

УДК 553.578, 66.08, 534.8

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ТРЕПЕЛА**¹Пятко Ю.Н., ²Ахметова Р.Т., ¹Хацринов А.И., ²Фахрутдинова В.Х.,
¹Ахметова А.Ю., ³Губайдуллина А.М.***¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, e-mail: pyatco-yuliya@yandex.ru;**²Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
Казань, e-mail: rachel13@list.ru;**³ЦНИИГеолнеруд, Казань*

Известно, что для получения композиционных материалов используются минеральные, опал-кристобалитовые породы, в том числе трепелы. Применение современных приемов получения композиционных материалов, таких как ультразвук, способно существенно изменять свойства исходных компонентов и получаемых продуктов. Исследовано влияние ультразвуковой обработки на изменение свойств трепела в зависимости от времени воздействия и частоты ультразвуковой обработки. Показано, что ультразвуковое воздействие на трепел в зависимости от продолжительности обработки проявляет двойственное (диспергирующее и агрегирующее) действие. Построены диаграммы зависимости изменения дисперсности опал-кристобалитовой породы (трепел) от времени и частоты ультразвуковой обработки. Установлено, что при коротком времени ультразвуковой обработки наблюдается преимущественно диспергирование частиц, а при продолжительном воздействии происходит агрегирование частиц и доля крупной фазы существенно возрастает. Определена продолжительность ультразвуковой обработки, обеспечивающая оптимальное соотношение крупной и мелкой фракций в сырье и формирование высокопрочных композиционных материалов.

Ключевые слова: трепел, ультразвуковая обработка, диспергирующий и агрегирующий эффекты**EFFECT OF ULTRASONIC TREATMENT ON THE PROPERTIES OF TRIPOLI****¹Pyatko Y.N., ²Akhmetova R.T., ¹Khatsrinov A.I., ²Fakhrutdinova V.K.,
¹Akhmetova A.Y., ³Gubaydullina A.M.***¹Kazan National Research Technological University, Kazan, e-mail: pyatco-yuliya@yandex.ru;**²Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, e-mail: rachel13@list.ru;**³CNIIGeolnerud, Kazan*

It is known that mineral opal-cristobalite rocks, including Tripoli, used for the composite materials production. Using modern methods of producing composite materials, such as ultrasound, can significantly alter the properties of initial components and the resulting products. The effect of ultrasonic treatment on the change in the properties of Tripoli, depending on the exposure time and the frequency of the ultrasonic treatment. It was shown that ultrasonic treatment at Tripoli depending on the duration of treatment exhibits dual (dispersing and aggregating) effect. Diagrams of dispersion changes depending opal-cristobalite rocks (Tripoli) from time and frequency ultrasonic treatment. It was found that short-time ultrasonic treatment lead to mainly particle dispersion, and by prolonged exposure occurs aggregation of particles and a large proportion of the phase increases significantly. It determines the length of ultrasonic treatment, providing the optimal ratio of coarse and fine fractions in the raw material and the formation of high-strength composite materials.

Keywords: tripoli, ultrasonic treatment, dispersing and aggregating effects

Известно, что для получения композиционных материалов используются минеральные, опал-кристобалитовые породы, в том числе трепелы [1, 2].

Особенностью структуры трепелов является их микропористое внутреннее строение при аморфном состоянии кремния. Совокупность внутренних каналов и полостей создает систему пор, поверхность которых может составлять сотни квадратных метров на 1 г.

Химический и вещественный состав трепела, как правило, представленный аморфным кремнеземом и примесью глинистых минералов, а также физические и химические свойства, из которых главными являются высокая пористость, малая объемная масса, значительная термостойкость

и химическая стойкость по отношению к кислотам делают трепел сырьем многоцелевого назначения, используемым для производства широкого круга строительных материалов. Микропористая структура, обладающая высокой термической и химической стабильностью и содержащая активные обменные катионы, обуславливает уникальные адсорбционные и катионообменные свойства трепелов, имеющих способность к обратимому катионному обмену (восстановлению начальных сорбционных свойств) без разрушения кристаллической решетки. Полуфабрикаты из цеолитов имеют свойство вспениваться в объеме 1:10 в процессе отжига при температуре 650–750°C с получением конструкционных стро-

ительных материалов с очень низкой теплопроводностью и областью применения от минус 100°C до плюс 700°C. Известно, что в строительстве более 75% добытых трепелов используется как активная добавка для цементной промышленности, а около 24% идёт на производство теплоизоляционных и строительных материалов. Удельный вес у таких стройматериалов меньше в 50 раз, чем у воды [5].

В промышленности, благодаря своим специфическим свойствам (высокому содержанию активного опалового и опал-кристобалитового кремнезема тонкой пористости и легкости, высокой удельной поверхности и др.) используются как гидравлические материалы в производстве портландцементов, различных наполнителей, осушителей, известково-трепельных вяжущих и являются незаменимым сырьем для получения жидкого стекла, огнеупорного и термостойкого кирпича, адсорбентов в текстильной, нефтехимической, пищевой промышленности, в производстве антибиотиков, бумаги, красок, в качестве добавки, загустителей в органических системах, таких как краски и покрытия, смазочные материалы, пластмасс, синтетического каучука, клеев, герметиков, как сырьё для жидкого стекла и глазури в производстве сухих строительных смесей в качестве активного микронаполнителя, для теплоизоляции стен и заполнения каркасов зданий, полировального материала для металлов и облицовочных камней. Как добавка в корма для птиц, рыбы и животных, в производстве удобрений, для мелиорации грунтов и очистки водоемов, широкое применение трепел нашел в производстве асфальтобетонов. Кроме того, он используется при изготовлении различных товаров для общего потребления (средства для устранения запаха, моющие и чистящие средства, средства для борьбы с насекомыми, наполнитель для животного туалета и т.д.) и даже атомной промышленности.

Трепел нашел применение в строительстве, в производстве пеностекла (добавка из перемолотого трепела в процессе изготовления увеличивает теплоизоляционные свойства и срок эксплуатации у пеностекла), товарных и ячеистых бетонов, в составе сухих строительных смесей, в изготовлении картона и изоляционных материалов. Особые свойства структуры минерала ускоряют процесс затвердевания цементного раствора, изготовленного с его добавкой при производстве самого цемента. В целях повышения прочности и долговечности бетона трепел добавляют в сырьевую смесь, используют в огнеупорных бетонах для уменьшения пористости и повышения

прочности, а также применяют для улучшения поверхности и механических свойств различных материалов (устойчивость к истиранию, электрической изоляции, придания высокой термической стабильности) [4]. Его широко используют в газонефтепереработке, при производстве высококачистого аморфного кремния для солнечной энергетике, для производства автомобильных шин и т.д.

Мировой оборот цеолитсодержащих пород (на 2011 г.) составил 3,3 млн т. Крупнейшими добытчиками сырья в мире считаются Турция, Китай, Словакия, а также Соединённые Штаты (в течение последних десяти лет увеличили добычу кремнийсодержащих минералов почти вдвое).

Обычно в промышленности используется трепел с низкой степенью дисперсности. С этой целью необработанный трепел подвергается механическому воздействию на специальных машинах. В частности, для получения средней и мелкой трепельной крошки применяются роторные дробилки, для получения муки применяются ударно-центробежные шаровые мельницы, которые позволяют измельчать трепельную крошку до размеров 0,07-0,3 мм. Поэтому более глубокая переработка сырья до уровня элементарных минеральных частиц может дать положительный эффект в плане повышения качества готовой продукции, а также сокращения сроков подготовки сырья. Решение этой проблемы возможно с применением акустической (ультразвуковой) обработки сырья в процессе подготовки.

Силикатное сырьё в естественном (природном) виде из-за сложной природной структуры обладает низкими технологическими свойствами, недостаточной пластичностью, невысокой обволакивающей способностью. При формовании образуется большее количество воздушных прослоек, вследствие чего сырец имеет большую пористость и его прочность. Существующие технологические линии подготовки сырья на заводах ведут переработку сырья на уровне десятых долей миллиметра. Структура же слагается на порядок более мелкими частицами, поэтому, на наш взгляд, более глубокая переработка сырья на уровне элементарных минеральных частиц и зерен может дать положительный эффект в направлении повышения качества готовой продукции, сокращения сроков подготовки сырья. Таким образом, представляется весьма целесообразной модификация (подготовка) дисперсной системы с целью уменьшения размеров частиц, в результате чего частицы обладают большей поверхностной активностью и улучшается их взаимодействие между собой. Достичь желаемого эффекта

представляется возможным при применении нехимических, безреагентных методов обработки – ультразвуковая обработка.

Применение ультразвука в различных отраслях промышленности очень значительно, разнообразно по качеству и назначению. Опыт его практического применения свидетельствует о положительном влиянии на многие известные процессы. В литературе имеются сведения о применении ультразвука в технологии получения и обработки металлов, предотвращения образования накипи на теплообменных поверхностях, сверления хрупких и особо твердых материалов, сушки термолабильных веществ, экстрагирования животного и растительного сырья, растворения, а также в технологии различных композиционных материалов. Ультразвуковая обработка порошковых материалов (кварцевых песков, руд и другого минерального сырья) может применяться для улучшения процессов дезинтеграции, удаления примесей в шламовую фракцию, извлечения нужных веществ, позволяет исключить или интенсифицировать некоторые операции обработки порошков [3].

Использование ультразвуковых колебаний открывает в ряде случаев широкие перспективы для интенсификации технологических процессов, значительного сокращения ручного труда, механизации и автоматизации ряда операций, повышения качества продукции. Упругие колебания нового и ультразвукового диапазона частот используются для интенсификации процессов массообмена, диспергирования, смещения, растворения и т.д. При правильном воздействии ультразвуковые технологии открывают новые перспективы в придании веществам и материалам полезных свойств, таких как стерильность, наноразмерность и т.п. Именно поэтому явления и процессы, происходящие под влиянием ультразвуковой обработки (УЗО), требуют понимания и осмысления. Воздействие УЗО создает переменные звуковые давления, достигающие двух и более атмосфер. Интенсивные ультразвуковые колебания позволяют быстро диспергировать компоненты до такой степени, которой невозможно достичь традиционными, неакустическими методами. Этим и интересна возможность подготовки сырья с использованием ультразвука.

Однако сведения о влиянии ультразвукового воздействия на свойства трепела в литературе практически отсутствуют. В связи с этим представляют практический интерес исследования, направленные на изучение параметров ультразвуковой обработки (частота и интенсивность ультразвукового воз-

действия, продолжительность ультразвуковой обработки) на свойства трепела.

Для проведения экспериментальных исследований и создания акустических колебаний использовали ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т. В качестве исходного материала применяли трепел (Т-2-2-06) Дабужского месторождения Калужской области, содержащий до 80% SiO_2 .

Эксперименты проводили следующим образом. Трепел при постоянном механическом перемешивании (для создания однородного состава по всему объему) подвергали воздействию УЗО заданной мощности в течение определенного времени. Для выяснения влияния УЗО на трепел было изучено изменение дисперсности в зависимости от времени воздействия и частоты УЗО. Образцы породы подвергались ультразвуковой обработке в течение 20 секунд, 5, 10 и 30 минут с частотой ультразвуковых волн 22 и 44 кГц.

Для определения процентного содержания различных фракций, происходящего в сырье в зависимости от длительности воздействия ультразвуковой обработки, применили микрофракционный анализ. Распределение частиц по размерам производилось с помощью лазерного анализатора «Partica LA-950V2» фирмы «Horiba».

Таким образом, изменение дисперсности опал-кристаллитовой породы (трепел) при частотах 22 кГц (рис. 1) и 44 кГц (рис. 2) можно представить в виде диаграмм.

Как видно из графика, порода без ультразвуковой обработки содержит преимущественно крупные частицы размером 60–500 мкм и мелкие 2–44 мкм. Содержание частиц крупной фракции составляет 43%. При воздействии на кремнистое сырье происходит диспергация частиц, что наблюдается уже при воздействии в течение 20 сек. Протекает процесс разрушения природных структурных элементов (ультрамикроагрегатов, микроагрегатов) и ликвидация пор. Как отмечают некоторые авторы [6], на эффективность диспергирования силикатных, в частности глинистых, материалов основное влияние оказывает кавитация. Мы можем предположить, что разрушение твердых частиц происходит под действием ударных волн, возникающих при захлопывании кавитационных полостей. При увеличении объема количество кавитационных полостей и ударных волн, приходящихся на один кристалл, уменьшается. При этом процентное содержание крупнодисперсной фазы уменьшается до 42%, а мелкодисперсной – возрастает до 58%. При увеличении продолжительности обработки до 5 минут наблюдается увеличение количества мелкодисперсной фазы до 78% и уменьшение

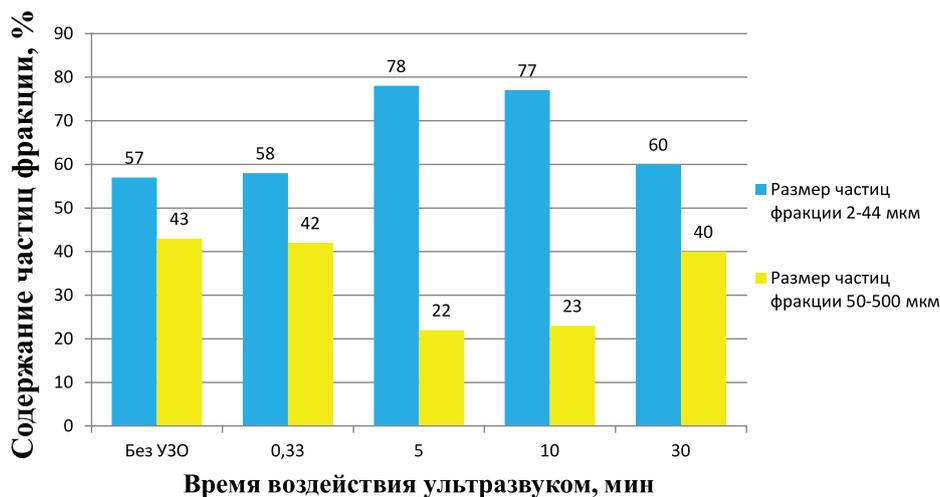


Рис. 1. Распределение частиц различной фракции в зависимости от времени воздействия ультразвука частотой 22 кГц

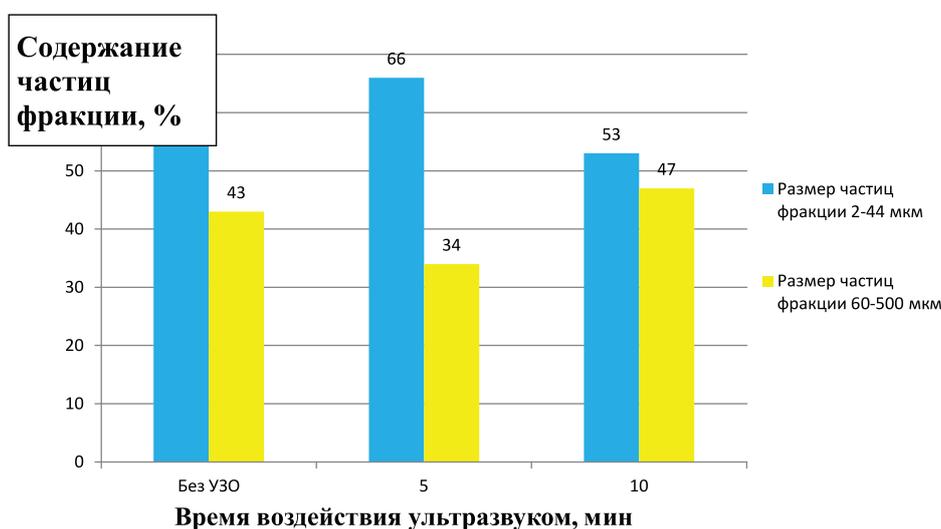


Рис. 2. Распределение частиц различной фракции в зависимости от времени воздействия ультразвука частотой 44 кГц

крупной до 22%. Это говорит о разрушении материала в результате многократного воздействия импульсных нагрузок и замыкания кавитационных пузырьков на поверхности частиц, имеющих неровности, микротрещины и сrostки. При этом сначала происходит отщепление выступов, неровностей, сrostков и наблюдается сглаживание поверхности частицы. В дальнейшем при проникновении вглубь частицы кавитационных пузырьков и ударных волн происходит разрушение материала [6]. Кроме того, возможно также измельчение за счет соударения частиц порошка, возникающего при их беспорядочном движении под действием ультразвука. При этом скорость измель-

чения увеличивается за счет увеличения числа соударений кристаллов друг о друга. Увеличение времени воздействия приводит к укрупнению частиц. Так, повышение продолжительности обработки до 10 минут приводит к увеличению доли крупной фазы до 23%, а при 30 минутах – до 40%. Имеются данные [6], что в зависимости от времени ультразвуковой обработки в глинистом сырье наблюдается образование соединительных мостиков, состоящих из большого числа частичек. По всей видимости, это происходит и в нашей силикатной системе. Возникает агрегация тонкодисперсных частиц с формированием достаточно крупных конгломератов. В системе образуется

наибольшее количество контактов между частицами, ориентированными в поле ультразвуковой волны. Между крупными агрегатами находятся мостики из диспергированных и ориентированных частиц (повышение времени ультразвуковой обработки до 30 мин вызывает некоторую агрегацию частиц и образование соединительных мостиков, состоящих из большого числа частичек). За счет разрушения рыхлых гидратных оболочек вокруг частиц и возникновения дальнедействующих связей между ориентированными частицами образуется коагуляционная структура. Такая структура способна противостоять разрушающему действию ультразвуковых колебаний. Если вблизи такого мостика происходит захлопывание кавитационной полости, то нарушенные связи межмолекулярного притяжения, благодаря особенностям строения сетки, восстанавливаются, приобретая первоначальную величину. При воздействии ультразвуком с частотой 44 кГц наблюдается меньший эффект диспергирования породы (рис. 2).

Можно сделать вывод, что ультразвуковые колебания в зависимости от продолжительности обработки проявляют диспергирующее и агрегирующее действия. Таким образом, выявляется время акустического воздействия 5 минут, соответствующее максимальному диспергирующему эффекту.

Список литературы

1. Ахметова Р.Т., Бараева Л.Р., Юсупова А.А., Хацринов А.И., Лыгина Т.З. // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–22. – С. 4855–4860.
2. Ахметова Р.Т., Медведева Г.А., Строганов В.Ф. Ресурсосберегающие технологии серых бетонов из техногенных отходов // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–22. – С. 4861–4865.
3. Балдев Р., Раджендран В., Паланичами П. Применение ультразвука. – М.: Техносфера, 2006. – 576 с.
4. Дистанов У.Г. Нетрадиционные виды нерудного минерального сырья – М.: Недра, 1990. – 261 с.
5. Пятко Ю.Н., Ахметова Р.Т., Зенитова Л.А., Гревцев В.А., Нафиков И.М. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т.18, № 12. – С. 84–86.
6. Чекмарев А.С. Акустическая обработка глинистых суспензий с целью регулирования технологических свойств глины месторождения Шеланга: дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2010. – 192 с.

References

1. Akhmetova R.T., Baraeva L.R., Yusupova A.A., Khatsrinov A.I., Lygina T.Z. Fundamentalnye issledovaniya, 2015, no. 2, pp. 4855–4860.
2. Akhmetova R.T., Medvedeva G.A., Stroganov V.F. Fundamentalnye issledovaniya, 2015, no. 2, pp. 4861–4865.
3. Baldev R., Randzhendran V., Palanichami P. Primeneniya ultrazvuka. M.: Tekhnosfera, 2006, 576 p.
4. Distanov U.G. Netraditsionnye vidy nerudnogo mineralnogo syr'ya. M.: Nedra, 1990, 261 p.
5. Pyatko Yu.N., Akhmetova R.T., Zenitova L.A., Grevtsev V.A., Naphikov I.M. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta, 2015, T.18, no. 12, pp. 84–86.
6. Chekmarev A.S. Akusticheskaya obrabotka glinistykh suspenziy s tselyu regulirovaniya tehnologicheskikh svoystv gliny mestorozhdeniya Shelanga: Diss. kand. tekhn. nauk. Kazan, 2010, 192 p.