K MECHANISMU DEHYDROXYLACE KAOLINITU A ILLITU

MILAN HLOŽEK

Výzkumný ústav stavebních hmot, Brno, Hněvkovského 65

Došlo 22. 11. 1973

Pomocí přístroje Coulter Counter bylo stanoveno rozdělení velikosti částic kaolínu Sedlec a jeho změny po výpalu na teploty 200 až 700 °C. Bylo zjištěno, že k výrazné změně velikosti částic dochází v průběhu dehydroxylace kaolinitu při teplotách 400° až 600 °C, kdy se vzrůstající teplotou velikost částic vzrůstá. Stanovené změny v rozdělení velikosti částic jsou způsobeny slinováním částic uspořádaných v agregáty. Při stejných zkouškách provedených do 700 °C za použití vzorku illitického jílu (Fithian, Illinois, U. S. A.) nebylo obdobné slinování částic pozorováno.

ÚVOD

Při studiu tepelného rozkladu kaolinitu rentgenovou difrakční metodou bylo prokázáno, že v počátečních fázích tepelného zpracování nastává nejprve rekrystalizace (Kupka [1]). Dehydroxylací kaolinitu vzniklý metakaolinit se podle rentgenometrických měření, která provedli Brindley a Nakahira [2], vyznačuje strukturní krystalovou mřížkou vykazující pouze dvojrozměrnou symetrii s nezměněnými mřížkovými konstantami *a*, *b*. Podle uvedených autorů jde o homogenní reakci, při které zůstává zachována původní konfigurace vrstvy (SiO_4) tetraedrů a dochází pouze k rozrušení oktaedrické Al—O—OH vrstvy a ke zmenšení mezivrstevné vzdálenosti na 6,3 Å. Nehomogenní mechanismus dehydroxylace kaolinitu, podmíněný protisměrnou difúzí kationtů H^+, Al^{3+} a Si^{4+}, předpokládá Taylor [3]. Ve shodě s výsledky rentgenové difrakční analýzy jsou i pozorování, která byla uskutečněna pomocí elektronového mikroskopu [4]. Tato ukázala, že tvar krystalků kaolinitu zůstává po dehydroxylaci nezměněn. Teprve pozorováním prováděným pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu Segnit a Anderson [5] zjistili, že výpalem kaolinitu se smršťují agregáty tvořené krystalky kaolinitu ve směru kolmém k rovině vrstev tak, že jednotlivé lístkovité částice tvořící agregát, nejsou po výpalu při teplotě 800 až 900 °C již vzájemně odděleny. Uvedené změny u agregátů částic kaolinitu spojují Segnit a Anderson se ztrátou strukturních OH skupin při dehydroxylaci kaolinitu.

Rentgenometrickým sledováním změn probíhajících při ohřevu illitu bylo zjištěno, že rentgenogramy dehydroxylované formy vykazují jen malé změny oproti rentgenogramu původního jílu [6], [7]. Ani hodnota dvojlomu částic illitu nevykazuje po dehydroxylaci, probíhající při 300 až 600 °C, žádné změny a postupně se snižuje teprve po výpalu při vyšší teplotě [6]. Pozorováním morfologie vypálených částic pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu nebyly shledány žádné změny až do teploty 900 °C [7].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Použité vzorky a jejich tepelné zpracování

Při práci byl používán kaolín Sedlec a illitický podložní jíl z lokality Fithian (Illinois, U. S. A.).

Ze vzorků byly odstraněny hrubší částice na sítu s velikostí otvorů 0,06 mm. Chemické složení, udané ve váhových procentech, bylo u kaolínu Sedlec: SiO_2 — 46,33, Al_2O_3 — 37,76, Fe_2O_3 — 0,34, TiO_2 — 0,23, CaO — 0,71, MgO — — 0,08, K_2O — 0,83, SO_3 — 0,07, vlhkost 0,62, ztráta žíháním 13.04 a u illitického jílu Fithian: SiO_2 — 47,72, Al_2O_3 — 23,90, Fe_2O_3 — 6,43, TiO_2 — 0,52, CaO — 2,12, MgO — 1,65, K_2O — 5,46, Na_2O — 0,30, SO_3 — 0,22, vlhkost 5,07, ztráta žíháním 6,62.

Práškové vzorky o váze 1 g byly zahřívány v korundovém kelímku v derivatografu rychlostí ohřevu 10 °C. min^{-1} na teploty 200, 300, 400, 500, 600 a 700 °C. Po dosažení dané teploty byl ohřev přerušen a vzorek vyjmutím z přístroje ochlazen na teplotu laboratoře.

Stanovení rozdělení velikosti částic

Rozdělení velikostí částic u původních a tepelně zpracovaných vzorků bylo stanoveno pomocí přístroje Coulter Counter, který umožňuje určení počtu a velikosti částic v elektricky vodivém systému [8]. K měření byla použita měřicí trubice s otvorem o průměru 140 μm. Jako měřicího elektrolytu bylo užito 1%ního vodního roztoku chloridu sodného, ke kterému byl přidáván pyrofosforečnan sodný v množství 1,33 g $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ na 1 litr roztoku. Filtrace připraveného elektrolytu byla postupně prováděna membránovými filtry Synpor 3 a Synpor 6 se střední velikostí pórů 1,5 a 0,40 μm. Ke kalibraci byly užívány částice Lycopodia, jejichž průměr v daném elektrolytu byl podle měření provedeného optickým mikroskopem 34 μm. K vlastnímu měření bylo používáno suspenze vzorku ve 200 ml elektrolytu připravené tak, aby počet částic v objemu 2 ml suspenze nebyl větší než 40 000. Měřením, prováděným po 5 min a po 2 h od začátku míchání suspenze v měřicí kádince, bylo nejprve ověřeno, že při použití uvedeného elektrolytu nedochází v průběhu měření ke změnám v rozdělení velikostí částic eventuální koagulací nebo naopak rozplavováním částic při míchání suspenze.

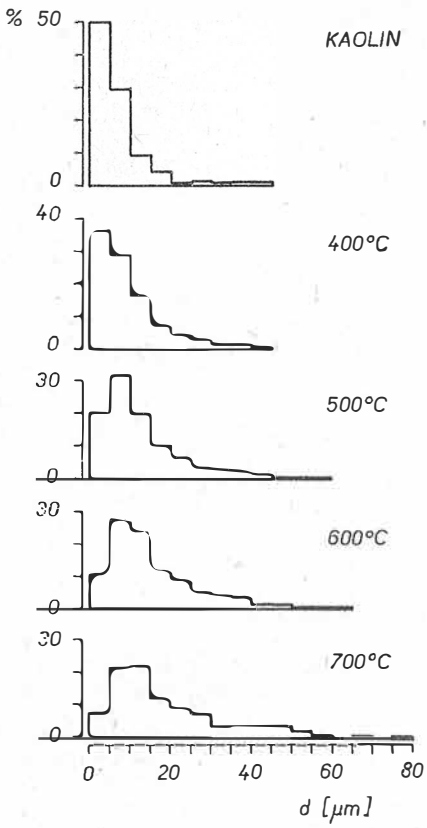
Při kalibraci a vyhodnocování výsledků byl dodržován postup uváděný výrobcem přístroje [8]. Hodnoty získané při měření byly zpracovány kalkulátorem Hewlett Packard 9820A.

VÝSLEDKY A DISKUSE

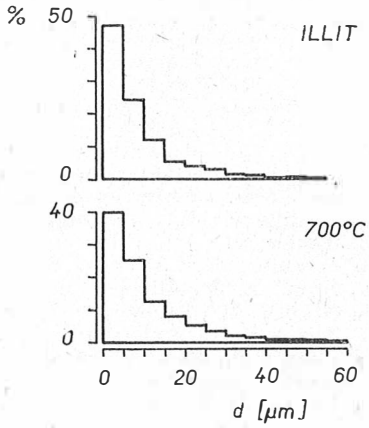
Změny v rozdělení velikostí částic po tepelném zpracování kaolínu

Výsledky stanovení rozdělení velikostí částic u kaolínu Sedlec a u vzorků zahřátých na 400, 500, 600 a 700 °C jsou uvedeny na obr. 1. Zrnitostní složení vzorků zahřátých na 200 a 300 °C bylo stejné jako u původního kaolínu. Zvětšující se zastoupení hrubších částic ve vzorcích vypálených při 400 až 700 °C je zřejmě, ve shodě s údaji, které uvádí Kupka [1] a Segnit a Anderson

[5], způsobeno rekrystalizací kaolinitu a zejména vzájemným spojováním částic uspořádaných v agregátech. Spojování v agregátech uspořádaných částic, které je možno označit jako slinování, probíhá podle uvedených výsledků intenzívně při 500 až 600 °C, tedy současně s dehydroxylací kaolinitu. Protože ke slinování částic kaolinitu v agregátech dochází především v průběhu dehydroxylace, lze předpokládat, že je důsledkem difúze kationtů. Tento závěr se shoduje s názorem Taylora [3] o nehomogenním mechanismu dehydroxylace kaolinitu.



Obr. 1. Rozdělení velikostí částic ve vzorku kaolínu a ve vzorcích zahřátých na 400, 500, 600 a 700 °C (obj. %).



Obr. 2. Rozdělení velikostí částic ve vzorku illitického jílu a ve vzorku zahřátém na 700 °C (obj. %).

Změny v rozdělení velikostí částic po tepelném zpracování illitu

Rozdělení velikostí částic u původního vzorku illitického jílu Fithian a u vzorku, který byl zahřát na 700 °C, je uvedeno na obr. 2. Na rozdíl od výrazných změn zrnitostního složení, pozorovaných po ohřevu kaolínu, nebyly obdobné změny zrnitosti illitu pozorovány až do teploty 600 °C. Uvedené zjištění odpovídá pozorováním, která řádkovacím elektronovým mikroskopem provedli Segnit a Anderson [7], a ukazuje na rozdíly v mechanismu dehydroxylace kaolinitu a illitu. U illitu nastává zřejmě oddělování vrstev v rovině 001, jak bylo pozorováno u muskovitu [9].

ZÁVĚR

Stanovením rozdělení velikostí částic u původních vzorků kaolínu a illitu a u těchto vzorků po jejich zahřátí na 200 až 700 °C bylo zjištěno, že při ohřevu kaolínu dochází v průběhu dehydroxylace ke slinování částic. Obdobné slinování částic illitu v průběhu dehydroxylace nebylo pozorováno. Uvedená zjištění potvrzují nehomogenní mechanismus dehydroxylace kaolinitu. Je zřejmé, že zjištěné slinování kaolinitu v průběhu dehydroxylace může být jednou z příčin zpevňování keramické hmoty při nízkých teplotách.

Literatura

[1] Kupka F.: ve sborníku přednášek: *I. celostátní konference o nových laboratorních metodách v silikátovém průmyslu*, str. 96. Dům techniky ČSVTS, Brno 1967.
[2] Brindley G. W., Nakahira M.: J. Am. Cer. Soc. *42*, 311 (1959).
[3] Taylor H. F. W.: Clay Min. Bull. *5*, 45 (1962).
[4] Comeforo J. E., Fischer R. B., Bradley W. F.: J. Am. Cer. Soc. *31*, 254 (1948).
[5] Segnit E. R., Anderson C. A.: Bull. Am. Cer. Soc. *50*, 480 (1971).
[6] Grim R. E. , Bradley W. F.: J: Am. Cer. Soc. *23*, 242 (1940).
[7] Segnit E. R., Anderson C. A.: Trans. Brit. Cer. Soc. *71*, 85 (1972).
[8] Instruction Manual for Coulter Counter Model A Industrial. Coulter Electronics Limited, England.
[9] Chromý S.: Silikáty XVIII, 105 (1974).

К МЕХАНИЗМУ ДЕГИДРОКСИЛАЦИИ КАОЛИНИТА И ИЛЛИТА

Милан Гложек

Научно-исследовательский институт строительных материалов, Брно

Определяются при помощи прибораУлтер-Каунтер (Coulter Counter) гранулометрический состав каолина месторождения Седлец и его изменения после обжига до температуры 200—700 °C.

Установлено, что существенное изменение гранулометрического состава вызывается в течение дегидроксиляции каолинита при температурах 400—600 °C, когда с нарастающей температурой увеличивается размер частиц. Установленные изменения гранулометрического состава вызываются спеканием частиц, упорядоченных в агрегаты. При одинаковых испытаниях, проводимых до 700 °C с применением образца иллитической глины (Фитиан, Иллиноа — США) аналогичное спекание частиц не заметили. На основе приведенных результатов можно предполагать совсем отличающийся механизм дегидроксиляции каолинита и иллита.

Рис. 1. Разделение крупностей частиц в образце каолина и в образцах, подогреваемых до температуры 400, 500, 600 и 700 °C (% по объему).

Рис. 2. Разделение крупностей частиц в образце иллитической глины и в образце, подогреваемом до температуры 700 ° C (% по объему).

CONTRIBUTION TO THE DEHYDROXILATION MECHANISM OF KAOLINITE AND ILLITE

Milan Hložek

Research Institute of Building Materials, Brno

Using Coulter Counter apparatus the particle size distribution of kaolin (locality Sedlec) and its changes after heating up to 200—700 °C was determined. It was found that a striking change of granulometry takes place in the course of kaolinite dehydroxilation at temperatures of 400—600 °C. With increasing temperature there takes place an increase in particle size in the heated samples. The determined changes of particle size distribution are caused by the sintering of particles arranged in aggregates. With the experiments of the same character carried out at temperatures up to 700 °C using sample of illite clay (Fithian, ILLINOIS, U. S. A.) no similar sintering of particles was observed. Basing on the above results a different mechanism of kaolinite and illite dehydroxilation can be assumed.

Fig. 1. Particle size distribution in the kaolin sample and in the samples heated to 400, 500, 600 and 700 °C (vol. %).

Fig. 2. Particle size distribution in the illite clay and in the same sample heated to 700 °C (vol. %).