

PŘÍRODNÍ MATERIÁLY BOHATÉ MONTMORILLONITEM: SIMULTÁNNÍ MĚŘENÍ DILATACE A SORPCE

RADEK HANUS^a, IRENA KOLAŘÍKOVÁ^a, LIBOR BRABEC^{b*}, MILAN KOČIŘÍK^b, RICHARD PŘIKRYL^a, EMIL JELÍNEK^a a ARLETTE ZIKÁNOVÁ^b

^a Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2, ^b Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
brabec@jh-inst.cas.cz, kaktus@natur.cuni.cz

Došlo 13.2.04, přepracováno 2.12.04, přijato 10.1.05.

Klíčová slova: bentonit, montmorillonit, sorpce, dilatace

Úvod

Jílové materiály, jako bentonity či montmorillonitické jíly, nacházejí svá uplatnění v různých oblastech lidské činnosti, např. ve slévárenství, zemědělství a stavebnictví^{1–3}. Počítá se s nimi též jako se zásypovými materiály v úložišťích jaderného odpadu³. Hlavní mineralogickou složkou těchto materiálů je fylosilikát montmorillonit.

Bentonit je hornina vzniklá zvětráním tufů a tufitických skel *in situ*. Hlavní složkou bentonitu je montmorillonit, v podružném množství je obsažen illit a kaolinit. Naproti tomu montmorillonitický jíl, jenž je horninou vzniklou přeplavením zvětralého materiálu do sedimentační pánve, obsahuje illit a kaolinit ve významném množství.

Určení geneze jílových surovin dosud vyžaduje komplikované laboratorní postupy. Příkladem může být využití stabilních izotopů O, H nebo C. Isotopická data je nutno kombinovat s důkladným geologickým výzkumem lokality a je nezbytné poznat detailní mineralogii materiálu.

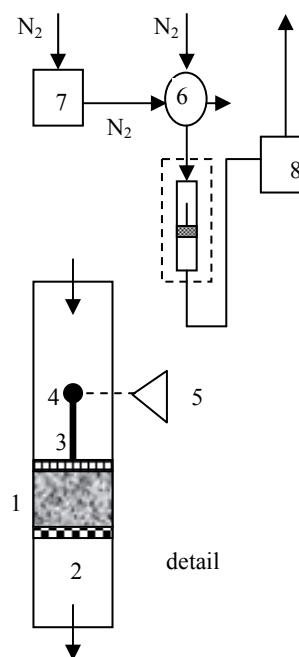
Adsorpční a dilatační měření aplikovaná na materiálech bohatých montmorillonitem patrně umožní určit genetický typ studovaného materiálu a odhadnout jeho mineralogické složení. Křivky TPD (teplotně programovaná desorpce), adsorpční průnikové křivky vodní páry a dilatační křivky by mohly sloužit též jako identifikační znaky pro rozlišení materiálů z různých lokalit. Cílem této práce bylo vypracovat laboratorní průtokovou techniku, která by dovolovala získat tyto tři druhy křivek během jediného cyklu desorpce-adsorpce.

Experimentální část

Měření sestávalo ze dvou fází. V první fázi byla detegována odezva výstupní vlhkosti protékajícího plynu (dusíku) na definovaný teplotní program. V druhé fázi se zaznamenávala časová závislost výstupní vlhkosti a výšky lože, a to od okamžiku skokové změny vstupní vlhkosti z nulové hodnoty na hodnotu nenulovou, definovanou podmínkami sycení vstupujícího plynu.

P o p i s v z o r k ů

Pro vyzkoušení metody byly zvoleny dva druhy materiálu. Prvním byl bentonit z lokality Rokle u Kadaně s obsahem 67 % Mg,Ca-montmorillonitu, 30 % illitu a 3 % kaolinitu. Pro měření byly použity jednak vzorky neupravené (A a B) o velikosti částic do 2 mm, jednak vzorek prosetý, obsahující částice o velikosti 0,20–0,25 mm. Druhým vzorkem byl upravený čistý Ca-montmorillonit (STx-1) pocházející z lokality v Texasu. Velmi jemný prášek bránil plynu v průtoku, a byl proto slisován do tvaru destiček tlakem 100 MPa působícím po dobu 1 h. Destičky byly rozdraceny v třecí misce. Prosetím částic byla i v tomto případě získána frakce o velikosti částic 0,20–0,25 mm.



Obr. 1. Schéma aparatury pro měření dilatace; 1 – vrstva vzorku, 2 – frit, 3 – mřížka, 4 – ukazatel polohy, 5 – katetometr, 6 – čtyřcestný ventil, 7 – probublávka, 8 – hygrometr

* Korespondující autor

Popis aparatury

Schéma aparatury je znázorněno na obr. 1. Vzorek (1) byl umístěn na hruboporézní fritě (2) v U-trubicí o průměru 5 mm a při navážce 0,5 g tvořil sloupec o výšce cca 10 mm. V jemné mřížce (3), propustné pro tok plynu a nepropustné pro částice vzorku, byla ukotvena kovová tyčinka (4). Na její vrchol byl zaměřen katetometr (5), kterým se zjišťovala dilatace ve směru kolmém na povrch vrstvy.

Popis měření

První fází měření bylo odstraňování vody ze vzorku průtokem dusíku ($40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) za použití teplotního programu: U-trubice byla v pisce zahřívána rychlostí $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ na teplotu $115 \text{ }^\circ\text{C}$, tato teplota byla udržována po dobu 12 h, po vyjmutí U-trubice z pícky došlo ke spontánnímu ochlazení vzorku na teplotu $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Druhá fáze měření počala vložení U-trubice se vzorkem do vodního termostatu, nastaveného na teplotu $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Přepnutím čtyřcestného ventilu (6) byl proud suchého dusíku zaměněn za proud dusíku, který byl sycen vodní parou v probublávačce (7). Probublávačka byla termostatována na $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Průtok syceného dusíku (rovněž $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) byl kontrolován bublinkovým průtokoměrem. Absolutní vlhkost byla měřena hygrometrem HG-121 Sensorika (8) a zaznamenávána v intervalech 15 s. Časovou závislost vlhkosti plynu po dobu adsorpčního experimentu až do rovnovážného nasycení sorbentu představovala tzv. průniková křivka. Současně probíhalo po celou dobu adsorpce vody měření dilatace, a to tak, že se na stupnici katetometru (KM-6, LOMO, SSSR) vizuálně odečítala poloha ukazatele výšky vrstvy.

Vyhodnocování naměřených dat

Protože při uvedeném způsobu sycení dusíku vodní parou obsahuje dusík nejvýše 2,3 % obj. vody, lze zanedbat změnu objemového průtoku způsobenou sorpcí vodní páry na vzorku. Lze tedy psát, že vstupní rychlost plynu F_i se během celého experimentu přibližně rovná výstupní rychlosti F_e , tj. $F_i \cong F_e \cong F$. Pak hmotnost m_D vody desorbované a hmotnost m_A vody adsorbované získáme ze vztahů

$$m_D = F \cdot \int_0^{t_k} g dt$$

$$m_A = F \cdot (g_{\max} \cdot t_k - \int_0^{t_k} g dt)$$

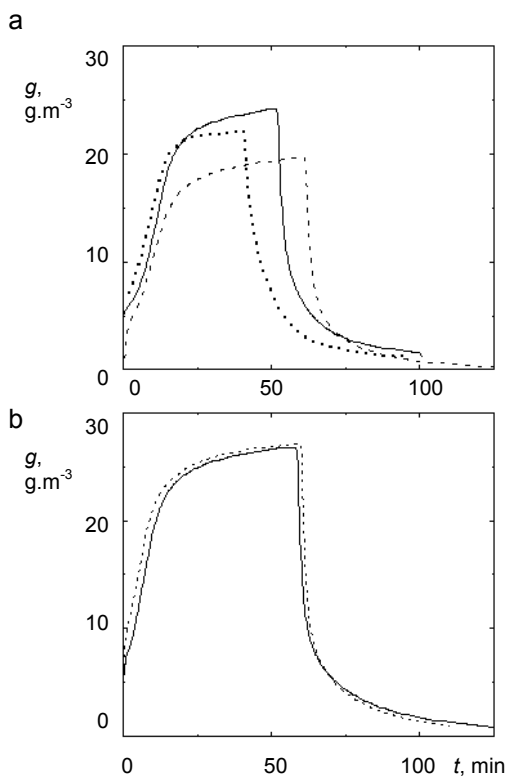
kde g je absolutní vlhkost ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) na výstupu z lože a g_{\max} je absolutní vlhkost vstupního plynu. Hodnoty g a F jsou měřeny při teplotě laboratoře. Pro stanovování hodnot m_D a m_A je důležité, aby doba t_k byla dostatečně dlouhá. Při desorpčním experimentu je tak zjištěn obsah vody v materiálu. Při adsorpčním pokusu se tak určí množství vody, které je v rovnováze se vstupní koncentrací vodní páry.

Výsledky a diskuse

Desorpční (TPD) křivky a adsorpční průnikové křivky udávají časový průběh koncentrace vodní páry na výstupu z lože. Za daných experimentálních podmínek jsou charakteristické pro množství vody obsažené ve vzorku, pro povahu interakce vody s adsorpčními místy a pro podmínky transportu vody ze vzorku do plynné fáze a naopak.

Průběh křivek TPD

Konstantní teploty $115 \text{ }^\circ\text{C}$ bylo dosaženo za 45 min. Pokles křivek TPD (obr. 2) začínal až po této době, s výjimkou prosetého bentonitu (tečkovaná křivka v obr. 2a). Celkové množství desorbované vody činilo u bentonitu $80\text{--}95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, u čistého Ca-montmorillonitu $120\text{--}130 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Rozdíly v průběhu desorpce u vzorků bentonitu (obr. 2a) jsou zřejmě způsobeny odlišnou velikostí částic v jednotlivých vzorcích. Za předpokladu, že je rychlost ztráty vody řízena difuzí, je doba, potřebná k určité relativní ztrátě vody, úměrná čtverci poloměru částic. Tím lze vysvětlit rychlou desorpci v případě bentonitu použitého ve formě částic $0,20\text{--}0,25 \text{ mm}$. Oba neproseté vzorky bentonitu obsahovaly navíc částice o velikosti až 2 mm .



Obr. 2. TPD-křivky; (a) bentonit: — neprosetý A; --- neprosetý B; ··· prosetý; (b) Ca-montmorillonit: — výchozí; --- znovu nasycený

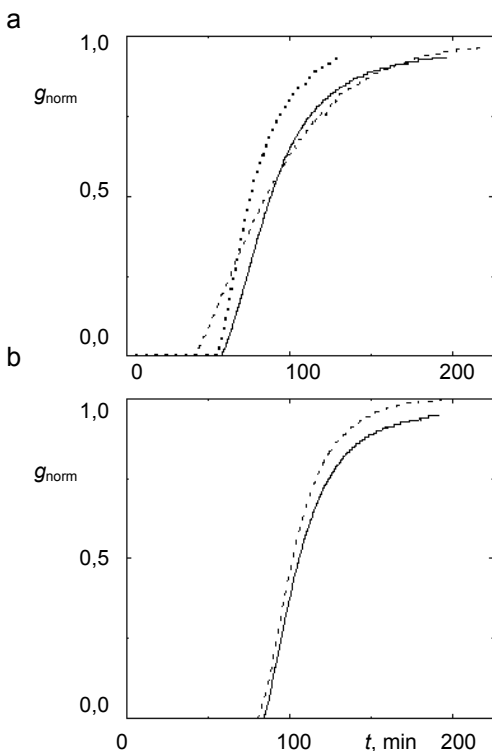
Křivky TPD pro Ca-montmorillonit výchozí a znovu nasycený se dobře shodují (obr. 2b). Lze proto předpokládat, že tento materiál nedoznal během experimentu morfologických ani strukturálních změn. To bylo potvrzeno opakovaním adsorpčních a dilatačních křivek (viz níže).

Adsorpční průnikové křivky

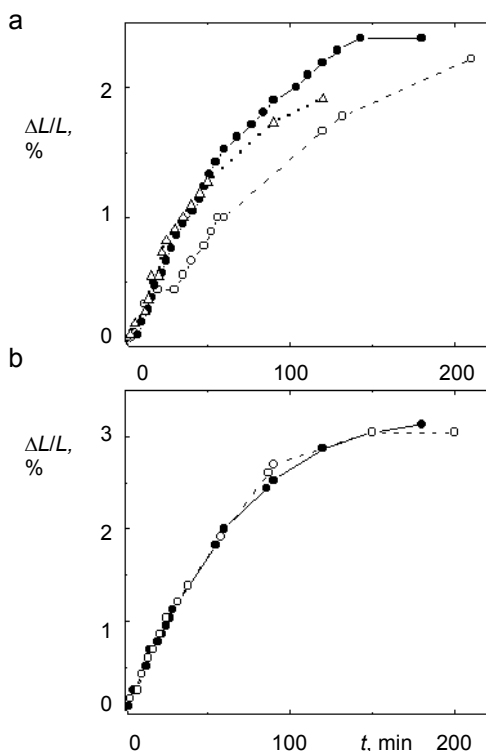
Průnikové křivky příslušející vzorkům temperovaným na teplotu 30 °C jsou uvedeny na obr. 3. Ložem materiálu postupuje ve směru toku plynu koncentrační vlna. V okamžiku, kdy tato vlna dorazí na výstup lože, začíná vlhkost výstupního plynu narůstat a asymptoticky se blížit vlhkosti plynu na vstupu U-trubice. Absolutní vlhkost na ose y byla normována touto maximální hodnotou.

Vzorek bentonitu adsorboval průměrné množství vody 120 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, zatímco vzorek Ca-montmorillonitu 155 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Je známo, že množství adsorbované vody koreluje s obsahem Ca-, popř. Mg-montmorillonitu ve vzorku⁴. Na tomto místě je nutno upozornit, že průběh dynamické adsorpce vody se výrazně liší v případě Namontmorillonitu a je proto třeba mít při zkoumání na zřeteli kationtovou formu vzorku⁵.

Stejně jako u desorpčních křivek, i u adsorpčních křivek bentonitu (obr. 3a) se projevuje různé rozdělení velikosti částic: křivka s nejstrmějším vzrůstem přísluší částicím o velikosti 0,20–0,25 mm. Difuze do nitra větších



Obr. 3. Adsorpční průnikové křivky; (a) bentonit: — neprosatý A; --- neprosatý B; ... prosatý; (b) Ca-montmorillonit: — výchozí po desorpci; --- znovu použitý



Obr. 4. Dilatační křivky; (a) bentonit: ●— neprosatý A; ○--- neprosatý B; Δ... prosatý; (b) Ca-montmorillonit: ●— výchozí po desorpci; ○ --- znovu použitý

částic trvá delší dobu, a proto je růst zbývajících dvou křivek pozvolnější.

Dilatační křivky

Dilatace vrstvy je důsledkem sorpce vody do mezivrstev jílových minerálů smektitové řady. Dilatace jednotlivých úseků vrstvy narůstá do okamžiku, kdy je každý úsek rovnovážně nasycen vodou. Vrstvy bentonitu vykazují relativní dilataci 2,4 % (obr. 4a). Tuto dilataci lze připsat jen a pouze montmorillonitické složce; illit a kaolinit botnají nepatrně. Dilatace Ca-montmorillonitu dosahuje 3,2 % (obr. 4b), a to i v případě znovu použitého vzorku. Tak jako je konečné množství adsorbované vody zhruba úměrné obsahu (Mg)Ca-montmorillonitu ve vzorcích, je tomuto obsahu zhruba úměrná i konečná dilatace obou vzorků.

Závěr

Byla vypracována průtoková technika, která umožňuje zjistit jak průběh desorpce vody z nekonsolidované vrstvy jílového materiálu, tak i průběh následné adsorpce. Především však umožňuje souběžně sledovat adsorpci vodní páry vrstvou a s ní spojenou dilataci vrstvy. Výstupní křivky vlhkosti plynu byly monitorovány hygrometrem,

změny ve výšce vrstvy materiálu byly měřeny katetometrem. Lze předpokládat, že tato metoda umožní určovat genetický typ jílových surovin a odhadovat obsah smektitů. Z adsorpčních křivek lze získat důležité údaje o rovnovážné sorpci vody na jílových materiálech a o kinetice sorpce.

Tato práce vznikla za finanční podpory grantu GA ČR č. 104/02/1464/A.

LITERATURA

1. Komine H., Ogata N.: *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* **130**, 818 (2004).
2. Basma A. A., Al-Homoud A. S., Husein Malkawi A. I., Al-Bashabsheh M. A.: *Appl. Clay Sci.* **11**, 217 (1996).
3. Mesri G., Pakbaz M. C., Cepeda-Diaz A. F.: *Geotechnique* **44**, 129 (1994).
4. Cases J. M., Bérend I., François M., Uriot J. P., Michot L. J., Thomas F.: *Clays and Clay Minerals* **45**, 8 (1997).
5. Elmchaouri A., Simonot-Grange M. H., Mahboub R.: *Thermochim. Acta* **421**, 193 (2004).

R. Hanus^a, I. Kolaříková^a, L. Brabec^{b*}, M. Kočířik^b, R. Přikryl^a, E. Jelínek^a, and A. Zikánová^b
^a *Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University in Prague, Prague,* ^b *J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic*: **Natural Materials Rich in Montmorillonite: Simultaneous Measurement of Expansion and Sorption**

A combined flow technique for study of sorption properties of clay materials has been developed. First, water desorption is recorded and, subsequently, simultaneous measurements of water adsorption and of clay-bed expansion are performed. The technique is expected to become a powerful tool for determination of the generic type of clay materials and to provide information on the content of smectic components in the clay. From adsorption-desorption runs, data on equilibrium sorption of water in clay and on the sorption kinetics can be obtained.

**Česká společnost průmyslové chemie,
Fakulta životního prostředí
Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem
a Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. Ústí nad Labem**

pořádají

2. ročník konference
BEZPEČNOST V CHEMICKÉM PRŮMYSLU

19.–20. září 2005

Rektorát Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem

Přednášky a odborné příspěvky budou zaměřeny na oblasti:

- zdroje rizik v chemickém průmyslu, podstata nebezpečí a možnosti ochrany proti nim, ochranná legislativa související s rizikem chemických výrob
- metody hodnocení a analýzy rizika
- likvidace havárií a způsoby tlumení jejich následků
- vztah chemického průmyslu a veřejnosti

Předběžné přihlášky zasílejte nejpozději do 15. května 2005 na adresu mblahova@csvts.cz