

CHEMICKO-TERMICKÝ ROZKLAD PŘÍRODNÝCH VRSTEVNÝCH HYDROSILIKÁTŮ PLYNNÝM CHLORIDOM UHLIČITÝM

I. Vplyv štruktúry na stupeň rozkladu

IVAN NOVÁK, ONDREJ ŽIGO

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 13. 5. 1980

Sledoval sa rozklad prírodných vrstevných hydrosilikátov plynným chloridom uhličitým za vyšších teplôt. Rozklad sa vykonával v aparatúre vlastnej konštrukcie z kremenného skla a sledovala sa rýchlosť rozkladu v závislosti od teploty reakcie. Stupeň rozkladu sa určoval z množstva vznikajúceho chloridu hlinitého. Výsledky ukázali, že rozkladu podliehajú iba dvojsietové minerály so štruktúrnym usporiadaním vrstiev 1 : 1, kým trojsietové minerály so štruktúrnym usporiadaním vrstiev 2 : 1 sa nerozkladajú. Diskutujú sa štruktúrne faktory, ktoré by mohli byť príčinou rozdielneho chovania sa jednotlivých skupín minerálov.

ÚVOD

Cielená zmena vlastností prírodných hydrosilikátov, najmä montmorillonitov chemickou cestou je známa už niekoľko desaťročí a je aj v praxi náležite využívaná [1], [2]. Obyčajne sa jedná o úpravu silnými anorganickými kyselinami, najmä HCl, ktoré rozrušujú štruktúru montmorillonitu a tým menia vlastnosti reziduálneho produktu. Okrem použitia na odfarbovanie rastlinných a minerálnych olejov a tukov ako tzv. bieliace hlinky, možno využiť vlastnosti kyselinami upravených materiálov aj v ďalších oblastiach priemyslu (3—6).

Priemyslová výroba kyselinami upravovaných bentonitických ílov vypúšťa značné množstvo kvapalných odpadov (veľmi zriedené roztoky solí hliníka, železa, horčíka a vápnika spolu so zvyškami nezreagovanej kyseliny). V poslednej dobe, keď sa kladie zvýšený dôraz na znižovanie priemyselných odpadov všetkého druhu, stávajú sa kvapalné odpady z výrobní bieliacich hliniek stále väčším problémom a hľadajú sa cesty ako ich eliminovať. Jedna z perspektívnych možností ako obísť množstvo zriedených vodných odpadov z týchto výrobní sa javí rozklad vhodných ílových minerálov suchou cestou, tj. pôsobením vhodných reagentov najlepšie v plynnom stave v uzatvorenom cykle.

Táto možnosť sa zdá byť zaujímavá tiež v súvislosti s perspektívnou prípravou surovín pre netradičný spôsob výroby hliníka chloridovou elektrolyzou, ktorý sa javí ako nádejná alternatíva súčasného spôsobu výroby [7]. Jedným z problémov, podmienujúcich technickú realizáciu tejto metódy je ekonomicky prijateľná príprava čistého chloridu hlinitého v dostatočnom množstve.

Z týchto aspektov treba posudzovať aj vyhľadávací výskum rozkladu prírodných hydrosilikátov za vzniku chloridu hlinitého novými postupmi pri súčasnom využití odpadávajúcej tuhej fázy — SiO₂.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

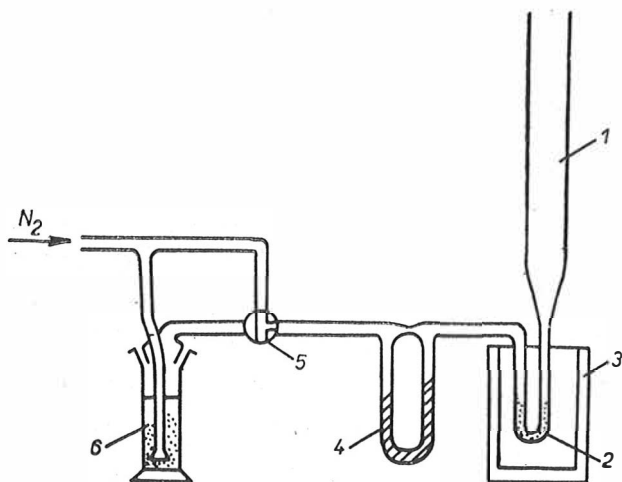
Východiskové materiály

Montmorillonit Jelšový Potok (ČSSR), nontronit Sanyor (ČSSR) ako predstavitelia napučievavých trojsieťových hydrosilikátov; illit (Füzerradvany, Maďarsko) ako nenapučievavý trojsieťový minerál; hallozyt (Michalovce, ČSSR), kaolinit (Kaňkov, ČSSR), fireclay (Žiarska kotlina, ČSSR) ako predstavitelia dvojsieťových hydrosilikátov.

Montmorillonit, nontronit a illit sa použili v monominerálnej Ca-forme, ostatné minerály sa použili v prírodnom stave iba podvrvené na danú frakciu.

Použitá metodika

K sledovaniu rozkladu plynným CCl_4 sa vyvinulo jednoduché laboratórne zariadenie, znázornené schematicky na obr. 1. Vzorka o zrní 0,2—0,4 mm, v množstve 0,3000 g sa umiestnila v ohybe kremennej U-trubice, ktorej jeden koniec je rozšírený a slúži na zachycovanie sublimovaných produktov rozkladu. U-trubica so vzorkou je umiestnená v piecke s konštantnou teplotou, kontrolovanou termočlánkom.



Obr. 1. Schéma aparatúry na rozklad minerálov;

1 — chladič, 2 — vzorka, 3 — piecka, 4 — manometer, 5 — trojcestný kohút, 6 — saturátor.

Dusík ako nosný plyn sa v premyšľávke sýtil pri 20 °C parami CCl_4 a po prejení cez manometer vstupoval do U-trubice, kde plynný chlorid uhličitý reagoval so vzorkou. Reakciou vzniknutý plynný chlorid hlinitý a železitý kondenzovali v rozšírenej chladnej časti U-trubice, odkiaľ sa po skončení experimentu vymyli destilovanou vodou a ich množstvo stanovilo analyticky. ●statné reakcie vzniknuté prechavjšie zložky, ako napr. chloridy Ti a SiCl_4 , poväčšine unikali neskondenzované spolu s nosným plynom.

Priebeh rozkladu možno sumárne opísať rovnicou:



Opísaná reakčná schéma pochopiteľne nevystihuje presne deje odohrávajúce sa pri reakcii. Jednak okrem Al_2Cl_6 vzniká aj určitý podiel SiCl_4 (najmä v pokročilejšom štádiu reakcie), jednak z prímiesí alebo z atómov Fe, Mg, Ti, prítomných v štruktúre minerálu, vznikajú príslušné chloridy. Ako vedľajšia spodlina pravdepodobne vzniká tiež fosgén, COCl_2 , takže celková spotreba CCl_4 je vyššia ako udáva rovnica.

Ako sa predbežnými experimentami overilo, rozklad zreteľnejšie prebieha až pri teplotách nad 500°C , keď dochádza k vytváraniu aktivovaného komplexu a ľahšiemu úniku reakčných spodín sublimáciou.

Pred započatím experimentu sa vzorka vždy 30 min. premývala iba prúdom nosného plynu pri rovnakej teplote ako pri vlastnom experimente.

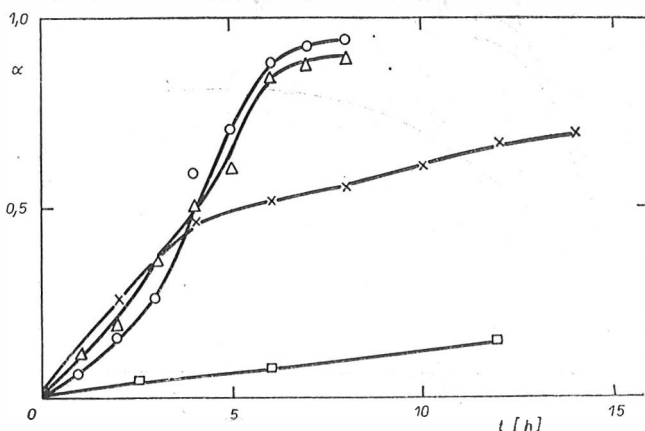
Z hľadiska cieľa práce sa stanovenia v tejto etape zamerali len na kvantitatívne stanovenia chloridu hlinitého, ktorý sa určoval komplexometricky (u minerálu nontronitu sa naopak stanovovalo množstvo uvoľneného chloridu železitého).

Stupeň rozkladu sa vyjadroval v hodnotách α , tj. v pomerných množstvách zreagovaného Al_2O_3 ku celkovému množstvu Al_2O_3 prítomnému v mineráli.

Prietok nosného plynu sa na základe experimentálneho overenia zvolil 20 ml min^{-1} . Nižšie prietoky viedli ku spomalenému priebehu reakcie v dôsledku nedostatočného množstva prívádzaného CCl_4 , vyššie naopak viedli k výraznejšiemu vynášaniu reakciou vzniknutého chloridu hlinitého spolu s nosným plynom.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

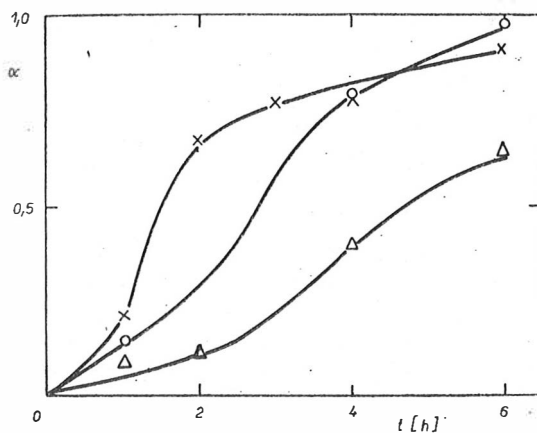
Obr. 2 predstavuje výsledky sledovania výťažku reakcie na mineráli halloyzite. Rýchlosť a výťažok reakcie pri teplotách pod 500°C sú takmer nemerateľné. Pri



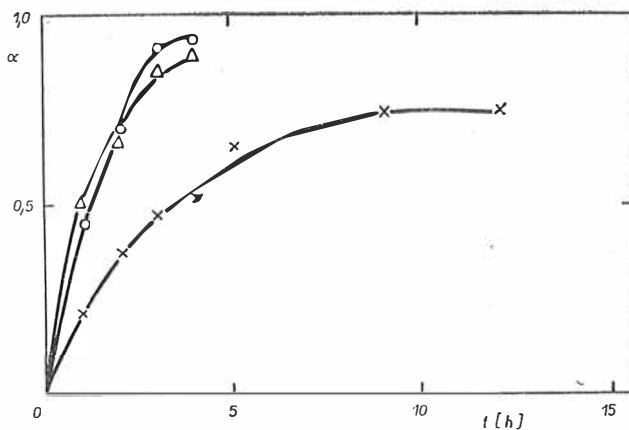
Obr. 2. Časový priebeh stupňa rozkladu Halloyzitu Michalovce plynným chloridom uhlíčitým; □ — 500°C , × — 600°C , ○ — 700°C , △ — 800°C .

500°C je rýchlosť reakcie stále ešte pomerne malá a ani po 12 hod. výťažok neprevyšuje 20 %. Pri 600°C už reakcia prebieha ďaleko rýchlejšie, hlavne v počiatočnej etape, ale i tu sa po 14 hod. dosiahlo iba okolo 70 % výťažku. Reakčné teploty $700\text{--}800^\circ\text{C}$ sa javia byť najvýhodnejšie; v týchto prípadoch sa pri daných podmienkach experimentu dosiahol 90 % výťažok zhruba po 6 hod. Nad 800°C sa rozklad

nesledoval, ale dá sa očakávať, že vyššie teploty budú už pravdepodobne viesť nielen k nižšiemu výťažku, ale aj znižovaniu reakčnej rýchlosti v dôsledku štruktúrálnej premeny minerálu pri týchto teplotách a vzniku vysokoteplotných fáz, ktoré s CCl_4 nereagujú.



Obr. 3. Časový priebeh stupňa rozkladu kaolinitu Kaňkov plynným chloridom uhličitým;
 × — 650 °C, ○ — 750 °C, Δ — 850 °C.



Obr. 4. Časový priebeh stupňa rozkladu minerálu fire-clay Žiarska kollina plynným chloridom uhličitým;
 × — 600 °C, ○ — 700 °C, Δ — 800 °C.

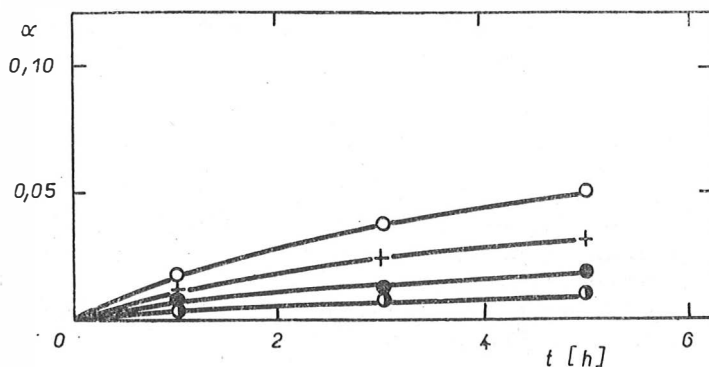
Obr. 3 ukazuje experimentálne výsledky rozkladu kaolinitického ílu z lokality Kaňkov. Optimálna teplota rozkladu sa javí byť v rozmedzí 600—750 °C. Nad 750 °C zrejme dochádza — podobne ako v predchádzajúcich prípadoch — k spomaľovaniu reakcie; pri 850 °C je spomaľenie už veľmi zreteľné. Charakteristický je pomalý

nábeh v počiatočnej fáze reakcie pri všetkých sledovaných teplotách na tomto mineráli.

Obr. 4. predstavuje rozklad minerálu fireclay. Ako sa ukazuje, tento minerál sa taktiež ľahko rozkladá chloridom uhličitým. Pri 600 °C je reakčná rýchlosť ešte relatívne nízka; optimálne teploty opäť ležia v rozmedzí 700—800 °C.

Obr. 5. sumarizuje výsledky získané na trojsieťových hydrosilikátoch, predstavovaných illitom ako nenapučiavajúcim typom, a montmorillonitom, resp. nontronitom ako napučiavajúcimi typmi. Ako sa ukazuje, je výťažnosť u týchto minerálov extrémne nízka; možno povedať, že reakcia prakticky neprebíha. (U nontronitu sa sledovala výťažnosť chloridu železitého, nakoľko v oktaédrickej sieti tohto minerálu sa nachádzajú prakticky iba centrálné atómy Fe).

Z rozboru experimentálnych výsledkov vyplýva, že rozkladu CCl_4 za vyšších teplôt podliehajú iba dvojsieťové minerály ako sú kaolinit, halloyzit a fireclay. Tieto minerály sa úplne rozkladajú a dochádza u nich ku kvantitatívnemu uvoľňovaniu centrálnych atómov hliníka zo štruktúry. Rozklad prebieha hladko pri teplotách od 600 do 800 °C, pričom optimálna teplota je daná konkrétnym druhom minerálu. Existujúce malé rozdiely v teplotách a rýchlostiach reakcií možno prisúdiť odlišným fyzikálnym parametrom jednotlivých minerálov tejto skupiny (rozmerom a distribúcií



Obr. 5. Časový priebeh stupňa rozkladu montmorillonitu Jelšovj Potok, nontronitu Sampor a illitu Füzerradvány plyvným chloridom uhličitým,
 ● — montmorillonit, 600 °C; ● — montmorillonit, 700 °C;
 ○ — illit, 700 °C; + — nontronit, 700 °C.

veľkostí primárnych kryštálov, tj. difúzii reakčných produktov cez reakčnú zónu, sekundárnej pórovitosti a tým dostupnosti molekúlám CCl_4 , resp. ľahkosti úniku reakčných spodín, apod.).

Trojsieťové hydrosilikáty, tj. montmorillonity a illit sa pôsobením CCl_4 nerozkladajú a ani u nich nedochádza k uvoľňovaniu príslušných chloridov (pri teplotách 500—700 °C) v signifikantnej miere. Pravdepodobnou príčinou sú tu prekážky štruktúrne, najmä fakt, že oktaédrická sieť centrálnych atómov Al (resp. Fe a Mg) je u týchto minerálov z oboch strán obklopená sieťami kremíko-kyslíkových tetraédrov. Za nižších teplôt by k propagácii reakcie mohlo dochádzať cez defektné miesta v štruktúre, ale pri teplotách, pri ktorých reakcia môže skutočne prebiehať, tj. nad 500 °C, sú už bazálne plochy jednotlivých trojvrství irreverzibilne uzatvorené [8], [9], čo zabráňuje voľnému prístupu reagenta do blízkosti centrálnych atómov Al

a blokuje reakciu. V dôsledku toho sa reakcia môže uskutočňovať len celkom povrchovo na bočných stranách kryštálov; do hĺbky kryštálu reagent nemôže preniknúť. Možnosť podstatne rýchlejšieho a hlbšieho priebehu pri vysokých teplotách je taktiež veľmi malá, nakoľko pri teplotách nad 800 °C už dochádza k tvorbe vysokoteplotných fáz [10], [11] s celkom odlišným štruktúrnym usporiadaním, ktoré s CCl₄ nereagujú.

Lahkosť reakcie minerálov skupiny kaolinitu s CCl₄ sa zdá byť umožnená tým, že zahrevom nad 500 °C sa tieto menia na metakaolinit [12] — [14], ktorý predstavuje „amorfnú“ fázu, u ktorej pôvodné väzobné sily sú silne narušené. Podľa Taylora [15] je vznik metakaolinitu sprevádzaný objavením sa pórov na miestach nehomogenného úniku vodných molekúl, čo zrejme umožňuje voľný prístup molekúl reagenta do bezprostrednej blízkosti pozícií Al.

Schopnosť vrstevných minerálov reagovať s CCl₄ za vyšších teplôt závisí teda hlavne od nového usporiadania štruktúry po termickej deštrukcii a zdá sa byť zhodná s ich schopnosťou rozkladu v kyselinách za podmienok tepelnej úpravy. Kaolinity, ktoré sa za normálnych podmienok v kyselinách takmer nerozkladajú [16]—[18] sa zahrevom nad 500—550 °C stávajú v kyselinách ľahko rozložiteľné [16]. Naopak smektity, ktoré sa ľahko rozkladajú pôsobením silných kyselín [19]—[22], sa po vyžíhaní nad 400 °C stávajú v kyselinách nerozložiteľné [16]. Je isté, že mechanizmus rozkladu kyselinami a rozkladu chloridom uhličitým je celkom odlišný, ale štruktúrne faktory, ktoré umožňujú, alebo na druhej strane zabraňujú chodu obidvoch reakcií, sú pravdepodobne rovnaké.

ZÁVER

Zistilo sa, že rozkladu parami CCl₄ pri teplotách 500—800 °C podliehajú iba dvojsieťové hydrosilikáty so štruktúrnym usporiadaním 1 : 1, t.j. minerály kaolinitového typu. U týchto minerálov vedie chlorácia pomocou pár CCl₄ k celkovému rozkladu štruktúry a kvantitatívnemu uvoľneniu centrálnych atómov Al za vzniku chloridu hlinitého. Z hľadiska možnosti prípadnej výroby čistého chloridu hlinitého z ílových surovín je toto zistenie veľmi perspektívne.

Literatúra

- [1] Gregor M., Čičel B.: *Bentonit a jeho využitie*, 1. vyd., str. 218, Vydavat. SAV, Bratislava 1969.
- [2] Gregor M.: Chem. zvesti 8, 471 (1954).
- [3] Thomas Ch. L.: Ind. Eng. Chem. 41, 2564 (1949).
- [4] Veselý V.: Chem. zvesti 13, 381 (1959).
- [5] Janeček F.: Chem. zvesti 8, 516 (1954).
- [6] Janeček F.: Chem. zvesti 13, 377 (1959).
- [7] Grjotheim K., Krohn C., Malinovský M., Matiašovský K., Thonstand J.: *Aluminium Electrolysis*, 1. vyd., str. 14. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf 1977.
- [8] Greene-Kelly R.: Clay Min. Bull. 2, 52 (1953).
- [9] Greene-Kelly R.: Min. Mag. 30, 604 (1955).
- [10] Grim R. E., Kulbicki G.: Bull. Soc. Franc. Ceram. 36, 21 (1957).
- [11] Grim R. E., Kulbicki G.: Am. Min. 46, 1329 (1961).
- [12] Tscheischwili L., Büssem W., Weyl W.: Ber. Deut. Keram. Ges. 20, 249 (1939).
- [13] Miller J. G.: J. Phys. Chem. 65, 800 (1961).
- [14] Brindley G. W., Nakahira M.: J. Am. Ceram. Soc. 42, 211 (1959).
- [15] Taylor M. F. W.: Clay Min. Bull. 5, 45 (1962).
- [16] Pask J. A., Davies B.: U. S. Bur. Mines, Tech. Paper 664, 56 (1945).
- [17] Ostrom M. E.: J. Sediment. Petrol. 31, 123 (1961).

- [18] Brindley G. W. v kniže: *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals* 1. vyd., kapit. VI, str. 242. Mineralog. Soc. GB Monograph, London 1961.
- [19] Mathers A. C., Weed S. B., Coleman N. T.: *Clays and Clay Min., Proc. 3th Nat. Conf.*, str. 403, Nat. Acad. Sci., Publ. 395, Washington D. C. 1955.
- [20] Escard J., Mehning J., Perrin-Bonnet I.: *J. Chim. Phys.* 47, 234 (1950).
- [21] Osthaus B. B.: *Clays and Clay Min., Proc. 4th Nat. Conf.*, str. 301. NAS Publ. 456, Washington D. C. 1956.
- [22] Novák I., Čížek B.: *Clays and Clay Min.* 26, 341 (1978).

ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПРИРОДНЫХ СЛОИСТЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ ГАЗООБРАЗНЫМ ТЕТРАХЛОРМЕТАНОМ

I. Влияние структуры на степень разложения

Иван Новак, Ондрей Жиго

Институт неорганической химии САН, Братислава

На аппаратуре собственной конструкции, изготовленной из расплавленного кварца, исследовали разложение природных слоистых гидросиликатов парами CCl_4 в потоке газа-носителя (азота). Разложение проводили в пределах температур 500—850 °C, причем степень разложения и скорость взаимодействия определяли на основании количества выделенного алюминий хлористого. Исследования проводили на образцах двух- и трехсетевых глинистых минералах.

Из измерений следует, что разложение протекает легко на каолинических минералах, т. е. на минералах со структурным упорядочением сетки 1 : 1 (рис. 2—4). На смектитах, т. е. на трехсетевых гидросиликатах со структурным упорядочением сеток 2 : 1 разложение практически не протекает (рис. 5). Причиной разного поведения кажутся структурные различия отдельных видов минералов при температурах, при которых протекает разложение. В метакаолините, образующемся термическим распадом двухсетчатых минералов, первоначальные связи связи являются сильно нарушенными и сетки Al доступными для паров CCl_4 , у трехсетевых гидросиликатов сетка октаэдрически координированных центральных атомов Al находится между двумя сетками кремнийкислородных тетраэдров. При температурах, при которых разложение может протекать, базальные плоскости упомянутых трехсеток являются в результате термической реструктуризации уже необратимо закрытыми, что блокирует подход реагента в близость плоскостей атомов Al и таким образом мешает также взаимодействию.

Рис. 1. Схема аппаратуры для разложения минералов; 1 — холодильник, 2 — образец, 3 — печь, 4 — манометр, 5 — трехходовой вентиль, 6 — сатуратор.

Рис. 2. Временный ход степени разложения галлоизита Михаловце газообразным тетра-хлорметаном; □ — 500 °C, × — 600 °C, ○ — 700 °C, △ — 800 °C.

Рис. 3. Временный ход степени разложения каолинита Каньков газообразным тетра-хлорметаном; × — 650 °C, ○ — 750 °C, △ — 850 °C.

Рис. 4. Временный ход степени разложения минерала фэйр-клей Жиарска котлина газообразным тетрахлорметаном; × — 600 °C, ○ — 700 °C, △ — 800 °C.

Рис. 5. Временный ход степени разложения монтмориллонита Ельцовы поток, нонтронита Сампор и иллита Фюзерадваны газообразным тетрахлорметаном; ● — монтмориллонит, 600 °C, ● — монтмориллонит, 700 °C, ○ — иллит, 700 °C, + — нонтронит, 700 °C.

THERMO-CHEMICAL DECOMPOSITION OF NATURAL LAYER
HYDROSILICATES BY GASEOUS CARBON TETRACHLORIDE

I. Influence of structure on the degree of decomposition

Ivan Novák, Ondrej Žigo

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

An apparatus of fused quartz was used to study the decomposition of natural layer hydrosilicates by vapours of CCl_4 in the stream of a carrier gas (nitrogen). The decomposition took place at temperatures between 500—850 °C; the reaction rate and degree of decomposition were estimated from the amount of the released aluminium chloride. Samples of two-layer and three-layer clay minerals were examined.

Experimental data show that the kaolinitic minerals i.e. minerals with structural arrangement of sheets 1 : 1 (Fig. 2—4) are easily decomposed, while the smectites, i.e. three-layer hydrosilicates with structural arrangement of sheets 2 : 1 (Fig. 5) are not decomposed. Structural differences are supposed to be responsible for this different behaviour. In metakaolinite formed by thermal destruction of two-layer minerals the original bonding forces are strongly affected by heat treatment and the Al sheets are freely accessible for the CCl_4 vapours. In contrast in the three-layer silicates the sheet of octahedrally coordinated central Al atoms is situated between two sheets of silicium oxygen tetrahedra and at temperatures at which the decomposition can take place the basal planes of these three-sheets are already irreversibly closed. Thus, the reagent is prevented from penetrating to the sheet of Al atoms and the whole reaction is inhibited.

Fig. 1. Schematic drawing of the apparatus for study of decomposition of minerals; 1 — cooler, 2 — sample, 3 — furnace, 4 — manometer, 5 — three-way stopcock, 6 — saturator.

Fig. 2. Decomposition of the halloysite from Michalovce by gaseous CCl_4 vs. time;
□ — 500 °C, × — 600 °C, ○ — 700 °C, △ — 800 °C.

Fig. 3. Decomposition of the kaolinite from Kaňkov by gaseous CCl_4 vs. time;
× — 650 °C, ○ — 750 °C, △ — 850 °C.

Fig. 4. Decomposition of the fire-clay from ŽiarSKá Kollina by gaseous CCl_4 vs. time;
× — 600 °C, ○ — 700 °C, △ — 800 °C.

Fig. 5. Decomposition of the montmorillonite from Jelšový Potok, nontronite from Sempor and illite from Füzerradvány by gaseous CCl_4 vs. time;
● — montmorillonite, 600 °C; ● — montmorillonite, 700 °C, ○ — illite, 700 °C, + — nontronite, 700 °C.