VLHKOSŤ AKO KONTROLUJÚCI FAKTOR STABILITY VYSOKONAPUČIAVÉHO BENTONITU

Venované 25. výročiu založenia Ústavu anorganickej chémie SAV

BLAHOSLAV ČÍČEL, IVAN NOVÁK, RUDOLF LAZAR*

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5 *Rudné bane, n. p., 974 32 Banská Bystrica, Janko Krála 1

Došlo 28. 11. 1977

Sledovali sa zmeny napučiavosti bentonitu Jelšový Potok po vibračnom mletí. Voda prítomná v systéme umožňuje nedeštruktívne štiepanie častíc v smere kryštalografických osí X a Y, čo vedie ku zmenám textúry montmorillonitu. Dôsledkom sú vysoké hodnoty napučiavosti. Vlhkosť je súčasne pričinou procesu regenerácie pôvodných nenapučiavajúcich textúr. Priebeh starnutia je silne ovplyvnený aj teplotou. V práci je navrhnutý model mechanizmu vzniku a starnutia textúr bentonitu pri vibračnom mletí.

ÚVOD

Jemné mletie je bežnou úpravníckou metódou v keramickom priemysle. Zlepšuje niektoré technicky dôležité vlastnosti surovín. Štúdium procesov, ktoré prebiehajú pri mletí v jednotlivých ílových mineráloch je potrebné pre pochopenie a predvídanie zmien vlastností surovín, pre identifikáciu a pre kvantitatívne stanovenie fázového zloženia zmesí.

Hlavná pozornosť doteraz publikovaných prác je sústredená na štúdium minerálu kaolinitu [1—12 a ďalší]. Výsledky štúdia je možné zhrnúť v týchto bodoch:

— Pri mokrom mletí kaolinitu dochádza k rozštepovaniu kryštalkov kaolinitu v rovine osí X a Y. Pri suchom mletí je prevládajúcim procesom drtenie a rozlamovanie kryštalkov.

— Pri suchom mletí prevláda spočiatku proces zmenšovania zŕn, pozdejšie sa dostávajú do rovnováhy proces zmenšovania zŕn minerálu s procesom aglomerácie úlomkov do izometrických útvarov. Pri mokrom mletí prebieha ako hlavný proces zmenšovania zŕn minerálu v smere kryštalografickej osi Z počas celého trvania mletia.

— Závažné zmeny v štruktúre kaolinitu boli pozorované už po veľmi krátkom mletí (menej ako 30 sekúnd [8]).

Menej pozornosti bolo venované štúdiu zmien v procese mechanickej aktivácie bentonitu [3, 5, 6, 13—16]. Autori uvádzajú iba výsledky získané suchým mletím montmorillonitu resp. bentonitu. Köhler, Hofmann, Scharrer a Krühauf [6] charakterizujú proces mletia z morfologického hľadiska ako postupné zmenšovanie zín a pozdejšie vznik aglomerátov, kým Kupka, Bobro, Merva a Hocmanová [18] uvádzajú aglomeračný proces ako prevládajúci v celom procese mletia. Aglomeráciu pri mletí charakterizujú ako vznik útvarov "… od primárnych riedkych zlepencov nestabilnej povahy, až po kompaktné, sorpěne inaktívne sekundárne štruktúry".

V poslednej dobe Jusko, Lazar a Zeman [19], Zelník a Kocian [20] zistili,

že vibračné mletie natrifikovaného bentonitu spôsobuje výrazné zlepšenie napučiavosti. Vibračným mletím aktivovaný bentonit však túto vlastnosť rýchlo stráca. Jeho napučiavosť plynule klesá na hodnoty predstavujúce iba 30—50 % hodnôt napučiavosti tesne po zomletí; príčiny tohto javu nesledovali.

V našej práci sme sa preto zaoberali štúdiom zmien vlastností natrifikovaného bentonitu z lokality Jelšový Potok pri suchom vibračnom mletí. Sledovali sme zmeny napučiavosti minerálu v závislosti od trvania mletia a vplyvom podmienok uloženia suroviny a produktu.

POSTUPY A MATERIÁLY

Charakteristika materiálu

Použili sme bentonit z lokality Jelšový Potok, ktorý obsahoval vedľa montmorillonitu asi 10 % kremeňa. Surový bentonit bol upravený prídavkom 5 % Na_2CO_3 , homogenizovaný a vysušený.

Mletie

K mletiu sme používali laboratórny vibračný mlyn VM-3, vyrobený Komunálnymi službami mesta Hranic, príkon 1,1 kW, navážka vzorky 50 g. Na základe údajov Zelníka a Kociána [19] sme zvolili trvanie mletia 5 min. ako optimálnu hodnotu, 10 min. pre pozorovanie vplyvu mierneho premletia a 30 min. ako ukážka vplyvu extrémne dlhého mletia.

Napučiavosť

0,5 g vzorky sa po malých častiach postupne vsypávalo do 25 ml odmerného valca naplneného vodou tak, aby na povrchu nevznikla vrstvička nezmáčaného materiálu. Po usadení sa odčítal objem sedimentu v cm³, vždy po 2 hod. po začiatku vsýpania. Odčítaná hodnota sa prepočítala na objem sedimentu, odpovedajúci 2 g vzorky.



Obr. 1. Difrakčné záznamy bentonitu mletého 0, 5, 10 a 30 min.

Röntgenová analýza

Pre štúdium sme použili neorientované preparáty, ktoré sa snímkovali na prístroji Philips—Müller, CuK_{α} žiarenie, 50 kV, 35 mA. Snímkovanie sme opakovali v časových intervaloch, ktoré sú uvedené pri jednotlivých záznamoch.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zmeny štruktúry montmorillonitu pri mletí

Pri röntgenovej analýze vzoriek pôvodného a mletého bentonitu sa zaznamenali iba difrakčné čiary montmorillonitu a kremeňa. Nezistili sme nijaké zmeny v polohe difrakčných čiar. Profil čiary 001 sa menil v závislosti od trvania mletia. S narastajúcou dobou mletia sa čiara postupne rozširovala. Pomer šírky v polovici výšky k celkovej výške difrakcie sa menil z 0,094 cez 0,105 a 0,169 na 0,35 pri zmene trvania mletia z 0 min. cez 5 a 10 min. na 30 min. Podobné zmeny je možné pozorovať aj na difrakčnej čiare 060 (obr. 1).

Tieto výsledky sa zhodujú s meraniami Blocha [13], Perkinsa a spoluprac. [16], Bartholomä [3], Bartholomä a Schwiete [5], Köhlera a spoluprac. [6], a Juhásza [17].

Zmeny v štruktúre spôsobené mletím sú nevratné. Snímkovaním materiálu v priebehu 14 dní od mletia sme nezistili žiadne zmeny v polohe ani v intenzite jednotlivých difrakčných čiar. K rovnakému závěru pri štúdiu malých počiatočných zmien pri sledovaní mletia kaolinitu prišli aj Miller a Oulton [8].



Obr. 2. Zmena napučiavosti bentonitu Jelšový Potok v závislosti od času po ukončení mletia pre vzorky mleté: 0, 5, 10 a 30 minut.

Silikáty č. 4, 1978

Zmeny napučiavosti bentonitu starnutím po zomletí

Sledovali sme hodnoty napučiavosti bentonitu mletého 0, 5, 10 a 30 minut v období do 140 dní po zomletí. Závislosti sú uvedené na obr. 2. Pokles hodnôt napučiavosti sa po 10—14 dňoch zastaví a hodnoty sa ustália v rovnakom poradí, ako boli počiatočné hodnoty napučiavosti.

Opakované mletie vedie k regenerácii vysokej hodnoty napučiavosti, ktorá opäť rýchlo klesá, ako to vidno z obr. 3., kde sú uvedené hodnoty merané po prvom mletí a hodnoty merané po opakovanom mletí o 28 dní neskoršie.



Obr. 3. Zmena napučiavosti bentonitu mletého 5 min. (0) a po opakovanom mletí po 28 dňoch (2), v závislosti od času.

Súčasné snímkovanie na röntgenovom difraktometre ukázalo, že v priebehu starnutia nedošlo ku zmenám ani v polohe ani v intenzite difrakčných čiar montmorillonitu, hoci sa pôvodná hodnota napučiavosti zmenšila za 28 dní na 64,2 %, po novom mletí stúpla na 97,3 % a znova sa zmenšila po 14 dňoch na 71,6 % pôvodnej hodnoty.

Na základe uvedených pozorovaní môžeme vylúčiť zmeny v štruktúre ako príčinu zmien napučiavosti bentonitu pri starnutí po vibračnom mletí. Köhler so spoluprac. [6] a Juhász [17] predpokladajú, že v prvej fáze vibračného mletia dochádza predovšetkým ku štiepaniu kryštalitov montmorillonitu v rovine kryštalografických osí X a Y. Pri štiepení a kľzaní základných trojvrství po sebe dochádza ku vzniku velkého počtu prakticky dvojrozmerných častíc a ich paralelnému usporiadaniu navzájom. Pri tom sa môže uplatniť aj vznik lokálnych nábojov, najmä na hranách častíc. Veľké množstvo častíc, ktoré takto vznikli, potom vytvára v suspenzii textúry plocha—hrana s oveľa väčším objemom, ako mala pôvodná vzorka.

V procese starnutia dochádza k čiastočnej regenerácii pôvodnej textúry častíc montmorillonitu, tj. spájaniu tenkých častíc do hrubších celkov a spätnému vytváraniu neorientovanej textúry. Tým sa zmenšuje počet častíc, ktoré v suspenzii vytvárajú textúry plocha—hrana. Dôsledkom je zmenšenie objemu sedimentu. Výsledky predbežného snímkovania rastrovacím elektrónovým mikroskopom potvrdzujú tieto závery.

Opakované krátkodobé mletie vedie k obnoveniu orientovanej textúry

kryštalitov a nasledujúce starnutie k spätnej regenerácii pôvodnej textúry.

Posun trojvrství v smere osí X a Y pri mletí, tak ako aj regenerácia pôvodnej textúry predpokladá prítomnosť média, ktoré by umožňovalo kľzanie trojvrství po sebe. Montmorillonit obsahuje vodu adsorbovanú na povrchu častíc, ďalej medzi trojvrstvami, kde tvorí koordinačné obaly vymeniteľných katiónov, prípadne aj kondenzovanú v jemných póroch medzi časticami. Ak predpokladáme, že pohyb častíc pri mletí umožňuje prítomná voda, potom by jej odstránenie malo podstatne znížiť alebo celkom potlačiť efekt vibračného mletia.

V tab. I. sú výsledky merania napučiavosti bentonitu mletého s rôznym obsahom vody. Rozdielny obsah vody sa dosiahol niekoľkodňovým udržiavaním východiskovej vzorky v prostredí s určitou relatívnou vlhkosťou. Napučiavosť sa merala hneď po ukončení mletia. Obsah H_2O sa stanovil sušením pri 180 °C.

Tabulka I

Hodnoty napučiavosti bentonitu Jelšový Potok mletého s rôznym obsahom vlhkosti

Bentonit uložený				
	pri $RV = 1$	pri RV = 0.4	pri RV = 0	suš. pri 105 °C
Obsah H_2O %	16,3	10,0	2,1	1,96
napučiavosť cm³/2 g	58,0	59,6	36,0	35,4

Ako vidno, obsah vody skutočne silne ovplyvňuje počiatočnú napučiavosť. Zatiaľ čo napučiavosť vysušených vzoriek sa vibračným mletím skoro nezvýšila, napučiavosť bentonitu, ktorý pri mletí obsahoval 10 % H₂O (resp. 16,3 % H₂O), je vysoká.

Vplyv teploty uloženia na zmeny napučiavosti

Vzorku bentonitu sme hneď po ukončení mletia rozdelili na 7 dielov, ktoré sme trvale uchovávali pri týchto teplotách: —196 °C, —78 °C, —18 °C, 0 °C, +25 °C, +75 °C, +180 °C. V určitých časových intervaloch sa stanovovala napučiavosť. Pre teploty uloženia —78 °C, 0 °C a +75 °C je znázornený priebeh zmien napučiavosti na obr. 4. Pri teplote uloženia —78 °C zostávajú hodnoty napúčavosti takmer nezmenené. Pri teplote 0 °C hodnoty napučiavosti pomaly postupne klesajú, kým pri teplote 75 °C napučiavosť prudko klesne v priebehu niekoľkých hodín.

Závislosť zmien napučiavosti od teploty je na obr. 5. Vyznačené hodnoty sú odčítané 1 a 5 dní po ukončení mletia. V priebehu prvého dňa pri teplotách uloženia —196, —78 a —18 °C prakticky nedošlo ku zmene napučiavosti. K viditeľnému poklesu dochádza pri teplote okolo 0 °C a pri vyšších teplotách.

Predpokladáme, že pri hlbokom zmrazení voda, ktorá umožňuje pohyb častíc, zamrzne a tým sa znehybní celý systém. Zmeny, ktoré môžeme pozorovať pri 0 °C (a pri —18 °C zreteľne po 5tich dňoch) poukazujú na to, že časť prítomnej vody nie je pri týchto teplotách v pevnom skupenstve.

Stúpnutie teploty nad 0 ⁶C okamžite vedie k rýchlejšiemu začatiu procesu regenerácie pôvodnej textúry. Zvýšená teplota urýchľuje regeneráciu.



Obr. 4. Zmena napučiavosti bentonitu v závislosti od času po ukončení mletia pre teploty —78, 0 a 75 °C.



Obr. 5. Zmeny napučiavosti bentonitu v závislosti od teploty uloženia. Napučiavosť meraná 1 deň (○) a 5 dní (□) od ukončenia mletia.

Vplyv vlhkosti 'na zmeny napučiavosti zomletého bentonitu

Tak ako pri mletí prítomná voda umožňuje posun trojvrstí a rozlístkovanie častíc, po zomletí umožňuje regeneráciu nízkonapučiavého produktu. Vyplýva to z meraní vplyvu relatívnej vlhkosti (RV) prostredia, pri ktorom bol zomletý bentonit uložený, na zmeny jeho napučiavosti. Časť bentonitu sme hneď po zomletí uložili do exikátora nad P_2O_5 , z ktorého sme vyčerpali vzduch (RV = 0), časť sme uložili do exikátora, udržiavaného pri RV = 0,4 a časť sme uložili v exikátore nad vodnú hladinu (RV = 1), pri teplote laboratória. V pravidelných intervaloch sme merali hodnoty napučiavosti. Výsledky sú uvedené na obr. 6. Napučiavosť materiálu uloženého pri RV = 0 sa v priebehu merania nemenila. S narastajúcou relatívnou vlhkosťou prostredia, v ktorom bol bentonit po zomletí uložený, narastá aj rýchlosť regenerácie pôvodnej textúry. Zmena je najrýchlejšia pri RV = 1.



Obr. 6. Zmeny napučiavosti v závislosti od relativnej vlhkosti prostredia v ktorom bol bentonit po zomleti uložený \circ — RV = 0; \bullet — RV = 0,4; \bullet — RV = 1.



Obr. 7. Zmena napučiavosti bentonitu v závislosti od času pri adsorpcii vlhkosti (po 3 dňoch sa zmenila relativna vlhkosť prostredia, v ktorom bol bentonit uložený, z hodnoty RV = 0 na RV = 0,4).

Pri RV = 0 dôjde k rýchlemu a prakticky úplnému odpareniu vody zo systému. Tenké šupinky po odstránení vlhkosti z povrchu častíc a z medzivrství montmorillonitu sú zafixované v novej polohe a pri zachovaní RV = 0nedochádza k regenerácii pôvodnej textúry častíc. Ako náhle relatívna vlhkosť prostredia stúpne, okamžite dôjde k adsorpcii vody a k začatiu procesu

Silikáty č. 4, 1978

regenerácie pôvodnej textúry, tj. k zníženiu hodnôt napučiavosti, ako to vidno z obr. 7, kde sme vzorku po troch dňoch uloženia nad P_2O_5 premiestnili do prostredia s RV = 0,4.

Mechanizmus pôsobenia vody pri vibračnom mletí a pri starnutí bentonitu

Pri vibračnom mletí molekuly vody adsorbované na povrchu častíc a v medzivrstvových priestoroch umožňujú klzanie a posun častíc alebo trojvrství po sebe bez toho, aby došlo k vážnemu porušeniu štruktúry montmorillonitu. Vytvára sa textúra s prednostnou paralelnou orientáciou častíc. Častice takto textúrne upraveného montmorillonitu sú naďalej pokryté vrstvičkou adsorbovaných molekúl vody. Na miestach dotyku môžu vznikať menisky, ktoré spôsobujú, že vplyvom povrchového napätia sa častice snažia usporiadať do pôvodnej textúry, ktorá predstavuje energeticky najvýhodnejší stav systému.

Literatúra

- Laws W. D., Page G. B.: Soil Sci. 62, 319 (1946).
 Wiegmann J., Kranz G.: Silikattech. 8, 520 (1957).
 Bartholomä H. D.: Tonind. Ztg. 82, 522 (1958).

- [4] Legrand C., Nicolas S.: Bull. Soc. Franc. Ceram. 44, 61 (1959).
 [5] Bartholomä H. D., Schwiete H. E.; Ziegelind. 13, 97 (1960).
 [6] Köhler E., Hofmann U., Scharrer E., Krühauf K.: Ber. dtsch. keram. Ges. 37, 493 (1960).
 [7] Legrand C., Nicolas S.: Ber. dtsch. keram. Ges. 37, 292 (1960).
 [8] Miller J. G., Oulton T. D.: Clay and Clay Min. 18, 313 (1970).
 [9] Schrader R., Haase T., Knesche G.: Silikattech. 21, 196 (1970).

- [10] Schrader R., Kutzer H., Hoffman B.: Tonind. Ztg. 94, 410 (1970).
- [11] Bernhardt C., Heegn H.: Banícke listy, 296 (1976).
- [12] Jusupov T. S., Lapuchova E. S., Korneva T. A.: Banícke listy, 284 (1976).
 [13] Bloch J. M.: Bull. Soc. Chim. Franc. (Ser. 5, 17) 774 (1950).
- [14] Perkins A. T., Dragsdorf R. D.: Soil Sci. Soc. Am. Proc. 21, 154 (1952).
- [15] Keller W. D.: Amer. Miner. 40, 348 (1955).
- [16] Perkins A. T., Dragsdorf R. D., Lippincott E. R., Selby J., Fateley W. G.: Soil Sci. 80, 109 (1955).
- [17] Juhász Z.: Ber. deutsch. keram. Ges. 50, 267 (1973).
- [18] Kupka J., Bobro M., Merva M., Hocmanová I., Bejda J.: Banícke listy, 308 (1976).
- [19] Jusko F., Lazar R., Zeman V.: Čs. pat. prihl. č. PV 645-75.
 [20] Zelník A., Kocian J.: Osobné oznámenie (1976).

ВЛАЖНОСТЬ В КАЧЕСТВЕ КОНТРОЛИРУЮЩЕГО ФАКТОРА УСТОЙЧИВОСТИ ВЫСОКОНАБУХАЮЩЕГО БЕНТОНИТА

Благослав Чичел, Иван Новак, Рудольф Лазар*

Институт неорганической химии САН, Братислава; *Рудне бане, н. пр., Банска Быстрица

Исследовались временные изменения набухаемости бентонита Елшовы Поток, вызванные вибрационным измельчением. Набухаемость измельченного бептонита составляет 55-65 мл/2г, а в течение суток понижается до 35-45 мл/2г. Понижение набухаемости продолжается до установления, полученного в течение 10-14 суток. Окончательная набухаемость достигает величины обыкновенно 30—35 мл/2г.

Было установлено, что на недеструкционное перераспределение частиц при вибрационном измельчении с последующими изменениями текстуры монтмориллонита, ведушими в результате того к высоким величинам набухаемости, оказывает влияние вода, присутствующая в системе. Влажность является одновременно причиной регенерации исходных менее набухающих текстур. Если из системы устраняется вода или она неподвижна, то процесс регенерации исходных текстур не протекает. На процесс старения оказывает сильное влияние также темнература.

Предполагается, что при вибрационном измельчении молекулы воды, адсорбированные на поверхности частиц и в межслойном пространстве предоставляют возможность сколжения и смещения частиц или трехэтажного слоя без важиейшего нарушения структуры монтмориллонита. Образуется текстура с преимущественной параллельной ориентацией частиц. Частицы монтмориллонита, подготовленного с такой текстурой, все еще покрыты слоем адсорбированных молекул воды. На местах соприкосновения могут образоваться мениски, в результате чего под влиянием поверхностного напряжения частицы стремятся востановить исходную текстуру, представляющую собой энергетически наиболее пригодное состояние системы.

- Рис. 1. Дифракционная запись бентонита, измельчаемого 0, 10 и 30 минут. Рис. 2. Изменение пабухаемости бентонита Елшовы Поток в зависимости от времени после окончания измельчения для проб, измельчаемых 0, 5, 10 и 30 минут.
- Рис. 3. Изменение набухаемости бентонита, измельчаемого 5 минут (0) и при повторяемом измељъчении после 28 дней (😭), в зависимости от времени. Рис. 4. Изменение набухаемости бентонита в зависимости от времени окончания измељъ-
- чения для температур 78 и 75 °С.
- Рис. 5. Изменения набухаемости бентонита в зависимости от температуры хранения. Набухаемость, измеряемая первый день (0) и пятый день (🗋) после окончания измельчения.
- Рис. 6. Изменения набухаемости в зависимости от относительной влажности среды. в которой бентонит после измельчения хранят: $O-RV = 0; \quad \Phi-RV = 0, 4;$ $\mathbf{D} - \mathbf{R}\mathbf{V} = \mathbf{I}.$
- Рис. 7. Изменение набухаемости бентонита в зависимости от времени при адсорбции влаги (после 3 суток изменилась относительная влажность среды, в которой бентонит хранили, с RV = 0 до RV = 0,4).

MOISTURE CONTENT AS THE CONTROLLING FACTOR OF STABILITY OF HIGH-SWELLING BENTONITE

Blahoslav Číčel, Ivan Novák, *Rudolf Lazar

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava *Ore Mines, N. C., Banská Bystrica

The time changes of swelling of Jelšový Potok bentonite due to vibration grinding were measured. The swelling volume of ground bentonite amounts to 55-65 ml/2 gand in the course of 24 hours decreases down to 35-45 ml/2 g. This decrease of swelling volume proceeds until a steady state is attained which usually takes about 10 to 14 days. The final swelling volume amounts to 30-35 ml/2 g.

The non-destructive rearrangement of particles due to vibration grinding which brings about changes in the texture of montmorillonite and thus to the high swelling values, was found to be controlled by the water present in the system. The moisture content is at the same time the cause of regeneration of the originally low-swelling textures. As soon as the water is eliminated from the texture or at least immobilized the regeneration of the original textures cannot take place. The ageing process is likewise strongly affected by temperature.

It is assumed that in the course of vibration grinding the water molecules absorbed at the surfaces of the particles and in the interlayer space allow the particles or layers to slip or displace without affecting significantly the structure of montmorillonite. The newly formed texture exhibits preferential parallel orientation of the particles.

If the particles of the montmorillonite with the newly formed texture, remain coated with a layer of adsorbed water molecules, the menisci, formed at the contacts, make the particles to rearrange into the original texture by the effect of surface tension, because the original texture represents the energetically most favourable state of the system.

- Fig. 1. Diffraction patterns of bentonite ground for 0, 5, 10 and 30 minutes respectively.
- Fig. 2. Change of swelling volume of Jelšový Potok bentonite as a function of time, for samples ground for periods of 0, 5, 10 and 30 minutes respectively.
- Fig. 3. Change of swelling volume of bentonite ground for 5 minutes (\bigcirc) and after regrinding after 28 days (a) as a function of time.
- Fig. 4. Change of swelling volume of bentonite as a function of time at -78, 0 and $75 \, {}^{\circ}C$ respectively.
- Fig. 5. Change of swelling volume of bentonite as a function of temperature at which the samples are kept. Swelling volume measured 1 day (\bigcirc) and 5 days (\square) after grinding.
- Fig. 6. Change of swelling volume as a function of ambient relative humidity at which the sample has been kept since grinding. $\bigcirc -RH = 0$, $\bigcirc -RH = 0.4$, $\bigcirc -RH = 1$.
- Fig. 7. Change of swelling volume of bentonite as a function of time of moisture absorption (after 3 days the ambient relative humidity was changed from RH = 0 to RH = 0.4).