

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

Stanovenie špecifického povrchu bentonitov

K. IZÁKOVÁ, I. NOVÁK

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava

Špecifický povrch je dôležitou charakteristikou pri identifikácii zemín. Bentonity sa vyznačujú vysokými hodnotami špecifického povrchu. To súvisí s vysokou disperzitou častíc montmorillonitu, ktorý je podstatnou zložkou bentonitov, ako aj s ich štruktúrou.

Špecifický povrch sa určoval jednak na základe zmáčacích tepiel, stanovených adiabatickým kalorimetrom, jednak použitím jednoduchej modifikovanej gravimetrickej metódy podľa R. S. Dyala a S. B. Hendricksa [1], ktorá spočíva na zadržaní etylén-glykolu zeminami.

Podľa súčasných predstáv zmáčacie teplo je výsledkom zmien povrchovej energie a jeho veľkosť súvisí s rozdielom medzi povrchovými energiami disperznej fázy a disperzného prostredia. Takisto závisí od štruktúry zmáčajúcej sa látky, ako aj zmáčajúcej kvapaliny. Ak sa celková povrchová energia vyjadrí Gibbsovou—Helmholtzovou rovnicou [2], zmáčacie teplo bude:

$$Q = S_{\text{ef}} \left[\left(\sigma_{32} - T \frac{d\sigma_{32}}{dt} \right) - \left(\sigma_{31} - T \frac{d\sigma_{31}}{dt} \right) \right] = S_{\text{ef}} \left[\left(\sigma_{32} - \sigma_{31} \right) - T \left(\frac{d\sigma_{32}}{dt} - \frac{d\sigma_{31}}{dt} \right) \right], \quad (1)$$

kde σ_{32} = povrchové napätie tuhá látka—vzduch,

σ_{31} = povrchové napätie tuhá látka—voda,

Q = zmáčacie teplo,

S_{ef} = efektívny špecifický povrch.

Podľa Antonovovho pravidla, ako uvádza F. D. Ovčarenko [2], možno považovať približne:

$$\sigma_{32} - \sigma_{31} \approx \sigma_{12}; \quad \sigma_{12} - T \frac{d\sigma_{12}}{dt} = q = 116 \text{ erg/cm}^2.$$

Potom

$$Q = S_{\text{ef}} \left(\sigma_{12} - T \frac{d\sigma_{12}}{dt} \right), \quad (2)$$

pričom σ_{12} = povrchové napätie voda—para.

Keďže sa pri zmáčaní povrchová energia disperznej fázy znižuje o hodnotu povrchovej energie zmáčajúcej kvapaliny, zmáčacie teplo tuhej látky bude zodpovedať povrchovej energii kvapalín. Táto povrchová energia pre sústavu voda—para pri teplote 20 °C je 116 erg/cm². Na tomto základe môžeme vypočítať špecifický povrch:

$$S_{\text{ef}} = \frac{Q_c}{q} = \frac{Q \cdot 4,1855 \cdot 10^7}{116 \cdot 10^4}, \quad (3)$$

kde Q = zmáčacie teplo v cal/g zeminy pri 20 °C,

S_{ef} = efektívny špecifický povrch v m²/g,

q = povrchová energia vody v erg/cm² pri teplote 20 °C.

Treba však uvážiť, že zmáčacie teplo nezávisí len od zmáčajúcej kvapaliny, ale aj od povahy zmáčajúceho sa povrchu, a teda hodnoty špecifického povrchu vypočítané zo zmáčacích tepiel podľa uvedenej rovnice platia len približne.

Druhá metóda použitá na stanovenie špecifického povrchu bentonitov pochádza od R. S. Dyala a S. B. Hendricksa [1]. Zakladá sa na priamom gravimetrickom určení sorpcie etylénglykolu zeminami.

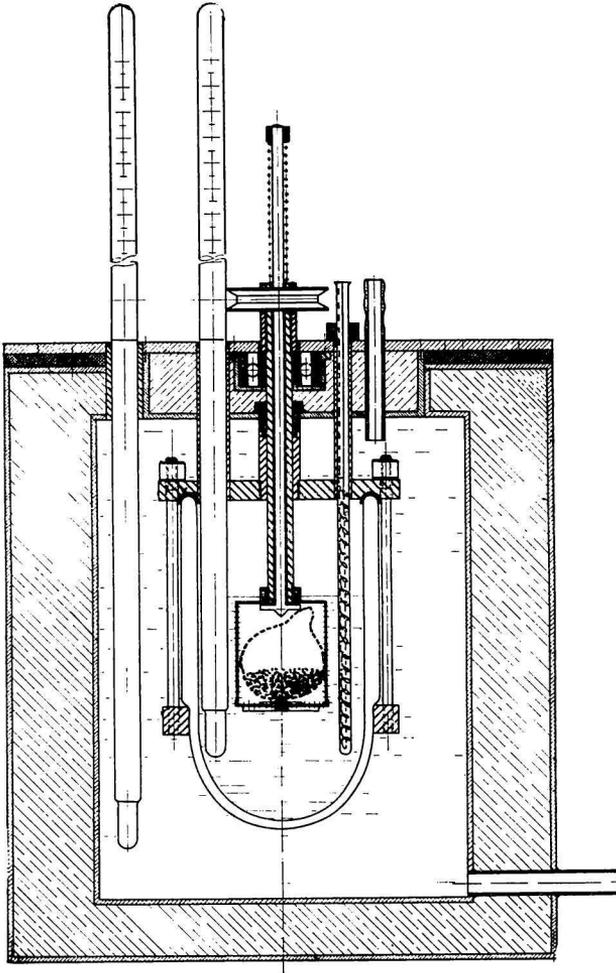
Montmorillonit a endellit sú jediné fľové minerály, ktoré tvoria určité solváty s polárnymi molekulami medzi štruktúrnymi vrstvami [1]. W. F. Bradley [3] a D. M. C. MacEwan [4] dokázali, že etylénglykol, glycerol a ostatné polyhydroxylické alifatické zlúčeniny tvoria dvojvrstvové solváty za prítomnosti nadbytku kvapaliny. Tieto solváty sú pomerne stále pri odparovaní alebo ak sú vystavené vlhkému vzduchu. Solvatácia v fľových mineráloch sa deje nielen medzi štruktúrnymi vrstvami, ale aj na vonkajších povrchoch, preto stanovenie celkovej solvatácie môže poskytnúť mieru celkového povrchu v polárnych systémoch. Veľkosť povrchu sa určí z množstva zadržaného etylénglykolu, ktoré pre monomolekulovú vrstvu podľa Dyala a Hendricksa je $3,1 \cdot 10^{-4}$ g/m² etylénglykolu.

Ako zistili C. A. Bower a F. G. Gschwend [5], prítomnosť organických látok zvyšuje hodnotu celkovej retencie etylénglykolu. (Každé percento organickej látky zvyšuje hodnotu celkového povrchu priemerne o 7 m²/g.) Retencia etylénglykolu nie je však podstatne ovplyvnená ani prítomnosťou väčších množstiev rozpustných solí. Minerály vermikulit a endellit adsorbujú len jednu vrstvu etylénglykolu medzi štruktúrnymi jednotkami, v dôsledku čoho prítomnosť týchto minerálov vo vzorke je príčinou nižších hodnôt celkového povrchu.

Hodnoty špecifických povrchov bentonitov, stanovené jednak na základe zmáčacích tepiel, jednak z retencie etylénglykolu, sú charakteristikou, ktorá môže slúžiť pri porovnávaní jednotlivých zemín, blízkyh svojím chemickým zložením a fyzikálnymi vlastnosťami.

Experimentálna časť

Na stanovenie zmáčacích tepiel sa použil adiabatický kalorimeter (obr. 1), ktorý pozostáva z Dewarovej fľaše o obsahu 250 ml, slúžiacej ako vnútorná kalorimetrická nádoba. V strede tejto nádoby bolo umiestené košíkové miešadlo podľa F. D. Ovčarenku [6], poháňané motorčekom s otáčkami 300 ot./min. V košíku v zatavenej sklenej ampulke bola skúšaná vzorka a stredom košíka prechádzala sklenená rozbíjačka s hrotom. Vonkajším obalom pretiekala z Wobserovho termostatu voda, ktorej teplota sa prispôbovala teplote vo vnútri kalorimetrickej nádoby. Vonkajší obal mal tepelnú izoláciu z plsti. Miešadlo sa upravilo takým spôsobom, že plášť valcovitého košíka bol vytvorený len niekoľkými dierkovanými pásmi a otvory boli vyplatené silonovým vláknom. Týmto spôsobom sa dosiahlo dokonalejšie a rýchlejšie premiešavanie obsahu ampulky. Zmeny



Obr. 1. Adiabatický kalorimeter.

teploty sa merali Beckmannovými teplomermi. Na tomto adiabatickom kalorimetri sa vykonali merania zmáčacích tepiel 16 vzoriek slovenských bentonitov pri teplote 20 °C.

Pri kalorimetrickom meraní sa postupovalo obvyklým spôsobom. Tepelná kapacita sústavy sa určovala pomocou rozpúšťacieho tepla trikrát prekryštalizovaného KCl p. a., 3 hodiny vyžíhaného pri 600 °C. Vodná hodnota ako stred 10 určení bola $176,3 \pm 0,6$ cal. Pracovalo sa s návažkom 3—4 g zeminy o jemnosti 4900 $\delta\text{k}/\text{cm}^2$. Vzorky sa predtým vysušili do konštantnej váhy pri 105—110 °C.

Množstvo vylúčeného tepla sa vypočítalo podľa vzorca

$$Q = \frac{\Delta t(K + a \cdot 0,224)}{a},$$

kde K = celková vodná hodnota kalorimetra v cal,

a = návažok v g,

0,224 = špecifické teplo zeminy v cal/g [7],

Δt = zvýšenie teploty v °C.

Korekcia zvýšenia teploty sa počítala podľa vzťahu

$$\Delta t = t_3 - t_2 - n \cdot \frac{(t_2 - t_1) + (t_4 - t_3)}{2},$$

pričom t_1 = teplota na začiatku pokusu,

t_2 = teplota na začiatku hlavnej periódy,

t_3 = teplota na začiatku konečnej periódy,

t_4 = teplota na konci konečnej periódy,

n = pomer času hlavnej periódy k času počiatočnej, resp. konečnej periódy.

Hodnoty zmáčacích tepiel 16 vzoriek slovenských bentonitov pri teplote 20 °C sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1
Integrálne zmáčacie teplá slovenských bentonitov

Označenie vzorky	Zmäčacie teplo v cal/g pri 20 °C	Chyba* v cal/g	Relatívna chyba v %
Nižný Hrabovec — hlavná	11,6	±0,24	±2,0
Nižný Hrabovec — vrchná	12,9	±0,23	±1,8
Fintice — vrchná	14,9	±0,05	±0,3
Fintice — dedina	15,9	±0,18	±1,1
Fintice — spodná	15,1	±0,11	±0,7
Fintice — stredná	13,2	±0,16	±1,2
Košický Klečenov — stena	10,6	±0,14	±1,3
Košický Klečenov — cesta	7,7	±0,13	±1,7
Lastovce I	10,1	±0,17	±1,7
Lastovce II	15,8	±0,65	±4,1
Lastovce III	12,3	±0,24	±2,0
Lastovce IV	6,8	±0,21	±3,1
Poša	14,2	±0,21	±1,5
Slivník	7,5	±0,22	±2,9
Borová Hora	12,0	±0,22	±1,8
Kuzmice	11,5	±0,21	±1,8

* Maximálna odchýlka od priemernej hodnoty z 3—5 stanovení.

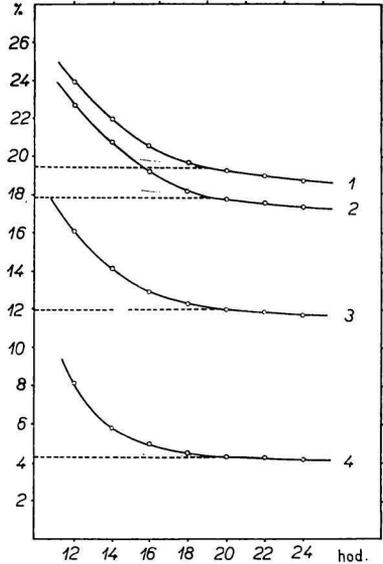
Skúšané zeminy vykazujú poväčšine značné hodnoty zmáčacích tepiel, ktoré charakterizujú hydrofilnosť povrchu tuhých látok.

Pri určovaní retencie etylénglykolu Dyalovou a Hendricksovou metódou sa postupuje takto: 1 g zeminy sa naváži do porcelánového kelímka a v exsíkátore vo vákuu sa vysušuje nad P_2O_5 pri teplote miestnosti. Po vysušení do konštantnej váhy sa pridá 1 ml etylénglykolu, dvakrát redestilovaného za zníženého tlaku, a nechá sa 12—16 hodín stáť, aby sa dosiahlo dokonalé zmáčanie. Potom sa v exsíkátore s bezvodým $CaCl_2$ evakuuje. Podľa pôvodnej metódy [1] sa po 16 hodinách váži a po ďalších 7 hodinách evakuácie sa

znova váži. Ak strata na váhe medzi 16.—23. hodinou je nižšia než 0,02 g, použije sa hodnota pri 16 hodinách, ináč až hodnota po 23 hodinách evakuácie.

V našom laboratóriu sme použili rovnaký postup, len vyhodnocovanie množstva zadržaného etylénglykolu sme spresnili. Rozdiel 0,02 g pri vážení medzi 16.—23. hodinou je značný a predstavuje hodnotu viac než 60 m²/g. Preto sme vzorky vážili už po 12 hodinovej evakuácii každé 2 hodiny až do 24. hodiny. Hodnoty váhových strát sme vyjadrili graficky. Body krivky ku koncu evakuácie len veľmi nepatrne a takmer rovnomerne klesajú, takže tvoria priamku a značia už odparovanie etylénglykolu z monomolekulovej vrstvy na povrchu zemi. Pre výpočet sme vzali bod krivky, ktorá má už priamkový charakter (obr. 2).

Obr. 2. Hodnoty váhových strát etylénglykolu. 1. Lastovce II; 2. Fintice — spodná; 3. Lastovce I; 4. Košícký Klečenov — cesta.



Tabuľka 2
Efektívny špecifický povrch slovenských bentonitov

Označenie vzorky	Efektívny špecifický povrch v m ² /g					
	zo zmáčateho tepla	chyba* v m ² /g	relatívna chyba v %	zo zadržania etylénglykolu	chyba* v m ² /g	relatívna chyba v %
Nižný Hrabovec — hlavná	419	± 9	±2,1	475	± 8	±1,7
Nižný Hrabovec — vrchná	466	± 8	±1,7	491	± 3	±0,7
Fintice — vrchná	538	± 2	±0,4	562	± 6	±1,1
Fintice — dedina	576	± 7	±1,2	576	± 1	±0,2
Fintice — spodná	544	± 4	±0,7	572	±10	±1,8
Fintice — stredná	476	± 6	±1,3	468	± 8	±1,7
Košický Klečenov — stena	383	± 5	±1,3	—	—	—
Košický Klečenov — cesta	278	± 5	±1,8	146	± 6	±4,1
Lastovce I	361	± 6	±1,7	392	± 4	±1,0
Lastovce II	570	±23	±4,0	637	±16	±2,5
Lastovce III	444	± 9	±2,0	467	± 1	±0,2
Lastovce IV	245	± 8	±3,3	269	± 6	±2,2
Poša	512	± 8	±1,6	484	±21	±4,3
Slivník	270	± 8	±2,9	232	± 5	±2,2
Borová Hora	443	± 8	±1,8	439	±12	±2,7
Kuzmice	414	± 8	±1,9	—	—	—

* Maximálna odchýlka od priemernej hodnoty z 3—5 stanovení.

Hodnoty špecifických povrchov, stanovených metódou zmáčacích tepiel a pomocou retencie etylénglykolu pri 16 slovenských bentonitoch, sú zhrnuté v tab. 2.

Výsledky obidvoch metód vykazujú pomerne dobrú zhodu, čo možno vysvetliť tým, že hlavná mineralogická zložka bentonitu — montmorillonit — tvorí prevažnú časť aktívneho povrchu a pri obidvoch metódach sa použili polárne kvapaliny. Okrem toho pri stanovení špecifického povrchu z retencie etylénglykolu sa znížil rozdiel jednotlivých stanovení oproti pôvodnej Dyalovej a Hendricksovej metóde spresneným vyhodnocovaním množstva zadržaného etylénglykolu.

Záver

Výsledné hodnoty špecifických povrchov, získané na základe retencie etylénglykolu, dostatočne súhlasia s hodnotami špecifických povrchov, určených pomocou zmáčacích tepiel. Preto tieto obidve pomerne jednoduché metódy, z ktorých metóda určujúca povrch pomocou retencie etylénglykolu je aj prístrojovo nenáročná, možno odporúčať pri hodnotení bentonitických zemín.

Súhrn

Určil sa špecifický povrch 16 slovenských aktívnych zemín jednak na základe zmáčacích tepiel, stanovených v adiabatickom kalorimetri pri návažku 3—4 g, jednak za použitia jednoduchej modifikovanej gravimetrickej metódy podľa R. S. Dyala a S. B. Hendricksa, ktorá spočíva v retencii etylénglykolu zeminami. Hodnoty špecifických povrchov, stanovené obidvoma metódami, navzájom dostatočne súhlasia.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ БЕНТОНИТОВ

К. Изакова, И. Новак

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

У 16-ти словацких активных глин была определена удельная поверхность на основании теплот смачивания, определенных в адиабатическом калориметре при навеске 3—4 г а также применением простого модифицированного гравиметрического метода по Р. С. Диалу и С. Б. Хендриксу, основанного на ретенции этиленгликола глинами. Величины удельных поверхностей, определенные обоими методами совпадают довольно хорошо.

BESTIMMUNG DER SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHE VON BENTONITEN

K. Izáková, I. Novák

ČSAV, Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es wurde die spezifische Oberfläche von 16 slowakischen aktiven Erden bestimmt. Die Bestimmung erfolgte einerseits auf Grund der Benetzungswärme, die im adiabatischen Kalorimeter ermittelt wurde, und andererseits auf Grund der Retention von Äthylenglykol, u. zw. durch Anwendung einer einfachen modifizierten gravimetrischen Methode nach R. S. Dyal und S. B. Hendricks. Zwischen den durch beide Methoden ermittelten Werten der spezifischen Oberfläche besteht eine befriedigende Übereinstimmung.

LITERATÚRA

1. Dyal R. S., Hendricks S. B., *Soil Sci.* **69**, 421 (1950).
2. Ovčarenko F. D., *Gidrofilnost glin i glinistych mineralov*, 76. Akad. nauk USSR, Kijev 1961.
3. Bradley W. F., *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 975 (1945).
4. MacEwan D. M. C., *Trans. Faraday Soc.* **44**, 349 (1948).
5. Bower C. A., Gschwend F. G., *Soil Sci. Soc. Am.* **16**, 342 (1952).
6. Ovčarenko F. D., *Adiabatičeskij kalorimeter*.
7. Perry J., *Chemical Engineers Handbook*. McGraw Hill. New York—London 1941.

Do redakcie došlo 13. 5. 1963

V revidovanej podobe 27. 6. 1963

Adresa autorov:

*Inž. Kristína Izáková, inž. Ivan Novák, ČSAV, Ústav anorganickéj chémie SAV,
Bratislava, Dúbravská cesta.*