

VERÄNDERUNG DES THERMISCHEN VERHALTENS VON KAOLINIT DURCH MECHANISCHE AKTIVIERUNG

H. J. HUHNS und ANNELORE MÜLLER

*Mitteilung Nr. 572 des Forschungsinstituts für Aufbereitung der Akademie der Wissenschaften
der DDR, Freiberg DDR*

(Eingegangen am 19. Februar 1980)

It is already known that the properties of kaolinite can be changed substantially not only by calcination above 600° but also by intensive mechanical stress.

A reactivity increase induced by intensive grinding can be characterized by an increase of acid solubility of the Al₂O₃ content, by changed thermal behaviour and by structural changes. The paper presented contributes to the methodic explanation of structural and thermal changes of kaolinite, especially by the use of thermoanalytical and IR spectroscopic methods. The intensive grinding was performed in a vibration-disc mill.

Aus der Literatur ist bekannt, daß Kaolinit nicht nur durch eine Kalzinierung oberhalb 600°, sondern auch durch eine intensive mechanische Beanspruchung in seiner Gitterstruktur verändert werden kann [1–9].

Besonders deutlich werden diese Strukturveränderungen durch eine Verbesserung der Lösbarkeit des Al₂O₃-Anteils in Mineralsäuren dokumentiert. Unter dem Gesichtspunkt der Gewinnung von Tonerde aus nichtbauxitischen Rohstoffen ist diese Lösbarkeitssteigerung nach erfolgter thermischer oder mechanischer Aktivierung in neuerer Zeit auch von technologischem Interesse [10, 11].

In vorliegender Arbeit geht es um einen Beitrag zur methodischen Aufklärung der strukturellen und energetischen Veränderungen von Kaolinit nach dessen mechanischer Beanspruchung in einer Laborscheibenschwingmühle.

Versuchsbedingungen

Als Modellsubstanz diente Kaolin Wolfka, ein aufbereiteter Quarzporphyrkaolin der Lagerstätte Kemmlitz (DDR) mit einem feinkörnigen Restquarzgehalt von etwa 15%.

Die chemische Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Al ₂ O ₃	32.5%	K ₂ O	0.2%
SiO ₂	54.7%	TiO ₂	0.1%
Fe ₂ O ₃	0.7%	Glühverlust (1000°)	12.2%

Die Vorzerkleinerung des stückigen Materials auf die Kornfeinheit <125 µm erfolgte in einer Siebkugelmühle. Diese analysenfeine Probe wurde 5 Stunden bei 110° getrocknet und diente als Ausgangsprobe für die weiteren Untersuchungen.

Die mechanische Aktivierung erfolgte in einer Scheibenschwingmühle des Typs TS 100 der Firma Siebtechnik GmbH Mühlheim (BRD) mit einem Mahlvolumen von 100 cm^3 . Für die einzelnen Mahlchargen von 50 g wurden Beanspruchungszeiten zwischen 5 und maximal 60 Minuten gewählt.

Zur physikalisch-chemischen Charakterisierung wurden folgende Untersuchungsmethoden eingesetzt:

- Die Aluminiumlösbarkeit wurde nach einem Standardverfahren bestimmt. Dazu wurden 5 g Probematerial 2 h in 20 ml 20%iger Salzsäure behandelt und die in Lösung gegangene Aluminiummenge komplexometrisch bestimmt.
- Die simultane TG-DTA-Thermoanalyse erfolgte im Temperaturbereich von 25 bis 1030° bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 4° min^{-1} mit dem Thermoanalyser TA 1 der Fa. Mettler (Schweiz). Als günstige Aufnahmebedingungen für eine gravimetrische, kinetische sowie kalorische Auswertung erwies sich eine Einwaage von 50 mg mit Al_2O_3 bzw. Ausgangskaolin als Referenzprobe bei einer Empfindlichkeit von $\text{DTA} = 50\ \mu\text{V}$ und $\text{TG } 1 = 100\text{ mg}$.
- Die IR-spektroskopischen Aufnahmen im Wellenzahlbereich $400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ erfolgten mit dem Prismenspektrograph UR 20 des VEB Carl Zeiss, Jena (DDR). Als Präparationsverfahren wurde die KBr-Preßtechnik mit 0,25% Kaolingehalt eingesetzt. Zur Klärung struktureller Probleme wurden charakteristische Si–O–, Si–O–Al–, Al–OH– und OH-Schwingungen herangezogen.
- Die Röntgenuntersuchungen erfolgten mit der Anlage HZG 3 des VEB Freiburger Präzisionsmechanik (DDR), wobei der röntgenamorphe Anteil aus den Kristallinitätswerten des (001)-Basisreflexes nach [12] berechnet wurde.¹

Diskussion der Ergebnisse

Bei der mechanischen Beanspruchung von Kaolinit in Zerkleinerungsmaschinen tritt neben der Veränderung der Dispersität eine merkliche Zerstörung der im Schichtgitter vorhandenen Bindungsverhältnisse und damit auch eine teilweise Amorphisierung auf, welche sich besonders im thermischen Verhalten nachweisen läßt.

Im Thermogramm ist dies, wie Abbildung 1 für die Ausgangsprobe und eine aktivierte Probe des Kaolin Wolfka zeigt, insbesondere durch die Temperaturerniedrigung und Verflachung des endothermen DTA-Peaks der Dehydratation des Kaolinitis sichtbar. Eine kalorische Auswertung der DTA-Kurve für den Gesamttemperaturbereich $25\text{--}1030^\circ$ zeigt, daß für die Dehydratation vergleichbarer Wassermengen auf Grund der zerstörten Wasserstoffbrückenbindungen bei aktivierten Proben im Vergleich zum Ausgangskaolinit wesentlich weniger Energie benötigt wird. Die für Kaolin Wolfka thermoanalytisch ermittelten Maximalwerte

¹ Für die Durchführung der röntgenographischen Aufnahmen sei an dieser Stelle Herrn Dr. Ludwig, FIA Freiberg, gedankt.

an in Festkörper akkumulierter Energie liegen im Bereich von mehreren kJ, bezogen auf 1 Mol Kaolinit.

Bezüglich eingehender struktureller Aufklärung des Zersetzungsmechanismus, bei dem sich aus Kaolinit ein instabiles hydroxidfreies Reaktionsprodukt gleicher kristallographischer Orientierung bildet, welches sich erst über 1000° in eine entsprechende Gleichgewichtsphase umwandelt, sei auf Ergebnisse von Freund [13] verwiesen.

Eine geeignete Methode zur Kennzeichnung des während der thermoanalytischen Untersuchung von thermisch und mechanisch aktiviertem Kaolinit ablaufenden Zersetzungsmechanismus ist die IR-Spektroskopie. Die Kaolinit-Metakaolinit-Reaktion [siehe z.B. 14, 15] wird besonders am Verschwinden der OH-Schwingungsbanden bei $3620\text{--}3710\text{ cm}^{-1}$ sowie der Al-OH-Bande bei 920 cm^{-1} sichtbar. Des weiteren verschmelzen die aufgespaltenen SiO-Schwingungsbanden bei 1100 cm^{-1} und 500 cm^{-1} zu breiten Einzelbanden. Erst oberhalb 950° beginnt sich auf Grund der ablaufenden Rekrystallisation das Metakaolinitespektrum geringfügig zu ändern. Es bildet sich ein sogenannter Al-Si-Spinell, welcher bei längerem Erhitzen später in Mullit übergeht [13]. Im IR-Spektrum (siehe Abb. 2 – Nullprobe 1000°) konnte die beginnende Festkörperreaktion insbesondere durch eine Verlagerung des Bandenmaximums der SiO-Schwingungsbande von 1080 auf 1100 cm^{-1} nachgewiesen werden.

Untersucht man die gemahlene Proben, so stellt man fest, daß bei intensiv mechanisch beanspruchten Proben (Abbildung 2) bereits bei Raumtemperatur ein dem Metakaolinit entsprechendes IR-Spektrum auftritt. Die noch vorhandenen OH-Schwingungsbanden (wenn auch weniger gut strukturiert als im Ausgangs-

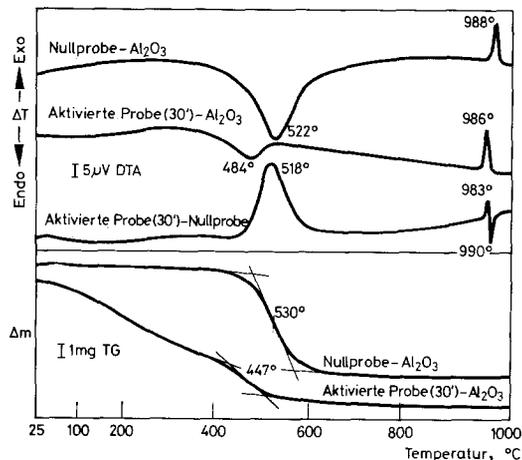


Abb. 1. Thermoanalytische Ergebnisse für eine nichtbehandelte und eine 30 Minuten gemahlene Kaolinprobe. Aufnahmebedingungen: Aufheizgeschwindigkeit, 4°C min^{-1} ; Atmosphäre, gereinigtes Argon 5 l h^{-1} ; Tiegelträger, Mikro-PtPtRh; Tiegel, Platin; Referenzmaterial Al_2O_3 bzw. Ausgangskaolin; Analysensubstanz, $<125\ \mu\text{m}$, lose geschüttet; Analysengerät, Mettler-Thermoanalyser TA 1

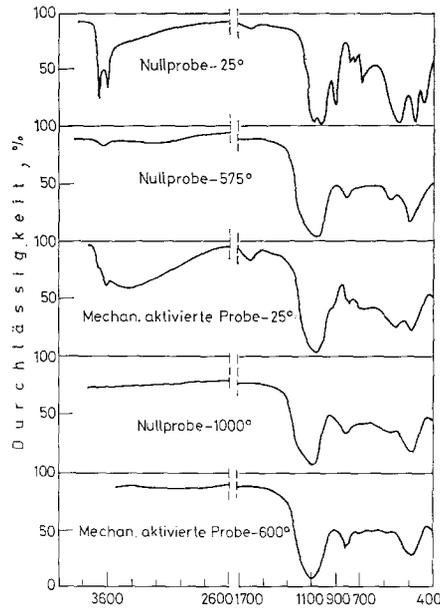


Abb. 2. IR-spektroskopische Ergebnisse für thermisch und mechanisch aktivierten Kaolin Wolfka. Aufnahmebedingungen: KBr-Preßtechnik mit 0,25 % Kaolingehalt; Spaltprogramm 4; Wellenzahlbereich 400 – 3800 cm^{-1} ; Registriergeschwindigkeit 64 $\text{cm}^{-1} \text{min}^{-1}$; Schreibzeit 16 s für 0–100 % Durchlässigkeit; Zeitkonstante 2; Verstärkung 8,3; Analysengerät, Prismenspektrograph UR 20 vom VEB Carl Zeiss Jena

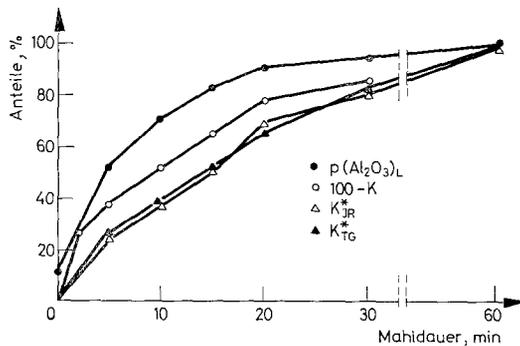


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Mahldauer in der Scheibenschwingmühle und Ergebnissen unterschiedlichster Methoden für Kaolin Wolfka. ● $p(\text{Al}_2\text{O}_3)_L$ – relative Al_2O_3 -Säurelösbarkeit; $\triangle K_{IR}^*$ – aus der Extinktion der Al–OH-Schwingung bei 920 cm^{-1} ermittelter Relativwert; $\circ 100-K$ – röntgenamorpher Anteil, berechnet aus 001-Basisreflex; $\blacktriangle K_{TG}^*$ – aus der TG-Kurve (25–400 °C) ermittelter aktivierter Kaolinanteil

kaolinit) nehmen mit zunehmender mechanischer Beanspruchung in ihrer Intensität ab und sind ab einer Mahldauer von 1 Stunde nicht mehr nachweisbar. Gleichzeitig bildet sich eine breite IR-Bande mit einem Maximum bei 3400 cm^{-1} aus,

welche den Schwingungen des assoziierten Wassers zuzuordnen ist. Die bei der Zerstörung des Schichtgitters entstehenden Wassermoleküle bleiben, wie auch die thermogravimetrischen Ergebnisse zeigen, im Gitterverband enthalten und entweichen auf Grund der geringeren Bindungsenergien schon bei niedrigeren Temperaturen (siehe Abbildung 1 und Tabelle 1).

Tabelle 1

Zusammenhang zwischen der Mahldauer in der Scheibenschwingmühle und den thermoanalytischen Ergebnissen sowie der Al_2O_3 -Säurelösbarkeit

Mahldauer, t , min	Gewichtsverlust im Temperatur- bereich 400–700 °C rel. %	Endothermer Peak		Kinetische Parameter		Säurelösbarkeit $p(\text{Al}_2\text{O}_3)_L$ rel. %
		T_{max} , °C	F_{DTA} , cm^2	E_A , kJ/mol	$\ln k_0$	
0	92.2	522	72.6	173	24.2	11.5
5	76.1	522	42.4	140	19.6	52.7
10	68.3	518	41.4	126	17.7	70.9
15	56.6	507	26.0	114	16.0	82.8
20	46.4	496	17.8	99	13.8	91.0
30	36.3	484	10.9	87	12.0	94.7

Nach [16] reicht die bei der mechanischen Aktivierung im Augenblick des Bruchvorganges plötzlich frei werdende Wärme lediglich dazu aus, um den Energiebedarf für die Bildung der Wassermoleküle zu decken.

Die erhöhte Festkörperreaktivität wird auch bei weiterer thermischer Behandlung im Reaktionsablauf deutlich. Die dabei bereits ab 600° nachgewiesene Maximumverlagerung der SiO-Schwingungsbande von 1080 auf 1100 cm^{-1} deutet den endgültigen Zusammenbruch des oktaedrischen Zweischichtgitters und den Beginn der Al–Al–Si-Spinellbildung an.

Ein Zusammenhang konnte auch zwischen der Mahldauer in der Scheibenschwingmühle und den thermoanalytischen Daten gefunden werden, deren wesentlichste Ergebnisse in der Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Die Abnahme des Gewichtsverlustanteils für den Temperaturbereich von 400–700° und die Herabsetzung der Maximaltemperatur des DTA-Peaks zeigen deutlich die Verschiebung der Dehydratationsreaktion zu niedrigeren Temperaturen als Folge der fortschreitenden Zerstörung des oktaedrischen Zweischichtmineralgitters. In gleicher Weise nimmt auch die für die Kaolinitzersetzung notwendige Wärmemenge ab. Auf Grund des nur halbquantitativen Charakters der Meßwerte, verursacht insbesondere durch eine nicht zweifelsfrei mögliche DTA-Nulllinienkonstruktion, sind die kalorischen Werte in Tabelle 1 nur als mit der Temperaturabhängigkeit der Meßordnung korrigierte ausplanimetrierte Flächenwerte angegeben.

Eine kinetische Auswertung der TG-Kurve im Hauptumsatzbereich der Kaolinitzersetzung nach der Integralmethode von Coats und Redfern, analog [17],

zeigt, daß sowohl die Aktivierungsenergie als auch der Frequenzfaktor mit zunehmender mechanischer Beanspruchung deutlich abnehmen. Für die Berechnung der kinetischen Daten erwies sich dabei von den 11 in die Betrachtung einbezogenen Gleichungssystemen nach statistischen Kriterien der kinetische Ansatz für eine Reaktion 2. Ordnung am zutreffendsten.

Recht gut werden die mit zunehmender Mahldauer auftretenden strukturellen Defekte durch den integralen Wert der Standardsäurelösbarkeit widerspiegelt, welche nach etwa 60 Minuten intensiver mechanischer Beanspruchung in der Scheibenschwingmühle ihren Grenzwert erreicht. Wie die folgende Abbildung 3 zeigt, liefern die unterschiedlichsten Untersuchungsmethoden in der Tendenz gleiche Aussagen.

Als sich aus einer durchgeführten Eichung ergebende Relativgrößen sind neben der Al_2O_3 -Säurelösbarkeit in der Abbildung 3 folgende Größen enthalten:

K_{IR}^* : aus der Extinktion im Bandenmaximum der Al-OH-Schwingung bei 920 cm^{-1} ermittelter Relativwert,

100-K: röntgenamorpher Anteil, erhalten aus den Kristallinitätswerten des (001)-Basisreflexes,

K_{TG}^* : aus dem Gewichtsverlust im Temperaturbereich $25-400^\circ$ sich ergebender aktivierter Kaolinitgehalt.

Wie Abbildung 3 zeigt, ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der thermogravimetrischen und IR-spektroskopischen Größe, was seine Ursache darin hat, daß in beiden Fällen die Veränderung der Hydroxylgruppen bzw. Wasserbindungsverhältnisse registriert wird. Bei der gewählten Beanspruchungsart der Scheibenschwingmühle, vornehmlich durch Scherkräfte, wirkt die Zerstörung insbesondere in der Kristallrichtung 001, d.h., es erfolgte eine bevorzugte Störung der Bindung zwischen den Basisflächen bzw. Verminderung der Blättchendicke der Schichtgitterminerale. Aus diesem Grund korrelieren die Verringerung der Primärteilchengröße in Richtung der C-Achse und die damit verbundene Amorphisierung recht gut mit der Al_2O_3 -Lösbarkeit.

Allgemein zeigt die Abbildung 3, daß durch eine mechanische Beanspruchung die Widerstandsfähigkeit des Kaolinit gegenüber Säuren in dem Maße geringer wird, wie die Reaktivität durch die innerkristallinen Defekte (z.B. durch Verringerung der Primärteilchengröße, Amorphisierung sowie Zerstörung der Hydroxylgruppen bzw. Wasserbindungsverhältnisse) zunimmt.

Literatur

1. H. D. BARTHOLOMÄ, *Tonind. Ztg.*, 82 (1958) 522.
2. S. J. GREGG, T. W. PARKER und M. J. STEPHAN, *J. Appl. Chem.*, 4 (1954) 666.
3. J. WIEGMANN und G. KRANZ, *Silikat Tech.*, 8 (1957) 520.
4. E. KÖHLER, U. HOFMANN, E. SCHARRER und K. FRÜHAUF, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 37 (1960) 493.

5. R. SCHRADER, H. J. KUTZER und B. HOFFMANN, *Tonind. Ztg.*, 94 (1970) 410.
6. J. A. GRIBINA und Y. J. TARASEVICH, *Ukr. Chim. Z.*, 37 (1971) 1180.
7. H. TAKAHASI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 235. Ref. *Tonind. Ztg.*, 84 (1960) 108.
8. R. SCHRADER, T. HAASE und G. KNESCHKE, *Silikat Tech.*, 21 (1970) 196.
9. H. J. HUHN, H. HEEGN, G. LUDWIG und C. BERNHARDT, *Silikat Tech.*, 29 (1978) 376.
10. G. HAAKE, *Metallinformation*, 11 (1975) 209.
11. DDR-Patentschrift, 134218 vom 14. 2. 1979.
12. S. M. OHLBERG und P. W. STRICKLER, *Am. Ceram. Soc.*, 45 (1962) 170.
13. F. FREUND, *Ber. Deut. Keram. Ges.* 44 (1967) 5.
14. J. HLAVAY und J. INCZÉDY, *Építőanyag*, 29 (1977) 45. und 29 (1977) 29.
15. F. FREUND, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 44 (1967) 392.
16. Z. JUHÁSZ, *Aufbereitungstechnik*, 10 (1974) 558.
17. S. BOY und K. BÖHME, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 195.

RÉSUMÉ—Il est déjà connu que les propriétés de la kaolinite peuvent être profondément modifiées non seulement par calcination au-dessus de 600 °C, mais aussi par contrainte mécanique intense.

Une augmentation de la réactivité induite par broyage intense peut être caractérisée par une augmentation de la teneur en Al_2O_3 déterminée par solubilité en milieu acide, par le changement du comportement thermique et par des modifications structurales. Le présent article contribue à l'explication méthodique des changements structuraux et thermiques de la kaolinite, spécialement à l'aide des méthodes d'analyse thermique et de spectroscopie infrarouge. Le broyage intense a été effectué dans un broyeur à disques vibrants.

ZUSAMMENFASSUNG—Es ist bekannt, daß die Eigenschaften von Kaolinit nicht nur durch eine Kalzinierung oberhalb 600 °C, sondern auch durch intensive mechanische Beanspruchung stark verändert werden können. Die durch eine Intensivmahlung erzeugte Reaktivitätssteigerung kann durch eine Verbesserung der Säurelösbarkeit des Al_2O_3 -Anteiles, das veränderte thermische Verhalten und strukturelle Veränderungen gekennzeichnet werden. In der vorliegenden Arbeit geht es um einen Beitrag zur methodischen Aufklärung der strukturellen und thermischen Veränderungen von Kaolinit, insbesondere durch Einsatz thermoanalytischer und IR-spektroskopischer Methoden. Als intensives Zerkleinerungsaggregat wurde eine Scheibenschwingmühle eingesetzt.

Резюме — Известно, что свойства каолинита могут быть сильно изменены не только кальцинированием при температуре выше 600°, но и путем интенсивной механической нагрузки. Увеличение реакционной способности в результате интенсивного измельчения может характеризоваться улучшением растворимости Al_2O_3 в кислоте, изменением термического поведения и структурными изменениями. В работе представлена интерпретация структурных и термических изменений каолина с применением термоаналитических методов и ИК спектроскопии. Для измельчения применялась дисковая вибромельница.