



Математический подход к изучению процесса синтеза муллита

А. В. Понарядов¹, В. А. Устюгов^{1,2}, Е. Л. Котова^{1,3}

¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, avponaryadov@geo.komisc.ru

² Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, ustyugovva@gmail.com

³ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, kotova.science@gmail.com

Внедрение «умных» автоматизированных систем сегодня является основой в системной инженерии и управлении операциями в различных отраслях промышленности, но пока еще не получило широкого распространения в области переработки минерального сырья.

Объектом исследования является процесс межфазовых изменений каолинита (Вежая-Ворыквинское месторождение, Князпогостский район, Республика Коми) в ходе термической обработки в интервале температур 25–1200 °С. Для количественной оценки фазовых преобразований проводились экспертизы РФА (метод Ритвельда и программы Profex). Дифрактограммы обрабатывались с применением алгоритмов определения положения и высот пиков, реализованных на языке программирования Python.

Впервые получена упрощенная математическая модель фазовых преобразований каолинита в ходе синтеза муллита на основании РФА. Выделены основные параметры, влияющие на кинетику процесса синтеза муллита.

Ключевые слова: каолинит, муллит, минеральные фазы, твердофазный синтез, структурные преобразования, математическая модель, композит.

Mathematical approach to the study of the mullite synthesis process

A. V. Ponaryadov¹, V. A. Ustyugov^{1,2}, E. L. Kotova^{1,3}

¹ Institute of Geology, FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

² Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar

³ St. Petersburg Mining University, St. Petersburg

Today the introduction of «smart» automated systems is the basis in system engineering and operations management in various industries, but not yet widespread in the field of mineral processing.

The object of the study is the process of interphase changes of kaolinite (Vezhayu-Vorykvinsky deposit, Knyazhpogost district, Komi Republic) during thermal treatment at a temperature range of 25–1200 °C. XRD examinations (Rietveld method and Profex programs) were carried out for quantitative estimation of the phase transformations. XRD patterns were processed by algorithms for determining the positions and heights of peaks implemented in the Python programming language.

We obtained a novel simplified mathematical model of kaolinite phase transformations during mullite synthesis based on XRD. The main parameters, influencing the kinetics of mullite synthesis process, have been specified.

Keywords: kaolinite, mullite, mineral phases, solid-phase synthesis, structural transformations, mathematical model, composite.

Введение

В настоящее время процесс переработки минерального сырья требует всеобъемлющего понимания физико-химических процессов на всех уровнях организации вещества [4]. Оптимизация внутренних характеристик отдельных агрегатов и параметров для моделирования различных процессов и для их реализации на промышленном уровне возможна при глубоком понимании процесса, установлении причинно-следственных связей преобразований вещества.

Синтез нанокompозитов на основе минерального сырья различного генезиса является комплексной задачей для технологов, требующей оценки множества параметров, которые в рамках производства необходимо связать в единую многоуровневую систему.

Так, например, нанокompозиты на основе муллита обладают высокой прочностью, термостабильностью, коррозионной стойкостью и другими свойствами, которые определяют перспективы их использования в промышленности, включая металлургическую, электрохимическую, автомобильную [9]. Качество получаемого композита зависит от оптимального соотношения физико-химических свойств исходного сырья и протокола синтеза [1, 7]. Муллит, получаемый из каолинита, характеризуется различным количеством примесей в зависимости от исходного материала и условий синтеза. Внедрение математического моделирования позволит проектировать получаемый продукт в ходе синтеза из различных типов сырья, что может значительно снизить затраты на технологиче-

Для цитирования: Понарядов А. В., Устюгов В. А., Котова Е. Л. Математический подход к изучению процесса синтеза муллита // Вестник геонаук. 2022. 11(335). С. 43–46. DOI: 10.19110/geov.2022.11.6

For citation: Ponaryadov A. V., Ustyugov V. A., Kotova E. L. Mathematical approach to the study of the mullite synthesis process. Vestnik of Geosciences, 2022, 11(335), pp. 43–46, doi: 10.19110/geov.2022.11.6

ские испытания и оптимизировать производственный процесс.

Основным способом синтеза муллита остается высокотемпературный обжиг каолинита [6]. Этот метод получения нанокompозита является энергозатратным из-за высоких температур синтеза ($\approx 1200\text{ }^\circ\text{C}$). Совершенствование технологии синтеза возможно при моделировании кинетики процесса образования минерала [1, 11]. Так, в работах [12, 17] процесс образования новых минеральных фаз авторы описывают с использованием энергии активации кристаллизации муллита на основании уравнений Киссинджера и Аррениуса.

Определенный интерес представляют математические модели процесса удаления структурной воды из решетки каолинита (образование промежуточной фазы — «метакаолинита») [13], построенные с применением молекулярной динамики (molecular dynamics, MD) [14] и теории функционала плотности (density functional theory, DFT) [15]. Также есть работы по вычислению кинетических параметров реакции образования муллита (скорости реакции [1]). Указанные подходы позволяют вычислить изменение физико-химических особенностей каолинита при термической обработке с использованием значительных ограничений, включая диапазон температур (например, ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$). Представляется актуальным развитие альтернативных подходов, позволяющих описать структурные преобразования в ряду «каолинит — муллит».

Целью настоящего исследования стало создание математической модели, описывающей фазовые преобразования каолинита в ходе синтеза муллита для оптимизации регламента процесса.

Методы и подходы

Твердофазный синтез. Образцы каолинита (Вежау-Ворыквинское месторождение, Княжпогостский район, Республика Коми) были растерты до фракции $-0.1\text{ }\mu\text{m}$ (лабораторный дисковый истиратель ЛДИ-65). Термическую обработку образцов в интервале температур $25\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ проводили в трубчатой печи CarboliteGeroTF1 16/60/300 (при нормальных условиях), скорость нагрева $10\text{ }\text{gr}/\text{min}$, время выдержки 2 ч . Фазовый состав образцов определялся по дифрактограммам неориентированных образцов. Съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000, излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, 30 kV , 20 mA , область сканирования $2\text{--}65^\circ 2\theta$.

Методы расчета. При построении математической модели фазовых изменений каолинита при нагревании в ходе синтеза муллита использованы данные рентгенофазового анализа (РФА) [3] на основе методики [11]. Дифрактограммы обрабатывались с использованием алгоритмов определения положения и высот пиков [2, 5], реализованных на языке Python. Количественная оценка содержания фаз проводилась методом Ритвельда (программа Profex).

Результаты и их обсуждение

Для построения математической модели фазовых преобразований каолинита в муллит на основании анализа дифрактограмм исследуемых образцов и ли-

тературных данных были заданы следующие условия эксперимента:

- образец представляет собой однородную мелкодисперсную смесь исследуемых минеральных фаз;
- предпочтительная ориентация частиц порошка относительно падающего излучения отсутствует (неориентированный образец);
- рельеф поверхности порошка гладкий;
- экстинкция отсутствует;
- пики, по интенсивности которых проведены расчеты, не перекрываются с пиками других фаз (шпинелеподобная фаза, кристобалит, рутил).

На рис. 1 представлены дифрактограммы каолинита после термической обработки при температурах 400 и $1200\text{ }^\circ\text{C}$, которые содержат информацию зависимости интенсивности линий отражения рентгеновского излучения от базальных плоскостей каолинита (пик при $2\theta = 24.9$) и муллита (пик при $2\theta = 40.85$) от температуры обработки. Следует отметить, что характерные пики муллита становятся четкими в образцах, прошедших отжиг при более высоких температурах (выше $1100\text{ }^\circ\text{C}$).

Для каолинита интенсивность пиков на дифрактограммах (рис. 1) аппроксимируется линейной зависимостью при температурах ниже $450\text{ }^\circ\text{C}$ и параболической при более высоких температурах (рис. 2). В ходе термического воздействия при относительно невысоких температурах ($300\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$) удаляются межслоевые молекулы воды и образуется свободный оксид Al_2O_3 . На диаграмме соответствующий участок аппроксимируется прямой (коэффициент детерминации 0.91). Параллельно происходит разупорядочивание решетки каолинита, что отражается в уширении пиков на дифрактограмме (рис. 1). При более высоких температурах ($800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$) полностью нарушается периодичность вдоль оси c (область диффузного рассеяния), фиксируется снижение интенсивностей линий осей a и b . Для этого температурного интервала реакции характерно образование минеральной фазы —

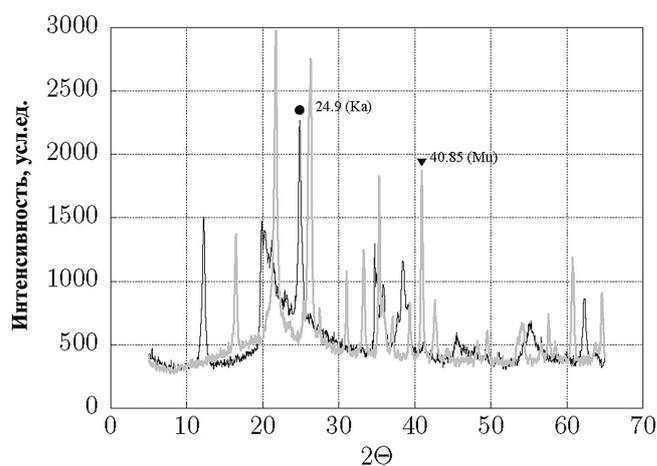


Рис. 1. Зависимость интенсивности пиков каолинита (●) и муллита (▼) в образцах каолинита после термической обработки при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (черная линия) и $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (серая линия)

Fig. 1. Dependence of peak intensity of kaolinite (▼) and mullite (●) in kaolinite samples after heat treatment at $400\text{ }^\circ\text{C}$ (black line) and $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (gray line)

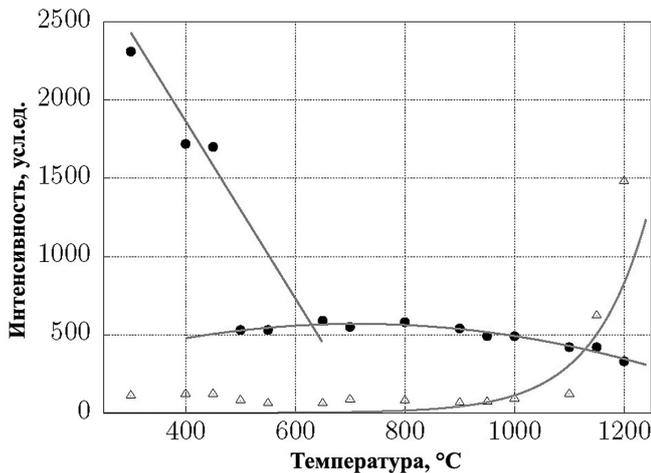


Рис. 2. Кривые результатов аппроксимации для каолинита (●) и муллита (△)

Fig. 2. Curves of approximation results for kaolinite (●) and mullite (△)

«метакаолинита», и на диаграмме соответствующий участок аппроксимируется параболой (коэффициент детерминации 0.94). Образование муллита происходит при температуре выше 1100 °С, избыточный оксид кремния кристаллизуется в кристобалит [8]. Таким образом, процесс структурной перестройки каолинита описан системой уравнений:

$$\begin{cases} H_{Ka}(t) = -5.6613t + 4129.3333, t < 450^\circ\text{C} \\ H_{Ka}(t) = -0.00094t^2 + 1.3391t + 92.2458, t > 450^\circ\text{C}. \end{cases} \quad (1)$$

Для муллита аппроксимация интенсивности пиков на диаграмме при различных температурах (рис. 1) представлена экспоненциальной зависимостью (коэффициент детерминации 0.87, рис. 2):

$$H_{Mu}(t) = e^{(-5.2798+0.01t)}. \quad (2)$$

Если обозначить точку пересечения кривой (2) с осью ординат через I_0 , а коэффициент при t через α , тогда формулу (2) можно записать в виде:

$$H(t) = e^{(\pm I_0 \pm \alpha t)}. \quad (3)$$

Коэффициент α связан с условиями синтеза (скоростью нагревания, давлением, размером частиц, присутствием примесей и др.) и определяет кривую на диаграмме.

Из уравнения (3) следует, что при увеличении коэффициента α муллит будет образовываться при более низких температурах.

Увеличение скорости нагревания приводит к сдвигу экзотермического эффекта (формирование новой кристаллической фазы) в сторону более высоких температур. Эта зависимость широко используется для определения энергии активации (уравнение Киссинджера) [17]. Уменьшение размера частиц приводит к интенсификации диффузионных процессов в ходе реакции. На этом, в частности, основан положительный эффект применения механоактивации в различных технологических процессах [1]. Добавка примесей (привнесенных центров кристаллизации) в исходный каолинит будет способствовать структурной перестройке и образованию муллита при более низких температурах [16]. Таким образом, скорость нагревания образца, концентрация примесей, размер частиц — это па-

раметры, которые наиболее сильно влияют на кинетику процесса синтеза муллита. Если обозначить через θ — скорость нагревания, C — концентрацию примесей, d — размер частиц, k_i — коэффициент пропорциональности, отражающий «вес» влияния рассматриваемых параметров, то:

$$\alpha = \frac{k_1 C}{k_2 \theta \cdot k_3 d}. \quad (3)$$

Формула (3) дает простую математическую модель для формирования протокола синтеза нанокompозита.

Заключение

Получена количественная оценка фазовых преобразований с использованием экспертизы РФА (метод Ритвельда и программы Profex). Дифрактограммы обрабатывались с применением алгоритмов определения положения и высот пиков, реализованных на языке программирования Python. Впервые получена упрощенная математическая модель фазовых преобразований каолинита в ходе синтеза муллита на основании РФА. Выделены основные параметры, влияющие на кинетику процесса синтеза.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ (21-47-00019).

Литература / References

1. Косенко Н. Ф., Филатова Н. В., Пимков Ю. В. Кинетика твердофазного синтеза муллита из активированных прекурсоров // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2016. 59. № 1. С. 36–38.
2. Kosenko N. F., Filatova N. V., Pimkov Yu. V. *Kinetika tverdogfaznogo sinteza mullita iz aktivirovannykh prekursorov* (Kinetics of solid-phase synthesis of mullite from activated precursors). *Proceedings of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology*, 2016, 59, No. 1, pp. 36–38.
3. Шлипкин П. Ю., Богданов М. Б. Метод разработки цифрового фильтра Баттерворта для анализа измерительных сигналов // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2017. 9. № 1. С. 54–58.
4. Shlipkin P. Yu., Bogdanov M. B. *Metod razrabotki tsifrovogo filtra Battervorta dlya analiza izmeritel'nykh signalov* (Method for developing a digital Butterworth filter for measuring signal analysis). *Interexpo Geo-Siberia*, 2017, 9, No. 1, pp. 54–58.
5. Шлыков В. Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов — М.: ГЕОС, 2006. 176 с.
6. Shlykov V. G. *Rentgenovskiy analiz mineral'nogo sostava dispersnykh gruntov* (X-ray analysis of the mineral composition of dispersed soils). Moscow: GEOS, 2006, 176 p.
7. Ata A. Phenomena in the froth phase of flotation—a review // *International Journal of Mineral Processing*. 2012. 102–103, P. 1–12. DOI:10.1016/j.minpro.2011.09.008
8. Baek S.-J., Park A., Ahn Y.-J., Choo J. Baseline correction using asymmetrically reweighted penalized least squares smoothing // *Analyst*. 2015. 140. P. 250–257. DOI: 10.1039/C4AN01061B
9. Bai J. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α - Al_2O_3 // *Ceram. Int*. 2010. 36. No.2. P. 673–678.



7. Choo T. F.; Mohd Salleh M. A.; Kok K. Y.; Matori K. A. A Review on Synthesis of Mullite Ceramics from Industrial Wastes // *Recycling*. 2019. 4. 39. DOI: 10.3390/recycling4030039
8. Kotova O. B., Ustyugov V. A., Shiyong Sun, Ponaryadov A. V. Mullite production: phase transformations of kaolinite, thermodynamics of the process // *Journal of Mining Institute*. 2022. 254. P.129–135. DOI:10.31897/PMI.2022.43
9. Lima L. K. S., Silva K. R., Menezes R. R., Santana L. N. L., Lira H. L. Microstructural characteristics, properties, synthesis and applications of mullite: a review // *Cerâmica*. 2022. 68. P. 126–142. DOI: 10.1590/0366-69132022683853184
10. Mackevičius M., Ivanauskas F., Kareiva A. Mathematical approach to investigation of synthesis processes at high temperatures // *Cent. Eur. J. Chem.* 2012. 10(2). P. 380–385. DOI: 10.2478/s11532-011-0159-7
11. Novembre D., Gimeno D., Vecchio A. D. Improvement in the Synthesis Conditions and Studying the Physicochemical Properties of the Zeolite Li-A(BW) Obtained from a Kaolinitic Rock // *Sci Rep*. 2020. 10. 5715. DOI: 10.1038/s41598-020-62702-8
12. Sahnoune F., Saheb N., Khamel B., Takkouk Z. Thermal analysis of dehydroxylation of Algerian kaolinite // *J Therm Anal Calorim*. 2012. 107. P. 1067–1072. DOI: 10.1007/s10973-011-1622-6
13. Salvador S., Davies T. W. Modeling of combined heating and dehydroxylation of kaolinite particles during flash calcination; production of metakaolinite // *Process. Adv. Mater*. 1994. 9. P. 128–135.
14. Sosso G. C., Tribello G. A., Zen A., Pedevilla P., Michaelides A. Ice formation on kaolinite: Insights from molecular dynamics simulations // *The Journal of chemical physics*. 2016. 145. Iss. 21. 211927
15. Sun Y., Chen J., Ge W., Ling Y., Chu X., Min F. Insights into the influence mechanism of Mg²⁺ doping on hydration activity of kaolinite surface: A DFT calculation // *Chemical Physics*. 2022. 560. 111576. DOI: 10.1016/j.chemphys.2022.111576
16. Sung Y.-M. Kinetics analysis of mullite formation reaction at high temperatures // *Acta Mater*. 2000. 48. No. 9. P. 2157–2162.
17. Teklay A., Yina C., Rosendahl L., Køhler L. L. Experimental and modeling study of flash calcination of kaolinite rich clay particles in a gas suspension calciner // *Applied Clay Science*. 2015. 103. P. 10–19. DOI: 10.1016/j.clay.2014.11.003

Received / Поступила в редакцию 06.10.2022