

NÁTRIUM-KARBONÁT HATÁSA A BENTONIT FRAKCIÓK IONCSERÉLŐ-
KÉPESSÉGÉRE

Doktori értekezés

Írta és a József Attila Tudományegyetem Természet-
tudományi Karához benyújtotta

Balázs János

okl. vegyész

Szeged, 1964.



Diss. B 18



Dolgozatomat a József Attila Tudományegyetem
Kolloidkémiai Laboratóriumában készítettem Dr. Szántó
Ferenc egyetemi docens ur vezetésével, akinek dolgo-
zatom tárgykörének kijelöléséért, valamint messze-
menő támogatásáért e helyen is hálás köszönetet
mondok.

Ugyancsak hálás köszönetemet fejezem ki Dr. Náray-
Szabó István professzor urnak a röntgenvizsgálatok
elvégzéséért, valamint Dr. Várkonyi Bernát egyetemi
adjunktus urnak értékes tapasztalatai átadásáért.

TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS ÉS IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1. Montmorillonit szerkezete és ioncserélő- képessége	2
2. A cserélhető ionok hatása a bentonit tulajdonságaira	8
3. A bentonit-szuszpenziók ülepedése és frakcionálása	15
4. A montmorillonit ioncseréje organikus kationokkal	16

II. KISÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

A. Kísérleti anyagok	24
B. Kísérleti módszerek	27

III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

A. A nátrium-karbonát hatása a frakciók mennyiségi megoszlására	32
B. A dializálatlan frakciók tulajdonságai	34
C. A dializált frakciók tulajdonságai	43

IV. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELESE

ÖSSZEFOGLALÁS	72
IRODALOMJEGYZÉK	74

I. Bevezetés és irodalmi áttekintés

A bentonit egy különleges tulajdonságokkal rendelkező agyagféleség, geológiai szempontból üledékes kőzet, tengerbe hullott vulkánikus eredetű riolit lávák és tufák átalakulási terméke /1/. Fő agyagásványa a montmorillonit, amely meghatározó szerepet játszik a bentonit kolloidkémiai és gyakorlati szempontból rendkívül értékes tulajdonságainak kialakításában. A montmorillonit mellett a bentonit rendszerint tartalmaz /2/:

egyéb agyagásványokat, melyek a montmorillonittal egyidejű új képződmények: kaolinit, illit, beidellit, halloysit, stb.;

az átalakult kőzet maradékait: kvarc, földpát, csillámok, vulkáni tufa;

az üledékben képződött új nem agyagásványokat: mész, dolomit, pirit, limonit, gipsz, stb.;

az áthalmozódás folyamán hozzáelegyedett ásványokat: kvarc, csillámok, stb.;

élő szervezetek maradékait: finomszemcsés mész és kovaváz maradékok.

A különféle származású és összetételű bentonitok elsősorban montmorillonit tartalmuk alapján minősíthetők. Egyedül a montmorillonit tartalom azonban nem határozza meg a bentonit jellegzetes tulajdonságait /2,3,4/.

A jelenségek megértéséhez azonban alapvetően szükséges a karakterisztikus agyagásvány-komponens, a montmorillonit szerkezetének és tulajdonságainak megismerése.

1./ A montmorillonit szerkezete és ioncserélőképessége

A montmorillonit lemez alaku részecskékből álló rétegrácsos szerkezetű alumíniumszilikát /1,5,6,7,8/. Az egyes rétegek is síkhálós szerkezetűek; két SiO_4 tetraéder háló között helyezkedik el egy Al és OH csoportokból álló oktaéderes síkháló. A Si-tetraéderek és az Al-oktaéderek közös oxigén atomokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz. Hofmann, Endell és Wilm /8/ szerint a montmorillonit szerkezet pirofillit rétegekből épül fel és a hármasréteggkomplexusok rendezettsége csupán abból áll, hogy egymással párhuzamosan helyezkednek el, különben egymáshoz képest statisztikusan rendezetlenek. A rétegek közötti távolság vízmentes állapotban 10-12 Å, de vizes közegben 20 Å-ig növekedhet. Buzágh /9,10/ megállapítása szerint ez azt jelenti, hogy a montmorillonit kristálynak szubmikroszkópos belső felületei vannak, tehát már egyetlen montmorillonit kristályt is kolloid rendszernek kell tekinteni.

A montmorillonit általánosan elfogadott hármasrétegrácsu szerkezetével, valamint a rétegrácsok felületén elhelyezkedő oxigén atomokkal jól magyarázható a montmorillonit nagy hidrofilitása, duzzadóképesége. A mont-

morillonit - egyik legfontosabb tulajdonságának - kationcserélőképességének a klasszikus "HEW" szerkezettel történő magyarázata már korántsem egyértelmű. Nem magyarázható ezzel a montmorillonit három különböző hőmérsékleti értéknél történő vízleadása sem.

Edelman és Favejee /11/ a montmorillonit előzőekben leírt szerkezetét annyiban módosítják, hogy szerintük minden második tetraéder csucs kifelé fordul és szabad OH csoportokat tartalmaz. Ugyancsak OH csoportok foglalják el az Al oktaéderek azon csucseit, amelyek nem közösek a Si tetraéderekkel. Edelman és Favejee szerint az ioncsere oka az, hogy a Si/OH/ konfiguráció olyan, mint egy oldhatatlan gyenge sav, amely képes "sókat" képezni, azaz H ionokat fém ionokra kicserélni. A montmorillonit OH csoportjainak száma alapján várható ioncserekapacitás értékek azonban sokkal nagyobbak a kísérletileg meghatározott értékeknél. Edelman /12/ ezért úgy módosította eredeti elgondolását, hogy a tetraédereknek csupán mintegy 20 %-a van kifelé fordulva.

Ross és Hendricks /13/ valamint McConnell /14/ nagyszámu kémiai elemzés alapján feltételezik, hogy a tetraéder rétegben a Si^{4+} -ionokat részben Al^{3+} , és az oktaéder rétegben az Al^{3+} -ot részben Fe^{3+} és Mg^{2+} ionok helyettesítik. Ennek következtében a rétegekben negatív töltésfelesleg maradna. A töltésfelesleg semlegesítésére a rétegkomplexusok közötti térbe megfelelő számu kation épül be; ezek más kationokkal kicserélhetők.

Ez az elképzelés látszólag szintén jó magyarázatot ad a montmorillonit kationcserélőképességére. A helyettesítés okozta kationcsereképesség azonban kísérletileg nem mindig igazolható; a kicserélhető pozícióban lévő kationok mennyisége számos esetben nem követi a helyettesítés mértékét /3/.

Grim /6/ és Johnson /15/ a montmorillonit kationcsereképességét az u.n. "tört kötésekkel" magyarázza. Az a és b tengelyek irányában a montmorillonit kristályok oldallapjainak felületén az Si-O, Al-O és Al-OH láncok megszakadnak és az így keletkezett "tört kötések"-hez kapcsolódnak a kicserélhető pozícióban lévő kationok. A montmorillonit kristálylemezkek szélein feltételezhető szabad negatív töltések azonban sokkal kevesebb kationt képesek megkötni, mint amennyi a tapasztalat szerint ténylegesen megkötődik. Pallmann /16/ vizsgálatai szerint a cserélhető kationoknak több mint 80 %-a a montmorillonit kristálylemezkek felületén kötődik meg. A montmorillonit kristálylemezkek szélein előforduló negatív töltések mennyiségét és így a megkötődött kationok mennyiségét is fokozni lehet a montmorillonit őrlésével. Az őrlés hatására a montmorillonit ioncserekapacitása kétszeresére is emelkedhet.

Mattson /17/ és Wiegner /18/ felfogása szerint az ioncsere a részecskék felületén lévő elektromos kettősrétegben megy végbe. Az ioncsere mértéke függ a cserélő

kation koncentrációjától és a közeg p_H -jától. Mattson /19/ lehetségesnek tartja a Donnan-féle membránegyensúly elmélet alkalmazását is az agyagásványok ioncserefolyamatainak magyarázására.

Digleria, Klimes-Samik és Dvorácsek /20/ az agyagásványokat olyan amfoter tulajdonságu óriásmolekuláknak fogják fel, amelyek polikovasav síkhálókhoz kapcsolódó, vagy két polikovasav síkháló között lévő, polialuminiumhidroxid síkhálóból vizkilépéssel keletkezett rácsrétegekből állnak. A rácsrétegek szélein a rács-szerkezet megszakadása következtében $\equiv SiOH$ és $\equiv AlOH$ gyökök keletkeznek, amelyek protonleadás illetve hidroxil-leadás révén $\equiv SiO^-$ és $\equiv Al^+$ ionokká alakulnak. Negatív töltésű helyek, illetve aktív gyökök keletkeznek a rácssíkok felületén is, ha a kovasav síkrácsba a Si^{4+} ionokat Al^{3+} ionok, illetve az aluminiumhidroxidból keletkezett síkhálóba az Al^{3+} ionokat Mg^{2+} vagy Fe^{2+} ionok helyettesítik. A negatív töltésű ionok kationadszorpcióra illetve protonfelvételt, a pozitív töltésű ionok anionadszorpcióra illetve hidroxil ionok megkötésére képesek.

Csajághy, Emszt és Szepesi /3/ nagyszámu kémiai elemzés adataira hivatkozva megállapítják, hogy a tetraéderrétegben a Si-ot nem helyettesíti Al vagy $Al+OH$, az oktaéderrétegben pedig az Al - Fe, illetve Al - Mg csere stöchiometrikus. A montmorillonit rácsszerkezete

kiegyenlített, benne helyettesítés okozta töltésfelesleg nincs. A montmorillonit kristályrácsának felépítésében Si, Al, Fe és Mg vesznek részt, a Ca, Na, K valamint H ionok mindig kicserélhető pozícióban vannak. A csereionok minősége szerint Ca-, Na-, K-, illetve H-, montmorillonitról beszélhetünk. A montmorillonit ioncserélő képességére a szerzők nem adnak magyarázatot.

Keeling /21/ az agyagásványok szerkezetét mint a kaolinit rács folyamatos módosulatait képzei el. A montmorillonit rácsban szintén nem tételez fel negatív töltésfelesleget. A cserélhető kationok az oktaéderrétegben foglalnak helyet. Az ioncserét a zeolitok ioncseréjéhez hasonló folyamatnak képzei el.

Kunin és Myers /22/ feltételezik, hogy az oldatban lévő ionok közvetlenül a rács-ionokat helyettesíthetik izomorf módon, ha elég kicsik ahhoz, hogy áthatoljanak a kristályszerkezet pórusain. Montmorillonitnál a SiO és AlO lemezeket egy és kétértékű kationok - Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} - kötik össze. Hidratált állapotban ezek az ionok kicserélhetőek. Az ionhelyettesítés ebben az esetben függ: a rácsionokat összekötő erők természetétől, a cserélő ionok koncentrációjától, töltésétől, méretétől, a rácsionok szterikus elérhetőségétől.

Számos kutató foglalkozott az agyagásványok ioncseréjének általános törvényszerűségeivel. Az eddig

elért eredmények összefoglaló értékelését találhatjuk Ovcsarenko /23/ könyvében. Megállapították, hogy

- a./ az agyagásványok ioncseréje ekvivalens és megfordítható,
- b./ a kationok megkötődése annál nagyobb energiával történik, minél nagyobb a kation vegyértéke. Ugyanazon vegyértékű kationok cseréje annál intenzívebb, minél nagyobb a kation atomsúlya,
- c./ az ioncsere mértéke és sebessége függ a kation természetétől és koncentrációjától, az adszorbens szerkezetétől, a kölcsönhatási időtől és a hőmérséklettől,
- d./ az ioncsere folyamatára jó közelítéssel alkalmazhatók az adszorpciós izotermák egyenletei.

Megpróbálkoztak az ioncserefolyamatok kvantitatív értelmezésével is. A kutatók egy része ekvivalens adszorpcióként fogja fel az ioncserét, így Rothmund és Kornfeld /24/, Wiegner /25/, Jenny /26/, valamint Wiegner és Jenny /27/ a Freundlich-féle, Boyd, Schubert és Adamson /28/ pedig a Langmuir-féle adszorpciós egyenlet analógiájára szerkesztettek empirikus egyenleteket az ioncserefolyamatok magyarázására. A kutatók másik része, így Gans /29/, Gapon /23/, Vanselow /30/, Antipov-Karatajev /31/, valamint Bauman /32/ az ioncserét kémiai reakciónak tekintik és a tömeghatás törvényét

próbálják felhasználni az ioncsere-folyamatok kvantitatív jellemzésére. A kapott egyenletekkel azonban csak szűk koncentrációtartományban és csak bizonyos ionok esetében jellemezhető kielégítően a montmorillonit ioncsereje.

2./ A cserélhető ionok hatása a bentonit tulajdonságaira

A bentonit jellegzetes tulajdonságai, így adszorpció és duzzadóképessege, peptizációja és reológiai sajátosságai szoros kapcsolatban vannak a cserélhető kationok minőségével. A bentonit csereionjainak lényeges szerepére Buzágh /33/ már 1929-ben rámutatott. Megállapította, hogy a természetes, zömében Ca-bentonitok vizes szuszpenziói két különböző stabilitású részre választhatók szét: egy jól peptizálódó, nagy stabilitású, tixotróp tulajdonságokat mutató szolra és egy viszonylag rosszul peptizálódó, kisebb stabilitású, igen gyenge tixotrópiát mutató szuszpenzióra. A nagy stabilitású komponens sokkal kevesebb alkáliföldfémeket tartalmaz, mint a kis stabilitású szuszpenzió. A domináló kation minőségétől függően alkáli, illetve alkáliföldfém bentonitokat különböztetett meg, amelyek kolloidkémiai sajátosságai jellegzetesen eltérnek egymástól. Lényeges megállapítás volt, hogy a különböző típusú bentonitok a zeolitok módjára egymássá átalakíthatók; sőt híg savakkal, vagy dialízissel - különösen elektrodialízissel -

H-bentonitokká alakíthatók.

Hauser /34/, valamint Johnson és Norton /35/ szerint a kicserélhető kationok minőségétől függ a felületi disszociáció, amely megszabja az ásványrészecskék elektromos töltését /36/ és liofililitását, valamint a közöttük uralkodó adhéziós erőket. Márpedig ismeretes, hogy ezek a tényezők határozzák meg a montmorillonitok vízben való duzzadását, peptizációját, valamint a szuszpenziók állandóságát és reológiai sajátosságait.

a./ Duzzadóképeség

A montmorillonit oktaéder és tetraéder rétegekből felépülő hármas rétegei másodlagos kötőerőkkel kapcsolódnak egymáshoz. A köztük lévő távolság mintegy $10 \text{ \AA}$, tehát a montmorillonit kristálynak másodrendű belső felületei vannak. Mivel mind a külső, mind pedig a belső felületek oxigénatomokkal vannak fedve, a felületek hidrofíli természetűek. Meghatározott diszperzításfokú és báziscserekapacitású montmorillonit esetében annál nagyobb a vizgőzsadszorpció, minél kisebb a kicserélhető kation mérete és minél nagyobb a vegyértéke /7/. Hofmann és munkatársai /37, 38, 39/ megállapították, hogy az adszorbeált vizgőz mennyisége függ a kicserélhető kationok minőségétől. A másodrendű felületeken adszorbeálódó víz anizodimenziós duzzadást idéz elő; ennek következtében a hármas rétegek közötti távolság - röntgen vizsgálatok alapján - $10 \text{ \AA}$ -ról $20\text{-}30 \text{ \AA}$ -re növekszik attól

függően, hogy alkáli-, alkáliföldfém-, vagy hidrogén-montmorillonitról van szó. Legnagyobb a vízfelvétel - ezzel együtt természetesen a rétegek közötti távolság is - a Na-montmorillonit esetében, legkisebb a H-montmorillonitnál, a Ca-montmorillonit pedig a közbeeső helyet foglalja el /10, 23, 40/.

Buzágh /10/ szerint nemcsak a vízfelvevőképesség nagyságát illetően találunk különbséget a különböző montmorillonitok között, hanem különbség észlelhető annyiban is, hogy míg a Na-montmorillonit duzzadóképesége a diszperzitásfokkal alig változik, addig a H- és Ca-montmorillonit a diszperzitásfok növekedésével lényeges mértékben növekszik. Ez azt jelenti, hogy a H- és Ca-montmorillonit részecskéinek olyan belső hidrofil felületei vannak, amelyek víz számára nehezen hozzáférhetők és csak a halmazok felapritása, peptizációja révén válnak könnyen hozzáférhetővé.

b./ Peptizáció, stabilitás

A Na-montmorillonit kristálykák első és másodrendű felületén elhelyezkedő Na-ionok vizes közegben jól disszociálnak; megnő a részecskék töltése és vastagabbak lesznek a lioszférák. Ennek következtében nagymértékű duzzadás, szélső esetben teljes peptizáció lép fel.

A Ca-, H-montmorillonitnál mások a viszonyok. Ennek az az oka, hogy nagyon kicsi a Ca és H ionok disszociabilitása. Így azután - bár a kristályfelület hidrofil

természetű - nem alakulhat ki olyan vastagságu elektromos kettősréteg sem, mint a Na-montmorillonit esetében. Ezzel magyarázható, hogy ezek az ásványok gyakorlatilag nem peptizálódnak tiszta vízben.

Mering /41/ röntgendifrakciós mérésekkel igazolta, hogy a Ca-, H-montmorillonit még nagy víztartalom esetén is aggregálódott részecskéket tartalmaz, a Na-montmorillonit ugyanakkor elemi részecskig peptizálódik. Schaw /42/ elektronmikroszkópos felvételei is a fentieket igazolják. Bradley és Grim /43/ megállapították, hogy 1 g Na-bentonit kb. ugyanannyi egyedi részecskét tartalmaz, mint 3-4 g Ca-bentonit. Ennek következtében a különböző mértékben peptizált Na- és Ca-bentonit hatása sok jellemző értékben jelentkezik, mint pl. az agyag felületi aktivitása, adszorpcióképessége.

A H- és Ca-montmorillonitot többféle vegyülettel lehet peptizálni, a többi között pl. alkáli-hidroxidokkal és karbonátokkal. Buzágh /10/ szerint ha a H-montmorillonit szuszpenzióját pl. növekvő töménységű NaOH vagy Na_2CO_3 oldattal elegyítjük, a peptizáció nyomban észlelhető, vagyis nem tapasztalunk időben végbemenő változást. Ez esetben azonnal lejátszódó ioncserével van dolgunk, amikor is alkáli-montmorillonit keletkezik. Másként viselkedik a Ca-montmorillonit. Ez is peptizálható ugyan megfelelő elektrolitokkal /pl. NaOH vagy Na_2CO_3 -al/, azonban ennél egy feltűnő időbeli

hatást észlelhetünk. A peptizáció bizonyos sebességgel megy végbe. A peptizáció folyamata mindkét esetben jól követhető ultramikroszkóppal vagy belsősurlódás mérésekkel. Amíg az első esetben a szuszpenziók belső-surlódása minden elektrolit-részlet hozzáadagolása után azonnal felvesz egy-egy végleges értéket, addig a Camontmorillonitnál a viszkozitás először lassan, majd hirtelen növekszik, végül maximumon áthaladva konvergál egy határérték felé.

Weblus /36/ részletesen foglalkozott a kicsérélhető kationoknak, illetve különböző alkálihidroxidoknak agyagszuszpenziók stabilitására gyakorolt hatásával. Az állandóság szempontjából alapvető fontosságúnak a részecskék negatív töltéséből eredő taszító erőt tekinti. Szerinte a vizes agyagszuszpenziókban disszociációs egyensúly áll fenn és így a szilikátrácshoz kapcsolódó kationok kötése erőssége jellemezhető a kérdéses alkáli- illetve alkáliföldfém-szilikát disszociáció-állandójával. Minél nagyobb a disszociáció-állandó, annál nagyobb - egyébként azonos körülmények között - a részecskék negatív töltése.

Weblus szerint ha hidrogénanyag vizes szuszpenziójához nátrium-hidroxidot adunk, a hidroxil ionok a kis mértékben disszociáló H-ionokkal reagálnak, majd a disszociációs egyensulynak megfelelően további disszociáció és kémiai reakció következik be. Így a rosszul

disszociáló H-ionok fokozatosan jól disszociáló Na-ionokkal cserélődnek ki, ami a töltést és ezáltal a stabilitást nagy mértékben növeli. Amint azonban elérjük azt a lugmennyiséget, amely ekvivalens a kicserélhető H-ionokkal, a lug-töménységének további növelése az elektrolitos disszociáció visszaszorulása következtében töltés és stabilitás-csökkenést okoz. A hidrogénanyag elektromos töltése és ezzel párhuzamosan stabilitása tehát maximum-görbe szerint változik a szuszpenzióhoz adott alkáli-hidroxid mennyiségével, illetve a szuszpenzió p_H -jával. Hasonló következtetésekre jutott már korábban Johnson és Norton /44/ is.

Weblus megállapította, hogy a különböző alkáli, illetve alkáliföldfémek karbonátjai ugyanazon p_H -nál mutatnak maximális stabilizáló hatást, mint a megfelelő hidroxidok, a karbonátok stabilizáló hatása azonban jóval nagyobb mint a megfelelő hidroxidoké. A karbonátok nagyobb stabilizáló hatását Weblus ezzel magyarázza, hogy a karbonát ion a részecsketöltés szempontjából kedvezőtlenül ható, rosszul disszociáló Ca-ionokkal csapadékot képez.

Részletesen foglalkozott az alkáli sók hatásával Buzágh és Szepesi /45/ a bentonitok montmorillonit tartalmának meghatározásával kapcsolatban. Megállapították, hogy a montmorillonit tartalom meghatározásához a

Ca-bentonitot alkáli-bentonittá kell átalakítani. Erre a célra olyan alkáli-sók alkalmazhatók, amelyek anionja a Ca-ionnal vízben gyakorlatilag oldhatatlan csapadékot képez. Az alkáli-sót az alkáli-montmorillonittá történő teljes átalakításnál feleslegben kell alkalmazni.

Megállapították, hogy a Ca-bentonit dezaggregációja a nátriumkarbonát-tartalom növekedésével $4\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ alkalmazásáig fokozódik. Ennek megfelelően növekszik a rendszerből egyszerű laboratóriumi centrifugával ki nem centrifugálható rész mennyisége. $4\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ tartalom felett már ismét koaguláció léphet fel. Ez különösen a szuszpenziók belsőszürlődés-értékeiben jelentkezik. A szuszpenziók belsőszürlődése - és ennek megfelelően stabilitása - maximum-görbe szerint változik a Na_2CO_3 tartalom növekedésével.

Buzágh és Szepesi szerint az alkáli-karbonát kis feleslege nem csökkenti észlelhetően az alkáli-montmorillonit szol stabilitását. Ugyanakkor a kísérő ásványok közül a kaolinit szolt az alkáli-karbonát-felesleg koaguláltatja; a beidellit, illit valamint kovasav szolt alkoholos kezeléssel vagy széndioxid gáz bevezetésével koaguláltathatjuk, így ülepitéssel illetve centrifugálással a montmorillonittól elválaszthatjuk.

3./ Bentonit-szuszpenziók ülepedése és frakcionálása

Hofmann és Hausdorf /46/, Buzágh és Szántó /47/ valamint Szántó /48/ megállapítása szerint a rendszer peptizáltsági fokának alapvetően fontos szerepe van az ülepedés illetve frakcionálás szempontjából. Már Hofmann és Hausdorf rámutattak, hogy az ülepedés az anyag minőségétől és a körülményektől függően történhet a Stokes-féle feltételeknek megfelelően /egyedi részecskék ülepedése, diffúz eloszlás/, vagy aggregált állapotban /kártyaváz-szerkezet, éles határral történő ülepedés/. Ha az agyagásvány részecskék elektromos kettősrétege nagy mértékben diffúz /tisztá vízben, vagy híg alkáli-só oldatban/ akkor a rendszer dezaggregált állapotban van és a részecskék a Stokes-féle törvénynek megfelelően ülepednek. Szűkebb kettősréteg esetében viszont /alkáliföldfém-bentonitok vagy alkáli-bentonitok tömesebb alkáli-só oldatban/ a részecskék közti erőhatások folytán aggregáció következik be, kártyaváz-szerkezet alakul ki és a rendszer éles határral ülepszik. Az ülepedés sebessége mindkét esetben függ a részecskék dezaggregáltságának mértékétől. Az alkáli-bentonitok esetében a dezaggregáltság mindig nagyságrendileg nagyobb mint az alkáliföldfém-bentonitoknál. Az utóbbiaknál a részecskék zöme durva mérettartományban van, míg az alkáli-bentonitoknál a részecskék túlnyomórészt szubmikroszkópos méretűek.

A részecskék elektromos kettősrétege tehát az elsőrendű tényező, amely meghatározza a részecskék peptizálódását és újraaggregálódását. Lényeges befolyással lehet erre a szuszpenzió töménysége is. Hofmann és Hausdorff /46/, Buzágh és Szántó /47/, valamint Barna /49/ megállapítása szerint frakcionálásnál, illetve részecske-méret-eloszlás meghatározásánál viszonylag hig. legfeljebb 1-2 %-os szuszpenziókkal kell dolgozni.

Megállapítható tehát, hogy a bentonitok ülepitésével, illetve centrifugálással történő frakcionálása Ca-bentonit formában a nagy mértékű aggregáció következtében nem valósítható meg. Szükséges a földalkáli-bentonit alkáli-bentonittá történő átalakítása.

4./ Montmorillonit ioncseréje organikus kationokkal

Ha a montmorillonit kicserélhető pozícióban lévő kationjait nagy szénatomszámu apoláros csoportot tartalmazó szerves kationokkal cseréljük ki, organofil montmorillonit-hoz jutunk. A montmorillonit hidrofíli felülete a szerves kationok ioncseréledsorpciója következtében túlnyomórészt hidrofóbabbá válik. Ennek következtében apoláros folyadékokban jól nedvesedik és nagy mértékben duzzad.

Szerves kationoknak montmorilloniton történő ioncseréjét először Smith /50, 51/ vizsgálta. Nikotin és más nagyméretű organikus kationok természetes bentoni-

ton való megkötődését tanulmányozta. Vizsgálatai szerint a bentonit és az organikus bázis közötti kölcsönhatás főként ioncserefolyamat. Megállapította, hogy az ioncsere teljességét a rendszer koagulálása jelzi. Ioncsere mellett - főként nagy organikus bázis koncentrációnál - egyszerű felületi adszorpció is lejátszódik.

Hendricks /52/ H-bentoniton hajtotta végre az ioncserét egyrészt organikus bázisokkal, másrészt organikus sók nagy feleslegével. Azt találta, hogy a nagy molekulák, mint pl. alkaloidok - bár erősebb bázisok - mégis kisebb mennyiségben kötődnek meg a H-bentoniton, mint pl. az anilin. Ez annak a következménye, hogy a már megkötött nagy molekulák eltakarják az ioncsereképes helyek egy részét, amely így a további ioncserefolyamatban nem tud részt venni. Ezt a szerzők "fedő hatás"-al magyarázzák. Hendricks röntgendiffrakció útján megállapította, hogy a normál alifás szénláncok a szilikát-felülettel párhuzamosan helyezkednek el "lefekszenek" a kristálykák felületére. A bázistávolság növekedéséből következtetni tudott ismeretlen térbeli elhelyezkedésű szerves molekulák sztereometriai konfigurációjára.

H. van Olphen /53/ a hosszú apoláros csoportot tartalmazó cetyl-trimethyl-ammonium-bromid /CTAB/ agyagokon való ioncsereadszorpcióját vizsgálta. Ismert koncentrációju hig agyagszuszpenzióhoz növekvő mennyiségű

CTAB-t adott és megállapította, hogy a CTAB bizonyos koncentrációjánál stabilitás-minimum mutatkozik. A stabilitás-minimumot azzal magyarázta, hogy az agyag kicserélhető kationjait a CTAB organikus kationjai helyettesítették. Szerinte a stabilitás-minimumhoz tartozó koncentráció-értékből kiszámítható az ásvány ioncserkapacitása.

Jordan /54/ behatóan foglalkozott az organofil bentonitok illetve montmorillonitok tulajdonságainak vizsgálatával. Vizsgálatai főként arra irányultak, hogy megállapítsa, melyek azok a tényezők, amelyek befolyásolják az organofil sajátságokat. Kísérletei során az üledéktérfogat nagyságát fogadta el az organofililitás, illetve a dízadás mértékéül. Különböző hosszúságú szénláncot tartalmazó vegyületekkel végzett ioncserét. Ismerve az ioncserénél alkalmazott szerves kation méretét megállapította, hogy az anyag 50 %-os fedettségtől kezdve mutat jelentős organofil sajátságokat. Számításai szerint ezt a fedettséget csak legalább 10 szénatomszámu lánc tudja biztosítani. Ebben az esetben a bázislapok távolsága éppen kétszeressére növekszik.

Gudovics és Ovcsarenko /55/ tanulmányozták H-montmorillonit különböző organikus kationokkal történő ioncseréjének mechanizmusát, valamint az így létrejövő organofil termékek vizsgálatszorcióját. A szerves kationokat nagy fele/slegben alkalmazták. Az ekvivalens ion-

cserének megfelelő szerves kation mennyiségét konduktometrikus illetve potenciometrikus titrálási görbék alapján határozták meg. Vizsgálataik szerint a H-montmorillonit szol ekvivalens vezetőképessége tetrametil-ammónium-jodiddal /TMAJ/ történő titrálásnál kezdetben meredeken, majd egy jellemző TMAJ mennyiségtől lineáris mentén, jóval lassabb ütemben növekszik. Az elektromos vezetőképesség kezdeti növekedése azzal magyarázható, hogy a szerves kationok csereadszorpció következtében nagy mozgékonyaságu H-ionokat szorítanak ki az oldatba. Az összes H-ion kiszorítása után a rendszer vezetőképessége lineárisan nő a szerves kation mennyiségével. A lineáris szakaszon a vezetőképesség lassabban nő, mert a nagyméretű szerves kation mozgékonyasága nagyságrendileg kisebb mint a H-ioné. Ennek következtében a görbe közel lineáris szakasza kezdetének megfelelő szerves kation-mennyiség megadja a montmorillonit ioncserekapacitását.

A konduktometrikus titrálással párhuzamosan - azonos körülmények között - felvették a rendszer potenciometrikus titrálási görbáját is. Azt tapasztalták, hogy a potenciometrikus titrálási görbe is törésponttal rendelkezik a konduktometrikus titrálási görbe töréspontjának megfelelő szerves kation mennyiségnél.

Az ekvivalens ioncsere igazolására Gudovics és Ovesarenko elvégezték a Na-ionok cseréjét Na-montmorillonitból TMAJ-al és mérték léngfotometriás módszerrel a

kiszorított Na-ionok mennyiségét. Azt tapasztalták, hogy a TMAJ viszonylag kisméretű szerves kationok esetében a kiszorított Na-ionok mennyisége kisebb, mint az összes cserekapacitás értéke. Az anorganikus kationok tetrametilammónium kationokra történő cseréjénél a szuszpenzió koagulálása nem az ekvivalens ioncserének megfelelő értékénél következik be, hanem egy meghatározott szervesanyag feleslegénél. Ez megmutatkozik az elektrometrikus titrálási görbék alapján meghatározott ioncserekapacitás értékeknél is. Organikus anyag feleslegénél további adszorpció következik be, egy második adszorpciós réteg alakul ki, amely hidrofilizálja a felületet; növekszik a víz nedvesedési hője, a rendszer újra peptizálódik.

Nagyobb méretű organikus kationok esetében a bentonit szuszpenziók koagulációja a számított, illetve kísérletileg meghatározott ioncserekapacitás értéknek megfelelő szerves kationmennyiségnél következik be. A szerves kation kis feleslege is azonban már a rendszer peptizációját idézi elő. Ez megmutatkozik az elektrometrikus titrálási görbék alakjában is. A konduktometrikus titrálási görbe meredek emelkedés után - a szerves kation mennyiségének növekedésével - közel vízszintes, vagy meredeken csökkenő szakaszba megy át.

Mcatee /56/ analitikai módszerekkel követte a montmorillonit anorganikus csereionjainak organikus kationokkal történő helyettesítését, az organikus kationok fokozatosan történő adagolása közben. Megállapította, hogy

a montmorillonit cserélhető Na-ionjai és a nagy méretű kvaterner ammónium só kölcsönhatásánál a csere közel ekvivalens, Ca- illetve Mg cserélhető ionok esetében a stöchiometrikusnál nagyobb mennyiségű organikus anyag szükséges a cseréhez. A montmorillonitból az organikus kation először mindig a cserélhető Na-iont szorítja ki, ezután fokozatosan a Ca-t és végül a Mg-ot. Nagyobb méretű organikus kationok jóval nagyobb sebességgel, illetve kisebb organikus anyag-feleslegnél cserélik ki a Ca és Mg cserélhető ionokat is. MeAtse megállapítja, hogy a Ca-montmorillonit csereionjait - a nagymértékű aggregáció következtében - az organikus kation nagy feleslegénél sem lehet kvantitatíve kicserélni. Analitikai eredmények alapján a Na-montmorillonit esetében viszont a teljes csere megvalósítható.

MeAtse a montmorillonit által megkötött szerves kation mennyiségét szűrt és mosott organofilizált montmorillonit izitálásánál mutatkozó súlyvesztesség alapján számolja.

Sirinszkaja és Jermolenko /57/ bentonitot Ca, Sr illetve Ba ionokkal telítettek. Megállapították, hogy az ionok szerves kationokkal történő cseréje a Ca, Sr, Ba, sorrendben haladva mind nagyobb szervesanyagfeleslegnél valósul meg. A bentonit ioncserekapacitásának megfelelő szerves kationmennyiségnél jóval nagyobb mennyiség kötődik meg. Ennek alapján két mechanizmust írtak le a szer-

ves kation megkötésére bentonit felületén:

a./ a szerves kation kiszorítja a felületen szorbeálódott vízmolekulákat, van der Waals erővel kötődik a felületen,

b./ a szerves kation ioncsereével kötődik meg a felületen.

Kurilenko és Mikhaljuk /58/ nagy szénatomszámú alifás aminok két típusu adszorpcióját állapították meg bentoniton. Egy irreverzibilis ioncsereadszorpciót és egy reverzibilis fizikai adszorpciót. Viz adszorpció hőjének mérésével kimutatták, hogy a bentonit ioncserekapacitásának megfelelő szerves anyag mennyiségűl maximális hidrofobitással rendelkezik.

Megállapították, hogy a Na-bentonit lényegesen nagyobb mennyiségű szerves kationt tud megkötni, mint a Ca-bentonit, amit a peptizáció mértékében mutatkozó különbségekkel magyaráznak. Felhívják a figyelmet arra is, hogy a nagy molekulájú szerves sók hajlamosak lehetnek asszociációra, ami az ekvivalens ioncsereadszorpcióval történő megkötődést meggátolhatja.

Feuerstenaу /59/ szerint szerves sók vizes oldatainak a micellaképződéshez szükséges kritikus koncentrációja a bentonit felületén kialakult kettősrétegben jóval kisebb lehet, mint az oldatban. Kurilenko és Mikhaljuk szerint nagy molekulájú szerves aminok és bentonit kölcsönhatásánál feltétlenül szükséges, hogy egyrészt

a bentonit hig vizes oldatban teljesen peptizált állapotban legyen, másrészt magasabb szénatomszámú aminoknál az oldat koncentrációja ne érje el a micellaképződéshez szükséges kritikus koncentrációt.

Amint az irodalmi áttekintésből kitűnik, a természetes Ca-bentonitok frakcionálása - a montmorillonitnak a kísérő ásványoktól történő elválasztása - csak Na-bentonittá történő átalakítás után valósítható meg. Az átalakítás legegyszerűbben Na_2CO_3 -os kezeléssel történhet. Nagyon lényeges, hogy optimális mennyiségű Na_2CO_3 -t alkalmazunk. A Na_2CO_3 mennyiségének növekedésével ugyanis maximumgörbe szerint változik a szuszpenzió stabilitása, ami a frakcionálhatóság szempontjából elsőrendű fontossága. Az optimálisnál nagyobb mennyiségű Na_2CO_3 alkalmazása esetén - amint az kísérleti eredményeim alapján megállapítható - a montmorillonit jelentős mértékű feltárása, oldódása játszódik le. Különösen élesen jelentkezik a Na_2CO_3 -os kezelés mértékének fontossága a nagy gyakorlati jelentőséggel bíró organofil-bentonit származékok előállításánál.

Ezen kérdésekkel kapcsolatban a szakirodalomban nem találhatók rendszeres vizsgálati eredmények. Ezért kísérleti munkám során vizsgáltam a Na_2CO_3 mennyiségének hatását a természetes Ca-bentonit frakcionálhatóságára és az egyes frakciók tulajdonságaira.

II. Kísérleti anyagok és módszerek

A./ Kísérleti anyagok

1./ A nátriumbentonitok előállítása

Kísérleteim kiindulási anyaga mád-koldui származású bentonit őrlemény volt. Ez a bentonit durva és finom kvarcot, földpátot, kis mennyiségben kaolinitet vagy illitet, valamint zömmel Ca-montmorillonitot tartalmaz /60/.

A természetes Ca-bentonitot Buzágh és Szepegi /45/ nyomán különböző mennyiségű nátrium-karbonáttal kezeltem az alábbi módon: a bentonit őrleményt DIN 30-as szitán átszitáltam és szárító-szekrényben 110 °C-on 5 óráig történő szárítással meghatároztam a nedvességtartalmát. Hat db. porcelántálba bemértem 100-100 g szárazanyagtartalmu őrlött és szitált bentonitot, majd 200-200 ml desztillált vízzel homogén péppé kevertem. A bentonithoz annyi nátrium-karbonátot adtam, hogy az őrlemény szárazanyagra számítva 2, 3, 4, 5, 6 illetve 7 %-ot tartalmazzon. A nátrium-karbonátot állandó keverés közben 5 %-os oldat formájában adtam a tömény szuszpenziókhöz. A gélle dermedt rendszereket desztillált vízzel 500-500 ml-re egészítettem ki. A szuszpenziókat többszöri átkeverés mellett 1 napig állni hagytam, majd vízfürdőn szárazra pároltam, golyómalomban őrltem és DIN 30-as szitán átszitáltam.

2./ A nátrium-bentonit frakciók előállítása

A különböző Na_2CO_3 tartalmu bentonitokból frakcionálás céljára 1 %-os vizes szuszpenziókat készítettem. Mivel a Na-bentonit vízben erősen duzzad és csomósodik, a Na-bentonitot vibro-keverővel történő állandó keverés közben adagoltam a desztillált vízbe, majd az így nyert szuszpenziókat rázógépen egy órán át rázattam. Egy napi állás után rázógépen újból egy órán át homogenizáltam. A szuszpenziók pontos töménységét aliquot rész szárítószekrényben 105°C -on történő szárazrapárlásával határoztam meg.

A bentonit kísérőásványait /homok, kvarc, földpát/ az 1 %-os vizes szuszpenziókból 25,0 cm-es ülepitési magassággal 6 napig történő ülepitéssel különítettem el. A frakciók jele Buzágh és Szántó /47/ jelölésének megfelelően: "A+B".

A kísérőásványoktól elválasztott különböző Na_2CO_3 tartalmu szuszpenziókat részecskeméret szerint még két frakcióra bontottam PS-45 típusu Zuglói Gépgyár által gyártott szupercentrifuga segítségével. A kicentrifugálódott rész könnyebb kinyerése céljából a szupercentrifuga dobjába vékony celluloid-lapot helyeztem, amely a dob belső felületét teljesen beborította. A maximális fordulatszám elérése után először desztillált vizet adagoltam a szupercentrifuga dobjába az átáramlási sebesség beállítása céljából. A desztillált víznek, illetve

a szuszpenzióknak a forgódobon keresztül történő átáramlási sebességét a betáplálás magasságával, vagy a betápláló gumicsőre helyezett Hofmann szorító segítségével tudtam beállítani. A 400 ml/perc átfolyási sebesség és 30,000 percenkénti fordulatszám mellett a dobban kicentrifugálódott rész adta a közepes finomságú "C" frakciót és a fenti körülmények között a dobban áthaladt szol képezte a finom "D" frakciót. A szuszpenziók illetve szolok töménységét és ennek alapján a frakciók viszonylagos mennyiségét aliquot rész szárító-szekrényben 105 °C-on történő szárazrapárlásával határoztam meg.

3./ Felhasznált egyéb anyagok és vegyszerek

A Na-bentonitok előállításához szükséges Na_2CO_3 Merck p.a. minőségű volt. Az ionoserekapacitás értékek meghatározásához Reanal p.a. minőségű BaCl_2 , CaCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cc NH_4OH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vegyszereket és trietanolamint használtam. A cetilpiridiniumklorid vizes oldata az Ipari Vegyszergyárban készült, szárazanyagtartalma 2,51 %, hatóanyagtartalma: 2,40 %. A cetilpiridiniumklorid oldat hatóanyag-tartalmának meghatározásához felhasznált $\text{K}_4\text{Fe/CN}/6$ / cc H_2SO_4 , KMnO_4 és difenilamin p.a. minőségűek voltak.

B./ Kísérleti módszerek

1./ A bentonit-frakciók ioncserekapacitásának meghatározása

A II. fejezetben leírt módon nyert frakciók ioncserekapacitás értékeit Mehlich módszere alapján /61/ határoztam meg. A meghatározáshoz a D frakciókból pontosan lemért, kb. 0,5 g-ot, az A+B és C frakciókból pontosan lemért, kb. 1,0 g anyagot használtam, amelynek előzőleg szárító-szekrényben 105 °C-on 5 órán át történő szárítással meghatároztam a nedvességtartalmát. Az anyagot 40,0 g ionmentesre mosott durvaszemcsés kvarchomokkal kevertem el. A kvarchomok ionmegkötő képességét vakpróbával állapítottam meg.

2./ Frakciók savegyenértékének meghatározása konduktometrikus titrálással

A méréseket Radelkisz típusu konduktométerrel végeztem. A harang alakú vezetőképességi edény platinázott platina elektódokkal volt ellátva. A vezetőképességi edény kapacitását platinázás után Erdey-Gruz: Fizikai Kémiai Praktikum-ban /62/ leírt módon határoztam meg.

A szuszpenziók vezetőképességét a $\kappa = c/r$ összefüggés alapján számoltam, ahol κ a vezetőképességi edény kapacitása, r a szuszpenziók mért ellenállása.

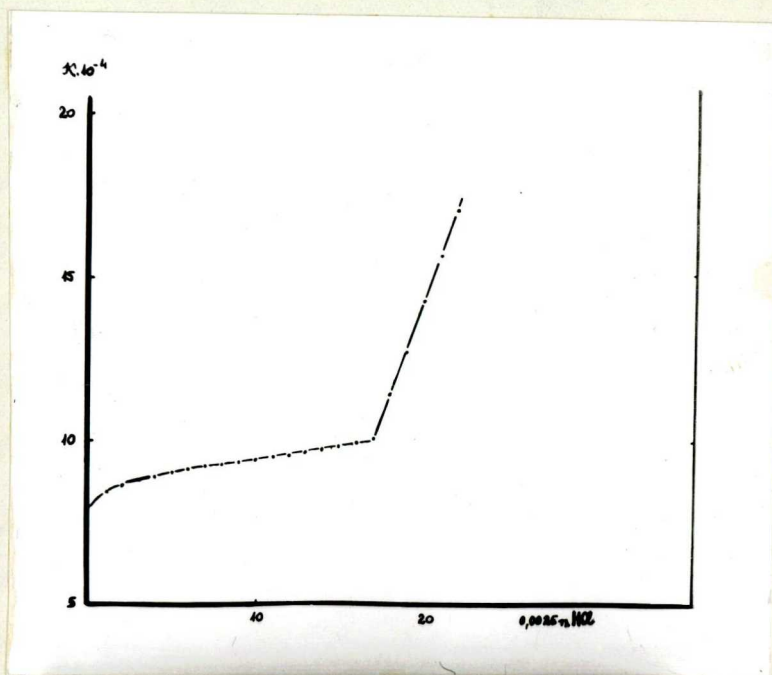
A szuszpenziók töménysége 0,10 és 0,25 % között változott. A titrált szuszpenzió térfogata minden esetben

100 ml volt. Az állandó $25,0^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletet Hőppler típusu ultratermosztáttal biztosítottam. A titráláshoz használt sósavat burettából adagoltam a szuszpenziókhöz és 1 percig történő rázás után olvastam le az ellenállás értékeket. A sav töménységét 0,0025 és 0,02 n között a frakció várható sávegyenértékének megfelelően választottam meg. A konduktometrikus titrálási görbe abszcisszáján a szuszpenzióhoz adagolt sav ml-eit, az ordinátán pedig a számított vezetőképességi értékeket tüntettem fel.

A görbék a C és D frakciónál hasonló lefutást mutatnak, határozott törésponttal rendelkeznek. Mintaképpen az 5 % nátrium-karbonáttal kezelt bentonit C frakciójának konduktometrikus titrálási görbéjét mutatom be az 1. ábrán.

1. ábra

Az 5 % Na_2CO_3 tartalmu bentonit C frakciójának konduktometrikus titrálási görbéje



Mint látható, a sósav mennyiségének növekedésével a vezetőképesség értéke eleinte csak kis mértékben, egy bizonyos sósavmennyiségtől ugrásszerűen növekszik. A görbék pontos töréspontját grafikus úton határoztam meg. A szuszpenziók illetve szolok savegyenértékét a töréspontnak megfelelő sósavmennyiségből számoltam és milligrammekvivalens/100 g /mekv./100 g/ egységekben fejeztem ki.

3./ Frakciók szerves kationmegkötő-képességének meghatározása cetilpiridiniumklorid /CPCl/oldattal

a./ Koaguláltató titrálás módszerével: ismert koncentrációju /0,10-0,25 %/ Na-bentonit szuszpenzió, illetve szol 50 ml-éhez bürettából ismert koncentrációju kb. 2,4 %-os vizes CPCl oldatot adagoltam mindaddig, amíg a szuszpenzió teljesen koagulált. A koagulálás megindulását az opaleszkáló kolloid oldat /D frakció/ vagy a C frakciónál a fehér színű szuszpenzió "megtörése" és pelyhes csapadék keletkezése jelzi. Növekvő mennyiségű CPCl hatására fokozatosan csökken a szol opaleszcenciája és nő a voluminózus csapadék mennyisége. Rázásra és keverésre a pelyhes csapadék többé-kevésbé széteszlatható. A teljes koagulálást az jelzi, hogy megszűnik a szol opaleszcenciája, durva, pelyhes csapadék keletkezik, amely rázásra és keverésre csak nagyon nehezen oszlatható szét. A D frakció esetében a csapadék a víz felszínére emelkedik, durvább frakciók esetében

viszont leülepszik. A koagulálás folyamatának befejezésekor a diszperziós közeg teljesen tiszta, átlátszó, benne semmiféle zavarosodás nem észlelhető. A titrálás csepp pontossággal elvégezhető.

b./ Potenciometrikus titrálási görbék alapján: 0,10-0,25 %-os Na-montmorillonit szölok /D frakciók/ 20-20 ml-éhez 0,2 ml-enként növekvő mennyiségben adagoltam kb. 2,4 %-os CPCl vizes oldatot. Minden oldatrészlet hozzáadagolása és az egyensúly eléréséhez szükséges 3 perc rázás után mértem a frakciók p_H -ját Radiométer típusu p_H -mérő segítségével. Ábrázoltam a frakciók p_H -ját a hozzá adagolt CPCl mennyiségének függvényében. A görbék töréspontjának megfelelő CPCl mennyiség alapján számoltam a frakciók szerves kationmegkötő-képességét.

c./ Konduktometrikus titrálási görbék alapján: néhány tized %-os /0,10-0,25 %/ Na-montmorillonit szol 50 ml-éhez növekvő mennyiségben adagoltam a kb. 2,4 %-os vizes CPCl oldatot. Minden oldatrészlet hozzáadagolása és 3 perces keverés után mértem a szuszpenziók ellenállását Radelkisz típusu konduktométer segítségével. A méréseket 25,0 °C-on végeztem és a CPCl oldatot 0,2 ml-es részletekben adagoltam. A konduktometrikus titrálási görbe töréspontjának megfelelő CPCl mennyiség adja a Na-montmorillonit szölok /D frakciók/ szerves kationmegkötő-képességét.

4./ Na-bentonit frakciók dializise

A frakciók dialízisét 0,10-0,25 % közötti szuszpenzió, illetve szoltöménységnél desztillált vízben, szobahőmérsékleten végeztem. A dializáláshoz Kalle & Co, A.G. Wiesbaden-Biebrich cég által gyártott dializáló hüvelyeket használtam. A dializáló hüvely 1 liter szuszpenziót, illetve szolt tartalmazott, amelyet 1,5 liter desztillált víz vett körül. Az aktív hártayafelület 300 cm² volt. A dialízis ideje alatt /5, illetve 10 nap/ a dializáló hüvelyeket körülvevő desztillált vizet napközben 3-4 óránként cseréltem és a dializált anyagokat átkevertem. A dializált szoloikat, illetve szuszpenziókat légmentesen elzárva tartottam.

5./ Na-bentonit frakciók p_H-jának meghatározása

A kiindulási és különböző ideig dializált szolok p_H-ját Radiométer típusú üveg és telített kálium-kloridos kalomel elektróddal működő p_H-mérő segítségével állapítottam meg.

6./ A frakciók röntgenanalizise

A frakciók röntgenanalízisét a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetében végezték egy Philips- C.H.P. Müller-Diffraktograf segítségével.

7./ CPCl oldat hatóanyagtartalmának meghatározása

A CPCl oldat hatóanyagtartalmát Lottermoser és Steudel /63/ módszerével határoztam meg.

III. Kísérleti eredmények

A./ Nátrium-karbonát hatása a frakciók mennyiségi megoszlására

A frakciók százalékos megoszlását a nátrium-karbonát mennyiségének függvényében az I. táblázat és a 2. árba mutatja.

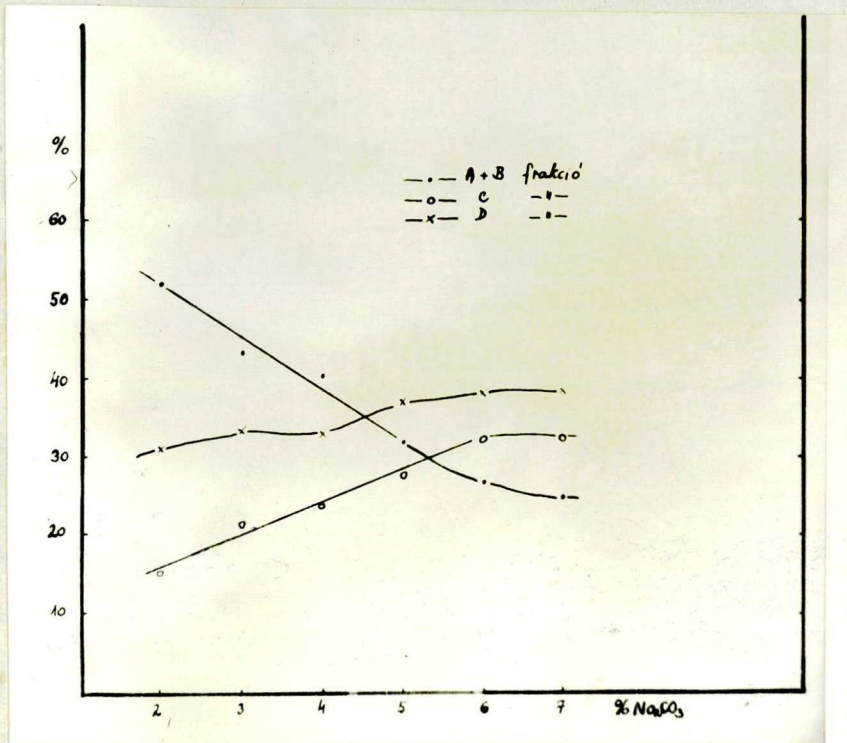
I. táblázat

Bentonit frakciók százalékos megoszlása a nátrium-karbonát mennyiségének függvényében

Frakció jele	Na ₂ CO ₃ %					
	2	3	4	5	6	7
A + B	51,7	43,0	40,0	31,5	26,4	24,5
C	15,0	21,0	23,5	27,2	32,0	31,5
D	30,8	33,0	32,6	36,8	37,8	38,2
Összesen	97,5	97,0	96,1	95,5	96,2	94,2
Elválási- tási vesz- teség	2,5	3,0	3,9	4,5	3,8	5,2

2. ábra

Bentonit frakciók százalékos megoszlása nátrium-
karbonát mennyiségének függvényében



A táblázatból és az ábrából kitűnik, hogy a Na_2CO_3 tartalom növekedésével főként a durva /A+B/ és a középfrakció /C/ viszonylagos mennyisége változik lényeges mértékben. Az A+B frakció mennyisége a Na_2CO_3 erős dezaggregáló hatása folytán a Na_2CO_3 tartalom növekedésével 6 %-ig erősen csökken, 6 és 7 % között csak kismértékben változik. Ezzel párhuzamosan a középfrakció mennyisége 6 % Na_2CO_3 tartalomig erősen növekszik, attól kezdve nem változik. A finom, tiszta montmorillont tartalmazó - gyakorlati szempontból is a legfontosabb - D frakció viszonylagos mennyisége 4 % Na_2CO_3

tartalomig kismértékben 4-5 % között nagyobb mértékben, 5 és 7 % között gyakorlatilag nem változik.

B./ A dializálatlan frakciók tulajdonságai

1./ A frakciók általános jellemzése

A hat nap alatt 25,0 cm magasságból kiülepedő A+B frakciónál az üledék legalsó, 2-3 óra alatt kiülepedő része durva, homokos jellegű, a többi része fehér színű, finom tapintású, nagy része finom kvarc, kalcit és földpát. Ioncserekapacitása a Na_2CO_3 tartalomtól függően 11-21 mekv. a frakciók 100 g-jára vonatkoztatva. Röntgenanalízise /lásd II.táblázat/, valamint viszonylag magas ioncserekapacitása alapján is kis mennyiségben kaolinitet illetve durva montmorillonitot is tartalmaz.

A 30,000 percenkénti fordulatszámmal 400 ml/perc átfolyási sebességgel a szupercentrifuga dobjában kiülepedő C frakció fehér színű, halvány zöldessárga árnyalattal. Ioncserekapacitása Na_2CO_3 tartalom növekedésével 66 mekv./100 g értékről 49 mekv./100 g-ra csökken. Ez az ioncserekapacitás már nagyobb mennyiségű montmorillonit jelenlétére utal. Erre mutatnak a frakció röntgen vizsgálatának eredményei is.

A D frakció zöldessárga színű, röntgen vizsgálatának eredménye és ioncserekapacitása alapján is tiszta, nagy diszperzitásfoku montmorillonit. Dialízis után mért ioncserekapacitása a természetes bentonit Na_2CO_3 tartal-

mától függően 91-108 mekv./100 g között változik. Az 5 % nátrium-karbonáttal kezelt bentonit frakciók röntgen-vizsgálatának eredményeit a II. táblázatban foglaltam össze.

II. táblázat

Az 5 % nátrium-karbonát tartalmu bentonit frakcióinak ásványi összetétele röntgen-vizsgálat alapján

Frakció	Ásványok %-os mennyisége					
	Montmorillonit	Kaolinit	Pöldpát	Kvarc	Cristoballit	Kalcit
A + B	11	2	8	70	2	7
C	92	3	5	-	-	-
D	100	-	-	-	-	-

2./ A nátrium-karbonát mennyiségének hatása a frakciók ioncserekapacitás értékeire

A frakciók Mehlich módszer alapján mért ioncserekapacitás értékeit a kiindulási bentonit Na_2CO_3 tartalmának függvényében mutatja a III. táblázat, illetve a 3. ábra.

A táblázat és az ábra alapján eszembe jut, hogy a frakciók ioncserekapacitás értékei lényegesen eltérnek egymástól. Legkisebb az A+B, nagyobb a C és jóval nagyobb a D frakciók ioncserekapacitás értéke.

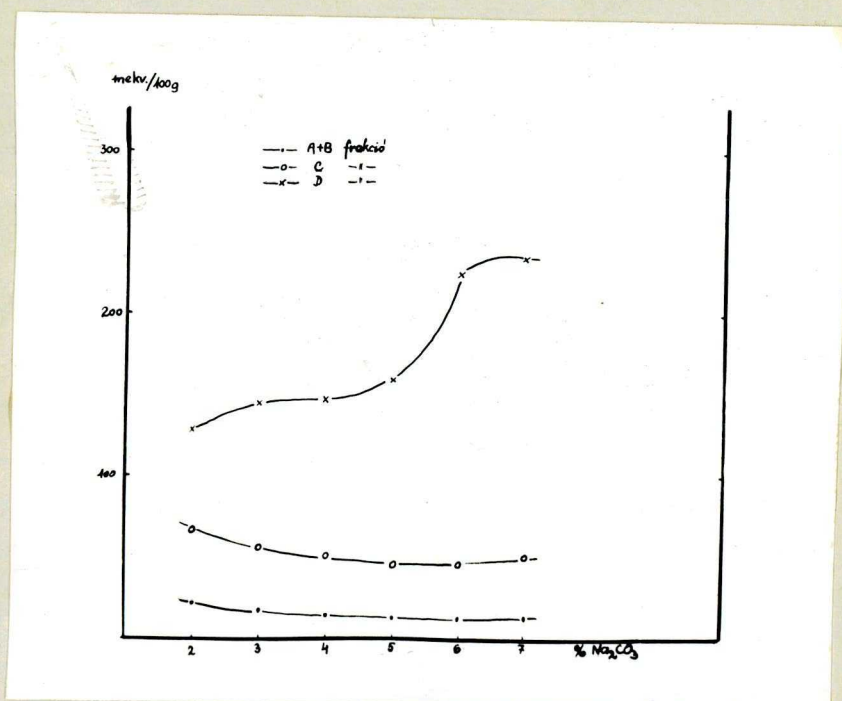
III. táblázat

Bentonit frakciók ioncserekapacitás értéke mekv./100 g
egységekben kifejezve

Na ₂ CO ₃ tartalom	Frakciók jele		
	A+B	C	D
2 %	21	66	127
3 %	17	56	145
4 %	14	50	147
5 %	12	45	159
6 %	11	45	224
7 %	11	50	233

3. ábra

Bentonit frakciók ioncserekapacitás értékei a nátrium-
karbonát tartalom függvényében



Az A+B frakció ioncserekapacitás értékeit - valószínűleg abból kifolyólag, hogy egészen durva részt is tartalmaz, ami a mintavételnél már bizonytalanságot eredményez - csak viszonylag nagy hibaszázalékkal tudtam meghatározni. A közölt adatok három mérés átlagából adódtak. Megfigyelhető azonban, hogy az A+B frakció ioncserekapacitás értékei a kiindulási bentonit Na_2CO_3 tartalmának növekedésével 6 %-ig csökkenő tendenciát mutatnak, 6 és 7 % között már kismértékben növekedés tapasztalható.

A C frakció ioncserekapacitás értékei a Na_2CO_3 tartalom növekedésével lapos minimumon áthaladó görbe szerint változnak. 5 % Na_2CO_3 tartalomig az értékek csökkennek, 5 és 6 % között nincs változás, 6 és 7 % között viszont már kifejezett növekedés mutatkozik.

A D frakciók ioncserekapacitás értékei 2 és 5 % Na_2CO_3 tartalom között kismértékű, 5 és 7 % között már ugrásszerű növekedést mutatnak.

3./ A nátrium-karbonát mennyiségének hatása a frakciók savegyenértékére

A II/B fejezetben lárt módon meghatároztam a frakciók savegyenértékét. A kapott eredményeket a IV. táblázatban és a 4. ábrán foglaltam össze.

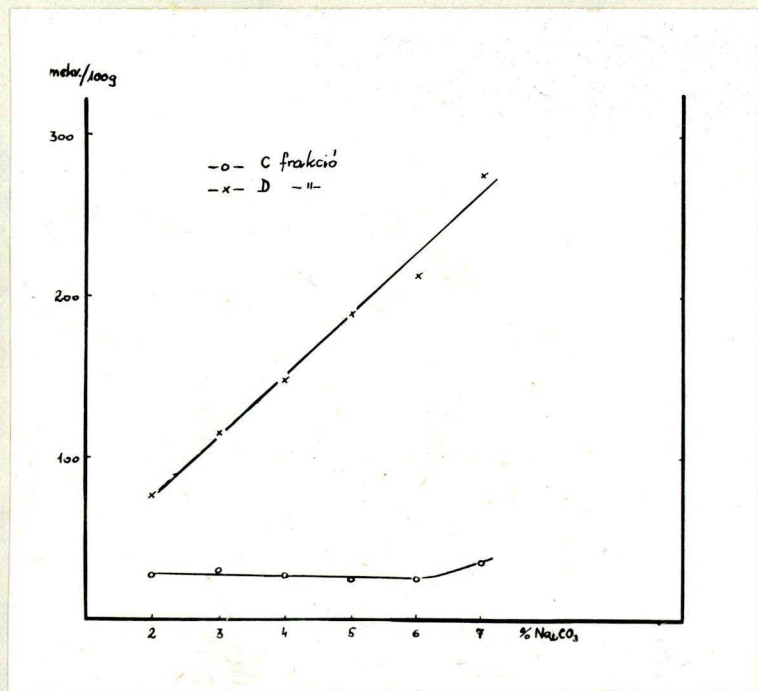
IV. táblázat

Bentonit frakciók sávszénértékei mekv./100 g egységekben

Na ₂ CO ₃ tartalom	Frakciók jele	
	C	D
2 %	27,5	76,0
3 %	30,0	115,0
4 %	27,7	148,5
5 %	25,0	190,0
6 %	25,0	213,0
7 %	35,8	276,0

4. ábra

Bentonit frakciók sávszénértékei a nátrium-karbonát
tartalom függvényében



A IV. táblázat, illetve a 4. ábra adatai alapján látható, hogy a C frakciók savegyenértékei a kiindulási bentonit Na_2CO_3 tartalmának növekedésével kismértékben változnak, csak 7 %-nál volt észlelhető növekedés.

A D frakciók savegyenértékei a Na_2CO_3 tartalom növekedésével nagymértékű, közel lineáris növekedést mutatnak.

Az A+B frakciók savegyenértéke minimális. A kapott titrálási görbék nem értékelhetők ki.

4./ A nátrium-karbonát mennyiségének hatása a frakciók szerves kationmegkötőképességére

A frakciók szerves kationmegkötőképességének meghatározását a II/B fejezetben leírtak alapján három módszer szerint végeztem.

a ./ A C frakciók koaguláltató titrálással meghatározott kationmegkötőképességét a kiindulási bentonit Na_2CO_3 tartalmának függvényében az V. táblázat és az 5. ábra mutatja.

A táblázat és az ábra adataiból kitűnik, hogy a nagy diszperzitásfokú D frakciók szerves kationmegkötőképessége jóval nagyobb, mint a durvább C frakcióké. A főleg kisérvásványokat tartalmazó A+B frakciók szerves kationmegkötőképessége jelentéktelen. Általában a frakciók szerves kationmegkötőképessége 4 és 5 % Na_2CO_3 tartalomnál enyhe maximumot mutat és viszonylag kismértékben változik a kiindulási bentonit Na_2CO_3 tartalmával.

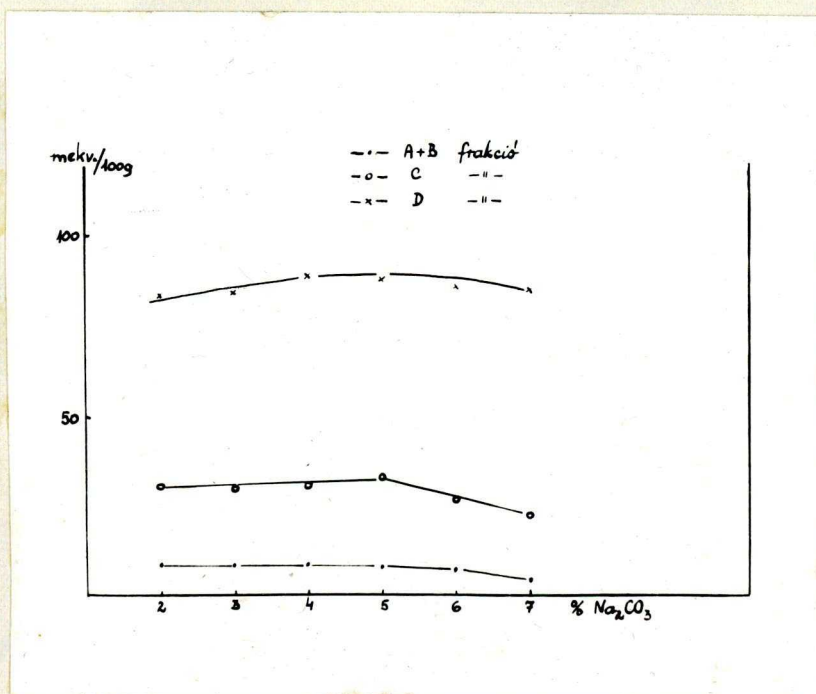
V. táblázat

Bentonit frakciók szerves kationmegkötőképessége
mekv./100 g egységeiben

Na ₂ CO ₃ tartalom	Frakciók jele		
	A+B	C	D
2 %	8,4	29,8	83,2
3 %	8,2	29,4	83,8
4 %	8,4	30,1	88,3
5 %	7,8	32,2	87,6
6 %	7,2	26,2	85,7
7 %	3,6	22,4	84,7

5. ábra

Bentonit frakciók szerves kationmegkötőképessége a
nátrium-karbonát tartalom függvényében

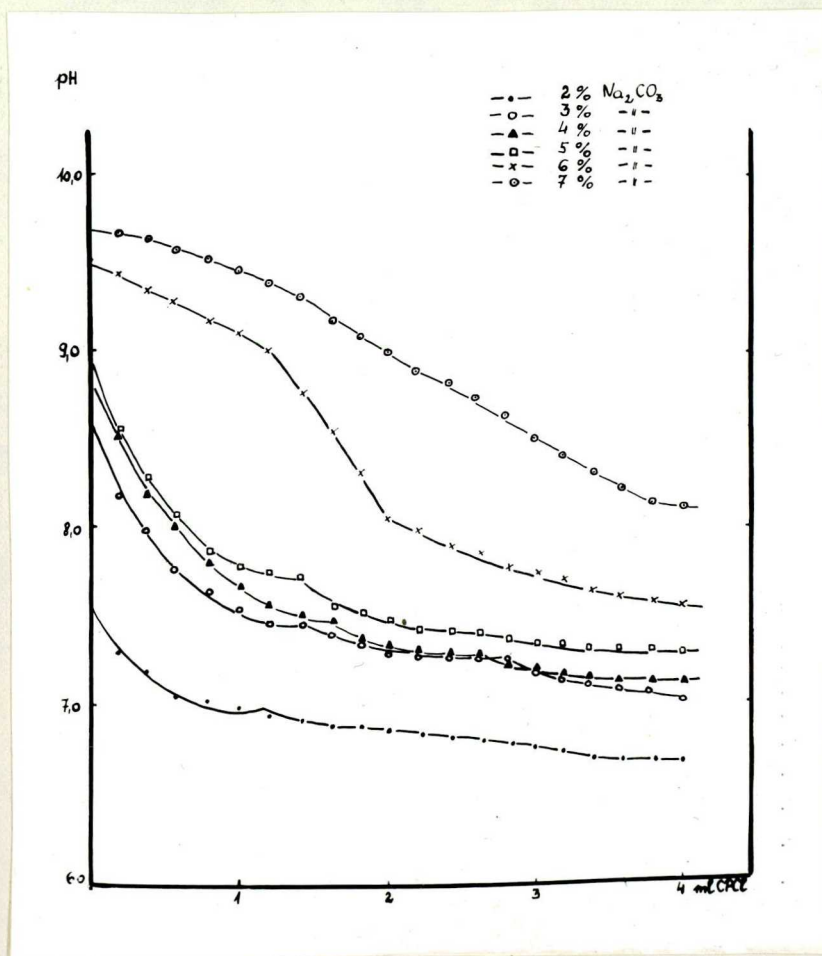


b./ A továbbiakban ismertetem a nátrium-karbonáttal különböző mértékben kezelt bentonit minták D frakciójának potenciometrikus titrálási görbéit.

A kiindulási CPCl oldat p_H -ja 3,12 volt. A D frakciók p_H -jének változását a CPCl mennyiségének függvényében mutatja a 6. ábra.

6. ábra

Montmorillonit szolok /D frakciók/ potenciometrikus titrálási görbéi



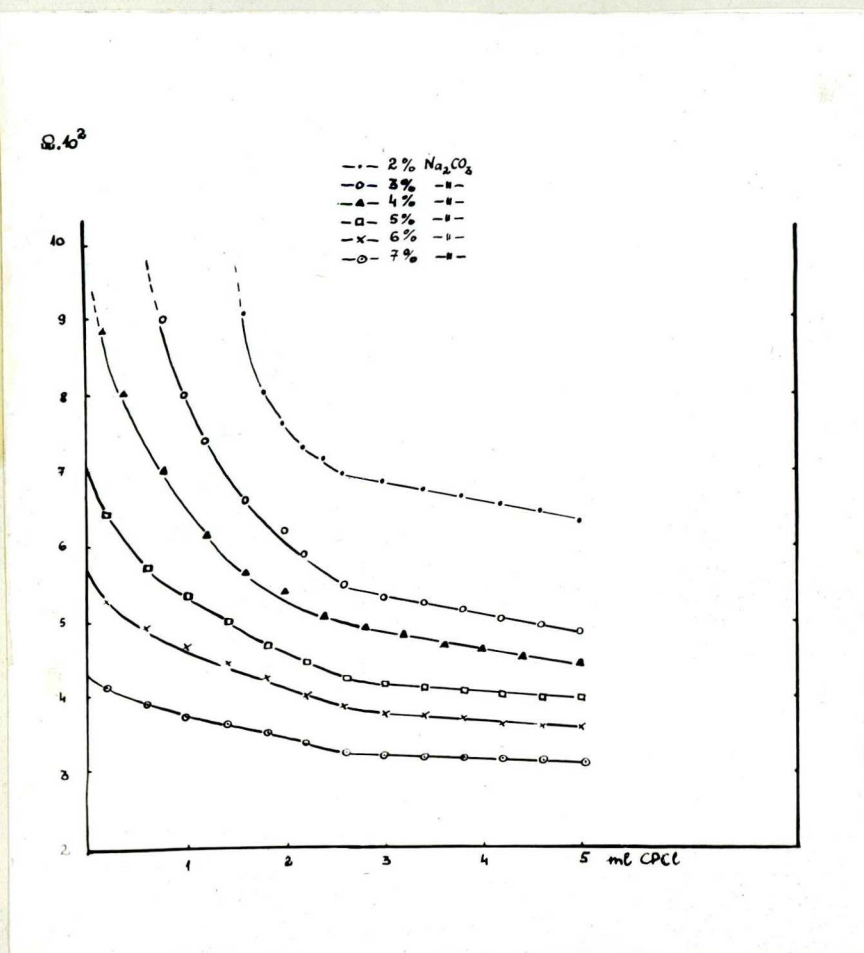
A 6. ábra alapján látható, hogy a titrálási görbék alakja elsősorban a frakciók Na_2CO_3 tartalmának függvénye. A 2, 3, 4, 5 % Na_2CO_3 tartalmu frakciók görbéi hasonló jellegűek. A CPCl mennyiség növekedésével a p_H kezdetben viszonylag gyorsabban, majd egy jellemző CPCl értéktől lassabb ütemben csökken. A görbék egy lapos törésponton haladnak keresztül. Megfigyelhető azonban még egy enyhe töréspont az előzőeknél jóval nagyobb CPCl mennyiségnél. A második töréspont a frakciók Na_2CO_3 tartalmának növekedésével mindig kisebb CPCl mennyiségek felé tolódik el. A 6 % Na_2CO_3 tartalmu D frakciók görbéje az előzőekkel ellentétben kezdetben lassabban, majd egy CPCl értéktől meredekebben, végül egy újabb töréspont után ismét lassabb ütemben csökken. A 7 % Na_2CO_3 tartalmu frakció p_H -ja gyakorlatilag végig egyenletesen csökken a CPCl mennyiségének növekedésével, bár itt is egy nagyon enyhe töréspont fellelhető.

c./ A 7. ábra a különböző Na_2CO_3 tartalmu D frakciók konduktometrikus titrálási görbéit mutatja a CPCl mennyiségének függvényében.

Az ábrából kitűnik, hogy a szolok elektromos ellenállása az Na_2CO_3 tartalom növekedésével csökken. A hozzáadott CPCl mennyiségének növekedésével az ellenállás értéke először gyorsabban, majd egy jellemző CPCl mennyiségtől lassabb ütemben csökken. Az ellenállás-görbék egy törésponttal rendelkeznek. A töréspontok a szolok Na_2CO_3 tartalmának növekedésével fokozatosan kisebb ellenállásértékeknél helyezkednek el.

7. ábra

Montmorillonit szolok /D frakciók/ konduktometrikus
titrálási görbéi



C./ Dializált frakciók tulajdonságai

Kísérleti munkám további részében a különböző Na_2CO_3 tartalmu C és D frakciók szuszpenzióit, illetve szoljait - a II/B fejezetben leírt módon - dialízisnek vetettem alá.

1./ Kvalitatív megfigyelés: a dialízis során jól megfigyelhető volt, hogy a D frakciók eredetileg zöldes-sárga színű áttetsző szoljai bizonyos idő után megzavarosodtak. Hosszabb idő /2-3 nap/ után fehér színű üledék képződött. Időben először az alacsonyabb, majd a mind nagyobb Na_2CO_3 tartalmu frakciók szoljainál volt észlelhető a zavarosodás. A szolok dialízis előtt több hónapig megtartották eredeti állapotukat.

2./ A nátrium-karbonát mennyiségének hatása a dializált frakciók ioncserekapacitás értékeire

A dializált frakciók Mehlich módszer alapján mért ioncserekapacitás értékeit mutatja a VI. táblázat és a 8. ábra.

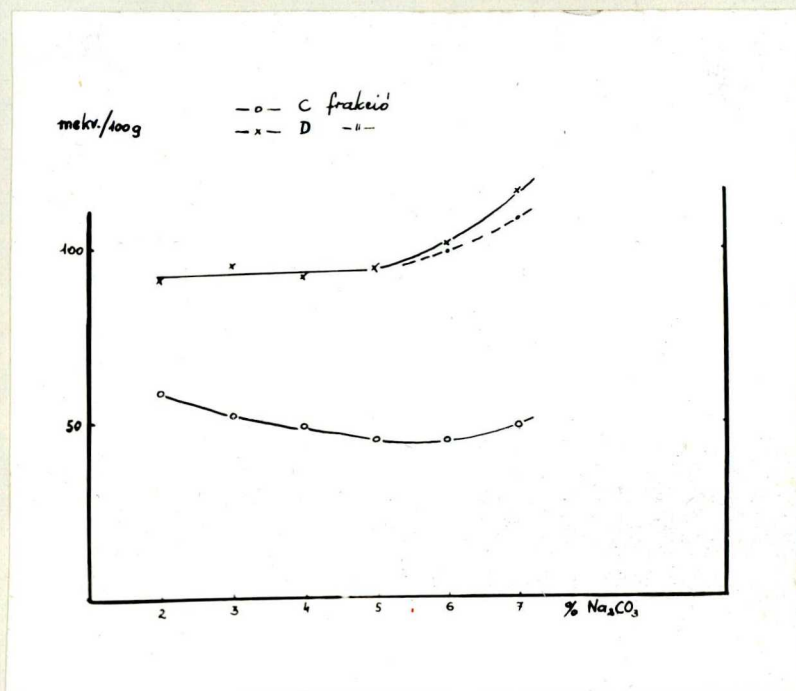
VI. táblázat

Dializált bentonit frakciók ioncserekapacitás értékei
mekv./100 g csuszékban

Na_2CO_3 tartalom	Frakciók jele	
	C	D
2 %	59	91
3 %	53	95
4 %	49	92
5 %	45	95
6 %	45	101
7 %	50	116

8. ábra

Dializált bentonit frakciók ioncserekapacitás értékei
a nátrium-karbonát tartalom függvényében



A VI. táblázat és a 8. ábra adataiból kitűnik, hogy a dializált C frakciók ioncserekapacitása jóval kisebb, mint a D frakcióké. A C frakciók ioncserekapacitása a kiindulási bentonit Na₂CO₃ tartalmának növekedésével lapos minimumon áthaladó görbe szerint változik. A minimum 5 és 6 % Na₂CO₃ tartalomnál mutatkozik. A D frakciók ioncserekapacitás értéke 5 % Na₂CO₃ tartalomig gyakorlatilag nem változik, attól kezdve még 10 napig folytatott dialízis után is kismértékű emelkedést mutat.

3./ Dialízis hatása a D frakciók savegyenértékére

A különböző ideig dializált D frakciók konduktometrikus titrálási görbéi a II/8 fejezetben leírt és bemutatott görbével teljesen analóg lefutást mutatnak. A különböző dializálási idők után felvett titrálási görbék alapján számított savegyenértékeket a VII. táblázat és a 9. ábra tartalmazza.

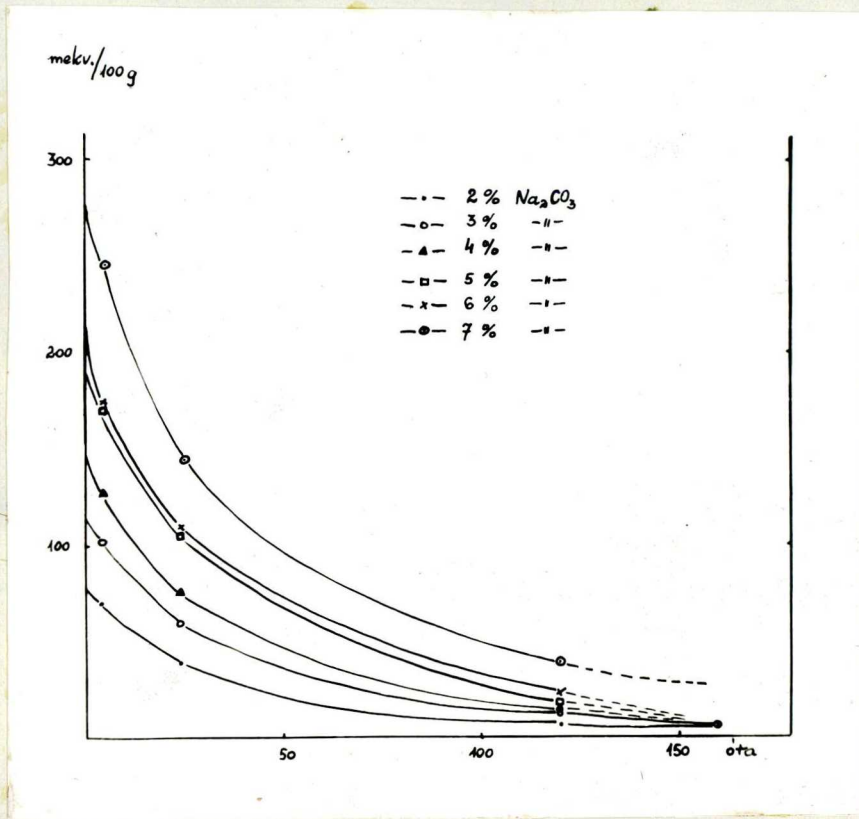
VII. táblázat

A D frakciók savegyenértékének változása a dialízis idejével mekv./100 g egységekben

Na ₂ CO ₃ tartalom	Dialízis ideje órákban				
	0	4	24	120	168
2 %	76,0	69,0	39,7	5,2	4,9
3 %	115,0	102,5	59,4	12,3	4,9
4 %	148,5	126,4	74,4	14,9	-
5 %	190,0	170,4	104,1	17,8	-
6 %	213,0	172,8	105,2	23,2	-
7 %	276,0	245,6	143,5	38,9	-

9. ábra

D frakciók savegyenértékének változása a dialízis idejével



A VII. táblázat és a 9. ábradatai alapján megállapítható, hogy a frakciók savegyenértéke a dialízis idejével rohamosan csökken. Megfelelően nagy dializálási idő után a frakciók savegyenértéke a kiindulási Na_2CO_3 tartalomtól függetlenül minimálisra csökken. Egy hétig tartó dializálás után a magasabb Na_2CO_3 tartalmú frakciók titrálási görbéi nem voltak pontosan kiértékelhetők. A savegyenértékek 1-4 mekv./100 g között változtak.

4./ D frakciók p_H -jának változása a dialízis idejével

A dialízis idejével a frakciók savgyenértékéhez hasonló jellegű változást mutat azok p_H -ja is. Az ezzel kapcsolatos mérési eredményeket a VIII. táblázatban és a 10. ábrán foglaltam össze.

A táblázat adatai és az ábra alapján látható, hogy a D frakciók szoljainak p_H -ja a dialízis idejével általában először meredeken csökken, majd a 2,3,4 % Na_2CO_3 tartalmu frakcióknál egy áthajló szakaszon, az 5,6,7 % tartalmuaknál a Na_2CO_3 tartalom növekedésével egyre élesebb törésponton áthaladó görbe szerint változik. A görbék áthajló szakaszainak kezdete, illetve a töréspontok helye a Na_2CO_3 tartalom növekedésével egyre növekvő dialízis időpontoknál mutatkozik.

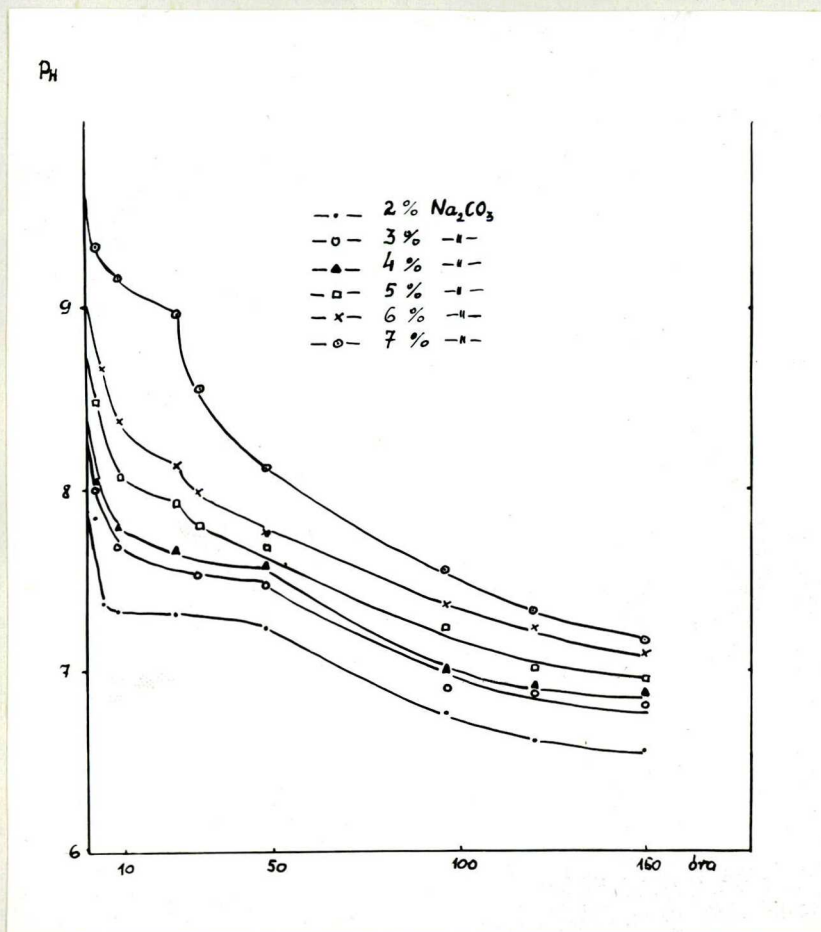
VIII. táblázat

Montmorillonit szolok /D frakciók / p_H -jának változása
a dialízis idejével

Na_2CO_3 tart.	Dialízis ideje órákban							
	0	2	4	8	24	48	96	144
2 %	8,1	7,8	7,4	7,3	7,3	7,2	6,8	6,6
3 %	8,3	8,0	7,9	7,7	7,6	7,5	6,9	6,8
4 %	8,5	8,1	8,0	7,8	7,7	7,6	7,0	6,8
5 %	8,8	8,5	8,4	8,1	7,9	7,7	7,2	6,9
6 %	9,0	8,7	8,6	8,4	8,1	7,8	7,4	7,1
7 %	9,6	9,3	9,2	9,2	9,0	8,1	7,6	7,2

10. ábra

Montmorillonit szolok /D frakciók/ p_H -jának változása
a dialízis idejével



5./ Montmorillonit szolok /D frakciók/ súlyvesztessége
a dialízis hatására

Dialízis hatására a montmorillonit szolok - szárítószekrényben $105^{\circ}C$ -on aliquot rész szárazra párlásával meghatározott - szárazanyagtartalma csökken.

A montmorillonit szolok 5 napig tartó dialízis hatására bekövetkező százalékos súlyvesztességét mutatja a IX. táblázat és a 11. ábra.



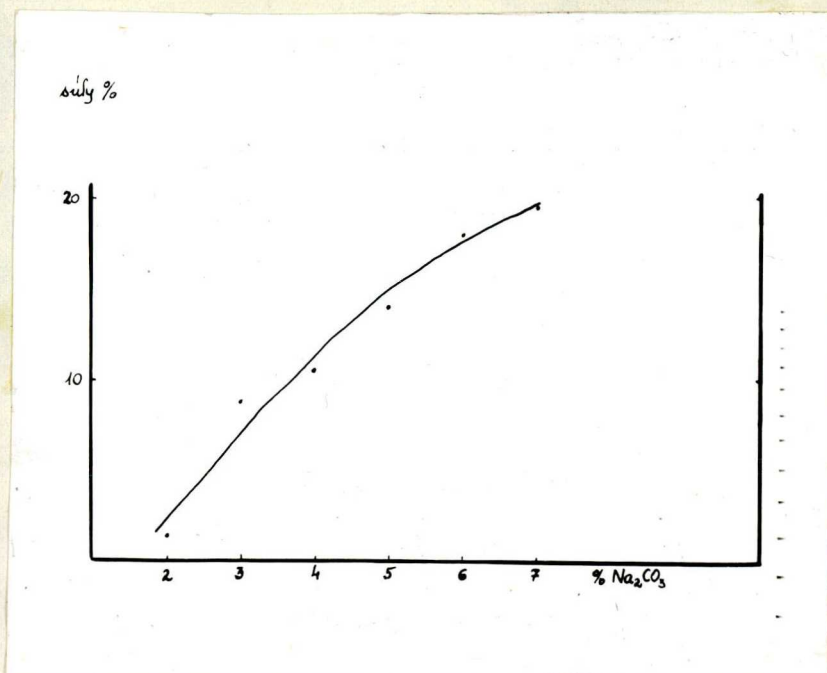
IX. táblázat

Montmorillonit szolok szárazanyagtartalmának változása
dialízis hatására

Na ₂ CO ₃ tartalom	Szol p _H -ja		Súlyvesztesség %
	Dializálás előtt	Dializálás után	
2 %	7,9	6,9	1,4
3 %	8,4	6,9	8,8
4 %	8,7	7,0	10,2
5 %	8,9	7,1	14,1
6 %	9,4	7,1	18,0
7 %	9,7	7,2	18,6

11. ábra

Montmorillonit szolok súlyvesztése dialízis hatására



A IX. táblázat és a 11. ábra alapján látható, hogy a montmorillonit szol szárazanyagtartalmának viszonylagos csökkenése 5 napos dialízis hatására jelentős mértékű, a 7 % Na_2CO_3 tartalmu szolnál már közel 20 %. A százalékos súlyvesztesség a szol Na_2CO_3 tartalmának, illetve p_{H} értékének növekedésével közel lineárisan, nagymértékben növekszik.

A továbbiakban mértem a 7 % Na_2CO_3 tartalmu montmorillonit szol százalékos súlyvesztességét a dialízis idejének függvényében. Az ezzel kapcsolatos mérési eredményeket a X. táblázatban és a 12. ábrán foglaltam össze.

A kapott adatok alapján látható, hogy a szol szárazanyagtartalma a dialízis első három napjában fokozatosan csökken, három nap után gyakorlatilag nem változik.

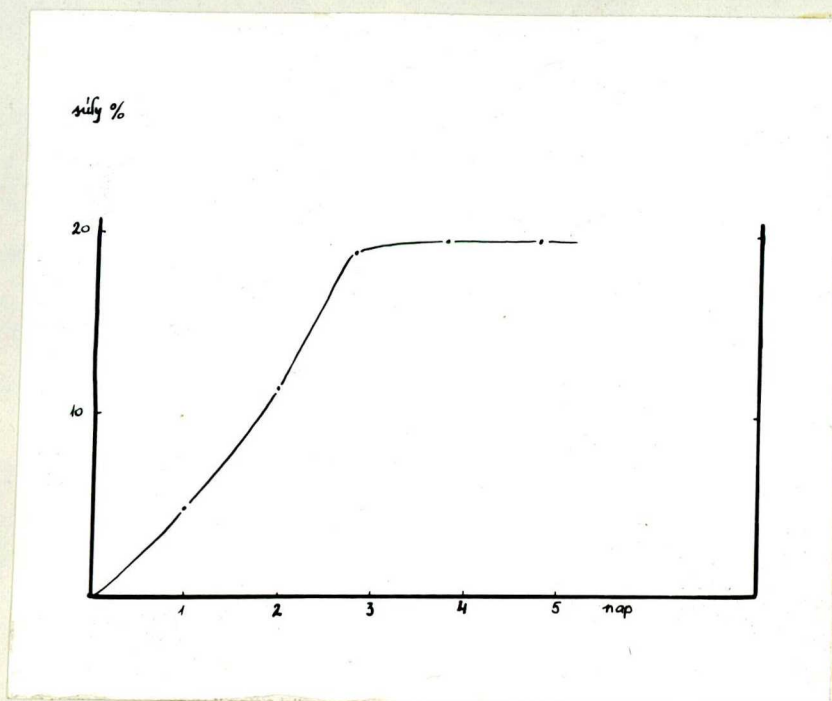
X. táblázat

Montmorillonit szol százalékos súlyvesztése a dialízis idejének függvényében

Dialízis idő napokban	Szol p_{H}	Súlyszázalék csökkenés
-	9,7	-
1	9,0	4,2
2	8,2	13,5
3	7,8	19,0
4	7,5	19,6
5	7,2	19,6

12. ábra

Montmorillonit szol súlyvesztése a dialízis idejének függvényében



6./ Dialízis hatása a D frakciók szerves kationmegkötőképességére

A dializált frakciók szerves kationmegkötőképességét a dializálatlan frakciókéhoz hasonlóan a II/B fejezetben leírt módon határoztam meg. A koaguláltató titrálással kapott mérési eredményeket a XI. táblázatban és a 13. ábrán foglaltam össze.

A táblázat adatai és az ábra alapján kitűnik, hogy a D frakciók szerves kationmegkötőképessége jóval nagyobb mint a C frakcióké. Mindkét frakciónál a szerves kationmegkötőképesség a Na_2CO_3 tartalom növekedésével enyhe maximumon áthaladó görbe szerint változik. A maximum helye a C frakciónál 4 és 5 %, a D frakciónál 5 és 6 % Na_2CO_3 tartalomnál van.

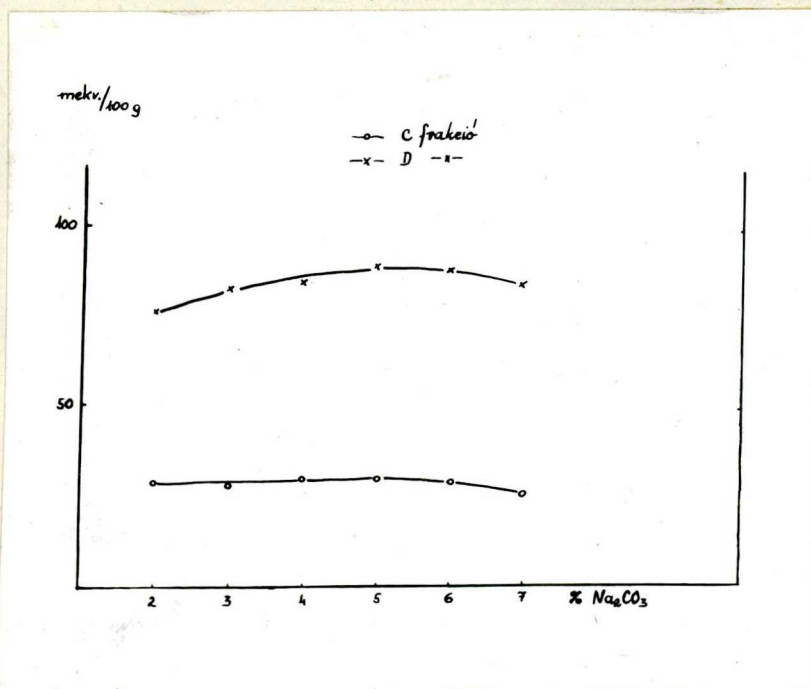
XI. táblázat

Dializált bentonit frakciók szerves kationmegkötőképessége mekv./100 g egységekben

Na ₂ CO ₃ tartalom	Frakció jele	
	C	D
2 %	28,2	76,1
3 %	27,8	82,8
4 %	29,9	63,4
5 %	30,0	89,8
6 %	28,8	88,9
7 %	25,6	84,5

13. ábra

Dializált bentonit frakciók szerves kationmegkötőképessége a nátrium-karbonát tartalom függvényében

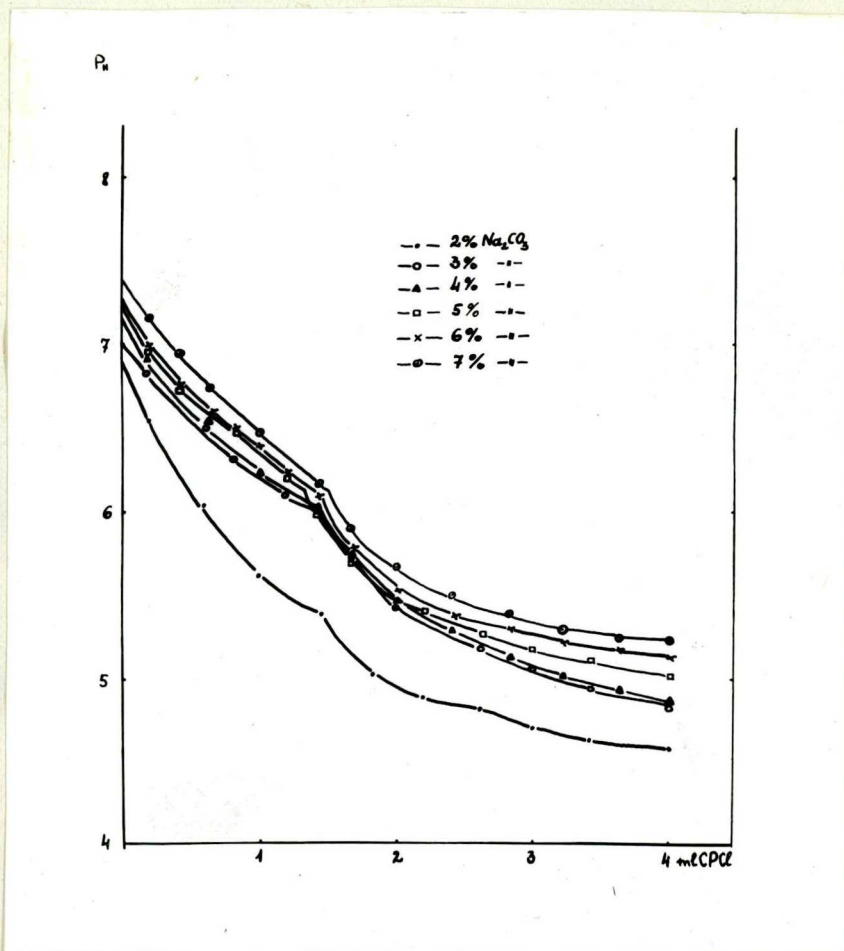


A továbbiakban elvégeztem a dializált D frakciók potenciometrikus titrálását vizes CPCl oldattal. A kapott mérési eredményeket a 14. ábra mutatja.

Amint az ábrából látható, a D frakciók p_H -ja a CPCl mennyiségének növekedésével meredeken csökkenő, lapos törésponton áthaladó görbe szerint változik.

14. ábra

Montmorillonit szolok potenciometrikus titrálási
görbéje

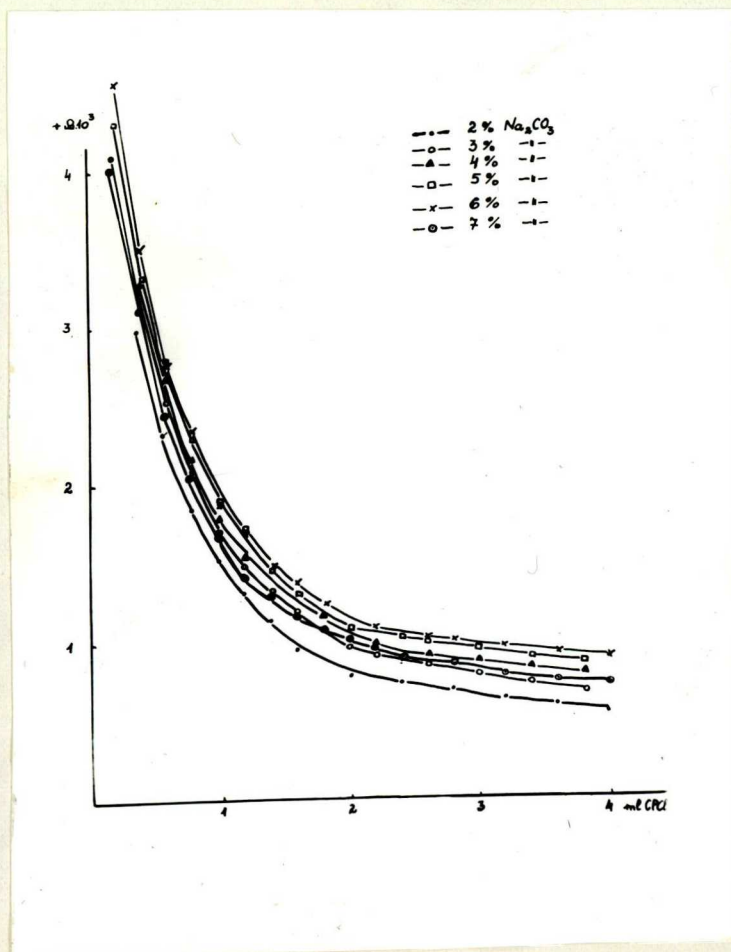


Dializált D frakciók vizes CPCl oldattal meghatározott konduktometrikus titrálási görbéjét mutatja a 15. ábra.

A dializált D frakciók elektromos ellenállása kezdetben meredekebb, majd egy rövid áthajló szakasz után csak kismértékben csökken a CPCl mennyiségével. Az ellenállás értéke legkisebb a 2 % Na_2CO_3 tartalmu frakciónál, nagyobb a 3, 4 és 5 %-osnál, 5 és 6 % között már minimális az emelkedés. A 7 % Na_2CO_3 tartalmu frakció ellenállása jóval kisebb az előzőeknél és a 2, illetve 3 %-os frakció megfelelő értékei közé esik.

15. ábra

Montmorillonit szolok konduktometrikus titrálási görbéje



III. Kísérleti eredmények értékelése

1./ A nátrium-karbonát hatása a frakciók mennyiségi megoszlására

Már az irodalmi áttekintésben is említettem, hogy hazai bentonitjainkban a montmorillonit mellett különböző ásványos összetételű és különböző diszperzitásfoku komponensek vannak, amelyek nagymértékben befolyásolják a bentonit tulajdonságait. Mind elvi, mind gyakorlati szempontból rendkívül fontos tehát a kísérelő-ásványoknak a montmorillonittól való elválasztása. A hazai bentonit-előfordulások általában Ca-bentonitok. A Ca-bentonitban a részecskék erősen aggregálódott állapotban vannak és ezek az aggregátumok vízben sem bomlanak fel számottevő mértékben. A montmorillonitnak a durva kísérelő-ásványoktól történő elválasztása tehát csakis megfelelő peptizátor jelenlétében valósítható meg, mivel így biztosíthatók a Stockes törvényt kielégítő ülepedési feltételek.

Kísérleti eredményeim azt mutatják, hogy Na_2CO_3 hatására a Ca-bentonit dezaggregálódik és bekövetkezik a peptizáció. A peptizáció mértéke 5-6 % Na_2CO_3 tartalomig fokozódik, 5 és 7 % között már gyakorlatilag nem változik. Ennek megfelelően a durva A+B frakció mennyisége a Na_2CO_3 tartalom növekedésével fokozatosan csökken, a közepes és nagy diszperzitásfoku C illetve D frakciók mennyisége pedig nő./lásd I.táblázat, 2. ábra/.

Nátrium-karbonát felesleg /7 %/ alkalmazásánál sem tapasztalható a frakcionálás szempontjából észrevehető mértékű újraaggregálódás.

A röntgenanalízis adatai /II.táblázat/ azt mutatják, hogy 5 % Na_2CO_3 -al kezelt bentonit A+B frakciója a kísérő-ásványok mellett még tartalmaz mintegy 11 % montmorillonitot. A C és D frakció már zömmel tiszta montmorillonit, a C frakcióban még mintegy 3 % finom kvarc és 5 % kaolinit található.

Érdekes lehet megjegyezni, hogy a C frakció nem Na-montmorillonit jellegű, holott a röntgenvizsgálat 91 % montmorillonitra mutat. Feltehetően a C frakció zömmel Ca-montmorillonit.

2./ Bentonit frakciók ioncserekapacitása

A Na_2CO_3 tartalom növekedésével a bentonit aggregátumok fokozatosan dezaggregálódnak. Emellett szól a frakciók Mehlich módszer alapján meghatározott ioncserekapacitás értéke is /III.táblázat, 3. ábra/. Viszonylag kis Na_2CO_3 tartalomnál a rendszer még nincs teljesen dezaggregált állapotban - ülepitésnél és szupercentrifugálásnál a durva kísérő-ásványokkal együtt -, a nagyobb diszperzitásfoku és ioncserekapacitású agyagásvány részecskék aggregátumai az üledékbe kerülhetnek. Ez jut kifejezésre a durva A+B és C frakciók viszonylag magas ioncserekapacitás értékeiben. A Na_2CO_3 tartalom növekedésével

az aggregátumok fokozatosan peptizálódnak, az A+B frakció mennyisége csökken és feldusul a viszonylag kis ioncserekapacitású kisoró-ásvány részecskékre nézve. Ennek megfelelően csökken az ioncserekapacitás értéke. A C rfakcióban a Na_2CO_3 tartalom növekedésével két irányú változás játszódik le. A viszonylag nagy diszperzitásfokú és ioncserekapacitású agyagásvány aggregátumok peptizáció révén a D frakcióba kerülnek, ugyanakkor az A+B frakcióból fokozatosan feldusul a viszonylag kisebb diszperzitásfokú és ioncserekapacitású részecskével. E változások eredményeként a C frakció ioncserekapacitása kezdetben csökken a Na_2CO_3 tartalom növekedésével, 7 %-nál viszont jelentős emelkedés mutatkozik.

A D frakció ioncserekapacitása a Na_2CO_3 tartalom függvényében az előzőektől merőben eltérő módon változik /III.táblázat, 3. ábra/. Öt % Na_2CO_3 tartalomig kismértékű, 5 és 6 % között ugrásszerű, 6 és 7 % között pedig szintén kismértékű növekedés tapasztalható. Ez a változás - főleg a magasabb Na_2CO_3 értékeknél - nem magyarázható egyedül a montmorillonit peptizációjában bekövetkező változásokkal.

Az ioncserekapacitás nagymértékű növekedését egyrészt annak a kémiai oldó és feltáró hatásnak tulajdoníthatjuk, amely a D frakcióban feldusuló Na_2CO_3 hatására valószínűleg fellép és amely a montmorillonit-rács megomlását, ezen keresztül a cserehelyek számának megnö-

vekedését eredményezi /lásd VIII. táblázat, 10. ábra/.

Nem szabad megfeletkeznünk másrészt arról, hogy a Na_2CO_3 különösen nagyobb mennyiségben zavarhatja a meghatározást /65/. Emellett szólnak a dializált szuszpenziókkal és szolokkal végzett vizsgálatok eredményei is.

A dializált C és D frakciók ioncserekapacitásértékeit a XII. táblázat, valamint a 16. és 17. ábra mutatja.

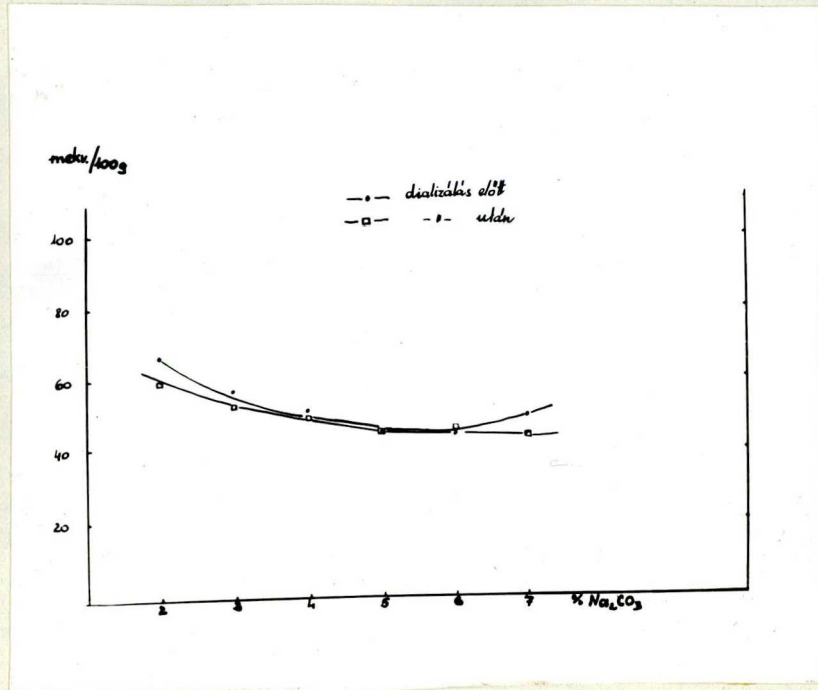
XII. táblázat

Dializálatlan és dializált bentonit frakciók ioncserekapacitás értékei mekv./100 g egységekben

Na_2CO_3 tartalom	Dializálatlan		Dializált	
	C	D	C	D
2 %	66	127	59	91
3 %	56	145	53	95
4 %	50	147	49	92
5 %	45	159	45	95
6 %	45	224	45	101
7 %	50	233	50	116

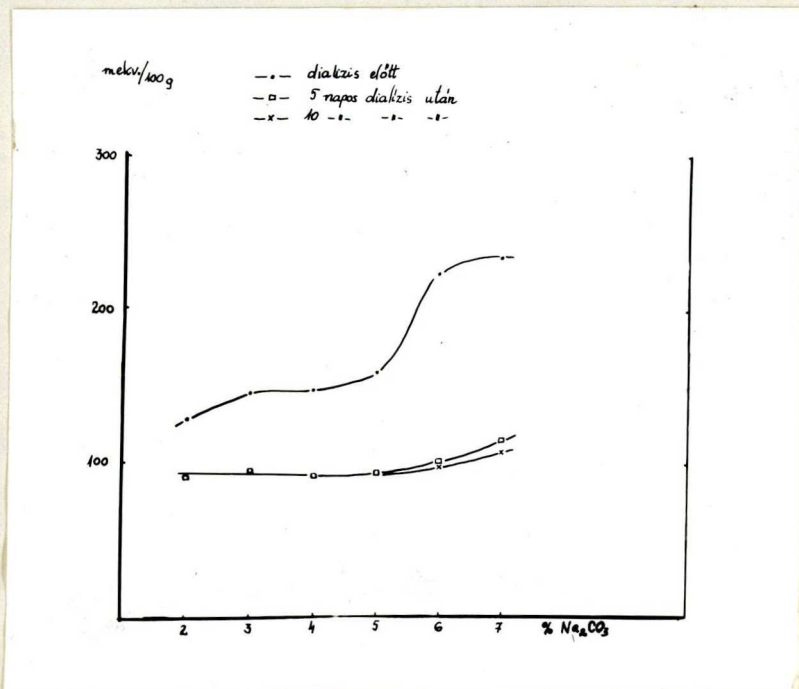
16. ábra

Dializálatlan és dializált C frakciók ioncserekapacitása a nátrium-karbonát tartalom függvényében



17. ábra

Dializálatlan és dializált D frakciók ioncserekapacitása a nátrium-karbonát tartalom függvényében



A XII. táblázatban és a 16. és 17. ábrán összefoglalt adatokból kitűnik, hogy a C frakció dialízis előtt és után kapott ioncserekapacitás értékei nem térnek el jelentős mértékben egymástól. A D frakciók esetében viszont a dialízis előtt kapott ioncserekapacitás értékek lényegesen nagyobbak a megfelelő dialízis után kapott értékeknél. Különösen nagy eltérés mutatkozik a magasabb Na_2CO_3 tartalmu frakcióknál.

A viszonylag kis Na_2CO_3 tartalmu frakcióknál a jelenség összefüggésbe hozható a frakciók diszperzitásfok-állandóságában a dialízis hatására bekövetkező változásokkal. Erre mutat, hogy a D frakciók eredetileg zöldes-sárga áttetsző szoljai dialízis folyamán fehér színű zavarosodást mutatnak. A Na_2CO_3 tartalom növekedésével a zavarosodás egyre nagyobb dializálási időknél következik be. Ezt Buzágh /64/ nyomán a következőképpen értelmezhetjük. A dialízis hatására először a stabilizáló Na-ionok eltávolítása, majd megfelelően hosszú dializálási idő esetében pedig az összes Na-ionoknak H-ionokra való kicserélése játszódik le. A H-montmorillonit pedig lényegesen kisebb aggregatív állandósággal rendelkezik, mint a Na-montmorillonit.

A dializált D frakciók ioncserekapacitás-értékei a Na_2CO_3 tartalom növekedésével csak 5 % felett mutatnak kismértékű növekedést. Ez a növekedés csakis a Na_2CO_3

kémiai oldó, feltáró hatásával magyarázható, hiszen a Na_2CO_3 dialízis során eltávozott a rendszerből. A dialízis után kapott báziscserekapacitás értékek feltétlenül realisabbak mint a dialízis előttié és az irodalomban található különböző módszerekkel meghatározott értékekkel jó egyezést mutatnak.

3./ Bentonit frakciók savegyenértéke

A frakcionálás módjának ismeretében nem meglepő, hogy a Na_2CO_3 felesleg zömével a D frakcióban található és a frakciók savegyenértékében nagy különbség mutatkozik. A C frakciók savegyenértéke jóval kisebb, mint a D frakcióké és csak kismértékben változik a Na_2CO_3 mennyiségével. Ugyanakkor a D frakciók savegyenértéke nagy mértékben nő a bentonit Na_2CO_3 tartalmával illetve a frakciók p_H értékével /IV.táblázat és 4. ábra/. A frakciók savegyenértéke csökken a dializálás idejének növekedésével, tehát dializálással az oldott illetve az ekvivalens adszorpcióval kötött Na_2CO_3 eltávolítható. Azt tapasztaltam, hogy 5-6 nap dialízis után a frakciók savegyenértéke minimálisra csökken /VII.táblázat, 9. ábra/. A savegyenérték tehát zömében a szabad, illetve ekvivalens adszorpcióval megkötött Na_2CO_3 -ot adja.

4./ Bentonit frakciók p_H -jának változása a dialízis idejével

A frakciók p_H -ja a savegyenértékhez hasonló jellegű változást mutat a dialízis idejének függvényében. Megfelelő ideig tartó dializálással a frakciók p_H -ja 7 alá csökkenthető /VIII. táblázat, 11. ábra/. A görbék áthajló szakaszai, illetve töréspontjaiknak megfelelő dializálási idő valószínűleg az oldatban lévő Na_2CO_3 felesleg eltávolításához szükséges. Ezt alátámasztani látszik az a tény, hogy a görbék jellegzetes pontja a frakciók Na_2CO_3 tartalmának növekedésével mind nagyobb dializálási idők felé tolódik el. A továbbiakban az ekvivalens adszorpcióval, majd az ioncsere adszorpcióval megkötött Na-ionok eltávozása játszódik le /64/.

5./ Montmorillonit szelok súlyvesztessége dialízis hatására

A különböző Na_2CO_3 tartalmu és p_H -ju montmorillonit szelok szárazanyagtartalma dialízis hatására lényeges mértékben csökken /X. táblázat, 12. és 13. ábra/. Feltételeztem, hogy a bevitt összes Na_2CO_3 a D frakcióban található, valamint, hogy a súlyvesztesség a SiO_2 -nak a nátrium-karbonátos kezelés hatására bekövetkező kémiai oldódására vezethető vissza. A bevitt összes nátrium-karbonátot korrekcióba véve kiszámítottam 5 napig tartó dializálás hatására bekövetkező százalékos súlyvesztességet. A kapott értékeket ábrázoltam a bevitt Na_2CO_3 tar-

talom függvényében /12. ábra/. A súlyvesztés közeli lineárisan növekszik a szol p_H -jával. Ezek a kísérleti adatok jó egyezést mutatnak Correns /66/ és Nutting /67/ korábbi kísérleti eredményeivel.

6./ Bentonit frakciók szerves kationmegkötő-képessége

A Na_2CO_3 mennyiségének hatása a bentonit szuszpenziók és montmorillonit szolok diszperzitásfok állandóságára megmutatkozik azok szerves kationmegkötő képességében is. Attól függően, hogy a Ca-Na csere milyen mértékben játszódik le, a csereionok különböző kötőerőssége mellett a rendszer peptizáltsági fokában is lényeges eltérések mutatkoznak. Egy jól peptizálódott rendszerben több cserehely áll a szerves kation rendelkezésére, így a szerves kationmegkötőképesség nagyobb mértékű, mint ha a rendszerben másodlagos halmazok, dezaggregálatlan aggregátumok lennének.

Kísérleti eredményeim azt mutatják, hogy a különböző Na_2CO_3 tartalmu C frakciók koaguláltató titrálással mért szerves kationmegkötőképessége 5 % Na_2CO_3 tartalomig kismértékben növekszik, a Na_2CO_3 tartalom további növelésével azonban nagy mértékben csökken. A D frakciók esetében a szerves kationmegkötőképesség 4 és 5 % Na_2CO_3 tartalomnál enyhe maximumot mutat.

Megfigyelhető, hogy amíg a frakciók előállításánál a Na_2CO_3 felesleg zavaró hatása nem jut kifejezésre,

addig jól megmutatkozik a frakciók koaguláltató titrálással meghatározott szerves kationmegkötőképesség értékeinél. Ez a meghatározás a Na_2CO_3 zavaró hatására nyilvánvalóan sokkal érzékenyebb, hiszen közvetlenül az aggregatív állandósággal van kapcsolatban. Az optimálnál magasabb Na_2CO_3 tartalom esetén a rendszer kevésbé stabilis és érzékenyebb a koaguláltató hatású cetilpiridinium kationokra.

Érdekes összehasonlítani a frakciók dializálás előtt és után nyert szerves kationmegkötőképesség értékeit /XIII. táblázat, 18. és 19. ábra/.

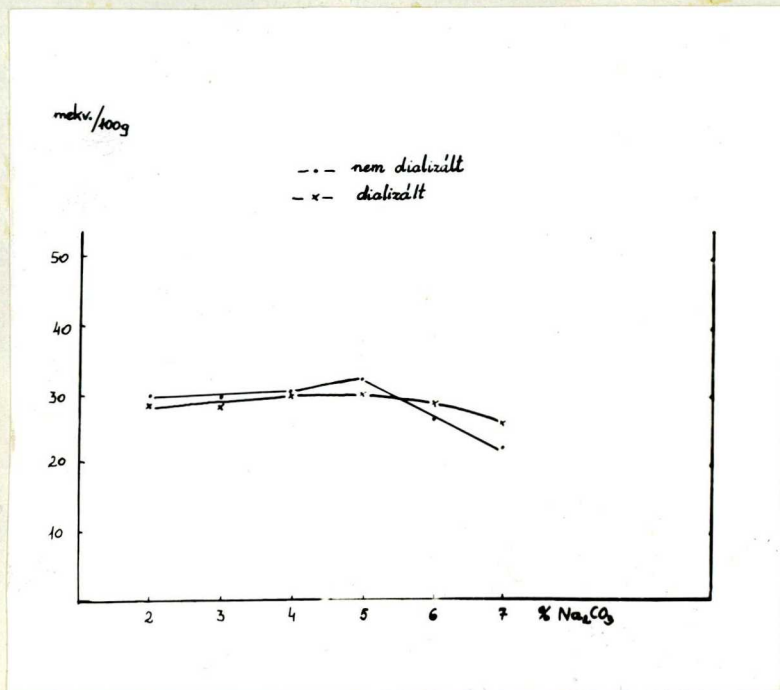
XIII. táblázat

Bentonit frakciók szerves kationmegkötőképesség értékei koaguláltató titrálással

Na_2CO_3 tartalom	Dializálatlan		Dializált	
	C	D	C	D
2 %	29,8	83,2	28,2	76,1
3 %	29,4	83,8	27,8	82,8
4 %	30,1	88,3	29,9	83,4
5 %	32,2	87,6	30,0	89,8
6 %	26,2	85,7	28,8	88,9
7 %	22,4	84,7	25,6	84,5

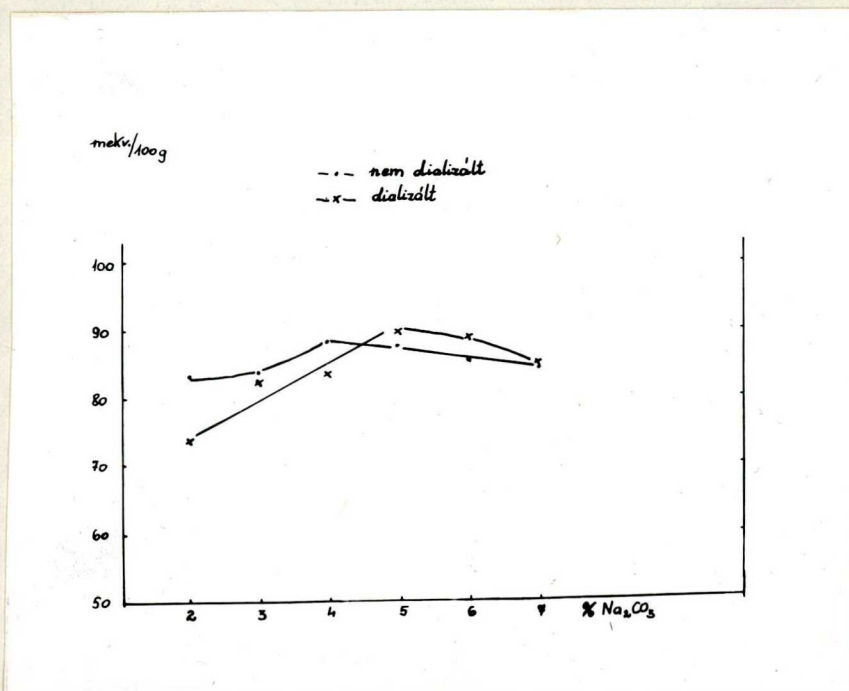
18. ábra

Dializálatlan és dializált C frakciók szerves kationmegkötő-képessége koagulálató titrálással



19. ábra

Dializálatlan és dializált D frakciók szerves kationmegkötőképessége koagulálató titrálással



A D frakciók dializálás előtt és után meghatározott szerves kationmegkötőképesség értékei - ellentétben azok ioncserekapacitásával, illetve savegyenértékével - lényeges mértékben nem térnek el egymástól. Megfigyelhető azonban, hogy a Na_2CO_3 felesleg dializissal történő eltávolítása után a 6 és 7 % Na_2CO_3 -al kezelt bentonit C frakciónak szerves kationmegkötőképessége jóval kisebb mértékben csökken, mint az alacsonyabb Na_2CO_3 tartalmu frakcióké. A viszonylag kis mennyiségű /2-4 %/ Na_2CO_3 -al kezelt bentonit D frakciónak szerves kationmegkötőképessége 5 napig tartó dialízis hatására csökken, a magasabb Na_2CO_3 tartalmuaké viszont növekszik. A D frakciók dializálás után meghatározott szerves kationmegkötőképessége 5 és 6 % Na_2CO_3 tartalomnál enyhe maximumot mutat. Viszonylag legmagasabb szerves kationmegkötőképességet az 5 % Na_2CO_3 tartalmu bentonit dializált D frakciójánál kapjuk.

Ezen kísérleti adatok is azt bizonyítják, hogy a mád-koldui Cs-bentonitra a Na_2CO_3 peptizáló hatást fejt ki és ez a hatás optimális mintegy 5 % Na_2CO_3 esetén.

Kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy a Namontmorillonit szelok elektromos sajátságai jellegzetes töréspontokkal rendelkező görbék szerint változnak

a szerves kationok hatására. A potenciometrikus titrálási görbék első töréspontjának, illetve a konduktometrikus titrálási görbék töréspontjának megfelelő CPCl mennyiség Gudovics és Ovcsarenko szerint /55/ arányos a felületen ekvivalens ioncserével megkötött szerves kationok mennyiségével. A D frakciókra az ily módon számolt szerves kationmegkötőképesség értékeket a frakciók koaguláltató titrálással nyert megfelelő értékeivel összehasonlítva a XIV. táblázatban és a 20. ábrán foglaltam össze.

XIV. táblázat

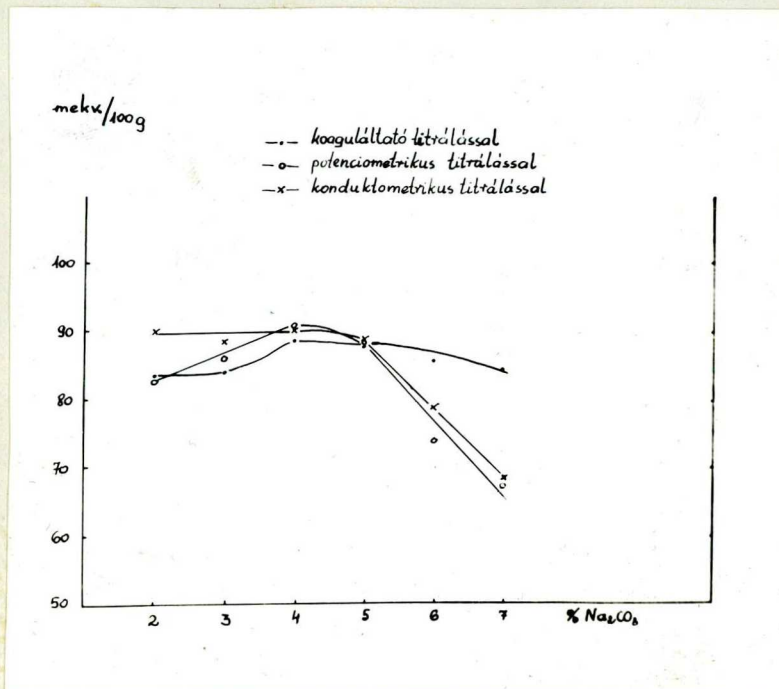
Bentonit frakciók szerves kationmegkötőképessége

mekv./100 g. egységekben

Na_2CO_3 tartalom	Dializálatlan D frakció			Dializált D frakció		
	koag. titr.	pot. titr.	kond. titr.	koag. titr.	pot. titr.	kond. titr.
2 %	83,2	82,5	89,9	76,1	78,2	78,6
3 %	83,8	86,0	88,2	82,8	83,9	82,8
4 %	88,3	90,6	90,1	83,4	83,9	83,0
5 %	87,6	87,4	87,6	89,8	91,8	91,6
6 %	85,7	73,7	78,7	88,9	87,2	90,0
7 %	84,7	71,6	67,2	84,5	82,1	85,2

20. ábra

D frakciók szerves kationmegkötőképessége a nátrium-karbonát tartalom függvényében

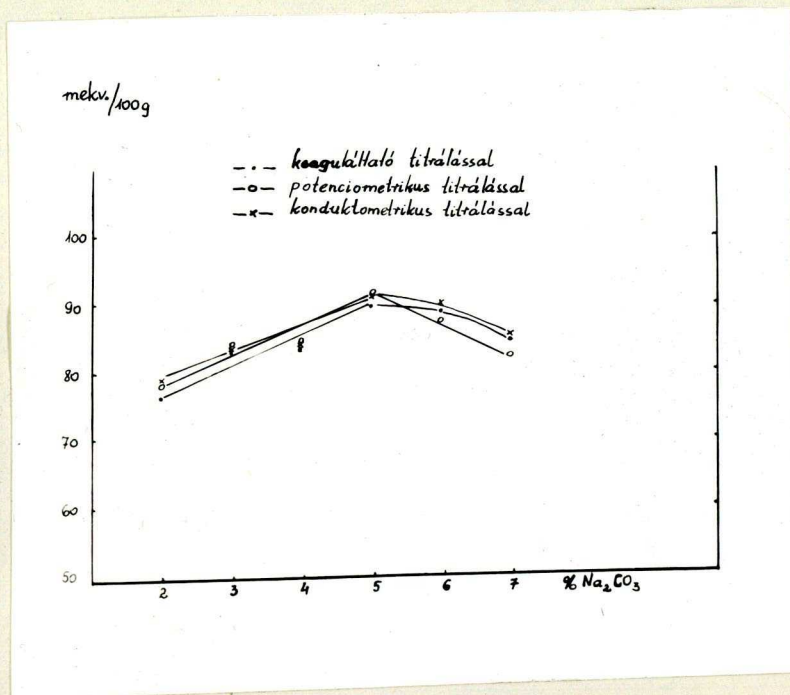


A XIV. táblázat adatai és a 20. ábra alapján kitűnik, hogy a 2-5 % nátrium-karbonáttal kezelt bentonit D frakcióinak különböző módszerekkel meghatározott szerves kationmegkötőképessége nem mutat lényeges eltérést. Nagyobb Na₂CO₃ tartalmaknál viszont az elektrometrikus úton meghatározott értékek lényegesen alatta maradnak a koaguláltató titrálással kapott értékeknek. Az oldatban lévő és az ekvivalens adszorpcióval kötött Na₂CO₃ zavaró hatása tehát sokkal inkább kifejezésre jut az elektrometrikus indikációnál, mint az egyszerű koagu-

láltató titrálásánál. Ezt bizonyítja, hogy a frakciók dialízise után elektrometrikus módszerekkel kapott értékek jó egyezést mutatnak a koaguláltató titrálással nyert értékekkel /XIV. táblázat, 21. ábra/.

21. ábra

Dializált D frakciók szerves kationmegkötőképessége
a nátrium-karbonát tartalom függvényében



Az eddigiek alapján megállapítható, hogy a nátrium-karbonátot tartalmazó nem dializált D frakciók ioncserekapacitását nem lehet megbízhatóan meghatározni sem a Mehlich módszerrel, sem pedig a csvegyenérték mérésével. A szerves kationmegkötőképesség vizsgálata alkalmaznak látszik az ioncserekapacitás meghatározására, de csak abban az esetben, ha optimális mennyiségű nátrium-karbonátot alkalmazunk.

Megfelelő ideig tartó dializálás után a Mehlich módszerrel meghatározott ioncserekapacitásértékek és a szerves kationmegkötőképesség jó egyezést mutatnak. Ezek az értékek megegyeznek az irodalomban található értékekkel.

ÖSSZEFOGLALÁS

1/ A nátrium-karbonátos kezelés hatását vizsgáltam a mád-koldui természetes Ca-bentonit frakcionálhatóságára és a frakciók tulajdonságaira.

2/ Megállapítottam, hogy a Na_2CO_3 -tartalom növekedésével a durva, főleg kísérőásványokat tartalmazó A+B frakció mennyisége 6 % Na_2CO_3 -tartalomig erősen csökken. Ezzel párhuzamosan a középfrakció mennyisége 6 % Na_2CO_3 tartalomig erősen növekszik, attól kezdve nem változik. A finom tiszta, montmorillonitot tartalmazó D frakció viszonylagos mennyisége 4 % Na_2CO_3 tartalomig kismértékben, 4-5 % között nagyobb mértékben, 5 és 7 % között gyakorlatilag nem változik.

3/ Megállapítottam, hogy a frakciók Mehlich szerint mért ioncserekapacitása nagyon különböző. Legnagyobb a D, kisebb a C és minimális az A+B frakciók ioncserekapacitása. Amíg az A+B és C frakciók ioncserekapacitása csak kis mértékben változik a Na_2CO_3 mennyiségével, addig a D frakcióé nagy mértékben növekszik. A Na_2CO_3 felesleg dializissal történő eltávolítása után a frakciók Mehlich módszerrel nyert ioncserekapacitása jó egyezést mutat az irodalomban talált értékkel.

4/ Dialízis segítségével kimutattam, hogy a Na_2CO_3 kémiai oldó hatást fejt ki a bentonitra. Ez a hatás növekszik a Na_2CO_3 mennyiségével.

5/ Meghatároztam a frakciók szerves kationmegkötőképességét koaguláltató, potenciometrikus és konduktometrikus titrálással. Megállapítottam, hogy a dializált szelok és az

optimális mennyiségű nátrium-karbonáttal nyert dializálatlan szolok különböző módszerekkel meghatározott szerves kationmegkötőképessége jó egyezést mutat. A szerves kationmegkötőképesség maximumot mutat 5 % Na_2CO_3 -tartalomnál és jól egyezik a dializált szolok Mehlich módszerrel meghatározott ioncserekapacitás értékével.

6/ Kimutattam, hogy míg a Mehlich-szerinti ioncserekapacitás meghatározást a Na_2CO_3 nagymértékben zavarja, addig a szerves kationmegkötőképességet csak jelentéktelen mértékben befolyásolja.

Irodalom

- 1./ Koch, S. - Strókey, K.J.: Ásványtan. /Tankönyvkiadó, Budapest 1955./ 440.o.
- 2./ Sárosi, L. - Soha, I. - Kelemen, J.: Bentonit az építőiparban /Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1960/ 16.o.
- 3./ Csajághy, G. - Emszt, M. - Szepesi, K.: Földtani Közlemény 87, 273. /1957/.
- 4./ Barna, J.: A bentonitok ipari felhasználása. Mérnöki Továbbképző Intézet 1954.
- 5./ Nemeecz, E.: Földtani Közlemény 83, 182 /1953/
- 6./ Grim, R.: Clay Mineralogy New-York, /1953/
- 7./ Jasmund, K.: Die silicatischen Tonminerale, Weinheim, /1955/
- 8./ Hofmann, U. - Endell, K. - Wilm, D.: Z. Krist. 86, 340 /1933/
- 9./ Buzágh, A.: Magyar Kémiai Folyóirat 56, 7. /1950/
- 10./ Buzágh, A.: MTA.VII.o.Közl. 2. 1-2. 131 /1952/
- 11./ Edelman, C.H. - Favejee, J.C.L.: Z. Krist. 102, 417 /1940/
- 12./ Edelman, C.H.: Verre silicates, ind. 12, 3-6 /1947/
- 13./ Ross, C.S. - Hendricks, S.B.: Minerals of the montmorillonit group. U.S. Geol.Surv.Prof.Pap. 205, /1943/
- 14./ Mc Conell, D.: Am. Mineral. 35, 166 /1950/
- 15./ Johnson, A.L.: J.Am.Ceram.Soc. 32, 210 /1949/
- 16./ Fallmann, H.: Bodenkundliche Forschung /Berlin/ 6. 21 /1938/
- 17./ Mattson, S.: Soil.Sci. 28, 179 /1929/
- 18./ Wiegner, C.: J.Soc.Chem.Ind. 50, 65 /1931/

- 19./ Mattson, S.: Soil.Sci. 42, 109 /1940/
- 20./ Di Gleria, J. - Klimes-Sznuk, A. - Dvoráček, M.:
Talajfizika és talajkolloidika /Akadémiai
Kiadó, Budapest 1957/ 122.o.
- 21./ Keeling, P.S.: Transactions of the British Ceramic
Society Vol.60, /1961/
- 22./ Kunin, R. - Myers, R.: Ionobmennüj szmoli, M.,IL,
1952.
- 23./ Ovcsarenko, F.D.: Hidrofilnocty glin i gliniszüh
m ineralov, Kiev 1961. 120.o.
- 24./ Rothmund, V. - Kornfeld, G.: Z.anorg. u. allgem.
Chem. 103, 129 /1918/
- 25./ Wiegner, G.: J.Soc.Chem.Ind. /London/ 50, 65 /1931/
- 26./ Jenny, H.: Kolloidchem. Beih. 23, 428 /1927/
- 27./ Wiegner, G. - Jenny, H.: Kolloid-Z. 42, 218, 268 /1927/
- 28./ Boyd, G.E. - Schubert, J. - Adamson, A.W.: J.Am.Chem.
Soc. 69, 2818 /1947/
- 29./ Gaus, R.J.: Min.Geol.Paleont, 22, 728 /1913/
- 30./ Vanselow, A.P.: Soil.Sci. 33, 95 /1932/
- 31./ Antipov-Karataev, I.N.: Kolloidnüj Zsurnál 10, 401
/1948/
- 32./ Bauman, W.C.: J.Am.Chem.Soc. 69, 2830 /1947/
- 33./ Buzágh, A.: Kolloid-Z. 47, 370 /1929/
- 34./ Hauser, E.A.: Colloidal Phenomena, New-York /1939/
- 35./ Johnson, A.L. - Norton, F.H.: J.Am.Ceram.Soc. 24,
189 /1941/
- 36./ Weblus, B.: Kolloid-Z. 132, 16 /1953/
- 37./ Hofmann, U.: Kolloid-Z. 69, 351 /1934/
- 38./ Hofmann, U. - Bilke, W.: Kolloid-Z. 77, 238 /1936/

- 39./ Hofmann, U.: Kolloid-Z. 125, 86 /1952/
- 40./ Földváriné Vogl, M.: Földtani Közlöny 84, 121 /1954/
- 41./ Mering, J.: Trans. Faraday Soc. 42 B, 205 /1946/
- 42./ Schaw, B.T.: J. Phys. Chem. 46, 1032 /1942/
- 43./ Bradley, W.F. - Grim, R.: J. Phys. Chem. 52, 1404 /1948/
- 44./ Johnson, A.L. - Norton, F.H.: J. Am. Ceram. Soc. 24,
189-203 /1941/
- 45./ Buzágh, A. - Szepesi, K.: Acta Chimica Acad. Sci. Hung.
Tom. 5, 287 /1955/
- 46./ Hofmann, U. - Hausdorf, A.: Kolloid-Z. 110, 1 /1945/
- 47./ Buzágh, A. - Szántó, F.: Ann. Univ. Sci. Budapestiensis
Sectio Chimica, Tom 3, 85 /1961/
- 48./ Szántó, F.: Kandidátusi disszertáció, Budapest, 1960
- 49./ Barna, J.: Clay Minerals Bulletin 3, 212.
- 50./ Smith, C.R.: J. Am. Chem. Soc. 56, 1561 /1934/
- 51./ Smith, C.R.: U.S. Patent 2,033,856 /1936 márc. 10./
- 52./ Hendricks, S.B.: J. Phys. Chem. 45, 65 /1941/
- 53./ van Olphen, H.: Clay Minerals Bulletin 1, 169 /1951/
- 54./ Jordan, J.W.: J. Phys. Chem. 53, 294 /1949/
- 55./ Gudovics, H.B. - Ovcsarenko, F.D.: Kolloidnűj Zsurnlan
XXV. 407 /1963/
- 56./ Mc Atee, J.L.: Am. Minerolog. 44, 1231 /1959/
- 57./ Szirinszkaja, L.P. - Jermolenko, H.F.: Kolloidnűj
Zsurnal XXIV. 340 /1962/
- 58./ Kurilenko, O.D. - Mihaljuk, R.V.: Kolloidnűj Zsurnal
XXI. 195 /1959/
- 59./ Feuerstenau, D.W.: J. Phys. Chem. 60, 961 /1956/
- 60./ Barna, J.: Bányászati Lapok 1957. 1.

- 61./ Talaj és trágya vizsgálati módszerek. /Mezőgazdasági Kiadó Budapest, 1962/ 193.o.
- 62./ Erdey-Grúz, T. - Proszt, J.: Fizikai-Kémiai Praktikum. /Tankönyvkiadó Budapest, 1951/ 217.o.
- 63./ Lottermoser, A. - Stendel, R.: Kolloid-Z. 83, 37 /1958/
- 64./ Buzágh, A.: Kolloid-Z. 132, 74 /1954/
- 65./ Buzágh, A.: Kolloidika Praktikum /Tankönyvkiadó Budapest, 1962/ 84.o.
- 66./ Correns, C.W.: In Eitel, W. - The physical Chemistry of the silicates /Chicago 1954/ 366.o.
- 67./ Nutting, P.G.: U.S. Geol. Survey, Profess. Paper 197 F, 219 /1943/

