

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ВОЛОКОН И СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОВОЙ ВАТЫ

О.С. Татаринцева, Т.К. Углова, В.В. Самойленко, В.В. Фирсов

Представлены результаты исследования влияния условий термической обработки на процессы кристаллизации базальтовых супертонких волокон, полученных из высокотемпературного расплава акустическим раздувом воздухом. Показано, что в результате теплового воздействия в элементарных волокнах происходят структурные превращения, приводящие к изменению основных эксплуатационных свойств состоящей из них закристаллизованной базальтовой ваты.

Ключевые слова: Базальтовая вата, супертонкие волокна, индукционный способ плавления, термическая обработка, кристаллизация, термостойкость, химическая устойчивость, теплопроводность, усадка.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых волокнистых материалов из минерального сырья для тепловой изоляции печей и промышленного оборудования (кальцинаторов, сушильных барабанов, циклонов, электрофильтров, выхлопных систем, турбин ТЭЦ и др.), работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред, безусловно, является актуальной задачей. Изоляция необходима для интенсификации работы технологического оборудования, сокращения потерь тепловой энергии и улучшения обменных процессов. Эффективным считается использование для этих целей базальтовой ваты из супертонкого волокна, обладающей низким коэффициентом теплопроводности, малой объемной массой, термостойкостью и устойчивостью к агрессивным средам. Однако вследствие того, что составляющие ее волокна находятся в стекловидном состоянии, в процессе эксплуатации при повышенных температурах она претерпевает значительную (до 40 %) усадку, связанную с кристаллизацией волокон. В ряде случаев усадка является крайне нежелательной и недопустимой, так как в процессе службы может привести к образованию пустот между изолируемой поверхностью и теплоизоляционным материалом. На практике допустимой считается усадка до 10 %. Высокой химической стойкостью должна обладать вата, используемая в качестве фильтров и сорбентов газа, нефтепродуктов, кислот, щелочей и др. реагентов. Но у многих образцов продукции, изготовленной из горных пород различного минералогического и химического состава, этот показатель не достигает необходимого уровня. Устранить или уменьшить усадку и повысить термо- и химическую стойкость базальтовой ваты представляется возможным, проведя структурную перестройку волокон в

результате кристаллизации, которая достигается их термообработкой. Благодаря тому, что образующаяся при нагревании кристаллическая фаза (в основном пироксены) имеет температуру плавления около 1200 °С, создаются предпосылки для повышения термостойкости закристаллизованной базальтовой ваты. Согласно исследованиям, выполненным украинскими учеными [1], характер кристаллизации волокон зависит не столько от химического состава исходного сырья, сколько от теплового прошлого расплава, т.е. от используемых методов плавления и способов раздува.

Технология получения базальтовой ваты в общем случае заключается в плавлении горных пород габбро-базальтовой группы и последующей переработке расплава в супертонкие волокна диаметром 1-3 мкм. Большая часть российских и зарубежных предприятий производит базальтовую вату из расплавов, полученных в регенеративных или рекуперативных ваннах печей при температурах, не превышающих 1500 °С, вытягиванием через платинородиевые фильерные питатели грубых волокон, которые затем раздуваются струей горячего газа или пара в супертонкие. Изготовленные по этой технологии волокна имеют термостойкость не выше 700 °С и обладают, как правило, низкой кислото- и щелочестойкостью (30-50 %). Проведя термическую обработку таких волокон удается повысить их химическую стойкость в 1,5-2 раза и увеличить температуру применения до 800 °С [1].

Наиболее эффективным способом получения расплава из горных пород сегодня считается индукционный, обеспечивающий достаточно высокую производительность, возможность автоматизации и приемлемый уровень сложности производства. Высокая температура в реакционной зоне печи (1800-2100 °С) позволяет в кратчайшее время перево-

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ВОЛОКОН И СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОВОЙ ВАТЫ

дить сырье в гомогенный расплав, переработка которого в волокна осуществляется с помощью акустической дутьевой головки, а в качестве энергоносителя выступает сжатый атмосферный воздух. Базальтовая вата, выпускаемая на промышленных установках с индукционным методом плавления и вертикальным раздувом расплава воздухом, по основным техническим параметрам аналогична получаемой фильерно-дутьевым способом, однако имеет меньшую длину элементарных волокон и содержит больше неволокнистых включений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объекта для исследований выбрана базальтовая вата из супертонкого волокна, полученная из диабазы Васильевского месторождения Кемеровской области, с плотностью 29 кг/м^3 , средним диаметром элементарного волокна $1,8 \text{ мкм}$, предельной температурой применения, оцениваемой по величине, при которой происходит 10 %-ная усадка образца под нагрузкой, $630 \text{ }^\circ\text{C}$ и коэффициентом теплопроводности, равным $0,039 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Термическую обработку образцов ваты проводили в условиях всестороннего обогрева волокон в муфельной печи при температурах $500, 700, 900$ и $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 и 4-х часов.

Характеристики исходной (стекловидной) ваты и закристаллизованной определяли по действующим [2, 3] и специально разработанным методикам.

Исследование термомеханических параметров элементарных штапельных волокон, из которых сформирован теплоизоляционный материал, достаточно трудоемкий и кропотливый процесс, поскольку необходимо иметь дело с одиночными нитями, имеющими большой разброс по диаметру ($1\text{-}5 \text{ мкм}$) и длине ($10\text{-}50 \text{ мм}$). Наиболее простым и доступным методом изучения поведения материала при повышенных температурах, является определение усадки. В общем случае упруго-механические свойства (а, соответственно, усадка) такого материала, как вата, где хаотично переплетенные эластичные волокна связаны между собой лишь силами трения, зависят от большого количества факторов. Наиболее существенные из них – средний диаметр элементарных волокон и его распределение, содержание неволокнистых включений, толщина и плотность образца, удельная нагрузка, создаваемая прибо-

ром, скорость нагрева и др. Однако, если сохранить одинаковые условия при экспериментах, то можно получить достаточно объективную информацию о поведении материала при нагреве.

Сущность метода заключается в измерении уменьшения толщины слоя ваты под удельной нагрузкой 1000 Па при нагреве со скоростью 5 град/мин . Схема лабораторной установки для определения термической усадки представлена на рисунке 1.

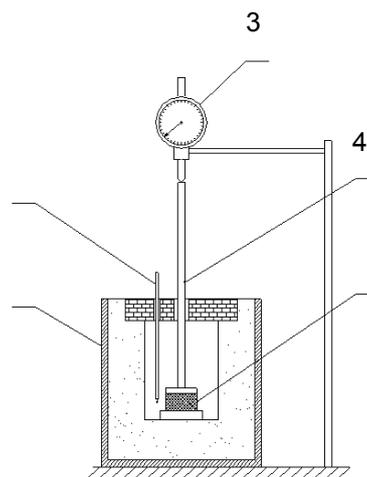


Рисунок 1. Схема установки для определения усадки ваты: 1 – корпус печи; 2 – термопара; 3 – микрометрическая головка; 4 – стержень измерительный; 5 – образец ваты.

Эксперимент проводили следующим образом. Образец помещали в рабочее пространство печи с начальной температурой $20 \text{ }^\circ\text{C}$, на него устанавливали стержень с измерительным индикатором, которые обеспечивали необходимую удельную нагрузку, и производили нагрев с заданной скоростью. При этом фиксировали показания индикатора и после обработки полученных данных строили кривые зависимости усадки образца от температуры.

Способность к сорбционному увлажнению исследовали эксикаторным методом, положенным в основу методики ГОСТ 24816-81. Согласно методике относительная влажность воздуха в эксикаторе задается при помощи раствора серной кислоты определенной концентрации. Сорбционное увлажнение W (%) вычисляли по формуле:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса высушенного волокна, г; m_2 – масса волокна после увлажнения, г.

По экспериментальным значениям сорбционной влажности образцов рассчитывали

объем пор, заполненных водой в процессе эксперимента, по формуле:

$$V = \frac{W_{97}}{1000}$$

Здесь V – объем пор, $\text{м}^3/\text{кг}$; W_{97} – равновесная сорбционная влажность материала, $\text{кг}/\text{кг}$, при относительной влажности 97 %; 1000 – плотность воды при $20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{кг}/\text{м}^3$ [4].

Определение устойчивости базальтовой ваты к агрессивным средам проводили кипячением образцов в течение четырех часов в воде, растворах щелочи (1N NaOH) и кислоты (0,5N H_2SO_4). Химическую устойчивость волокна U (%) рассчитывали по формуле:

$$U = 100 - \frac{m - m_1}{m} \cdot 100,$$

где m – масса образца до обработки, г; m_1 – масса образца после обработки в агрессивной среде, г.

Исходную массу пробы для испытаний m (г) находили по формуле:

$$m = 1250 \cdot d \cdot g.$$

Здесь 1250 – коэффициент, учитывающий плотность волокна и площадь его поверхности, составляющую 5000 см^2 ; d – средний диаметр элементарного волокна, см; g – плотность стекла при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{г}/\text{см}^3$.

Коэффициент теплопроводности исходной ваты и образцов после термообработки определяли с помощью прибора марки ИТП-МГ4, предназначенного для исследования теплопроводности и термического сопротивления строительных и теплоизоляционных материалов, при стационарном тепловом режиме.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных на рисунке 2 зависимостей видно, что все образцы исследуемой в настоящей работе базальтовой ваты до температуры $500\text{ }^\circ\text{C}$ обладают незначительной усадкой (1-1,5 %), сопоставимой с погрешностью измерения.

Стекловидная вата имеет плавный перегиб на кривой в диапазоне температур $530\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$, но далее усадка возрастает практически линейно. Кривые усадки ваты, обработанной при $500\text{ }^\circ\text{C}$, находятся достаточно близко к аналогичной кривой исходной ваты, за исключением более резких перегибов при 590 и $570\text{ }^\circ\text{C}$ (для образцов 2 и 3 соответственно), обозначающих начало структурных изменений в волокне. Несколько иная картина наблюдается у ваты, подвергшейся термообработке при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Незначительный медленный рост усадки сменяется резким

увеличением ее: для образца, обработанного в течение 1ч, перегиб на кривой начинается при $670\text{ }^\circ\text{C}$, а в течение 4ч после $710\text{ }^\circ\text{C}$. Интересными представляются усадочные кривые ваты, закристаллизованной при $900\text{ }^\circ\text{C}$. Логичным было бы предположить, что перегиб кривых должен происходить при температуре, близкой к той, при которой произведена термообработка, однако он начинается значительно раньше. В диапазоне температур $750\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ усадка идет достаточно быстро, потом замедляется, и после $900\text{ }^\circ\text{C}$ снова происходит ее ускорение, связанное со спеканием волокон.

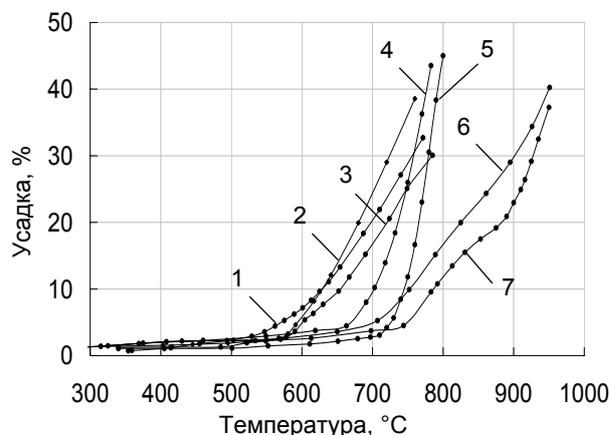


Рисунок 2. Температурная зависимость усадки базальтовой ваты: 1 – исходная; термообработанная: 2 – $500\text{ }^\circ\text{C}$, 1ч; 3 – $500\text{ }^\circ\text{C}$, 4ч; 4 – $700\text{ }^\circ\text{C}$, 1ч; 5 – $700\text{ }^\circ\text{C}$, 4ч; 6 – $900\text{ }^\circ\text{C}$, 1ч; 7 – $900\text{ }^\circ\text{C}$, 4ч

Из представленных на рисунке 3 кинетических кривых сорбции базальтовой ваты видно, что термообработка оказывает значительное влияние на склонность ее к увлажнению, которая тем меньше, чем выше температура и длительность процесса.

Максимальная сорбционная влажность отмечена на исходном образце стекловидной ваты, при этом за 30 суток испытаний не достигнуто равновесное состояние процесса, что указывает на пористую структуру волокна.

Рассчитанные значения объемов пор для исследуемых образцов приведены в таблице 1.

Закономерное снижение объема пор в волокнах при термической обработке является подтверждением того, что при всех исследуемых температурах в них проходят структурные изменения, глубина которых определяется временем теплового воздействия.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ВОЛОКОН И СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОВОЙ ВАТЫ

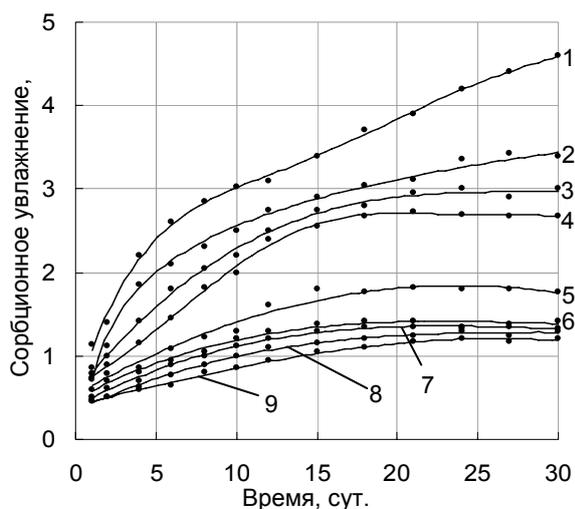


Рисунок 3. Кинетика сорбции базальтовой ваты: 1 – исходная; термообработанная: 2 – 500 °С, 1ч; 3 – 700 °С, 1ч; 4 – 900 °С, 1ч; 5 – 1000 °С, 1ч; 6 – 500 °С, 4 ч; 7 – 700 °С, 4 ч; 8 – 900 °С, 4 ч; 9 – 1000 °С, 4 ч

Согласно экспериментальным данным (рисунок 4), кристаллизация ваты приводит к повышению ее химической устойчивости, особенно это проявляется при выдержке образцов в кислой среде.

Коэффициент теплопроводности волокнистого материала λ – это показатель совокупности тепло- и массообменных процессов, зависящий от интенсивности их протекания и определяемый количеством тепла, которое отдают свободные электроны за счет перемещения молекул, обладающих кинетической энергией воздуха, заполняющего поры материала. Следовательно, коэффициент теплопроводности волокнистого материала зависит от его плотности ρ и пористости.

В рамках проведенных исследований установлено, что процесс кристаллизации базальтового волокна под воздействием температуры сопровождается уплотнением материала и сокращением объема пор в нем, что, естественно, сказывается на его теплофизических свойствах.

Таблица 1

Влияние условий термообработки на пористость волокна и теплопроводность ваты

Температура, °С	-	500		700		900		1000	
Время термообработки, ч	-	1	4	1	4	1	4	1	4
Объем пор, м ³ /кг · 10 ⁻⁵	4,60	3,40	1,42	3,00	1,33	2,67	1,30	1,77	1,20
Плотность, кг/м ³	29	34	36	43	50	56	68	65	77
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,039	0,036	0,038	0,037	0,035	0,036	0,037	0,039	0,043

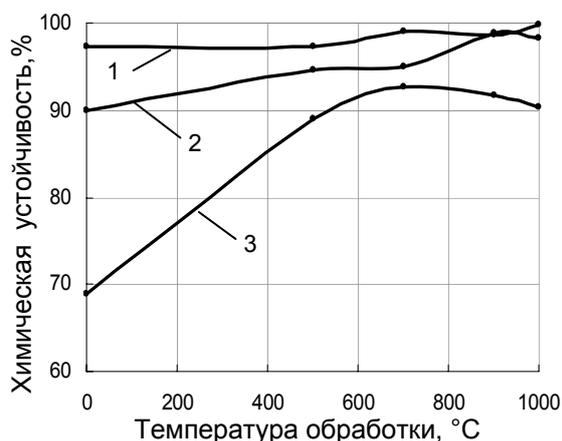


Рисунок 4. Влияние термообработки на химическую устойчивость ваты: 1 – H₂O; 2 – NaOH; 3 – H₂SO₄.

Построенная по экспериментальным данным кривая зависимости $\lambda=f(\rho)$ имеет параболический характер и проходит через минимальное значение при плотности материала 50 кг/м³ на образце, обработанном при 700 °С в течение 4-х часов (таблица 1, рисунок 5).

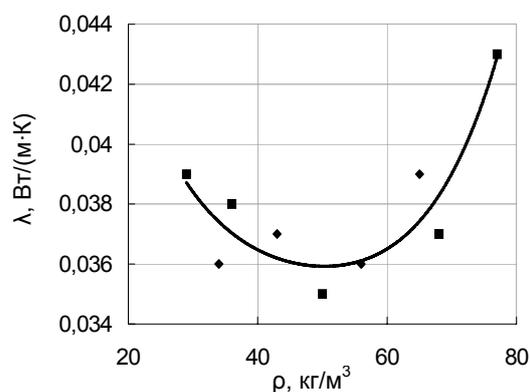


Рисунок 5. Зависимость коэффициента теплопроводности базальтовой ваты от плотности.

Согласно полученным результатам при относительно низких температурах (500, 700 °С) термообработка положительно влияет на теплофизические свойства базальтовой ваты. Уменьшение проводимости при повышении плотности ваты до определенной величины объясняется снижением конвекционных потоков в волокнистой массе, присутствующих в низкоплотных изделиях. С дальнейшим

повышением температуры и времени обработки за счет активного протекания процесса кристаллизации уплотняется не только изделие, но и элементарное волокно, его образующее. В материале сокращается количество пор, заполненных воздухом, что и приводит к росту коэффициента теплопроводности.

ВЫВОДЫ

Термическая обработка супертонких волокон за счет перестройки в результате кристаллизации их структуры приводит к изменению основных технических параметров базальтовой ваты.

У закристаллизованной ваты из васильевского диабазы 10 %-ная усадка происходит при температурах 700-750 °С, что, безусловно, является преимуществом ее перед стекловидной, так как позволяет расширить температурную область применения на 70-120 °С.

Низкая гигроскопичность закристаллизованной базальтовой ваты открывает большие перспективы ее применения, главным образом, в условиях возможной конденсации вла-

ги, когда недопустимо увеличение массы изделия.

Термообработка стекловидной ваты обеспечивает значительное повышение ее устойчивости в щелочной и, особенно, в кислой средах.

Оптимальная объемная масса закристаллизованной базальтовой ваты, при которой коэффициент теплопроводности имеет минимальное значение, составляет 40-60 кг/м³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий. М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.
2. ГОСТ 4640-93. Вата минеральная. Технические условия. – М.: МНТКС, 1993. – 8с.
3. ГОСТ 17177-94. Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний. – М.: МНТКС, 1994. – 62с.
4. Гагарин В.Г., Мехнецов И.А., Ивакина Ю.Ю. // Строительные материалы. Архитектура. – 2007. – №9. – С. 50-53.

ГОРЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В.Н. Попок, Ю.В. Передерин

В работе представлены результаты исследований влияния добавок из различных классов на скорость горения двух типов нитратных высокоэнергетических композитов при атмосферном давлении. Показано, что наиболее эффективными добавками, повышающими скорость горения рассматриваемых композитов, являются дикарболлильные комплексы и ортокарборан, которые позволяют увеличить скорость горения до 20 раз.

Ключевые слова: нитрат аммония, высокоэнергетические композиты, скорость горения.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрат аммония (НА) и смесевые высокоэнергетические композиты (ВК) на его основе при высоком содержании нитрата аммония характеризуются низкими скоростями горения и высокими значениями нижнего предела по давлению ($p_{пр}$) устойчивого воспламенения и самоподдерживающегося горения [1]. Это обусловлено рядом причин, главными из которых являются низкая температура поверхности горения НА и композитов, а также образование расплавленного слоя НА на поверхности горения. Блокирование этих нега-

тивных факторов может быть осуществлено введением в ВК быстрогорящих компонентов или соединений, реагирующих с НА в окрестности температуры плавления с достаточно высоким положительным тепловым эффектом. Последнее может достигаться, в том числе, применением соединений с положительной энтальпией образования или эффективных катализаторов (сажи, соединений хрома и др). Однако даже применение быстрогорящих компонентов, типа желатинированных нитрозфиров не способно обеспечить устойчивое воспламенение и горение таких ВК при давлениях, близких к атмосферному при содержании НА в смесях более 70-80