

文章编号:1673-9469(2012)04-0090-03

## 硬质高岭石(岩)的功率超声剥片及作用机理

张红<sup>1</sup>,丁述理<sup>2</sup>,徐博会<sup>2</sup>,任晓慧<sup>1</sup>

(1 河北工程大学 理学院, 河北 邯郸 056038; 2 河北工程大学, 河北省资源勘测研究重点实验室, 河北 邯郸 056038)

**摘要:**先制备了符合功率超声剥片需要的煤系高岭石样品,再选定不同高岭石浓度、超声作用体积和超声时间进行了高岭石超声剥片试验。探讨了剥片过程中的高岭石浓度、超声作用体积和时间等因素对高岭石剥片的影响,发现只有选取合适的浓度、体积和作用时间才能得到理想的剥片效果。对超声剥片机理进行理论分析,给出了空化阈值压力PB、液体表面张力、空化气泡崩溃时的瞬态压力和瞬态温度等的数值关系。

**关键词:**空化作用; 超声剥片; 高岭石

**中图分类号:**P578

**文献标识码:**A

## Power ultrasonic peeling of hard kaolinite (rock) and its mechanism

ZHANG Hong<sup>1</sup>, DING Shu-Li<sup>2</sup>, XU Bo-hui<sup>2</sup>, REN Xiao-hui<sup>1</sup>

(1 College of Science, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China;

2 The Key Laboratory of resource exploration of Hebei province,  
Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China)

**Abstract:** The preparation of kaolinite samples of coal measures needed to meet the using of power ultrasonic peeling is made at first. Then, the peeling tests by power ultrasonic were taken under the various condition of concentration of kaolinite, the surry volume and the action time. The factors which influence peeling of kaolinite such as concentration of kaolinite in the peeling process, the surry volume and action time were discussed. It shows that in order to obtain the desired peeling results, we should select the appropriate parameters of concentration, surry volume and action time. Theoretical analysis of power ultrasonic peeling mechanism were made, and the relationships among cavitation threshold pressure PB, liquid surface tension, the transient pressure when the collapse of the cavitation bubbles, transient temperature and so on were presented.

**Key words:** cavitation; power ultrasonic peeling; kaolinite

煤系高岭土中高岭石主要呈假六边形状的层状结构,在外力的作用下易于沿层面平行的方向裂开。通过特定的技术手段还可使堆垛的高岭石晶体在层间发生解离达到微米级甚至纳米尺度,从而提高原矿的价值。在工业上,高岭石晶粒(粒径)达到2 μm左右时,在纸张的填料、涂布料、陶瓷原料、橡胶和塑料填充料等方面的应用就变得相当广泛。目前,国际上对高岭土解离主要采用物理方法(通过机械或高速喷射实现剥磨)和化学

方法(化学浸泡处理后进行高速机械搅拌处理)进行处理。前者需要长时间、高强度剥磨,不可避免对晶体结构产生破坏;后者工艺虽然简单,但是2 μm 粒级含量一般只能达到40% - 50%,且处理过程中会造成环境污染<sup>[1-4]</sup>。随着超声技术的发展,功率超声因对提高产品质量、降低生产成本、防止环境污染、提高生产效率等方面有巨大潜力,从而在机械、电子、化工、医药、材料等领域的应用得到广泛研究。上个世纪中期人们就已经提出了

收稿日期:2012-07-20

基金项目:国家自然科学基金(41072031)、河北省自然科学基金(D2012402008)资助项目

特约专稿

作者简介:张红(1981-),女,邯郸市人,硕士,讲师,从事半导体晶格理论与应用研究。

超声粉碎的概念,早在2000年国内利用超声电解法成功制备了100 nm以下的铜粉和镍粉<sup>[5]</sup>,但目前关于超声在高岭土剥片中的应用还鲜见报道。由于超声效果会受到样品浓度、体积、超声强度、样品温度等的影响,这些因素的相互制约使得超声作用较为复杂,因此有关超声剥片的研究目前还处于实验室阶段。本文研究了高岭石超声剥片的机理,给出影响超声空化的物理参数的定量关系,分析这些因素对高岭土超声剥片效果的影响,目的是为工业化生产大径厚比的超细高岭石晶片提供数据参考。

## 1. 超声剥片机理

利用超声进行剥片的主要机理就是功率超声的空化效应。在液体或者流体系统中传播的超声波强度超过液体的空化阈值时,液体中超声波的稀疏区域就会被拉断出现空腔,于是在液体内部或液体和固体的交界面上产生大量气泡,这些气泡在超声作用下形成、生长、膨胀、压缩直到崩溃,此过程被称为空化。气泡的崩溃类似于一个小的爆炸过程,极短的时间内,在气泡的极小区域中产生局部高温、高压、强烈的冲击波和快速射流<sup>[7-8]</sup>。伴随空化的这些物理效应是功率超声应用的基础。高温、高压以及强烈的机械运动带来的温度升高会大大促进化学反应,强大的冲击波和快速射流都会对分子的解聚和剥片产生正面影响。

空化阈值压力 $P_B$ 同空化气泡的半径 $R_c$ 、流体静压力 $P_h$ 、液体表面张力 $\sigma$ 有密切关系。对于较大的空化气泡 $P_h \gg \frac{2\sigma}{R_c}$ (空化泡的表面张力)<sup>[9]</sup>,

$$P_B = P_h \frac{8\sigma}{9} \left( \frac{3\sigma}{2P_h R_c^3} \right)^{1/2} \quad (1)$$

对于较小的空化气泡,即 $P_h \ll \frac{2\sigma}{R_c}$ 时有

$$P_B = P_h + 0.77 \frac{\sigma}{R_c} \quad (2)$$

当超声压力大于空化阈值压力时,声波使液体受到的负压力超过液体分子间的范德瓦尔斯力而把液体分子拉开,形成空腔(空化泡核);在负压力持续作用下空化泡核膨胀,溶于液体中的气体或者液体蒸汽将会进入空化气泡;当液体由负压相转变为正压相时,如果气泡外压力小于空化泡内压力,空化泡将继续膨胀直到空化泡外界压力大于空化泡内部压力,这时空化泡开始收缩。这

个过程时间极短,可以看作是绝热过程,绝热收缩使得泡内的压强和温度瞬间上升,当空化泡收缩到最小体积时,将会发生崩溃,崩溃的瞬间会把气泡中的压力释放到液体中。由于泡内温度来不及传递,而在此产生局部高温。空化气泡崩溃时的瞬态压力和瞬态温度都将达到最大值。空化泡崩溃时的瞬态压力为

$$P_{\max} = P_g \left[ \frac{P_m(\gamma-1)}{P_g} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (3)$$

式中 $P_g$  - 空化泡内起始压力; $P_m$  - 空化泡在崩溃时受到的压力; $\gamma$  - 泡内气体的比热比。

崩溃时泡内的瞬态温度为

$$T_{\max} = T_{\min} \frac{P_m(\gamma-1)}{P_g} \quad (4)$$

其中 $T_{\min}$ 为环境温度。气泡崩溃时周围的高速液体冲入气泡形成强烈的局部快速射流。空化泡完成了从成核、生长、压缩和崩溃的全过程。

超声在液体中传播的动态过程相当复杂,目前最先进的模拟方法是近格子-波尔兹曼法(LBM)。定义 $U$ 为声速的幅值, $\omega = 2\pi c_s/\lambda$ 圆频率, $k = 2\pi/\lambda$ 波数, $\rho_0$ 为原始声强密度, $\lambda$ 为波长, $c_s$ 为声速, $\nu$ 为运动粘滞系数, $\alpha = \frac{4\pi^2\nu}{c_s\lambda^2}$ 为衰减系数。采用LBM模拟计算得到压力梯度<sup>[10]</sup>

$$P' = \rho_0 \alpha U^2 e^{-\alpha x} \quad (5)$$

由上式可以推导出在任意 $x$ 位置的声压

$$P = \rho_0 U^2 e^{-\alpha x} \quad (6)$$

## 2 高岭石的功率超声剥片

### 2.1 材料与方法

原料:高岭岩样采自陕西省平鲁矿区,属晚二叠系山西组煤层夹研。高岭岩中高岭石矿物组分占98%以上。化学成分为:SiO<sub>2</sub> 46.38%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.29%, TiO<sub>2</sub> 0.48%, CaO 0.1%, MgO 0.2%, K<sub>2</sub>O 0.55%, Na<sub>2</sub>O 0.1%, 烧失量为14.29%。

测试:功率超声采用中国科学院声学研究所生产的88-1型超声乳化强化处理机。粒度分析采用Marlvern2000型激光粒度分析仪。

实验方法:1)复合体的制备:称取一定量<325目高岭石放入烧杯中,加入饱和醋酸钾溶液,常温下放置7d,得到高岭石-醋酸钾复合物体。2)超声剥片:将盛有不同浓度和体积的高岭石-醋酸钾复合物浆液的烧杯放到超声波仪器的托盘上,

调节托盘高度,使超声变幅杆头进入复合物浆液中一定深度,调整超声频率进行超声剥片(图1)。

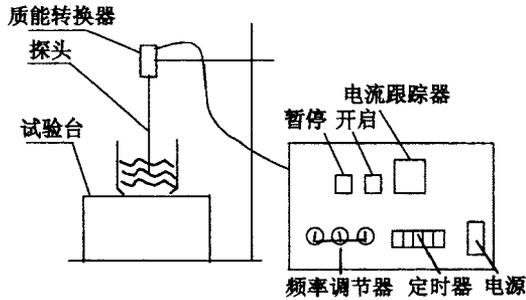


图1 功率超声剥片装置

Fig.1 The device of power ultrasound peeling

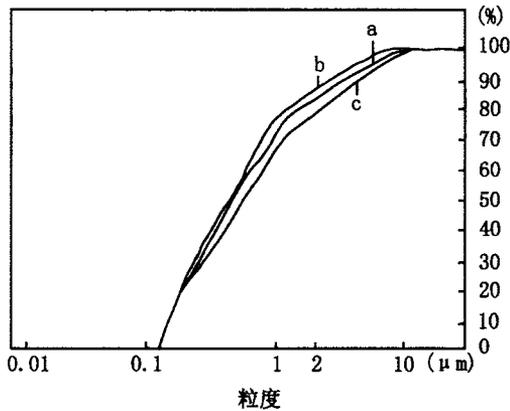


图2 浆液体积对功率超声剥片的影响 (浆液浓度5%, 超声时间5min)

Fig.2 The effect of slurry volume on peeling of kaolinite  
a 100ml; b 200ml; c 500ml

2.2 试验结果和分析

将浓度为5%的高岭土浆液分为a,b,c三组样品,体积分别为100 ml、200 ml和500 ml,在超声工作时间为5 min、pH值为7.0的条件下对样品进行测试(图2)。从结果中可以看到,a,b样品中粒度小于1 μm的粒子含量分别为72.74%和75.3%,明显高于样品c的67.92%。这是由于液体中超声能量衰减造成的。声压公式  $P = \rho_0 U^2 e^{-\alpha x}$  给出:随着距声源距离的增加,声强将呈指数衰减。样品体积的增加,意味着作用区域x的取值范围增大,远离声源位置,声强迅速减弱,从而导致500 ml样品的剥片效果最差。虽然随着体积的增大空化效应衰减,但并非体积越小超声剥片效果越好。从图中可以看出体积为200 ml样品的剥片效果要优于体积为100 ml的剥片效果。这是因为,除了超声强度的影响,粘滞系数  $\nu$  和表面张力  $\sigma$  也会影响空化效果。100 ml样品中较容

易达到较好的剥片效果,细粒含量迅速增加,但相应的表面张力  $\sigma$  和粘滞系数  $\nu$  也随之增大。进而导致空化阈值  $P_B = P_h + 0.77 \frac{\sigma}{R_c}$  和声压衰减系数  $\alpha$

$$= \frac{4\pi^2 \nu}{c_s \lambda^2}$$

的增大,两者共同的影响会使空化作用减弱,在空化作用较弱的持续超声作用下,溶液中的颗粒更容易发生团聚,最终影响剥片效果。

为了测试浓度对剥片效果的影响,改变样品浓度分别为5%、10%、20%、50%,其它条件一致即:体积均为200 ml,超声作用5 min,对样品剥片效果进行分析。依据上面的分析,浓度的增加会提高  $\sigma$  和  $\nu$  的数值, $\sigma$  将增加  $P_B$ ,而  $\nu$  使  $P$  衰减增强, $P_B$  和  $P$  的共同影响导致空化效应减弱,因此浓度越大剥片效果越差。图3所示的试验结果和理论分析一致。

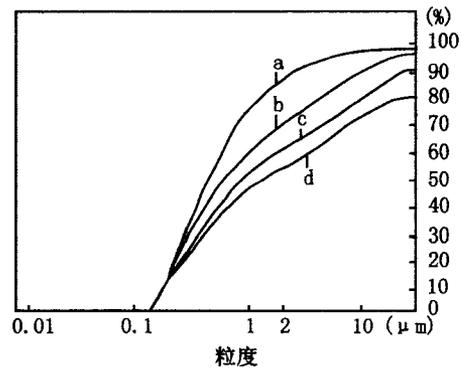


图3 浆液浓度对高岭土剥片的影响 (浆液体积200ml, 超声时间5min.)

Fig.3 The effect of slurry concentration on peeling of kaolinite  
a 5%; b 10%; c 20%; d 50%

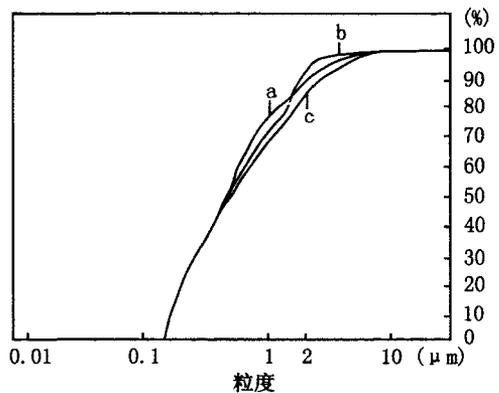


图4 功率超声时间对剥片效果的影响 (浆液体积200ml, 浆液浓度5%)

Fig.4 The effect of power ultrasonic time on peeling of kaolinite  
a 5min; b 15min; c 30min

- Ceramic Society, 2009, 92(12): 2999 - 3003.
- [14] SUN Z H, SONG X Y, XU L L. Effects of sintering temperature on microstructure nitrogen deficiency and densification of spark plasma sintered  $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$  [J]. Ceramics International, 2011, 37: 1693 - 1696.
- [15] TAKENAKA K, TAKAGI H. Giant negative expansion on Ge - doped antiperovskite Manganese nitrides [J]. Applied Physics letters, 2005, 87: 261902.
- [16] HUANG R J, LI L F, CAI F S, et al. Low - temperature negative thermal expansion of the antiperovskite manganese nitride  $\text{Mn}_3\text{CuN}$  codoped with Ge and Si [J]. Applied Physics letters, 2008, 93: 081902.
- [17] FINKE T E, HEBERLING T G. Determination of thermal - expansion characteristics of metals using strain gauges [J]. Experimental Mechanics, 1978, 4: 155 - 158.
- [18] POORE M W, KESTERSON K F. Measuring the thermal expansion of solids with strain gauges [J]. Journal of Testing and Evaluation Subject Index to Volume, 1978, 2: 98.
- [19] KIRBY R K, HAHN T A. Standard Reference Material 739 fused - silica thermal expansion [J]. Certificate of analysis, 1971, 12: 45 - 50.
- [20] SUN Y, WANG C, WEN Y C, et al. Negative Thermal Expansion and Correlated Magnetic and Electrical Properties of Si - Doped  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  Compounds [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93: 650 - 653.
- [21] FRUCHART D, BERTAUT E F. Magnetic studies of the metallic perovskite - type compounds of manganese [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1978, 6: 781 - 791.
- [22] SALVADOR J R, GUO F, HOGAN T, et al. Zero thermal expansion in  $\text{YbGaGe}$  due to an electronic valence transition [J]. Nature, 2003, 425(12): 702 - 705.
- [23] HUANG R J, WU Z X, YANG H H, et al. Mechanical and transport properties of low - temperature negative thermal expansion material  $\text{Mn}_3\text{CuN}$  co - doped with Ge and Si [J]. Cryogenics, 2010, 50: 750 - 753.

(责任编辑 马立)

(上接第92页)图4给出的是浓度为5%、体积为200 ml的样品,超声作用时间分别为5 min、15 min和30 min的情况下得到的粒度累计分布曲线。从结果中可以看出,三种样品中小于1  $\mu\text{m}$ 的颗粒含量最多的是作用时间为5 min的样品,其次是15 min,最少的是作用时间为30 min的样品。超声作用5 min后,由于样品颗粒的细化会增加样品的表面张力 $\sigma$ 和粘滞系数 $\nu$ ,从而使得值 $P_B$ 增大、声压 $P$ 衰减增强,空化作用减弱。超声持续作用到15 min时可以看到,小于1  $\mu\text{m}$ 的颗粒由75.3%降到72.28%,而小于2  $\mu\text{m}$ 的颗粒含量由92.78%增加到了95.66%,也就是说小的颗粒向较大的颗粒粒度转变,团聚开始发生,但同时细化仍然进行。当作用到30 min时,团聚持续进行,小于1  $\mu\text{m}$ 的颗粒由72.28%进一步降到71.1%,小于2  $\mu\text{m}$ 的颗粒含量也开始由95.66%降到91.29%。

### 3 结束语

高岭石的功率超声剥片实验表明,剥片过程中的浆液浓度、浆液体积以及超声作用时间对剥片效果影响显著,它们之间有着较为复杂的非线性关系,只有三者之间达到合理的分配才能达到较佳的剥片效果。运用理论模型分析空化阈值压力 $P_B$ 、液体表面张力 $\sigma$ 、空化气泡崩溃时的瞬态压力和瞬态温度等的数值关系,对高岭石功率超声

剥片的参数优化具有理论意义和实用价值。

### 参考文献:

- [1] 王新江. 冲击式超细粉碎对功能性金属矿物材料的加工利用 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003(4): 75 - 78.
- [2] 马正先, 盖国胜, 胡小芳. 非金属超细粉碎技术的发展现状与趋势 [J]. 金属矿山, 2000(1): 41 - 45.
- [3] 蒋军华. 煤系高岭石超细粉碎技术 [J]. 非金属矿, 1993, 16(3): 21 - 23.
- [4] 郑水林. 超细粉碎设备现状与发展趋势 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(4): 3 - 4.
- [5] 王菊香, 赵恂. 超声电解法制备超细金属粉的研究 [J]. 材料科学与工程, 2000, 18(4): 70 - 74.
- [6] 阎琳琳, 张存满, 徐政, 等. 高岭石插层 - 超声剥片可行性研究 [J]. 非金属矿, 2007, 30(1): 1 - 5.
- [7] 李伟, 刘亚青. 超声波的空化作用在聚合物化工中的应用 [J]. 科技情报开发与经济, 2007, 17(1): 312 - 314.
- [8] 应崇福, 安宇. 超声波的空化气泡内部的高温高压分布 [J]. 中国科学(A辑), 2002, 32(4): 305 - 313.
- [9] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用 [M]. 安徽科学技术出版社, 1992.
- [10] 王勇, 何雅玲, 刘迎文, 等. 声波衰减的格子 - Boltzmann 方法模拟 [J]. 西安交通大学学报, 2007, 41(1): 5 - 8.

(责任编辑 刘存英)