

# XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN KHOÁNG VÀ NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG CAOLANH HỮU KHẢNH (CLHK) ĐỂ TỔNG HỢP BỘT MÀU VÔ CƠ

Phan Văn Tường, Vũ Đình Ngọc, Ngô Quốc Đường

*Khoa Hoá, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội*

## Đặt vấn đề

CLHK có trữ lượng lớn, độ trắng cao, hiện đang được khai thác và sử dụng làm nguyên liệu cho công nghệ đồ gốm. Để góp phần mở rộng lĩnh vực sử dụng nguồn khoáng sản này, chúng tôi đã tiến hành xác định thành phần khoáng, thành phần hoá và nghiên cứu thâm độ tổng hợp một số chất màu đi từ CLHK. Trong phần này chúng tôi chỉ giới thiệu kết quả tổng hợp chất màu xanh có cấu trúc mạng tinh thể celsian và kali aluminosilicat trong đó đã thay thế một phần  $Al^{3+}$  bằng  $Cr^{3+}$ .

## 1. Xác định thành phần khoáng của CLHK

CLHK lấy cấp hạt dưới sàng 4900 lỗ/cm<sup>2</sup>, sấy khô và xác định thành phần hoá học (Bảng 1).

**Bảng 1.** Thành phần hóa học của CLHK (% khối lượng)

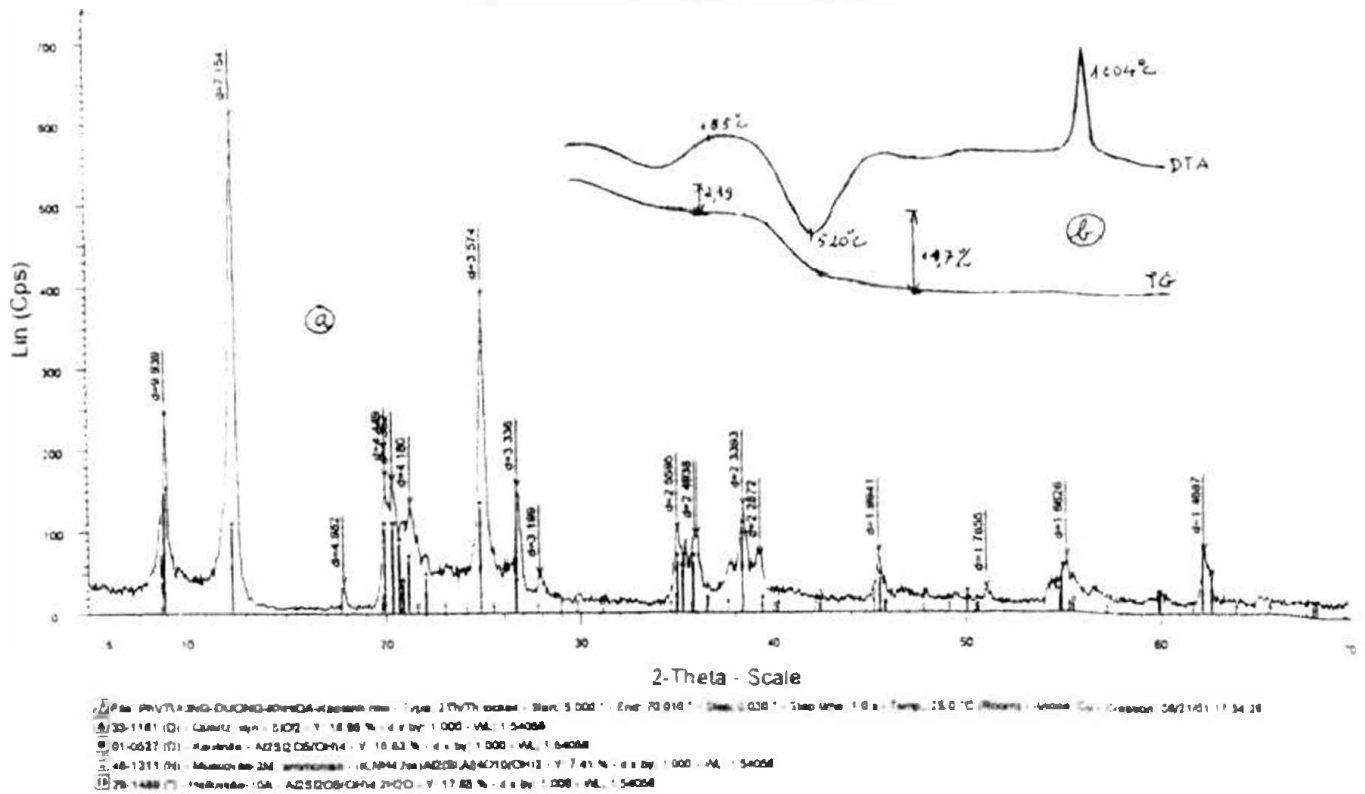
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MKN
46,20	35,40	0,52	0,63	0,50	0,25	0,00	16,5

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên máy SIEMENS D5005 cho thấy trong mẫu có các khoáng vật chính là caolinite (7,154A<sup>0</sup>, 3,574A<sup>0</sup>, 2,558A<sup>0</sup>), galuazite (10,1A<sup>0</sup>, 4,449A<sup>0</sup>, 2,559A<sup>0</sup>), muscovite (9,936A<sup>0</sup>, 4,98A<sup>0</sup>, 3,32A<sup>0</sup>) và thạch anh (3,336A<sup>0</sup>, 2,287A<sup>0</sup>), (Hình 1a.)

Giản đồ nhiệt được ghi trên máy Universal V26 cho thấy có hiệu ứng mất nước giữa các lớp (2,394%) ở khoảng dưới 165°C, mất nước cấu trúc trong khoảng 500 đến 1000°C (14,7%) và hiệu ứng toả nhiệt mạnh ở 1004°C (hình 1b)

Từ các thông tin đó chúng tôi sử dụng phương pháp tính gần đúng [1,2] xác định thành phần khoáng của CLHK theo nguyên tắc: quy K<sub>2</sub>O cho khoáng vật muscovite (K<sub>2</sub>O.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), dựa vào chỉ số đối xứng của hiệu ứng mất nước cấu trúc và dựa vào lượng nước giữa các lớp để xác định tỷ lệ galuazite và caolinite, từ đó suy ra lượng thạch anh còn dư. Kết quả cho thấy CLHK có 58,3% caolinite, 33% galuazite, 2,2% muscovite, 4,75% thạch anh.

VNU-HN-SIEMENS D5005 - Mẫu Cao lanh



Hình 1: Phổ XRD và phổ DTA của CNHK

## 2. Tổng hợp chất màu lục sáng trên cơ sở mạng lưới celsian

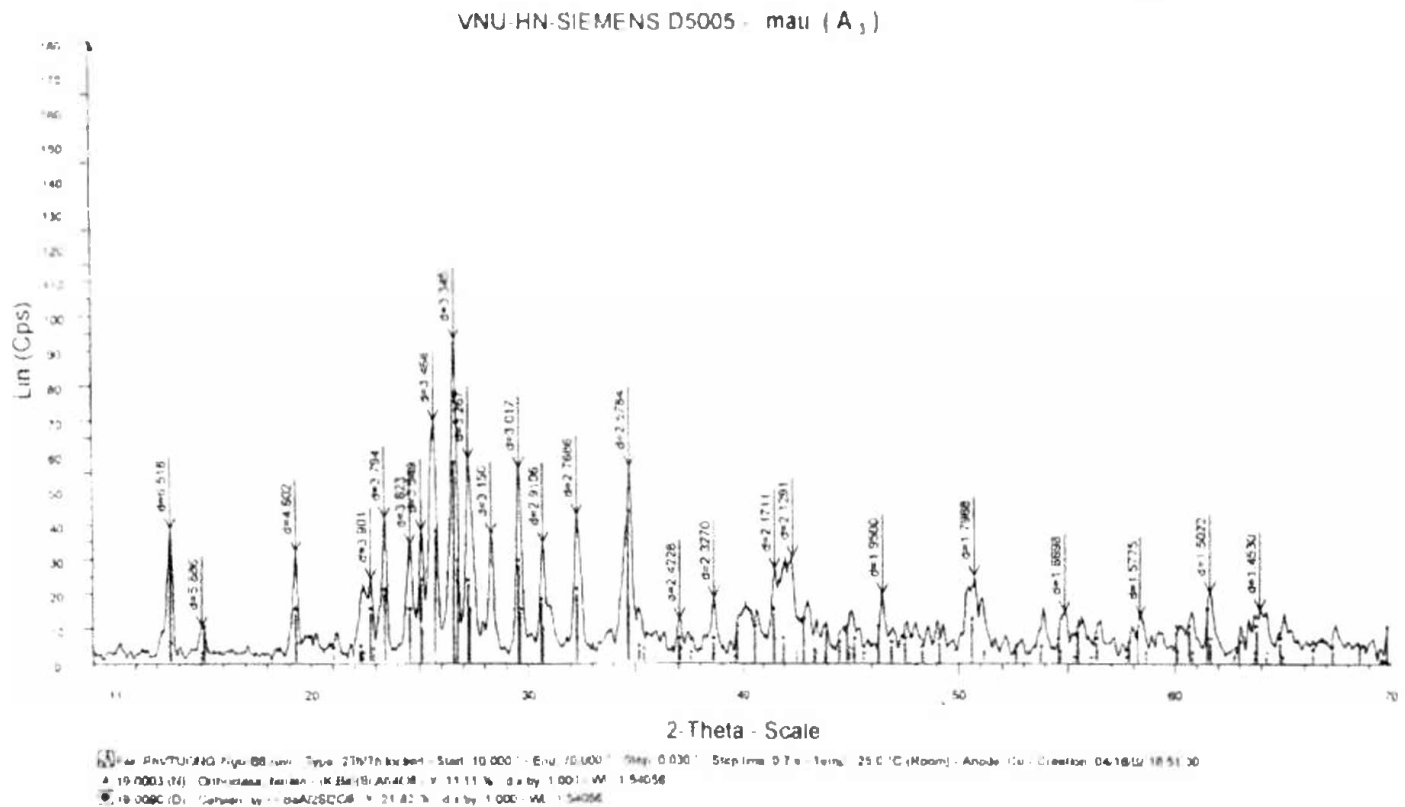
Celsian là một trong bốn đại diện của nhóm phenspat: phenspat natri  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (anoctit), phenspat kali  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (orthoelase), phenspat canxi  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (albite), phenspat bari  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Celsian). Tinh thể Celsian thuộc hệ đơn tà  $a = 8,267\text{\AA}$ ,  $b = 13,045\text{\AA}$ ,  $c = 14,408\text{\AA}$ ,  $\alpha = 115,022$ . Gốm Celsian là một trong các loại vật liệu kỹ thuật điện phổ biến. Celsian có đặc tính bền nhiệt (nóng chảy ở  $1740\text{C}$ ) bền đối với môi trường, do đó trong tổng hợp chất màu thường dựa vào mạng tinh thể Celsian để đưa cation kim loại chuyển tiếp vào thay thế  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , ở đây chúng tôi nghiên cứu tổng hợp chất màu celsian với cation gây màu là  $\text{Cr}^{3+}$ .

**Bảng 2.** Thành phần phối liệu và màu của sản phẩm khi lưu mẫu 3 giờ ở  $1200\text{C}$ .

TP	Cao lanh	$\text{Ba(OH)}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Màu sắc	Pha tinh thể
M1	1 mol	1 mol	0,05mol	xanh lục nhạt	Celsian ; Orthoclase
M2	1 mol	1 mol	0,07mol	xanh lục sáng	Celsian ; Orthoclase
M3	1 mol	1 mol	0,1mol	xanh lục sáng	Celsian ; Orthoclase
M4	1 mol	1 mol	0,12mol	xanh lục đậm	Celsian ; Orthoclase
M5	1 mol	1 mol	0,15mol	xanh lục đậm	Celsian ; Orthoclase

Nguyên liệu ban đầu gồm CLHK, Ba(OH)<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với chất khoáng hoá là B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, được nghiền trộn kỹ với nước thành hồ nhão trong 2 giờ. Chúng tôi khảo sát các yếu tố: tỷ lệ Cr<sup>3+</sup>/Al<sup>3+</sup> thay đổi từ 0,05 đến 0,15, nhiệt độ thay đổi từ 1100<sup>o</sup> đến 1250<sup>o</sup> C, thời gian lưu mẫu ở nhiệt độ cao từ 1 đến 3 giờ. Sản phẩm phản ứng được quan sát màu và xác định pha bằng cách ghi phổ XRD. Bảng 2 dưới đây cho biết thành phần phối liệu, màu sắc và thành phần pha của sản phẩm khi nung mẫu ở 1200<sup>o</sup>C và lưu 3 giờ.

Hình 2 là phổ XRD của mẫu M3 nung ở 1250<sup>o</sup>C lưu 3 giờ.



Hình 2. Phổ XRD của các mẫu sau khi lưu 3 giờ 1250<sup>o</sup>C

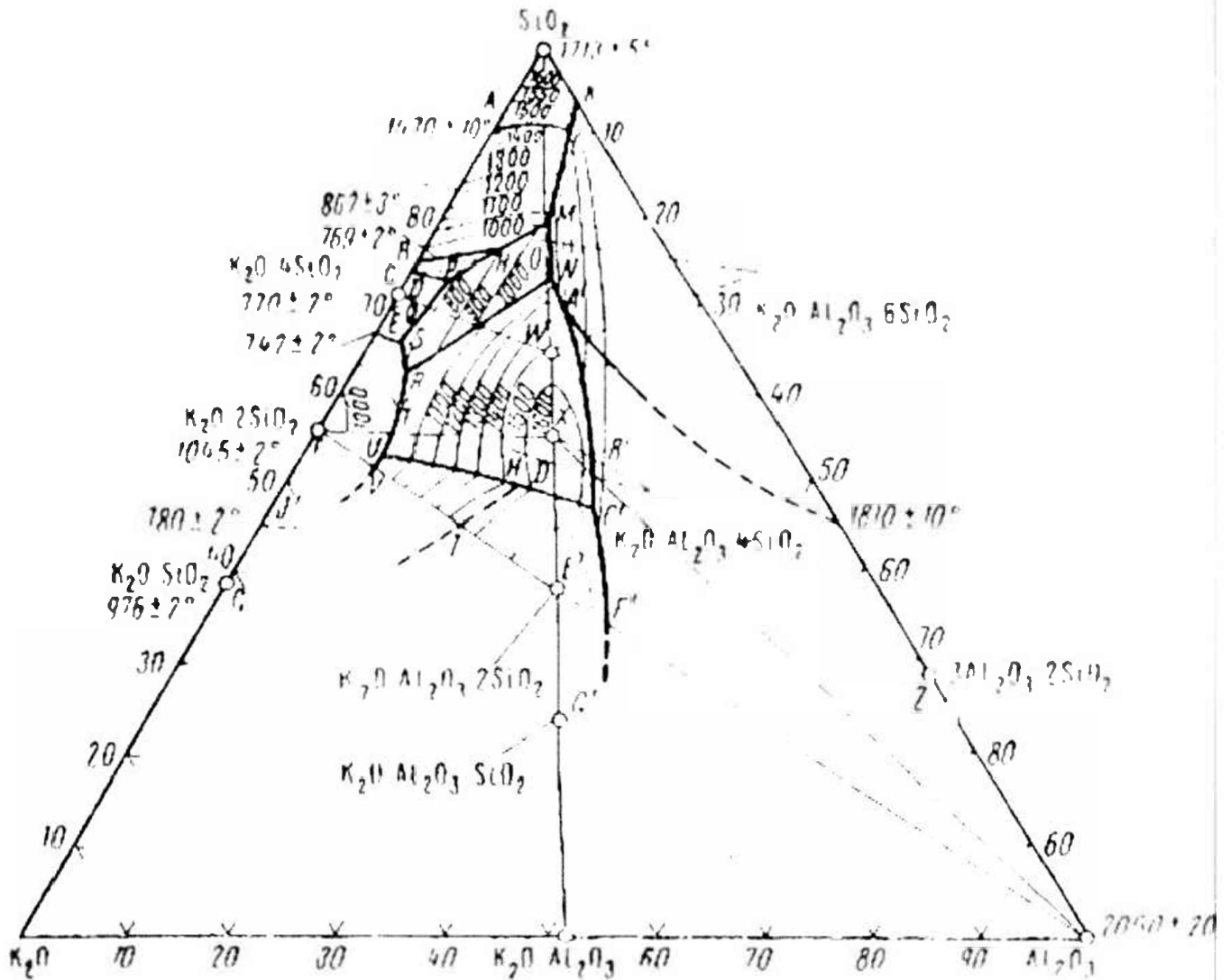
Vì rằng tất cả Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong phối liệu ban đầu đều đã tham gia phản ứng hoàn toàn, không còn trong sản phẩm nữa, nên có thể mô tả phản ứng xảy ra theo các phương trình sau:



Kết quả khảo sát của chúng tôi cho thấy có thể thay thế từ 0 cho đến 0,15 mol Cr<sup>3+</sup> vào vị trí của Al<sup>3+</sup> để cho sản phẩm có cường độ màu khác nhau tùy theo mong muốn.

### 3. Tổng hợp chất màu lục đậm trên cơ sở mạng lưới aluminosilicat kali.

Từ gian đồ trạng thái hệ K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hình 3) chúng tôi tính toán bổ sung K<sub>2</sub>O vào CLHK để đưa thành phần phối liệu về điểm D nằm trên đường biên giới hai pha leucite - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> và kaliophillit - KAlSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



Hình 3: Giản đồ hệ  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ .

Phôi liệu ban đầu gồm CLHK,  $K_2Cr_2O_7$ , than hoạt tính, được nghiền trộn kỹ trong 2 giờ. Chúng tôi đã khảo sát các yếu tố như:

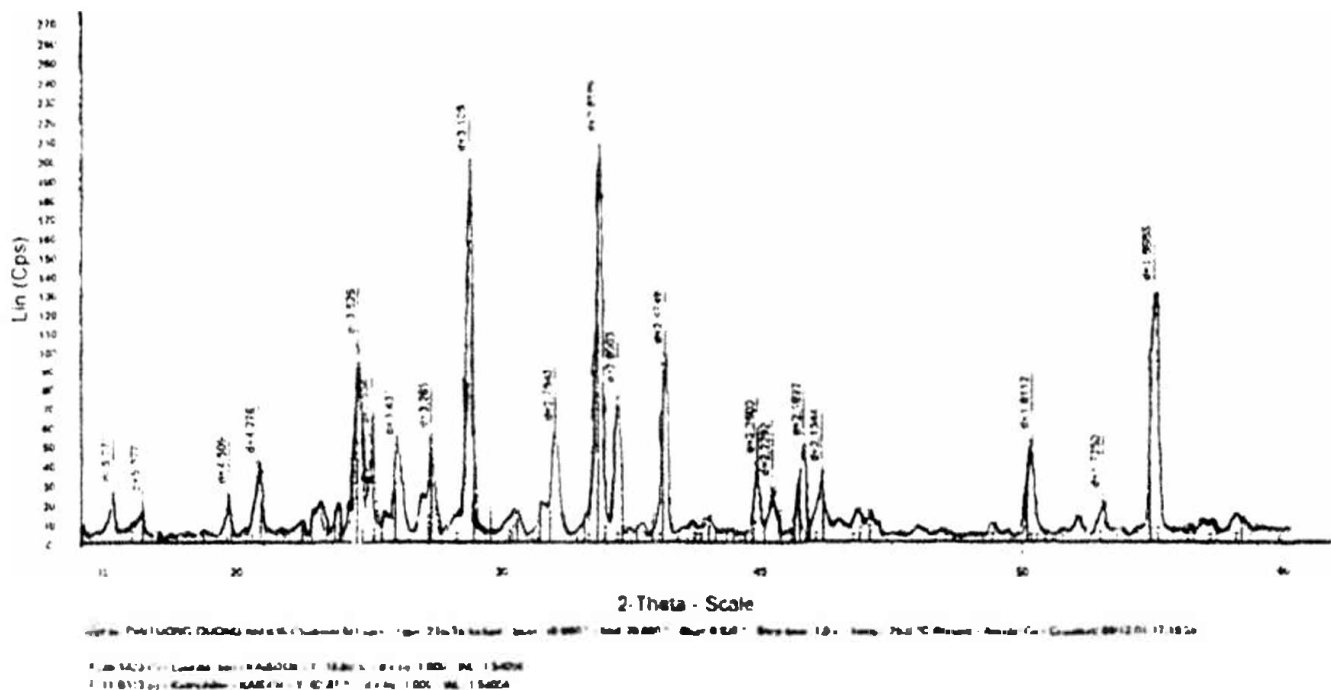
- Tỷ lệ  $Cr^{3+}/Al^{3+}$  thay đổi từ 0,02 đến 0,1.
- Nhiệt độ thay đổi từ 1100°C đến 1250°C.
- Thời gian lưu mẫu ở nhiệt độ nung từ 1 đến 3 giờ.

**Bảng 3.** Kết quả của mẫu nung ở 1250°C và lưu mẫu ở 3 giờ

Mẫu	CLHK	$K_2Cr_2O_7$	Than	Màu SP	Pha rắn thu được (phổ XRD)
1	1 mol	0,02 mol	0,02 mol	Lục nhạt	Leucite + Kaliophillit
2	1 mol	0,05 mol	0,02 mol	Lục tươi	Leucite + Kaliophillit
3	1 mol	0,07 mol	0,02 mol	Lục đậm	Es + leucite + Kaliophillit
4	1 mol	0,10 mol	0,02 mol	Lục đậm	Es + leucite + Kaliophillit

\* Es: eskalait ( $Cr_2O_3$ )

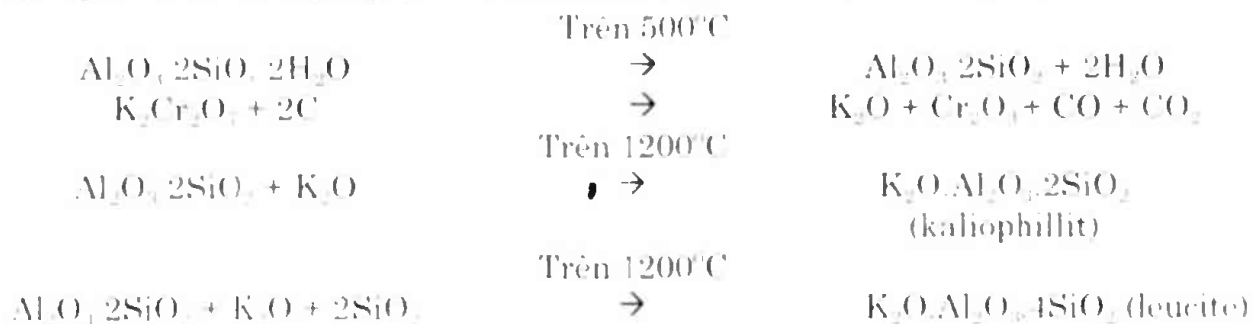
Sản phẩm được xác định thành phần bằng phương pháp ghi phổ XRD. Hình 4 là phổ XRD của mẫu 4. Từ kết quả xác định thành phần pha cho thấy ở đây việc thay thế Cr<sup>3+</sup> vào vị trí của Al<sup>3+</sup> trong aluminosilicat chỉ có thể dưới 0,07mol, nếu vượt hơn là Cr<sup>3+</sup> sẽ tạo ra ở pha eskolaít (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) làm cho màu trở nên lục đậm.



Hình 4. Phổ XRD của mẫu 3 nung ở 1250°C lưu 3 giờ.

Trong hai báo trước đây [3] chúng tôi đã công bố kết quả nghiên cứu phản ứng giữa cao lanh Tân Mai với K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> và than hoạt tính. Như đã biết cao lanh Tân Mai có khoáng vật chủ yếu là diorit [4] (một dạng cấu trúc bền của caolinit), hơn nữa chúng tôi đã sử dụng AlF<sub>3</sub> để thúc nhanh sự hình thành pha mullit khi nung. Bởi vậy pha sản phẩm thu được chủ yếu là mullit. Trong công trình này chúng tôi sử dụng CLHK có chứa khoáng vật galuazit là dạng cấu trúc kém bền của caolinit và không sử dụng AlF<sub>3</sub> do đó sản phẩm thu được là kết quả của sự tương tác giữa K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và SiO<sub>2</sub>. Rất đáng tiếc là trong công trình [3] đã không sử dụng phương pháp phổ XRD để chứng minh sự hình thành pha mullit và chắc là vẫn còn Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tồn tại ở pha eskolaít.

Để giải thích các quá trình xảy ra khi nung, trong công trình này chúng tôi đã phối hợp các phương pháp phân tích hóa học, phương pháp DTA, phương pháp XRD của hệ K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+C và hệ K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+C+CLHK cho thấy có các phản ứng xảy ra:



Trong quá trình phản ứng ở nhiệt độ cao có sự thay thế vị trí của  $Al^{3+}$  bằng  $Cr^{3+}$  trong mạng tinh thể của alusinosilicat, nhưng chỉ khoảng 7%.

#### 4. Kết luận

\* Phối hợp của các phương pháp phân tích hoá học, ghi phổ DTA, XRD đã xác định thành phần pha của CLHK.

\* Từ CLHK,  $Ba(OH)_2$ ,  $Cr_2O_3$  đã tổng hợp được chất màu có mạng tinh thể Celsian ( $BaAl_2 \times Cr_x 2SiO_2$ ), Lencite ( $KAl_{1-x}Cr_xSi_2O_6$ ), Kaliophillite ( $KAl_{1-x}Cr_xSiO_4$ )

#### Tài liệu tham khảo

1. Phan Văn Tường, Vài nhận xét về việc xét thành phần khoáng của caolan Việt Nam, Tập san Hoá học XI số 2(1973), tr 6-12.
2. Phan Văn Tường, Tô Thị Ngọc Loan, Nghiên cứu termography đất caolan loại I Tuyên Quang, Tập san Hoá học XII số 1(1974), tr 5-8.
3. Phan Văn Tường, Nghiệm Xuân Thung, Đỗ Bá Thành. Tổng hợp chất màu xanh lục và tìm trên cơ sở mạng lưới mullit từ caolan Tân Mai, *Tuyển tập các công trình khoa học (hội nghị KH lần thứ 2 ngành Hoá học (Đại học Quốc gia Hà Nội - Trường ĐHKHTN, 2001 tr 45-50.*
4. Phan Văn Tường, Tô Thị Ngọc Loan, Nghiên cứu quá trình mullit hoá caolan Tân Mai, *Tập san Hoá học XIV số 2(1976), tr 1-7.*

## DETERMINATION OF MINERAL COMPOSITION AND RESEARCH ON THE USAGE KAOLINITE HUUKHANH FOR SYNTHENSIS OF PIGMENT INORGANIC

Phan Van Tuong, Vu Dinh Ngo, Ngo Quoc Duong

Department of Chemistry, College of Science - VNU

By analytical, DTA, XRD methods were determined the phase-composition of caolinite Huu Khanh. From caolinite Huu Khanh and  $Cr_2O_3$  were synthesized the pigments celsian ( $BaAl_2 \times Cr_x 2SiO_2$ ), leucite  $KAl_{1-x}Cr_xSi_2O_6$ , kaliophillite ( $KAl_{1-x}Cr_xSiO_4$ ).