

УДК 666.762.15

Влияние механической активации на кинетику муллитизации кианита

Г. Г. ЛЕПЕЗИН¹, Е. Г. АВВАКУМОВ², Ю. В. СЕРЕТКИН¹, О. Б. ВИНОКУРОВА²¹Институт геологии и минералогии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: lepezin@uiggm.nsc.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: avvakumov@solid.nsc.ru

(Поступила 02.07.11)

Аннотация

Исследована кинетика муллитизации исходных и механически активированных в энергонапряженных измельчительных аппаратах образцов кианита в температурном интервале 1273–1573 К. Показано, что кинетика муллитизации кианита формально соответствует уравнению мономолекулярного распада. Энергия активации данного превращения составляет (630 ± 10) кДж/моль. Установлено, что механическая активация кианита ускоряет процессы муллитизации при последующей термической обработке. Выход муллита, отнесенный на единицу поверхности, для активированного образца почти в два раза выше по сравнению с выходом для неактивированного образца. Обсуждаются возможный механизм процесса муллитизации и технологические аспекты реализации данного процесса в промышленности.

Ключевые слова: алюмосиликаты, кианит, муллитизация, термическая обработка, механическая активация

ВВЕДЕНИЕ

Ввиду использования минералов в качестве сырья для получения востребованных керамических материалов представляет интерес исследование процессов изменения структуры и свойств этих минералов под влиянием механической и последующей термической обработки. В ходе высокоэнергетической механической активации генерируются высокие динамические локальные давления, которые могут приводить к накоплению структурных дефектов и к изменению структуры обрабатываемых веществ. К настоящему времени установлено, что механическая активация не сводится к простому диспергированию твердого тела [1]. Значительная часть подведенной механической энергии оказывается запасенной в объеме вещества.

Один из минералов, имеющих большое практическое значение, – кианит, который относится к минералам группы силлиманита (андалузит, силлиманит, кианит) с общей формулой Al_2SiO_5 (62.9 мас. % Al_2O_3 , 37.1 % SiO_2). Эти минералы характеризуются высокой температурой плавления, не размягчаются при нагревании, кислотоустойчивы, обладают хорошими огнеупорными свойствами. На их основе создаются высокоглиноземистые огнеупоры, керамика, глазури, эмали, фарфор и др. [5]. Ведущее место в структуре потребления металлургическими производствами развитых стран занимают высокоглиноземистые огнеупоры. Превосходным сырьем для их получения служит обожженный кианитовый концентрат.

Для нашей страны этот вид сырья имеет стратегическое значение, поскольку на его

базе возможно создание крупномасштабного производства глинозема, силумина и алюминия [2]. Несколько крупных месторождений и рудопроявлений кианита находятся в Свердловской и Челябинской областях [3].

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых превращений в природном материале кианите в ходе высокоэнергетической механической активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования отобрана мономинеральная фракция кианита Карабашского месторождения (Урал), содержащего, по данным рентгеноспектрального электронно-зондового анализа, незначительное количество примесей, %: MnO 0.10, CaO 0.03, K₂O 0.06. Исходный образец кианита тщательно растирали в агатовой ступке; механическая активация кианита проводилась с использованием мельницы АГО-2 [4] в течение 10 мин, ускорение шаров 40g. Массовое соотношение порошка и шаров диаметром 8 мм составляло 1 : 20. Опыты по кинетике муллитизации кианита проводились при температурах 1273, 1423, 1473 и 1573 К на высокотемпературном порошковом дифрактометре Thermo Scientific ARL X'tra, оборудованном высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК2000 (кремний-литиевый детектор с Пельтье-охлаждением, CuK_α-излучение, геометрия параллельного пучка, режим трубки 40 кВ, 40 мА). Образец кианита наносился тонким слоем непосредственно на платиновый нагреватель и нагревался на воздухе до заданной температуры со скоростью 50 °С/мин. Дифракционный профиль накапливался через заданные промежутки времени по точкам (шаг 2θ = 0.02° с временем накопления сигнала в точке 2 с) в интервалах, содержащих наиболее интенсивные рефлексы кианита и муллита, 2θ°: 25–26.7, 27.2–28.2, 30.3–31.2. Обработка дифракционных данных проведена с использованием пакета программ WinXRD (Thermo Scientific) и порошковой дифракционной базы данных PDF-4.

Для количественного определения фаз, присутствующих в продуктах прокаливании, использовались интегральные интенсивности сильных неперекрывающихся (или слабо пе-

рекрывающихся) рефлексов кианита и муллита, определенные с помощью программы PROFIT. Их концентрации оценивались по соотношению интенсивностей дифракционных пиков на данном профиле и интенсивностей соответствующих пиков на профиле образца, содержащего максимальное количество той или иной фазы. Отметим, что кианит обладает совершенной спайностью по (100). Содержание каждой фазы определялось по трем интенсивным разрешенным (неперекрывающимся или слабо перекрывающимся) пикам. Вычисленные значения усреднялись, и сумма фаз нормировалась на теоретическую сумму с учетом образующегося в процессе реакции SiO₂. Удельная поверхность порошков определялась при помощи сорботметра “Каталон” методом тепловой десорбции азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая муллитизация исходного кианита

По данным газодсорбционного исследования, удельная поверхность растертого в ступке кианита составляет (1.3±0.1) м²/г. При высокотемпературной термической обработке происходит диспропорционирование кианита на муллит и кварц в соответствии с уравнением $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) = (3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{SiO}_2$. Энергия Гиббса для данной реакции при комнатной температуре составляет 18.8 кДж/моль, а при температуре 1473 К она равна –11.9 кДж/моль.

На рис. 1 приведены данные рентгенофазового анализа образцов кианита, подвергнутых термической обработке в течение 3 ч при температуре 1623 К. Видно, что в продуктах термической обработки присутствуют муллит и кварц. Для муллита наблюдается полное соответствие данным из картотеки PDF-4 (карточка № 1-618). Отражения в области углов 2θ = 28, 36, 53° соответствуют диоксиду кремния.

В решетке кианита ионы алюминия имеют координационное число 6, а в продукте его разложения – муллите – половина ионов алюминия находится в октаэдрическом окружении, а другая половина – в тетраэдрическом. В кианите атомы Al, имеющие октаэдрическую координацию, входят в состав цепей, а в промежутках между ними распола-

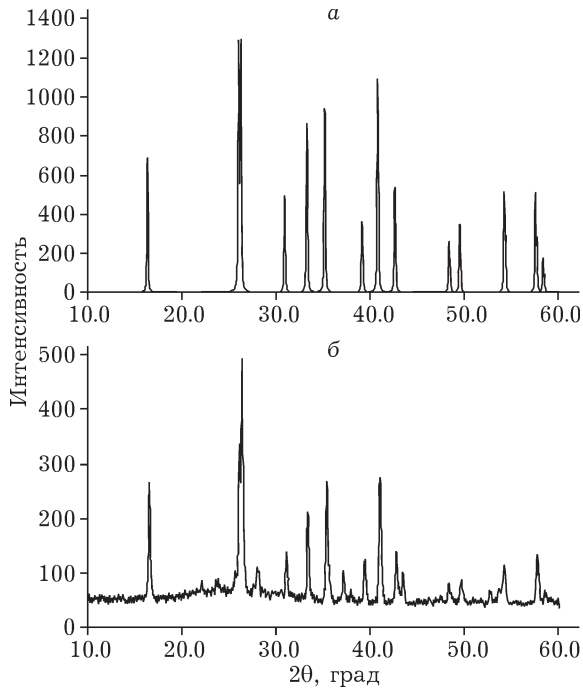


Рис. 1. Дифракционные профили муллита из картотеки ASTM (а) и полученного термической обработкой кьянита (б).

гаются тетраэдры SiO_4 , перемежаясь с октаэдрами AlO_6 . В муллите цепочки сохраняются, но параллельно октаэдрическим цепям идут цепочки из чередующихся тетраэдрических групп AlO_4 и SiO_4 . Таким образом, начальной стадией муллитизации кьянита при термической обработке может быть образование зародыша новой фазы за счет термически активируемого перехода катиона алюминия от октаэдрической к тетраэдрической координации. Можно полагать, что скорость превра-

щения будет определяться скоростью образования зародышей, а и их последующий рост не будет лимитирующей стадией. Тогда для степени превращения α можно использовать уравнение

$$\alpha = 1 - \exp(-k_0 t) \quad (1)$$

где $\alpha = N_t/N_0$ (N_0 – исходное содержание реагента; N_t – количество продукта через промежуток времени t); k_0 – константа, равная доле молекул, распадающихся в единицу времени. Или

$$\ln(1 - \alpha) = -k_0 t \quad (2)$$

На рис. 2, а представлены данные по степени муллитизации кьянита после термической обработки при температурах 1373, 1423 и 1473 К в зависимости от времени выдержки, а на рис. 2, б – результаты их обработки в координатах уравнения (2). Видно, что экспериментальные данные хорошо соответствуют указанному уравнению. Энергия активации процесса муллитизации кьянита составила (630 ± 10) кДж/моль.

Термическая муллитизация механически активированных образцов кьянита

По данным РФА, в механически активированных образцах кьянита наблюдается сильная аморфизация. Интенсивность линий отражения снижается в 5–7 раз, что свидетельствует о большой степени измельчения и разупорядочения кристаллической решетки под влиянием механической активации. Это проявляется в слабых (на уровне фона)

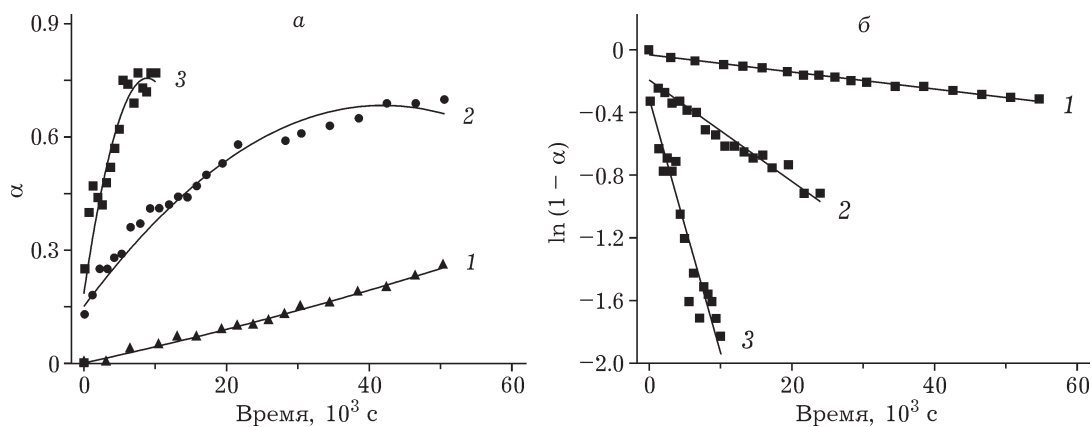


Рис. 2. Кинетика термической муллитизации кьянита (а) и результаты обработки экспериментальных данных в координатах уравнения (2) (б). Температура процесса, К: 1373 (1), 1423 (2), 1473 (3).

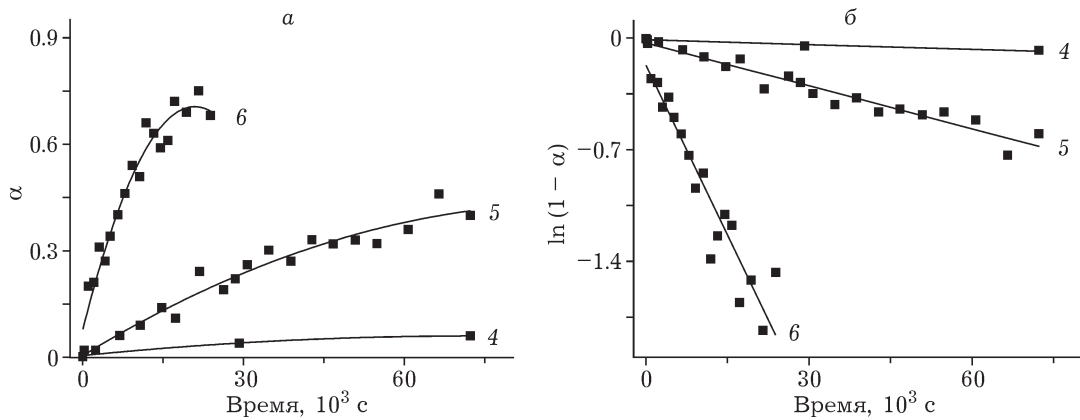


Рис. 3. Кинетика термической муллитизации механически активированного муллита (а) и результаты обработки экспериментальных данных в координатах уравнения (2) (б). Температура процесса, К: 1273 (1), 1323 (2), 1373 (3).

пиках на углах дифракции, характерных для наиболее интенсивных рефлексов муллита. Для образца, подвергнутого механической активации в течение 10 мин и выдержанного при температуре 1573 К в течение 3 ч, наблюдается полное превращение кянита в муллит. Механическая активация кянита ускоряет муллитизацию кянита почти в 10 раз. Полное превращение кянита в муллит после активации достигается при температуре 1373 К за 5.5 ч. Для исходного (тщательно растертого в ступке) образца кянита степень муллитизации за это же время не превышает 20 %. На рис. 3, а представлены данные по степени муллитизации механически активированного кянита после термической обработки при температурах 1273, 1323 и 1373 К в зависимости от времени выдержки, а на рис. 3, б – результаты их обработки в координатах уравнения (2). Энергия активации

процесса муллитизации механически активированного кянита оказалась такой же, как и в случае неактивированного образца кянита – (630 ± 10) кДж/моль.

При обработке в мельнице удельная поверхность возрастает и достигает (4.3 ± 0.2) м²/г. Относя степень муллитизации на единицу поверхности продукта (рис. 4), получаем, что механическая активация связана не только с ростом поверхности, но и с нарушениями структуры, облегчающими процесс перехода кянита в муллит.

Изменение структуры при муллитизации кянита подробно рассмотрено в работе [8], где показано, что при переходе иона алюминия из октаэдрического окружения к тетраэдрическому происходит удаление из структуры кислородного атома и появление в муллите кислородных вакансий. Мы полагаем, что высокая энергия активации процесса, одинаковая как для исходного, так и для неактивированного образцов, обусловлена разрывом одной из связей Al–O в результате перестройки октаэдрического окружения в тетраэдрическое. Энергия разрыва этой связи составляет 480 кДж/мол [9], что сопоставимо с полученным нами значением энергии активации $((630 \pm 10)$ кДж/моль).

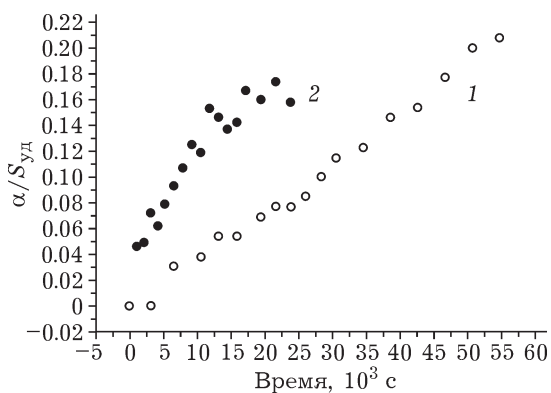


Рис. 4. Кинетика термической муллитизации ($T = 1373$ К) неактивированного (1) и механически активированного (2) кянита с учетом их удельной поверхности.

Технологический аспект использования результатов исследования

На базе руд месторождений Урала может быть создано безотходное производство ки-

анитовых концентратов (кианит на огнеупоры, керамику, силумин, алюминий). Полученные результаты показывают, что с применением механической активации существенно снижается температура муллитизации кианита. Уже при 1373 К механически активированный кианит превращается практически нацело в муллит и кварц в течение 4–5 ч. Для исходного (интенсивно растертого в ступке) кианита такой результат достигается за указанное время только при температуре 1473 К.

Для реализации процесса активации в непрерывном режиме нами предложена центробежная дисковая мельница проточного типа. Принцип работы, эффективность активации и другие параметры мельницы детально описаны в работе [7]. С использованием этой мельницы проведены эксперименты по активации кианита, которые показали, что уже однократное пропускание кианита через мельницу обеспечивает выход муллита из кианита на уровне 90 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате исследования установлены оптимальные параметры кинетики получения муллита из кианита пу-

тем термической обработки как исходного, так и механически активированного минерала. Для практической реализации метода предложена конструкция центробежной дисковой мельницы проточного типа, обеспечивающая необходимый уровень активации кианита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г., Болдырева Е. В., Буянов Р. А. и др. *Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий* / Отв. ред. Е. Г. Аввакумов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 343 с.
- 2 Лепезин Г. Г., Каргополов С. А., Жиравковский В. А. // *Геология и геофизика*. 2010. № 12. С. 1605–1615.
- 3 Лепезин Г. Г., Каргополов С. А. // *Цв. металлы*. 2011. № 1. С. 45–50.
- 4 Пат. 975068 РФ, 1982.
- 5 Криворучко О. П., Парамзин С. М., Плясова Л. М., Золотовский Б. П., Буянов Р. А. // *Кинетика и катализ*. 1987. Т. 28, Вып. 3. С. 765–767.
- 6 Пат. 55644 РФ, 2006.
- 7 Аввакумов Е. Г., Калинин А. М., Калинин Е. В. // *Хим. технология*. 2008. Т. 9, № 11. С. 590–594.
- 8 Schneider H., Schreuer J., Hildmann B. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 28. P. 329–344.
- 9 Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. М.: Наука, 1974. 351 с.