TERMOANALYTICKÉ ŠTÚDIUM VYSOKOTEPLOTNEJ DEHYDRATÁCIE KAOLINITOV S RÔZNYM STUPŇOM USPORIADANOSTI

I. Zmena hmotnosti kaolinitov pri dehydroxylácii

IVAN HORVÁTH, GÜNTHER KRANZ*

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5 * Centrálny ústav anorganickej chémie AV NDR, 1199 Berlín

Došlo 21. 5. 1979

Izotermickou TG analýzou vysokoteplotnej dehydratácie pri dehydroxylácii 6 vzoriek štruktúrne rôzne usporiadaných kaolinitov sa zistilo, še najpomalším procesom je difúzia molekúl H₂O vnútri kryštálu. Namerané hodnoty aktivačných energii v intervale premeny východiskovej látky $0 < \alpha < 0,65$ sa pohybovali medzi 140—190 kJ/mol H₂O. Vyššie hodnoty aktivačných energi vyžadovali kaolinity s menej usporiadanou štruktúrou. Predpokladá sa, že tento jav ovplyvňuje pevnosť väzieb OH...O medzi vrstvami kaolinitov, ktorá sa mení s usporiadanosťou ich štruktúry v smere kryštalografickej osi "X".

ÚVΟD

Dehydroxylácia kaolinitu je vysokoteplotná endotermická reakcia, u ktorej (ak predpokladáme, že sa odohráva na fázovom rozhraní) môžeme z hľadiska chemickej kinetiky rozlíšiť v podstate 3 druhy elementárnych procesov [1]:

1. transport reagujúcich zložiek k fázovému rozhraniu,

2. reakcia na fázovom rozhraní,

3. transport produktov reakcie z fázového rozhrania.

Jeden z uvedených procesov je vždy najpomalší, takže rýchlosť dehydroxylácie môže byť riadená buď difúznymi procesmi, alebo rýchlosťou reakcie OH skupín na fázovom rozhraní [2]—[9].

V prípade dehydroxylácie kaolinitov môžu byť horeuvedené elementárne procesy ovplyvňované najmä usporiadanosťou ich štruktúry. Smykatz—Kloss [10]—[12] koreloval usporiadanosť štruktúry kaolinitov s výsledkami DTA. Zistil, že teplota, pri ktorej dehydroxylačný extrém dosahuje minimum, je vyššia a šírka (teplotný interval) extrému väčšia u kaolinitov s lepšie usporiadanou štruktúrou.

Kaolinity vytvárajú v prírode rady kaolinit \overline{T} — kaolinit pM [13]—[14], pričom kaolinit T sa vyznačuje periodickým kladom kaolinitických vrstiev. Neusporiadané kaolinitické štruktúry s krajným členom radu kaolinitom pM vykazujú odchýlku od periodického kladu vrstiev. Odchýlky sa výrazne prejavujú v charakteristike röntgenografických difrakčných záznamov z práškových preparátov splývaním a miznutím difrakčných čiar najmä v oblasti $d \sim 0.44$ nm a $d \sim 0.249$ —0.255 nm.

Základné štruktúrne jednotky kaolinitu sú v smere kryštalografickej osi Z navzájom pospájané OH...H väzbami. Polohy OH skupín v štruktúre kaolinitu de finované jej usporiadanosťou ovplyvňuje vzdialenosť OH...O väzieb a tým pevnosť väzieb medzi susednými vrstvami [15]. Rôzna usporiadanosť štruktúry kaolinitu môže takto vplývať na procesy odohrávajúce sa pri dehydroxylácii minerálu.

Cieľom práce je nájsť vzťah medzi usporiadanosťou štruktúry kaolinitov a priebehom zmien hmotnosti pri ich dehydroxylácii metódou TG analýzy.

I. Horváth, G. Kranz:

POUŽITÉ MATERIÁLY A EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

K pokusom sme použili súbor 6 vzoriek štruktúrne rôzne usporiadaných kaolinitov. Mineralogické zloženie, stupeň usporiadania štruktúry a hodnoty merného povrchu študovaných vzoriek uvádzame v tab. I. Vzorka kaolinitu Mesa Alta bola vyseparovaná z API štandardu (No. 9), vzorky kaolinitu BZ a Wolfka z kaolínu z ložiska Kemmlitz (NDR), vzorka Salzmünde z kaolínu Möderan pri Halle (NDR) vzorka Sedlec zo sedleckého kaolínu nachádzajúceho sa pri Karlových Varoch a vzorka "fireclay" z flov Poltárskej formácie z oblasti Lučenca. Vzorky boli vyseparované z prírodných vzoriek bežným sedimentačným postupom a po vysušení na 100 °C boli opatrne podrvené v achátovej miske na analytickú jemnosť.

Kaolinit		Obsah v S	%	HWD	нс	Merný povrch m²/g
	kaolinit	kremeň	iné	HWB		
Mesa Alta BZ Wolfka Sedlec Salzmünde "fire-clay"	$\begin{array}{c} 95\\ 80-84\\ 85-87\\ 84-87\\ 77-80\\ 90-94 \end{array}$	3,0 12,5 13,5 2,3 10,0 0,8	$ \begin{array}{c c} 1-2\\ 3-5\\ 2\\ 11-13\\ 10-14\\ 7 \end{array} $	8,3 8,5 9,8 10,3 11,1 26 8	1,170 1,235 0,825 0,828 0,6—0,7 0,082	10,0 13,1 13,3 15,7 12,8 35,1

Tabulka I						
Mineralogické	zloženie	a	charakteristika	študovaných	kaolinitov	

Vysvetlivky:

Vzorky kaolinitov okrem kaolinitu a kremeňa obsahovali taktiež trojvrstvové minerály ako prímes (označenie v tabuľke ako "iné");

HWB — stupeň usporiadania štruktúry (min. 8, max. 30);

HC — Hinckleyho index kryštaličnosti.

Obsahy kaolinitu ako i obsahy nekaolinitických prímesí uvedené v tabuľke I boli stanovené kvantitatívnou röntgenografickou analýzou. Kaolinity sú usporiadané podľa klesajúceho stupňa usporiadania štruktúry (stúpajúcej hodnoty HWB) [16]. Pre výpočet kritéria usporiadanosti (HWB) sa použilii nasledovné údaje z röntgenografickej difrakčnej analýzy práškových preparátov:

a) hodnota d_{001} ;

b) pomer výšok difrakčného maxima $1\overline{10}$ nachádzajúcej sa v oblasti 020 vzhľadom na minimum medzi 020 a $1\overline{10}$;

c) pomer výšok difrakčných maxím 110 a 111 vzhľadom na minimum medzi 110, 111 a 111;

d) pomer výšok prvého a tretieho difrakčného maxima tripletu medzi 0,255 a 0,249 nm;

e) šírka difrakcie 001 v polovičnej výške.

Kombináciou týchto kritérií sa získala stupnica usporiadanosti kaolinitickej štruktúry s hodnotami HWB od cca 8,0 pre ideálne usporiadanú štruktúru do cca 30 pre kaolinit nedokonale štruktúrne usporiadaný. Pre porovnanie uvádzame v tabuľke I taktiež hodnoty "HC", ktoré predstavujú známy Hinckleyho index [17] ako kritérium usporiadania štruktúry kaolinitu. Hodnota Hinckleyho indexu je väčšia pre kaolinity s lepšie usporiadanou štruktúrou. Termoanalytické merania sa robili na termováhach TG 951 termoanalyzátora DuPont 990 pri podmienkach:

práškové vzorky kaolinitov boli navažované v množstvách 16—20 mg; merania prebiehali v atmosfére konštantného prietoku N₂ rovnakej kvality;

pri neizotermických záhrevoch bola rýchlosť záhrevu 10 °C/min;

pri izotermických meraniach boli vzorky najskôr predhriate na teplotu 200 °C priamo v termováhach.

DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky neizotermických meraní

Údaje o priebehu stráť hmotnosti študovaných vzoriek pri ich záhreve do teploty 800 °C (ukončenie dehydroxylácie) sme získali z kriviek $\Delta g = f(T)$. Typickú krivku TG a DTG pre vzorku Mesa Alta uvádzame na obr. 1. Z kriviek TG a DTG sa zistili nasledovné údaje:

a) teploty začiatku a ukončenia reakcie ($T_{zač.}, T_{koneč.}$);

b) teplota, pri ktorej rýchlosť úniku H₂O (g) bola najväčšia (maximum krivky DTG) — T_{max} ;

c) teplotný interval $\Delta T = T_{\text{koneč.}} - T_{\text{zač.}};$

d) celková zmena hmotnosti Δg v teplotnom intervale ΔT .

Uvedené hodnoty sú obsahom tab. II, ∇ ktorej študované kaolinity sú zoradené podľa klesajúceho stupňa usporiadania štruktúry (rastúca hodnota HWB).

Porovnanie výsledkov v tabuľke II umožňujú rovnaké podmienky vykonaných experimentov — najmä čo sa týka rýchlosti záhrevu, kontrolovanej atmosféry,



Obr. 1. TG a DTG krivka neizotermického záhrevu kaolinitu Mesa Alta. α je stupeň premeny východiskovej látky daný pomerom $\alpha = \frac{Z_T}{Z_f}$, kde Z_T a Z_f sú zmeny hmotnosti východiskovej vzorky pri teplote T a po ukončení reakcie.

Silikáty č. 2, 1980

151

I. Horváth, G. Kranz:

tvaru a veľkosti študovaných vzoriek. Údaje v tabuľke II sú v dobrej zhode s poznatkami Smykatz—Klossa [10]—[12] získanými pomocou metódy DTA.

Kaolinit s relatívne najlepšie usporiadanou štruktúrou (Mesa Alta) dehydroxyloval v najširšom teplotnom intervale (najväčšia hodnota ΔT , a obdobne hodnoty T_{\max} majú tendenciu stúpať v smere k lepšie usporiadaným štruktúram.

Kaolinit	HWB	T _{zač.} [°C]	$T_{ m ukon}$ č, [°C]	ΔT [°C]	${T}_{ m max}$ [°C]	Δg [%]
Mesa Alta	8,3	240	732	492	515	13,16
BZ	8,5	325	700	375	505	10,47
Wolfka	9,8	310	695	385	505	11,05
Sedlec	10,3	322	740	418	500	11,86
Salzmünde	11,1	295	665	370	503	11,01
"fire-clay"	26,9	280	666	386	465	13,00

	Tabulka II		
Výsledky	neizotermických	\mathbf{TG}	meraní

Vysvetlivky:

HWB — kritérium usporiadania štruktúry kaolinitu;

 $T_{zač.}$ — teplota začiatku reakcie z obr. 1;

 $T_{ukonč.}$ — teplota ukončenia dehydroxylácie;

 $\Delta T = \mathrm{T}_{\mathrm{ukonč.}} - T_{\mathrm{zač.}};$

 \overline{T}_{max} — teplota, pri ktorej DTG krivka dosahuje maximum (obr. 1);

 Δg — celková strata hmotnosti v intervale ΔT .



Obr. 2. Izotermy dehydroxylácie kaolinitu Sedlec $\left(\alpha = \frac{Z_t}{Z_f}, Z_t \ a \ Z_f \ sú \ zmeny \ hmotnosti východisko$ vej vzorky v čase t a po ukončení reakcie).

Kinetika vysokoteplotnej dehydratácie kaolinitov

Niektoré kinetické konštanty dehydroxylacie sme odvodili z výsledkov izotermických TG meraní. Izotermy (obr. 2) sme porovnali v relatívnej časovej stupnici (obr. 3) s najpravdepodobnejšími modelmi mechanizmov heterogénnych reakcií [18] zohľadňujúcich ako najpomalší krok:

- a) difúziu (modely $D_1 D_4$);
- b) reakciu na fázovom rozhraní (F_1, A_2) ;
- c) posun fázového rozhrania (R_2) .

Zvolený model umožnil výpočet rýchlostných konštánt a aktivačných energií. Zistené kinetické konštanty uvádzame v tabuľke III. S výnimkou vzorky Salzmünde je rýchlosť vysokoteplotnej dehydratácie študovaných kaolinitov riadená difúznym mechanizmom D_3 , pre ktorý Jander [19] odvodil rýchlostnú rovnicu v integrovanej forme:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt \tag{1}$$



Obr. 3. Porovnanie výsledkov izotermiýckch meraní dehydroxylácie študovaných knolinitov s modelmi najčastejšie sa vyskytujúcich mechanizmov heterogénnych reakcií [19].

	Tabulka III		
Kinetické konštanty v	vysokoteplotnej	dehydratácie	e kaolinitov

Kaolinit	Sled. tepl. interval [°C]	Rýchl. konšt. k. 10 ⁴ [min ⁻¹]	Mecha- nizmus	Aktiv. energia [kJ/mol]	Interval premeny
Mesa Alta BZ Wolfka Sedlec Salzmünde "fire-clay"	390-425 385-425 400-430 382-403 396-411 353-368	$\begin{array}{r} 3,2-12,3\\ 3-14\\ 8,3-28,2\\ 2,5-6,3\\ 81-157\\ 3,2-8,0 \end{array}$	D_3 D_3 D_3 F_1 D_3	140,7 140,7 152,4 163,7 184,6 192,2	$0 < \alpha < 0,60 < \alpha < 0,650 < \alpha < 0,80 < \alpha < 0,80 < \alpha < 0,650 < \alpha < 0,60 < \alpha < 0,7$

Vysvetlivky:

 α — stupeň premeny východiskovej látky daný vzťahom $\frac{Z_t}{Z_f}$, kde Z_t a Z_f sú straty hmotnosti východiskovej látky v čase *t* a po ukončení reakcie.

Autor vychádzal z predstav difúzie v guľovitej častici, pričom rýchostná konštanta "k" v rovnici (1) je nepriamo úmerná štvorcu polomeru guľovitej častice. α v rovnici (1) je stupeň premeny východiskovej látky definovaný vzťahom $\frac{Z_t}{Z_f}$, kde Z_t a Z_f sú straty hmotnosti východiskovej látky v čase t a po ukončení reakcie.

Pri interpretácii experimentálnych výsledkov sme vychádzali z práce Clarka a Freemana [20], ktorí pri riešení mechanizmu dehydroxylácie vláknitého amfibolu (Fe, Mg-hydrosilikát) rozlišujú pri homogénnej resp. nehomogénnej dehydroxylácii [21] tieto možnosti difúzie:

1. homogénny mechanismus dehydroxylácie:

- a) difúzia molekul H₂O zvnútra na povrch kryštálu,
- b) difúzia molekúl H₂O z povrchu kryštálu;

2. nehomogénny mechanizmus dehydroxylácie:

- a) difúzia H+ zvnútra na povrch kryštálu;
- b) opačná difúzia katiónov z akceptorových do donorových centier v kryštáli;
- c) difúzia molekúl vody z povrchu kryštálu.

Hodnoty aktivačných energií uvedené v tabuľke III nenaznačujú, že ide o aktivačné energie difúzie H+ v silikátoch [22] resp. o difúziu H₂O molekúl z povrchu kryštálu (desorpcia). Tieto deje sú energeticky menej náročné. Zostávajú teda v podstate 2 možnosti:

l. difúzia centrálnych atómov štruktúrnych polyédrov (tetraédrov a oktaédrov)
 v prípade nehomogénneho mechanizmu dehydroxylácie;

2. difúzia molekúl H_2O vnútri kryštálu prostredníctvom aniónových vakancií podľa predstáv Freunda [23].

V prípade druhej alternatívy bude unikajúcim molekulám H_2O klásť odpor najmä energia väzby medzi dvomi susednými vrstvami (aniónové vakancie vznikajú pri dehydroxylácii predovšetkým medzi vrstvami kaolinitu) sprostredkovávaná väzbou OH...O, ktorá sa mení s usporiadaním štruktúry [15]. Bola by to určitá analógia s montmorillonitom, kde mechanizmus a rýchlosť dehydroxylácie ovplyvňuje energia väzby dvoch susedných vrstiev sprostredkovaná príťažlivými elektrostatickými silami medzi vymenitelným medzivrstvovým katiónom a záporne nabitými atómami kyslíka tetraedrických vrstiev [24]. V takýchto prípadoch sa však jedná skôr o dvojrozmernú difúziu v smeroch krystalografických osí X a Y (modelový mechanizmus D_2). Predstavu o zistenej difúzii v guľovitej častici podľa rovnice (1) možno interpretovať experimentálnymi podmienkami — izotermické merania boli robené z práškových preparátov obsahujúcich v každom zrne rôzne orientované kryštály kaolinitu.

ZÁVER

Proces dehydroxylácie kaolinitov je ovplyvňovaný stupňom usporiadania ich štruktúry. Poznatky Smykatz—Klossa [10]—[12] získane metódou DTA sme rozšírili použitím TG metódy, ktorá dáva priamy signál úmerný rýchlosti zmien hmotnosti východiskovej látky v závislosti na čase, prípadne teplote v priebehu experimentu. Proces dehydroxylácie kaolinitov s rôzne usporiadanou štruktúrou možno pri použitých experimentálnych podmienkach popísať rýchlostnou rovnicou pre difúziu v guľovitej častici v intervale premeny východiskovej látky $0 < \alpha < 0,65$. Hodnoty aktivačnej energie procesu sú väščie pre kaolinity s nižším stupňom usporiadania štruktúry. Možno predpokladať, že hodnoty aktivačnej energie procesu odpovedajú difúzii molekúl H₂O aniónovými vakanciami medzivrstvovými priestormi vnútri kryštálu, tj. difúzii ∇ smere kryštalografických osí X a Y.

Získané údaje je možné využiť pre posúdenie energií väzieb medzi kaolinitickými vrstvami, čo bude predmetom ďalšieho štúdia.

Literatúra

- [1] Kinetics of high teperature processes (Ed. W. D. Kingery) str. 307. John Wiley and Sons, Inc, N. York 1959.
- [2] Murray P., White J.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 54, 137, (1955).
- [3] Tsuzuki Y., Nagassawa K.: J. of the Earth Sci. of Nagoya Univ. 5, 153 (1957).
- [4] Brindley G. W., Nakahira M.: J. Amer. Ceram. Soc. 40, 346 (1957).
- [5] Holt J., Cutler I. B., Wadsworth M. E.: J. Amer. Ceram. Soc. 45, 133 (1962).
 [6] Toussaint F., Fripiat J. J., Gastuche M. C.: J. Phys. Chem. 67, 26 (1963).
- [7] Freund F.: Proc. of the Int. Clay Conf. Tokyo 1969, Part I, 121, (1969).
- [8] McConnell J. D. C., Fleet S. G.: Clay Minerals 8, 279, (1970).
- [9] Anthony G. D., Carn P. D.: J. Amer. Ceram. Soc. 57, 132 (1974).
- [10] Smykatz W.-Kloss: Proc. of the Int. Clay Conf. Mexico 1975, 429 (1975).
- [11] Smykatz W.-Kloss: Proc. of the 5. Int Conf. on Thermal Anal. Kyoto 1977, 526 (1977).
- [12] Smykatz W.-Kloss: Chemie d. Erde 33, 358 (1974).
- [13] X-ray identification and crystal structures of clay minerals (Ed. G. Brown), str. 83. Mineralogical Soc., London 1961.
- [14] Murray A. S., Lyons S. C.: Clays and Clay Minerals (Proc. of the 2nd Nat. Conf.), 31 (1956).
- [15] Giese R. F., Datta P.: Amer. Min. 58, 471 (1973).
- [16] Wiegmann J., Horte C. H., Kranz G.: Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss.-B. Miner. Lagerstättenf., 14, 187 (1969).
- [17] Hinckley D. N.: Clays an Clay Minerals (Proc. of the 11th Nat. Conf. str. 229, Pergamon Press, Oxford 1963).
- [18] Sharp J. H., Brindley G. W., Narahari Achar B. N.: J. Amer. Ceram. Soc. 49, 379 (1966).
- [19] Jander W.: Anorg. Allgem. Chem. 163, 1 (1927).
- [20] Clark M. V., Freeman A. G.: Trans. Farad. Soc. 63, 2051 (1967).
- [21] Taylor H. F.: Clay Min. Bull. 5, 45 (1962).
 [22] Fripiat J. J., Toussaint F.: J. Phys. Chem. 67, 30 (1963).
- [23] Freund F.: Ber. deutsch. keram. Ges. 42, 23 (1965).
- [24] Horváth I., Gáliková L: Chem. zvesti 5, 33, 604 (1979).

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ СТРУКТУРНО УПОРЯДОЧЕННЫХ РАЗНЫМ ОБРАЗОМ КАОЛИНИТОВ

1. Изменения удельного веса каолинитов при дегидроксилации

Иван Горват, Гюнтер Кранц*

Институт неорганической химии САН Братислава *Центральный институт неорганической хил мииАН ГДР Берли**н**

Методом ТГ при постолнной скорости обогрева и изотермически исследовали влияние упорядоченности структуры 6 проб каолинитов на ход и кинетику дегидратации проб каолинита в процессе их дегидроксилации. Упорядоченность структуры каолинитов определяется показателем "HWB", получепным на основании данных дифракционной записи порошковых препаратов. Обработкой неизотермических измерений было установлено, что температура, при которой дегидроксилалия проходит с наибольшей скоростью, больше для каолинитов с лучшей упорядоченностью структуры. На основании результатов изотермических измерений можно предполагать, что наиболее медленным процессом является диффузия молекул H_2O (г) через анионные вакансии внутри кристалла в направлении кристаллографических осей X и V. Измеренные величины энергий активации в интервале превращения исходного вещества $0 < \alpha < 0.65$ находились в пределах 140—190 кдж/мол H₂O. Более высокие величины энергий активации были установлены у каолинитов с менее упорядоченной структурой. Предполагается, что это явление оказывает влияние на прочность связей OH... О между слоями каолинитов, которая изменяется вместе с упорядоченностью их структуры, а именно в направлении кристаллографической оси X.

- Рис. 1. TГ и ДТГ кривая неизотермического обогрева каолинита Mesa Alta; α степень превращения исходного вещества, данная $\alpha = \frac{Z_T}{Z_4}$, где Z_T и Z_I изменения веса исходной пробы при температуре T и после окончания реакции.
- веса исходной пробы при температуре T и после окончания реакции. Puc. 2. Изотермы дегидроксилирования каолинита Sedlec $\left(\alpha = \frac{Z_{t}}{Z_{f}}, Z_{t} \ u \ Z_{f} - u$ зменения

ве исходной пробы при температуре t и после окончания реакции.

Рис. 3. Сопоставление результатов изотермических измерений дегидроксилирования исследуемых каолинитов с моделями чаще всего встречающихся механизмов неоднородных реакций [18].

A THERMOANALYTICAL STUDY OF HIGH-TEMPERATURE DEHYDRATION OF KAOLINITES WITH VARIOUS STRUCTURAL ARRANGEMENTS

I. The changes in weight during dehydroxilation

Ivan Horváth* Günther Kranz

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava *Zentral Institut für anorganische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin

The TG method at a constant heating rate was used in determining the effect of structural arrangement of 6 kaolinite samples on the rate and kinetics of dehydration in the process of dehydraxilation. The structural arrangement was defined by the 'HWB' index obtained from diffraction patterns of powdered samples. Evaluation of non-isothermic measurements showed that the temperature at which the dehydroxilation proceeds at the highest rate, is higher with those kaolinites which exhibit the better ordered structure. The results of isothermic measurements allow to assume that the slowest process is the diffusion of H₂O (g) molecules through anion vacancies in the direction of X and Y crystallographic axes. The activation energies measured within the transformation interval $0 < \alpha < 0.65$ were in the range of 140 to 190 kJ/mole H₂O. The higher activation energy values were exhibited by the more disordered structures. It is assumed that this phenomenon is affected by the strength of OH...O bonds between the kaolinite layers, the strength changing (in proportion to the degree of arrangement) in particular in the direction of crystallographic axis X.

Fig. 1. TG and DTG curves of non-isothermic heating, Mesa Alta kaolinitite.

 α is the transformation degree of the initial substance defined by the ratio $\alpha = \frac{Z_T}{Z_f}$ where Z_T and Z_f are change in weight of the original sample at temperature T and after concluded reaction respectively.

Fig. 2. Dehydroxilation isotherms of the Sedlec kaolinite $\left(\alpha = \frac{Z_t}{Z_f}\right)$, where Z_t and Z_f are changes

in weight at time t and after concluded reaction respectively).

Fig. 3. A comparison of the results of isothermic measurements of dehydroxilation of the kaolinites being studied with the models of frequently arising mechanisms of heterogeneous reactions [18].