

COMMUNICATIONS

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ANKARA

Série B: Chimie

TOME 25

ANNÉE 1979

**Die Adsorptionsfähigkeit der Wichtigsten türkischen Kaolin- und
Bentonitminerale**

by

Z. TEZ,

S. AYBAR

5

Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara
Ankara, Turquie

Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara

Comité de Rédaction de la Série B

A. Olcay, C. Tüzün, Y. Sarıkaya

Secrétaire de publication

A. Yalçın

La Revue "Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara" est un organe de publication englobant toutes les disciplines scientifiques représentées à la Faculté.

La Revue, jusqu'à 1975 à l'exception des tomes I, II, III, était composée de trois séries:

Série A: Mathématiques, Physique et Astronomie.

Série B: Chimie.

Série C: Sciences naturelles.

A partir de 1975 la Revue comprend sept séries:

Série A₁: Mathématiques

Série A₂: Physique

Série A₃: Astronomie

Série B: Chimie

Série C₁: Géologie

Série C₂: Botanique

Série C₃: Zoologie

En principe, la Revue est réservée aux mémoires originaux des membres de la Faculté. Elle accepte cependant, dans la mesure de la place disponible, les communications des auteurs étrangers. Les langues allemande, anglaise et française sont admises indifféremment. Les articles devront être accompagnés d'un bref sommaire en langue turque.

Adres: Fen Fakültesi Tebliğler Dergisi Fen Fakültesi, Ankara, Turquie.

Die Adsorptionsfähigkeit der Wichtigsten türkischen Kaolin- und Bentonitminerale

Z. TEZ,

S. AYBAR

Institut für Physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Ankara

ZUSAMMENFASSUNG

Reiner Na-Bentonit (Reşadiye-Tokat) und Kaolin (Mihahçık-Eskişehir) Proben wurden untersucht, die durch Kaolinanreicherung eines Kaolin-Feldspat-Mineralen erhalten sind.

An den Proben wurden Adsorption und Desorption von N_2 und NH_3 untersucht. Aus den Adsorptionsisothermen wurden durch B.E.T.- und H.J.-Analysen die Oberflächen und die verschiedenen Adsorptionswärmen bestimmt. Darüber hinaus wurden Immersionswärmen bestimmt; die Adsorptionshysterese, Thermoanalysen und Quellungs- und Schrumpfungseigenschaften untersucht.

EINLEITUNG

Töne sind hydratisierte Aluminiumsilikate. Die Hauptbestandteile von Kaolin und Bentonit sind Kaolinit bzw. Montmorillonit (1, 2, 3). Die Strukturformeln lauten:

Kaolinit: $(Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O)$

Montmorillonit: $(Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O) \cdot n H_2O$

Die Tonminerale sind Kationen- und Anionenaustauscher.

Während der Erhitzung verlässt das Tonmineral zuerst das adsorbierte Wasser, dann das Kristallwasser. Durch diesen Wasserverlust schrumpft es und wird porös(4).

Mit Wasser ergibt Bentonit eine kolloidale Lösung (Sol) und quillt. Die Quellung ist reversibel. Wenn man das Sol stehen lässt, verwandelt es sich ins Gel. Wenn man dieses Gel rührt, verwandelt es sich wieder ins Sol. Bentonit verhält sich also thixotropisch (5). Wenn die bei $110^\circ C$ getrocknete Probe ins Wasser hineingeworfen wird, wird die sogenannte Immersionswärme frei (6).

Der besondere Nutzen der "B.E.T.-Theorie" liegt darin, dass man mit Hilfe der B.E.T.-Isotherme die Oberfläche von porösen Adsorbentien zuordnen kann (7,8,9). Bei der B.E.T.-Messung betrachtet man die physikalische Adsorption.

$$\frac{v}{v_m} \frac{P}{(P_s - P)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{C-1}{v_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}$$

worin

C : Konstante nach ($E_1 - E_L = RT \ln C$)

E_1 : Adsorptionswärme für die erste Schicht

E_L : Kondensationswärme von Adsorbat

P : Druck

P_s : Satttdampfdruck des Gases

v : Volumen des adsorbierten Gases

v_m : Volumen des adsorbierten Gases, wenn die Oberfläche monomolekular bedeckt ist.

Die Auftragung von $\frac{P}{v(P_s - P)}$ über $\frac{P}{P_s}$ ergibt zwischen

(0,05-0,35) $\frac{P}{P_s}$ eine Gerade mit dem Achsenabschnitt

$\frac{1}{v_m \cdot C}$ und der Steigung $\frac{C-1}{v_m \cdot C}$. Die spezifische Oberfläche

lässt sich somit wie folgt berechnen:

$$S_w = \frac{\sigma \cdot N_L}{V_M \left(\frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{C-1}{v_m \cdot C} \right)}$$

wobei

N_L : $6,023 \cdot 10^{23}$ Teilchen/mol (Loschmidt-Zahl)

σ : Fläche, die durch ein Molekul belegt wird = $16,2 \text{ \AA}^2$ bei N_2 (78 K)

S_w : Spezifische Oberfläche (m^2/g)

V_M : Molvolumen = $22415 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Nach Einsetzen der entsprechenden Zahlenwerte ergibt sich die spezifische Oberfläche zu:

$$S_w = \frac{4.35}{(\text{Achsenabschnitt}) + (\text{Steigung})}$$

Die Harkins-Jura (H.-J.)-Isotherm (10, 11, 12) ist durch die Gleichung

$$\log \frac{P_s}{P} = -B + A \cdot v^2$$

gegeben, wobei A und B Konstanten sind. Die spezifische H.-J.-Oberfläche wird durch die folgende Beziehung

$$S_w = k \cdot A^{1/2}$$

wiedergegeben, worin $k = 4,06$ bei N_2 (78 K) ist.

EXPERIMENTELLES

Die Untersuchung wurde mit Hilfe einer volumetrischen Adsorptionsapparatur durchgeführt (13). Bei konstanten Volumina und Temperaturen wurden die wechselnde Drücke gemessen.

Die Entgasung und Aktivierung wurden in zwei Schritten ausgeführt. Die Probe wurde zuerst 16 h bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet, gewogen und dann in die Apparatur gebracht und bei verschiedenen Temperaturen 4 h im Vakuum (10^{-1} Torr) getempert.

Die Temperatur wurde durch das Thermoelement mittels eines Spiegelgalvanometers angezeigt.

Das Adsorptionsgefäß befindet sich in einem Thermostaten, der eine konstante Adsorptionstemperatur gewährleistet.

Die Isothermbedingungen wurden entweder mit Kältemischungen oder durch Abkühlen von aussen mit flüssigem Stickstoff in Dewargefäß und von innen durch gewickelte Heizung ermöglicht.

Die sorbierten Gase wurden durch Evakuieren wieder desorbiert. Die Heizung wurde mittels eines Regeltrafos variiert.

Die Thermoanalyse wurde mit Hilfe eines Differentialthermoanalyse-Geräts (Netsch-Gerätebau GmbH Selb) durchgeführt.

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) beschreibt man als milliäquivalent Kation je 100 g Probe. Sie wurde mit Hilfe des sogenannten "Kjeldahl - Ammoniakdestillationsverfahrens" bestimmt (14).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der Abb.1 sind die Differential-Thermo -Analyse (DTA)-Kurven von Kaolin- und Bentonitproben dargestellt. Der erste endotherme Peak von Kaolin ist bei 125°C und entspricht dem Verlust des adsorbierten Wassers. Der zweite endotherme Peak ist bei 600°C und entspricht 2 mol Kristallwasserverlust. Der

	KAOLIN	BENTONIT
Aufheizgeschwindigkeit	20 K/min	20 K/min
Referenzsubstanz	geglühtes Kaolin	geglühtes Kaolin
Endtemperatur	1100 °C	700 °C
Empfindlichkeit	0,2 mV	0,1 mV
Probegewicht	135,13 mg	136,47 mg
Gewichtsverlust	19,27 mg	8,30 mg

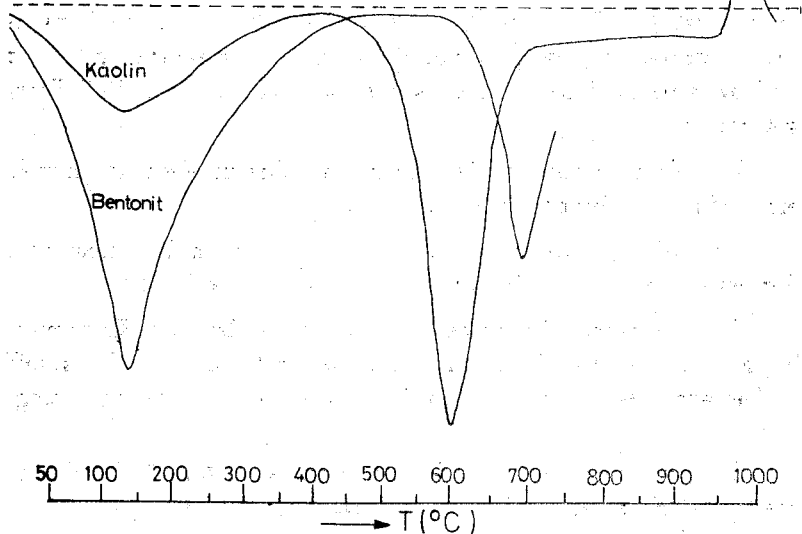


Abb.1. DTA-Kurven von Kaolin- und Bentonitproben

dritte Peak, der bei 980°C ist, ist exotherme und entspricht der γ -Mullit-Rekristallisation. Die zweite und dritte Peaks sind für Kaolin charakteristisch. Der erste endotherme Peak von Bentonit ist bei 135°C und entspricht dem Verlust des Wassers, das sich zwischen Schichten befindet. Der zweite endotherme Peak ist bei 680°C und entspricht 1 mol Kristallwasserverlust. Beide Peaks sind für Bentonit charakteristisch.

Die Adsorptionsgleichgewicht wurde alle 15 min festgestellt. Die Abb.2 und 3 zeigen die Isothermen. Die geeignete Aktivierungs-

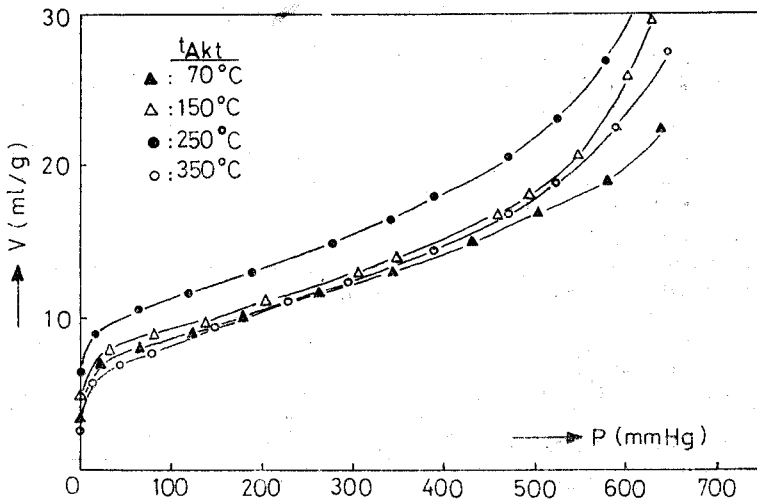


Abb.2. N_2 -Adsorptionsisothermen bei $-196^\circ C$ an der Bentonitprobe bei verschiedenen Aktivierungstemperaturen

temperatur wurde zu 250°C bestimmt. Bei höheren Temperaturen zerfällt die Struktur, wird gesintert und nimmt die Oberfläche bzw. die Adsorptionsfähigkeit ab.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle. 1 zusammengefasst.

Wegen der Quellung und des thixotropischen Charakters des Bentonit, kann es in dem Aufbau des Sondebohrlochs verwendet werden.

TABELLE 1.

	KAOLIN	BENTONIT
Schwellung	—	8 fache
Thixotropie (Viskositätszunahme)	—	3%-ige Lösung zuerst 10cp, nach einem Tag 15cp
Plastizitätswasser	42 %	330 %
KAK (in mg/100 g Ton)	8	85
Immersionwärme (in cal/g Ton)	1,2	11,2
Oberfläche von der Immersionwärme (in m ² /g)	43	396
monomolekulare Belegkapazität (N ₂ bei -196°C in ml/g)	4,10	9,64
B.E.T.-Oberfläche (N ₂ bei -196°C in m ² /g)	17,9	42,0
Gew.-% Adsorption (N ₂ bei -196°C und 600 Torr)	1,4	3,7
Adsorptionswärme für die erste Schicht E ₁ (in cal/g)	0,45	1,05
H.J.-Oberfläche (N ₂ bei -196°C in m ² /g)	18,0	41,7
Sättigungsadsorptionskapazität (in ml/g)	16,7	54,0
Sättigungsschichtzahl	4,1	5,6
Sättigungsporenvolumen (in ml/g)	0,026	0,084
Geometrisch mittlere Porenradius (in Å)	29,2	40,2

Wegen des grossen Plastizitätswassers ist das Bentonit nicht günstig für die Keramikerstellung. Aber es kann zu Kaolin beige-mischt werden um Plastizität zu bewirken.

Die Gew.-%-Adsorptionswert sind gering. Die Tone sind für die Gasadsorption zwar ungünstig, aber die Gasadsorptionsunter-suchungen haben für Strukturaufklärung grosse Bedeutung. Nebenbei ist das Bentonit günstiges Adsorbens für die Adsorption von der Lösung.

Nach dem Sättigungsporenvolumen ist Bentonit 3 mal poröser als Kaolin.

Man deutet die Restbeladung, die nach der Desorption auf dem Adsorbens zurückbleibt, als chemisorbierten Anteil (15). Nach der Abb.3 ist die Chemisorptionsmenge von NH_3 bei Bentonit sehr gross.

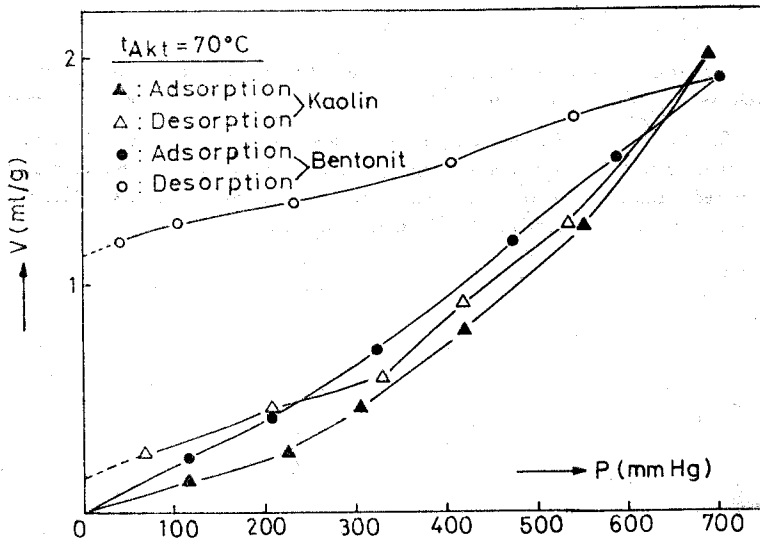


Abb.3. NH_3 -Adsorptions- und Desorptionsisothermen bei -33°C an beiden Tonmineralienproben

LITERATUR

- 1- R.E. Grim. Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill (1968).
- 2- U.Hofmann. K. Endell und D. Wilm, Z.Krist., 86, 340 (1933).
- 3- F.D. Snell and L.S. Ettre. Encycl. Ind. Chem. Anal., Vol. 10. Interscience Publ. (1971).
- 4- R.B. Dean (Çev.B. Baysal). Modern Kolloidler, A.Ü.F.F.Yay.(1956).
- 5- S. Üneri. Kolloid Kimyası, A.Ü.F.F.Yay.(1969).
- 6- A.W. Adamson. Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley and Sons, N.Y. (1961).
- 7- S. Brunauer. P.H. Emmett and E. Teller. J.Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
- 8- N.K. Adam. The Physics and Chemistry of Surface, 3. Ed., Oxford (1941).
- 9- D.P. Shoemaker and C.W. Garland. Experiments in Physical Chemistry, Mc Graw-Hill (1962).

- 10- R.J. Hartman. Colloid Chemistry, 2. Ed., Sir Isaac Pitman and Sons, London (1948).
- 11- E.K. Fischer. Colloid Dispersions, John Wiley and Sons, N.Y. (1950).
- 12- J.H. de Boer. J. Coll. Int. Sci., 21, 405 (1966).
- 13- Y. Sarıkaya and S. Aybar. Commun. Fac. Sci. L'Univ. d'Ankara, Serie B: Chimie, Tome 24, Annee 1978 (5).
- 14- C.G. Harman and S. Fraulini. J. Am. Ceram. Soc., 23, 252 (1940).
- 15- J.M. Brown and W.V. Bartholomew. Soil Sci.Soc.Amer.Proc., 26, 258 (1962).

ÖZET

Saf Na-bentonit (Reşadiye-Tokat) ve feldspathi kaolin (Mihalıççık-Eskişehir) mineralinden kaolinin zenginleştirilmesiyle elde edilmiş olan kaolin örnekleri incelenmiştir.

Örneklere N_2 ve NH_3 -ün adsorpsiyonu ve desorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinden B.E.T. ve H.J. analizleri yardımıyla yüzey alanları ve çeşitli adsorpsiyon ısıları belirlenmiştir. Bundan başka ıslanma ısıları belirlenmiş; adsorpsiyon histerezisi, ısl analizler, şişme ve büzülme özellikleri incelenmiştir.

Prix de l'abonnement annuel

Turquie: 15 TL; Etranger: 30 TL.

Prix de ce num ero: 5 TL (pour la vente en Turquie).

Pri ere de s'adresser pour l'abonnement  : Fen Fak ultesi
Dekanlıđı Ankara, Turquie.