

ZMENY TEXTÚRY BENTONITU PRI VIBRAČNOM MLETÍ A PO ODLEŽANÍ

IVAN NOVÁK, BLAHOŠLAV ČÍČEL, DORIS JAKUBEKOVÁ*), DANA FRÝALOVÁ*)

Ústav anorganického chémie SAV, Dábravská cesta 5, 809 34 Bratislava

*) Výskumný ústav inžinierskych stavieb, Lamačská cesta, 894 13 Bratislava

Došlo 2. 10. 1980

Rastrovacím elektrónovým mikroskopom sa sledovali zmeny usporiadania kryštálov montmorillonitu (textúra) po krátkodobom vibračnom mletí. Zistilo sa, že kryštály sa po vibračnom mletí orientujú rovnobežne s plochou 001. Štúdiom gélov vznikajúcich solváciou upraveného a neupraveného bentonitu sa dokázali rozdiely v ich textúre v závislosti od vnútorného usporiadania kryštálov suchého materiálu. V práci sa uvádza model mechanizmu solvácie, ktorý vysvetľuje zistené rozdiely v usporiadaní kryštálov a ich vzťah k objemu gélu, ktorý vzniká ich solváciou vo vode.

ÚVOD

Pri jemnom mletí ílových minerálov sa menia ich technologické vlastnosti. Toto viedlo k výskumu procesov, ktoré pri mletí ílov prebiehajú. Zvlášť podrobne je preštudovaný proces jemného mletia kaolinitu [1]—[8]. Oveľa menej pozornosti sa venovalo štúdiu procesov prebiehajúcich pri mechanickej aktivácii montmorillonitu [3], [6], [9]—[12]. Štúdium procesov pri mletí zamerali spomínaní autori predovšetkým na zistenie vzťahu medzi stupňom rozrušenia štruktúry a zmenou ich vlastností (plastičnosti, napučievosti, kapacity výmeny kationov apod.).

Jusko et al [13] zistili, že vibračným mletím natrifikovaného bentonitu sa podstatne zvyšuje jeho napučievosť; napr. u bentonitu Jelšový Potok z 25 ml/2 g až na 59 ml/2 g po vibračnom mletí. Dosiahnutá napučievosť sa však s dobou odležania samovoľne znižuje a po určitom čase sú hodnoty napučievosti len o málo vyššie ako boli pôvodné hodnoty pred vibračným mletím. Týmito zmenami sa podrobne zaoberali Číčel et al [14]. Za príčinu zvýšenia napučievosti vibračným mletím považujú zmenu textúry častíc, ktorá je umožnená prítomnosťou vodného filmu adsorbovaného na ich povrchu. Prítomnosť vlhkosti je príčinou aj samovoľného procesu znižovania hodnôt napučievosti s dobou odležania po zomletí. Zistili, že pre dosiahnutie maximálnych hodnôt napučievosti je prípustné iba krátkodobé vibračné mletie, pri ktorom ešte nedochádza k pozorovateľnému rozrúšaniu štruktúry montmorillonitu.

Cieľom tejto práce je overiť správnosť predpokladu o tom, že usporiadanie kryštálov v časticiach (tj. textúra vnútri častíc) sa pri vibračnom mletí podstatne mení a že dlhodobým uložením v prostredí so vzdušnou vlhkosťou dochádza k samovoľnej regenerácii pôvodného usporiadania kryštálov. Ďalej je cieľom tejto práce overiť predpoklad o rozdieloch v mechanizme solvácie bentonitu v závislosti od vnútornej textúry jeho častíc.

Postupy a materiály

Charakteristika materiálu: Použil sa bentonit z lokality Jeľsový Potok, ktorý obsahuje okrem montmorillonitu asi 10 % kremeňa. Prírodný bentonit sa upravil prídavkom 5 % Na_2CO_3 , zhomogenizoval a vysušil. Obsah vlhkosti vo vzduchосуchej vzorke bol 10,2 %.

Mletie: Na mletie sa použil vibračný laboratórny mlyn VM-3, výrobok Komunálnych služieb mesta Hranice, príkon 1,1 kW, návažka vzorky 50 g, doba mletia 5 minút pri laboratórnej teplote.

Elektrónová mikroskopia: Snímkovanie sa vykonalo na rastrovom elektrónovom mikroskope SEM JEOL 35. Vzorky sa pripevňovali pomocou adhezíva na elektricky vodivú podložku a pokovovali zlatom.

Výsledky a diskusia

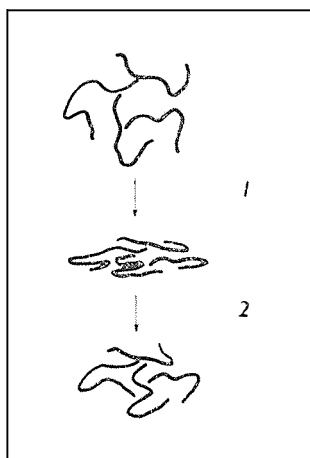
Na obr. 1 je zachytená textúra pôvodného nemletého bentonitu. Agregát pozostáva z množstva rôzne poprehýbaných a pospájaných lístkovitých kryštálov. V jednotlivých zrnách (agregátoch) nepozorujeme na snímke žiadnu prednostnú orientáciu. Pri malom zväčšení ($300\text{--}2000\times$) sa dajú na lomovej ploche materiálu pozorovať aj hrubšie trhliny, ktoré vznikli pri sušení.

Vplyvom päťminútového vibračného mletia sa morfológia zrn a usporiadanie kryštálov podstatne mení: na obr. 2 je vidno výraznú zmenu textúry materiálu. Lístkové kryštality sú v agregáte uložené v podstate paralelne a priliehajú k sebe bazálnymi plochami. Ani na okrajoch kryštálov nie je vidno náznaky prehnutia. Na plochách lístkov možno pozorovať jemné miestne trhlinky, ktoré vznikajú tam, kde násilná orientácia kryštálov prekonala pevnosť materiálu a spôsobila lokálne narušenie jeho celistvosti. Prednostná orientácia paralelne s bazálnymi plochami kryštálov sa prejavuje napr. vo zväčšení integrálnej intenzity difrakcie 001, ktorá sa zvýši po päťminútovom vibračnom mletí zo 100 na 102,7 (pri iných vzorkách až na 110,0 [15]). Pri vibračnom mletí došlo aj k výraznému zmenšeniu veľkosti agregátov.

V materiáli, ktorého textúra bola vibračným mletím modifikovaná, dochádza pri uložení k samovoľnému procesu regenerácie pôvodného usporiadania lístkovitých kryštálov, ako je to vidieť na obr. 3, 4 a 5. S narastajúcou dobou uloženia po vibračnom mletí dochádza najskôr k ohýbaniu a stáčeniu krajov lístkovitých kryštálov, pozdĺžšie sa poprehýbajú celé kryštality, pričom sa už nedotýkajú navzájom celými bazálnymi plochami, ale iba ich časťou. Tak spätne vzniká textúra podobná pôvodnej textúre agregátov. Schematicky sú zmeny usporiadania kryštálov v agregáte v dôsledku vibračného mletia a po ňom nasledujúceho dlhodobého uloženia materiálu ukázané na obr. 6.

Vzájomný vzťah medzi zmenami textúry častíc bentonitu a celkovým objemom gélu, ktorý vzniká pri styku bentonitu s vodou, je možné vysvetliť ak predpokladáme, že pre volumínóznosť vznikajúceho agregátu sú rozhodujúce:

- podmienky prístupu kvapalného média (v tomto prípade vody) k jednotlivým kryštálom,
- priestorové možnosti pre zmenu objemu jednotlivých kryštálov v dôsledku napučievania.



Obr. 6. Schematické znázornenie zmien usporiadania kryštálov v zrne vibračným mletím a nasledným odležaním: 1 — vibračné mletie, 2 — odležanie.

Interakciu bentonitu s vodou môžeme rozdeliť na dva rýchle po sebe prebiehajúce procesy:

1. preniknutie vody do agregátu (zrna);
2. vlastné napučíavanie (vniknutie vody do medzivrstvových priestorov v štruktúre montmorillonitu a vznik solvatačných obalov na povrchu kryštálov).

Pri styku vibračným mletím neupravovaného bentonitu s vodou preniká voda prieduchmi medzi kryštalitmi do vnútra agregátu. V dôsledku textúrneho usporiadania (pozri obr. 1) sú tieto póry značne nerovnomerné a rozvetvené a preto je rýchly prísun vody do vnútra zrna obtiažny. Voda sa začne spotrebúvať na napučíavanie kryštálov v blízkosti povrchu agregátu a v bezprostrednom susedstve pórov. To spôsobuje rýchle znižovanie priemeru pórov a prieduchov, prípadne ich úplné uzatvorenie. Proces napučíavania sa spomaľuje, pretože je určený množstvom vody, ktoré sa do vnútra agregátu dostane cez povrchovú vrstvu už solvatovaného montmorillonitu. Takto sa vytvárajú kompaktné, nízkosolvatované útvary. Ich vzniku napomáha aj neusporiadanosť kryštálov v agregáte, ktoré si navzájom prekážajú vo voľnom napučíavani a tým znižujú priechodnosť povrchovej vrstvy a sťažujú difúziu vody do vnútra.

Ak príde do styku s vodou agregát bentonitu upravený krátkodobým vibračným mletím, voda do neho preniká pórmi, vytvorenými plochami jednotlivých kryštálov uložených paralelne s vrstvenatou štruktúrou montmorillonitu. Aj nasledujúca solvatacia medzivrstvových priestorov môže voľne prebiehať, pretože objemové zmeny kryštálov pri napučíavani majú v celom agregáte približne rovnaký smer v dôsledku prednostnej orientácie. Deformácie jednotlivých vrstiev, ktoré môžu byť zapríčinené vnútrokryštalickými silami a pnutím v prostredí prebytku kvapalnej fázy, iba podporujú vznik voluminózneho agregátu.

V priebehu uloženia materiálu po vibračnom mletí samovoľne vznikajúca neorientovaná textúra v jednotlivých agregátoch pri styku s vodou postupne smeruje k priebehu solvatacie ako pri pôvodnom materiáli tak, ako sa postupne obnovuje

pôvodná neorientovaná textúra. Výsledkom je postupné zmenšovanie celkového objemu gélu.

Jestvovanie dvoch rozdielnych mechanizmov solvatacie montmorillonitu v závislosti od vnútorného usporiadania kryštálov v agregáte vedie k predpokladu, že aj textúrne usporiadanie vznikajúceho gélu tesne po solvatacii by malo byť rozdielne. Tento predpoklad sa overoval sledovaním textúry bentonitových gélov, vznikajúcich z vibračne upravených a neupravených materiálov, tesne po solvatacii. Vzorky pre snímkovanie v rastrovacom elektrónovom mikroskope sa pripravovali tak, že do skúmavky, ktorá obsahovala asi 1 cm³ vody sa vsypalo 0,02 g bentonitu a asi po 1 sek. sa skúmavka ponorila do kvapalného dusíku. Zo zmrazeného gélu sa voda odstránila lyofilizáciou, tj. sublimáciou zladovatelej vodnej fázy vo vákuu pri teplotách pod 0 °C, takže usporiadanie kryštálov v géli ostalo zachované.

Na obr. 7 a 8 je zachytené usporiadanie kryštálov v géli, ktorý vznikol solvataciou bentonitu neupraveného vibračným mletím. Na obr. 7 v menšom zväčšení je vidno pomerne hustú sieť útvarov, ktoré vznikli pri solvatacii a ktoré sú navzájom poprepletané a zaklinené do seba. Obr. 8 ukazuje, že vedľa väčších lístkovitých kryštálov sa vyskytujú útvary s extrémne jemnými šupinkovými kryštálitmi bez akéhokoľvek sprehybania.

Usporiadanie kryštálov v géli, ktorý vznikol solvataciou bentonitu upraveného vibračným mletím, je na obr. 9 a 10. Na obr. 9 vidno pri menšom zväčšení špongiovitý útvary, ktoré majú mnoho dutín a voľných priestorov, pôvodne vyplnených kvapalnou fázou. Tuhá fáza tohto voluminózneho systému -- pozri obr. 10 -- je tvorená lístkovitými kryštálitmi, ktoré sú nepravidelne deformované a nemajú prednostnú orientáciu v priestore.

Existenciu dvoch rozdielnych typov usporiadania kryštálov v agregátoch suchého bentonitu, vznikajúcich rozličnou mechanickou úpravou, považujeme za dôkaz správnosti predpokladu o výrazných rozdieloch v mechanizme solvatacie montmorillonitu v závislosti od jeho textúry a potvrdenie predpokladov o príčinách rozdielnej napučiaivosti vibračne upravovaného a neupravovaného bentonitu.

ZÁVER

Pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie sa ukázalo, že pri krátkodobom vibračnom mletí bentonitu dochádza ku zmene usporiadania kryštálov v agregátoch bentonitu, pričom pri vibračnom mletí sa kryštály orientujú rovnobežne s plochou 001.

Štúdiom gélov vznikajúcich napučiavaním a solvataciou upraveného a neupraveného bentonitu vo vode sa dokázali rozdiely v textúre v závislosti od usporiadania kryštálov v agregátoch suchého materiálu.

V práci sa uvádza model mechanizmu solvatacie, ktorý vysvetľuje zistené rozdiely v usporiadaní kryštálov vo vzťahu k objemu gélu, ktorý vzniká ich solvataciou.

Literatúra

- [1] Laws W. D., Page G. B.: Soil Sci. 62, 319 (1946).
- [2] Wiegmann J., Kranz G.: Silikattech. 8, 520 (1957).
- [3] Bartholomä H. D.: Tonind. Ztg. 82, 522 (1958).
- [4] Köhler E., Hofmann U., Scharrer E., Krühauf K.: Ber. dtsh. keram. Ges. 37, 493 (1960).

- [5] Schrader R., Haase T., Knesche G.: Silikattech. 21, 196 (1970).
- [6] Schrader R., Kutzer H., Hoffman B.: Tonind. Ztg. 94, 410 (1970).
- [7] Bernhardt C., Heegn H.: Banické listy, 296 (1976).
- [8] Jusupov T. S., Lapuchova E. S., Korneva T. A.: Banické listy, 284 (1976).
- [9] Bloch J. M.: Bull. Soc. Chim. Franc. Ser. 5, 17, 774 (1950).
- [10] Perkins A. T., Dragsdorf R. D.: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21, 154 (1952).
- [11] Juhász Z.: Ber. deutsch. keram. Ges. 50, 267 (1973).
- [12] Kupka J., Bobro M., Merva M., Hoemanová I., Bejda J.: Banické listy, 308 (1976).
- [13] Jusko F., Lazar R., Zeman V.: Čs. prihl. vynálezu č. PV 645-75.
- [14] Číčel B., Novák R., Lazar R.: Silikáty 22, 347 (1978).
- [15] Číčel B., Kranz G.: pripravené do tlače.

ИЗМЕНЕНИЯ ТЕКСТУРЫ БЕНТОНИТА ПРИ ВИБРАЦИОННОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ И ПОСЛЕ ВЫЛЕЖИВАНИЯ

Иван Повак, Благослав Чичел, Дорис Якубекова*), Дана Фртялова*)

Институт неорганической химии САН, Братислава

**) Научно-исследовательский институт инженерных сооружений, Братислава*

Исследование морфологии зерен бентонита с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что в течение непродолжительного вибрационного измельчения резко изменяется характер расположения листообразных кристаллитов в его агрегатах. Неориентированная текстура изгибчатых листообразных кристаллитов необработанного материала (рис. 1) в течение пятиминутного вибрационного измельчения перестроится в параллельное упорядочение кристаллитов (рис. 2). При последующем более длительном вылеживании бентонита после вибрационного измельчения происходит постепенное восстановление первоначальной неориентированной текстуры (рис. 3—5) необработанного материала. Восстановление неориентированной текстуры сопровождается постепенным понижением величин набухания.

Изменения текстурного упорядочения под влиянием непродолжительного измельчения кажутся причиной изменений величин набухания, вызванных различными условиями доступа воды внутрь агрегатов бентонита, и в результате того возможностями образования волнообразной системы. Неориентированная, расчлененная текстура листообразных кристаллитов необработанного бентонита мешает быстрому и достаточному доступу воды внутрь агрегата. При сольватации образуется компактная низкосольватированная система (рис. 7 и 8). Параллельная пластинчатая ориентация кристаллитов, вызванная непродолжительным вибрационным измельчением, дает возможность легкого и быстрого проникновения желаемого количества воды в общий объем агрегата. Пластинчатое упорядочение кристаллитов представляет возможность неорганического набухания и образование волнообразной формы (рис. 9 и 10). Постепенное возвращение к неориентированному упорядочению кристаллитов под действием вылеживания является причиной постепенного понижения величин набухания.

Рис. 1. Текстура первоначального неизмельченного бентонита Ельшовой Поток.

Рис. 2. Текстура бентонита Ельшовой Поток после 5 мин. вибрационного измельчения. Съемка после 30 мин. от окончания измельчения.

Рис. 3. Текстура бентонита Ельшовой Поток, 5 мин. вибрационное измельчение. Вылеживание сутки.

Рис. 4. Текстура бентонита Ельшовой Поток, 5 мин. вибрационное измельчение. Вылеживание 7 дней.

Рис. 5. Текстура бентонита Ельшовой Поток, 5 мин. вибрационное измельчение. Вылеживание 180 дней.

Рис. 6. Схематическое изображение вызванных изменений в упорядочении кристаллитов в зерне, вибрационным измельчением и последующим вылеживанием; 1 — вибрационное измельчение, 2 — вылеживание.

Рис. 7. Текстура геля, образовавшегося в результате набухания бентонита в воде. Бентонит, необработанный вибрационным измельчением.

Рис. 8. Съемка того же геля, как на рис. 7.

Рис. 9. Текстура геля, образовавшегося набуханием бентонита в воде. Bentonит, обработанный 5 мин. вибрационным измельчением.

Рис. 10. Съемка того же геля, как на рис. 9.

THE CHANGES IN THE TEXTURE OF BENTONITE TAKING PLACE DURING VIBRATION GRINDING AND AFTER AGEING

Ivan Novák, Blahoslav Čičel, Doris Jakubeková,*) Dana Frlalová*)

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

**) Research Institute of Civil Engineering, Bratislava*

A study of the morphology of bentonite grains by scanning electron microscope has shown that the character of arrangement of sheet crystallites in the aggregates is subject to marked changes in the course of short-term vibration grinding. The non-oriented texture of distorted sheet crystallites of non-treated material (Fig. 1) is rearranged by five minute vibration grinding into a parallel texture of the crystallites (Fig. 2). On subsequent long-term storage of bentonite, the material gradually regains its original non-oriented texture (Figs. 3--5). The regeneration of the non-oriented texture is thus responsible for the gradually decreasing of swelling volumes.

The changes in textural arrangement during short-term vibration grinding result in changes in swelling volumes, as a consequence of changed conditions for the access of water into the bentonite aggregate interiors, and thus in different conditions for the formation of a voluminous system. The non-oriented texture of the sheet crystallites of non-treated bentonite hinders rapid supply and adequate access of water to the aggregate interior. Solvation creates a compact and poorly solvated system (Figs. 7 and 8). The parallel lamellar orientation of crystallites, produced by short-term vibration grinding, facilitates ready and fast penetration of the required amount of water into the entire aggregate volume. The lamellar arrangement of crystallites permits unlimited swelling and formation of a voluminous system (Figs. 9 and 10). The gradual regaining of the non-oriented arrangement of crystallites as a result of ageing is the cause of gradual loss of the swelling volumes.

Fig. 1. The texture of the original non-ground Jelšovský Potok bentonite.

Fig. 2. The texture of the Jelšovský Potok bentonite after 5 minutes of vibration grinding. The micrograph was taken 30 minutes after grinding.

Fig. 3. The texture of the Jelšovský Potok bentonite, 5 minutes of vibration grinding. Ageing 24 hours.

Fig. 4. The texture of the Jelšovský Potok bentonite, 5 minutes of vibration grinding. Ageing 7 days.

Fig. 5. The texture of the Jelšovský Potok bentonite, 5 minutes of vibration grinding. Ageing 180 days.

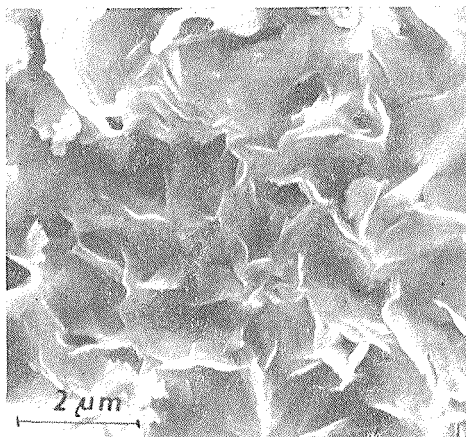
Fig. 6. Schematic illustration of the changes in the arrangement of crystallites in a grain due to vibration grinding and subsequent ageing; 1 — vibration grinding, 2 — ageing.

Fig. 7. The texture of the gel created by swelling of bentonite in water. Bentonite not treated by vibration grinding.

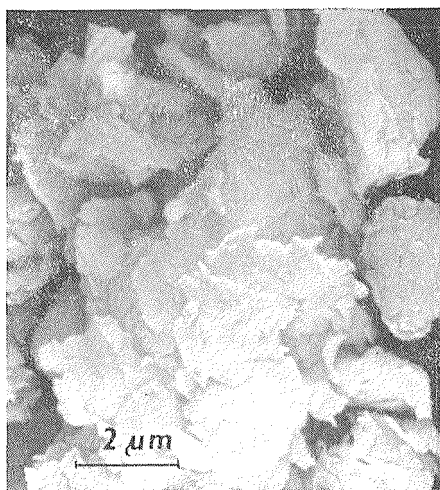
Fig. 8. Micrograph of the same gel as in Fig. 7.

Fig. 9. The texture of a gel formed by swelling of bentonite in water. The bentonite was treated by 5 minutes of vibration grinding.

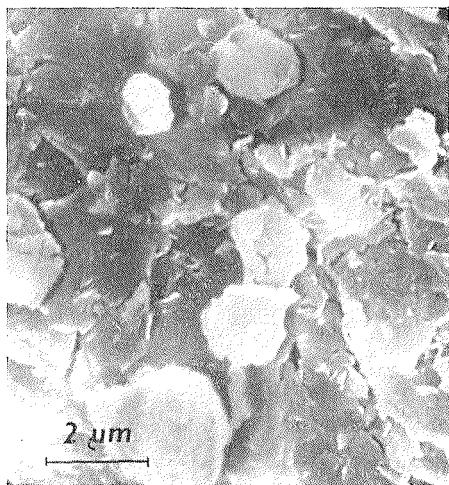
Fig. 10. Micrograph of the same gel as in Fig. 9.



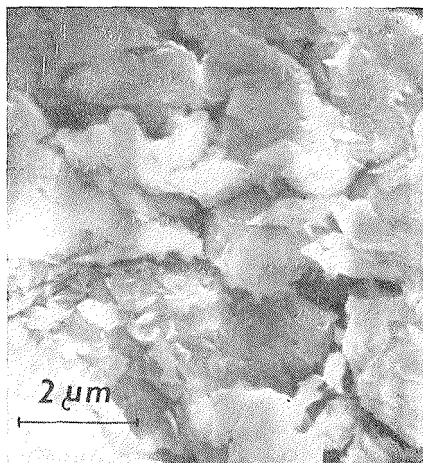
Obr. 1. Textúra pôvodného nemletého bentonitu Jelšovský Potok.



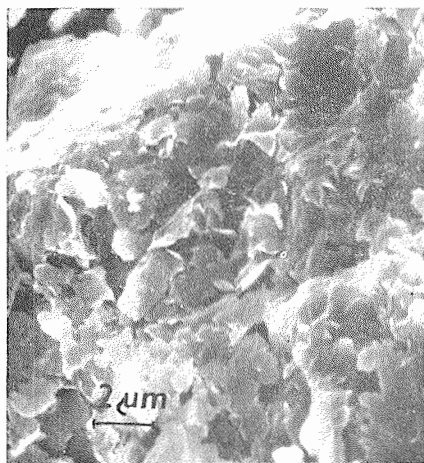
Obr. 2. Textúra bentonitu Jelšovský Potok po 5 min. vibračného mletia. Snímok učený 30 min. po zomletí.



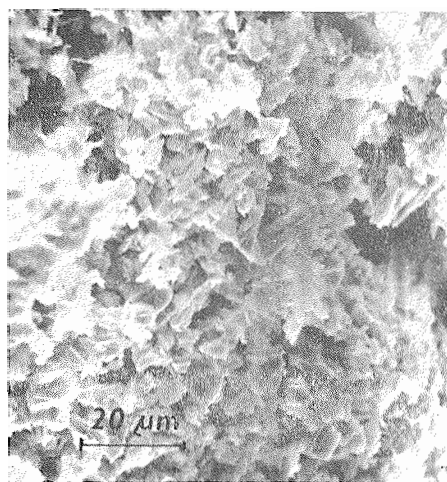
Obr. 3. Textúra bentonitu Jelšovský Potok, 5 min. vibračné mletie. Odležanie 24 h.



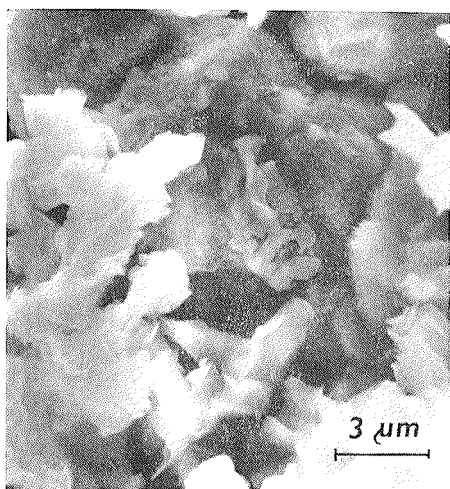
Obr. 4. Textúra bentonitu Jelšovský Potok, 5 min. vibračné mletie. Odležanie 7 dní.



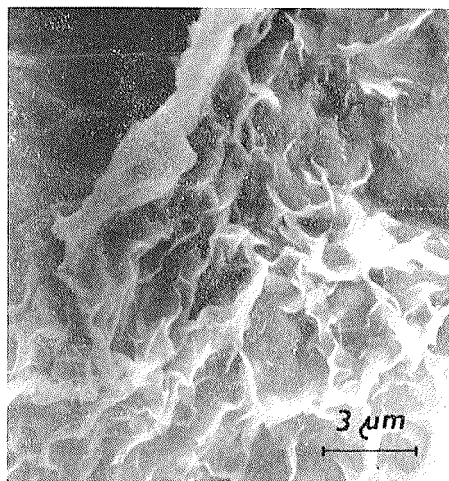
Obr. 5. Textúra bentonitu Jelšový Polok, 5 min. vibračné mletie. Odležanie 180 dní.



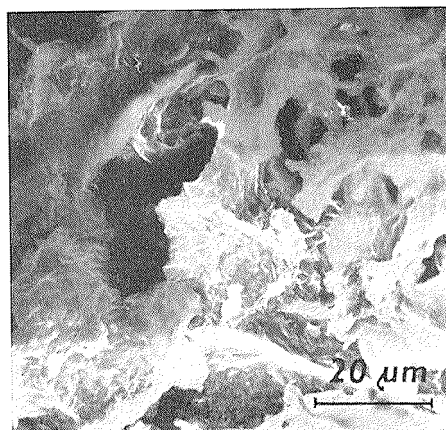
Obr. 7. Textúra gélu, ktorý vznikol napačením bentonitu vo vode. Bentonit neupravený vibračným mletím.



Obr. 8. Snímok rovnakého gélu ako na obr. 7.



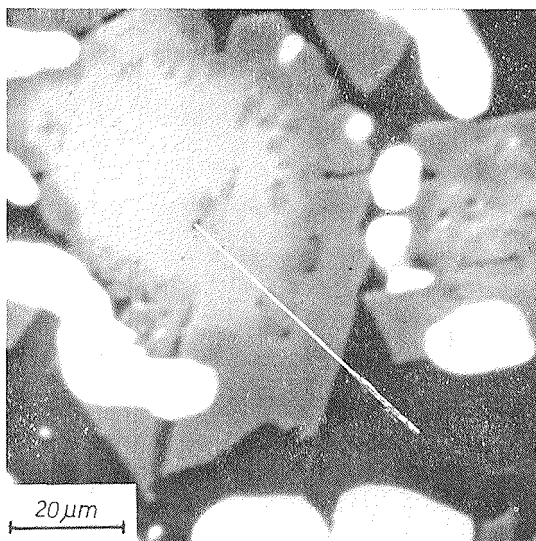
Obr. 10. Snímok rovnakého gélu ako na obr. 9.



Obr. 9. Textúra gélu, ktorý vznikol napučaním bentonitu vo vode. Bentonit upravený 5 min. vibračným mletím.



Obr. 1. Štruktúra chrómkorundo-baddeleyitového materiálu ER 216 v oblasti asi 10₃ mm pod povrchom odlitku; B — baddeleyit, C₁ — svetlá jadra krystalů chrómkorundu, C₂ — tmavší lemy krystalů chrómkorundu, S — skelná fáze, P — uzavřený pór. Odražené světlo.



Obr. 2. Oblast, v níž byla provedena lineární rentgenová mikroanalýza (dráha vyznačena bílou linkou). Odražené elektrony, compo.