

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 35 – 41

INFLUENCE OF ULTRASONIC TREATMENT OF CHARGE ON THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL COMBUSTION SYSTEM OF QUARTZ-CALCIUM

Zh. Zh. Sabaev, S. S. Sadykov, A. Ye. Bakkara, N. N. Mofa

The Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

E-mail: bakkara_ayagoz@mail.ru

Key words: mechanochemical treatment, ultrasonic treatment, SH-synthesis, quartz, calcite, technological burning, composite

Abstract. This paper considers the optimal conditions of ultrasonic processing of raw materials. The starting material is processed to produce a technological mode of combustion (SH-synthesis) of high-quality composite. In this paper conducted research on the SH-synthesis of ceramics. UST is set to ensure receipt of raw material (quartz, calcite) in a highly active state, which allow purposefully regulate Ultrasonication treatment (UST) quartz and calcite conducted in an aqueous medium. Modifying additives in UST calcite and quartz were butanol - C_4H_9OH , glycerol (trihydric alcohol - $C_3H_5(OH)_3$) and urea- $CO(NH_2)_2$. Thermokinetic characteristics of the combustion process. UST conducted for 10, 20 and 40 minutes at a weight ratio of powder to water volume of 1/10. It was revealed that after sonication quartz synthesis products Al_3O_4 phase content increases and particularly when the UST in the aqueous medium containing glycerol. It is shown that after the UST quartz calcite for 40 minutes in a 10% aqueous solution of butanol using it SHS charge leads to substantially complete combustion reactions implementation quartz and significant use of aluminum. In the process of synthesis of ternary compounds are formed: gehlenite - $Ca_2Al((AlSi)O_7)$; grassi - $CaAl_4O_7$. Combustion products studied system after processing the mixture of quartz and calcite in an aqueous solution of 10% urea and paravollastonit appears to 6% - $Al_{2.144}O_{3.2}$. Use of organic additives, modifiers UST shown in their impact on the efficiency in the process of formation of the synthesis of various compounds based on silicon and calcium. The results of studies on the UST quartz and calcite minerals showed the effectiveness of such treatment of the raw material for subsequent use in preparing the composite material through the combustion process. The important fact is individual selection of the most effective modes of UST for the raw materials used.

УДК 666.3/7

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ШИХТЫ НА РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ КВАРЦ-КАЛЬЦИТ

Ж. Ж. Сабаев, Б. С. Садыков, А. Е. Баққара, Н. Н. Мофа

Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: Механохимическая обработка, ультразвуковая обработка, СВ-синтез, кварц, кальцит, технологическое горение, композит

Аннотация. В работе рассматриваются оптимальные условия ультразвуковой обработки сырья. Исходный материал обрабатывается для получения в режиме технологического горения (СВ-синтез) высококачественного композита. В настоящей работе проводились исследования по СВ-синтезу керамики. Установлены режимы УЗО, обеспечивающие получение сырьевого материала (кварц, кальцит) в высокоактивном состоянии, которые позволяют целенаправленно регулировать термокинетические характеристики процесса

горения. Ультразвуковая обработка (УЗО) кварца и кальцита проводилась в водной среде. Модифицирующими добавками при УЗО кварца и кальцита служили бутанол – C_4H_9OH , глицерин (трехатомный спирт – $C_3H_5(OH)_3$) и мочевины- $CO(NH_2)_2$. УЗО проводилась в течение 10, 20 и 40 минут при соотношении массы порошка к объему воды 1/10. Выявлено, что после ультразвуковой обработки кварца в продуктах синтеза увеличивается содержание фазы Al_3O_4 и, особенно после УЗО в водной среде, содержащей глицерин. Показано, что после УЗО кварца с кальцитом в течение 40 минут в 10% водном растворе бутанола использование его в СВС-шихте приводит к практически полной реализации в реакциях горения кварца и значительному использованию алюминия. В процессе синтеза образуются тройные соединения: геленит - $Ca_2Al((AlSi)O_7)$; грассит - $CaAl_4O_7$. В продуктах горения исследуемой системы после обработки смеси кварца и кальцита в 10% водном растворе мочевины появляется параволластонит и до 6% - $Al_{2,144}O_{3,2}$. Использование органических добавок-модификаторов при УЗО показало эффективность их воздействия на формирование в процессе синтеза различных соединений на основе кремния и кальция. Результаты проведенных исследований по УЗО кварцевых минералов и кальцита показали эффективность такой обработки сырьевого материала для последующего его использования при получении композиционных материалов в режиме технологического горения. Важным фактом является индивидуальный подбор наиболее эффективных режимов УЗО для используемых сырьевых материалов.

В последние годы использованию предварительно активированного сырья для последующего технологического горения уделяется большое внимание. Одним из эффективных способов воздействия и регулирования уровня активности системы является механохимическая обработка (МХО) порошковых систем, позволяющая изменять их степень дисперсности, дефектность и формировать высокоактивные образования на поверхности частиц наноконпозиционного строения [1]. В конечном итоге при механохимической обработке изменяется состояние, структура твердого тела и в целом меняются свойства минерала, в частности его реакционная способность [2]. Для активации и модифицирования сырья привлекается также ультразвуковая обработка (УЗО) в воде, способствующая существенному изменению дисперсности и структуры поверхностного слоя частиц [3]. Необходимо установить взаимосвязь структурных изменений при УЗО порошковых материалов с термокинетическими характеристиками последующего процесса синтеза, в частности технологического горения, чтобы достаточно эффективно управлять структуро-, фазо- и порообразованием при синтезе композиционных материалов. Исходными компонентами служит минеральное сырье, в частности кварциты и кальциты (карбонат кальция).

Материалы и методика экспериментов

В настоящей работе проводились исследования по СВ-синтезу керамики на основе системы кварц-кальцит-алюминий и влиянию на развитие процесса СВС предварительной ультразвуковой обработки (УЗО). УЗО кварца и кальцита проводилась в водной среде. Электроакустическим излучателем служили пьезоэлектрические резонансно настроенный преобразователь с частотой 40 кГц и мощностью 50 W [4]. Ультразвуковая обработка проводилась в течение 10, 20 и 40 минут при соотношении массы порошка к объему воды 1/10. В качестве восстановителя использовался алюминий марки АПВ в стехиометрическом соотношении как по отношению к кварцу, так и к кальциту.

Модифицирующими добавками при УЗО кварца и кальцита служили бутанол – C_4H_9OH , глицерин (трехатомный спирт – $C_3H_5(OH)_3$) и мочевины- $CO(NH_2)_2$, УЗО проводилась в водной среде при содержании до 10% растворимой модифицирующей добавки. После УЗО активированные порошки в стехиометрическом соотношении с восстановителем прессовались в цилиндрические образцы с диаметром 20 мм и высотой 20-25 мм. Образцы формовались на лабораторном прессе марки «Carver» при усилении 8 т. Последующее технологическое горение проводилось в муфельной печи с заданной температурой $900^{\circ}C$. Температура горения измерялась пирометрическим термометром марки «RaytekRaynger 3i». Измерения температуры образца проводились на протяжении всего процесса СВС.

Результаты и обсуждение

По результатам измерения температуры горения в процессе СВС строились термограммы. По термограммам определялась максимальная температура, которая является одной из основных

характеристик процесса горения. На рисунке 1 приведены термограммы горения систем, содержащих кварц в исходном состоянии и после ультразвуковой обработки в воде. Максимальная температура горения системы с кварцем в исходном состоянии не превышает 1200°C. После УЗ-обработки кварца температура повышается до 1300-1400°C в зависимости от времени УЗО, но при этом несколько повышается индукционный период зажигания образца. Интенсивный процесс горения начинается после 30–40 секунд прогрева образца в печи до температуры 800°C.

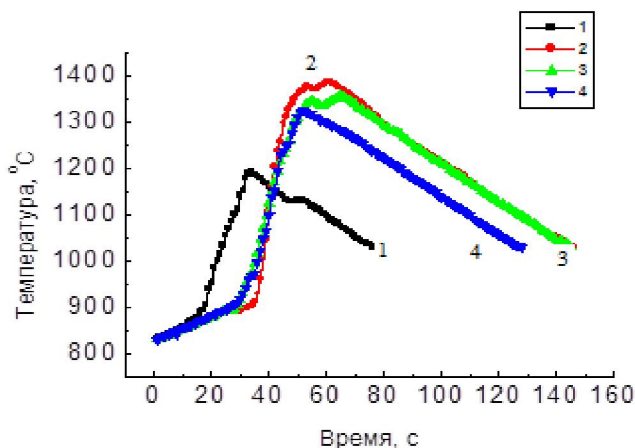


Рисунок 1 – Термограмма горения для системы ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$) с не активированным кварцем (1) и после УЗО в воде в течение 10 (2), 20 (3) и 40 минут (4)

При рассмотрении системы, содержащей помимо кварца еще и кальцит (мрамор) в соотношении 70:30, включая также алюминий в стехиометрическом соотношении, как по отношению кварца, так и кальциту, развитие процесса синтеза изменяется существенным образом. Карбонат кальция при нагревании разлагается на CaO и на CO : CO создает восстановительную атмосферу, а CaO может взаимодействовать с алюминием. Присутствие кальцита приводит к увеличению индукционного периода зажигания системы и снижению скорости горения. Термограммы горения системы, содержащей как кварц, так и кальцит отражают тот факт, что как на стадии зажигания смеси, так и на стадии завершения процесса (за максимумом температуры) горения в образце протекает множество процессов фазообразования как экзотермического, так и эндотермического характера.

На рисунке 2 приведены термограммы горения систем, содержащих SiO_2 : CaCO_3 в соотношении 70:30 как в исходном состоянии, так и после УЗО. Из рисунка видно, что после 10 минут УЗО температура горения системы стала существенно выше по сравнению с образцом в исходном

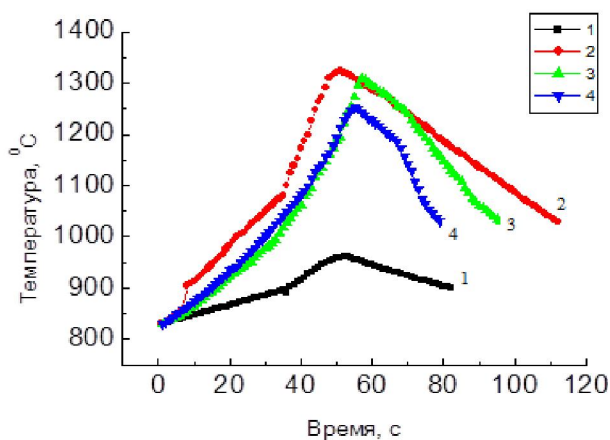
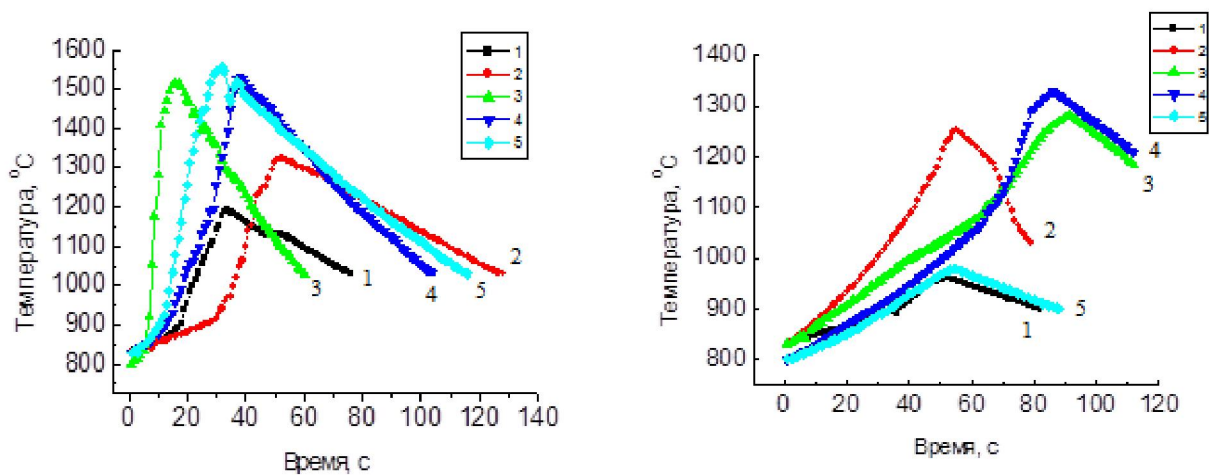


Рисунок 2 – Термограмма горения для системы ($\text{SiO}_2 70\% + \text{CaCO}_3 30\% + 37,5\% \text{ Al}$) с не активированным кварцем и кальцитом (1) в соотношении 70:30 и после УЗО в воде в течение 10 (2), 20 (3) и 40 минут (4)

состоянии используемых компонент, что свидетельствует об ее высокой степени активности. После 20 и 40 минут УЗО наблюдается некоторое понижение температуры горения, что не связано со снижением активности системы, а с развитием кроме экзотермических реакций, также эндотермических процессов, которые на себя забирают часть тепла.

Последующие эксперименты по модифицированию кварца и кальцита при УЗО проводились в течение 40 минут. После УЗО кварца в 10% водном растворе бутанола индукционный период зажигания системы ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$) после 40 минут УЗО резко снижается (рисунок 3а). Это обусловлена тем, что при разложении бутанола в процессе УЗО образуются свободные радикалы, которые насыщают поверхность частиц. В результате повышается скорость и максимальная температура горения до 1510°C . Скорость горения после 40 минут УЗО кварца равна 31 град/сек, в то время как для не активированной смеси составляет только $7,89$ град/сек. На рисунке также представлены термограммы горения образцов с кварцем после УЗО в 10% водном растворе глицерина в течение 40 минут. Максимальная температура горения образцов 1550°C , т.е. модифицирование глицерином повышает термичность процесса и обеспечивает стабильное горение по всему фронту. Следовательно, глицерин является хорошим модификатором и активизирует процесс горения. После УЗО кварца в водном растворе мочевины активность процесса горения повышается еще больше, температура достаточно высокая и очень продолжительный весь процесс горения. Это говорит о том, что все процессы фазообразования в этом случае должны быть более завершенными.



а б

Рисунок 3 – Термограмма горения для системы: а - ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$), б- ($\text{SiO}_2 70\% + \text{CaCO}_3 30\% + \text{Al}$) с не активированным кварцем и кальцитом (1) в соотношении 70:30 и после УЗО в воде (2) и в 10% водных растворах бутанола (3), глицерина (4) и мочевины (5) в течение 40 минут

При рассмотрении термограмм горения кварца с кальцитом в соотношении 70:30 после УЗО в 10% водных растворах бутанола (рисунок 3б) видно, что здесь скорость горения составляет $4,45$ град/сек. При этом повышается температура горения и продолжительность периода до максимума температуры горения, т.е. период активной части горения. Вероятно, в этом случае происходит более полное разложение CaCO_3 . В результате СВ-синтеза также возможно образование соединений между SiO_2 , CaO и Al_2O_3 с получением муллита, псевдоволластанита, геленита и других соединений. Эти реакции эндотермические и поэтому приводят к снижению скорости и температуры горения. При УЗО с глицерином на поверхности частиц кварца и кальцита возможно образование множества очаговых зон для реакции с алюминием. Термограммы горения кварца с кальцитом в соотношении 70:30 после УЗО в 10% водном растворе мочевины, представленные на рисунке 3б показали, что использование при УЗО кварца этой модифицирующей добавки, снижает скорость и температуру горения СВС-образцов. И максимальная температура горения не превышает 990°C . Возможно, это связано с разложением не только карбоната кальция, но и органических модифицирующих добавок. Мочевина разлагается на биурет, а в присутствии паров воды возможен полный гидролиз с образованием NH_3 и CO_2 . Затем идет окисление аммиака, что также

влияет на температуру и скорость реакций в системе. Газообразование в процессе синтеза приводит к формированию пористой структуры образцов.

Таким образом, результаты проведенных исследований закономерностей технологического горения систем, содержащих смесь ($\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$) с соотношением составляющих компонент 70:30 показали, что присутствие кальцита приводит к увеличению индукционного периода зажигания системы и снижению скорости горения, что связано с разложением карбоната кальция с образованием оксида кальция, оксида или диоксида углерода. После УЗО смеси ($\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$) в присутствии модификаторов наблюдается существенное изменение термокинетических характеристик процесса горения, значения которых зависят от вида модифицирующей добавки.

Результаты СВ-синтеза исследуемых систем, прежде всего, определяются формированием фазового состава синтезируемого материала. Для не активированной системы, содержащей кварц в стехиометрическом соотношении к алюминию, в продуктах горения кроме корунда и кремния обнаружен муллит- $\text{Al}_{4,56}\text{Si}_{1,44}\text{O}_{9,72}$ и Al_3O_4 (таблица 1).

Таблица 1 – Фазовый состав продуктов горения образцов ($\text{SiO}_2+37,5\%\text{Al}$) в зависимости от условий предварительной УЗО кварца

Фазы	Содержание фаз, %			
	Образцы			
	1	2	3	4
Al_2O_3	46,4	61,4	61,1	69,7
Si	12,9	23,8	23,6	21,2
SiO_2 -Quartz	22,7	2,5	3,7	1,6
Al	12,2	0,9	1,1	
$\text{Al}_{4,56}\text{Si}_{1,44}\text{O}_{9,72}$ -Mullite	1,8	3,1	3,2	1,4
Al_3O_4	4,0	8,3	7,3	6,1

Состав образцов: 1 – SiO_2 исх., 2 – SiO_2 , 40 мин УЗО (H_2O); 3 – SiO_2 , 40 мин УЗО ($\text{H}_2\text{O} + 10\% (\text{NH}_2)_2\text{CO}$); 4 – SiO_2 , 40 мин УЗО ($\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$).

Из таблицы видно, что после ультразвуковой обработки кварца в продуктах синтеза увеличивается содержание фазы Al_3O_4 и, особенно после УЗО в водной среде, содержащей глицин.

При горении системы кварц+кальцит+алюминий в продуктах реакции остается много непрореагировавшего кварца и алюминия (таблица 2). После УЗО кварца с кальцитом в течение 40 минут в 10% водном растворе бутанола использование его в СВС-шихте приводит к практически полной реализации в реакциях горения кварца и значительному использованию алюминия (остаток алюминия 10,4%). В процессе синтеза образуются тройные соединения такие как, геленит- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ и грассит - CaAl_4O_7 (таблица 2). В продуктах горения исследуемой системы после

Таблица 2 – Состав продуктов горения образцов ($\text{SiO}_2+\text{CaCO}_3+\text{Al}$) в зависимости от вида модификатора в течении 40 минут

Фазы	Содержание фаз, %		
	Образцы		
	1	2	3
SiO_2 -Quartz	48,1	0,6	23,6
Al_2O_3	5,1	39,1	15,4
Si	4,4	19,8	16,7
Al	34,3	10,4	22,6
CaSiO_3 -Parawollastonite			15,7
$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$	8,1	12,8	
$\text{Al}_{2,144}\text{O}_{3,2}$			6,0
CaAl_4O_7		17,3	

Состав образцов: 1 – ($\text{SiO}_2 70\% + \text{CaCO}_3 30\%$) исх.; 2 – ($\text{SiO}_2 70\% + \text{CaCO}_3 30\%$), УЗО($\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$); 3 – ($\text{SiO}_2 70\% + \text{CaCO}_3 30\%$), УЗО($\text{H}_2\text{O} + 10\% (\text{NH}_2)_2\text{CO}$).

обработки смеси кварца и кальцита в 10% водном растворе мочевины появляется параволластонит (15,6%) и до 6% $-Al_{2.144}O_{3.2}$, т.е. нестехиометрического оксида алюминия.

Таким образом, предварительная ультразвуковая обработка способствует более полной реализации исходных компонент в процессе СВ-синтеза. Использование органических добавок-модификаторов при УЗО показало эффективность их воздействия на формирование в процессе синтеза различных соединений на основе кремния и кальция.

Заключение. Основные результаты проведенных исследований сводятся к следующему.

1. Показано, что УЗО природных минералов, используемых в качестве компонентов шихтовой смеси для СВ-синтеза композиционных систем, способствует, изменению кинетических характеристик процесса горения: снижению индукционного периода зажигания и повышению скорости горения. Изменение температуры горения носит сложный характер, что обусловлено активацией как экзотермических реакций (окислительно-восстановительные), так и эндотермических (разложение карбоната и гидратных соединений, образование сложных соединений типа геленита, грассита, параволластонита и пр.).

2. Получено, что присутствие в шихтовой смеси карбоната кальция приводит к снижению скорости горения и температуры на стадии постпроцессов, что обусловлено разложением карбоната кальция с образованием оксида кальция, оксида или диоксида углерода, которые также вступают в реакции фазообразования. Предварительная УЗО активизирует процесс распада карбоната кальция, позволяет изменять кинетику процесса и обеспечить практически полную реализацию исходных компонентов шихты.

3. Получено, что УЗО кварца и кальцита в присутствии различных углерод- и азотсодержащих модифицирующих добавок обеспечивает снижение индукционного периода, повышение скорости и температуры горения при последующем СВС за счет участия модифицирующих добавок в реакциях и способствует максимальному образованию корунда, алюмосиликатных и кальциевых силикатных соединений. Установлено, что в зависимости от условий УЗ-обработки изменяется фазовый состав образцов.

Результаты проведенных исследований по ультразвуковой обработке кварцевых минералов и кальцита показали эффективность такой обработки сырьевого материала для последующего его использования при получении композиционных материалов в режиме технологического горения. Важным фактом является индивидуальный подбор наиболее эффективных режимов УЗО для используемых сырьевых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mansurov Z.A., Mofa N.N. The role of nanostructured microadditives in controlling the process of technological combustion of metal-oxide systems: synthesis of nanocomposition ceramics // Proc. Fifth International Symposium «Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena». – Sochi: Russia, October 1-6, 2012. – P. 447-453.
- [2] Хайнике Т. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
- [3] Абрамов О.В., Харбенко И.Г., Швегла Ш. Ультразвуковая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1984. – 243.
- [4] Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Сабаев Ж.Ж. Ультразвуковая обработка волластонита и получение СВС-композиционных систем // Сборник трудов III международной научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов». – Алматы: Казак университеті, 2014. – С. 18-20.

REFERENCES

- [1] Mansurov Z.A., Mofa N.N. The role of nanostructured microadditives in controlling the process of technological combustion of metal-oxide systems: synthesis of nanocomposition ceramics. *Proc. Fifth International Symposium «Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena»*. Sochi, Russia, 2012, pp. 447-453. (in Eng.).
- [2] Hajnike T. *Tribochemistry*. Moscow: Mir, 1987. 584 p. (in Russ.).
- [3] Abramov O.V., Harbenko I.G., Shveгла Sh. *Ultrasonic processing of materials*. Moscow: Mashinostroenie, 1984. 243 p. (in Russ.).
- [4] Mansurov Z.A., Mofa N.N., Sadykov B.S., SabaevZh.Zh. Ultrasonic treatment of wollastonite and getting SHS composite systems // Proceedings of the III International Conference "Modern Problems of condensed matter physics, nanotechnology and nanomaterials", *Kazakh university*, Almaty, 2014. 18-20 pp. (in Russ.).

**КВАРЦ-КАЛЬЦИТ ЖҮЙЕСІНІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЖАНУЫНА
БАСТАПҚЫ ШИХТАНЫ УЛЬТРАДЫБЫСПЕН ӨНДЕУДІҢ ӘСЕРІ****Ж. Ж. Сабаев, Б. С. Садьков, А. Е. Баққара, Н. Н. Мофа**

Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: механохимиялық өңдеу, ультрадыбысты өңдеу, ӨЖ-синтез, кварц, кальцит, технологиялық жану, композит.

Аннотация. Берілген мақалада шикізатты ультрадыбыстық өңдеудің тиімді жағдайы қарастырылған. Бастапқы материалды технологиялық жану режимінде (ӨЖ-синтез) жоғары сапалы композит алу үшін өңделді. Берілген жұмыста керамиканың ӨЖ-синтезі зерттелді. Керамикалық композиттерді алу кезінде болатын фазалық ауысу және жану үдерісінің термокинетикалық сипаттамаларын мақсатты түрде басқара алатын, бастапқы шикізаттың белсенділігін арттыратын ультрадыбысты өңдеу жағдайы анықталды. УДӨ кезінде модифицирлеуші қосынды ретінде бутанол – C_4H_9OH , глицерин (үшатомды спирті – $C_3H_5(OH)_3$) және мочевины- $CO(NH_2)_2$ қолданылды. УДӨ 10,20 және 40 минут уақыты аралығында ұнтақтың суға 1/10 қатынасында жүргізілді. Кварцты УДӨ кейін синтез өнімі құрамында Al_3O_4 фазасы мөлшері, әсіресе құрамында глицерин бар су ортасында көбейетіндігі белгілі болды. ӨЖС-шихтасында 40 минут 10% су ерітіндісінде УДӨ кварцпен кальцит қоспасын қолдану, жану реакциясында кварц пен алюминий толығымен жұмсалатындығы көрсетілген. Синтез үдерісінде үштік қосылыстар пайда болады: геленит – $Ca_2Al((AlSi)O_7)$; грассит – $CaAl_4O_7$. 10% мочевинының су ерітіндісінде кварц және кальцит қоспасын өңдегеннен кейін зерттелген жүйенің жану өнімдерінде параволластонит және 6%-ға дейін – $Al_{2,144}O_{3,2}$ түзілетіндігі көрсетілген. УДӨ кезінде органикалық қосынды-модификатор қолдану кремний мен кальцит негізіндегі түрлі қосылыстар синтезіне тиімді әсер ететіндігі анықталды. Кварц минералдары мен кальцитті УДӨ бойынша жүргізілген зерттеулер нәтижелері технологиялық жану режимінде композитті материал алу үшін қолдануға бастапқы материалды өңдеудің тиімділігі көрсетілді. Қолданылатын әрбір шикізат үшін жеке дара УДӨ режимін таңдау маңызды болып табылады.

Поступила 03.04.2015г.