

# بررسی اثر ترکیب بر محصولات نهایی واکنش کائولن و کلسیت

محمد صادق ساقیان، رحیم نقی‌زاده، حسین سرپولکی

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

saghian@metaleng.iust.ac.ir

**چکیده:** ترکیب‌های حاصل از واکنش کائولینیت با کلسیت دارای انواع آمورف، بلورین با ساختار لایه‌ای و بلورین با ساختار داریستی می‌باشند که در جذب یون‌های فلزی سنگین مثل  $Ni^{2+}$  از پساب‌های صنعتی اهمیت یافته‌اند. در این پژوهش پس از مطالعه رفتار حرارتی کائولن به تنهایی به رفتار حرارتی و سنتز ترکیبات آلومینوسیلیکات کلسیم از مخلوط‌های حاوی کائولن و کلسیت با نسبت‌های مولی  $CaO/Al_2O_3$  برابر ۱، ۰/۵ و ۲ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در تمام نسبت‌های مولی  $CaO/Al_2O_3$  مورد مطالعه در دمای  $900^{\circ}C$  فاز ژلینیت ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ) حاصل می‌گردد که با افزایش دما به  $1200^{\circ}C$  در نسبت‌های مولی ۰/۵ و ۱ بخش عمده آن به فاز آنورتیت ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) تبدیل می‌گردد ولیکن در نسبت مولی برابر ۲، فاز ژلینیت به عنوان فاز اصلی باقی می‌ماند.

**کلمات کلیدی:** کائولن، مولایت، آلومینوسیلیکات کلسیم، آنورتیت، ژلینیت.

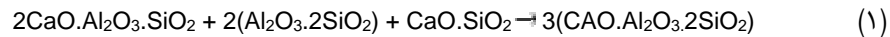
## ۱- مقدمه

کائولن جزء رس‌های پخت سفید می‌باشد که مینرال اصلی آن کائولینیت با ترکیب  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  می‌باشد و مینرال‌های فرعی سیلیس، فلدسپار پتاسیم یا میکای پتاسیک و ترکیب‌های آهن و تیتانیوم نیز در آن وجود دارد. علاوه بر استفاده کائولن در صنعت چینی مظروف و الکتریکی در صنایع دیگر نیز مصرف آن رواج دارد. ژئولیت که جزء اصلی پودرهای شوینده است به واسطه واکنش هیدروترمال کائولن با محلول NaOH تولید می‌شود. مولایت به عنوان ماده دیرگداز از واکنش حالت جامد کائولن و آلومینا و کوردیریت به عنوان پایه کاتالیست‌های اتومبیل از واکنش حالت جامد کائولن، تالک و آلومینا به دست می‌آید [۱]. واکنش کائولن با کربنات پتاسیم منجر به ایجاد ترکیب  $KAlSiO_4$  می‌گردد که جذب کاتیونی بالایی از  $Ni^{2+}$  دارد. ساختار این ترکیب شبکه سه بعدی حاوی تتراهدرال‌های  $SiO_4$  و  $AlO_4$  با یون‌های کاتیون  $K^+$  برای جبران کمبود بار یون آلومینیوم می‌باشد که در دو حالت کریستالی و آمورف وجود دارد [۲].

واکنش کائولینیت با کلسیت نیز مورد توجه فراوانی بوده است [۳-۵]. ترکیب‌های  $AeAl_2Si_2O_8$  که در آن Ae نماینده یون‌های قلیایی خاکی مثل Ca، Sr و Ba می‌باشد دارای دو نوع آمورف و کریستالین می‌باشند که نوع کریستالین آن به صورت ساختار لایه‌ای و داریستی وجود دارد [۲ و ۶ و ۷]. در ساختار لایه‌ای، لایه‌های مضاعف حاوی تتراهدرال‌های  $SiO_4$  و  $AlO_4$  می‌باشند که کاتیون‌های قلیایی خاکی در مابین لایه‌ها قرار گرفته است. برای بدست آمدن ساختار لایه‌ای ترکیب‌های فوق که قابلیت جذب کاتیونی بالایی را دارند بایستی شرایط سنتز را کنترل کرد. دو ساختار کریستالین داریستی از واکنش کائولینیت با کلسیت در دی‌گرام  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  قابل تشخیص است. اولی ژلینیت ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) با ترکیب  $CaO=40/9$ ،  $Al_2O_3=37/2$  و  $SiO_2=21/9$  wt.% و دومی آنورتیت ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) با ترکیب  $CaO=20/2$ ،  $Al_2O_3=36/6$  و  $SiO_2=20/2$  wt.% می‌باشد.

در پژوهشی نمونه حاوی کلسیت و کائولن جورجیا به نسبت مولی ترکیب آنورتیت تهیه شده و پس از تکلیس آن در  $900^{\circ}C$  به مدت ۲۴ ساعت فاز ژلینیت همراه با ترکیب  $CaAl_2Si_2O_8$  با ساختار لایه‌ای تشکیل گردید [۱]. در پژوهشی دیگر ترانوره و همکارانش [۵] به تشکیل شدن فاز ژلینیت قبل از آنورتیت اشاره کرده و دلیل تشکیل آن قبل از تبلور آنورتیت را شباهت ساختاری ژلینیت و متاکائولینیت دانسته‌اند. طبق رابطه ۱ واکنش

ژلنیت با متاکائولینیت باقیمانده و نیز ترکیب آلومینوسیلیکات کلسیمی تشکیل شده حین گرمایش منجر به تشکیل آنورتیت خواهد شد [۷].



با توجه نتایج دیگر پژوهش‌ها بررسی اثر ترکیب و دماهای بالای کلسینه کردن بر روی تشکیل فاز در سیستم  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  نیاز به بررسی بیشتر داشت بنابراین در ادامه سعی شد مطالعه بیشتری در این زمینه صورت گیرد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از کربنات کلسیم و کائولن محصول شرکت Merck استفاده گردید. جدول ۱ آنالیز شیمیایی کائولن به کار برده شده را نشان می‌دهد. جدول ۲ حاوی اطلاعات مربوط به ترکیب نمونه‌ها است که مقادیر اکسید کلسیم اضافه شده در نمونه M1 کمتر از استوکیومتری ترکیب آنورتیت، در M2 برابر با استوکیومتری و در M3 بیشتر از استوکیومتری انتخاب گردیده است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی کائولن مصرفی

L.O.I	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	درصد وزنی نوع ماده
۱۳/۰۳	۰/۵	۱/۶۰	۰/۲۳	۰/۷۹	۳۶/۶۷	۴۷/۱۸	کائولن مرک

جدول ۲- آنالیز شیمیایی نمونه‌ها

نسبت مولی CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	دیگر اکسیدها	CaO%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	کد نمونه
۰/۵	۳/۲۱	۱۰/۳۸	۳۷/۷۹	۴۸/۶۲	M1
۱	۲/۹۱	۱۸/۸۷	۳۴/۲۱	۴۴/۰۱	M2
۲	۱/۸۱	۳۱/۸۸	۲۹	۳۷/۳۱	M3

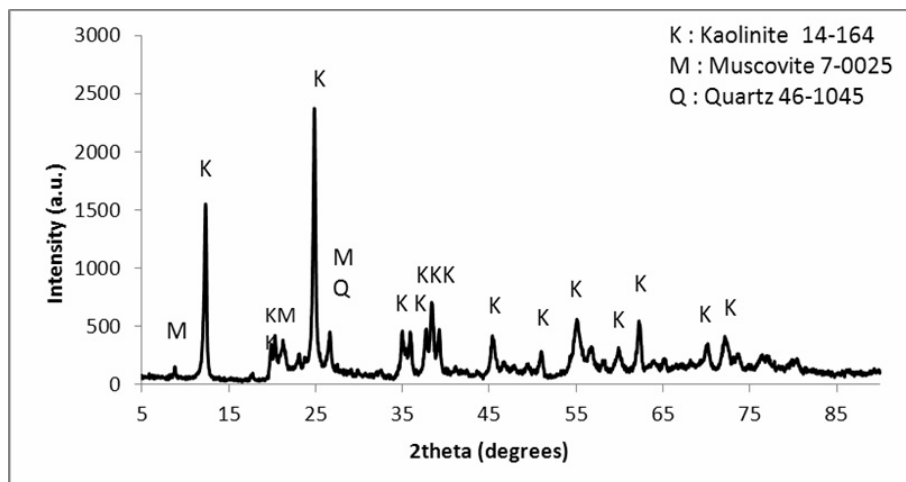
ترکیب‌های فوق مخلوط شده و پس از تهیه بریکیت سنتز حالت جامد آنها انجام شد. پخت در کوره الکتریکی با سرعت گرمایش ۱۰°C/min و با زمان نگهداری ۶-۲ ساعت در دماهای مختلف انجام شد. برای بررسی از نمونه‌ها بعد از عملیات حرارتی، الگوی XRD توسط دستگاه PHILIPS-PW1800 با تشعشع Cu K $\alpha$  و فیلتر نیکل تهیه شد. هم چنین از دستگاه‌های TG و طیف سنج مادون قرمز Bruker برای بررسی‌هایی تکمیلی کمک گرفته شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی رفتار حرارتی کائولن

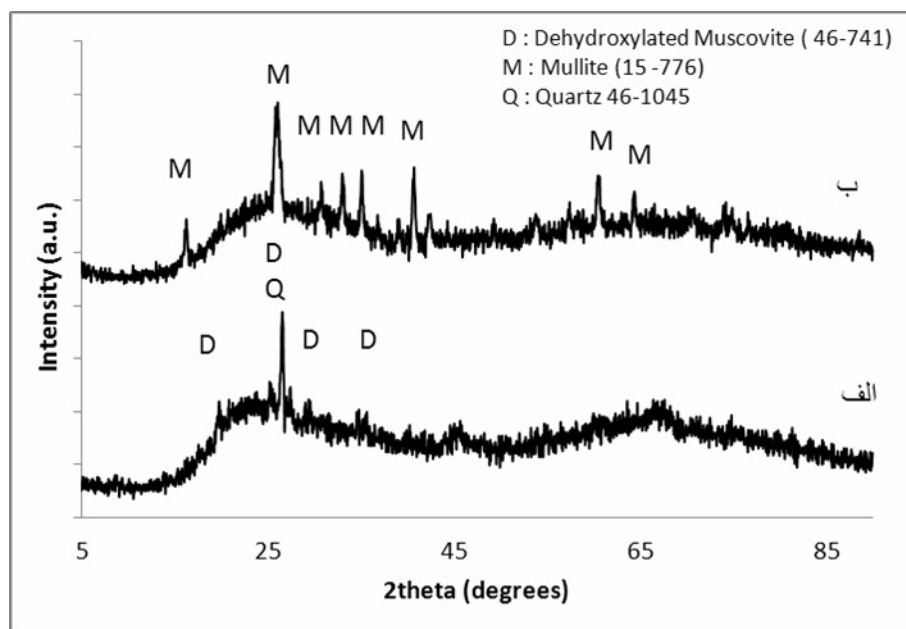
با استفاده از روش محاسباتی آنالیز مینرالی کائولن مرک محاسبه گردید و مشخص شد حاوی فاز اصلی کائولینیت  $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$  و فاز فرعی مسکویت  $(\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$  و مقادیر کمی کوارتز  $(\text{SiO}_2)$  است. مطابق با شکل (۱)، فازهای شناسایی شده در الگوی XRD این مطلب را تایید می‌کند. خروج آب ساختاری کائولن در دماهایی بین ۴۰۰°C تا ۷۰۰°C رخ داده و در دماهای بالاتر فازهای اسپینل و مولایت تشکیل می‌شوند و در مورد مسکویت خروج آب ساختاری در محدوده ۸۰۰ تا ۹۰۰°C انجام می‌شود [۹-۸]. بنابراین کائولن مرک در دماهای ۹۰۰°C و ۱۲۰۰°C به ترتیب به مدت زمان‌های ۶ و ۲ ساعت کلسینه شد و تغییرات ایجاد شده در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.





شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس کائولن مرک

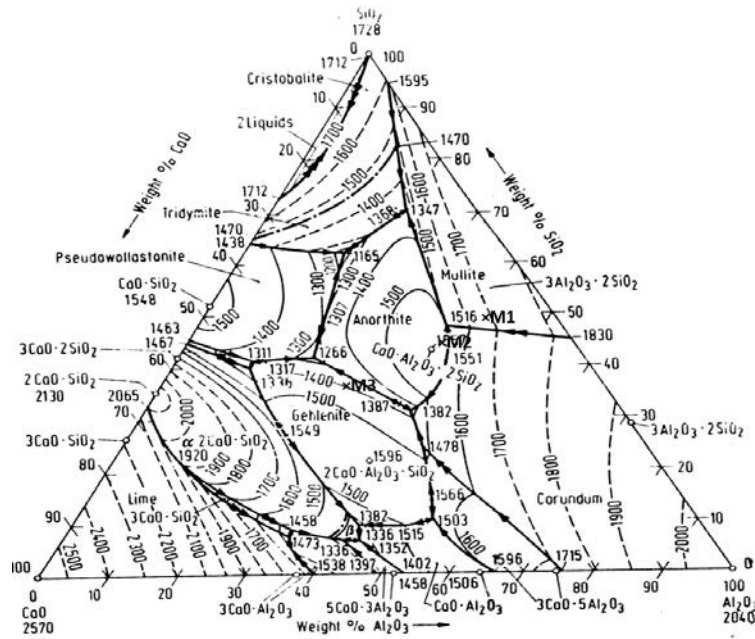
مطابق با شکل (۲-الف) نتایج الگوی XRD کائولن بعد از کلسینه کردن در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  فازهای کریستالین کوارتز و مسکویت دهیدراته و فاز آمورف را نشان می‌دهد. بر آمدگی پهن در حوالی  $25^{\circ}\text{C}$  مربوط به تشکیل متاکائولینیت آمورف می‌باشد. مسکویت در دماهای بالای  $800^{\circ}\text{C}$  آب ساختاری خود را از دست داده و به مسکویت بدون آب ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ ) تبدیل می‌شود. با اینکه درصد کوارتز در ماده اولیه کم می‌باشد ولیکن به دلیل نظم کریستالین خاص خود پیک واضحی را نشان می‌دهد. هم چنین برآمدگی پهن در ناحیه  $2\theta$   $55^{\circ}$  -  $75^{\circ}$  را می‌توان مربوط به تشکیل فاز اسپینلی حاوی سیلیسیوم و آلومینیوم دانست. با توجه به شکل (۲-ب) برای بررسی بیشتر کائولن در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت گرمایش یافت که فاز مولایت به عنوان فاز اصلی شناسایی شد.



شکل ۲- کائولن کلسینه شده (الف) به مدت ۶ ساعت در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  (ب) به مدت ۲ ساعت در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$

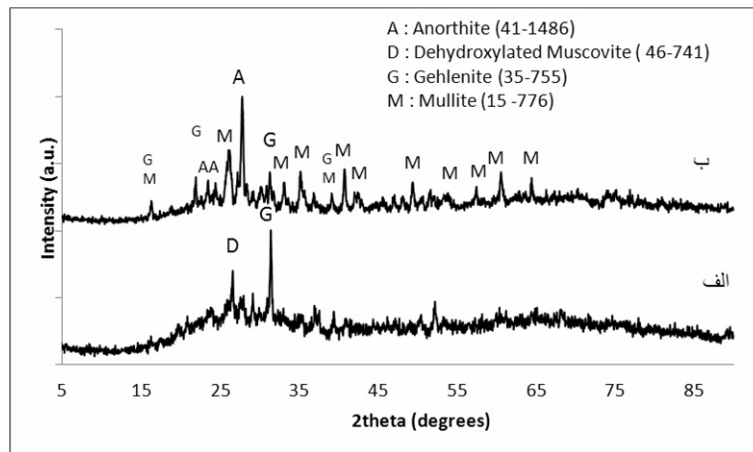
### ۲-۳- بررسی اثر ترکیب بر محصولات نهایی واکنش

مطابق با جدول ۲ به منظور بررسی اثر افزودن اکسید کلسیم بر فازهای نهایی، نمونه‌هایی با ترکیب‌های M1، M2 و M3 انتخاب گردیدند که نقاط ترکیب انتخاب شده را می‌توان به ترتیب در نواحی مولایت، آنورتیت و ژلنیت دی‌اگرام سه تایی  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  در نظر گرفت (شکل ۳).



شکل ۳- محل ترکیب‌های مورد مطالعه در دیاگرام سه تایی  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

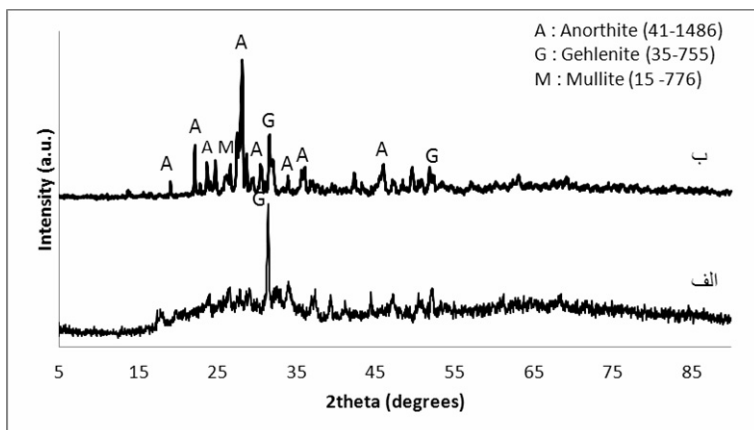
شکل (۴-الف) الگوی XRD نمونه با ترکیب M1 که در  $900^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت کلسینه شده است را نشان می‌دهد. گرمایش این نمونه سبب شد تا فاز ژلنیت تشکیل شود. پیکی‌هایی مربوط به ترکیبات همراه کائولن (مسکویت و کوارتز) نیز مورد شناسایی قرار گرفتند. برای بررسی تغییر و تحولات صورت گرفته نمونه‌ای با همین ترکیب در دمای  $1200^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت کلسینه شد (شکل ۴-ب). در دمای بالا فاز اصلی شناسایی شده در الگوی XRD نمونه آنورتیت بوده و فاز ژلنیت و مولایت نیز در کنار آن دیده می‌شود.



شکل ۴- نمونه با ترکیب M1 کلسینه شده (الف) به مدت ۶ ساعت در دمای  $900^\circ\text{C}$  (ب) به مدت ۲ ساعت در دمای  $1200^\circ\text{C}$

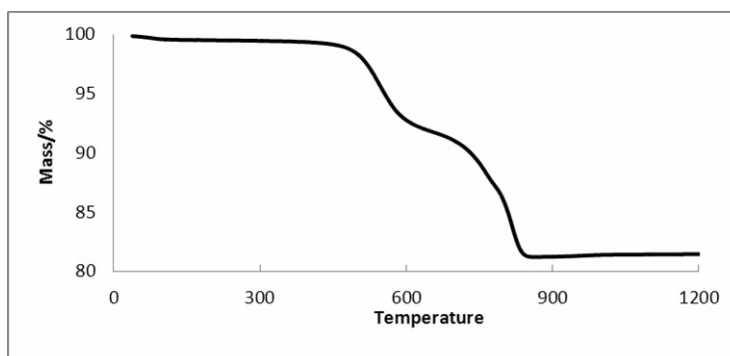
نمونه‌هایی با ترکیب M2 نیز در دماهای  $900^\circ\text{C}$  و  $1200^\circ\text{C}$  تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. نقطه ترکیب انتخاب شده را می‌توان حدوداً در ناحیه آنورتیت دیاگرام سه تایی  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  دانست. مطابق با شکل (۵-الف) شدت پیک‌های ژلنیت در نمونه کلسینه شده در  $900^\circ\text{C}$  بیشتر از نمونه با ترکیب M1 است. با افزایش دمای تکلیس به  $1200^\circ\text{C}$ ، فاز اصلی تشکیل شده آنورتیت بوده و مقادیر کمی فاز ژلنیت مشاهده شد (شکل ۵-ب). بنابراین با توجه به نتایج دیگر پژوهش‌ها [۱۰] روند تشکیل فاز آنورتیت به این صورت است که در مرحله اول ژلنیت که فاز میانی است که از واکنش متاکائولینیت و کلسیم بدست آمده و به تدریج با افزایش

دما به آنورتیت تبدیل می‌شود. اما اثر افزایش درصد اکسید کلسیم علاوه بر افزایش تبلور فاز ژلنیت در دمای  $900^{\circ}\text{C}$ ، تبلور کمتر فاز مولایت نسبت به نمونه‌های M1 است که در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  کلسینه شده‌اند.

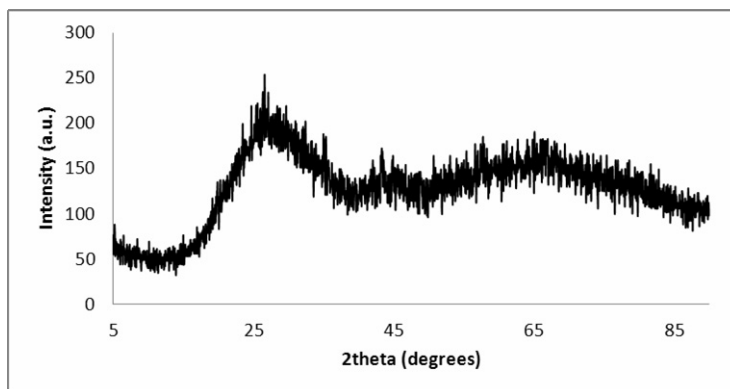


شکل ۵- نمونه با ترکیب M2 کلسینه شده (الف) به مدت ۶ ساعت در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  (ب) به مدت ۲ ساعت در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$

به منظور بررسی تغییر و تحولات صورت گرفته قبل از تشکیل فاز ژلنیت، ابتدا از آنالیز TG برای بررسی نمونه با ترکیب M2 استفاده گردید. مطابق با شکل (۶) منحنی TG نمونه، دو مرحله کاهش وزن در محدوده دمایی  $400^{\circ}\text{C}$  تا  $600^{\circ}\text{C}$  و نیز  $600^{\circ}\text{C}$  تا  $820^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. نخستین کاهش وزن از حدود  $400^{\circ}\text{C}$  آغاز شده و در  $537^{\circ}\text{C}$  شدت می‌یابد که مربوط به خروج آب ساختاری کائولینیت و تبدیل آن به متاکائولینیت است. در مرحله بعد کاهش وزن مربوط به تجزیه کربنات کلسیم و خروج  $\text{CO}_2$  می‌باشد که در حوالی  $820^{\circ}\text{C}$  پایان می‌پذیرد. بنابراین نمونه‌ای با همان ترکیب در دمای  $820^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت کلسینه شد و توسط آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه این آزمایش نشان داد قبل از تبلور فاز ژلنیت، نمونه آمورف است (شکل ۷).

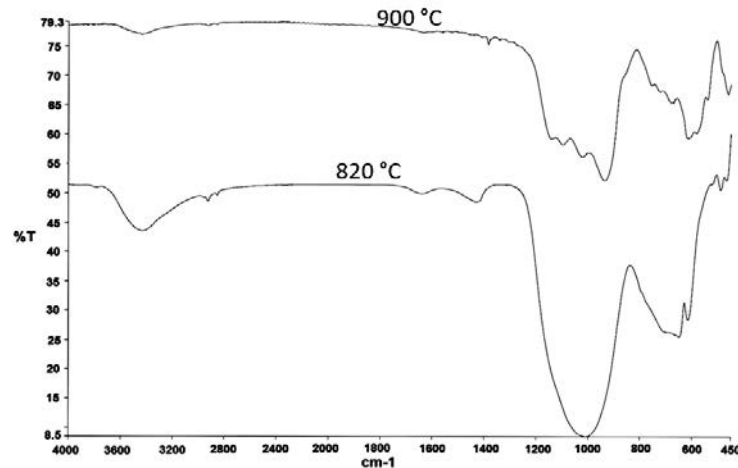


شکل ۶- منحنی‌های TG نمونه M2



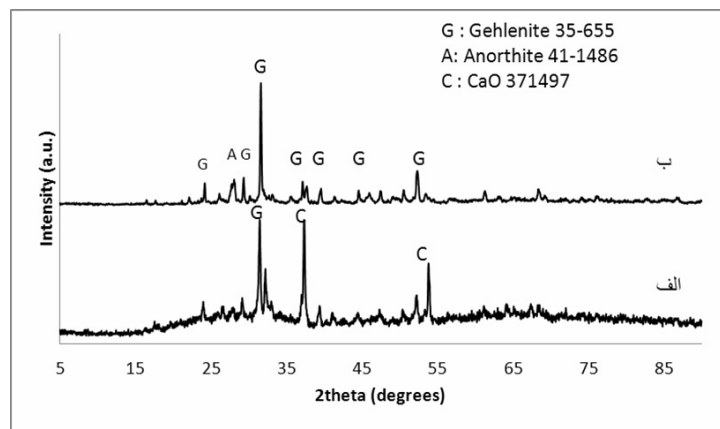
شکل ۷- نمونه با ترکیب M2 کلسینه شده به مدت ۶ ساعت در دمای  $820^{\circ}\text{C}$

همچنین از دستگاه طیف سنج مادون قرمز برای بررسی‌هایی تکمیلی کمک گرفته شد. شکل (۸) مقایسه دو نمونه کلسینه شده در  $820^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. با توجه به منبع مطالعاتی [۴] وجود پیک قوی و پهن در ناحیه‌ای در حدود  $1000 - 900\text{ cm}^{-1}$  در طیف جذب فرسرخ نمونه‌ها که مربوط به ارتعاش کششی Si-O-Al است نشان دهنده آمورف بودن نمونه آلومینوسیلیکات کلسیمی است و با افزایش دما و تبلور موادی مانند ژلنیت و آنورتیت به چند پیک کوچک‌تر تقسیم می‌شود.



شکل ۸- طیف جذب فرسرخ نمونه M2

در ادامه ترکیب با فرمول M3 مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب این نمونه در ناحیه ژلنیت در دیاگرام سه تایی  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  واقع است. مطابق با شکل (۹) مانند نمونه‌های قبل با فرمول‌های M1 و M2 بعد از کلسینه کردن در  $900^{\circ}\text{C}$  فاز ژلنیت پدیدار شد. در این نمونه به دلیل افزایش میزان اکسید کلسیم، فاز CaO نیز دیده می‌شود. کلسینه کردن نمونه M3 در  $1200^{\circ}\text{C}$  نشان داد افزایش اکسید کلسیم سبب پایدار ماندن فاز ژلنیت می‌شود زیرا در این دما در الگوی XRD آنها ژلنیت به عنوان فاز اصلی دیده شد. علاوه بر ترکیب ژلنیت فاز آنورتیت نیز به مقدار کمی در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه یافت شد اما اثری از مولایت دیده نشد.



شکل ۹- نمونه با ترکیب M3 کلسینه شده (الف) به مدت ۶ ساعت در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  (ب) به مدت ۲ ساعت در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$

## ۴- نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که

- ۱- با کلسینه کردن کائولن در  $900^{\circ}\text{C}$ ، فاز آمورف متاکائولینیت تشکیل شد. فاز باقیمانده کوارتز به همراه مقداری فاز مسکوویت دهیدراته شده نیز مشاهده گردید.

- ۲- با کلسینه کردن مخلوط حاوی کائولن و کلسیت در  $820^{\circ}\text{C}$  آلومینوسیلیکات کلسیم آمورف به دست آمد.
- ۳- با حرارت دادن نمونه‌های حاوی کائولن و کلسیت دارای نسبت‌های مولی  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  برابر ۱/۵، ۱ و ۲ در  $900^{\circ}\text{C}$  فاز ژلنیت به همراه فازهای دیگر مشاهده گردید که با افزایش دما به  $1200^{\circ}\text{C}$  در نمونه‌های با نسبت‌های مولی ۱/۵ و ۱ بخش عمده آن به آنورتیت تبدیل شد ولیکن در نسبت مولی ۲، ژلنیت به عنوان فاز اصلی باقی ماند.
- ۴- پس از حرارت دادن نمونه‌های حاوی کائولن و کلسیت در  $1200^{\circ}\text{C}$ ، در نسبت مولی  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  برابر ۱/۵ را فاز مولایت نیز حاصل شد ولیکن در نمونه‌های حاوی نسبت مولی برابر ۲ این فاز مشاهده نشد.

## مراجع

1. K. Okada, N. Watanabe, K. Jha, Y. Kameshima, V. Jha, Y. Kameshima, A. Yasumori and J. D. MacKenzie, "Effects of grinding and firing conditions on  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  phase formation by solid-state reaction of kaolinite with  $\text{CaCO}_3$ ", *Appl. Clay Sci.* 23: 329 – 336 (2003).
2. K. Okada, N. Watanabe, V. K. Jha, Y. Kameshima, A. Yasumori and J. D. Mackenzie, "Uptake of various cations by amorphous  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  prepared by solid-state reaction of kaolinite with  $\text{CaCO}_3$ ", *J. Mater. Chem.* 13:550-556(2003).
3. V. K. Jha, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, K. J. D. MacKenzie, "Uptake properties of  $\text{Ni}^{2+}$  by  $n\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  ( $n = 1-4$ ) prepared from solid-state reaction of kaolinite and calcite", *J. Hazard. Mater.* 123:281-287(2005).
4. V. K. Jha, Y. Kameshima, K. Okada and K. J. D. MacKenzie, " $\text{Ni}^{2+}$  uptake by amorphous and crystalline  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  synthesized by solid-state reaction of kaolinite", *Sep. Purif. Technol.* 40:209-215(2004).
5. K. Traore, T. S. Kabre and P. Blanchart, "Gehlenite and anorthite crystallization from kaolinite and calcite mix", *J. Ceram. Int.* 29 : 377–383 (2003).
6. K. Okada, M. Shimazu, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. J. D. Mackenzie, "Simultaneous uptake of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  by amorphous  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  compounds", *Journal of colloid and interface science.* 3059: 229-238 (2007).
7. M. Djuric, B. Zivanovic, L. P. Stojkanovic and J. Ranogajec, "Computerized thermodynamic analysis of reactions during sintering of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system", *Cem. Concr. Res.* 22: 139-148 (1992).
8. G. L. Lecomte, J. P. Bonnet, P. Blanchart, "A study of the influence of muscovite on the thermal transformations of kaolinite from room temperature up to  $1100^{\circ}\text{C}$ " *J. Mater. Sci.* 42:8745-8752 (2007).
9. O. Castelein, B. soulestein, J. Blanchart, "The influence of heating rate on thermal behavior and mullite formation from kaolin raw material", *J. Ceram. Int.* 27 : 517-522 (2001).
10. L. B. Kong, Y. Z. Chen, T. S. Zhang, J. Mab, F. Boey and H. Huang, "Effect of alkaline-earth oxides on phase formation and morphology development of mullite ceramics", *J. Ceram. Int.* 30 : 1319-1323( 2004).

