

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Termička stabilnost kaolina
ZAVRŠNI RAD

Antonija Vukosav

132

Split, ožujak 2013.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET, SPLIT
Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Termička stabilnost kaolina
ZAVRŠNI RAD

Antonija Vukosav

132

Split, ožujak 2013.

Rad je izrađen na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Zavodu za anorgansku tehnologiju, pod mentorstvom dr. sc. Dražana Jožića, doc.

Ovom prigodom željela bih se zahvaliti mentoru dr.sc. Dražanu Joziću , doc. na bezuvjetnoj pomoći i uloženom vremenu i trudu pri osmišljavanju , izvedbi i pisanju ovog rada. Zahvaljujem se i dr.sc. Darku Tibljašu, red.prof., Zavod za Minerologiju i petrografiju, PMF Zagreb na načinjenim XRD snimcima. Također bih se zahvalila i tehničaru Stipi Čubelicu na savjetima prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela završnog rada.

Zadatak završnog rada

Zadatak završnog rada je odrediti stupanj dehidroksilacije (razgradnje kaolina) i strukturne promjene koje se dešavaju grijanjem uzorka kaolina pri povišenim temperaturama. U tu svrhu uzorak kaolina biti će grijan pri temperaturi od 105°C, 3 sata radi uklanjanja vlage, a potom pri povišenim temperaturama pri 450, 550, 650 i 750 °C. Termička obrada sirovine će biti u trajanju od 2, 4 i 6 sati. Iz vrijednosti promjene mase uzoraka, prije i poslije grijanja utvrdit će se stupanj dehidroksilacije dok će se primjenom infracrvene spektroskopije (FTIR) i difrakcije rendgenskih zraka (XRD) na polikristalnim uzorcima dobivenim nakon termičke obrade utvrdit nastala strukturna promjena.

Sažetak

Kaolin kao prirodni mineral gline, predstavlja dostupan, vrlo koristan i često korišten materijal u različitim industrijama. Međutim u cementnoj industriji ili pak u procesima geoplimerizacije i priprave geopolimera predstavlja materijal koji osim fizikalne uloge (punilo) ne pokazuje značajniju kemijsku reaktivnost u smislu sudjelovanja u procesima hidratacije i/ili geoplimerizacije. Međutim, procesima termičke obrade pri višim temperaturama, povećava se njegova reaktivnost u alkalijskom mediju što se pripisuje promjenama u strukturnom uređenju. Naime, kao konačni produkt termičke obrade (temperature iznad temperatura dehidroksilacije kaolina) nastaje amorfn, reaktivna aluminosilikatna forma kaolina tzv. metakaolin. Metakaolin pokazuje značajnu reaktivnost u alkalijskom mediju, te se koristi u pripravi kompozitnih materijala kao što su cementi i geopolimeri (alkalijski mediji).

U ovom radu korišten je kaolin p.a. (Carlo Erba) kao sirovina za proizvodnju metakaolina. Kaolin je termički obrađen pri temperaturama od 450, 550, 650, 750 i 850°C uz vremensko ograničenje termičke obrade na 2, 4 i 6 sati. Nakon grijanja uzoraka određen je gubitak mase (vaganje uzorka prije i poslije žarenja), a strukturne promjene nastale kao posljedica grijanja određene su primjenom infracrvene spektroskopije (Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)) i difrakcije X-zraka na polikristalnim uzorcima (X-ray diffraction (XRD)).

Rezultati mjerenja ukazuju da se proces dehidroksilacije glinenog minerala kaolina odvija tek na temperaturama iznad 550°C, što je uočeno kako pri mjerenjima promjene mase i određivanja stupnja dehidroksilacije, ali isto je potvrđeno i primjenom FTIR i XRD. Novonastala strukturno neuređena forma kaolina, metakaolin, ne pokazuje razliku u strukturnom uređenju bez obzira da li je nastao grijanjem uzorka pri 650 odnosno pri 850°C, ali isto vrijedi i za vrijeme zadržavanja pri određenoj temperaturi. Naime stupanj dehidroksilacije ali i strukturne promjene kaolina nakon jednog i šest sata grijanja, pri temperaturama iznad 650°C, je u potpunosti jednak. Međutim sa ekonomskog aspekta cilj provedbe procesa uvijek je što manja potrošnja energije, uz što veću učinkovitost procesa. U ovim eksperimentalnim uvjetima, jasno je da je vrijeme grijanja uzorka pri temperaturama iznad 650°C preporučeno na 1 sat.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. OPĆENITO O GLINAMA	3
2.1.1. PLASTIČNOST	4
2.1.2. PONAŠANJE GLINE PRI SUŠENJU I PEČENJU	5
2.2. MINERALI GLINA I NJIHOVA STRUKTURA	6
2.2.1. KAOLINITSKI TIP SLOJA	7
2.2.2. MONTMORILONITSKI TIP SLOJA	9
2.2.3. KLORITNI TIP SLOJA	13
2.3. PRIMJENA GLINA I GLINENIH MINERALA	14
2.4. TERMIČKA STABILNOST I PRIMJENA KAOLINA/METAKAOLINA	16
2.4.1. TERMIČKA STABILNOST KAOLINA	17
2.5. METAKAOLIN I NJEGOVA PRIMJENA	18
2.5.1. PRIMJENA METAKAOLINA U CEMENTNOJ INDUSTRIJI	19
2.5.2. PRIMJENA METAKAOLINA U PROCESIMA SINTEZE GEOPOLIMERA	19
2.6. VAŽNOST I ZNAČAJ METAKAOLINA U SINTEZI GEOPOLIMERA	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. MATERIJALI I UVJETI PRIPRAVE UZORKA	22
3.2. ODREĐIVANJE SADRŽAJA ADSORBIRANE VLAGE	22
3.3. TERMIČKA OBRADA KAOLINA PRI VISOKIM TEMPERATURAMA I ODREĐIVANJE STUPNJA KALCINACIJE	23
3.4. INFRACRVENA SPEKTROFOTOMETRIJA (FTIR)	26
3.5. DIFRAKCIJA RENDGENSKOG ZRAČENJA NA POLIKRISTALNIM UZORCIMA (X - RAY DIFFRACTION, XRD) I ANALIZA DIFRAKCIJSKIH SLIKA	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
TABLICA 7. PRIKAZUJE TEORETSKE I EKSPERIMENTALNE VRIJEDNOSTI APSORPCIJSKIH VRPCA U UZORKU KAOLIN ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	33
5. ZAKLJUČAK	36
6. LITERATURA	37

1. UVOD

Glina i glineni minerali imaju široku primjenu u industriji, u procesima proizvodnje vatrostalnih materijala, cementa i cementnih kompozitnih materijala kako u fazi proizvodnje tako i u fazi pripreme cementnih kompozita. Najčešće korišteni dodatci u pripravi cementnih kompozita su granulirana troska visoke peći, leteći pepeo, silikatna prašina ili pak metakaolin. Značaj ovih dodatka pripisuje se njihovoj aktivnoj ulozi u hidrataciji cementa (kemijski aktivna uloga) kao pucolanski aktivnih dodatka, koja se očituje kroz pucolanske reakcije. U ranoj fazi hidratacije navedeni dodatci imaju ulogu punila (fizikalna uloga), a u kasnijoj fazi hidratacije se javlja njihova kemijska uloga kroz odvijanje pucolanskih reakcija. U tim reakcijama sudjeluje amorfni dio aluminosilikatnih komponenti, korištenih dodataka, sa hidratacijom nastalim portlanditom (Ca(OH)_2 , u kemiji cementa označavan kao CH). Metakaolin spada u grupu vrlo reaktivnih dodataka. Sudjelovanje metakaolina u ovoj reakciji doprinosi povećanju sadržaja C-S-H faze, koja je inače odgovorna za fizikalno-kemijska svojstva cementnih kompozita. Ovo povećanje sadržaja C-S-H faze prvenstveno vodi povećanju mehaničkih svojstava, kao što je tlačna i savojna čvrstoća ali i povećanju gustoće strukture cementnog kompozita, sve navedeno je popraćeno i snižavanjem sadržaja slobodnog, u vodi topivog i kemijski reaktivnog portlandita (CH). S toga, uporaba metakaolina (kao i drugih pucolanski aktivnih dodataka kao što je leteći pepeo, silikatna prašina, granulirana troska...) u cementnoj industriji ima poseban značaj jer ima značajan utjecaj na trajnost i stabilnost konstrukcijskih elemenata u uvjetima uporabe ovih materijala, posebno kad je riječ o agresivnim sredinama kao što je npr. morska voda. Druga važna primjena metakaolina je u procesima pripreme novih bezcementnih veziva tzv. geopolimera, koji se odlikuju vrlo visokim ranim čvrstoćama (posebno tlačne čvrstoće). U usporedbi sa cementima, tlačne čvrstoće geopolimera nakon samo jednog dana geopolimerizacije su reda veličine koju cementi kompoziti postižu tek nakon 28 dana hidratacije. Otpornost na agresivne medije (utjecaj klorida i sulfata) geopolimera u odnosu na cimente je značajno veća. Razlog tomu je kemijski sastav geopolimerne matrice, gdje nema kemijski reaktivnih sastojaka koji bi mogli reagirati sa sulfatima i kloridima. Treće vrlo važno svojstvo geopolimera je vrlo visoka toplinska otpornost, gdje uzorci grijani čak i iznad 1000°C pokazuju gubitak mehaničkih svojstava za 25%, dok kod cementnih kompoziti pri tim temperaturama u potpunosti gube mehanička svojstva.

Međutim za primjenu u cementnoj industriji, ali i u procesima geopolimerizacije bitno je odrediti uvjete pripreme metakaolina uz zadovoljavanje ekonomije uz istovremeno zadržavanje što veće reaktivnosti. Reaktivnost metakaolina u alkalijskom mediju ovisi prvenstveno o njegovoj strukturi. Općenito vrijedi da povećanje sadržaja amorfne faze, raste i reaktivnost. Sadržaj amorfne faze ovisi o načinu pripreme metakaolina, odnosno temperaturi obrade, vremenu trajanja termičke obrade, ali i brzini hlađenja materijala. U ovom radu stoga

biti će ispitan utjecaj različitih temperatura i vremena grijanja kaolina: Za svaku temperaturu i vrijeme grijanja odredit će se stupanj dehidroksilacije kao i strukturna promjena koja je prisutna u konačnom uzorku.

2. OPĆI DIO

2.1. OPĆENTO O GLINAMA

Glina je mineraloški sediment nastao raspadanjem različitih magmatskih i silikatnih stijena pod djelovanjem atmosferilija i drugih utjecaja (mehaničko, kemijsko i organsko raspadanje). Mehaničko raspadanje uzrokuje atmosferske promjene temperature, mraz, padaline i vjetar. Temperaturne razlike tijekom dana i noći u toplim krajevima djeluju destruktivno na stijene. U hladnim krajevima razaranje uzrokuje smrzavanje vode u šupljinama stijena, pritom se stijene lome i padaju niz planine u dolinske predjele. Vode planinskih potoka i rijeka kao i ledenjaci odvlače te produkte raspadanja dalje, ostavljajući ih bilo gdje u obliku nanosa. Isto djelovanje ima vjetar samo slabijeg intenziteta. Kemijsko raspadanje izaziva materijalnu promjenu minerala iz kojih su sastavljene stijene. Ugljični dioksid uz pomoć kiše ima razarajuće djelovanje na stijene. Velik utjecaj u raspadanju imaju topli i hladni mineralni izvori, plinovi, vulkanske pare i vode u močvarama koje sadržavaju kiselinu niske pH vrijednosti. Organsko raspadanje izazivaju niža živa bića (mikrobi i bakterije), koji prodiru u najsitnije pukotine stijena, nastanjuju se i umiru, gdje s plinom ugljikom stvaraju potrebne uvjete za nastanak humusa. [1]

Gline čine 70 % svih sedimentnih stijena, a nalazimo ih u primarnim i sekundarnim nalazištima. Primarna nalazišta su u dubini zemljine kore i tu nalazimo čistu nezagađenu glinu. Ona se naziva porculanska glina ili kaolin (bijela zemlja). Sekundarna nalazišta su ona gdje je glina pod različitim utjecajima, a to su nečiste gline koje imaju puno primjesa zemlje, šljunka i sl.

Među mineralima glina najvažniji su kaolinit, ilit, montmorilonit i drugi aluminijski silikati. Sporednim sastojcima u glinama smatramo zrna kvarca i jako rijetko cirkona, apatita, granata i drugih. Gline često kao primjese sadrže i hidrokside željeza koje stijenu pigmentiraju crvenkasto, žuto ili tamnocrveno. Često sadrže i organske supstance, koje im opet daju tamnosivu ili crnu boju dok male količine mangana boje stijenu zelenkasto.

Premda pojam glina predstavlja zajedničko ime svih sirovina, od najčistije kaolinske baze do nečiste ilovice za proizvodnju opeka, ipak ih dijelimo u više skupina:

- 1) gline s visokim udjelom aluminijskog oksida, bez primjesa oksida željeza
- 2) gline s visokim sadržajem aluminijskog oksida i manjim količinama oksida željeza
- 3) gline s malom količinom aluminijskog oksida i većim postotkom oksida željeza
- 4) gline s malom količinom aluminijskog oksida i većom količinom oksida željeza i kalcijeva karbonata

U prvu skupinu glina spadaju svi kaolini, kao i gline za proizvodnju porculana. Drugu skupinu predstavljaju gline za bolje proizvode keramike. Treća skupina obuhvaća gline za proizvodnju opeka crveno pečene glinene keramike. Četvrtoj skupini pripadaju obična ilovača i lapor. [1]

Osnovne fizikalno–kemijske karakteristike glina su: bubrenje, upijanje i zadržavanje vode, nepromoćivost i s njom u uskoj vezi plastičnost, adsorpcija drugih iona i mogućnost izmjene vlastitih iona s ionima iz disperznog sredstva

Da bi se glina uspješno primijenila u svojoj osnovnoj namjeni njoj se određuju osnovne karakteristike ispitivanjem:

- 1) *plastičnosti*
- 2) *ponašanja pri sušenju*
- 3) *ponašanja pri pečenju*
- 4) *sposobnost upijanja i zadržavanja vode*

2.1.1. PLASTIČNOST

Osnovno svojstvo svih minerala koji ulaze u sastav gline je slojevita struktura i sposobnost da se na površini ili između slojeva apsorbira voda. Radi toga gline u vodi nabubre i postaje plastične. Plastičnost gline predstavlja svojstvo gline da se zamiješana s vodom pod određenim uvjetima (povišen tlak, temperatura) da oblikovati, pri čemu stečeni oblik trajno zadrži.

Bubrenje glina nastaje kad glina apsorbira vodu ili kada se kationi, koji se nalaze između silikatnih slojeva, hidratiziraju i slojevi se razmiču. Glina ima važnu ulogu za rast biljaka, jer apsorbira vodu (kationi između slojeva se hidratiziraju) a voda otapa različite katione, zato je glina izvor i spremište iona potrebnih za rast biljaka.

Sposobnost gline da upija i zadržava vodu je svojstvo koje je usko povezano sa svojstvom plastičnosti gline. Sposobnost upijanja vode ili higroskopnost ovisi o specifičnoj površini glinenih čestica i što su čestice sitnije ili finije njihova je specifična površina veća i veća je mogućnost upijanja vode, a time je i glina plastičnija. S upijanjem vode usko je povezan i pojam normalne konzistencije glina koja daje glineno tijesto najveće plastičnosti i jačine na kidanje. U praktičnoj namjeni pojam normalne konzistencije glinenog tijesta podrazumijeva konzistenciju pri kojoj glina sadrži maksimalni iznos vode, a glinena masa se ne lijepi za prste.

Prema upijanju, odnosno hidrofilnosti glina, one se mogu podijeliti na:

- 1) *vrlo plastične*
- 2) *plastične*
- 3) *slabo plastične gline*

Plastičnost ovisi o veličini čestica gline. Površina čestica glina je hidrofilna, tj. privlači vodu. Zbog toga pojedini agregati čestica zamiješani s vodom stvaraju oko sebe apsorbirani vodeni plašt, koji kao neko mazivo, olakšava međusobno klizanje. Sve prirodne gline osim što sadrže

glinene minerale, sadrže i druge primjese koje im povećavaju ili smanjuju plastičnost. Svaka kristalizirana tvar pa i najfinije usitnjena (ako ne pokazuje izrazita hidrofilna svojstva) dodana glini smanjuje njezinu plastičnost. Na isti način djeluje i dodatak alkalija. Pri dodiru s vodom agregati čestica gline nabijaju se negativnim električnim nabojem. Dodatkom malih količina alkalija povećava se električni naboj, a time i međusobno odbijanje pojedinih čestica u agregatu, što za posljedicu ima raspadanje samog agregata na pojedine čestice koje se međusobno zbog djelovanja naboja jako odbijaju. Konačan rezultat takvog djelovanja je da glina gubi plastičnost i postaje žitka i tečljiva, pa se može lijevati i u kalupe. Ovo svojstvo se koristi u keramici za proizvodnju određenih keramičkih materijala složenih oblika i tankih stijenki.

Prema stupnju plastičnosti gline dijelimo u tri grupe :

- 1) **plastične smjese** (gline i kaolini), koje skupa s vodom stvaraju masu, primjerenu za modeliranje
- 2) **neplastične smjese** koje sadržavaju talitelje (feldspat, kalcijev karbonat, pijesak, kremen, liskun ili tinjac) s kojima se mijenja sposobnost smjese (poroznost, sakupljanje, otpornost na temperaturne promjene, pojave prihvatanja cakline)
- 3) **smjese za bojanje** površine ili glaziranje

Gline koje pokazuju veliku plastičnost nazivaju se i tzv. masne gline, dok se one slabe plastičnosti zovu još i posne gline.

2.1.2. PONAŠANJE GLINE PRI SUŠENJU I PEČENJU

Sušenje je proces uklanjanja vode iz reakcijskog sustava. To je složeni proces, pri kojem dolazi do prijenosa ili transporta vode iz unutrašnjosti materijala preko kapilarnog sustava na površinu predmeta odakle voda isparava. Prema tome za provedbu ovog procesa odgovorni su brzina difuzije i brzina isparavanja. Proces sušenja glinenih materijala prati pojava skupljanja. Skupljanje prilikom sušenja i poslije pečenja je intenzivno, odnosno glineni predmet postaje manji, skuplja se. Ovdje se radi o linearnom skupljanju. Tijekom sušenja na zraku gline gube veće količine vode (ne svu, ostaje oko 6% kod masnih, a kod posnih glina oko 4% vode). Kod pečenja gline kemijski se gubi sva voda te nastaje daljnji proces skupljanja što ima za posljedicu smanjenje volumena keramičkog predmeta. Prilikom sušenja na zraku ili pečenja u peći, trenutak skupljanja je različit i kod masnih i posnih glina. Masne gline se jako skupljaju prilikom sušenja, dok prilikom pečenja imaju manji intenzitet gubljenja volumena. Posne gline bogate kaolinom, imaju suprotni efekt: pri sušenju se manje skupljaju, dok se kod pečenja njihovo skupljanje intenzivira.

Čvrstoća gline [1] predstavlja njezinu otpornost prema stupnju lomljivosti uzrokovane udarom, pritiskom ili savijanjem. U osušenom stanju čvrstoća ovisi o:

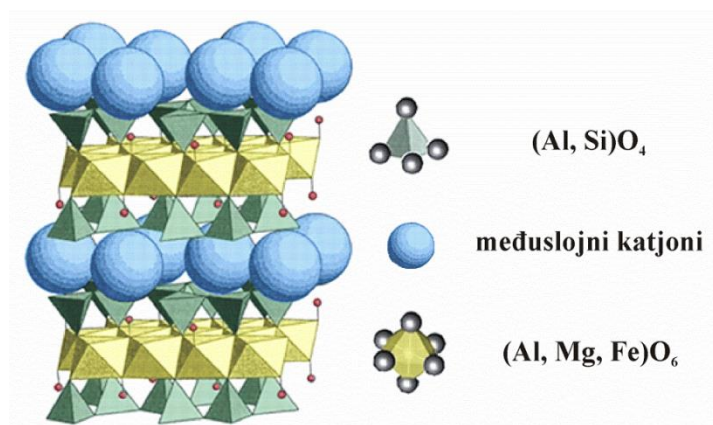
- 1) **vrsti gline** (masne gline imaju veću čvrstoću od posnih)

- 2) **njezinoj preradi**, sitnozrnate gline imaju u suhom stanju veću čvrstoću od onih s grubljim zrnima (prisutnost različitih skupina zrnaca također određuje čvrstoću gline)
- 3) **načinu obrade** (predmeti iste smjese imaju veću čvrstoću od onih koji su izrađeni na lončarskom kolu)
- 4) **vlažnost gline** (najveću čvrstoću pokazuju glinene smjese koje u sebi nemaju vode)

Osim spomenutih podjela, gline se mogu podijeliti i prema vatrostalnosti (vatrostalnost gline predstavlja svojstvo koje glina pokazuje kroz otpornost na mehanička i kemijska djelovanja pod utjecajem visoke temperature) na **lako taljive** (temperatura taljenja im je ispod 1350 stupnjeva), **teško taljive** (temperatura taljenja im je od 1350- 1380 stupnjeva) i **ne taljive gline** (točka taljenja im je 1580 stupnjeva).

2.2. MINERALI GLINA I NJIHOVA STRUKTURA

Najvažniji elementi gline su glineni minerali. Svi glineni minerali pokazuju posebna fizikalno-kemijska svojstva, koja su posljedica njihove strukturne građe. Ove osnovne strukturne jedinice od kojih su izgrađeni minerali glina su tetraedarski i oktaedarski koordinirani kationi Si^{4+} i Al^{3+} sa kisikovim atomima. OH^- ioni su raspoređeni oko malih kationa silicija i aluminijskih. Međusobnim spajanjem tetraedarskih grupa nastaju tetraedarski ili t-slojevi, a međusobnim spajanjem oktaedarskih grupa nastaju oktaedarski ili o-slojevi. Tetraedarski i oktaedarski slojevi su dvije strukturne jedinice koje ulaze u sastav kristalne rešetke svakog slojevitog silikata, odnosno glinenog minerala. Osnovni tipovi slojevitih glinenih minerala nastali su kondenzacijom oktaedarskih i tetraedarskih slojeva.



Slika 1. Prikaz strukturnog modela glinenih minerala

Prema načinu [2] na koji je kondenzacija izvedena razlikujemo tri osnovna tipa novonastalih slojeva:

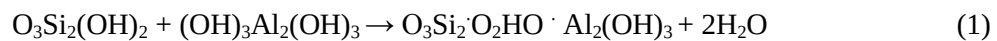
- a) **kaolinitski tip sloja** (sudjeluje 1 tetraedarski i 1 oktaedarski tip sloja, 1:1)
- b) **montmorilonitski tip sloja** (sudjeluju 2 tetraedarska i 1 oktaedarski tip sloja, 2:1)

- c) **kloritni tip sloja** (nastaje kada u strukturi između montmorilonitskih slojeva 2: 1 dolazi 1 brucitni sloj, 2: 1: 1)

Glineni minerali, slojeviti silikati dijele se na dvije velike grupe, kaolinitsku i montmorilonitsku grupu slojevitih silikata.

2.2.1. KAOLINITSKI TIP SLOJA

Poling je smatrao da kaolinitski tip sloja nastaje kondenzacijom jednog tetraedarskog i jednog oktaedarskog sloja i zato se označava kao tip sloja 1: 1. Jednadžba kondenzacije dana je slijedećim izrazom :

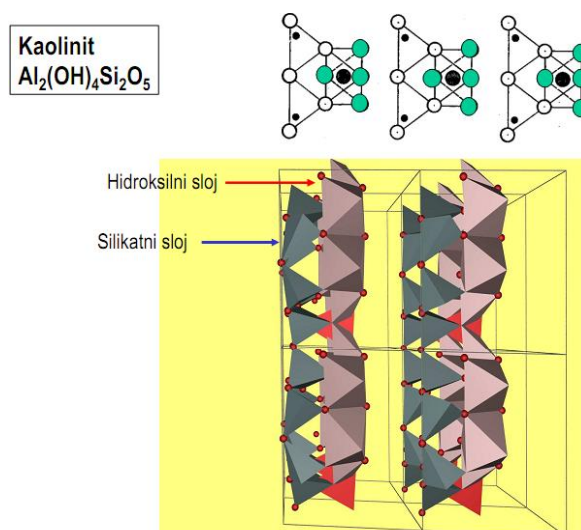


kaolinitski sloj

Kondenzacijom nastala zajednička mrežna ravnina, O_2OH , u centru kaolinitskog sloja sastoji se od kisikovih atoma, koji su nastali iz OH^- grupa „bivših“ vrhova tetraedra i iz OH^- grupe koja nije sudjelovala u kondenzaciji, treće OH^- grupe iz OH ravnine oktaedarskog sloja. Veza oktaedarskog i tetraedarskog sloja je kemijska veza ostvarena preko zajedničkih kisikovih atoma. Hidroksilna (OH^-) grupa se kondenzacijom u novonastaloj mrežnoj ravnini, nalazi iznad centra heksagonskih praznina osnovnih kisikovih mrežnih ravnina. Novonastala mrežna ravnina je ravnina je gusto pakiranje kisikovih atoma i OH^- grupa, koje nisu sudjelovale u procesu kondenzacije. Kisikovi atomi ponovno grade heksagone u čijim se centrima nalaze OH^- grupe.

Kaolinitski tip sloja imaju minerali *kaolinit*, *haloizit* i *serpentin*.

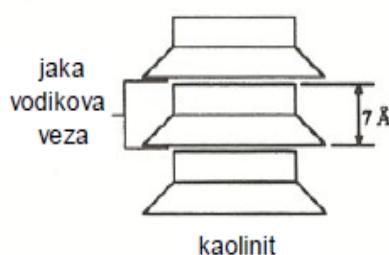
Kaolinit $\text{Al}(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ predstavlja aluminijev silikat s vodom. Sastavni je dio kaolina, najčišćeg oblika gline (koloidna forma kaolinita). U njegovoj strukturi nalazimo jedan silikatni i jedan hidroksilni sloj (slojevi su električno neutralni), te ga zbog toga možemo svrstati u dvoslojne gline (tetraedarski i oktaedarski slojevi vežu se preko zajedničkog atoma kisika i OH^- skupine, prilikom povezivanja T-O slojeva gubi se jedna OH^- skupina).



Slika 2. Empirijska formula kaolinita uz prikaz slojevitosti i strukturnog uređenja

Struktura minerala grupe kaolinita. Postoje 3 glavne polimorfne modifikacije [2] kaolinita i to: kaolinit, nakrit i dikit. Ove tri modifikacije međusobno se razlikuju u stupnju uređenosti i načinu slaganja slojeva u pravcu c-osi. Elementarna ćelija kaolinita sadrži 1 osnovni sloj, dikita dva, a nakrita četiri osnovna sloja u elementarnoj ćeliji. Dikit i nakrit pripadaju monoklinskom kristalnom sustavu. Slaganje slojeva u pravcu c-osi mogu se odvijati na različite načine. Slojevi mogu biti postavljeni jedan iza drugog, paralelno u pravcu ili kao zavojnica.

Fizičke osobine kaolinita. Kaolinit je refraktor i tali se tek na 1750°C . Jačina vodikove veze iznosi 16 kJ/g mol (kristalni oblici kaolinita fino disperzni minerali). [2] Njegova petrografska slika kristalne rešetke izrađena je od lističastih kristala heksagonalnog tipa. Dimenzije kristalnih listića iznose od 5 do 10 mikrona.



Slika 3. Shematski prikaz slojevite strukture kaolinita uz prisustvo jake vodikove veze i dimenziju sloja od 7 Å

U primarnim ležištima glina kaolinit dolazi u obliku listića, dok je u sekundarnim ležištima njegova forma i oblik isti međutim znatno manjih dimenzija, uslijed duže vremenske izloženosti taloženjima i transportu (usitnjavanje i zaobljivanje).

Haloizit $\text{Al}_2/\text{Si}_2\text{O}_5/(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je amorfni mineral izgrađen od štapićastih kristala heksagonalnog tipa. Tetraedri su međusobno povezani u rešetku u jednoj ravnini, slično kao i kaolinit. Imaju plavičastubijelu, zelenu i sivu boju. Lom im je školjkast. Nalazimo ih u mnogim glinama.

Serpentin je trioktaedarski, slojeviti, magnezij-hidrosilikat koji je strukturno analogan kaolinitu. [2] Do kemijskog sastava serpentina dolazi kada se izostrukturno svi aluminijevi ioni zamijene ekvivalentnim brojem magnezijevih iona. [2] Magnezij zauzima oktaedarsku prazninu pri čemu su svi centri oktaedra ispunjeni.

Strukturna formula [2] serpentina koja daje sastav pojedinih mrežnih ravnina je slijedeća: $\text{O}_3\text{:Si}_2\text{:O}_2\text{OH:Mg(OH)}_3$, a kemijska formula $\text{Mg}_3/\text{Si}_2\text{O}_5/(\text{OH})_4$

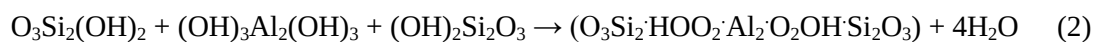
Ove formule mogu se primijeniti na slojeve koji se beskonačno prostiru u smjeru a i b kristalografske osi i unutar kojih nije došlo do bilo kakve zamjene silicija i magnezija drugim kationima. [2]

Težnja ka uvijanju osnovnih strukturnih slojeva ovog minerala uzrokuje pojavu većeg broja polimorfnih oblika. U strukturi serpentina zbog mehaničkih naprezanja, te zbog prilagođavanja dimenzija tetraedarskog sloja, dimenzijama brucitnog sloja može doći i do različitih orijentacija tetraedra iz silikatnog sloja, do orijentacije tetraedra u cis-trans konfiguraciju. Ova struktura daje toj grupi minerala posebne fizičke osobine. [2]

2.2.2. MONTMORILONITSKI TIP SLOJA

Montmorilonit važan je sastojak tropskih tla i bentonita. Bijelosive je boje, a u dodiru s većom količinom vode mijenjaju se njegova svojstva, ali nije plastičan (neravnog je loma žuto do žućkasto bijele boje).

Kondenzacijom dvaju tetraedarskih slojeva i jednog oktaedarskog sloja između njih, nastaje montmorilonitski tip sloja koji se označava kao sloj 2: 1. Ovaj sloj se naziva još i 'sendvič tip sloja', zbog toga što se oktaedarski sloj nalazi između dva tetraedarska. Tetraedarski slojevi i oktaedarski sloj kondenzirani su na taj način što su sve OH grupe sa vrhova tetraedra sa po jednom OH grupom iz oktaedarskog sloja stvorile novu zajedničku mrežnu ravninu, O_2OH , pri čemu se izdvaja jedna molekula vode po svakoj stvorenoj kemijskoj vezi. Po izdvajanju molekula vode iz dvije OH grupe preostao je jedan kisikov atom preko kojeg je ostvarena veza tetraedarskih slojeva sa oktaedarskim. Ovaj proces može se prikazati jednadžbom:

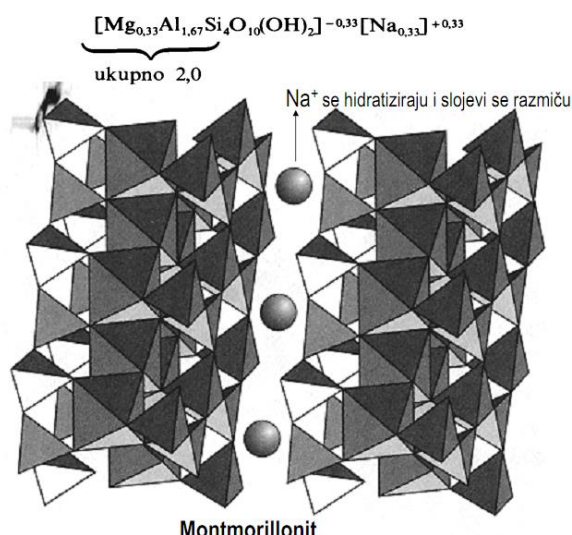
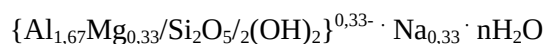


pirofilit

Struktura montmorilonita. Do strukture montmorilonita dolazimo kada se u strukturi pirofilita aluminij djelomično zamijeni magnezijem. Elementarna ćelija montmorilonita je negativno nabijena, a višak naboja kompenzira se adsorpcijom zamjenjivih kationa. Između slojeva u kristalnoj rešetki postoje slabe Wan der Wallsove sile. Izrazito je koloidno disperzan mineral, velikog kapaciteta izmjene kationa. [2]

Razlikujemo 2 tipa montmorilonita: [2]

- a) **Wyoming tip** montmorilonita nastaje kada se u strukturi pirofilita svaki 6 aluminij iz centra oktaedra zamijeni magnezijem, kemijska formula dana je izrazom:



Slika 4. Struktura montmorilonita tipa Wyoming

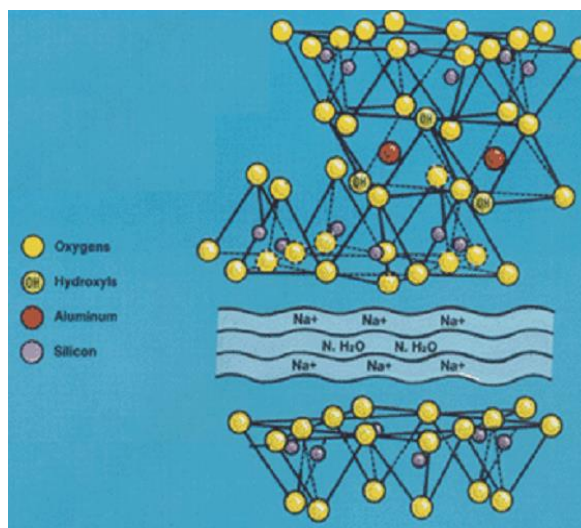
- b) **Cheto tip** montmorilonita nastaje ako se $\frac{1}{4}$ aluminija zamijeni magnezijem. Kemijska formula za ovaj tip montmorilonita je potpuno analogna sa prethodnim izrazom, samo što naboj osnovnog sloja, po jediničnoj ćeliji iznosi 0,5 negativnog naboja.

Elementarna ćelija strukture montmorilonita sadrži dvije molekulske formule. Neophodno je uvijek naglasiti kada je u pitanju Cheto montmorilonit. Inače se pod montmorilonit uvijek podrazumijeva Wyoming tip ovog minerala. [2]

Montmorilonitski tip sloja imaju minerali glina *alofani*, *pirofilit*, *montmorilonit*, *bajdelit*, *nontronit*, *smektiti*, *ilit*, *muskovit*, *talk*.

Alofani su amorfni alumosilikati koji apsorbiraju manje količine kalcija, kalija, natrija i željeza. Lako se otapaju u klorovodičnoj kiselini. U vodi postaju plastični. Nastaju raspadom silikatnih stijena te su važan sastojak glina.

Pirofilit $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ elementarna ćelija sadrži dvije molekule aluminij-hidrosilikata. U strukturi pirofilita u centrima svih oktaedara je aluminij, a u centrima tetraedara silicij. Slojevi su usmjereni neprekidno u smjeru a i b kristalografske osi. Kristal pirofilita nastaje slaganjem elementarnih slojeva u pravcu c-osi. [2] Elementarna ćelija ovog minerala je elektroneutralna te zbog toga ne pokazuje nikakve koloidne sposobnosti. [2]



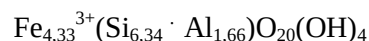
Slika 5. Struktura pirofilita $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Smektit su vrsta glinenih minerala koji nastaju kemijskim djelovanjem na vulkanski pepeo. Zbog svoje kristalne strukture može apsorbirati velike količine vode. Do toga dolazi zbog činjenice da negativni naboji na površini tetraedarskih listova privlače pozitivne polove dipolnih molekula vode. S geotehničkog stajališta, smektitu imaju vrlo nepovoljna svojstva. Osim kao što i ostali minerali glina dovode do klizanja terena, oni u dodiru s vodom bubre, povećavaju volumen što može prouzročiti pucanje i rušenje građevinskih objekata. Smektitu su štetna komponenta u svim građevinskim materijalima (zbog bubrenja u dodiru s vodom).

Vrsta smektita uz montmorilonit su također i bajdelit i nontronit koji nastaju zamjenom dijela silicija aluminijem u tetraedarskom dijelu sloja. Formule ovih minerala [2] su:



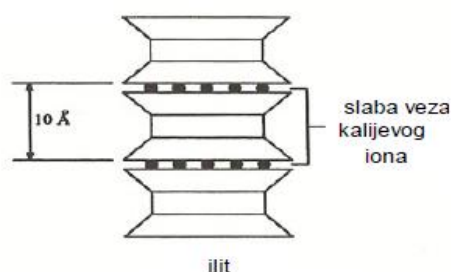
bajdelit



nontronit

Kod bajdelita je izostrukturalna zamjena silicija aluminijem izvršena u tetraedarskom sloju, a kod nontronita i u tetraedarskom i u oktaedarskom sloju. Kod gore navedene formule nontronita vidi se da je izostrukturalna zamjena unutar tetraedarskog sloja dovela do odgovarajuće promjene unutar oktaedarskog sloja. U slučaju nontronita aluminij iz oktaedarskog položaja potpuno je zamijenjen trovalentnim željezom. [2]

Iliti ($\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\text{K}_{1-y+x}/\text{Si}_{3+y}\text{Al}_{1-y}\text{O}_{10}/(\text{OH})_2$) su filo-silikati ili slojeviti alumino-silikati [2]. Struktura osnovnog elementarnog sloja je gotovo ista kao i kod montmorilonita, jedino je jedan dio silicija u tetraedarskom sloju zamijenjen aluminijem, te su veoma slični muskovitu sa nešto više željeza, aluminija, silicija i vode, a nešto manje tetraedarskog aluminija i međuslojnog kalija.

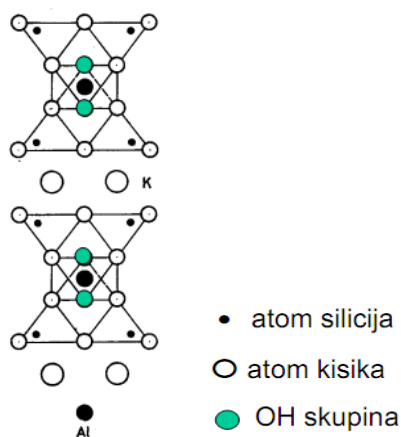


Slika 6. Prikaz slojevite strukture ilita, uz prisustvo slabe veze K^+ iona i dimenziju sloja od $10\text{\AA}$

Vrijednost y kod ilita je uvijek manja od 1. Slaganje slojeva u pravcu c - osi izvodi se na taj način što svakom kalijevom ionu pripada 12 kisikovih iona, po 6 iz svakog susjednog sloja. Kalij se uklapa u prostor koji čine dvije heksagonalne praznine postavljene jedna nasuprot drugoj. Radius kationa atoma kalija $r = 1,33\text{m} \cdot 10^{-10}$ idealno odgovaraju dimenzijama heksagonalnih praznina, jer promjer iona kisika iznosi $r = 1,32\text{m} \cdot 10^{-10}$. [2] Kristalnost ilita koristi se kao stupanj metamorfoze u glinencu metamorfoziranog u uvjetima dijageneze i metamorfoze niskog stupnja.

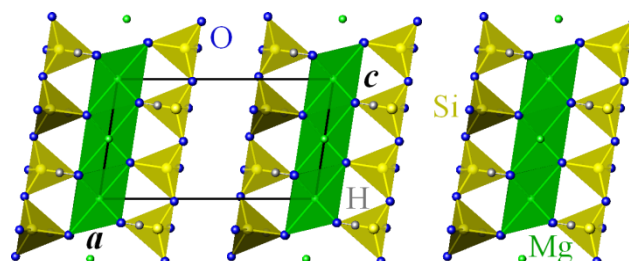
Muskovit ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) nastaje kada se $\frac{1}{4}$ silicijevih atoma zamijeni aluminijem u tetraedarskom dijelu montmorilonitskog sloja [2]:

Izostrukturna zamjena u ovom slučaju izvršena je isključivo u tetraedarskom dijelu, a rezultirajući negativni naboj nadomješten je uvođenjem kalija u strukturu. Kalijev ion je prevelik da se smjesti unutar elementarnog sloja strukture, zbog toga on ulazi u međusloj, te tako ostvaruje vezu između dva susjedna sloja. Kristali su slojeviti i vrlo lijepo izraženi.



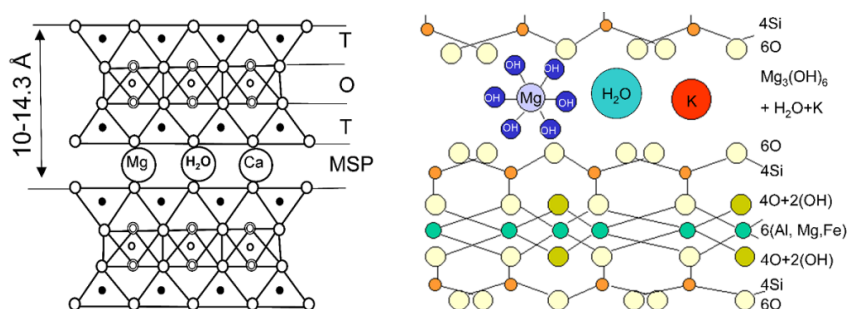
Slika 7. Struktura muskovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

Talk ($\text{Mg}_3/\text{Si}_2\text{O}_5/2(\text{OH})_2$) kada u oktaedarskom dijelu montmorilonitskog sloja aluminij u potpunosti zamijeni magnezij dolazi do strukture talka (triooktaedarski slojeviti magnezij - hidrosilikat). [2] Slaganje slojeva u pravcu c-osi ostvaruje se prisustvom slabih Wan der Wallsovih sila između dva susjedna sloja. [2] Ovaj mineral ima malu tvrdoću i slojevitost strukturu.



Slika 8. Struktura talka uz naznaku prisustva slabih Wan der Wallsovih sila

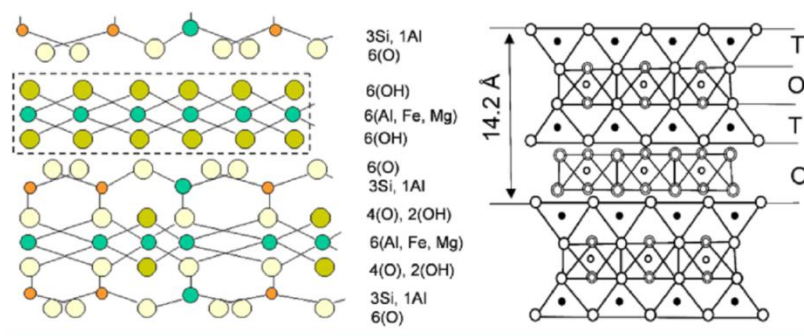
Vermikulit $((\text{Mg Fe Al})_3(\text{Si AlO}_5)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ gotovo da i ne postoji u čistom obliku u prirodi. U oktaedarskom dijelu sloja smješteni su magnezijevi i aluminijevi ioni. Ovaj mineral ima veliku vrijednost kapaciteta izmjene kationa i ekspandirajuću kristalnu rešetku (posjeduje negativnu naelektriziranost od 1,3-2 negativna naboja po elementarnoj ćeliji). Prema određenim svojstvima vermikulit je tipičan član grupe smektita, kada se javlja u finom disperznom obliku kao glineni mineral. [2] Međutim, javlja se i kao makrokristalični slojeviti silikat. Prema MacColmu vermikulit posjeduje mješoviti tip sloja (2: 1: 1) koji je prisutan i u kloritima ali sa dodatnim slojevima molekula vode.



Slika 9. Prikaz strukture vermikulita $(\text{MgFeAl})_3(\text{SiAlO}_5)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.2.3. KLORITNI TIP SLOJA

Kloriti - struktura ove grupe minerala nastaje kada se montmorilonitski tip sloja slaže u pravcu c-osi naizmjenično sa brucitnim slojem magnezij-hidroksida. Povezivanjem osnovnih slojeva montmorilonita preko magnezij-hidroksida dolazi do formiranja vodikovih veza između kisikovih površina montmorilonitskog sloja i hidroksilnih grupa brucitnog sloja. [2]



Slika 10. Struktura slojevitog minerala klorita s rasporedom T-O-T-O slojeva i dimenzijom od 14.2Å (udaljenosti među slojevima)

2.3. PRIMJENA GLINA I GLINENIH MINERALA

Gline su stijene koje mogu ako su čiste predstavljat izvanredan materijal za industrijske potrebe. U tehničkoj praksi glina se dijeli na:

- a) *porculansku*
- b) *lončarsku*
- c) *opekarsku*

Porculanska glina sastoji se uglavnom od kaolina s vrlo malo primjesa, upotrebljava se kao sirovina za dobivanje najfinijih keramičkih proizvoda.

Lončarska glina je također čista kaolinska glina, ali s nešto više primjesa. Koristi se bolje proizvode keramike. Može biti bijele, sive, žute ili crvenkaste boje.

Opekarska glina sadrži vrlo malo kaolina, ali još uvijek je dovoljno plastična da se može primjenjivati kao sirovina za izradu opeke i crijepa. Crvene je boje.

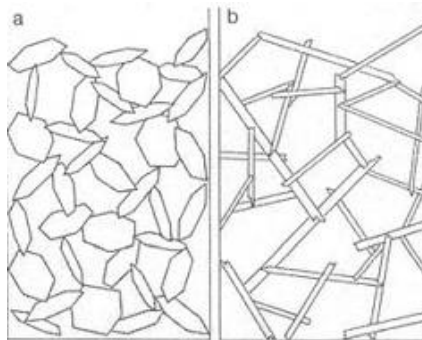
Kod proizvodnje porculana upotrebljava se smjesa dviju ili više glina s taliteljima (feldspat ili glinenac i kalcijev karbonat) ili nekim drugim sirovinama. Dodavanjem različitih sastojaka u te mase mijenjamo njihov sastav, kvalitetu i prilagođavamo ih različitim namjenama.

Glineni minerali imaju široku primjenu u svakodnevnom životu. S obzirom da se stvaraju gotovo isključivo na površini Zemlje kemijskim raspadom feldspatnih minerala i određenih vrsta vulanskih stakala, glineni minerali se mogu pronaći posvuda na površini. Prekrivaju dno mora, tvore mnoga naša tla, glavni su sastojak sedimentnih stijena te se javljaju u brojnim svakodnevnim ljudskim proizvodima. Ovdje ćemo spomenuti primjenu nekoliko glinenih minerala :

- 1) **kaolinit** se najviše koristi:
 - a) u papirnoj industriji kao punilo za papir
 - b) u keramici (kao glavna komponenta porculana i vatrostalnih materijala)
 - c) u medicini

- d) kao aditiv u hrani i zubnim pastama te u kozmetici
- e) kao lagani materijal u bijelim žaruljama sa žarnom niti
- f) u bojilima
- g) u proizvodnji lula u Europi i Aziji
- h) u ekološkoj poljoprivredi
- i) kao kreč u tradicionalnim kamenoklesarskim kućama u Nepal
- j) kao punilo u Edison-Diamond diskovima
- k) kao indikator u radiološkom datiranju jer kaolin može sadržavati male količine urana i torija

- 2) **haloizit i alofan** su važni sastojci glina. Haloizit se zbog svojstva tiksotropije (svojstvo suspenzije koje koristi glina da određenim mirovanjem ta suspenzija prelazi u čvrsti gel. Tada su čestice na površini raspoređene tako da se naslanjaju jedna na drugu, pozitivni naboji se nalaze na rubovima, a negativni u sredini) koristi kod bušenja bušotina za ispiranje i održavanje stjenke bušotine, nakon što prestaje rotacija pribora.



Slika 11. Shematski prikaz tiksotropije a) prikazuje prostorni kostur listića kaolinita, b) prikazuje prostorni raspored haloizita

- 3) **serpentin** se koristi za izradu nakita i ukrasnih rezbarija
- 4) **smektit** imaju veoma široku primjenu u :
 - a) naftnoj industriji za odstranjivanje organskih tekućih i plinovitih nečistoća, ali i ako komponenta mulja za isplakivanje
 - b) za pročišćavanje otpadnih voda
 - c) u tekstilnoj industriji
 - d) u industriji kozmetičkih proizvoda
 - e) u proizvodnji lijekova kao vezivni materijal u tabletama, ali i ako adsorbent štetnih tvari
 - f) kao sirovina u keramičkoj industriji (zajedno s ostalim mineralima glina)
 - g) kao vezivni materijal u kvarcnim pijescima za talioničke kalupe

- h) kao materijal za izradu nepropusnih barijera u odlagalištima otpada
 - i) kao izolacijski materijal pri transportu i skladištenju radioaktivnog otpada
 - j) osnovni sastojak pijeska za mačke zbog sposobnosti da apsorbira tekućinu i glavno sredstvo za čišćenje u industriji
 - k) za brtvljenje pukotina u stijenama ili betonu
- 5) **pirofilit** se upotrebljava u metalurgiji, keramičkoj industriji, u punilima u industriji papira, plastika, gume i boja te u farmaceutskoj industriji
- 6) **vermikuliti** se rabe kao izolacijski materijal i kao plaster, a u prahu i kao materijal za podmazivanje (lubrikant)
- 7) **iliti** su važni sastojci škriljavih glina, nalaze se u svim glinama (u manjim ili većim količinama)
- 8) **talk** se koristi u keramičkoj industriji, kozmetičkoj industriji (npr. kao puder), u punilima u industriji papira, plastike, gume i boja, agronomiji, tekstilnoj i farmaceutskoj industriji
- 9) **muskovit** se u prirodnom obliku koristi za elektroizolaciju kod električnih strojeva, mjernih instrumenata, elektroničkih instrumenata i kao dielektrik za kondenzatore (naročito promjenjive)
- 10) **kloriti** se koriste u tekstilnoj industriji kao izbjeljivač, kod dezinfekcije vode i kao laksativ

2.4. TERMIČKA STABILNOST I PRIMJENA KAOLINA/METAKAOLINA

Ime kaolin potječe od kineskog izraza ' Kao-ling ' (visoki greben), planine koja pruža izvor sirovog minerala. Kaolin je filosilikat, koji sadrži izmjenične slojeve silicija i aluminijske u tetraedru i oktaedru. Glavni sastojak kaolina je kaolinit (hidroalumosilikat). Kaolinit je mineral gline koji osigurava plastičnost sirovog kaolina te koji se mijenja tijekom žarenja da bi se dobio trajni materijal. Kaolin možemo svrstati u skupinu primarnih glina jer ga nalazimo na mjestu postanka ili na mjestima malo udaljenim od prvobitnog ležišta.

Postanak kaolina veže se uz djelovanje humusnih voda i stvaranje mrkog ugljena ili raspada feldspata pod djelovanjem vulkanskih voda koje sadržavaju ugljičnu kiselinu. Osobine spomenutog minerala su srednja plastičnost, mala vezivna moć, veliko sakupljanje nakon pečenja i velika otpornost na visoke temperature. Najčešće se nalazi u obliku kaolin gline (kamen bogat kaolinitom koji pripada skupini alumosilikata), fine gline koja je izvorno proizvedena u Kini, a to je i razlog zašto se ta glina ponekad naziva ' Kina glina '. Izvori ovog minerala mogu se naći u cijelom svijetu, uključujući i SAD, Kinu, Brazil, Australiju i dijelove istočne Europe.

Kinezi su kaolin koristili za proizvodnju finog porculana. Kada su se europski istraživači upoznali sa kineskom keramikom, mnogi od njih su odmah primijetili specijalnu

tehniku koja se koristila pri izradi spomenute kvalitetne keramike. To je bilo moguće zbog kaolina, materijala s kojim Europljani nisu bili upoznati, a europski keramičari stoljećima su pokušavali kopirati tehniku korištenu u Kini za proizvodnju porculana. Danas je tajna kineske keramike poznata, a tvrtke diljem svijeta koriste kaolin u svojim keramikama.

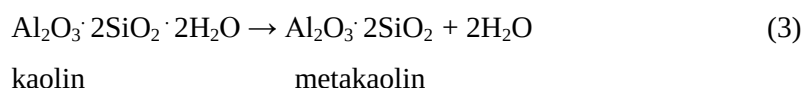
Kaolin je jedan od najrasprostranjenijih industrijskih minerala. Sa svojim svojstvima poput bijele boje, mekoće, male veličine čestica i kemijske inertnosti pogodan je za brojne različite industrijske grane, poput proizvodnje cementa, keramike, porculana i cigla. Također se koristi kao punilo za boje, plastiku i gume te kao aditiv u hrani. Konvencionalna je sirovina za proizvodnju kaputa, materijala otpornih na vatru, u kemikalijama, medicini (npr. za probavne smetnje jer apsorbira bakterije i viruse koji uzrokuju smetnje), tekstilnoj proizvodnji i proizvodnji petroleja. Ovaj mineral se u povijesti koristio kao proizvod za njegu kože (ima dobra apsorbirajuća svojstva, te može izvući ulje i prljavštinu iz kože. Spomenuto svojstvo se obično koristi u glinenim maskama ili kao dodatak kupkama, ali i u proizvodnji drugih kozmetičkih proizvoda). Jedna od najraširenijih upotreba kaolina danas je u industriji papira gdje se koristi za proizvodnju visoko-kvalitetnog presvučenog papira, pigmenta i u industriji aluminijske

2.4.1. TERMIČKA STABILNOST KAOLINA

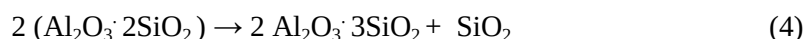
Kaolin je mineral koji je u normalnim uvjetima jako stabilan. Međutim kada kaolin grijemo na temperaturi od 650- 900°C, njegov gubitak mase je oko 14% zbog gubitka vode. Naglo grijanje navedenog minerala na visokoj temperaturi dovodi do narušavanja kristalne rešetke te dolazi do pucanja veze između silicijevih i aluminijskih odnosno tetraedarskih i oktaedarskih slojeva. Ovaj postupak grijanja kaolina na visokoj temperaturi naziva se kalcinacija.

Prema autorima Newman, Yip i Deventer [3] navest ćemo slijedećim jednadžbama nekoliko egzotermalnih reakcija dehidroksilacije:

- 1) grijanjem iznad 550°C kaolin prelazi u metakaolin narušavajući tako strukturu kristalne rešetke gubitkom OH grupa i preraspodjelom silicijevih i aluminijskih atoma što dovodi do smanjenja oktaedarskog aluminijskog i pojave petovalentnog i četverovalentnog aluminijskog

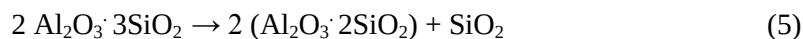


- 2) povećavajući temperaturu od 650- 800°C struktura kaolina je još više narušena te veze između oktaedarskih i tetraedarskih slojeva gotovo ne postoje
- 3) iznad 900°C metakaolin se rekristalizirao u oktaedar γ - Al_2O_3 , uzorci su masivniji a pahuljice kaolinita sinterirane
- 4) iznad 925°C kaolin se transformira u silicij-spinel



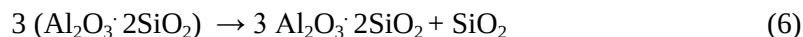
silicij-spinel

5) pri 1100°C nastaje mulitna faza:



1: 1 mulitna faza

6) na temperaturi iznad 1400°C, mulit je generiran. Silicij-spinel i mulit imaju nisku aktivnost. [3]

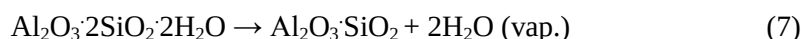


3: 2 mulit

Shvarzman [3] je objavio da kaolin pokazuje relativno mali stupanj dehidroksilacije (manji od 0,18) na temperaturi kalcinacije manjoj od 450°C. Dok je u temperaturnom rasponu od 450- 570°C prethodno spomenuti mineral pokazao naglo povećanje stupnja dehidroksilacije (do 0,95). Konačno, na temperaturi između 570 i 700°C kaolinit je potpuno dehidroksiliran. Optimalna temperatura kalcinacije kaolina još je uvijek različita te ovisi od autora do autora. Međutim, Morat i Comel [3] su objavili da je najoptimalnije zagrijavati kaolin u temperaturnom rasponu od 700- 800°C, izuzev 850°C jer se smatra da spomenuta temperatura može prouzrokovati kristalizaciju metakaolina sa značajnim smanjenjem u masi.

2.5. METAKAOLIN I NJEGOVA PRIMJENA

Metakolin je reaktivni amorfní alumosilikat, tj. dehidroksilirani oblik kaolina nastao procesom kalcinacije kaolinitskih glina na visokoj temperaturi. Transformacija kristalne strukture kaolina u amorfní metakaolin može se prikazati vrlo jednostavnom jednačkom: [4]



Strukturna promjena kaolinita predmet je brojnih istraživanja. Dokazano je da parametri poput temperature, vremena zagrijavanja, kao i vrijeme i temperatura hlađenja, značajno utječu na proces dehidroksilacije. Glavni kriterij za procjenu pretvorbe kaolinita je stupanj dehidroksilacije: [5]

$$D_{tg} = 1 - \left(\frac{M}{M_{max}} \right) \quad (8)$$

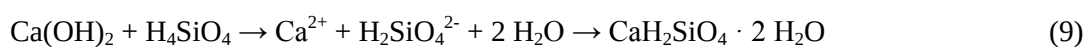
Gdje su M i M_{max} predstavljaju zaostali i maksimalni gubitak mase uzorka. Potpuna dehidroksilacija čistog kaolinita (39,5% Al_2O_3 , 46,5% SiO_2 i 14% H_2O) u normalnoj atmosferi iznosi točno 14 masenih % ($D_{tg} = 1$) što odgovara masenom gubitku vezanih hidroksilnih iona u kaolinitu (tj. gubitku vode).

Kvaliteta i reaktivnost metakaolina ovise o karakteristikama upotrijebljene sirovine, te posebno o uvjetima kalcinacije (temperatura kalcinacije je otprilike od 600- 800°C). Grijanjem

iznad 800°C, rekristalizacija i mulitna faza ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) značajno uzrokuju pad reaktivnosti spomenutog materijala.

2.5.1. PRIMJENA METAKAOLINA U CEMENTNOJ INDUSTRIJI

Metakaolin je poseban po tome što nije u potpunosti proizvod industrijskih procesa niti je u potpunosti produkt prirode. Izveden je iz minerala koji se pojavljuje u prirodi i proizveden posebno u svrhu proizvodnje različitih cementnih materijala i bezcementnih materijala, tzv. geopolimera. Glavna karakteristika proizvedenog metakaolina u cementnoj industriji, je njegova pucolanska aktivnost (sposobnost materijala da reagira sa kalcijevim hidroksidom u prisustvu vode tvoreći C-S-H spojeve koji imaju bitnu ulogu u fizikalno-kemijskim svojstvima betona za proizvodnju cementa). [5]



ili



2.5.2. PRIMJENA METAKAOLINA U PROCESIMA SINTEZE GEOPOLIMERA

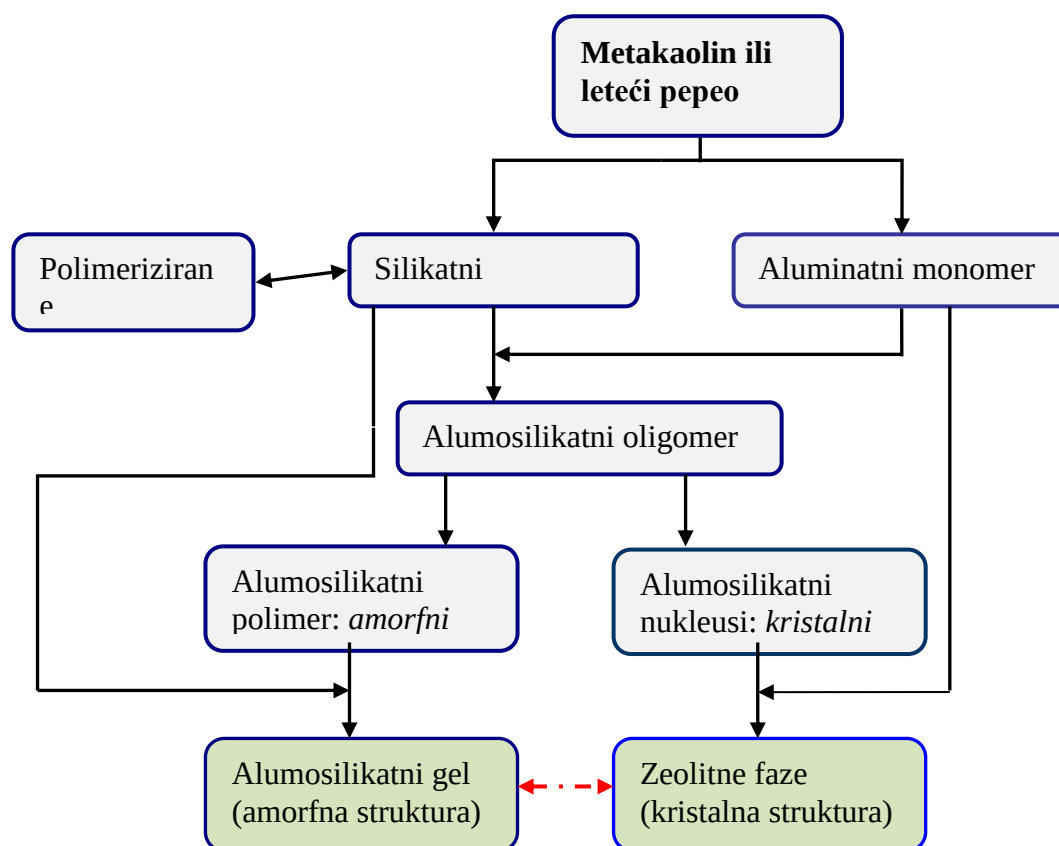
Geopolimerizacija je proces koji uključuje otapanje aluminija i silicija u alkalnoj otopini, transport i orijentaciju otopljenih vrsta praćenu polikondenzacijom i stvaranjem trodimenzionalne alumosilikatne mreže.

Otopina natrij silikata ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$), preteča procesa geopolimerizacije, sadrži različite silikatne podjedinice u rasponu od monomernih do decamernih jedinica (monomerne jedinice ne prelaze 5% ukupnog sadržaja silicija), koje su zastupljene u SiO_2 tetraedru tipa Q_m sa tri ili manje od tri vezana kisika ($m = 0-3$). [6] Oznaka Q se odnosi na četverovalentni silicij povezan kisikom, a 'm' se odnosi na broj vezanih kisika. Otopina natrij silikata

($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 4$) sastoji se od silikatnih jedinica tipa Q_m sa 4 ili manje od 4 vezana kisika ($m = 0-4$). [6] Na^+ kationi uravnotežuju negativni naboj tvoreći vezu Al- O- Si ili u protivnom ostaje nevezni kisik.

2.6. VAŽNOST I ZNAČAJ METAKAOLINA U SINTEZI GEOPOLIMERA

Tipičan proces stvaranja geopolimera uključuje polikondenzaciju alumosilikata kao što je metakaolin ili leteći pepeo na temperaturi ispod 100°C uz dodatak alkalne otopine (natrijevog ili kalijevog hidroksida). Smatra se da je metakaolin odgovarajuća preteča za proizvodnju geopolimera zbog svojih svojstava (npr. velike reaktivnosti s alkalnim aktivatorom). Metakaolin kao temeljni geopolimer prikazan je na slici 17.



Slika 12. Shematski prikaz redoslijeda odvijanja kemijskih reakcija u sintezi geopolimera

Na slici su prikazana 2 puta kojim može teći sinteza geopolimera iz metakaolina ili letećeg pepela. Jedan vodi formiranju strukturno uređenog produkta (kristalna struktura), a drugi ka formiranju amornog geopolimernog produkta. Isprekidanom strjelicom je prikazan mogući prijelaz amorfne u kristalnu strukturu i obratno. Taj prijelaz nije dokazan ali se pretpostavlja da se on ne odvija u ranim periodima reakcije već do njega dolazi naknadno, tijekom primjene produkta.

Davidovits [7] je 1994. predložio da je promjenom omjer atoma silicija i aluminija moguće kontrolirati svojstva geopolimera. Odnos silicija i aluminija u geopolimeru pripravljenog od metakaolina varira od 0,5 do 300. Uzorci sa velikim omjerom Si: Al pokazali su sposobnost pjenjenja te se mogu koristiti za pripravu izolacijskih materijala. Međutim, visoki omjer silicija i aluminija zahtijeva veliki sadržaj natrija putem natrijevog hidroksida što nije korisno u smislu učinkovitosti resursa. Zato je potrebno naći sastav s najmanjim omjerom Si: Al a da još sadrži tražena svojstva.

Metakaolin kao osnovna sirovina koristi se u sintezi geopolimera kao model za istraživanje geopolimerizacijskih procesa ali i kao materijal koji bi poslužio kao toplinski izolator i/ili korozijski protektor na podlogama od nehrđajućeg i blago zahrđalog čelika [7]. Nakon grijanja, alkalijske smjese (vodeno staklo, KOH/NaOH uz prisutnost topivih silikata iz vodenog stakla) pri povišenim temperaturama 70-110°C geopolimerizacija može ići u smjeru

kristalizacije spojeva (sa omjerom Si: Al = 1) u strukturnu formu zeloita tipa Na-X ali i forme anorganskog polimera tzv. geoplimer, amorfne strukture sa omjerom Si: Al = 2: 2,5.

Međutim ono što je naj važnje naglasiti je da u procesima geopolimerizacije mogu sudjelovati samo sirovine koje posjeduju amorfnu alumosilikatnu strukturu koja je u alkalijским medijima vrlo nestabilna i reaktivna. Reaktivnost amorfne faze alumosilikata u različitim izvorima (sirovinama) uvelike ovise o vrsti korištenog materijala, odnosno o njegovoj termičkoj i kemijskoj povijesti koja uvelike određuje njegovu daljnju uporabu. S toga u raznim radovima mogu se pronaći rezultati istraživanja dobiveni na geopolimerima koji su pripremljeni na bazi otpadni alumosilikata kao što je leteći pepeo, silica fume (mikroslika), granulirana troska visoke peći itd.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI I UVJETI PRIPRAVE UZORKA

U provedbi eksperimentalnog dijela Završnog rada, korišten je kaolin p.a. Carlo Erba. Procesi termičke obrade kaolina sprovedeni su prema unaprijed definiranom zadatku pri temperaturama 450, 550, 650, 750 i 850°C, u visokotemperaturnoj peći (Demiterm easy). Proces termičke obrade kaolina proveden je u porculanskim lončićima (oznake 10, 17, 7, 15, 18, 46 i 31). Prije uporabe porculanskih lončića u eksperimentu, porculanski lončići su žareni 3 sata pri 1000°C radi uklanjanja nečistoća ali i postizanja točne, konstantne mase lončića. Nakon tri sata žarenja lončići su izvađeni iz peći, stavljeni u eksikator i ostavljeni na hlađenje do sobne temperature. Promjene mase nakon žarenja prikazane u tablici 1.

Tablica 1. Promjena mase porculanskih lončića nakon provedenog procesa žarenja pri 1000°C u trajanju od 3 sata.

Oznaka lončića	T, °C	t, sati	m ₁ , g	m ₂ , g
10	1000	3	23,1199	23,1188
17	1000	3	23,4087	23,4087
7	1000	3	23,7528	23,7528
15	1000	3	26,8571	26,8571
18	1000	3	21,3800	21,3800
46	1000	3	21,0325	21,0325
31	1000	3	23,6107	23,6107

(T = temperatura; t = vrijeme grijanja uzorka; m₁ = masa lončića prije žarenja; m₂ = masa lončića nakon žarenja)

3.2. ODREĐIVANJE SADRŽAJA ADSORBIRANE VLAŽE

U svrhu određivanja sadržaja adsorbirane vlage u uzorku kaolina uzorci kaolina grijani su pri 105°C. U svaki prethodno odvagani prazni porculanski lončić napravljena je odvaga 1g kaolina. U laboratorijsku pećicu, prethodno ugrijanu do 105°C postavljeni su uzorci na sušenje. Nakon 3 sata sušenja, uzorci su izvađeni van iz sušionika, te potom ostavljeni u eksikatoru na hlađenju do sobne temperature. Uzorci su potom izvagani i rezultati su prikazani u tablici 3. Sadržaj vlage je određen na temelju promjene mase uzorka prije sušenja i nakon sušenja.

Proračun za određivanje adsorbirane vlage u uzorku kaolina (npr. za lončić 10):

$$m_1 = 26,8582g$$

$$m_3 = 1,0011g$$

$$m_4 = 27,8557g$$

$$m_5 = 0,9975g$$

$$x_{105} = \frac{1,0011 - 0,9975}{1,0000} = 0,0004 \quad (11)$$

$$\Delta m_{105} = 1,0000 g - x_{105} = 1,0000 g - 0,9996 g = 0,0004 g \quad (\Delta m > 0) \quad (12)$$

$$W\% = \left[\frac{\Delta m_{105}}{1,0000 g} \right] * 100 = \left(\frac{0,0004 g}{1,0000 g} \right) * 100 = 0,0004 g * 100 = 0,04\% \quad (13)$$

Rezultati su prikazani u tablici 4.

3.3. TERMIČKA OBRADA KAOLINA PRI VISOKIM TEMPERATURAMA I ODREĐIVANJE STUPNJA KALCINACIJE

U eksperimentu u kojem je svježi kaolin podvrgnut procesu grijanja u različitim temperaturnim i vremenskim intervalima, u prethodno žarene porculanske lončice, odvagana je određena masa uzoraka (približno 1g uzorka u svaki lončić). U peć za žarenje, koja je prije postavljanja uzorka ugrijana na željenu temperaturu postavljeni su uzorci kaolina. Uzorci kaolina (13 uzoraka) žareni su pri temperaturama od 450, 550, 650, 750 i 850°C u vremenskim intervalima od 2, 4 i 6 sati. U svrhu određivanja mase uzoraka nakon žarenja, odnosno gubitka mase (Δm), i određivanja stupnja dehidroksilacije i strukturnih promjena u uzorku kaolina, uzorci su odvagani prije i nakon procesa žarenja.

Tablica 2. Promjena mase uzorka kaolina poslije provedenog procesa termičke obrade pri temperaturama od 450,550,650,750 i 850°C uz trajanje od 2,4 i 6 sati.

Lončići	Uzorak	T, °C	t, sati	m ₁ , g	m ₃ , g	m ₄ , g	m ₅ , g	m ₆ , g
10	A1	450	2	23,1202	1,0162	24,1256	1,0054	0,0108
46	A2	450	4	21,0336	1,0184	22,0310	0,9974	0,0210
18	B1	550	2	21,0341	1,0013	21,9252	0,8911	0,1102
15	B2	550	4	23,1229	1,0030	24,0102	0,8873	0,1157
10	C1	650	2	26,8603	0,9944	27,7402	0,8799	0,1145
7	C2	650	4	21,0352	1,0025	21,9203	0,8851	0,1174
46	C3	650	6	23,1220	1,0329	24,0377	0,9157	0,1172
46	D1	750	2	21,0351	1,0600	21,9664	0,9313	0,1287
15	D2	750	4	23,1220	1,0129	24,0110	0,8890	0,1239
10	D3	750	6	26,8607	1,0120	27,7468	0,8861	0,1259
10	E1	850	2	21,3824	1,0017	22,2609	0,8785	0,1232
15	E2	850	4	23,1203	1,0134	24,0081	0,8878	0,1256
46	E3	850	6	21,0344	1,0010	21,9113	0,8769	0,1241

(uzorak = oznaka uzorka, m₁ = masa praznog lončića, m₃ = masa uzorka, m₄ = masa (m₁ + m₃), m₅ = masa uzorka nakon grijanja, m₆ = gubitak mase, Oznake uzoraka **A**, **B**, **C**, **D** i **E** u tablici označavaju uzorke grijane pri temperaturi od 450, 550, 650, 750 i 850°C dok brojevi 1, 2 i 3 predstavljaju grijanje u vremenskim intervalima od 2, 4 i 6 sati)

Kako bi se maseni gubitci nastali grijanjem uzoraka pri povišenim temperaturama mogli međusobno uspoređivati (po gubitku mase) u pojedinim temperaturnim intervalima, nužno je izvršiti normalizaciju mase uzoraka na početnu masu uzorka na točnu masu od 1,0000g.

Primjer proračuna za normalizaciju jednog od uzoraka pri temperaturi od 450°C (npr. za lončić 10):

$$x_{450} = \frac{1,0054}{1,0162} = 0,9894 \quad (14)$$

Rezultati su prikazani u tablici 4.

Primjer proračuna za računanje Δm u miligramima pri temperaturi od 450°C u vremenskom intervalu od 2h i 4h :

$$\Delta m_{450} = \text{masa uz.} - (\Delta m_{105} + \Delta m_{450-105}) - (\text{masa uz. poslije grijanja} - \text{ukupni gubitak})$$

$$\Delta m_{450(2h)} = 1,0000 - (0,0036 + 0,007) - (0,9894 - 0,0106) = 0,0106g * 1000 = 10,60mg$$

$$\Delta' m_{450(2h)} = \Delta m_{450(2h)} - \Delta m_{105} = 0,0106 - 0,0036 = 0,007g * 1000 = 7mg$$

$$\Delta m_{450(4h)} = 1,0000 - 0,0106 - 0,0100 - 0,9588 = 0,0206g * 1000 = 20,60mg$$

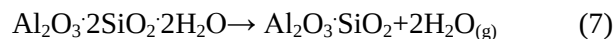
$$\Delta' m_{450(4h)} = 0,0206 - 0,0036 = 0,017g$$

Rezultati su prikazani u tablici 4.

Stupanj dehidroksilacije kaolina računa se po formuli:

$$D_{tg} = 1 - \left(\frac{M}{M_{max}} \right) \quad (8)$$

Oznaka M_{max} predstavlja maksimalni gubitak vode u uzorku čistog kaolina i računa se prema ovoj formuli:



$$M_{max} = \frac{2 * M(H_2O)}{M(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)} \quad (15)$$

$$M_{max} = \frac{36 \text{ mol}}{256,172 \text{ g/mol}} = 0,14053g$$

$$M_{max} = 0,14053g * 100 = 14,053\%$$

Dok oznaka M predstavlja neproreagiranu masu uzorka A_1 pri 650°C i računa se prema slijedećoj formuli :

$$M = 0,14053g - (0,1151g - 0,0036g) \quad (16)$$

$$M = 0,0290g$$

$$D_{tg} = 1 - \left(\frac{M}{M_{max}} \right) = 1 - \left(\frac{0,0290g}{0,1405g} \right) = 0,7934 = 79,34\%$$

Rezultati su prikazani u tablici 5.

3.4. Infracrvena spektrofotometrija (FTIR)

Za infracrvenu spektrofotometriju korišten je FTIR uređaj *IRAffinity-1*, Shimadzu, u Zavodu za organsku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta. Spektri su načinjeni u valnom području od 4000 - 400 cm^{-1} . Uzorci su pripremljeni u obliku KBr pastila. Za pripremu pastile korišteno je cca 180 mg spektroskopski čistog KBr pomiješanog s cca. 15 mg uzorka geopolimernog materijala. Nakon usitnjavanja i homogeniziranja smjese, pastila je u kalupu tlačena na hidrauličnoj presi do 5 kN/cm^2 . Kontrola rada instrumenta kao i obrada dobivenih spektara načinjena je u programskom paketu *IRAsolution*, Shimadzu.

3.5. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima (X - Ray Diffraction, XRD) i analiza difrakcijskih slika

Kvalitativnom analizom difrakcijskih slika polikristalnih uzoraka praha geopolimera identificirane su kristalne faze prisutne u ispitivanim uzorcima. Za snimanje difrakcijskih slika polikristalnih uzoraka praha korišten je uređaj *PANalytica X'Pert Pro* s izvorom Cu-K α -zračenja (radni napon od 45 kV i struja jakosti 40 mA) i vertikalnim goniometrom *X'Celerator*. Snimci su načinjeni u Zavodu za mineralogiju i petrografiju, Prirodoslovno matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu. Rendgenogrami praha (difrakcijske slike polikristalnih uzoraka) snimljeni su u širokom kutnom području od $4 \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Kvalitativna identifikacija izvedena je korištenjem baze podataka ICDD (eng. *International Center for Diffraction Data*). Programska podrška za kvalitativnu faznu analizu difrakcijskih slika polikristalnih uzoraka praha je programski paket X'Pert HighScore i baza podataka PDF 2 (eng. *Powder diffraction files*, ICDD baze) za anorganske spojeve.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4. REZULTATI I RASPRAVA

Prije termičke obrade uzoraka kaolina pri povišenim temperaturama, a u cilju što točnijeg određivanja gubitka mase u procesima dehidroksilacije, određen je sadržaj adsorbirane vlage u uzorcima kaolina. Sadržaj adsorbirane vlage određen je grijanjem uzoraka u sušioniku pri 105°C u trajanju od 3 sata. Rezultati su prikazani u Tablici 3. Prosječni sadržaj vlage je 0,3607 mas.% .

Tablica 3. Promjena mase uzorka kaolina za vrijeme sušenja pri 105°C u vremenskom intervalu od 3 sata

Uzorak	T, °C	t, sati	m ₁ , g	m ₃ , g	m ₄ , g	m ₅ , g	x, g	Δm, g	w, %
Kaolin	105	3	21,3806	1,0027	22,3797	0,9991	0,9964	0,0036	0,3590
	105	3	26,8582	1,0011	27,8557	0,9975	0,9964	0,0036	0,3596
	105	3	23,7536	1,0183	24,7682	1,0146	0,9964	0,0036	0,3634

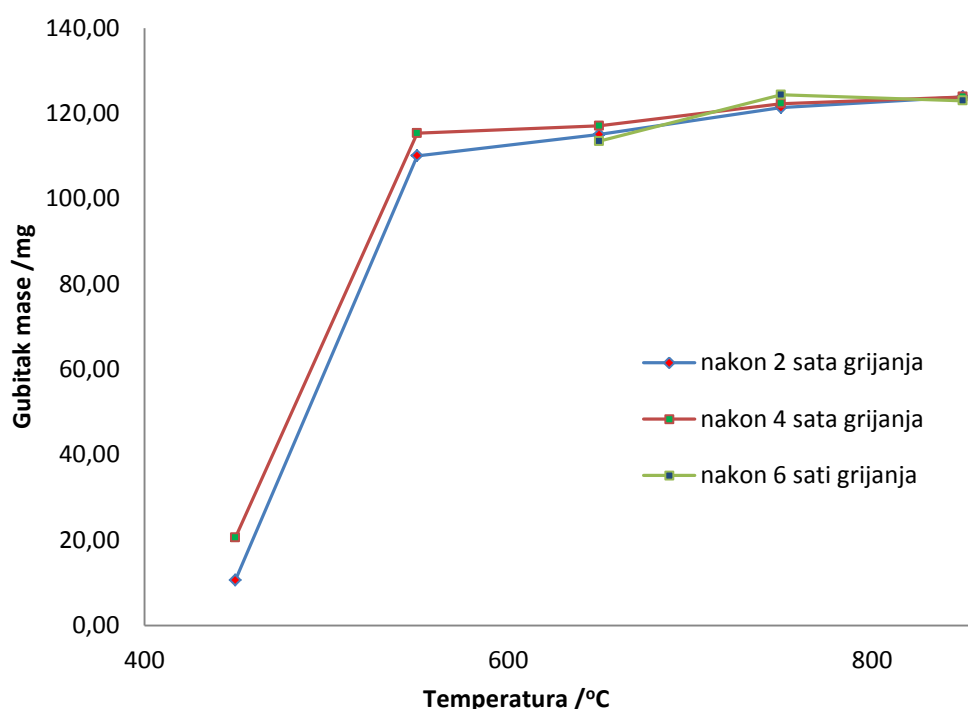
(m₃ = masa uzorka prije žarenja; m₄ = masa lončića s uzorkom nakon žarenja; m₅ = masa uzorka nakon žarenja)

Prosječni gubitak vlage korišten je dalje u proračunu za korekciju ukupnog gubitka uzoraka grijanih pri temperaturama od 450, 550, 650, 750 i 850°C u trajanju od 2, 4 i 6 sati. Da bi maseni gubitci, pri povišenim temperaturama grijanja bili međusobno usporedivi proveden je postupak normalizacije gubitaka sveden na 1 g korištenog uzorka kaolina, a ukupni gubitak je korigiran za gubitak koji pripada adsorbiranoj vodi. Rezultati dobiveni u ovoj fazi ispitivanja termičke stabilnosti prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Usporedni prikaz gubitka mase nakon termičke obrade i sproveden normalizacije gubitaka na istu polaznu masu uzorka od 1,0000 g

Uzorak	T, °C	t, sati	x, g	Δm, mg	Δ'm, mg
A1	450	2	0,9894	10,6000	7,0000
A2	450	4	0,9794	20,6000	17,0000
B1	550	2	0,8899	110,1000	106,5000
B2	550	4	0,8846	115,4000	111,8000
C1	650	2	0,8849	115,1000	111,5000
C2	650	4	0,8829	117,1000	113,5000
C3	650	6	0,8865	113,5000	109,9000
D1	750	2	0,8786	121,4000	117,8000
D2	750	4	0,8777	122,3200	118,7000
D3	750	6	0,8756	124,4000	120,8000
E1	850	2	0,8770	123,9000	120,3000
E2	850	4	0,8761	123,9000	120,3000
E3	850	6	0,8760	123,0000	119,4000

(x=normalizirani gubitak mase uzorka nakon grijanja, Δm = gubitak mase, Δ'm = stvarni gubitak mase)



Slika 18. Dijagram gubitka mase (Δm) u uzorcima kaolina u ovisnosti o temperaturi

Prema dobivenim rezultatima, gubitak mase pri termičkoj obradi uzoraka kaolina, uočava se najmanji gubitak mase u sustavima grijanim pri 450°C i to čak i do 12 puta manji u odnosu na ostale gubitke mase pri višim temperaturama, pri kojima je uzorak kaolina grijan. U ovoj fazi istraživanja za pretpostaviti je da pri temperaturi od 450°C nije došlo do procesa dehidroksilacije kaolina. Za ostala mjerenja uočava se da je gubitak mase u rasponu od 0,1-0,12 g na masu od 1 g uzorka kaolina.

Povećanje vremena grijanja uzorka neznatno povećava ukupni gubitak mase u svim uzorcima pri različitim temperaturama. Jedni uzorak u kojemu nije uočen utjecaj vremena izlaganja uzroka povišenim temperaturama su uzorci grijani pri 850°C. Kod ovih uzorka uočava se isti gubitak mase pri različitim vremenima izlaganja uzoraka termičkoj dekompoziciji. Osim spomenutog utjecaja trajanja procesa termičke razgradnje kaolina uočava se da na ukupni gubitak, pri istim vremenskim intervalima, uvelike ovisi o temperaturi kojoj je uzorak kaolina izložen. Povećanje temperature utječe na povećava gubitak mase.

Teoretski gledano, ukupni gubitak mase se može izračunati prema jednadžbi termičkog razlaganja minerala kaolina:



$$D_{\text{tg}} = 1 - \left(\frac{M}{M_{\text{max}}} \right) \quad (8)$$

Rezultati stupnja termičke razgradnje kaolina, tj. stupanj razgradnje prikazan je u tablici 5.

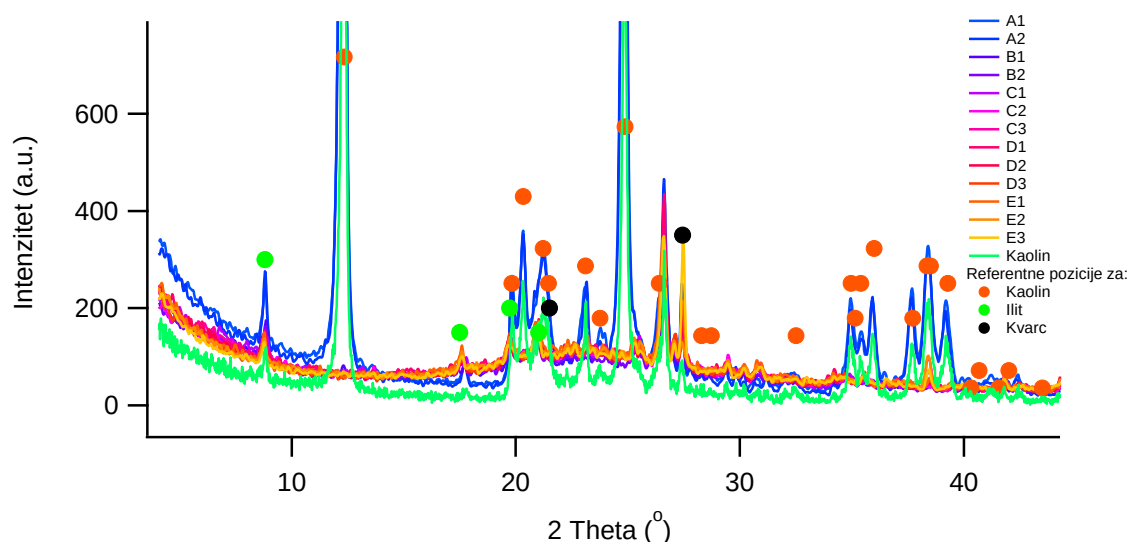
Tablica 5. Stupanj kalcinacije kaolina pri različitim temperaturama termičke obrade i vremenskom trajanju procesa

Uzorak	T, °C	t, sati	M, g	M _{max} , g	D _{tg}	%
A1	450	2	0,1335	0,1405	0,0498	4,9800
A2	450	4	0,0124	0,1405	0,1210	12,1000
B1	550	2	0,0340	0,1405	0,7578	75,7800
B2	550	4	0,0287	0,1405	0,7956	79,5600
C1	650	2	0,0290	0,1405	0,7934	79,3400
C2	650	4	0,0270	0,1405	0,8076	80,7600
C3	650	6	0,0306	0,1405	0,7820	78,2000
D1	750	2	0,0227	0,1405	0,8383	83,8300
D2	750	4	0,0218	0,1405	0,8447	84,4700
D3	750	6	0,0197	0,1405	0,8596	85,9600
E1	850	2	0,0202	0,1405	0,8560	85,6000
E2	850	4	0,0202	0,1405	0,8560	85,6000
E3	850	6	0,0211	0,1405	0,8496	84,9600

(M = neproreagirana masu uzorka, M_{max} = maksimalni gubitak vode u uzorku, D_{tg} = stupanj dehidroksilacije, % = postotak kalcinacije)

Nakon analize dobivenih rezultat uočava se da je razlog povećanja gubitka mase s povećanjem temperature upravo povećanje stupnja dehidroksilacije kaolin. Od iznosa od 75% pri temperaturi od 550°C, do iznosa od 85,6% i uz pretpostavku da je kaolin čistoće koja dekalriran na proizvodu p.a.. Međutim pri ovako visokim temperaturama za očekivati je 100% iznos dehidroksilacije kaolina, odnosno gubitak mase za 14 mas%. Ovaj uočeni rezultat, ukazuje da unatoč deklaraciji o stupnju čistoće kaolina, ipak nije riječ o čistom kaolinu nego o kaolinu koji u sebi sadrži spojeve/primjese koji/je su dosta stabilni/e (jer se ne razgrađuju pri ovako visokim temperaturama). Drugo objašnjenje može biti da je riječ oksidacijskim procesima primjesa, koje za posljedicu imaju povećavanje mase uzorka pri visokim temperaturama i na taj način kompenziraju dio gubitka kojeg bismo inače mogli pripadati gubitku kaolina.

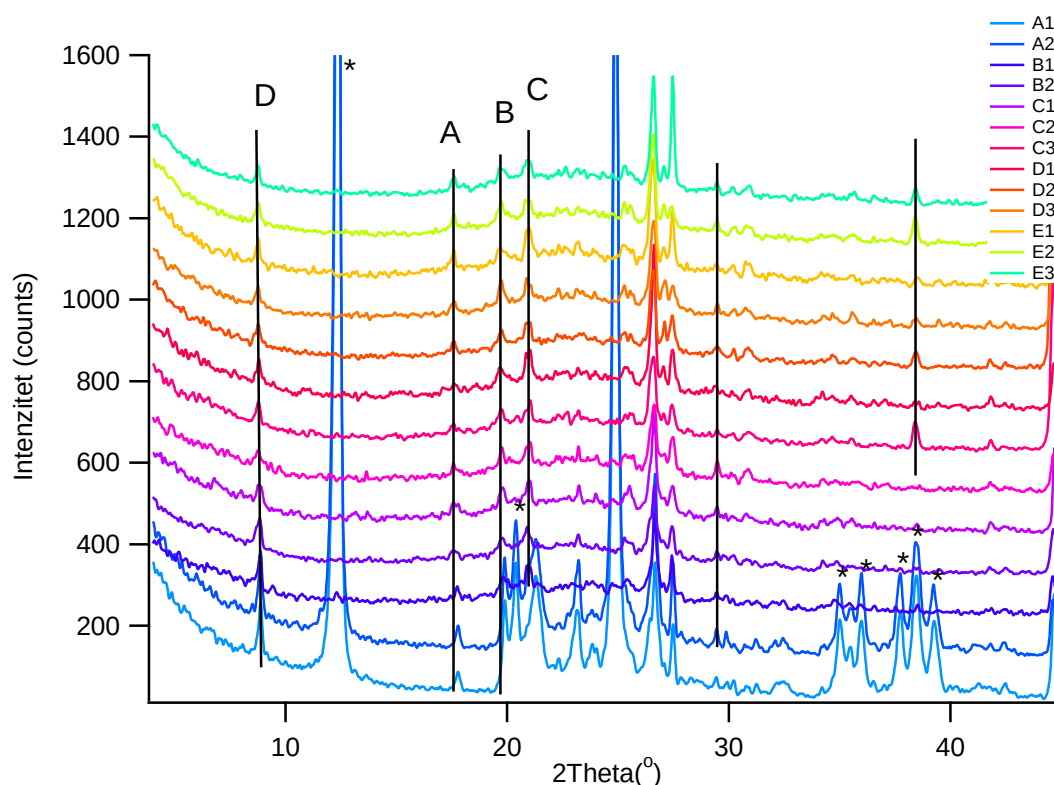
U svrhu utvrđivanja učinkovitosti procesa termičke razgradnje kaolina kao i utjecaja termičke obrade na strukturu kaolina korištena je i rendgenska difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima kaolina. Rezultati su prikazani na slici 20.



Slika 20. Usporedba XRD snimaka uzoraka nakon termičke obrade (ilit, kvarc i kaolin)

Iz usporedbe difrakcijskih slika kaolina prije i nakon provedene termičke obrade vidljivo je da je kaolin vrlo dobro stabilan aluminosilikat do temperatura od 450°C, grijan 4 sata na toj temperaturi ne pokazuje strukturnu promjenu. Što potvrđuje da termička obrada do 450°C ne utječe na razgradnju kaolina.

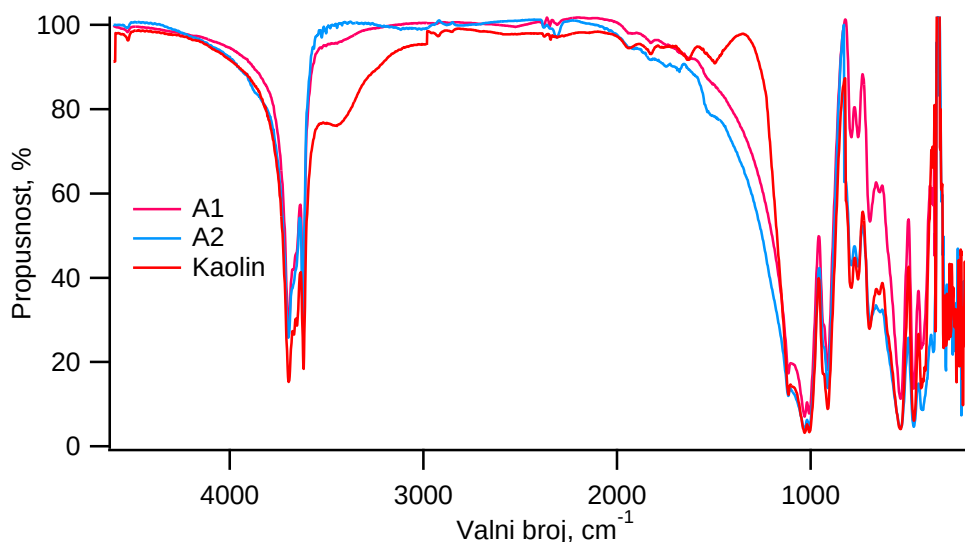
Međutim na temperaturama iznad 450°C, u ovom eksperimentu već pri temperaturi od 550°C, uočava se strukturna promjena kaolina. Strukturna promjena je posljedica procesa gubitka OH⁻ skupina vezanih među slojevima kaolina odnosno posljedica procesa dehidroksilacije kaolina. Vrlo često u literaturi se ovaj proces naziva i proces kalciniranja glina. Kao posljedica procesa dehidroksilacije je strukturna razgradnja kaolina, koji iz dobro uređenog sustava prelazi u strukturno neuređenu fazu. Na difrakcijskoj slici uočava se gubitak difrakcijskih maksimuma karakterističnih za kaolin, i povećanje difuznog difrakcijskog maksimuma u kutnom području 2Theta od 20 do 30°. Ovo područje je područje koje je karakteristično za novonastali strukturno neuređeni (amorfni) aluminosilikatni produkt tzv. metakaolin.



Slika 21. Usporedba XRD snimaka uzoraka nakon termičke obrade (ilit, kvarc i kaolin) s pomakom za 100 counts prema y-osi.

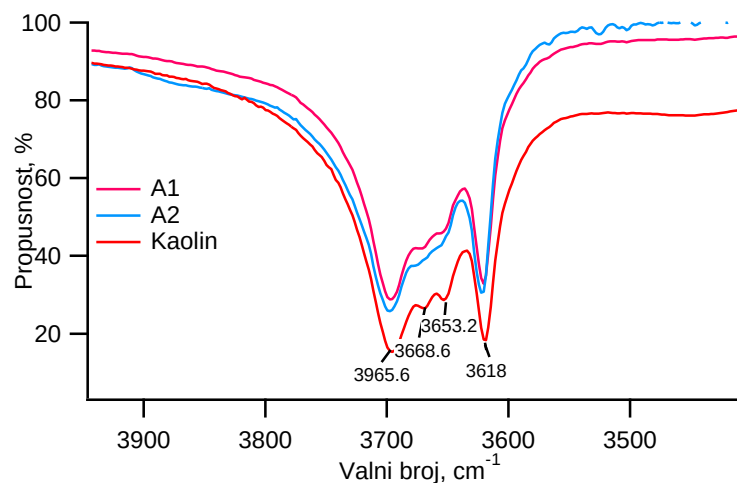
Na slici 21, prikazan je usporedni prikaz difrakcijskih slika polikristalnih uzoraka kaolina nakon termičke obrade s pomakom za 100 counts prema y smjeru radi boljeg uočavanja strukturnih promjena. Iz ovakvog prikaza bolje se uočava strukturna promjena kaolina, ali i ukazuje na stabilnost ilita koji je prisutan u početnom kaolinu. Koji je čak i iznad 850°C i dalje prisutan u uzorku s vrlo malim promjenama dimenzije kristalne rešetke (porast dimenzija ćelije), što se uočava iz prvog difrakcijskog maksimuma označenog sa D, prema nižim kutovima difrakcije.

Na uzorcima je provedena i spektroskopska analiza primjenom FTIR spektrofotometra. Rezultati su grafički prikazani na slikama 22-28.



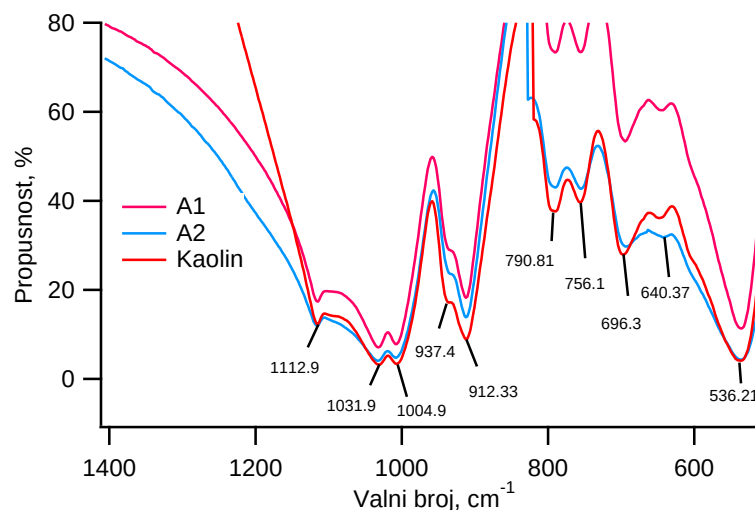
Slika 22. FTIR spektri kaolina sa uzorcima A1 i A2 (grijani pri 450°C u trajanju od 2 sata (A1) i 4 sata (A2))

Usporedbom FTIR spektara kaolina i uzoraka kaolina grijanog pri 450°C u trajanju od 2 i 4 sata termičke obrade uočava se ista struktura s jedinom razlikom u sadržaju adsorbirane vlage (na što upućuje smanjenje apsorpcijske vrpce u širokom području valnih brojeva centriranom pri 3400 cm⁻¹). Rezultati potvrđuju već prethodno utvrđeno primjenom XRD, da pri temperaturama od 450°C ne dolazi do dehidroksilacije glina.



Slika 23. FTIR spektri kaolina sa uzorcima A1 i A2 (grijani pri 450°C u trajanju od 2 sata (A1) i 4 sata (A2)) u području valnih brojeva od 4000-3400 cm⁻¹.

Na slici 23, je prikazan dio FTIR spektra koji je karakterističan za kaolin. Apсорpcijska vrpca koja se pojavljuje pri 3668-3695 cm⁻¹ ukazuje na Al-OH istezanje u strukturi kaolina, dok je istezanje pri 3653 cm⁻¹ OH istezanje od kristalno vezane vode.



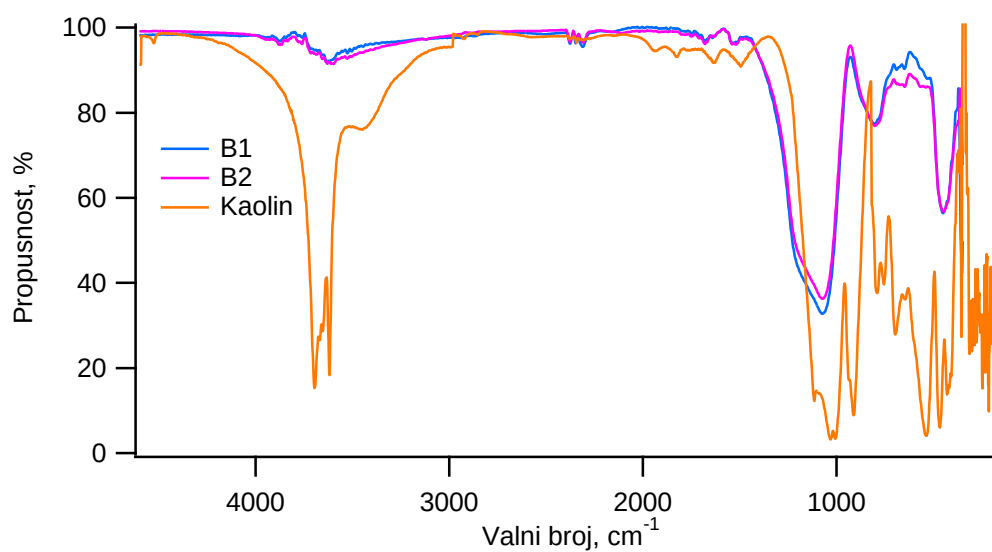
Slika 24. FTIR spektri kaolina sa uzorcima A1 i A2 (grijani pri 450°C u trajanju od 2 sata (A1) i 4 sata (A2)) u području valnih brojeva od 1400-500 cm⁻¹.

Apsorpcijske vrpce pri 1112 i 696 cm⁻¹ koje potječu od Si-O istezanja ukazuje na prisutnost kvarca koji nije pod utjecajima drugih veza. Dok je apsorpcijska vrpca koja se javlja pri 1031 cm⁻¹ također potječe od Si-O ali ne potječe od čistog SiO₂, nego koordiniranog u mineralima glina u ovom slučaju mineralima kaolina i ilita. Apsorpcijska vrpca koja se javlja pri 912 cm⁻¹ potječe od OH istezanja u vezi Al-OH. Dok je apsorpcijska vrpca pri 790 cm⁻¹ deformacija iste veze OH sa Al.

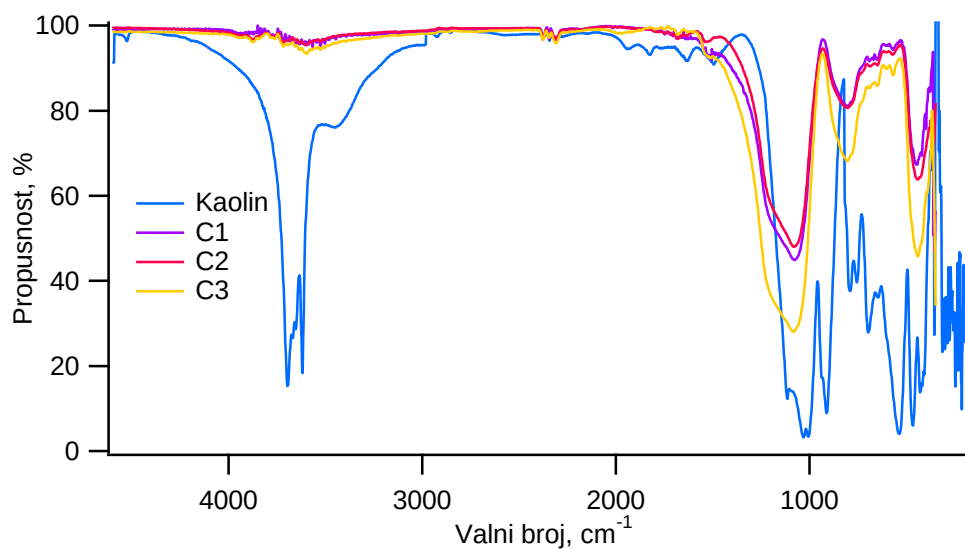
Tablica 7. Prikazuje teoretske i eksperimentalne vrijednosti apsorpcijskih vrpca u uzorku kaolin (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O)

Teoretske vrijednosti	Eksperimentalne vrijednosti	Karakteristične vrpce
3670-3656	3668,6-3695	Al---O-H istezanje
3645	3653,2	OH istezanje, kristalni hidroksid
3420	3618	H-O-H istezanje, Adsorbirana voda
1117-1105	1112,9	Si-O kvarc
1035-1030	1031,9	Si-O istezanje, Minerali gline
1019-1005	1004,9	Si-O istezanje
918-905	912,33	OH deformacija, vezana na 2Al ³⁺
800-784	790,81	OH deformacija, Vezan na Al ³⁺ , Mg ²⁺
700-686	696,3	Si-O kvarc
542-535	536,21	Fe-O, Fe ₂ O ₃ , Si-O-Al istezanje
475-68		Si-O-Si savijanje

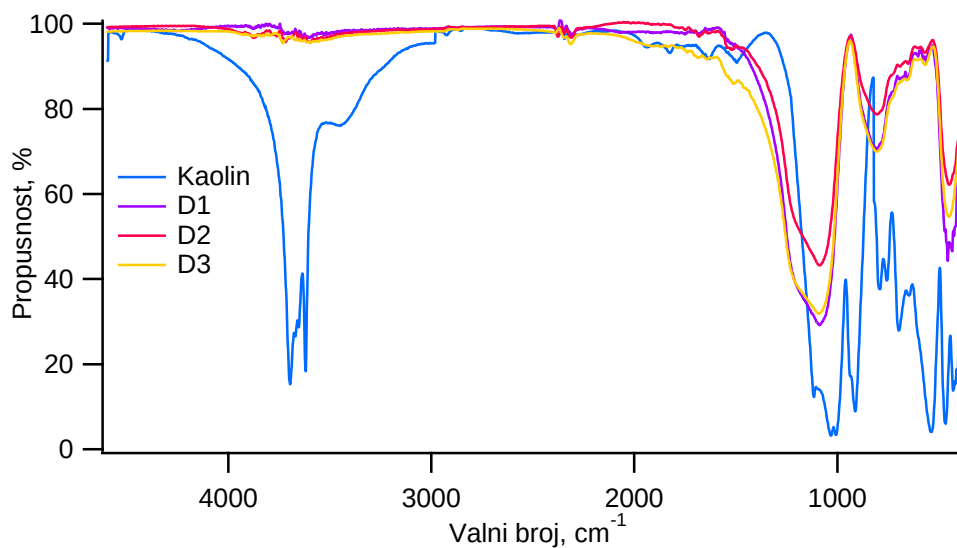
Na slikama od 25-28 prikazani su FTIR spektri uzoraka grijanih na temperaturama iznad 450°C i to pri 550 (serija B), 650 (serija C), 750 (serija D) i 850°C (serija E).



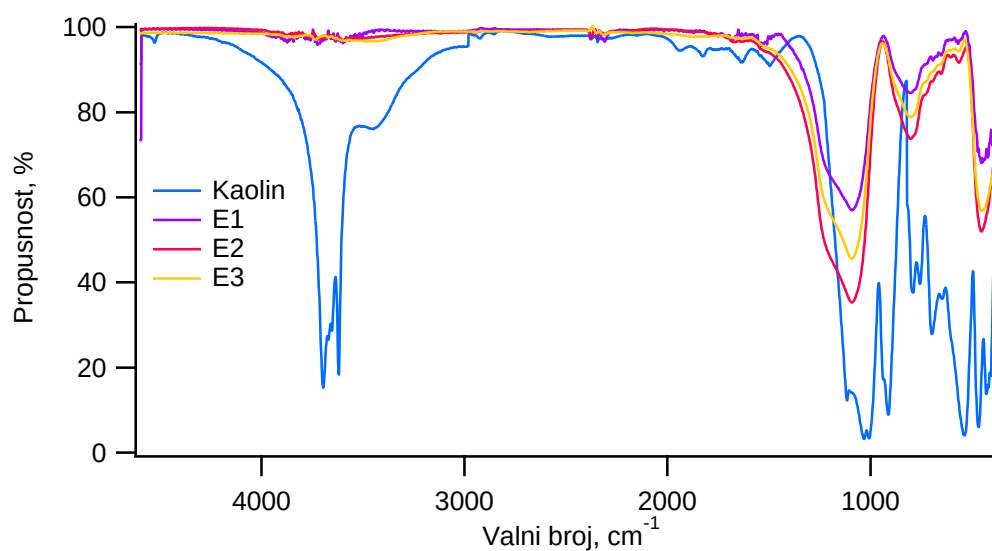
Slika 25. FTIR spektri kaolina sa uzorcima A1 i A2 (grijani pri 450°C u trajanju od 2 sata (A1) i 4 sata (A2))



Slika 26. FTIR spektri kaolina sa uzorcima A1 i A2 (grijani pri 450°C u trajanju od 2 sata (A1) i 4 sata (A2))



Slika 27. FTIR spektri kaolina sa uzorcima A1 i A2 (grijani pri 450°C u trajanju od 2 sata (A1) i 4 sata (A2))



Slika 28. FTIR spektri kaolina sa uzorcima A1 i A2 (grijani pri 450°C u trajanju od 2 sata (A1) i 4 sata (A2))

Iz prikazanih FTIR snimaka uočava se da apsorpcijske vrpce koje su karakteristične za kaolin na temperaturama iznad 450°C u cijelosti iščezavaju iz FTIR spektara čime se potvrđuje zaključak dobiven analizom XRD snimaka da se pri temperaturama od 550 °C i više u cijelosti završava proces dehidroksilacije kaolina i njegove strukturne transformacije u amorfnu alumosilikatnu fazu.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata prema provedenom eksperimentu kao i primijenjenim odgovarajućim tehnikama i metodama karakterizacije uočava se sljedeće:

1. Termičkom obradom uzoraka kaolina, ustanovljeno je da pri termičkoj obradi pri temperaturama do 450°C u trajanju i do 4 sata uzorci kaolina pokazuju termičku stabilnost bez gubitaka mase i strukturnih promjena koje bi sugerirale na odvijanje procesa dehidroksilacije kaolina.
2. Grijanje uzoraka pri višim temperaturama od 450°C u trajanju od 2 sata i više povećava se gubitak mase a time i stupanj dehidroksilacije i to na način, da povećanje temperature ima značajan utjecaj na prirast stupnja dehidroksilacije kao i povećanje vremena trajanja termičke obrade za svaku pojedinu vrijednost temperature pri kojoj je termička obrada sprovedena. Jedino odstupanje uočava pri temperaturi od 850°C, gdje nije primijećena značajnija promjena mase uzorka nakon 2 sata termičke obrade u usporedbi sa uzorcima nakon 4 odnosno 6 sati termičke obrade, kao ni veća promjena strukturnog uređenje.
3. Na uzorcima grijanim do 450°C ne dolazi do formiranja metakaolina, dok u svim uzorcima grijanim iznad 550°C, bez obzira na duljinu grijanja nastaje strukturno neuređena, amorfna faza metakaolina.
4. Korišteni uzorak u pripravi metakaolina, unatoč deklaraciji da je riječ o kaolinu čistoće p.a., nakon sprovedenih mjerenja i analize dobivenih rezultata može se zaključiti da ipak nije riječ o kaolinu čistoće p.a. nego je riječ o kaolinu koji u sebi ima primjese ilita i kvarca, što je razlog da se D_{tg} ne nalazi na 100% transformaciji nego do max. 85,96%.

6. LITERATURA

- [1] R. Zlatunić, »Nastanak gline, tehnologija i mineralogija keramike,« u *Nastanak gline, tehnologija i mineralogija keramike*, Pula, Histria archaeologica, 2007, 63-69.
- [2] M. Tecilazić-Stevanović, »Osnove tehnologije keramike,« u *Osnove tehnologije keramike*, Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, 1990, 149-164.
- [3] A. M. Rashad, »Metakaolin as cementitious material: History,scours,production and composition-A comprehensive overview,« u *Construction and Building Materials*, Cairo, Elsevier, 2012, 304-306.
- [4] M.C. Gastuche,F. Toussaint,J.J. Fripiat,R. Touilleaux, M.Van Meersche, »Study of intermediate stages in the kaolin-metakaolin transformation,« u *Study of intermediate stages in the kaolin-metakaolin transformation*, Louvain, Laboratoire des Colloides(INEAC) et de Chimie Minerale,Universite de Louvain;Laboratoire de Chimie Physique de l'Institut de Chimie,Universite de Louvain, 1962, 227-229.
- [5] Biljana R. ILić, Aleksandra A. Mitrović, Ljiljana R. Miličić, »Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin,« u *Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin*, Beograd, Institute for Testing of Materials, 2010, 351-.
- [6] Puyam S. Singh, Mark Trigg,Iko Burgar, Timothy Bastow, »Geopolymer formation processes at room temperature studied by 29 Si nd 27 Al MAS-NMR,« u *Materials Science and Engineering A*, Elsevier, 2005, 392-393.
- [7] Jadambaa Temuujin,Amgalan Minjigmaa,William Rickard,Mellissa Lee,Iestyn Williams,Arie van Riessen, »Preparation of metakaolin based geopolymer coatings on metal substrates as thermal barriers,« u *Applied Clay Science*, Perth, Elsevier, 2009, 265-270.
- [8] M.R. Wang, D.C. Jia,P.G. He,Y.Zhou, »Influence of calcination temperature of kaolin on the structure and properties of final geopolymer,« u *Materials Letters*, Elsevier, 2010, 2551-2554.
- [9] Alejandra Tironi, Monica A. Trezza, Alberto N. Scian Edgardo F. Irassar, »Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans,« u *Construction and Building Materials*, Buenos Aires, Elsevier, 2011, 276-.