

А. М. Салахов, В. П. Морозов, Р. А. Салахова,
Г. Р. Фасеева, А. З. Сулейманова

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА КАК СПОСОБ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КЕРАМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Ключевые слова: Ультразвуковая обработка, механоактивация керамического сырья, полиминеральные суглинки, средний размер частиц, кремнистые породы, аморфный кремнезем, обжиг, прочностные характеристики образцов.

В работе приведены результаты исследования влияния ультразвуковой обработки на дисперсность керамического сырья и прочностные характеристики получаемых изделий. Установлено, что традиционное керамическое сырье – полиминеральные суглинки и кремнистые породы чувствительны к воздействию ультразвука. Использование различных методов механоактивации керамического сырья демонстрирует, возможность получения изделий с более высокими прочностными характеристиками, что позволит не только расширить номенклатуру изделий, но и существенно снизить энергоемкость производства.

Keywords: Ultrasonic processing, mechanical activation of ceramic raw materials, polymineral clay loam, the average size of particles, siliceous rocks, amorphous silica, roasting, strength characteristics of samples.

The results of the research of influence of ultrasound on the dispersion of ceramic raw materials and strength characteristics of the products obtained. It is established that the traditional ceramic raw materials - polymineral clay loam and siliceous rocks, sensitive to the action of ultrasound. The use of different methods of mechanical activation of ceramic materials demonstrates the possibility of obtaining products with higher strength characteristics that will not only expand the range of products, but also significantly reduce the energy intensity of production.

Введение

В практической деятельности человека ведущая роль принадлежит твердофазным материалам. Принято считать [1], что фундаментом современного материаловедения являются физика и химия твердого тела.

Среди широкого круга специалистов существует обоснованная точка зрения [2], что глинистые минералы, в первую очередь смектиты и продукты их модификации, будут признаны материалами XXI столетия. В первую очередь это связано с широкими перспективами применения наноразмерных композиционных материалов – керамики.

Изделия строительной керамики отличаются многотоннажностью, для их производства особенно остро стоит вопрос использования местного сырья, поскольку дальние перевозки сырья существенно повышают себестоимость продукта. Используемое для производства строительной керамики сырье отличается исключительным разнообразием, которое предопределяется генезисом пород. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород является одной из актуальных задач. В работах профессора БГТУ им. Шухова В.С. Лесовика показана целесообразность использования сырья с повышенной внутренней энергией, к которому относятся материалы с аморфной структурой. Типичными и наиболее распространенными материалами с аморфной структурой являются кремнистые породы.

Активация твердофазных процессов в неорганических материалах является следующей актуальной задачей современного материаловедения. Особую значимость этот вопрос приобретает при разработке технологии

строительной керамики, когда альтернативы термическим методам воздействия не существует.

Направленное химическое или физическое воздействие на глинистое сырье позволяет получать продукт с заданными характеристиками. При механической активации происходит тонкое и сверхтонкое диспергирование, сопровождающееся увеличением свободной поверхности глинистых частиц, а значит, и повышением реакционной способности глинистого сырья.

Пригодность сырья для керамической промышленности определяется многими факторами [3,4]. К важнейшим из них относятся химический, минеральный и гранулометрический состав. Традиционно важнейшей оценкой сырья считается содержание оксида алюминия как важнейшей составной части глинистых минералов. В свою очередь при анализе минерального состава наиболее ценным считалось наличие глинистого минерала каолинит. Глины с преимущественным содержанием минерала монтмориллонит ввиду их высокой чувствительности к сушке относились к малоценному керамическому сырью.

Современные методы исследования и синтеза твердофазных материалов позволяют глубже оценить пригодность того или иного сырья для производства различных керамических материалов [5].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Известно, что реакционная способность керамического сырья зависит от его дисперсности. Учитывая, что ультразвуковая обработка является одним из видов механической активации, нами были проведены исследования о влиянии ультразвуковой обработки на дисперсность керамического сырья. Установлено, что традиционное керамическое сырье

– полиминеральные суглинки чувствительны к воздействию ультразвука.

Суглинки Алексеевского месторождения Республики Татарстан без воздействия ультразвука (рис.1) имеют средний размер 40 мкм.

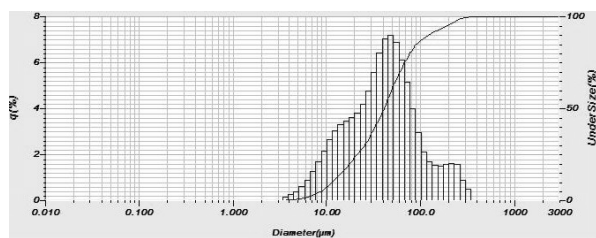


Рис. 1 – Распределение частиц по размерам суглинка Алексеевского месторождения (без ультразвуковой обработки)

После 4 минут обработки ультразвуком (рис.2), средний размер частиц составляет 15 мкм, в распределении частиц по размерам выделяются 3 максимума: 10 мкм, 40 мкм и 300 мкм. Отметим, что доля частиц размером более 100 мкм в результате ультразвуковой обработки не меняется и сохраняется на уровне 20%. Доля частиц размером менее 10 мкм, наоборот, существенно возрастает с 10 до 40%.

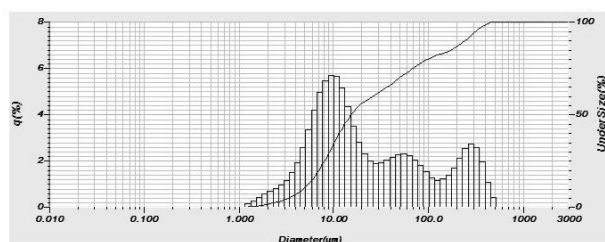


Рис. 2 – Распределение частиц по размерам суглинка Алексеевского месторождения (ультразвуковая обработка 4 мин)

Снижение среднего размера частиц происходит, прежде всего, за счет разрушения конгломератов глинистых минералов, которые представлены гидрослюдами и монтмориллонитом, полевыми шпатами.

Суглинки Хлыстовского месторождения Республики Татарстан без воздействия ультразвука имеют средний размер 34,5 мкм. После 3 минут обработки их средний размер – 13,6 мкм.

Отметим, что после ультразвуковой обработки доля частиц размером менее 10 мкм увеличилась с 5 до 35%, при этом наиболее чувствительны к воздействию ультразвука конгломераты глинистых минералов. Средний размер частиц уменьшился более чем в 2 раза.

Частицы каолиновой глины месторождения Веско, Донецкая область, Украина без воздействия ультразвука имеют средний размер 12 мкм. После 1 минуты обработки их средний размер – 7,5 мкм, т.е. ультразвук не оказывает существенного влияния на размеры частиц.

Мы полагаем, что это связано, в первую очередь, с существенным отличием их минерального состава от ранее рассмотренных суглинков.

Член-корреспондент РАН Андрей Ярославцев [6] отмечает: «Одним из перспективных направлений поиска новых путей воздействия на процессы формирования твердофазных материалов, связанных с активацией реагентов в ходе твердофазных процессов является использование ультразвуковых колебаний высокой мощности. На примере исследования ряда оксидных систем было показано, что генерация дефектов структуры, вызываемая прохождением акустических колебаний через реакционные смеси способна оказывать существенное влияние на механизм и кинетику твердофазных реакций, лимитируемых диффузией».

Наиболее существенное влияние ультразвуковой обработки нами зафиксировано на кремнистых породах.

Распределение частиц по размерам трепела Ново-Айбесиновского месторождения (рис.3) весьма специфично, оно имеет 3 максимума: 500 нм, 60 мкм и 500 мкм, их средний размер 51 мкм. Доля частиц размером менее 1 мкм составляет лишь 5%.

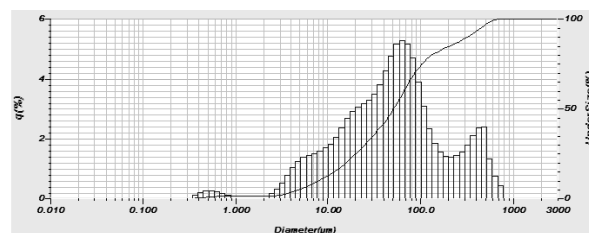


Рис. 3 – Распределение частиц по размерам трепела Ново-Айбесиновского месторождения (без ультразвуковой обработки)

После 3 минут ультразвуковой обработки (рис.4) доля частиц размером менее 1 мкм составляет уже 25%, средний размер частиц – 7,5 мкм.

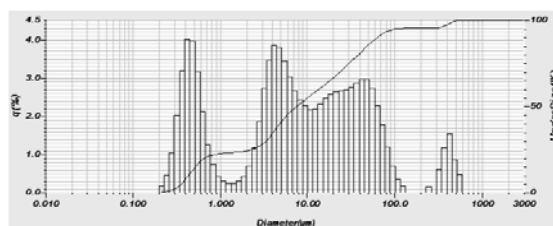


Рис. 4 – Распределение частиц по размерам трепела Ново-Айбесиновского месторождения (ультразвуковая обработка 3 мин)

Мы полагаем, что высокая чувствительность керамического сырья к воздействию ультразвука означает высокую чувствительность и к другим видам механоактивации, в том числе и обработки на скоростных вальцах. Это обстоятельство раскрывает большие перспективы для широкого использования

кремнистых пород в технологии строительной керамики.

Академик РАН Юрий Третьяков [1] отмечает: «Она из специфических особенностей твердых тел состоит в том, что их реакционная способность не определяется однозначно химическим и фазовым составом. Активность твердофазных реагентов зависит не только от их химической и фазовой индивидуальности, но и от состояния кристаллической решетки, обусловлена способом приготовления или обработки реагентов. В настоящее время не вызывает сомнений, что эти различия в состоянии кристаллической решетки также связаны с образованием в ней различных видов дефектов».

Аморфный кремнезем можно рассматривать как предельно дефектную, разупорядоченную решетку с огромным, по сравнению с кристаллами, количеством дефектов решетки Шоттки (вакансии в узлах) или дефектов Френкеля (атомы в междоузлиях), создающих условия для ускоренной диффузии. Используя это обстоятельство, нами было выдвинуто предположение, что кремнистые породы в процессе обжига создают твердый черепок при более низких по сравнению с традиционным сырьем температурах.

Для экспериментов использовались легкоплавкие суглинки Алексеевского и Атратьевского (Республика Чувашия) месторождений в композиции с трепелом и диатомитом.

Химический состав (содержание в % на абсолютно сухую навеску) трепела Ново-Айбесиновского месторождения, Республика Чувашия: SiO_2 –42,29; TiO_2 –0,24; Al_2O_3 – 4,25; Fe_2O_3 – 2,0; MnO – 0,01; CaO –25,69; MgO – 0,41; Na_2O – 0,15; K_2O – 0,9; P_2O_5 – 0,15; SO_3 – следы; ппп – 23,66; сумма – 99,75.

Минеральный состав трепела Ново-Айбесиновского месторождения представлен следующими минералами: Монтмориллонит, мусковит, клиноптилолит, кальцит, мусковит, кварц, кристобалит, альбит, микроклин

Отметим, что фазовый состав трепела существенно отличается от суглинка Алексеевского месторождения, в первую очередь, весьма значительным содержанием (15%) цеолита – минерала клиноптилолит и опала (13%).

Учитывая высокую чувствительность к механоактивации керамические массы перед формованием подвергались ультразвуковой обработке. Размеры образцов: 40х40х160 мм. Анализ обожженных образцов (табл.1) показывает, что уже при температуре обжига 950°C формируется весьма прочный черепок, отличающийся малой плотностью. С ростом содержания трепела плотность образцов снижается, что раскрывает широкие возможности для производства изделий стеновой керамики.

Использование в качестве добавки другой кремнистой породы – диатомита демонстрирует, как при сравнительно незначительном подъеме

температуры обжига существенно возрастают прочностные характеристики образцов (табл.2).

Таблица 1 – Свойства обожженных лабораторных образцов из суглинка Атратьевского месторождения с трепелом Ново-Айбесиновского месторождения

Наименование месторождения	Температура обжига, °C	Средняя плотность, г/см ³	Предел прочности, МПа	
			При сжатии	При изгибе
Атратьевское – 70% +Ново-Айбесиновское – 30%	950	1,32	35,41	14,09
	1000	1,34	37,55	15,04
	1050	1,35	54,75	15,72
Атратьевское – 60% +Ново-Айбесиновское – 40%	950	1,24	34,04	13,47
	1000	1,26	37,39	14,41
	1050	1,26	48,68	14,67
Атратьевское – 50%+Ново-Айбесиновское – 50%	950	1,21	33,92	10,90
	1000	1,21	35,84	11,90
	1050	1,21	45,93	12,25
Атратьевское – 40%+Ново-Айбесиновское – 60%	950	1,18	31,38	10,48
	1000	1,18	32,31	11,60
	1050	1,19	32,56	11,87
Атратьевское – 30%+Ново-Айбесиновское – 70%	950	1,14	31,60	9,69
	1000	1,14	31,92	10,03
	1050	1,15	32,89	10,14

Таблица 2 - Свойства обожженных лабораторных образцов из композиции суглинка Алексеевского месторождения (70%) и диатомита Инзенского месторождения (30%)

Темп. обжига, °C	Выдержка	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности, МПа	
			При сжатии	При изгибе
1000	1 час	1,527	61,12	18,68
1050	1 час	1,534	71,70	26,43
1100	1 час	2,242	80,30	27,32
	3 часа	2,218	91,89	31,39
	5 часов	2,209	100,85	30,36
1115	1 час	2,204	102,03	24,58
	3 часа	2,211	102,21	30,02
	5 часов	2,249	102,99	33,47
1130	1 час	2,271	79,05	32,63
	3 часа	2,275	85,80	34,89
	5 часов	2,310	101,26	48,45

Россия располагает крупнейшими запасами кремнистых пород. Запасы только разведанных месторождений оцениваются около 2,5 млрд. м³ [7].

Использование различных методов механоактивации керамического сырья, широкое

использование для производства строительной керамики кремнистых пород позволит не только расширить номенклатуру изделий, но и существенно снизить энергоемкость производства.

Литература

1. Третьяков Ю.Д. Путляев В.И. *Введение в химию твердофазных материалов: учебное пособие*. Изд-во Моск. Ун-та: Наука, М., 2006. 400 с.
2. Bergaya F., G. Lagaly *General introduction: clays, clay minerals, and clay science*. Handbook of Clay Science. Vol. 1. Developments in Clay Science. - Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006.
3. Г.Д.Ашмарин. А.Н.Ливада. «Строительные материалы». 2008г. №7, стр. 55-56.
4. Фасеева Г.Р., Салахов А.М., Нафиков Р.М., Хацринов А.И. Вестник Казанского технологического университета, 2010. №8, с 230-235
5. Салахов А.М., Тагиров Л.Р., Салахова Р.А., Фасеева Г.Р., Хацринов А.И. Вестник Казанского технологического университета, 2011. №17, с 18-22.
6. Ярославцев А.Б. *Химия твердого тела*. Научный мир, М., 2009, 328 с.
7. *Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты)*. Татарское кн. Изд-во, Казань, 1976. 412с.

© **А. М. Салахов** - канд. техн. наук., доцент кафедры ТНВМ КНИТУ; **В. П. Морозов** – д-р г.-м. наук, зав. кафедрой минералогии и литологии К(П)ФУ; **Р. А. Салахова** - канд. техн. наук, старший научный сотрудник Волжско-Камского филиала ЗАО «ВНИИСТРОМ им. П.П.Будникова»; **Г. Р. Фасеева** - ассистент кафедры ТНВМ КНИТУ, galiya_@mail.ru; **А. З. Сулейманова** - старший преподаватель кафедры ТНВМ КНИТУ.