27 месторождений в диапазоне температур 1200...1450 °C, измеренной с помощью ротационного вискозиметра, и по химическому составу сырья, определенному рентгенофлуоресцентным методом.

Исходными параметрами (Z_i) для получения аппроксимационной формулы, наиболее адекватно отражающей весь набор экспериментальных данных и позволяющей прогнозировать зависимость вязкости расплавов от химического состава сырья, служили температура (t), модуль кислотности (M_K) и содержание оксидов в базальтовых породах.

Предварительный анализ, в котором участвовали 12 параметров, показал, что наибольшее влияние на вязкость расплава оказывают SiO₂, Al₂O₃, CaO, (FeO+ Fe₂O₃). Влияние остальных оксидов на вязкость оказалось настолько ничтожным, что им можно пренебречь.

В предположении, что взаимовлияние вышеуказанных параметров невелико, вид аппроксимационной зависимости имеет общую простую форму:

$$\eta = f(Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6) = a_0 Z_1^{a_1} \cdot Z_2^{a_2} \cdot Z_3^{a_3} \cdot Z_4^{a_4} \cdot Z_5^{a_5} \cdot Z_6^{a_6} \quad (3),$$

где Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ – содержание SiO₂, Al₂O₃, CaO, (FeO+ Fe₂O₃) соответственно; Z₅ – M_K; Z₆ – t.

Задача состояла в нахождении семи неизвестных коэффициентов: $a_0 \dots a_6$ в формуле (3).

Решение ее проводили в два этапа. Сначала методом наименьших квадратов определяли значения коэффициентов в первом приближении ($\tilde{a}_0, \tilde{a}_1 \dots \tilde{a}_6$), затем по технологии прямого поиска находили их уточненные значения с учетом взаимного влияния параметров на вязкость.

На первом этапе, обозначив экспериментальные значения вязкости базальтовых расплавов из горных пород 27 месторождений как η_j ($j = 1, 2 \dots 27$), а значения вязкости, вычисленные по формуле (3), в которую подставлены экспериментальные данные параметров Z_i ($i = 1, 2 \dots 6$) для j -ого месторождения как

$$\eta(Z_{ij}) = a_0 Z_{1j}^{a_1} \cdot Z_{2j}^{a_2} \cdot Z_{3j}^{a_3} \cdot Z_{4j}^{a_4} \cdot Z_{5j}^{a_5} \cdot Z_{6j}^{a_6}$$

где $i = 1, 2 \dots 6$; $j = 1, 2 \dots 27$, записывали квадраты разностей между экспериментальным значением вязкости η_j и рассчитанным $\eta(Z_{ij})$:

$$F_j = [\eta_j - \eta(Z_{ij})]^2$$

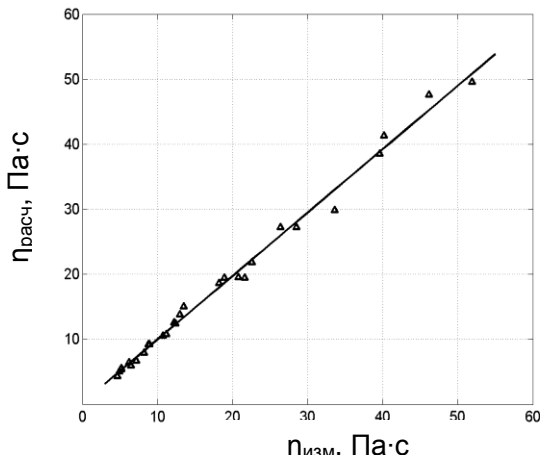
Сумма квадратов этих разностей равна:

$$F_{\Sigma} = \sum F_j = \sum_{j=1}^{27} [\eta_j - \eta(Z_{ij})]^2$$

Затем находили минимум этой функции F_{Σ} по каждому из параметров a_i , получая систему из семи алгебраических уравнений с семью неизвестными $a_0, a_1 \dots a_6$:

$$\eta = 3,62(\text{SiO}_2)^{3,07}(\text{Al}_2\text{O}_3)^{-0,16}(\text{CaO})^{-0,40}(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)^{1,34}(\text{M}_K)^{1,25}(t-1100)^{-2,58}$$

Полученное уравнение позволяет с достаточной точностью прогнозировать вязкость расплава по химическому составу сырья (что подтверждается данными, приведенными на



$$\left. \begin{aligned} \frac{dF_{\Sigma}}{da_0} &= 0 \\ \frac{dF_{\Sigma}}{da_1} &= 0 \\ \dots & \\ \frac{dF_{\Sigma}}{da_6} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Численным решением системы уравнений (4) определяли значения коэффициентов в первом приближении \tilde{a}_i .

На втором этапе находили уточненные значения этих коэффициентов a_i с помощью компьютерной программы по технологии прямого поиска. Для этого записывали уравнение:

$$\tilde{\eta} = \tilde{a}_0 \tilde{Z}_1^{\tilde{a}_1} \cdot \tilde{Z}_2^{\tilde{a}_2} \cdot \tilde{Z}_3^{\tilde{a}_3} \cdot \tilde{Z}_4^{\tilde{a}_4} \cdot \tilde{Z}_5^{\tilde{a}_5} \cdot \tilde{Z}_6^{\tilde{a}_6} \quad (5)$$

Каждое значение \tilde{a}_i варьировали в пределах $0,8\tilde{a}_i < a_i < 1,2\tilde{a}_i$ для всех 27 горных пород и методом прямого расчета по формуле (5) находили $\min |\eta_i - \eta(Z_{ij})|$.

В результате математического моделирования установлено, что между химическим составом горных пород и значениями вязкости расплавов имеется реальная взаимосвязь, описываемая многофакторным уравнением регрессии, отражающим индивидуальный и суммарный вклад расплавообразующих оксидов:

рисунке) и на его основе выбирать наиболее оптимальные режимы функционирования промышленных установок по выпуску базальтовых волокон.

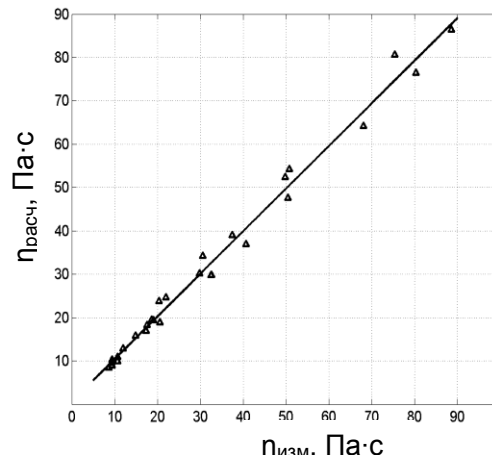


Рисунок. Расчетные и измеренные значения вязкости при температурах: 1400 °С (а) 1350 °С (б)

Положительный знак у показателя степени при массовых количествах оксидов показывает, что для данного множества при

заданной температуре эти компоненты способствуют повышению вязкости, а отрицательный – понижению.

Применение расчетного метода особенно важно при использовании в производстве волокон горных пород, необходимый уровень вязкости у расплавов которых достигается при температурах выше 1450 °С, а экспериментальное определение ее вызывает технические трудности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Махова М.Ф., Джигирис Д.Д., Горбачев Г.Ф., Бачило Т.М. Исследование основных свойств расплавов горных пород // Базальтоволокнистые композиционные материалы и конструкции. – Киев, 1980. – С. 37-54.
2. Каминский А.Ю. Химия и технология минерального волокна // Российский химический журнал. – 2003. – Том XLVII. – № 4. – С. 32-38.
3. Кутолин С.А., Кутолин В.А. Структурно-теплофизическая теория вязкости магматических расплавов / Препринт № 15. – Новосибирск.: Изд-во ИГ СО АН СССР. – 1988. – 32 с.
4. Andrade E.M. Theory of Viscosity of Liquids // *Phyl. Mag.* – 1934. – V. 17. – P. 497.
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – М.: Изд-во АН СССР, 1975. – 592 с.
6. Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование. М.: Наука, 1979. – 261 с.
7. Персиков Э.С. Вязкость магматических расплавов. – М.: Наука, 1984. – 158 с.

РАЗРАБОТКА ТЕПЛО- И ВОДОСТОЙКОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКА

О.С. Татаринцева, Н.Н. Ходакова, С.Г. Ильясов

Разработано связующее на основе азотсодержащей эпоксидной смолы, обеспечивающее работоспособность полимерного композиционного материала в условиях 100 %-й влажности при температуре 150 °С.

В качестве связующих для стеклопластиков наибольшее распространение получили реактопласты, которые при отверждении образуют трехмерную сетчатую структуру, характеризующуюся хорошими механическими и теплофизическими свойствами. Проведенный литературный поиск компонентов связующего для создания базальтопластика, предназначенного для работы в условиях 100 %-й влажности при температуре 150 °С и давлении 1,6 МПа, показал, что широко используемые в производстве полимерных композитов связующие на основе ненасыщенных сложных эфиров, фенолоформальдегидных, кремнийорганических, полиимидных и фурановых смол [1-8], обеспечивая пластику высокую теплостойкость, не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к технологическим характеристикам, трудно перерабатываются и, зачастую, требуют создания внутреннего избыточного давления при отверждении для удаления продуктов реакции и остатков растворителей. Используются эти реактопласты в основном для изготовления прессованных изделий.

Традиционным материалом для намоточных изделий с высокой прочностью и малой массой являются связующие на основе эпоксидиановых смол. В первую очередь, к ним следует отнести связующие ЭДИ и ЭХДИ, обладающие необходимыми для намотки технологическими свойствами, обеспечивающие высокие прочностные характеристики изделий и температуру эксплуатации 90 и 120 °С, соответственно. Повысить температуру применения композитов с использованием этих связующих не представлялось возможным, поэтому нами были предприняты попытки создания теплостойкого связующего (ТС) на основе синтезированной азотсодержащей эпоксидной смолы.

В целях обеспечения высоких технических параметров намоточных изделий разрабатываемое связующее должно обладать реологическими и механическими характеристиками на уровне ЭДИ и ЭХДИ. При этом, в соответствии с требованиями, предъявляемыми к композиционным изделиям, предназначенным для эксплуатации в условиях повышенной влажности и температуры, оно должно иметь высокую гидролитическую