

УДК 546.05:549.613.4

<https://www.doi.org/10.47813/dnit-III.2024.11.2005>

EDN [OWVTGO](#)

Муллитообразование в системе каолинит – гидроксид алюминия при разных режимах термообработки

Н.В. Филатова*, Н.Ф. Косенко, М.А. Баданов, А.В. Колобкова

Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000, Россия

*E-mail: zyanata@mail.ru

Аннотация. Показано, что стадии образования первичного муллита и связывание выделяющегося из каолинита "лишнего" кремнезема введенным дополнительным оксидом алюминия во вторичный муллит накладываются друг на друга. Изучено влияние скорости нагревания смеси каолинита с байеритом $\text{Al}(\text{OH})_3$ на выход муллита. Установлено, что с повышением скорости подъема температуры выход продукта растет (на ~10 %), что может быть связано с сохранением значительного количества дефектов в решетках веществ. Предложен переменный температурный режим: медленный подъем (3 °С/мин) до 550 °С, затем быстрый нагрев (10 °С/мин, 550–950 °С) и 3 °С/мин выше 950 °С, позволивший дополнительно повысить выход муллита на ~15 %. Быстрый подъем температуры замедлял процессы кристаллизации и залечивания дефектов структуры компонентов, а значит, сохранял их высокую реакционную способность.

Ключевые слова: муллит, каолинит, твердофазный синтез, скорость нагревания.

Mullite formation in the kaolinite-aluminum hydroxide system under different heat treatment regimes

N.V. Filatova*, N.F. Kosenko, M.A. Badanov, A.V. Kolobkova

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 7 Sheremetevsky pr.,
Ivanovo, 153000, Russia

*E-mail: zyanata@mail.ru

Abstract. It is shown that the stages of formation of the primary mullite and the binding of the excess silica released from kaolinite by the introduction of additional aluminum oxide into the secondary mullite overlap. The effect of the heating rate of a mixture of kaolinite and bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$ on the yield of mullite was studied. It has been established that with an increase in the rate of temperature rise, the product yield increases (by ~10%), which may be due to the preservation of a significant number of defects in the lattices of substances. A variable temperature regime is proposed: slow rise (3 °C/min) to 550 °C, then rapid heating (10 °C/min, 550–950 °C) and 3 °C/min above 950 °C, which further increased mullite yield by ~15%. A rapid rise in temperature slowed down the processes of crystallization and defects healing in the structure of components, which means that they maintained their high reactivity.

Keywords: mullite, kaolinite, solid-state synthesis, heating rate.

1. Введение

Муллит, имеющий идеализированную формулу $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, – устойчивое соединение в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, которое находит широкое применение благодаря высокой температуре плавления, прочности, химической стойкости, диэлектрическим, оптическим свойствам, отличной устойчивости к износу и ползучести, низкому температурному расширению и др. [1]. Классические применения муллита включают в себя огнеупоры для металлургии, стекольной и керамической промышленности, разнообразные керамические изделия. Его синтезируют различными методами: спеканием оксидов [2], золь-гель методом [3], соосаждением [4] и др. Однако получение муллита из каолинов остается наиболее экономичным.

В условиях обычного нагревания каолинит при 1200–1400 °С превращается хорошо закристаллизованный муллит, сопровождаемый образованием кристобалита. Данный муллит, называемый первичным [5], способен образовываться с 800 °С [1]. Его количество составляет ~50 % от массы исходного каолина. Для получения монофазного муллита (первичного + вторичного) необходимо введение дополнительного количества оксида алюминия, что делают разными способами, добавляя оксид Al [6,7], гидроксид Al [5] и т.п.

На процесс минералообразования большое влияние оказывает режим термообработки веществ, в том числе скорость подъема температуры в печи [8-10]. При быстром обжиге сохраняется значительная часть накопленных дефектов (наблюдается термическая активация), тогда как медленный обжиг способствует рекристаллизации твердой фазы, снижению ее удельной поверхности и залечиванию дефектов (термическая пассивация). Ранее [10] нами было изучено влияние режима термообработки и механоактивации каолинита на процесс муллитообразования. Было показано, что с увеличением скорости нагрева выход муллита повышается.

2. Постановка задачи (Цель исследования)

Целью настоящей работы является изучение влияния термического режима, в частности скорости подъема температуры при обжиге, на процесс муллитообразования в смеси каолин – байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$.

3. Методы и материалы исследования

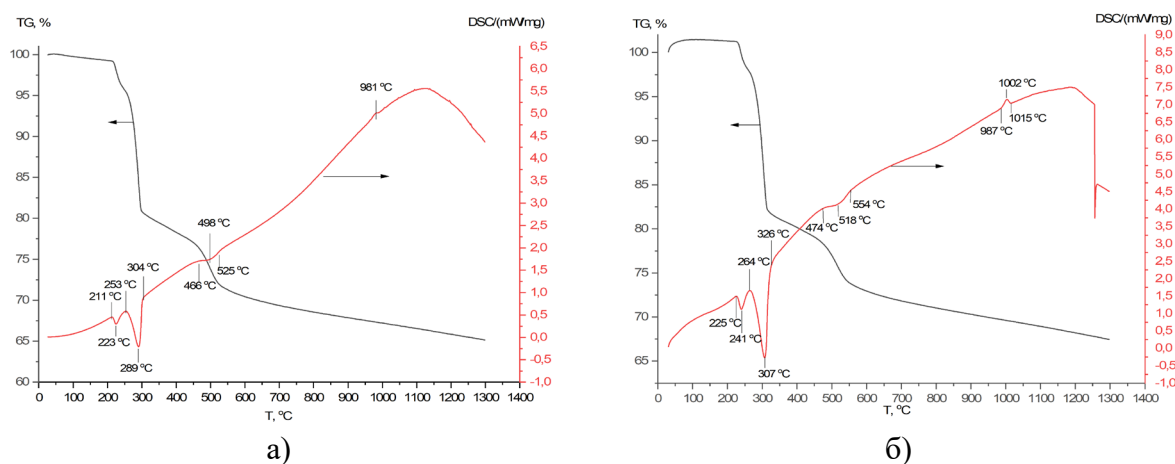
Использовали обогащенный каолин месторождения Журавлиный Лог с содержанием примесей не более 1,5 % [11] и байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученный по методике, описанной в [12].

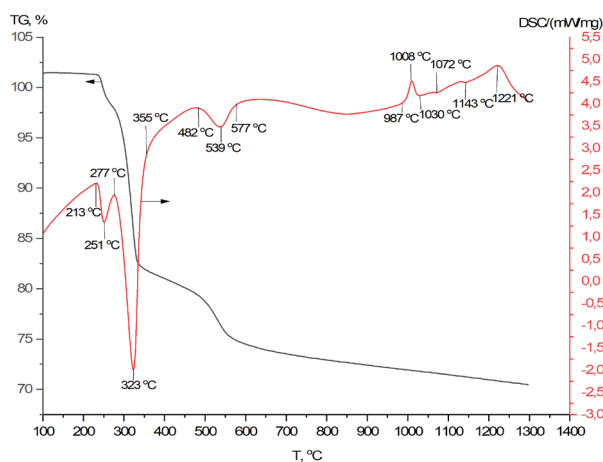
Для синтеза муллита компоненты брали в количествах, обеспечивающих соотношение $\text{Al}:\text{Si} = 3:1$. Тщательно перемешанные исходные вещества прессовали в таблетки под давлением 200 МПа в присутствии поливинилового спирта. Образцы обжигали в электрической печи SNOL-1300 при различных температурах, соблюдая заданный скоростной режим разогрева: 3, 10, а также 3–10–3 °С/мин. Последний температурный режим предполагал медленный подъем температуры (3 °С/мин) до 550 °С, затем быстрый нагрев (10 °С/мин) в интервале 550–950 °С с последующим замедлением (3 °С/мин) выше 950 °С. Для сравнения определяли выход муллита из чистого каолина, засыпанного в тигель, при скорости нагрева 3, 10 и 20 °С/мин.

Количество муллита определяли с помощью количественного рентгенофазового анализа по методике, приведенной в [10]. Использовали дифрактометр ДРОН-6 ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$, 40 кВ, 100 мА). Термический анализ выполняли на термоаналитическом комплексе STA 449 F5Jupiter.

4. Полученные результаты

На рисунке 1 приведены кривые термогравиметрии (TG) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) смесей каолинита с байеритом. Эндотермические пики при температурах до 304–355 °С соответствуют удалению адсорбированной и гидратной воды из байерита $\text{Al}(\text{OH})_3$. При этом происходит максимальная потеря массы.





в)

Рисунок 1. Кривые TG и DSC для смеси каолинит – байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученные при различных скоростях подъема температуры, °C: 3 (а); 10 (б); 20 (в).

Плавное снижение массы до 460-480 °C отвечает переходу $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{бёмит AlOOH}$. Пик 500-540 °C иллюстрирует дегидратацию каолинита до метакаолинита. В области повышенных температур наблюдаются экзотермические пики, вызванные, по-видимому, образованием алюмокремниевой шпинели (980-1010 °C) и кристаллизацией муллита из этой шпинели (выше 1200 °C). При повышенных скоростях нагрева пики тепловых эффектов увеличиваются, что связано с большим поглощением/выделением тепла в единицу времени. Положение экстремумов, как и следовало ожидать, смещаются в область повышенных температур.

Был определен выход муллита в процессе обжига чистого каолинита (рисунок 2, кривые 1-3) и его смеси с байеритом (рисунок 2, кривые 4-6). В отсутствие источника дополнительного оксида алюминия образуется лишь первичный муллит, поэтому его количество достигает лишь ~50 %. При добавлении байерита появляется возможность связывания "лишнего" кремнезема во вторичный муллит, причем плавность кривых 4-6 может свидетельствовать об определенном наложении стадий муллитообразования.

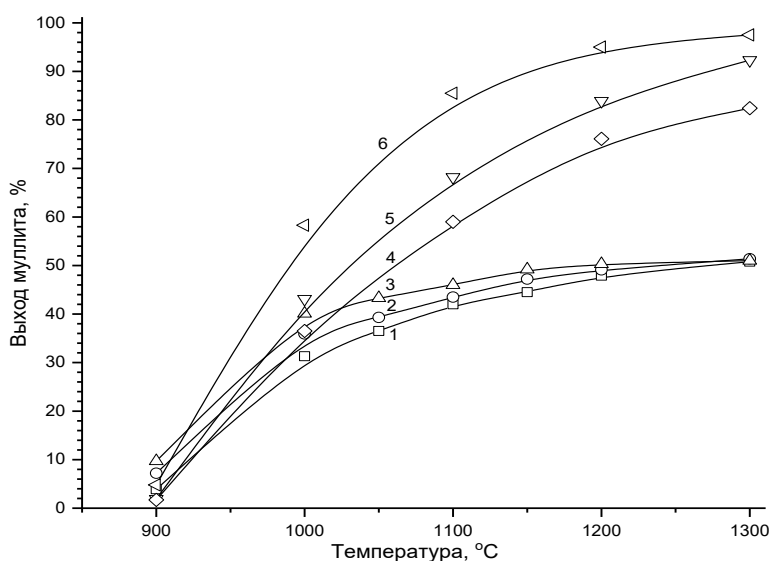


Рисунок 2. Выход муллита из каолинита (1-3) и из смеси каолинита и байерита при скорости подъема температуры при обжиге, °C: 3 (1,4); 10 (2,5); 20 (3); 3-10-3 (6).

С повышением скорости подъема температуры выход продукта растет, что особенно заметно на смеси каолинит – байерит (на ~10 %). Это может быть связано с сохранением значительного количества дефектов в решетках веществ. Однако при 1100-1200 °C выход далек от 100 %. Видимо, длительность термообработки при быстром подъеме температуры недостаточна для полного протекания реакции. В связи с этим нами был предложен переменный температурный режим: медленный подъем (3 °C/мин) до 550 °C, затем быстрый нагрев (10 °C/мин, 550–950 °C) и 3 °C/мин выше 950 °C. При данном способе обжига удалось дополнительно повысить выход муллита на ~15 %. Быстрый подъем температуры замедляет процессы кристаллизации и залечивания дефектов структуры компонентов, а значит, сохраняет их высокую реакционную способность.

Размеры кристаллитов муллита, рассчитанные по уравнению Шеррера, составили: из каолинита 61 нм; из его смеси с байеритом при скорости нагрева, °C/мин: 3 ~100 нм; 10 ~30 нм; 3-10-3 ~70 нм.

5. Выводы

Изучено муллитообразование в смеси каолинита с байеритом $Al(OH)_3$ при различной скорости подъема температуры при обжиге. Сопоставление результативности синтеза показало, что выход муллита увеличивается с ростом скорости нагрева, однако наилучшая продуктивность была характерна для переменного режима обжига:

медленный подъем температуры (3 °С/мин) до 550 °С, затем быстрый нагрев (10 °С/мин) в интервале 550–950 °С с последующим замедлением (3 °С/мин) выше 950 °С.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы

1. Lima L.K.S. Microstructural characteristics, properties, synthesis and applications of mullite: a review / L.K.S. Lima, K.R.Silva, R.R. Menezes, L.N.L. Santana, H.L. Lira // *Cerâmica*. – 2022. – Vol. 68. – P. 126-142. <https://www.doi.org/10.1590/0366-69132022683853184>
2. Sarkar R. Formation and densification of mullite through solid-oxide reaction technique using commercial-grade raw materials / R. Sarkar, M. Mallick // *Bulletin of Materials Science*. – 2018. – Vol. 41. – P. 1-8. <https://www.doi.org/10.1007/s12034-017-1533-7>
3. Lamara S. Kinetics of mullitization from sol-gel synthesized precursors / S. Lamara, F. Sahnoune, N. Saheb, D. Redaoui, Kh. Laziri // *Journal of the Indian Chemical Society*. 2022. – Vol. 99. – Is. 6. – P.100473. <https://www.doi.org/10.1016/j.jics.2022.100473>
4. Filatova N.V. Physico-chemical study of the behavior of a mullite precursor synthesized with co-precipitation / N.V. Filatova, N.F. Kosenko, M.A. Badanov // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. – 2021. – V. 64. – N 11. – P. 97-102.
5. Bella M.L. Preparation of mullite-alumina composite by reaction sintering between Algerian kaolin and amorphous aluminum hydroxide / M.L. Bella, M. Hamidouche, L. Gremillard. // *Ceramics International* – 2021. – Vol. 47 – P. 16208–16220. <https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.199>
6. Behera P.S. Effect of different alumina sources on phase formation and densification of single-phase mullite ceramic-Reference clay alumina system / P.S. Behera, S. Bhattacharyya // *Mater. Today commun.* – 2021. – Vol. 26. – P. 101818. <https://www.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101818>

7. Yuan W. Effect of aluminum source on the kinetics and mechanism of mullite preparation from kaolinite / W. Yuan, J. Kuang, Z. Huang, M. Yu // *Chemical Physics Letters*. – 2022. – Vol. 787. – P. 139242. <https://www.doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139242>
8. Ilić B. Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing mica / B. Ilić, V. Radonjanin, M. Malešev, M. Zdujić, A. Mitrović // *Appl. Clay Sci*. – 2016. – Vol. 123. – P. 173–181. <https://www.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.029>
9. Bálezár I. Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing geopolymer mortars – comparative study / I. Bálezár, T. Korim, A. Kovács, E. Makó // *Ceram. Int*. – 2016. – Vol. 42. – N 14. – P. 15367–15375. <https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.182>
10. Filatova N.V. The Effect of the Mode of Heat Treatment and Mechanoactivation of Kaolinite on Mullite Formation / N.V. Filatova, N.F. Kosenko, M. A. Badanov // *Technical Physics Letters*. – 2023. – Vol. 49. – N. 7. – P. 81–85. <https://www.doi.org/10.1134/S1063785023700025>
11. Filatova N.V. The physicochemical investigation of the Zhuravliny Log kaolin. Part 1 / N.V. Filatova, N.F. Kosenko, O.P. Denisova, K.S. Sadkova // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. – 2022. – V. 65. – N 8. – P. 85-93.
12. Filatova N.V. The physicochemical analysis of bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transformation / N.V. Filatova, N.F. Kosenko, A.S. Artyushin // *J. Sib. Fed. Univ. Chem*. – 2021, – Vol. 14. – N. 4. – P. 527-538