

Д. т. н. **А. М. Эминов**<sup>1</sup> (✉), д. х. н. **З. Р. Кадырова**<sup>2</sup>, PhD **Азизжон А. Эминов**<sup>2</sup>,  
PhD **Афзал А. Эминов**<sup>2</sup>, к. т. н. **И. Р. Байжанов**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, Ташкент, Республика Узбекистан

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Республика Узбекистан

<sup>3</sup> Ургенчский государственный университет, г. Ургенч, Республика Узбекистан

УДК 661.682:544.022.822];[549.613.4:66.046.514

## ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА И ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО ОБРАЗОВАНИЯ МУЛЛИТА

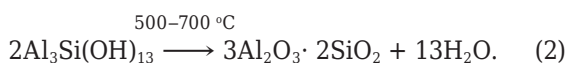
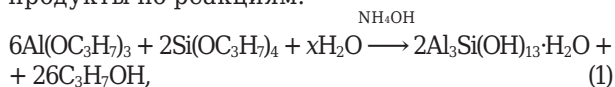
Приведены результаты получения зольного кремнезема при термообработке и схемы его модификационного превращения при разных температурах. На основе зольного кремнезема и оксида алюминия в системе глинозем – кремнезем впервые синтезирован муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  при сравнительно низкой температуре. Синтезированный муллит по физико-химическим свойствам не уступает муллиту, полученному из природных огнеупорных глин и каолинов.

**Ключевые слова:** зольный кремнезем, алюмосиликаты, муллит, природный кварц, рисовая лузга, рентгенофазовый анализ (РФА), растровая электронная микроскопия (РЭМ).

### ВВЕДЕНИЕ

**М**уллит является алюмосиликатным минералом, имеющим огромное значение в технологии высокотемпературных и химически стойких неметаллических материалов [1, 2]. За рубежом муллит в промышленных масштабах получают методом спекания из расплава. Плавленный муллит состоит из кристаллов короткопризматической формы и значительно уступает по своим свойствам нитевидному кристаллу муллита. В США, Польше, Великобритании, Франции муллит получают в виде спеков, которые подвергают помолу до получения частиц размерами 0,05–30 мкм [3].

Существуют оригинальные, но не имеющие промышленного применения методы синтеза муллита. В публикации [4] сообщается о получении высокочистого кристаллического муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  из органических соединений, при разложении которых получают активные продукты по реакциям:



Порошки муллита, полученные гидролитическим разложением высокодисперсных элементорганических соединений, синтезируются при относительно низких температурах. Однако применение этого метода ограничено в связи с необходимостью использования крупных объемов органических соединений с токсичными свойствами.

Для ускорения процесса муллитообразования и снижения его энергоемкости предложены разные способы: механическая активация [5–7], золь-гель синтез [8], совместное осаждение [9, 10] и др. Имеется значительное число работ, посвященных исследованию кинетики и механизма реакции образования муллита [11]. Однако, учитывая большие различия в методах синтеза, сопоставление приведенных кинетических характеристик практически невозможно. В последнее время муллит получали из геля [12], из дифазного прекурсора, состоящего из кремнийорганического полимера, наполненного наночастицами  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [13].

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе предпринята попытка получить и сопоставить кинетические параметры процесса муллитообразования из активированных прекурсоров, исходя из гидроксида алюми-



А. М. Эминов  
E-mail: ashraf.52@mail.ru

ния и микрокремнезема, полученного обжигом из рисовой лузги. Основными составляющими рисовой лузги являются целлюлоза, лигнин, пентозаны и кремнезем. Несмотря на присутствие в рисовой лузге целлюлозы и других органических веществ, после термообработки рисовая лузга содержит до 29 мас. % зольного кремнезема в зависимости от вида, климата и географического положения. Полученный зольный кремнезем состоит в основном из SiO<sub>2</sub> (от 87 до 97 мас. %) с небольшим количеством щелочей и микроэлементов [14].

Для проведения исследований использовали химико-аналитический, рентгенофазовый (РФА), петрографический методы анализа, а также растровую электронную микроскопию (РЭМ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зольный кремнезем — это синтетический порошкообразный материал, полученный при высокотемпературной обработке отхода производства перерабатывающих предприятий — рисовой лузги. Зольный кремнезем представлен в виде порошка с частицами высокой удельной поверхности.

Цвет образцов кремнезема в зависимости от режима термообработки изменяется от черного, коричневого, светло-коричневого до белого. Химический состав зольного кремнезема приведен в таблице, из которой видно, что все составы исследуемых проб достаточно стабильны.

Зольный кремнезем содержит в основном наибольшее количество SiO<sub>2</sub>. Для исследуемого сырья в отличие от природного кварца характерно отсутствие красящих оксидов (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>), что является одним из основных преимуществ использования зольного кремнезема в качестве основного компонента в составе алюмосиликатной массы [15]. Синтезированный кремнезем имеет такую дисперсность, которая позволяет исключить грубый помол и заметно сократить время и затраты на измельчение в производственных условиях.

Петрографические исследования зольного кремнезема под микроскопом МИН-8 в иммерсионных препаратах показали, что порошок зольного кремнезема состоит из изотропных зерен кристобалита с показателем преломления  $N = 1,472$ . Комплексная термограмма рисовой

лузги показала, что в интервале 400–500 °С с максимумом при 520 °С зафиксирован экзотермический эффект, связанный с выгоранием органических составляющих рисовой лузги.

Полиморфные модификации и фазовые превращения проб зольного кремнезема, обожженных при разных температурах, изучали с применением РФА [16]. С повышением температуры обжига происходит кристаллизация кристобалита, который при 1350 °С превращается в тридимит. На основании данных РФА вычислены следующие дифракционные максимумы, соответствующие кристаллам кристобалита (0,247, 0,234, 0,325 и 0,408 нм) и тридимита (0,168, 0,191, 0,207, 0,295, 0,335, 0,381 и 0,430 нм).

Результаты РЭМ показали, что зольный кремнезем имеет сетчатую аморфную структуру, межпространственные расстояния которой составляют от 5 до 10 мкм. При этом следует отметить, что такая структура кремнезема обладает большей водоудерживающей способностью, чем природные кварцевые материалы. Это приводит к улучшению реологических свойств алюмосиликатной массы при введении зольного кремнезема в состав шихты вместо кварцевого компонента. В этой связи для комплексного изучения зольного кремнезема из рисовой лузги представляет интерес синтез муллита на основе исследуемого сырья в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>.

Как известно, кристаллы муллита, имеющиеся в структуре фарфоровых и электроизоляционных материалов, придают им хорошие физико-механические и эстетические свойства. Следует отметить, что чистый муллит с минимальным содержанием примесей может быть получен только синтезом из высокочистых и высокодисперсных оксидов кремния и алюминия с последующей их термообработкой. Один из кристаллообразующих минералов в составе алюмосиликатной керамики — муллит Al<sub>4</sub>[Al<sub>4</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>20</sub>] или 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> — образуется при обжиге глин, каолинов, а также чистых оксидов (рис. 1). Результаты исследований показывают, что при нагревании природных глин процесс муллитизации отличается (муллитизация происходит внезапно в области от 1150 до 1250 °С) от аналогичного процесса при синтезе муллита из оксидов (корунд не образуется до начала муллитизации) [9].

Установлено [17], что состав муллита изменяется от 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> до 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>. Алюмосиликат-

**Химический состав зольного кремнезема, мас. %**

Зольный кремнезем из рисовой лузги	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Δ $t_{прк}$
Проба 1	94,16	0,18	0,96	0,76	3,23	0,42	0,80	0,30
Проба 2	94,48	0,06	0,76	0,55	3,25	0,32	0,83	0,25
Проба 3	94,52	0,06	0,98	0,60	3,22	0,36	0,81	0,29
Кварц*	97,70	0,12	0,22	0,57	0,18	0,14	–	0,29

\* Природный кварц указан для сравнения, мас. % (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,27, TiO<sub>2</sub> 0,08).

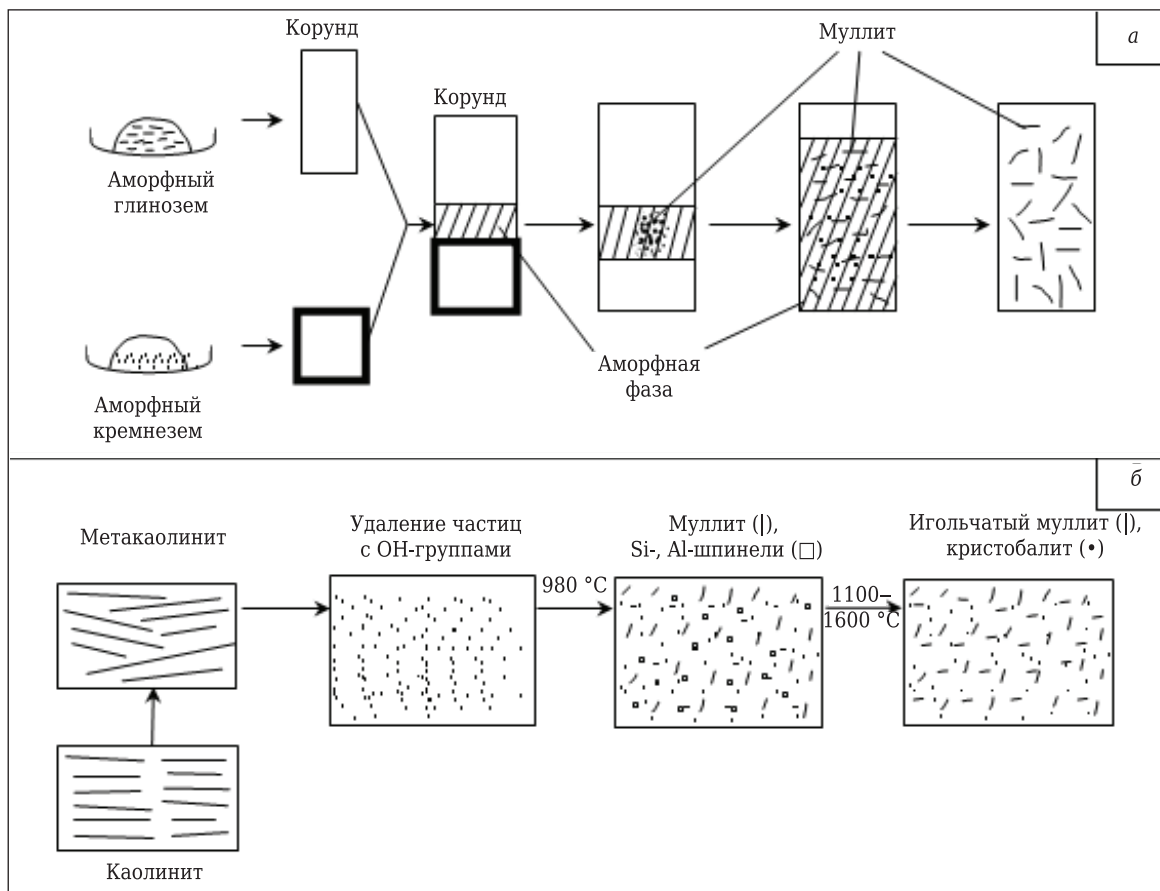
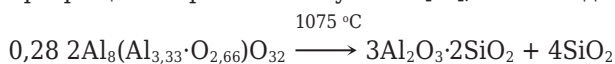
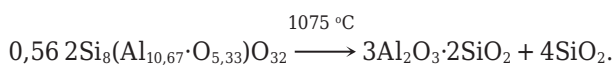


Рис. 1. Схемы муллитизации искусственной смеси (а) и каолинита (б)

ные материалы (в основном фарфор) содержат две различных разновидности кристаллов муллита: первичный и вторичный (игольчатый). Шпинельная фаза превращается в муллит при температуре выше 1075 °С. Химическая реакция, описывающая превращение кристаллов муллита [18], имеет вид



или



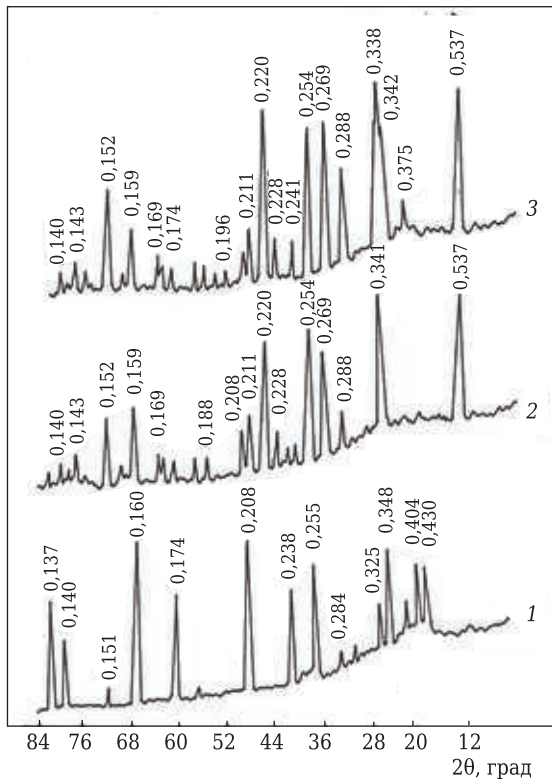
На основании результатов РЭМ показано, что при термообработке каолинит превращается в муллит, а при охлаждении расплава кристаллизуется вторичный муллит в виде игл [19].

Авторы публикаций [20–22] исследовали твердофазную реакцию образования муллита в области 900–1300 °С. Установлено, что выше 950 °С FeO взаимодействует с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, входящим в состав как шпинели (SiO<sub>2</sub>·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), так и аморфной фазы (6SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которая появляется в результате фазового разделения метакаолинита с образованием герцинита FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Шпинельная фаза, потерявшая значительное количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вследствие образования герцинита, образует муллит. В процессе твердофазной реакции ионы алюминия мигрируют к зернам FeO.

Процесс синтеза муллита исследовали на образцах, полученных высокотемпературным обжигом шихт следующих составов: 72 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 23 мас. % SiO<sub>2</sub> (глиноземный модуль 2,57), 75 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 25 мас. % SiO<sub>2</sub> (глиноземный модуль 3,0). Образцы обжигали при 1400, 1500 и 1600 °С. Продолжительность обжига 26 ч.

Результаты исследований фазового состава синтезированных материалов показали (рис. 2), что при 1400 °С образования алюмосиликатов не наблюдается. На рентгенограмме обнаружены дифракционные максимумы, соответствующие корунду (0,137, 0,140, 0,151, 0,160, 0,208, 0,238, 0,255 и 0,348 нм), кристобалиту (0,284 и 0,404 нм) и тридимиту (0,296, 0,381 и 0,430 нм). С повышением температуры дифракционные максимумы, относящиеся к корунду, уменьшаются, кристобалит и тридимит исчезают и появляются характерные линии, принадлежащие муллиту. Процесс интенсивного формирования кристаллов муллита наблюдается при 1500 °С. По нашему мнению, это связано с высокой реакционной способностью зольного кремнезема. При 1600 °С наблюдаются четко выраженные дифракционные рефлексы, соответствующие кристаллам муллита (0,142, 0,152, 0,157, 0,159, 0,169, 0,170, 0,184, 0,188, 0,220, 0,228, 0,241, 0,253, 0,268, 0,287, 0,338, 0,343 и 0,537 нм). Это





**Рис. 2.** Рентгенограмма муллита, обожженного при разных температурах: 1 — при 1400 °С; 2 — при 1500 °С; 3 — при 1600 °С

указывает на то, что при этой температуре процесс формирования кристаллов муллита завершается (см. рис. 2).

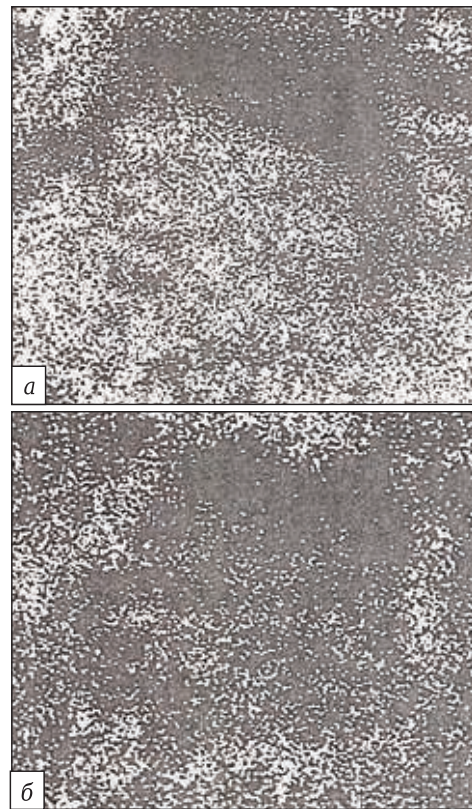
На РЭМ-снимках опытных образцов прослеживается неодинаковый характер кристаллизации муллита. Видно, что кристаллы муллита столбчатой и призматической формы ориентированы перпендикулярно поверхности основного материала (рис. 3). Для уточнения природы образовавшихся кристаллов были проведены РЭМ-анализы с определением ионов  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$  точечным методом. Из рис. 3 видно, что ионы  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$  четко выражены, что подтверждает присутствие кристаллов муллита.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты исследований синтеза кристаллов муллита на основе зольно-

### Библиографический список

1. **Sarkar, S.** Recent advancements in the processing of mullite ceramics. Part 1 / S. Sarkar, A. Sen, P. Datta [et al.] / *Inter Ceram.* — 2006. — Vol. 55, № 3. — P. 162–172.
2. **Schneider, H.** Mullite and mullite ceramics / H. Schneider, K. Okada, J. Pask. — Chichester : J. Wiley & Sons, Ltd. 1994. — 241 p.
3. **Virginia, J.** Kianite and mullite / J. Virginia // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1982. — Vol. 61, № 12. — P. 1264–1267.
4. **Балкевич, В. Л.** К вопросу о синтезе и спекании чистого муллита / В. Л. Балкевич, А. В. Беляков, Е. Р.



**Рис. 3.** РЭМ-снимки муллита, обожженного при 1600 °С: а — распределение ионов  $Al^{3+}$  (белые точки); б — распределение ионов  $Si^{4+}$  (белые точки). ×2000

го кремнезема показали, что их образование происходит при относительно низких температурах по диффузионному механизму. Образование кристаллов муллита при низкой температуре объясняется дефектной структурой зольного кремнезема. Синтезированный муллит по физико-химическим свойствам не уступает муллиту, полученному из природных огнеупорных глин и каолинов.

В целом проведенные исследования представляют научно-теоретический интерес или могут быть полезны в качестве справочного материала. Кроме того, синтезированный алюмосиликатный композиционный материал (муллит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) может найти практическое применение для получения разных видов композиционной керамики.

5. **Atisvan, R.** Porus mullite via fused deposition / R. Atisvan, S. Bose, A. Bandyopadhyay // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2000. — Vol. 84, № 1. — P. 221–223.
6. **Galassi, C.** Influence of magnesia addition on the rheological properties of mullite suspensions / C. Galassi, E. Roncari, C. Bassarello, R. Lapasin // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1999. — Vol. 82, № 12. — P. 3453–3458.

7. **Olhero, S. M.** Feedstock formulations for direct consolidation of porcelains with polysaccharides / *S. M. Olhero, G. Tari, J. M. F. Ferreira* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 84, № 4. — P. 719–725.
8. **Kegin, Li.** Preparation of short mullite fibers from kaolin via the addition of foaming agents / *Li Kegin, Shimizu Tadao, Igarashi Kaoru* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 84, № 3. — P. 497–503.
9. **Chakravorty, A. K.** Kaolinite-mullite reaction series: the development and significance of a binary aluminosilicate phase / *A. K. Chakravorty, D. K. Ghosh* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1991. — Vol. 74, № 6. — P. 1401–1406.
10. **Chakraborty, K. A.** Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series / *K. A. Chakraborty, K. D. Ghosh* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1978. — Vol. 61, № 3/4. — P. 170–173.
11. **Li, D. X.** Mullite formation from nonstoichiometric diphasic precursors / *D. X. Li, W. J. Thomson* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1991. — Vol. 74, № 10. — P. 2382–2387.
12. **Weil, W. C.** Phase transformation of diphasic aluminosilicate gels / *W. C. Weil, J. W. Halloran* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1988. — Vol. 71, № 3. — P. 166–172.
13. **Fahrenholtz, W. G.** Effect of physical structure on the phase development of aluminosilicate gels / *W. G. Fahrenholtz, S. L. Hietala, P. Newcamer* [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1991. — Vol. 74, № 10. — P. 2393–2397.
14. **Sanz, J.** Structural changes induced on mullite precursors by thermal treatment: a  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR investigation / *J. Sanz, J. M. Sabrados, A. L. Cavalieri* [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1991. — Vol. 74, № 10. — P. 2398–2403.
15. **Эминов, А. А.** Влияние кварцитов на свойства динасовых огнеупорных масс / *А. А. Эминов* // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 8. — С. 5–7.
16. **Эминов, А. М.** Влияние активного кремнезема на свойства и структурообразование фарфора / *А. М. Эминов, Б. А. Муслимов* // *Изв. вузов. Серия «Химия и химическая технология».* — 1992. — Т. 35, № 4. — С. 93–97.
17. **Будников, П. П.** Обжиг фарфора / *П. П. Будников, Х. О. Геворкян.* — М.: Стройиздат, 1972. — 110 с.
18. **Susuki, M.** Preparation of mullite powder by calcination of the products hydrothermally treated from mixed alkoxides or mixed sol / *M. Susuki, S. Hiraishi, M. Yoshimura* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* — 1984. — Vol. 92, № 6. — P. 320–327.
19. **Chakravorty, A. K.** Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series / *A. K. Chakravorty, D. K. Ghosh* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1978. — Vol. 61, № 3/4. — P. 170–173.
20. **Schüller, K. H.** Kristallisation von Sekundermullit beim Brennen von Kaoline, unterschiedlicher Reinheit / *K. H. Schüller* // *Ber. DKG.* — 1978. — Bd 55, № 2. — S. 52–55.
21. **Гупельман, Е. Я.** Определение муллитобразующих добавок методом случайного баланса / *Е. Я. Гупельман, А. Д. Попов, В. Г. Косарькова.* — Л., 1981. — Деп. в ВИНТИ 09.11.81. — С. 5159.
22. **Takeuchi, Nobuyuki.** Mechanistic study of solid-state reaction between kaolinite and ferrous oxide at high temperatures / *Nobuyuki Takeuchi, Hidenari Takahoshi, Shingo Ishida* [et al.] // *J. Ceram. Soc. Jpn.* — 2000. — Vol. 108, № 1262. — P. 876–881. ■

Получено 11.02.21

© А. М. Эминов, З. Р. Кадырова,  
Азизжон А. Эминов, Афзал А. Эминов,  
И. Р. Байжанов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

