

KINETICS OF MAGNESIUM ALUMINIUM SPINEL SYNTHESIS IN THE COMPOSITION OF WASTE ALUMINIUM SLAG - MgO

Senior Asist. Prof. Ganka Kolchakova, PhD

Department of Material Science and Technology,
“Prof. Dr. Assen Zlatarov” University, 8010 Burgas, Bulgaria
E-mail: gkolchakova@gmail.com

Milena Ivanova, PhD

Department of Silicate Technology,
“Prof. Dr. Assen Zlatarov” University, 8010 Burgas, Bulgaria
E-mail: milena_ivanova@abv.bg

Senior Asist. Prof. Mariana Tavlieva, PhD

Assos. Prof. Velyana Georgieva, PhD

Department of Physical Chemistry and Organic Chemistry
“Prof. Dr. Assen Zlatarov” University, 8010 Burgas, Bulgaria
E-mail: mariana_tavlieva@yahoo.com, velyana_topalska@yahoo.com

Abstract: *The kinetics of magnesium aluminium spinel synthesis at the composition of waste aluminium slag and 25 mass% MgO in the form of magnesita alba is studied.*

Experimental data on the degree of time and temperature conversion of the heat treatment satisfies the Avrami-Erofeev equation which achieves best linearity at $n = 4$ (n -grade in the Avrami-Erofeev equation). The calculated average value of the apparent activation energy is 54 kJ/mol.

Keywords: *Magnesium aluminium spinel, Waste aluminium slag, Kinetic, Avrami-Erofeev equation*

ВЪВЕДЕНИЕ

Относително ниската огнеупорност на алуминиевите шлаки е обусловена от повишеното съдържание, достигащо до 25%, на леснотопимите хлориди на натрия и калия. Невъзможността за значително намаляване съдържанието на алкални оксиди (същевременно увеличаване огнеупорността на шлаката) е обусловена от образуването на алумосиликатни минерали, в състава на които влизат йони на алкалните метали. Да се понижи тяхното съдържание е невъзможно без разрушаване на кристалната решетка на алумосиликатните минерали. За разрушаването ѝ е необходимо въвеждането в шихтата на основни оксиди. Внасянето на MgO към шлаката обезпечава разрушаването на алумосиликатните минерали и образуване на алумомагнезиален шпинел. При високотемпературното изпичане на шлаката с тази добавка е възможно да се съвмести отделянето на съединенията на алкалните метали със синтеза на алумомагнезиален шпинел, който може да се използва за синтез на периклазови изделия.

Кинетиката на реакции с участието на твърда фаза е изучена поетапно - както теоретично, така и експериментално. В научната литература са известни редица монографии (Hedvall, J. A., 1966; Barrett, P., 1975; Hannay, N. D., 1976; Keattch, C. J. & Dollimore, D., 1975; Šesták, J., 1984) и обзори относно изучаване кинетиката на реакции с участието на твърда фаза при изотермен режим на нагриване (Acheson, R. J. & Galwey, A. K., 1968; Buttress, G. D. & Hughes, M. A., 1968; Dollimore, D. & Tinsley, D., 1968; Thomas, J. M. & Renshaw, G. D., 1969; Johnson, D. W. & Gallagher, P. K., 1971; Cai, J., 2009; Galwey, A. K., 2015).

Целта на настоящата работа е да се изследва кинетиката на синтез на магнезиево алуминиев шпинел при състав от отпадна алуминиева шлака и 25 mass% MgO.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Суровините използвани в експеримента са отпадна алуминиева шлака и магнезия алба. Химичният състав на отпадна алуминиева шлака е представен в Табл.1.

Таблица 1 Химичен състав на алуминиева шлака, mass %

Суровина	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	ЗН
накалена алуминиева шлака при 1000°C	79,07	6,94	3,46	2,61	1,98	2,21	1,60	0,89	0,82	0,42	-

Използваният основен магнезиев карбонат е получен чрез оползотворяване на отпадните луги от морския солодобив, с използването на екологично чисти технологии. Магнезия алба е продукт с висока чистота - 42,00 mass% MgO; 57,94 mass% ЗН и 0,06 mass% сулфати.

Изготвена е шихта, съдържаща 75 mass% алуминиева шлака и MgO в количество 25 mass%, внесен под формата на магнезия алба (оптимален състав от предходно изследване).

След смесване на компонентите в сухо състояние, масата е пластифицирана с 8%-ен разтвор на ПВА, внесен в количество 3 mass%. Синтезът на MgAl₂O₄ е изследван върху таблетки, формувани по метода на полусухо пресуване, на хидравлична преса при налягане 50MPa. Пресуваните образци се подлагат на термична обработка при 1250 и 1350°C при променливи по време задръжки 20-80 min. Накаляването се извършва в изотермични условия във високотемпературна пещ „Naber“ (чиято температура се стабилизира за по-малко от 30s) при директно внасяне на пробите в предварително подгрята пещ. Образците се изваждат периодично на определено време в интервала 20-80 min при температури 1250 и 1350°C.

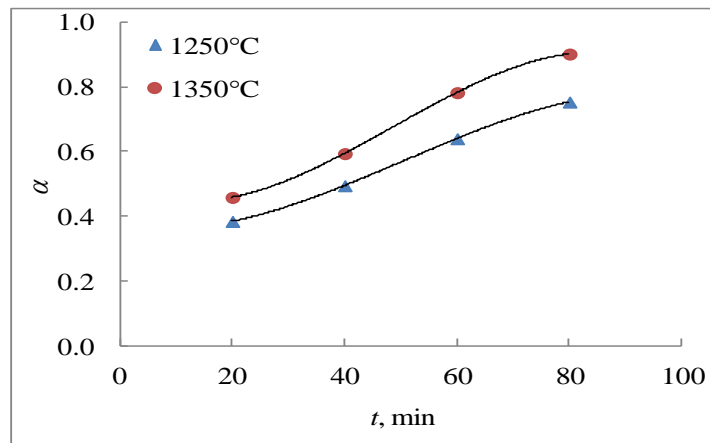
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

На синтезираните образци е определено съдържанието на шпинел по рентгеноструктурен път в лаборатория „Рентгеноструктурен анализ“, ИМК - БАН. Данните са представени в Табл.2.

Таблица 2 Съдържание на MgAl₂O₄ в изследваните образци (степен на превръщане)

Задръжка (t), min	Съдържание на MgAl ₂ O ₄ (α)	
	1250°C	1350°C
20	0,385	0,459
40	0,495	0,594
60	0,640	0,782
80	0,753	0,901

Експерименталните данни за степента на превръщане в зависимост от времето и температурата на термообработка за синтезираният шпинел от магнезия алба и алуминиева шлака, са представени на Фиг. 1.



Фиг.1. Зависимост на степента на превръщане α от времето на задръжка t , min (Кинетична крива „степен на превръщане - време“)

От кинетичната крива „степен на превръщане - време“ в изотермични условия се вижда, че експерименталните данни се описват с нелинейна зависимост.

За изследване кинетиката на синтез на $MgAl_2O_4$ е използван методът на проверка линейността на известните кинетични уравнения, описващи твърдофазови реакции в изотермични условия. Уравненията са на основата на конкретни физични модели - обосновани на база на дифузионен механизъм и механизъм на зародишообразуване.

За намиране на кинетичното уравнение, което най-точно съответства на експерименталните данни, са използвани редица уравнения. Математическа обработка на кинетичните данни се извършва, като се изясни в каква степен експерименталните данни удовлетворяват кинетичните уравнения на твърдофазовите процеси.

Използвайки алгебрични изрази, посочени от (Vlaev *et al.*, 2015) за функцията $g(\alpha)$ (Табл.3) и данните ни, получени от рентгенографските изследвания, са проведени пресмятания за двете температури на кинетичния експеримент, като се търси онзи вид на функцията $g(\alpha)$, при която коефициентът на корелация R^2 на линейната регресия има максимална стойност.

Критерий за добро съвпадение е резултатите да показват линейност и пропорционална зависимост в изучавания експериментален обхват. Изследваните процеси най-задоволително се описват от уравненията, представени в Табл. 3.

Въз основа вида на намерената $g(\alpha)$ функция се съди за механизма на стадия, лимитиращ скоростта на твърдофазната реакция и позволява да се изчисли стойността на скоростната константа. Различните методи показват различни стойности на R^2 , което силно влияе върху изчислената стойност на активиращата енергия на процеса.

Стойностите на активиращата енергия на процеса (E_A) са изчислени в съответствие с уравнението на Arrhenius.

Таблица 3 Алгебрично представяне на функциите $f(\alpha)$ и $g(a)$ в зависимост от кинетичния модел на скоростоопределящия стадий на реакция с участието на твърда фаза

Символ	$f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^p$	$g(a) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = kt$	Механизъм на скоростоопределящия стадий
1. Сигмоидни скоростни уравнения или случайно образуване на ядра с последващо нарастване			
A_4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	Уравнение на Avrami-Erofeev ($n = 4$)

2. Уравнения за намаляваща скорост на нарастване на ядрата			
2.1. Реакции, лимитирани от придвижването на междуфазовата граница			
R_1	$(1-\alpha)^0$	α	Еднодимензиононо придвижване на междуфазовата граница, степенен закон ($\alpha = k t$) или нулев кинетичен порядък
2.2. Базирани на дифузионен механизъм			
D_8	$[(1+\alpha)^{-1/3} - 1]^2$	$(3/2)(1+\alpha)^{4/3} [(1+\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Уравнение „анти Zhuravlev - Lesokin - Tempelman”
Други кинетични уравнения с неоправдан механизъм			
G_7	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$4\{(1-\alpha)^{1/2} - 1\}^{1/2}$	
G_8	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	$6(1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	

Кинетичните уравнения с най-висок сумарен детерминационен коефициент R^2 и съответстващите им скоростни константи (ъглови коефициенти) и активираща енергия при двете температури, са представени в Табл. 4.

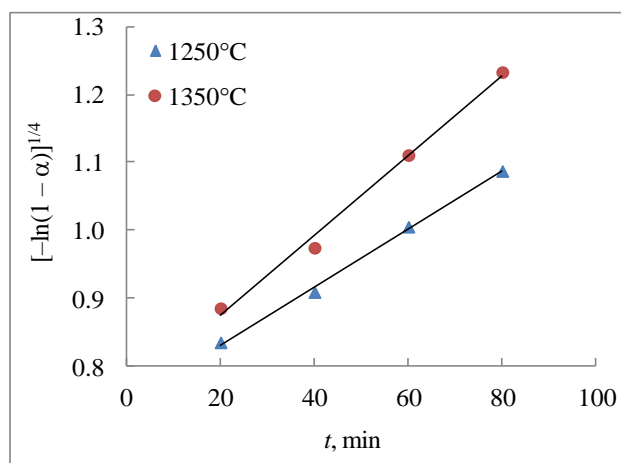
Таблица 4 Изчислени стойности на R^2 , k и E_A при използването на различни кинетични модели

№	Механизъм	Кинетични параметри				E_A , kJ/mol
		1250°C		1350°C		
		R^2	$k \cdot 10^3$, min ⁻¹	R^2	$k \cdot 10^3$, min ⁻¹	
1	G_7	0,9977	4,143	0,9953	5,343	52,26
2	G_8	0,9973	3,784	0,9939	5,149	63,31
3	A_4	0,9978	4,268	0,9933	5,901	66,59
4	R_1	0,9971	6,245	0,9930	7,570	39,54
5	D_8	0,9959	0,315	0,9928	0,397	47,70

Детерминационният коефициент е в интервала 0,9928-0,9978, а получената средна стойност за активиращата енергия е около 54 kJ/mol.

Изчислената от нас средна стойност на привидната активираща енергия от 54 kJ/mol за шпинел, получен от алуминиева шлака и магнезния алба, добре се съгласува с тези, получени от Bratton, Shamim и Unluer & Al-Tabbaa (Bratton, 1969; Yang, J., 2006; Unluer and Al-Tabbaa, 2014; Shamim, M., 2018;).

На Фиг. 2 са нанесени получените експериментални данни в координати $[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$ от t , които дават най-добра линейна зависимост.



Фиг. 2. Графика по уравнението на Аврами-Ерофеев (механизъм A_4)

Резултатите от изследването показват, че в действителност трансформацията следва кинетиката на зародишообразуване и нарастване на зародишите. Явно е, че данните по-скоро предполагат сигмоидална кинетика на трансформация.

От Фиг. 2 се вижда, че най-добра линейност се постига при $n=4$ (n степенен показател в уравнението на Аврами - Ерофеев). По метода на най-малките квадрати за уравнението на Аврами - Ерофеев при $n=4$ са изчислени скоростните константи на реакцията при двете температури на термообработка.

ИЗВОДИ

Изследвана е кинетиката на синтез на магнезиево алуминиев шпинел при състав от отпадна алуминиева шлака и 25 mass% MgO, внесен под формата на магнезия алба.

Експерименталните данни за степента на превръщане в зависимост от времето и температурата на термообработка удовлетворяват уравнението на Аврами - Ерофеев, като най-добра линейност се постига при $n=4$. Изчислената средна стойност на привидната активираща енергия е 54 kJ/mol.

REFERENCES

- Acheson, R. J. & Galwey, A. K. (1968). The thermal decomposition of salts of metallitic acid. *Journal of the Chemical Society (A)*, 4, 942.
- Barrett, P. (1975). *Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical System*, Elsevier, Amsterdam.
- Bratton, R. J., (1969). Initial sintering kinetics of $MgAl_2O_4$. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 417.
- Buttress, G. D. & Hughes, M. A. (1968). *Journal of the Chemical Society (A)*, 6, 1272.
- Cai, J. & Liu, R. (2009). Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: A General Empirical Kinetic Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 3249.
- Dollimore, D. & Tinsley, D. (1968). *Journal of the Chemical Society (A)*, 19, 3043.
- Galwey, A. K. (2015). Solid state reaction kinetics, mechanisms and catalysis: a retrospective rational review. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 114, 1.
- Hannay, N. D. (1976). *Treatise on Solid State Chemistry*, (4), Plenum Press, New York.
- Hedvall, J. A. (1966). *Solid State Chemistry*, Elsevier, Amsterdam.
- Johnson, D. W. & Gallagher, P. K. (1971). *Journal of the Chemical Society*, 54, 461.
- Keatch, C. J. & Dollimore, D. (1975). *An Introduction to Thermogravimetry*, 2nd ed. Hayden, London.
- Shamim, M., Sinhamahapatra, S., J. Hossain, Lahiri, S. & Dana, K. (2018). Kinetic formation analysis of magnesium aluminate spinel: effect of $MgO:Al_2O_3$ ratio and titania dopant. *Ceramics international*, 44, 1868.

Thomas, J. M. & Renshaw, G. D. (1969). The role of dislocations in the dehydration of nickel sulphate hexahydrate. Part III. Kinetic studies. *Journal of the Chemical Society (A)*, 18, 2756.

Unluer, C. & Al-Tabbaa, A. (2014). Characterization of Light and Heavy Hydrated Magnesium Carbonates Using Thermal Analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 595.

Vlaev, L. T., Georgieva, V. G. & Tavlieva, M. P., (2015). On the mechanism and kinetics of non-isothermal degradation of solids *In book: Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Advanced Materials*, Chapter, 547.

Šesták, J. (1984). *Thermophysical Properties of Solids. Their Measurements and Theoretical Analysis*, Elsevier, Amsterdam.

Yang, J., Kuwabara, M., Sawada, T. & Sano, M. (2006). Kinetics of isothermal reduction of MgO with Al. *The Iron and Steel Institute of Japan International*, 46, 1130.