УДК 621.315.631.1:544.03

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ДЕГИДРОКСИЛАЦИИ СЛЮД

Шишелова Т.И., Леонова Н.В.

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, e-mail: anleonova@mail.ru

Технология производства композиционных материалов на основе слюды предусматривает высокотемпературный нагрев исходных компонентов. В этих условиях спеканию и кристаллизации предшествует физико-химический процесс дегидроксилации слюды. Понимание механизма дегидроксилации и условий его протекания необходимо для управления технологическим процессом производства композитов. В работе изучены кинетические параметры дегидроксилации (константа скорости, энергия активации и коэффициент диффузии воды в межслоевом промежутке) при температурах 600–1000 °С. Методом термографии исследовались мусковит и флогопиты месторождений Ковдор, Каталах, Арябиловский. Выявлена зависимость скорости процесса от крупности слюды. Экспериментально определены константы скоростей дегидроксилации, которые позволили рассчитать эффективную величину энергии активации диффузии воды для слюд различного генезиса. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является либо диффузия молекул воды в межслоевом пространстве (Арябиловский и Каталахский флогопиты), либо перестройка гидроксильных ионов с образованием воды (Ковдорский флогопит и мусковит).

Ключевые слова: слюдосодержащие композиционные материалы, дегидроксилация слюд, кинетические кривые, коэффициент диффузии воды, энергия активации

KINETIC PARAMETERS OF MICAS DEHYDROXYLATION PROCESS

Shishelova T.I., Leonova N.V.

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, e-mail: anleonova@mail.ru

Production technology of composite materials based on mica provides high-temperature heat of source components. In these conditions, the sintering and crystallization is preceded by a physico-chemical process of mica dehydroxylation. Understanding of dehydroxylation mechanism and its flow conditions is required for process control of composites. In the paper dehydroxylation kinetic parameters, such as rate constant, activation energy and the diffusion coefficient of water in the interlayer gap at temperatures of 600–1000 °C. Muscovites and phlogopites from Kovdor, Catalog and Arabinose deposits were studied by thermography method. The dependence of the process speed from size of mica particle was discovered. Dehydroxylation rate constants, which allowed to calculate the effective value of water diffusion activation energy for micas with different genesis, was experimentally determined. It is established that the limiting stage of the process is either water molecules diffusion in the interlayer space (Arabinose and Tatalajski micas), or the restructuring of the hydroxyl ions to water form (phlogopite from Kovdor and muscovite).

Keywords: mica-containing composite material, micas dexydroxylation, kinetic curves, diffusion coefficient of water, activation energy

Основной задачей технологии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов является превращение сырьевых смесей в готовые композиционные материалы, которые получаются вследствие высокотемпературной обработки исходных материалов и технологического процесса их производства, в результате которого происходят сложные физико-химические процессы: химические твердофазные реакции, спекание, кристаллизация из расплавов и др.

Контролировать процесс формирования силикатных композиционных материалов невозможно без детального знания механизма и кинетики этих процессов и технологических факторов, позволяющих влиять на их формирование. Ввиду малой подвижности элементов кристаллических решеток химическому взаимодействию в твердом состоянии неизбежно предшествуют разнообразные физические и физико-химические процессы, которые определяют весь ход взаимодействия [1–4, 6, 11].

В случае создания композиционных материалов на основе слюд процессу спекания и кристаллизации предшествует физико-химический процесс дегидроксилации слюды. Знание закономерностей процессов твердофазных реакций дает возможность их практического использования для управления. Дегидроксилация слюд является начальным этапом формирования слюдосодержащих композиционных материалов. Слюда, утрачивая воду, переходит в дегидроксилат с последующим его разложением на составляющие. Это явление оказывает существенное влияние на выбор и обоснование технологических параметров изготовления композиционных материалов, поэтому закономерности процесса дегидроксилации представляют большой научный и практический интерес. В данной работе исследованы кинетические параметры процес-

са дегидроксилации (константа скорости, энергия активации, коэффициент диффузии воды в межслоевом пространстве) при температурах 600–1000 °С.

Установлено, что процесс дегидроксилации слюд мусковита и флогопита происходит при температурах 700–900 °С, при этом величина равновесного парциального давления паров воды составляет 300–400 Па.

Известны различные методы исследования процесса дегидроксилации при повышенных температурах, основанные главным образом на контроле числа гидроксильных ионов в структуре нагреваемой слюды (рентгеновский метод, ИК-спектроскопия, ЯМР и др.) [5–10]. Однако все эти методы требуют высокотемпературных установок и специальной измерительной аппаратуры. Наиболее простым и вместе с тем достаточно надежным является метод контроля потери массы слюды при ее нагревании [7, 8].

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что газовыделение, сопровождающее потерю массы слюды, не превышает тысячных долей процента. Поэтому оценка скорости удаления воды из слюды по потере массы является вполне правомерной.

Методом термографии были изучены потери массы мелкодисперсных слюд при температурах 20–1000 °С, нагрев образцов производили в двух режимах. Вначале форсированный нагрев с контролем общей потери массы в нестационарном режиме, затем при достижении заданной температуры в стационарном температурном режиме.

Поскольку процесс дегидроксилации слюды является гетерогенным, то его скорость должна зависеть от крупности слюды. В связи с этим были проведены опыты с образцами различной крупности $d = 0{,}208$, 0,104 и 0,074 мм мусковита и флогопита Алданского (рудник «Каталах» и «Арябиловский») и Ковдорского месторождений. Прогрев слюды в стационарном режиме – 60 минут, время прогрева до станционного режима в зависимости от температуры составляло 30–40 минут (табл. 1).

В ходе эксперимента установлено, что скорость процесса дегидроксилации возрастает с повышением тонины помола слюды. Как и следовало ожидать, скорость дегидроксилации, оцениваемая по величине потери массы, больше у слюды с меньшей крупностью. При снятии кинетических кривых во всех последующих опытах крупность была постоянной.

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые изменения потери массы мусковита при различных температурах.

Опыты с мусковитом и флогопитом показали, что скорость удаления воды изменяется со временем. Зависимость изменения массы во времени имеет криволинейный характер (рис. 1). Формально дегидроксилацию можно представить уравнением диффузионной кинетики, основанием для которой могут служить особенности кристаллохимического строения слюды и, в частности, наличие межслоевых зон, удаление молекулярной воды из которых может быть лимитирующей стадией. В этом случае скорость процесса дегидроксилации может быть представлена уравнением

$$\frac{d[H_2O]}{d\tau} = D \cdot S \cdot \frac{\Delta[H_2O]}{\delta}, \qquad (1)$$

где $\frac{d[H_2O]}{d\tau}$ – скорость удаления воды;

D – коэффициент диффузии воды в межслоевом пространстве;

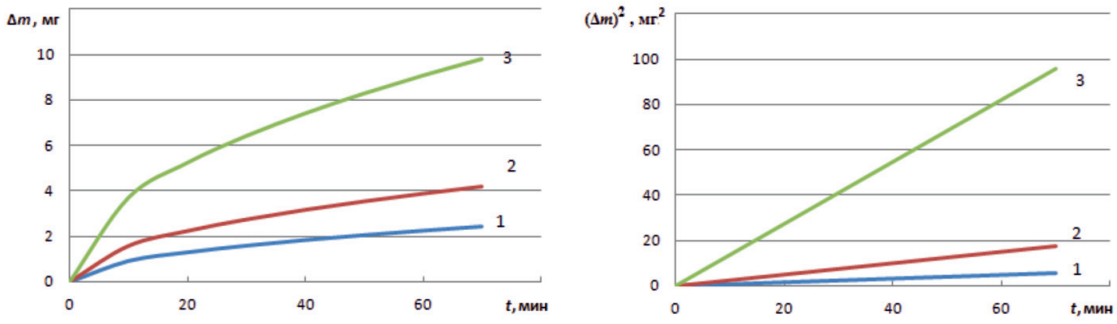
S – суммарная поверхность, образованная межслоевым пространством и периферийными размерами частичек слюды;

$\frac{\Delta[H_2O]}{\delta}$ – градиент концентрации воды в центре частички слюды и на ее периферии.

Таблица 1

Потери массы слюд при различных температурах (600–1000 °С)

Слюда	Потери массы в нестационарном режиме, % (при нагревании до температуры, °С)					Потери массы в стационарном режиме, % (при температуре, °С)				
	600	700	800	900	1000	600	700	800	900	1000
Мусковит	0,6	0,72	1,10	–	–	0,42	0,92	2,64	–	–
Флогопит Ковдор	–	1,6	1,20	1,22	1,8	–	0,14	0,32	0,54	1,30
Флогопит Каталах	–	0,7	0,72	0,72	1,30	–	0,2	0,28	0,36	1,6
Флогопит Арябиловский	–	0,64	0,66	0,7	1,44	–	0,16	0,18	0,26	1,4



а) *б)*

Рис. 1. Кинетические кривые потери массы мусковита при разных температурах: а – в координатах «Δm – t», б – в координатах «(Δm)² – t» (1 – 700 °С; 2 – 800 °С; 3 – 900 °С)

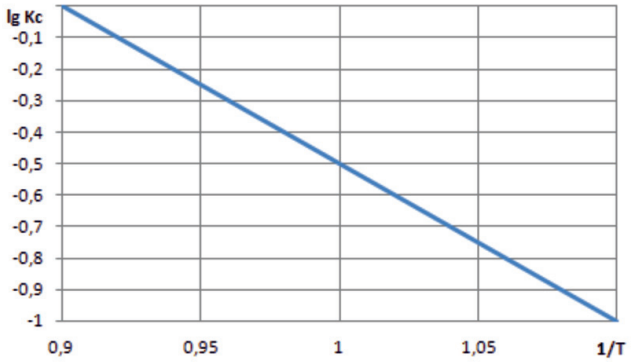


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости дегидроксилации мусковита

Поскольку толщина диффузионного слоя δ зависит не только от размера слюды, но и от наличия в межслоевом пространстве образовавшейся воды, то при постоянстве межпакетных зон при нагревании слюды можно считать, что величина диффузионного сопротивления удаления воды будет однозначной функцией количества воды, которая образуется из гидроксильных ионов, т.е.

$$\delta = K_1 [H_2O]. \quad (2)$$

Кинетическое уравнение в окончательной форме примет вид

$$[H_2O]^2 = k_c \cdot \tau, \quad (3)$$

где k_c – константа скорости дегидроксилации. Анализ этого уравнения позволяет считать, что процесс дегидроксилации слюды описывается уравнением нестационарной диффузии.

Обработка экспериментальных данных показала, что все они удовлетворительно описываются кинетическим уравнением (3), которое и было использовано во всех следующих расчетах констант скорости дегидроксилации (рис. 1 *б*). Так, например, при обработке кинетических кривых дегидроксилации мусковита с использованием уравнения (3) получены результаты, представленные в табл. 1, которые позволяют определить экспериментальную величину константы скорости дегидроксилации слюды при соответствующей температуре.

В частности, для мусковита при температурах 600, 700, 800 °С значения констант скоростей соответственно равны 0,051; 0,317; 1,285 (табл. 2). Рассчитанные по экспериментальным данным значения констант скоростей позволяют, пользуясь уравнением Аррениуса, определить эффективную величину энергии активации процесса:

$$k_c = A \cdot e^{-E/RT}, \quad (4)$$

где k_c – константа скорости; А – коэффициент, зависящий от природы слюды; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; E – энергия активации.

Таблица 2

Значение параметров процесса дегидроксилации различных слюд при 600–900 °С

Характеристика	Мусковит	Флогопит		
		Ковдор	Каталах	Арябиловский
Константа скорости, мг^2/мин:				
при 600 °С	0,051	–	–	–
при 700 °С	0,317	0,00027	0,00012	0,000056
при 800 °С	1,285	0,0011	0,00039	0,00014
при 900 °С	–	0,0050	0,00107	0,00048
Коэффициент диффузии, м^2/с×10^9:				
при 600 °С	18,7	–	–	–
при 700^0 °С	37,65	0,47	9,05	8,38
при 800 °С	46,98	2,62	17,31	14,57
при 900 °С	–	8,69	31,47	22,06
Энергия активации, кДж/моль:				
до 800 °С	122,0	139,0	11,5	5,25
при 800–900 °С	122,0	139,0	93,0	92,0

На рис. 2 в координатах «lg k_c – 1/T» представлена температурная зависимость константы скорости дегидроксилации мусковита, тангенс угла наклона прямой дает возможность определить величину энергии активации. Аналогичным образом были обработаны кинетические кривые для флогопитов различного генезиса. Опыты проводили с образцами флогопита Алданского, рудник «Каталах» и «Арябиловский», и Ковдорского месторождения.

Аналогичным способом были обработаны кинетические кривые для флогопитов различного генезиса. Как видно из табл. 1, наименьшие потери массы в интервале температур 700–900 °С имеет Арябиловский флогопит. Ковдорский флогопит в среднем выделяет в 1,8 раза больше воды. У этого флогопита больше межслоевой и сорбированной воды, она в основном удаляется не в стационарном режиме, раньше он начинает терять гидроксилы, поэтому общие потери массы у него больше.

Наблюдаемый коэффициент диффузии воды равен

$$D = \frac{K \cdot k_c}{2S\left[\mathrm{H_2O}\right]_0}, \qquad (5)$$

принимая толщину пакета 10^{-10} м, величину межслоевого промежутка ~ $0{,}2\times10^{-10}$ м, плотность слюды ρ = 280 кг/м^3 и геометрические размеры частиц, можно определить площадь S, через которую происходит диффузия воды. Для навески 0,5 г она равна $6{,}2\times10^{-4}$ м^2. Зная общий объем диффузионной зоны, можно оценить $\left[\mathrm{H_2O}\right]_0$ при определенной температуре.

Подставляя найденные величины в уравнение (5), определяем экспериментальный коэффициент диффузии. Расчетные данные приведены в табл. 2, из которой видно, что коэффициент диффузии воды, как и наблюдаемая константа скорости дегидроксилации, в значительной степени зависят от температуры и генезиса слюды.

Для Арябиловского и Каталахского флогопитов кривые Аррениуса имеют изломы при 800 °С, свидетельствующие о том, что в интервале 700–800 °С существует два режима удаления воды. Экспериментально найденные значения энергии активации для этих слюд, соответственно равные 5,25 и 11,50 кДж/моль, указывают на то, что процесс удаления воды до 800 °С происходит в диффузионном режиме.

Выше 800 °С найденные значения энергии активации возрастают до 92–139 кДж/моль и режим становится кинетическим. В связи с этим есть основания полагать, что при температурах до 800 °С практически завершается удаление молекулярной воды, а выше 800 °С начинается процесс дегидроксилации с образованием воды и ее перенос по тетраэдрическим каналам к кромкам слюды.

Стадии удаления сорбированной и конституционной воды во флогопитах Каталах и Арябиловский четко разграничены температурным интервалом. При температурах до 800 °С практически завершается удаление молекулярной воды. Свыше 800 °С начинается процесс дегидроксилации – удаление химически связанной воды. У флогопита Ковдор дегидроксилация начинается в тот период, когда выделение молекулярной

воды еще не завершено и энергия такого сложного процесса равна 139 кДж/моль.

Низкое значение коэффициента диффузии Ковдорского флогопита по сравнению с Каталахским объясняется тем, что выделение сорбированной воды из этой среды не заканчивается даже при 700–900 °С. Высокое значение энергии активации свидетельствует о том, что процесс осложнен наложением процесса образования молекулярной воды из гидроксильных ионов.

Экспериментальные коэффициенты диффузии Арябиловского и Каталахского флогопитов примерно близки и выше, чем у Ковдорского, а найденные энергии активации ниже. Лимитирующей стадией процесса дегидроксилации у этих слюд является диффузия.

Для мусковита удаление воды в температурном интервале 700–900 °С происходит в кинетическом режиме, что подтверждается высоким значением величины наблюдаемой энергии активации 122 кДж/моль, а сравнительно высокие значения коэффициента диффузии в этом температурном интервале позволяют считать, что удаление молекулярной и структурной воды происходит одновременно. Отсюда следует, что, несмотря на различия в режимах процесса дегидроксилации (различные лимитирующие стадии), механизм процесса остается неизменным. Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости дегидроксилации изученных слюд описывается следующими уравнениями:

Мусковит (700–900 °С) $K = 5,36 - \frac{5800}{T}$;

Флогопиты:

Ковдор (700–900 °С) $K = 6,656 - \frac{7303}{T}$;

Арябиловский (700–800 °С) $K = -0,95 + \frac{843}{T}$;

Каталах (800–900 °С) $K = 5,495 - \frac{6610}{T}$.

Таким образом, экспериментально найдены кинетические характеристики процесса дегидроксилации для мусковита и флогопита (константа скорости, энергия активации, коэффициент диффузии воды в межслоевом промежутке) при температурах 700–900 °С. Показано, что лимитирующими стадиями процесса являются либо диффузия молекул воды в межслоевом пространстве (Арябиловский и Каталахский флогопиты), либо перестройка гидроксильных ионов с образованием воды (Ковдорский флогопит и мусковит).

Список литературы

1. Авдейчик С.В., Лиопо В.А., Струк В.А. Полимер – силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение. – Минск «Технология», – 2007. – 431 с.

2. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

3. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1990. – 405 с.

4. Степанов Н.Ф., Пупышев В.Н. Квантовая механика и химия. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 384 с.

5. Сун-Цо-Жен А.С., Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л. Использование метода ИК-спектроскопии для изучения делокализации гидроксильных групп в минералах // Международный журнал экспериментального образования. – 2014. – № 8–2. – С. 96–97.

6. Флари Р. Квантовая химия. – М.: Мир, 1985. – 472 с.

7. Шишелова Т.И. Вода в минералах. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2011. – 110 с.

8. Шишелова Т.И. Связанная вода в минералах. // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 7. – С. 73–75.

9. Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л. Механизм дегидроксилации минералов с позиций квантовой механики // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 6–2. – С. 311–315.

10. Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л. Квантово-механический расчет дегидроксилации минералов. // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 12 – С. 177–184.

11. Шишелова Т.И., Шульга В.В. Физико-химические основы производства композитных материалов на основе слюд. // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 3–3 – С. 538–541.