ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья
УДК 669.712.054:553.411

Получение муллита: фазовые трансформации каолинита, термодинамика процесса

О.Б.КОТОВА[1], **В.А.УСТЮГОВ**[1, 2] ✉, **ШИЕНГ САН**[3], **А.В.ПОНАРЯДОВ**[1]
[1] *Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия*
[2] *Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия*
[3] *Институт неметаллических полезных ископаемых, Юго-Западный университет науки и технологий, Китайская Народная Республика*

Как цитировать эту статью: Котова О.Б., Устюгов В.А., Шиенг Сан, Понарядов А.В. Получение муллита: фазовые трансформации каолинита, термодинамика процесса // Записки Горного института. 2022. Т. 254. С. 129-135. DOI: 10.31897/PMI.2022.43

Аннотация. Рост потребности в муллитовом сырье, соответствующем промышленным требованиям, инициирует поиск его новых и альтернативных источников, а также эффективных технологий получения целевых продуктов (нанокомпозитов). В статье апробирован метод получения муллита из каолинита экспериментальным путем (Вежаю-Ворыквинское месторождение, Россия). Изучены структурные преобразования каолинита (системы Al-Si-O-Me), трансформации минеральных фаз и термодинамика процесса. На основе оценки термодинамики протекания реакций определена предпочтительная реакция образования муллита. Показано, что образование целевого продукта – муллитового нанокомпозита – имеет ряд промежуточных фаз (метакаолинит, псевдомуллит). Преобразования структуры исходного каолинита включают удаление структурной воды с разделением кремнекислородного тетраэдрического и алюмокислородного октаэдрического слоев, распад на свободные оксиды, разрыв связей между кремнекислородными тетраэдрами и частичное повышение координационного числа ионов алюминия, образование из свободных оксидов муллита и кристобалита. Предложенный подход контролирует соотношение фаз Al_2O_3 и SiO_2 на определенных этапах, что в дальнейшем позволит улучшить механические и другие свойства матрицы получаемого сырья для целевых прототипов промышленных продуктов.

Ключевые слова: каолинит; фазовые трансформации; муллит; термодинамика; алюмосиликатных систем; нанокомпозиты

Благодарность. Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-47-00019) и Государственного фонда естественных наук Китая (NSFC) № 42061134018.

Поступила: 26.03.2022 ***Принята: 25.05.2022*** ***Онлайн: 13.07.2022*** ***Опубликована: 13.07.2022***

Введение. Каолинит и другие глинистые минералы широко применяются в различных областях промышленности (атомной энергетике – в качестве основного компонента инженерных барьерных систем при захоронении радиоактивных отходов; строительстве; при производстве керамических изделий и огнеупоров и др.) благодаря своим высоким сорбционным свойствам и низкой водопроницаемости [1-3]. В качестве каолинитового сырья обычно используют природные каолины, что значительно сокращает расходы при производстве. Основным недостатком природного сырья является наличие примесей, влияющих на ход технологических процессов [4, 5] и качество целевого продукта [6-8]. В настоящее время в рамках мировых трендов и технологических вызовов, в том числе в области производства высокотехнологичных керамик и нанокомпозитов, принципиален поиск новых подходов к чистоте и составу исходного сырья [9-10] и моделированию физико-химических свойств целевых прототипов для различных индустриальных приложений [11-13].

Одним из наиболее интересных прототипов для промышленности является муллит ($Al_8[(O,OH,F)|(Si,Al)O_4]_4$) (алюмосиликат) и самое высокотемпературное соединение – Al_2O_3 с SiO_2, которое образуется при нагревании каолинита и других алюмосиликатов [14-16], приобретая

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© О.Б.Котова, В.А.Устюгов, Шиенг Сан, А.В.Понарядов, 2022

разнообразные физико-химические и технические свойства, такие как низкие тепловое расширение и теплопроводность, высокое сопротивление ползучести, высокотемпературная прочность и хорошая химическая устойчивость [17-19]. Основной трудностью, связанной с получением муллита, является необходимость высоких температур, которые в зависимости от используемых методов и подходов отличаются на несколько сотен градусов. Поэтому актуальным остается вопрос поиска новых эффективных подходов получения муллитсодержащего сырья (а также композиционных материалов на его основе) из новых и альтернативных видов с целью получения заданного вещества при пониженных температурах.

Согласно истории проблемы, переход от метастабильной высокоглиноземистой фазы к термодинамически стабильной фазе муллита 3:2 является непрерывным процессом, включающим непрерывный твердый раствор между двумя формами муллита. В ходе экспериментальных работ выявлен фазовый переход первого порядка между двумя различными муллитами [20-22]. Таким образом, детальное изучение фазовых трансформаций каолинита при нагреве с учетом термодинамики процесса может улучшать механические и другие свойства получаемой матрицы. Кроме того, существующие ТУ (ТУ 1569-00396495489-05, ТУ 14-8-447-83) и промышленные стандарты предприятий для высокоглиноземистого мулитового сырья определяют необходимость контроля соотношения фаз Al_2O_3 и SiO_2, так как этот параметр является определяющим в дальнейшей утилизации полученного сырья.

Изучению алюмосиликатных систем посвящено много работ, поскольку именно эти системы лежат в основе большинства технологических процессов получения «умных» материалов (нанокомпозитов и нанореакторов) [23-25]. Для изучения реакций в алюмосиликатных системах Al-Si-O-Me все чаще используют математическое моделирование процессов [26-28] и термодинамический анализ [19, 20, 29] для последующего моделирования физико-химических свойств муллитового нанокомпозита в различных прикладных задачах.

Целью настоящей работы является получение муллита экспериментальным путем на основе каолинита Вежаю-Ворыквинского месторождения (соответствующего промышленным требованиям и ТУ) с учетом термодинамики алюмосиликатной системы. Для этого изучены структурные преобразования каолинита (системы Al-Si-O-Me), трансформации минеральных фаз, их физико-химических свойств в зависимости от термодинамики процесса.

Материалы и методы исследования. Образцы каолинита (Вежаю-Ворыквинское месторождение, Княжпогостский район, Республика Коми, 64°18′40.3″N, 51°08′31.5″E) были растерты до фракции –0,1 мм (лабораторный дисковый истиратель ЛДИ-65). Термическую обработку образцов в интервале температур 570-1470 К проводили в атмосфере печи трубчатой Carbolite Gero TF1 16/60/300, скорость нагрева 10 К/мин, время выдержки 2 ч. Морфология образцов каолинита (алюмосиликатных систем Al_2O_3-SiO_2) исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (TESCAN Vega 3). Фазовый состав образцов определялся по дифрактограммам неориентированных образцов. Съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000, излучение CuKα, Ni-фильтр, 30 kV, 20 mA, область сканирования 2-65° 2θ. Содержание фаз оценивалось методом Ритвельда (программа Profex). Химический состав был определен рентгенофлуоресцентным методом (Shimadzu XRF-1800). ИК-спектры получены на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в диапазоне 400-4000 $см^{-1}$ (таблетки KBr 1000:1,7 мг). Термогравиметрический анализ проведен с помощью Mettler Toledo TGA/DSC 3+ (интервал температур 300-1270 К, скорость нагрева 10 К/мин).

Результаты и обсуждение. *Изучение вещественного состава исходного каолинитового сырья.* Проведен комплексный анализ химического состава и соотношения фаз Al_2O_3/SiO_2 в образцах каолинита до проведения экспериментов, % по массе: SiO_2 51,41; Al_2O_3 43,79; TiO_2 1,83; Fe_2O_3 1,53; K_2O 0,43; CaO 0,38; MgO 0,33. Весовое отношение Al_2O_3/SiO_2 составляет 0,852, что очень близко к теоретическому значению 0,85 для каолинита.

Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что исходный образец представлен каолинитом (~98 %), присутствуют незначительные примеси диаспора и рутила (рис.1). На дифрактограммах исходного каолинита (рис.2) межплоскостное расстояние несколько больше идеального и составляет 7,2 Å, а интенсивность рефлекса снижена, что позволяет предполагать существование некоторого количества межслоевой воды между силикатными слоями.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2022.43

Записки Горного института. 2022. Т. 254. С. 129-135
© О.Б.Котова, В.А.Устюгов, Шиенг Сан, А.В.Понарядов, 2022

Экспериментальные исследования. При термической обработке каолинита в температурном интервале до 720 К его структура практически не претерпевает изменений (рис.1).

При температуре 770-820 К наблюдается эндотермический эффект (рис.2), который на основании данных ИК-спектроскопии (рис.3) связывается с удалением гидроксильных групп, при этом в конце процесса алюмокислородный октаэдрический слой практически полностью перестаивается в алюмокислородный тетраэдрический образующейся промежуточной рентгеноаморфной фазы (метакаолинит), связь между слоями которого, вероятно, осуществляется через ионы кислорода, общие для алюмо- и кремнекислородного слоев (связь Si-O-Al) [9, 10]. На дифрактограммах эта неупорядоченная фаза характеризуется диффузными рефлексами (d/n ~ 4,4; 2,5; 1,7 Å), полностью исчезают базальные пики каолинита {001} – периодичность вдоль оси c. Пики {–110} и {020} (2θ = 20-25°) – параметры осей a и b – постепенно сглаживаются и полностью исчезают при достижении 1270 К. С 1340 К появляется еще одна промежуточная неидентифицируемая фаза с диффузными рефлексами (d/n ~ 4,0-3,9; 2,0-1,9 Å). При дальнейшем повышении температуры рефлексы этих фаз становятся более отчетливыми, а их межплоскостные расстояния меняются (d/n~ 4,2; 2,5; 2,0 Å и псевдомуллит с d/n ~ 4,0-3,9; 2,4; 1,9 Å соответственно).

На кривой ДСК (рис.2) экзотермический эффект в интервале 1220-1270 К объясняется, по всей видимости, окончательным разрушением кристаллической решетки каолинита, возможным распадом метакаолинита на свободные оксиды, разрывом связей между кремнекислородными тетраэдрами и частичным повышением координационного числа ионов алюминия.

Образование муллита фиксируется при температуре 1470 К, на дифрактограмме появляются характерные дифракционные пики. Кристаллическая структура муллита состоит из спаренных цепочек Si_2O_5, в которых ион кремния частично изоморфно замещен ионом алюминия, который имеет как шестерную [AlO_6], так и четверную [AlO_4] координацию. При этой же температуре (1470 К) фиксируется появление фазы кристобалита, образование которого происходит из-за избытка несвязанного кремнезема (в муллите соотношение 3, тогда как в исходном каолините Al/Si = 2).

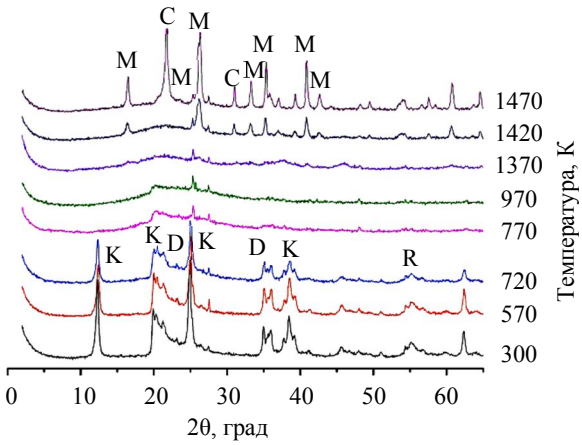


Рис.1. Дифрактограмма образцов каолинита исходного и отожженных при различной температуре
K – каолинит; D – диаспор; R – рутил; M – муллит; C – кристобалит

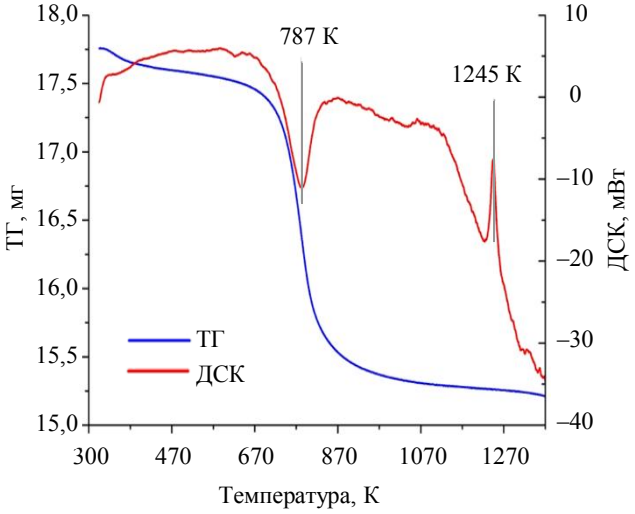


Рис.2. Кривые ТГ и ДСК образцов каолинита

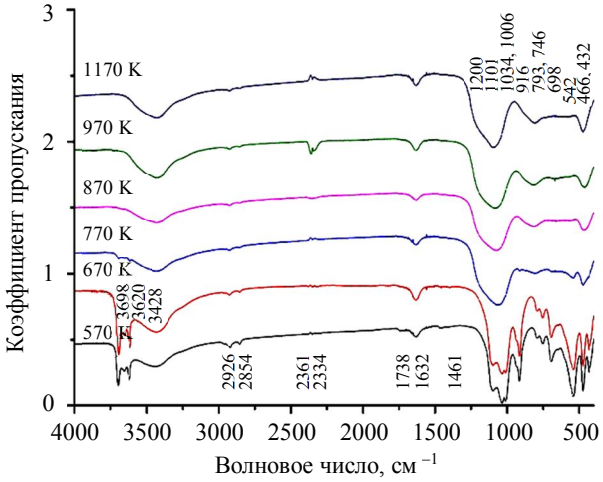


Рис.3. ИК-спектры образцов каолинита, обработанных при различной температуре

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2022. Т. 254. С. 129-135 DOI: 10.31897/PMI.2022.43
© О.Б.Котова, В.А.Устюгов, Шиенг Сан, А.В.Понарядов, 2022

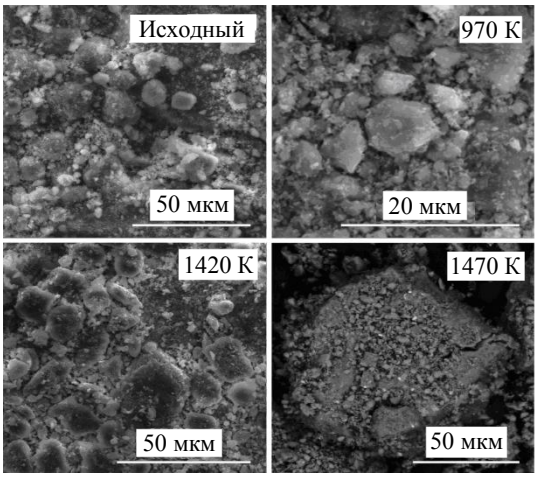


Рис.4. СЭМ-изображения исходного каолинита и отожженного при разных температурах

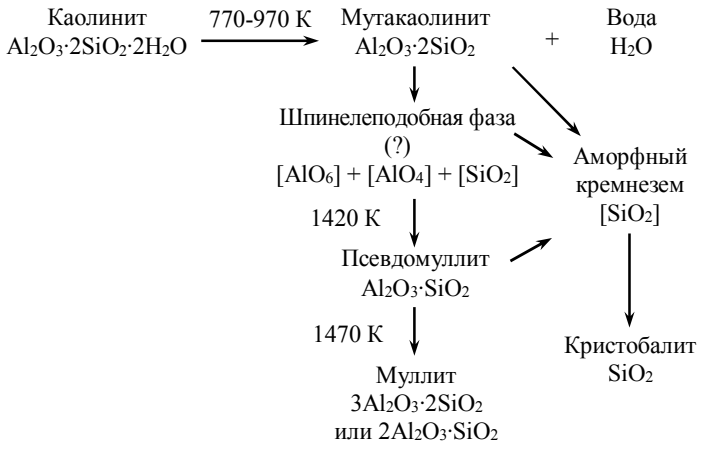


Рис.5. Блок-схема химических реакций твердофазного преобразования каолинита в муллит

ИК-спектроскопия. ИК-спектры исходного каолинита и отожженных образцов показаны на рис.3. Характерный пик поглощения при 1101 $см^{-1}$ был отнесен к валентным колебаниям Si-O-Si прокаленного каолинита, пик 916 $см^{-1}$ – к валентным колебаниям Al-O в четверной [AlO4] координации, а пик 575 $см^{-1}$ – к деформационным колебаниям Al-O в шестерной координации [AlO_6] [30]. Пик 793 $см^{-1}$, формирующийся в свыше 770 К, был отнесен к связи Si-O в кристобалите, характерный пик поглощения 466 $см^{-1}$ – к деформационным колебаниям Si-O. Пики 746 $см^{-1}$ и 542 $см^{-1}$ относятся к образованию шпинелеподобной фазы [31]. Слабовыраженный пик 1200 $см^{-1}$, интенсивность которого убывает с увеличением температуры выдержки, связывается аморфным кремнеземом (метакаолинитом). ИК-спектры каолинита после температурной обработки согласуются с результатами РФА.

Электронная микроскопия. Последовательность этих фазовых трансформаций прослеживается на СЭМ: при повышении температуры происходит явная сегрегация зерен каолинита, образование более крупных по размеру агрегатов и четко видны элементы его перекристаллизации (рис.4). При повышении температуры до 1420 К на поверхности каолинита появляются короткие игольчатые кристаллы псевдомуллита. При 1470 К поверхность спекшихся частиц каолинита покрыта игольчатыми кристаллами псевдомуллита и хаотично расположенными зернами кристобалита. Приведенные данные РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [21, 32].

Кинетический анализ кристаллизации муллита и кристобалита из каолинита. Данные о кинетике кристаллизации муллита и кристобалита из каолинита приведены в работе [29]. На основе представленных данных рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии процесс твердофазного образования муллита из каолинита представлен на рис.5.

На основе экспериментальных данных термодинамический процесс преобразования каолинита может быть представлен в виде следующих теоретических реакций:

$$\underset{\text{Каолинит}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O} \Rightarrow \underset{\text{Метакаолинит}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} + 2H_2O;$$

$$\underset{\text{Метакаолинит}}{2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)} \Rightarrow \underset{\text{Шпинель(?)}}{2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2} + SiO_2;$$

$$\underset{\text{Шпинель(?)}}{2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2} \Rightarrow \underset{\text{Псевдомуллит}}{2(Al_2O_3 \cdot SiO_2)} + SiO_2;$$

$$\underset{\text{Псевдомуллит}}{3(Al_2O_3 \cdot SiO_2)} \Rightarrow \underset{\text{Муллит}}{3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} + \underset{\text{Кристобалит}}{SiO_2}; \quad (1)$$

$$\underset{\text{Псевдомуллит}}{2(Al_2O_3 \cdot SiO_2)} \Rightarrow \underset{\text{Муллит}}{2Al_2O_3 \cdot SiO_2} + \underset{\text{Кристобалит}}{SiO_2}. \quad (2)$$

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2022.43

Записки Горного института. 2022. Т. 254. С. 129-135
© О.Б.Котова, В.А.Устюгов, Шиенг Сан, А.В.Понарядов, 2022

Суммарная реакция:

$$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) \Rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2 + 6H_2O; \quad (3)$$

$$2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) \Rightarrow 2Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 3SiO_2 + 4H_2O. \quad (4)$$

Учитывая неустойчивость химического состава муллита (от $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ до $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$), предложены две реакции его образования из псевдомуллита (1) и (2), что, соответственно, находит отражение и в суммарных реакциях (3) и (4).

Приведенные реакции являются чистыми. В реакциях с участием исходных образцов присутствуют различные примеси окислов железа, титана и т.д. Предполагая, что в первом приближении примеси не оказывают влияния на получение конечных продуктов, используем эти реакции для расчета энергии Гиббса (изобарного потенциала) при различных температурах. Какая из реакций будет более предпочтительной в энергетическом отношении, определяется величиной изменения энергии Гиббса в ходе реакции [33].

Для расчета изменения энергии Гиббса используется термодинамическое соотношение Гиббса – Гельмгольца, связывающее энтальпию H с энергией Гиббса G [34]:

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P .$$

Интегрируя это соотношение, приведем его к такому виду:

$$G(T) = G_1 - T \int_{T_1}^{T} \frac{H(T)}{T^2} dT , \quad (5)$$

где G_1 – энергия Гиббса при температуре T_1; как правило, в качестве T_1 берется температура $T = 298$ К, тогда вместо константы интегрирования G_1 записывается ΔG^0_{298}, а вместо G и H – изменения этих величин: ΔG – изменение энергии Гиббса в ходе реакции, ΔH – изменение теплоты образования веществ.

Тогда формула (5) примет вид:

$$\Delta G(T) = \Delta G^0_{298} - T \int_{298}^{T} \frac{\Delta H(T)}{T^2} dT. \quad (6)$$

Для вычисления по формуле (6) необходимо знать зависимость энтальпии от температуры, которая определяется по следующей формуле:

$$\Delta H(T) = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} C_p(T) dT,$$

где $C_p(T)$ – зависимость теплоемкости от температуры, вычисляемая интерполяционной формулой

$$C_p(T) = a + bT + \frac{c}{T^2}.$$

Константы a, b, c, ΔH^0_{298}, ΔG^0_{298} для веществ, входящих в реакции, берутся из справочных таблиц (Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Либроком, 2019. 584 с). Для каждой отдельной реакции константы вычисляются по следующим формулам:

$$\Delta a = \sum_{\text{Продукты}} \nu_i a_i - \sum_{\text{Исх. вещество}} \nu_j a_j;$$

$$\Delta b = \sum_{\text{Продукты}} \nu_i b_i - \sum_{\text{Исх. вещество}} \nu_j b_j;$$

$$\Delta c = \sum_{\text{Продукты}} \nu_i c_i - \sum_{\text{Исх. вещество}} \nu_j c_j;$$

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

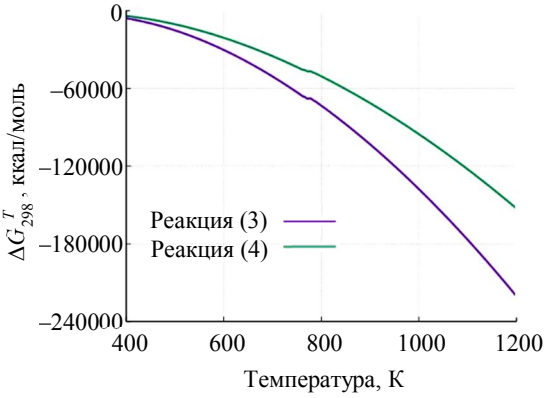


Рис.6. Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры

$$\Delta G^0_{298} = \sum_{\text{Продукты}} \nu_i \left(\Delta G^0_{298}\right)_i - \sum_{\text{Исх. вещество}} \nu_j \left(\Delta G^0_{298}\right)_j;$$

$$\Delta H^0_{298} = \sum_{\text{Продукты}} \nu_i \left(\Delta H^0_{298}\right)_i - \sum_{\text{Исх. вещество}} \nu_j \left(\Delta H^0_{298}\right)_j,$$

где ν_i, ν_j – стехиометрические коэффициенты.

Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры для реакций (3) и (4) представлены на рис.6. Согласно термодинамике, система при постоянных температуре и давлении обладает в равновесном состоянии наименьшей энергией Гиббса. Кривая $\Delta G(T)$ для реакции (3) при любой температуре идет ниже, т.е. с термодинамической точки зрения является предпочтительной.

Выводы. Впервые муллит получен экспериментальным путем на основе каолинита Вежаю-Ворыквинского месторождения с учетом термодинамики алюмосиликатной системы.

Проведено экспериментальное исследование фазовой трансформации каолинита при термической обработке в интервале температур 670-1470 К. Показано, что образование целевого продукта – муллитового нанокомпозита – протекает в несколько фаз: метаколинит, вода, шпинелеобразная фаза, аморфный кремнезем, псевдомуллит.

Муллитовая фаза фиксируется при температуре 1470 К с появлением кристобалита. Образование кристобалита происходит из-за избытка несвязанного кремнезема (в муллите Al/Si = 3, тогда как в исходном каолините Al/Si = 2).

Преобразования структуры исходного каолинита включают удаление структурной воды с разделением кремнекислородного тетраэдрического и алюмокислородного октаэдрического слоев, распад на свободные оксиды, разрыв связей между кремнекислородными тетраэдрами и частичное повышение координационного числа ионов алюминия, образование из свободных оксидов муллита и кристобалита.

На основе анализа термодинамики химических реакций определен менее энергозатратный тип реакции для получения мулитосодержащего нанокомпозита. Предложенный подход контролирует соотношение фаз Al_2O_3 и SiO_2 на определенных этапах, что в дальнейшем позволит улучшить механические и другие свойства матрицы получаемого сырья для целевых прототипов промышленных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pusch R., Knutsson S., Al-Taie L., Mohammed M.H.* Optimal ways of disposal of highly radioactive waste // Natural Science. 2012. Vol. 4. Special Issue. P. 906-918. DOI: 10.4236/NS.2012.431118

2. *Sellin P., Leupin O.X.* The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management – a review // Clay Minerals. 2013. Vol. 61. Iss. 6. P. 477-498. DOI: 10.1346/CCMN.2013.0610601

3. *Biswal B., Mishra D.K., Das S.N., Bhuyan S.* Structural, micro-structural, optical and dielectric behavior of mullite ceramics // Ceramics International. 2021. Vol. 47. Iss. 22. P. 32252-32263. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.08.120

4. *Евтушенко Е.И., Сыса О.К., Ляшенко О.В., Новоселов А.Г.* Комплексный анализ структурных изменений гидротермально-стабилизированных каолинов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г.Шухова. 2012. № 3. С. 150-154.

5. *Cui K., Zhang Y., Fu T. et al.* Toughening Mechanism of Mullite Matrix Composites: A Review // THE Coatings. 2020. Vol. 10. P. 672-696. DOI: 10.3390/coatings10070672

6. *Салахов А.М., Салахова Р.А., Ильичева О.М. и др.* Влияние структуры материалов на свойства керамики // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 8. С. 343-349.

7. *Al-Shantir O., Trník A., Csáki Š.* Influence of firing temperature and compacting pressure on density and Young's modulus of electroporcelain // AIP Conference Proceedings. 2018. № 1988. DOI: 10.1063/1.5047595

8. *De Aza A.H., Turrillas X., Rodriguez M.A. et al.* Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite // Journal of the European Ceramic Society. 2014. Vol. 34. Iss. 5. P. 1409-1421. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.034

9. *Kotova O.B., Ignatiev G.V., Shushkov D.A. et al.* Preparation and Properties of Ceramic Materials from Coal Fly Ash /Minerals: Structure, Properties, Methods of InvestigationSpringer.Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham, 2019. P. 100-107. DOI: 10.1007/978-3-030-00925-0_16

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

10. *Tong L.X., Li J.H., Liu F.* Preparation of Mullite Nanocomposites Powders by the Hydrothermal Crystallization Method from Coal Gangue // Key Engineering Materials. 2012. Vol. 512-515. P. 49-53. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.49

11. *Chandrasekhar S., Ramaswamy S.* Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products // Applied Clay Science. 2002. Vol. 21. P. 133-142. DOI: 10.1016/S0169-1317(01)00083-7

12. *Glinchuk M.D., Bykov I.P., Kornienko S.M. et al.* Influence of Impurities on the Properties of Rare-Earth-Doped Barium-Titanate // Journal of Materials Chemistry. 2000. Vol. 10. P. 941-947. DOI: 10.1039/A909647G

13. *Romero A.R., Elsayed H., Bernardo E.* Highly porous mullite ceramics from engineered alkali activated suspensions // Journal of the American Ceramic Society. 2018. Vol. 101. P. 1036-1041. DOI: 10.1111/JACE.15327

14. *Bai J.* Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α-Al2O3 // Ceramica International. 2010. Vol. 36. Iss. 2. P. 673-678. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2009.10.006

15. *Gustafsson S., Falk L.K., Pitchford J.E. et al.* Development of Microstructure during Creep of Mullite and Mullite 5 vol% SiC Nanocomposite // Journal of the European Ceramic Society. 2009. Vol. 29. Iss. 4. P. 539-550. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.036

16. *Lisuzzo L., Cavallaro G.P., Milioto S., Lazzara G.* Halloysite nanotubes as nanoreactors for heterogeneous micellar catalysis // Journal of Colloid and Interface Science. 2021. № 608. P. 424-434. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.09.146

17. *Ситева О.С., Медведева Н.А., Середин В.В. и др.* Влияние давления на структуру каолинита в огнеупорных глинах Нижне-Увельского месторождения по данным ИК-спектроскопии // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331. № 6. С. 208-217. DOI: 10.18799/24131830/2020/6/2690

18. *Botero C.A., Jimenez-Piqué E., Martín R. et al.* Nanoindentation and Nanoscratch Properties of Mullite-Based Environmental Barrier Coatings: Influence of Chemical Composition-Al/Si Ratio // Surface and Coatings Technology. 2014. Vol. 239. P. 49-57. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.11.016

19. *Zhou H.M., Qiao X.C., Yu J.G.* Influences of quartz and muscovite on the formation of mullite from kaolinite // Applied Clay Science. 2013. Vol. 80-81. P. 176-181. DOI: 10.1016/J.CLAY.2013.04.004

20. *Жалилов А., Эшбуриев Т.* Термодинамический анализ образования муллита из каолинита // Universum: химия и биология. 2021. № 5 (83). С. 51-54.

21. *Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Абдулганеева А.Ш.* Влияние состава и структуры каолиновых глин на условия перехода каолинита в метакаолинит // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 7. С. 17-23.

22. *Schmücker M., Schneider H., MacKenzie K.J.D. et al.* AlO_4/SiO_4 distribution in tetrahedral double chains of mullite // Journal of the American Ceramic Society. 2005. Vol. 88. Iss. 10. P. 2935-2937. DOI: 10.1111/J.1551-2916.2005.00500.X

23. *Абдрахимов В.З., Колпаков А.В., Денисов Д.Ю.* Кристаллизация муллита при синтезе керамических материалов из отходов производств // Концепт. 2013. Т. 3. С. 2716-2720.

24. *Bartsch M., Saruhan B., Schmücker M., Schneider H.* Novel Low-Temperature Processing Route of Dense Mullite Ceramics by Reaction Sintering of Amorphous SiO_2-Coated γ-Al_2O_3 Particle Nanocomposites // Journal of the American Ceramic Society. 2004. Vol. 82. № 6. P. 1388-1392. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1999.TB01928.X

25. *Sarkar R., Mallick M.* Formation and densification of mullite through solid-oxide reaction technique using commercial-grade raw materials // Bulletin of Materials Science. 2018. Vol. 41. P. 1-8. DOI: 10.1007/s12034-017-1533-7

26. *Дубовиков О.А., Николаева Н.В.* Математическое описание процесса разложения каолинита щелочными растворами // Записки Горного института. 2011. Т. 192. С. 73-76.

27. *Sperinck S., Raiteri P., Marks N., Wright K.* Dehydroxylation of Kaolinite to Metakaolin – A Molecular Dynamics Study // Journal of Materials Chemistry. 2011. Vol. 21. Iss. 7. P. 2118-2125. DOI: 10.1039/C0JM01748E

28. *Zhou Y., Liu Q., Xu P. et al.* Molecular Structure and Decomposition Kinetics of Kaolinite/Alkylamine Intercalation Compounds // Frontiers in Chemistry. 2018. Vol. 6. № 310. DOI: 10.3389/fchem.2018.00310

29. *Ondro T., Al-Shantir O., Csáki S. et al.* Kinetic analysis of sinter-crystallization of mullite and cristobalite from kaolinite // Thermochimica Acta. 2019. Vol. 678. № 1783121. DOI: 10.1016/J.TCA.2019.178312

30. *Дятлова Е.М., Бобкова Н.М., Сергиевич О.А.* ИК-спектроскопическое исследование каолинового сырья белорусских месторождений // Проблемы недропользования. 2019. № 2 (21). С. 143-149. DOI: 10.25635/2313-1586.2019.02.143

31. *Weiquan Yuan, Jingzhong Kuang, Zheyu Huang, MingmingYu*. Effect of aluminum source on the kinetics and mechanism of mullite preparation from kaolinite // Chemical Physics Letters. 2022. Vol. 787. № 139242. DOI: 10.1016/j.cplett.2021.139242

32. *Lee S., Kim Y., Moon H.-S.* Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope // Journal of the American Ceramic Society. 2004. Vol. 82. P. 2841-2848. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1999.TB02165.X

33. *Gmehling J., Kleiber M., Kolbe B.D., Rarey J.* Chemical Thermodynamics for Process Simulation. Wiley-VCH, 2019. 805 p.

34. *Fegley B.* Practical Chemical Thermodynamics for Geoscientists. Elsevier, 2013. 813 p. DOI: 10.1016/C2009-0-22615-8

***Авторы*: О.Б.Котова,** *д-р геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0001-8448-3385* (*Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия*), **В.А.Устюгов,** *канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ustyugovva@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2238-1858* (*Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия*), **Шиенг Сан,** *д-р естественных наук, профессор, https://orcid.org/0000-0001-5448-2701* (*Институт неметаллических полезных ископаемых, Юго-Западный университет науки и технологий, Китайская Народная Республика*), **А.В.Понарядов,** *младший научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0003-1166-2408* (*Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0