

A MONTMORILLONIT KATIONCSERÉLŐKÉPESSÉGE ÉS ELEKTROKÉMIAI
SAJÁTSÁGAI

Doktori értekezés

Irta és a József Attila Tudományegyetem Természettudományi
Karához benyújtotta

Farkas Mária
okl. vegyész

Szeged, 1964.



Diss. B 129



Dolgozatomat a József Attila Tudományegyetem Kolloid-kémiai Laboratóriumában készítettem, Dr. Szántó Ferenc egyetemi docens ur vezetésével, akinek dolgozatom tárgykörének kijelöléséért, valamint messzemenő támogatásáért e helyen is hálás köszönetemet fejezem ki.

Ugyancsak hálás köszönetemet fejezem ki Dr. Várkonyi Bernát egyetemi adjunktus urnak értékes tanácsaiért.

TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS ÉS IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.§. A montmorillonit szerkezete	1
2.§. A montmorillonit kationcserélőképessége	5
3.§. Az ioncserére vonatkozó elméletek	6
4.§. A montmorillonit cserélhető kationjainak hatása tulajdonságaira	9
5.§. A hidrogén-(illetve hidrogén-aluminium-) montmorillonit	14

II. KISÉRLETI ANYAGOK ÉS KISÉRLETI MÓDSZEREK

1.§. Kisérleti anyagok	19
2.§. Kisérleti módszerek	21

III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

1.§. A Na-bentonit frakciók jellegzése	25
2.§. A Na-bentonit frakciók savegyenértéke és kationcserekapacitása	31
3.§. A Na-montmorillonit szolok savegyenértékének és ioncserekapacitásának változása mosás, ultraszűrés és dialízis hatására	34
4.§. A H-Al-montmorillonit	43

IV. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

1.§. A nátrium-karbonát megoszlása a frakciók között .	47
2.§. A montmorillonit szolok savegyenértékének vál- tozása mosás, ultraszűrés és dialízis hatására	50

3.5. A montmorillonitok ioncserekapacitása	57
4.5. A hidrogén-aluminium-montmorillonit	58
ÖSSZEFOGLALÁS	63
IRODALOMJEGYZÉK	66

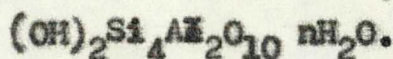
I. BEVEZETÉS ÉS IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A montmorillonit a kaolint mellett az agyagásványok egyik legfontosabb képviselője. A természetben más agyagásványokkal, illetve kvarccal, csillámmal, földpáttal stb. együtt fordul elő. Amennyiben a montmorillonit mennyisége ezekben elég nagy ahhoz, hogy jellegzetes tulajdonságai dominálóvá váljanak, úgy bentonitról beszélünk.

A montmorillonit gyakorlatban is nagyon fontos tulajdonságai - így adszorpció- és ioncserélőképessége, vízben való duzzadása, peptizálhatósága, stb. - természetesen szoros kapcsolatban vannak szerkezetével. Ezek közül talán leginkább a montmorillonit szerkezete és adszorpció, illetve ioncserélőképessége közötti kapcsolatot vizsgálták. Ennek oka az, hogy a megkötött ionok minősége és mennyisége nagy mértékben befolyásolja a montmorillonit összes többi tulajdonságát.

1. §. A montmorillonit szerkezete

A montmorillonit szerkezetére vonatkozó első megállapítások HOFMANN, ENDELL és WILM-től származnak [1] (HEW szerkezet). Eszerint a montmorillonit hármas rétegösszetételű filloszilikát. Alapszerkezetének a pirafillit tekinthető, amelyben két $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ tetraéder-réteg között egy $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ oktaéderréteg helyezkedik el, a rétegek közti kapcsolatot közös oxigénatomok biztosítják. Elméleti összetétele:



Ez a szerkezet töltés tekintetében teljesen kiegyenlített.

Először MARSHALL [2], majd HENDRICKS [3] hangsúlyozták, hogy a montmorillonit Si^{4+} és Al^{3+} mellett mindig tartalmaz más kationokat is. Így a tetraéderrétegben a Si^{4+} -ot részben Al^{3+} , esetleg P^{3+} helyettesítheti, az oktaéderrétegben pedig az Al^{3+} -ot Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , stb. helyettesítheti. Szerintük a tetraéderrétegben a helyettesítés maximálisan 15 %-nyi lehet. Az oktaéderrétegben a helyettesítés kétféleképpen mehet végbe. Egyik lehetőség az, hogy egy Al^{3+} helyébe egy Me^{2+} épül be, a másik lehetőség szerint a csere stöchiometrikus. Tekintve, hogy az oktaéderrétegben minden harmadik oktaéderezes pozíció üres (hidrargillit szerkezet), így a stöchiometrikus helyettesítésre lehetőség van. Amennyiben a csere nem stöchiometrikus, a rácsban negatív töltésfelesleg lép fel. Ennek kiegyenlítése történhetik úgy, hogy az oktaéderrétegben az oxigének hidroxil csoportokká alakulnak, vagy a montmorillonit részecskék felületén kationok kötődnek meg; és ezek az utóbbiak helyettesíthetők.

CSAJÁGHY, EMSZT és SZEPESI [4] nagyszámu elemzési adat alapján a következőket tételezik fel. (1) A tetraéderrétegben a szilíciumot nem helyettesíti aluminium. Ha ugyanis aluminiummal való helyettesítés fordulna elő, akkor az elemzési adatokból számított formulában a szilícium indexének 4-nél kisebbnek kellene lennie, ami ellentmond a kísérleti eredményeknek. (2) Az oktaéder-rétegben a helyettesítés stöchiometrikus. Ugyanis a kísérletileg talált Mg^{2+} -ot és Fe^{3+} -ot átszámolva ekvivalens aluminiumra és hozzáadva a kísérletileg

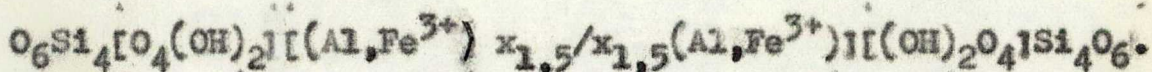
talált aluminiumhoz, az aluminium indexe minden vizagált minta esetében jó közelítéssel 2-nek adódott.

Véleményük szerint a montmorillonit rácsszerkezetében tehát helyettesítés okozta töltésfelesleg nincs. Szerzők felhívják a figyelmet arra, hogy ha a rácsban való helyettesítés lenne a kationcsere oka, akkor a névadó, a Montmorillonból származó agyag kationcserélőképessége minimális lenne, ami nem felel meg a valóságnak.

EDELMAN és FAVEJEE [5] a HEW szerkezet módosítását ajánlották. E módosítás szerint minden második tetraéder csúcsa nem az oktaéder-réteg felé, hanem "kifelé" fordul, és OH csoportot tartalmaz. Ugyancsak OH csoportok foglalják el az aluminiumot tartalmazó oktaédereknek azokat a csúcsait, amelyek nem közösek a tetraéderekkel. Szerzők szerint nem szükséges rácson belüli szubsztitúciót feltételezni a kationcserélőképesség magyarázatára, mivel a tetraéderek OH csoportjának hidrogénje helyettesíthető kationokkal. Az ennek alapján számított kationcserekapacitás azonban jóval nagyobb, mint a kísérletileg meghatározott érték, ezért feltételezték, hogy ^ahidrogénionoknak csak egy része cserélhető. EDELMAN [6] később úgy módosította a feltételezett szerkezetet, hogy a tetraédereknek csak kb. 20 %-a fordul "Kifelé", ami már körülbelül megegyezik a kationcserélőképesség mértékével.

KEELING [7] az eddigiektől eltérően nem módosítja a HEW szerkezetet, hanem elveti azt. Szerinte, ugyanis, ha valóban a pirofillit szerkezetéből vezethető le a montmorillon-

nit szerkezete, akkor indokolt lenne feltételezni, hogy az ásványok folytonos sort alkotnak a pirofillittől a montmorillonitig; azonban ilyen sorozat nem létezik. Másrészt genetikai kapcsolat sincs a két ásvány között. KEELING a montmorillonit szerkezetét a kaolinitéből vezeti le. Szerinte a kaolinit, a rendezetlen kaolinit, az illit és a montmorillonit folytonos sorozatot képeznek. Mint ahogy a sorozatban a kaolinitől a montmorillonitig nő a kétértékű kationok mennyisége a rácsban, éppugy csökken az oktaéderez pozíciókban az Al^{3+} és a külső OH csoportok mennyisége. Gyakori azonban, hogy kémiai elemzéssel több alumíniumot és kevesebb kétértékű fémet lehet meghatározni, mint amennyi a szerző által feltételezett szerkezet alapján várható lenne. Ebben az esetben, mivel az így létrejött egységek instabilisak, ikerkristályok keletkezését feltételezi, ami pseudo pirofillit struktúrának tekinthető:



Vizben azonban az ikerkristályok szétesnek individuális kristályokra. A rácsban tehát eszerint az elképzelés szerint sincs negatív töltésfelesleg. A cserélhető kationok az oktaéder-réteg lényeges alkatrészei. Szerző az ioncserét a zeolitok ioncseréjéhez hasonló folyamatnak tételezi fel.

A fentiekből látható, hogy a szerkezeti feltételezéseket a szerzők igyekeznek összhangba hozni a montmorillonit ioncserélőképességével, illetve a szerkezet alapján próbálják az ioncserét értelmezni. Az is látható azonban, hogy a vélemény-

nyek korántsem egyöntetűek.

2. §. A montmorillonit kationcserélőképessége

A különböző agyagásványok kationcserélőképessége között nagy különbség van; így míg a kaolinit kationcserekapacitása 3-15 mekv/100 g, addig a montmorillonité 80-150 mekv/100 g. A montmorillonit esetében tapasztalható viszonylag magas értékeket a különböző szerzők eltérően magyarázzák.

2.1. JOHNSON szerint [8] a kationcsere az úgynevezett "tört kötésekkel" magyarázható: a rétegek szélein a negatív töltések kiegyenlítésére kationok kapcsolódnak a rácshoz: és ezek kicserélhetők más kationokkal. Ezt az elképzelést alátámasztja az, hogy a részecskék méretének és a kristályosodottság fokának csökkenésével nő a cserekapacitás. Hosszu ideig tartó őrlés hatására, mint ahogy KELLEY és JENNY kimutatta [9], a kationcserekapacitás nagy mértékben megnő.

2.2. A nem stöchiometrikus rácshelyettesítés miatt fellépő negatív töltésfelesleg köti a montmorillonit bázislapjain a cserélhető kationokat. A montmorillonit szerkezetével kapcsolatos elképzelésekből azonban kitűnik, hogy egyes szerzők kétségbe vonják a rács ilyen módon fellépő negatív töltésfeleslegét.

2.3. A bázislapokon lévő OH csoportok hidrogénje helyettesíthető kationokkal. A montmorillonit esetében akkor magyarázható ezzel a kationcsere, ha elfogadjuk az EDELMAN által [6] javasolt szerkezetet. Kérdéses azonban, hogy a

kaolinitnak - amelynek egyik bázislapját OH csoportok borítják, - miért kicsi a kationcserekapacitása.

2.4. KUNIN és MYERS [10] szerint közvetlenül a rács ionok helyettesíthetők. Ez a folyamat akkor mehet végbe, ha a cserélő ionok elég kicsinyek ahhoz, hogy behatoljanak a kristályba. Montmorillonit esetében a szerzők véleménye szerint a SiO és AlO hálót cserélhető egy - és kétértékű kationok, pl. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} kapcsolják össze, amelyek cserélhetők.

2.5. KARGIN és munkatársai szerint [11-14] savas és semleges közegben, tiszta és vegyes gélek, így SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 esetében nem ioncsere, hanem ekvivalens adszorpció megy végbe. Az adszorpció mértéke az adszorbeálódó só oldhatóságától függ és nem specifikus az adszorbeálódó ionra nézve. Az így kialakult felületi rétegben egy elektrolit oldattal érintkezve, a továbbiakban is ekvivalens csere játszódhat le. Szerzők ezt az elgondolást kiterjesztik a szilikátokra is.

2.6. Az előbbiekből kitűnik, hogy az ioncsere magyarázatára több, különböző vélemény található az irodalomban. Kitűnik azonban az is, hogy ezek bizonyos mértékig ellentmondóak, és egyik sem tud teljesen kielégítő magyarázatot adni.

3.5. Az ioncserére vonatkozó elméletek

Az ioncserefolyamatok értelmezésére az alábbi elméleteket szokták alkalmazni:

- (1) kristályrácsion-csere elméletet;

(2) elektromos kettősréteg elméletet, és

(3) a Donnan-féle membrán-elméletet.

3.1. A kristályrácsion-csere elmélet

Az ioncsere azzal a folyamattal analog, amely végbe-
megy egy ionos kristály esetében, ha azt valamilyen elektro-
lit oldatába meritjük. Ebben az esetben a felületen lévő rács-
ionok kicserélődnek az elektrolit megfelelő töltésű ionjával.

A csere mértéke függ:

- 1.) a rácsionok kötéserősségétől,
- 2.) a rácsionok hozzáférhetőségétől,
- 3.) a cserélő ion koncentrációjától,
- 4.) a cserélő ion töltésétől,
- 5.) a rácsion és a cserélő ion méretviszonyától
- 6.) az oldékonysági viszonyoktól.

A zeolitok esetében feltételezik, hogy a rács ionjainak
cseréje a fentiek szerint megy végbe. Ebben az esetben ugya-
nis a struktúra elég porózus ahhoz, hogy a cserélő ionok be-
hatoljanak a rácsba.

Montmorillonit esetében KUNIN és MYERS [10] elmélete
értelmében szintén a rácsionok cserélődnek.

3.2. Az elektromos kettősréteg elmélet

A kolloid részecskék felületének elektromos kettősré-
tege kialakulhat kationok és anionok ekvivalens adszorpciója-
utján. Ez a kettősréteg GOUY [15] és STERN [16] szerint diffúz
szerkezetű, külső ionjai kicserélhetők más, az oldatba vitt
azonos töltésselőjelű ionokra. Mivel az elektroneutralitás
törvényének fenn kell állnia, a csere stöchiometrikus, mértéke

pedig függ a cserélő ion koncentrációjától.

Az elektromos kettősréteg úgy is kialakulhat, hogy belső fegyverzetét maga a kolloid részecske alkotja, a külső fegyverzetet pedig a megkötött ionok. Amennyiben a montmorillonit-rácsban nem stöchiometrikusan megy végbe az $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+}$, illetve a $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ csere, úgy a rács negatív töltéssel rendelkezik, - ez alkotja a kettősréteg belső fegyverzetét - aminek kompenzálására a külső fegyverzetben kationok kötődnek meg; ez utóbbiak cserélhetők.

Míg azonban az ekvivalens adszorpcióval kialakult kettősréteg határkapacitása az elektrolit oldat koncentrációjától függ, addig az utóbbi módon kialakult kettősrétegben az elméleti teljes cserekapacitás - hasonlóan a rácсионok cseréjéhez - független az oldat koncentrációjától.

3.3. A Donnan-féle membrán-elmélet

A Donnan-elmélet ionoknak egy membrán két oldalán történő egyenlőtlen megoszlására vonatkozik, olyan esetre, amikor az egyik oldalon lévő elektrolit kationja vagy anionja nem tud átdiffundálni a membránon.

A montmorillonit esetében a nem diffundáló ion a negatív töltésű montmorillonit micella, a hozzá kapcsolódó, cserélhető ionok pedig diffúzióra képesek. Ebben az esetben a szilárd-folyadék határfelület viselkedik membránként. MATTSON és munkatársai [17,18], valamint DAVIS [19,20] szerint a Donnan-egyensúly érvényes szilikátok esetében is.

KUNIN szerint [21] lényegét tekintve az összes ioncse-

re-elmélet hasonló, amely hasonlóság abban áll, hogy az ioncserének ki kell elégítenie az elektroneutralitás törvényét. Az eltérés a különböző elméletek között csupán a cserehelyek eredetével és helyzetével kapcsolatos.

3,4. Az utóbbi években egyre több törekvés tapasztalható arra vonatkozóan, hogy az ioncserefolyamatokra kvantitatív összefüggéseket keressenek. Az egyenletek lényegében két osztályba tartoznak aszerint, hogy (1) adszorpciós folyamatként fogják fel az ioncserét, vagy (2) a tömeghatás törvényét alkalmazzák.

Többen megkísérelték a FREUNDLICH, illetve LANGMUIR féle adszorpciós egyenletet úgy módosítani, hogy azok az ioncserére is érvényesek legyenek [22, 23, 24].

A tömeghatás törvényének alkalmazására [25-30] lehetőséget az ad, hogy az ioncsere stöchiometrikus és reverzibilis. Alkalmazásánál azonban problémát okoz az, hogy nehéz az ionok aktivitását szilárd állapotban, illetve oldatban megbízhatóan meghatározni. MARSHALL és munkatársai [31-36] agyagmembránnal történő aktivitásmérései nagy jelentőségűek a probléma megoldásában.

4.5. A montmorillonit cserélhető kationjainak hatása tulajdonságaira

Montmorillonit esetében a kationcserét az a körülmény teszi jelentőssé, hogy a cserélhető kationok minősége és viszonylagos mennyisége alapvetően meghatározza részecskéi-

nek felületi töltését, ezen keresztül felületi potenciálját, és így a közöttük működő adhéziós erőket (adhéziós potenciált). Az adhéziós erők pedig döntően befolyásolják a montmorillonit duzzadókéességét, peptizálhatóságát, reológiai tulajdonságait stb. és ezen keresztül gyakorlati alkalmazhatóságát is. Ennek alapján várható, hogy a Ca-, Na-, illetve H-montmorillonit tulajdonságai sok tekintetben jelentősen eltérnek egymástól.

4.1. Vizgőzadszorpció

HENDRICKS, NELSON és ALEXANDER [37] behatóan foglalkoztak különböző kicserélhető kationt tartalmazó montmorillonitok vizgőzadszorpciójával. Vizsgálataikat változó vizgőztenzió mellett végezték. Alacsony relatív vizgőztenzióra vonatkozó eredményeik az alábbiakban foglalhatók össze.

- (1) A montmorillonit vizgőzadszorpciója kétértékű kicserélhető kationok esetében nagyobb, mint egyértékű kationoknál.
- (2) A montmorillonit részecskék felületének hidratációs viszonyai mások kétértékű, mint egyértékű kationok esetében.
- (3) A kétértékű kicserélhető kationok nagyobb mértékben hidratálódnak, mint a felület. (4) Egyértékű kicserélhető kationok: H^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+ viszont nem hidratálódnak, ugyanakkor a felület hidratációja bekövetkezik.

Ezzel a megállapítással szemben áll MACKENZIE véleménye [38], amely szerint Na-montmorillonit esetében alacsony relatív vizgőztenziónál nem a felület, hanem a felületen lévő nátrium-ionok hidratálódnak.

BAVER [39] a montmorillonit vízgőzadszorpciójának magyarázatánál a kicserélhető kationok helyszükségletét veszi figyelembe. Szerinte az adszorpció annál nagyobb mértékű, minél kevesebb helyet foglalnak el a felületen a kicserélhető kationok, mert ezáltal nagyobb hely marad az adszorbeálódó vízmolekulák számára. Tekintve, hogy a nátriumion felületigénye jóval nagyobb, mint a hidrogén-ioné, né, vagy a vele egyenértékű kalcium-ioné, kvalitatíve jól értelmezhető az egyértékű, illetve a kétértékű kicserélhető kationt tartalmazó montmorillonit vízgőzadszorpciójában mutatkozó különbség. Az elképzelés hiányossága, hogy egyáltalán nem veszi figyelembe a kicserélhető kationok hidratációját.

4.2. Duzzadás és peptizáció

A fentiektől eltérően viselkednek a különböző kicserélhető kationokat tartalmazó montmorillonitok nagy relatív vízgőztenzióknál és még inkább folyékony víz jelenlétében. HOFMANN és munkatársai [40, 41, 42] megállapították, hogy a Ca-, H-, Na-montmorillonit sorrendben nő a vízfelvétel és a duzzadás, valamint ezzel párhuzamosan a rétegek közti távolság is. Ez a sorrend pedig ellentétes a vízgőzadszorpciónál kapott sorrenddel. Ennek oka feltételezhetően az, hogy más tényezők hatnak a vízgőzadszorpciónál és mások a duzzadásnál. HENDRICKS és munkatársai szerint [37] vízgőzadszorpció esetében a kationok hidratációs viszonyai a mérvadók. Ugyanakkor HAUSER [43], valamint JOHNSON és NORTON [44]

megállapították, hogy duzzadás szempontjából a felületen lévő kationok disszociációja a döntő. A montmorillonitok disszociációját az szabja meg, hogy a kicserélhető kationok milyen erősen kötődnek a részecskék felületéhez. A kationok kötősszilárdságára vonatkozóan HAUSER megállapította [43], hogy érvényes a vegyértékűség és a liotrop sor szabálya, amely alól csupán a hidrogén-ion képez kivételt. Eszerint a Ca-montmorillonit kisebb mértékben disszociál, mint a Na-montmorillonit. Így értelmezhető, hogy a Ca-montmorillonit rosszul duzzad vízben és nem peptizálódik, a Na-montmorillonit duzzadása viszont olyan nagymértékű lehet, hogy bekövetkezik a peptizáció.

4.5. Stabilitás

WEBLUS egyagszuszpenziók stabilitását vizsgálta [45]. Megállapította, hogy a szuszpenziók stabilitása annál nagyobb mértékű, minél nagyobb töltéssel rendelkeznek a részecskék. A különböző kicserélhető kationokat tartalmazó agyagok disszociációképessége különböző, így eltérő lehet töltésük és stabilitásuk is. Vizsgálta a H-agyagnak Na-agyaggá történő átalakításakor beálló stabilitásnövekedést. Szerző szerint a Na-agyag nagyobb stabilitásának oka az, hogy a rosszul disszociáló hidrogén-ion helyébe a jól disszociáló nátrium-ion lép. A maximális stabilitás annál a nátrium-hidroxid koncentrációnál tapasztalható, amelynél a felületi disszociáció maximális volta miatt a legnagyobb a részecskék töltése. Ca-agyagok esetében megállapította, hogy az alkáli-karbonátok stabilizáló képessége nagyobb, mint a megfelelő

hidroxidoké. Ennek okát abban látja, hogy kalcium-ionokkal a karbonát-ionok rosszul oldódó csapadékot képeznek, és így teljesebbé válhat az ioncsere. Stabilizátorként tehát általában azok az alkáli-sók alkalmazhatók jól, amelyeknek anionja a kalcium-ionnal csapadékot képez, így pl. az alkáli-szilikátok és alkáli-foszfátok.

WEBLUS [45] alapvető fontosságu összefüggésekre hívja fel a figyelmet, - de mint Szántó rámutat [46] - felfogása az állandóság kérdéséről egyoldalú, mivel az elektrokémiai változások következtében fellépő peptizációt és az ebből eredő stabilitásváltozást nem veszi figyelembe.

BUZÁGH és SZEPESI szerint [47] a Ca-bentonit Na-bentonittá történő átalakításakor bekövetkező stabilitásváltozást -megfelelő körülmények között - fel lehet használni a bentonitok montmorillonit-tartalmának meghatározására. Szerzők megállapították, hogy (1) az átalakításhoz olyan alkáli-sót kell alkalmazni, amely a kalcium-ionokkal rosszul oldódó csapadékot képez, (2) az alkáli-sót feleslegben kell alkalmazni, (3) az átalakításhoz szükséges alkáli-só feleslege még nem csökkenti észrevehetően az alkáli-montmorillonit szol stabilitását.

BUZÁGH munkájában [48] H-montmorillonit szolok állandóságával foglalkozik. Elektrolitek koaguláltató hatását vizsgálva kimutatja, hogy a nagyobb kationcserkapacitású (T-értékű) szuszpenzióknak nagyobb a koaguláló értéke, mint a kisebb ioncserkapacitású szuszpenzióké. A nagyobb T-értékű szuszpenziók tehát kevésbé érzékenyek, azaz nagyobb

állandóságaik, mint a kisebb T-értékek.

5.9. A hidrogén- (illetve hidrogén-aluminium-)
montmorillonit

A H-agyagásvány előállítására a gyakorlatban három módszert szoktak alkalmazni: (1) hig ásványi savval történő kezelést, (2) elektrodialízist és (3) savas kationcserélő gyantával ioncserét. Az agyagásvány reakcióképességétől és az átalakítás körülményeitől függően (HIGDON és MARSHALL [49]) H-agyagásvány, illetve H-Al-agyagásvány jöhet létre, de előfordul az is, hogy az agyagásvány dekomponálódik. Az irodalmi adatok tanulsága szerint tiszta H-agyag előállítása nagyon nehéz [49, 50, 51]. Elektrolízissel csak H-Al-agyag állítható elő. Több szerző véleménye szerint [49, 51] a savas kezelés módjától függően egyaránt keletkezhetik H-agyag, vagy H-Al-agyag. McAULIFFE és COLEMAN kimutatta [53], hogy a H-agyag normál hőmérsékleten rövid idő alatt átalakul H-Al-agyaggá, alacsony hőmérsékleten azonban egyideig változatlan marad. Savas kationcserélő gyantával frissen előállított termék lehet H-agyag [49], vagy H-Al-agyag [54].

Annak bizonyítására, hogy az elektrodialízissel előállított H-agyagban aluminium-ionok foglalják el a cserepozíciók egy részét, PAVER és MARSHALL [50] az agyagot neutrális sóoldattal kezelte. A sók aluminiumot szabadítottak fel. A felszabadított aluminium mennyisége a sókoncentrációval egy maximális értékig nő, és ez megközelítőleg ekvivalens az agyag ioncserekapacitásával. MUKHERJEE és munkatár-

sai [55, 56] a montmorillonitot bárium-kloriddal és savval kezelték. Ismételt bárium-kloridos és savas kezelés után az alumínium mennyisége jelentősen, a hidrogén mennyisége pedig kisebb mértékben csökken. Négy ciklus után a hidrogén aránya az alumíniumhoz képest nagyon nagygyá válik. Ezzel párhuzamosan nagy mértékben csökken a montmorillonit ioncserekapacitása, ami az agyag jelentős mértékű leépülését jelzi. Ezt megerősíti amikroszkóposan oldott szilícium-dioxid megjelenése.

A különböző módszerekkel előállított H-, illetve H-Al-agyagok savas karakterének vizsgálata céljából számos kutató alkáli-, illetve alkáliföldfém-hidroxidokkal titrálta ezeket a rendszereket. A változásokat különböző módszerekkel regisztrálták: így potenciometrikan, konduktometrikan, illetve nagyfrekvencián. A konduktometrikus és nagyfrekvenciás titrálással kapott görbék nagyon hasonló lefutásuak [54].

A sav-agyagásványok konduktometrikus titrálással kapott görbéi két típusuak: (1) A görbék egy törésponttal rendelkeznek, hasonlóan erős savnak erős bázissal történő titrálásánál kapott görbéjéhez. Az irodalmi adatok szerint [49] ez a görbetípus tiszta H-agyagokra jellemző. (2) A görbéknek két töréspontjuk van, hasonlóan a többbázisu savak titrálásánál kapott görbékhez. Sav-agyagásványok esetében az ilyen típusu görbék értelmezése különböző lehet. A kutatók egy részének véleménye szerint [57] a sav-agyagásványok kétbázisu savnak tekinthetők, és ennek alapján értelmezik a

két töréspont. Újabb vélemények szerint [54, 58] azok a sav-agyagásványok, amelyeknek konduktometrikus titrálási görbéin két töréspont jelentkezik, H-Al-ásványok. LOW szerint [58] az első töréspont a cserélhető hidrogén neutralizációjának felel meg. Ezen a szakaszon a vezetőképesség csökken, mivel kisebb vezetőképességű Na-Al-agyagásvány keletkezik a H-Al-agyagásványból. A vezetőképességi görbe második szakasza az abszcisszával közel párhuzamos egyenes. Ezen a szakaszon az agyagásvány cserepozícióban lévő aluminium-ionjainak reakciója következik be. Ez a folyamat lassú. Elméletének bizonyítására LOW mesterségesen előállított ismert összetételű, kevert H-Al-bentonitokat. Hasonló vizsgálatokat végzett ^RHAWARD és COLEMAN [51]. Előállítottak sav-bentonitokat elektrodializissal, savas ioncserélő gyantával, 1 n sósavval történő gyors, illetve 0,1 n sósavval való ismételt kezeléssel. Készítettek aluminium-ionokkal különböző mértékben telített bentonitokat is és összehasonlításként vizsgálták a hidrogénnel, illetve aluminiummal telített ioncserélő gyanták konduktometrikus és potenciometrikus titrálási görbéit. A kapott görbék alakját összehasonlítva arra következtettek, hogy elektrodializissal és híg savas kezeléssel előállított rendszerekben az aluminium-ionok a dominálók, míg az ioncserélő gyantával, illetve 1 n sósavval átalakított anyag H-bentonit. Szerzők feltételezik, hogy 0,1 n sósavban a kristályok széléről annyi aluminium oldódik le, hogy az aluminium kiszorítja a cserehelyekről a hidrogént. Hasonló a helyzet elektro-

lizis alkalmazásokat. Ugyanakkor 1 n sósavval történő gyors kezelésnél az alumínium oldási sebessége, és így az oldatban lévő alumínium koncentrációja nem elég nagy ahhoz, hogy ez a csere végbemenjen. Hasonlóképpen ioncserélő gyantával történő átalakításnál az alumínium rácsból való kioldódási sebessége lassu a cserefolyamathoz viszonyítva. Szerzők a fentieket semlegesítési hő mérésekkel is alátámasztották.

Míg az elektrodialízissel előállított sav-agyagásványokat a különböző szerzők egyértelműen H-Al-rendszereknek tekintik, addig a savas ioncserélő gyantával kezelt agyagásványok esetében eltérők a vélemények [49, 51, 54]. LAI és munkatársai [54] wyomingi bentonitot, illáitet és kaolinitet vizsgálva azt találták, hogy az átalakításkor H-Al-agyagásvány keletkezik. Méréseik szerint a frissen előállított sav-bentonit teljes cserekapacitásának 80 %-a hidrogéntől, 20 %-a pedig alumíniumtól származik. Mivel a titrálást közvetlenül az előállítás után végezték el, feltételezik, hogy a hidrogénnek alumíniummal történő kicserélődése gyorsan megy végbe, ami a kristályszelek tört kötéseinél a legvalószínűbb. Öregedés hatására a titrálási görbe két töréspontjának egymáshoz viszonyított helyzete megváltozik. Mindkét töréspont a kisebb lugegyenértékek felé tolódik el, de a hidrogénnek megfelelő lugegyenérték csökkenése jóval nagyobb mértékű mint az alumíniumé. Az alumínium mennyiségének a hidrogén rovására történő megnövekedése valószínűleg azzal magyarázható, hogy idővel a bázislapokon elhelyezkedő hidrogéneket is részben a rácsból kioldódó alumínium helyettesíti. A második töréspont

kis mértékű balra tolódása szerzők szerint a rács leépülésének lehet a következménye.

Az irodalmi adatokból kitűnik, hogy a montmorillonit ioncserének tanulmányozásával sokat foglalkoztak, de az ezzel kapcsolatos kérdések még ma sem tisztázottak. Fokozottan vonatkozik ez a Ca-bentonitnak nátrium-karbonáttal Na-bentonittá történő átalakítására. Egyáltalában nem találtam adatokat pl. arra vonatkozóan, hogy az így nyert montmorillonit mennyi nátrium-iont tartalmaz cserepozícióban, illetve milyen mértékben kell a nátrium-karbonát ekvivalens adsorpciójával számolni. Hasonlóképpen érdekesek a Na-montmorillonitnak sav-montmorillonittá történő átalakításakor lejátszódó folyamatok is.

Ezért vizsgáltam egyrészt a nátrium-ion megoszlását nátrium-karbonátos kezeléssel előállított Na-bentonitokban, másrészt különböző módon előállított H-montmorillonitok elektrokémiai sajátosságait és ioncserélőképességét.

II. KISÉRLETI ANYAGOK ÉS KISÉRLETI MÓDSZEREK

1.§. Kísérleti anyagok

Kísérleteimhez kiindulási anyagként komlósi^{ka}-, mádi-, és wyomingi- (Vol Clay) bentonitot használtam. A komlóskai- és a mádi-bentonit természetes formájában zömmel kalcium-agyagásványt tartalmaz, amiből megfelelő eljárással nátrium-, illetve hidrogén-agyagásványt állítottam elő, míg a wyomingi bentonitot átalakítás nélkül frakcionáltam.

1.1 A bentonitok előkészítése

A természetes bentonitokat golyósmalomban megőröltem, majd DIN-30-as szitán átszitáltam. Nedvességtartalmukat 110°C-on történő szárítással határoztam meg. Mind a komlóskai-, mind a mádi-bentonit 90 % nedvességet tartalmazott, a wyomingi bentonit nedvességtartalma 8,8 % volt.

1.2. A nátriumbentonitok előállítása

A Ca-bentonitnak Na-bentonittá történő átalakítását BUZÁGH - SZEPESI módszere [47] nyomán végeztem el. Az átalakításhoz 5 %-os nátrium-karbonát oldatot használtam. A bentonitból először desztillált vízzel pépet készítettem, majd a nátrium-karbonát oldatból állandó keverés közben anyagot adtam az anyaghoz, hogy a száraz bentonit 5 % nátrium-karbonátot tartalmazzon. A nagymértékben duzzadt anyagot egy napig állni hagytam, közben néhányszor megkevertem, majd vízfürdőn szárazra pároltam. Golyósmalomban megőröltem és DIN-30-as szitán átszitáltam.

1.3. A nátrium-bentonit frakciók előállítása

A Na-bentonitokból a frakcionáláshoz 1 %-os vizes szuszpenziót készítettem. Az anyag jó dezaggregálása érdekében a Na-bentonitot kis részletekben, állandó intenzív keverés közben adtam a desztillált vízhez. Ilyen módon először töményebb, kb. 4 %-os szuszpenziót készítettem. Az anyagot egy napig duzzasztottam, közben vibrokeverővel többször megkevertem. Ezután a szuszpenziót 1 %-osra hígítottam.

A szuszpenzió durvább komponenseit 25 cm ülepitési magasság mellett 180 óráig ülepitve távolítottam el. A kiülepedett frakciót A+B-vel jelöltem. Ez a frakció zömmel kvarcot tartalmaz (II. és III. táblázat). Mennyiségét szárazra párolás után meghatároztam.

A szuszpenzióban maradt anyagot centrifugálással további két frakcióra bontottam. A centrifugálást FS-45 típusú szupercentrifugával hajtottam végre, 30,000 fordulat/perc fordulatszám mellett. A betáplált szuszpenzió átfolyási sebessége 250 ml/perc volt. A dobba kicentrifugálódott frakció jele C, a dobon áthaladt frakció jele D. A frakciók mennyiségét aliquot rész szárazra párolásával határoztam meg. A C frakció zömmel durvább montmorillonitot, a D pedig nagy diszperzitásfoku montmorillonitot tartalmaz (II. és III. táblázat).

1.4. A hidrogén-montmorillonitok előállítása

A fentiek szerint előállított Na-montmorillonit szokat (D frakciók) sósavval történő kezeléssel H-montmorillonittá alakítottam át. A savazáshoz 2 n sósavat használtam,

a szol 0,42 %-os volt. A sósavat kis részletekben, állandó keverés közben addig adtam a szolhoz, amíg pH-ja pH=1 lett.

1.5. A felhasznált vegyszerek

Vizsgálataimhoz az alábbi p.a. minőségű vegyszereket használtam fel: Merek gyártmányu nátriumkarbonátot, Reanal gyártmányu natrium-hidroxidot, sósavat, kénsavat, bárium-kloridot, kalcium-kloridot, kálium-bikromát^{ot}, nátrium-tioszulfátot. Az alkalmazott trietanolamin puriss. minőségű volt.

2.5. Kísérleti módszerek

A Na-bentonittá történő átalakítás, majd frekcionálás során a Na-montmorillonit szolban feldusult a nátrium-karbonát. Eltávolítására különböző módszereket alkalmaztam.

2.1. Vizes-propanolos mosás

A 0,4-0,5 g anyagot tartalmazó nátrium-montmorillonit szolt vízfürdön szárazra pároltam. A nátrium-karbonát kimosására 67 térf.% propanolt tartalmazó desztillált vizet használtam, amelynek össz térfogata 200 ml volt. A mosófolyadékot részletekben (először 50 ml-t, majd 25-25 ml-t) adtam az anyaghoz. Az első részlet hozzáadása után 24 óráig állni hagytam az anyagot a mosófolyadékkal, majd LC 3 típusu billenőküvvetés centrifugával 8000 fordulat/perc fordulatszám mellett 15 percig centrifugáltam. A tiszta folyadékot az üledékről leszívtam és a kimosást hatszor megismételtem. Mind az összegyűjtött mosófolyadékokat, mind pedig az üledéket szárazra pároltam. A mosófolyadék szárazmaradékát 100 ml desztillált

vizben oldottam, az üledéket pedig ugyancsak 100 ml desztillált vízben szuszpendáltam. A használt propenollal vakprobát végeztem.

2.2. Ultraszűrés

Az ultraszűréshez nyomás ultraszűrő készüléket használtam [59]. Az ultraszűrő hárttyát NIKE 203-as zselatinált lakkgypotból készítettem. A vízzel savmentesen mosott és levegőn megszárított lakkgypotból kb. 1,2 %-os 1:1 alkohol-éteres oldatot állítottam elő. A hárttyát 25 percig hagytam szobahőmérsékleten párologni [59].

2.3. Dialízis

A dialízist a Kalle cég (A.-G., Wiesbaden-Biebrich) által előállított dializálóhüvellyel végeztem. A dializáló hárttya aktív felülete 600 cm^2 , a külső és belső folyadék aránya 1:1 volt. A külső folyadékot a dialízis kezdetén (1 napig) óránként, majd naponta kétszer cseréltem.

2.4. Konduktometrikus titrálás

A konduktometrikus titrálást Radelkisz 921-es típusú konduktométerrel, 25°C -on végeztem. A frissen kormozott platina elektrodok kapacitását ERDEY-GRUZ: Fizikai-kémiai praktikum -ban [60] leírtak szerint határoztam meg. A titrált szolok térfogata 50 ml, illetve 100 ml, szárazanyagtartalma 0,4-0,5 % volt. A nátrium-montmorillonit szolok sávegyenértékét megfelelő töménységű sósav oldattal határoztam meg. A konduktometrikus titrálás előtt a legkedvezőbb sósav koncentrációt metilvörös indikátor jelenlétében végzett közelítő

titrálással kerestem meg. A konduktometrikus titrálásnál a sósav-oldatot 1 ml-enként adagoltam a vizsgált mintához. Minden sósav-részlet hozzáadása után 1 percig kevertem az anyagot, majd további 1 perc várakozás után mértem az ellenállást. A savfogyásokat milliekvivalens nátrium-ionra számoltam át és 100 g szárazanyagra vonatkoztatva adtam meg (mekv/100 g).

A szolok fajlagos vezetőképességét a $\kappa = c/r$ összefüggés alapján számítottam, ahol c a vezetőképességi edény kapacitása, r a mért ellenállás.

A H-montmorillonit szolok lúgegyenértékének meghatározását a fentiek szerint végeztem el. A titrálást megfelelő töménységű - karbonátmentes, faktorozott nátriumhidroxid oldatból, közvetlenül felhasználás előtt, pontosan hígított - nátriumhidroxid oldattal végeztem.

2.5. Kationcserekapacitás meghatározás

Az ioncserekapacitást MENLICH módszerével [61] határoztam meg. Megfelelő térfogatú szolt vízfürdön szárazra pároltam, majd a száraz anyagot achát-mozsárban elporítottam és nedvesség-tartalmát 110°C-on történő szárítással meghatároztam. A vizsgálatot 0,5 g anyaggal végeztem, amit 40 g ionmentes, durvaszemcsés kvarchomokkal kevertem el. A homok ionmegkötőképességét vakpróbával meghatároztam és a kationcserekapacitás kiszámításánál figyelembe vettem.

2.6. Röntgenanalízis

A röntgen vizsgálatokat a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetében végezték el, egy Philips-

C.H.F. Müller-Diffraktograph segítségével.

2,7. Kémiai analízis

Az anyagok kémiai analízisét az Állami Földtani Intézet Kémiai Osztályán végezték el. A kalcium mennyiségének meghatározása oxalát formájában való leválasztás, majd szűrés, mosás és oldás után kálium-permanganátos titrálással; a nátrium mennyiségének meghatározása pedig lángfotometrián történt.

2,8. Differenciál termikus analízis

A DTA felvételeket az Állami Földtani Intézet Kémiai Osztályán végezték el, az Intézetben megépített készülékkel [62].

III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

1.§. A nátrium-bentonit frakciók jellemzése

1.1. A frakciók mennyiségi megoszlása

A vizsgált Na-bentonitokat a II/1.4. pontnak megfelelően A+B, C és D frakciókra bontottam.

I. táblázat

A frakciók mennyiségi megoszlása

A frakció jele	mádi %	komlóskai %	wyomingi %
A+B	48,8	36,2	60,0
C	11,7	18,0	17,4
D	39,5	45,3	22,4

Az I. táblázatból kitűnik, hogy a wyomingi Na-bentonit peptizálódik a legkevésbé; viszonylag sok durva A+B frakciót tartalmaz és a közepes diszperzitásfoku C frakció mennyisége is nagy a D frakcióhoz viszonyítva. A nátrium-karbonátos kezeléssel előállított komlóskai és mádi bentonitot összehasonlítva látjuk, hogy a komlóskai bentonit jobban peptizálható mint a mádi. Az A+B frakció mennyisége jelentősen kisebb, ugyanakkor a C és D frakciók mennyisége nagyobb, mint a mádi bentonit esetében.

**1,2. A frakciók röntgenanalizissal megállapított ásványi
összetétele**

II. táblázat

A komlóskai Na-bentonit frakciók ásványi összetétele

ásvány megnevezése	ásványok	%-os	aránya
	A+B	C	D
montmorillonit	14	96	100
kaolinit	-	-	-
földpát	2	-	-
kvarc	77	1	-
krisztobalit	6	1	-
kalcit	1	2	-

III. táblázat

A mádi Na-bentonit frakciók ásványi összetétele

ásvány megnevezése	ásványok	%-os	aránya
	A+B	C	D
montmorillonit	11	92	100
kaolinit	2	5	-
földpát	8	-	-
kvarc	70	3	-
krisztobalit	2	-	-
kalcit	7	-	-

Mindkét bentonit D frakciója a röntgenanalízis szerint (II. és III. táblázat) tiszta montmorillonitnak tekinthető. A C frakciók zöme szintén montmorillonit; a komlóskai bentonit esetében kevés kvarc, krisztobalit és kalcit, a mádi bentonit esetében pedig kvarc és kaolin szennyezi. Az A+B frakciók nagy része kvarc, de elég nagy a montmorillonit tartalmuk is, ami feltételezhetően rosszul peptizálódott Ca-montmorillonitból származik.

1,3. A bentonitoknak és frakcióiknak kémiai elemzéssel meghatározott kalcium és nátrium tartalma

A komlóskai és a mádi bentonit zömmel Ca-ásvány, ezért a nátrium-karbonátos kezelés után az ioncsere-folyamat nyomonkövetése szempontjából célszerűnek látszott meghatározni a frakciók kalcium és nátrium tartalmát.

IV. táblázat

A mádi bentonitnak és frakcióinak kalcium és nátrium tartalma

anyag jele	Ca		Na	
	g/100g	g/fr.	g/100g	g/fr.
Ca-bentonit	0,65	-	0,12	-
Na-bentonit	0,63	-	2,20	-
A+B	0,74	0,36	0,39	0,19
C	0,49	0,06	1,01	0,12
D	0,66	0,25	4,89	1,93
Összesen:	-	0,67	-	2,24
dializált D	0,61	0,24	0,42	0,16

fr. = frakció

V. táblázat

A komlóskai bentonitnak és frakcióinak kalcium és nátrium tartalma

anyag jele	Ca		Na	
	g/100g	g/fr.	g/100g	g/fr.
Na-bentonit	1,30	-	2,55	-
A+B	1,63	0,59	0,82	0,29
C	0,75	0,14	1,39	0,25
D	0,76	0,34	4,32	1,96
Összesen:	-	1,07	-	2,50
dializált C	0,76	0,14	0,53	0,09
dializált D	0,85	0,38	0,50	0,22

A (IV. és V.) táblázatból az alábbiak állapíthatók meg.

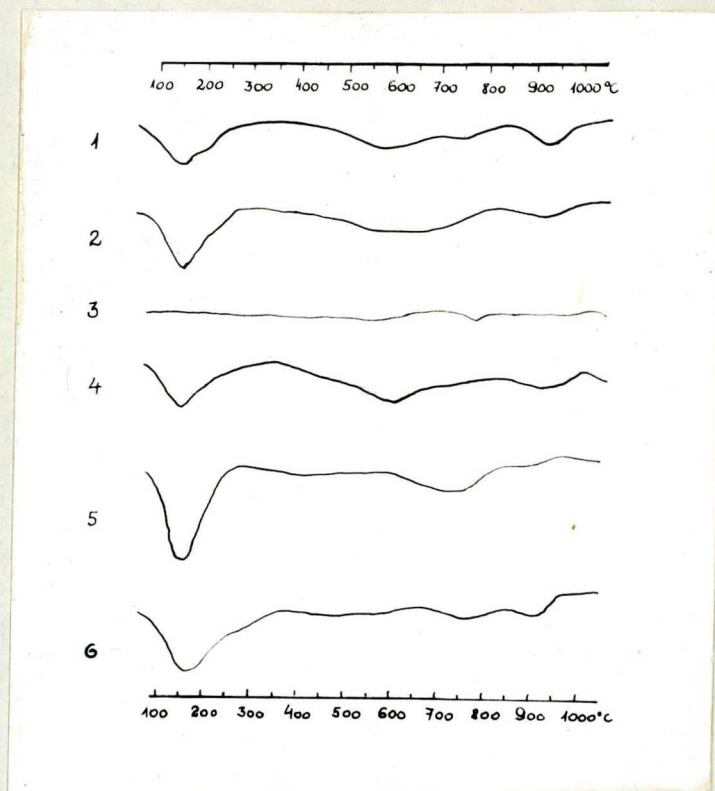
(1) A kalcium-tartalom az A+B frakcióban a legnagyobb és legkisebb a C frakcióban. Az A+B frakció viszonylag nagy kalcium-tartalma származhatik egyrészt abból, hogy a nátrium-karbonát nátrium-ionjai kicserélték a montmorillonit cserepozícióban lévő kalcium-ionjait, ami kalcium-karbonát formájában a durva frakcióval kiülepedett; másrészt a nem peptizálódott Ca-montmorillonittól; végül a frakcióban jelenlévő - a röntgenanalízis alapján kimutatott - kalcittól (főleg a mádi bentonit esetében). A C és a D frakciók kalcium-tartalma valószínűleg részben az át nem alakított Ca-montmorillonitnak, részben a nagy diszperzitásfokú kalcium-karbonátnak tulajdonítható.

(2) A nátrium zömmel a D frakcióban található, a C frakciónak ugyanakkor feltűnően kicsi a nátrium-tartalma. (3) A D frakció nátrium-tartalma dialízis hatására nagy mértékben lecsökken.

1.4. A bentonitoknak és frakcióiknak differenciál termikus elemzése

1. ábra

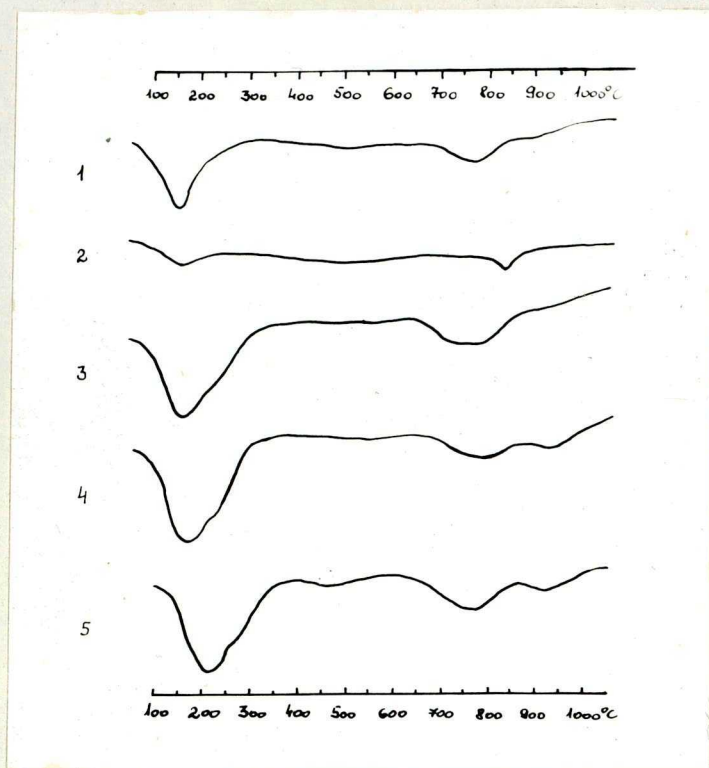
A mádi bentonitnak és frakcióinak DTA görbéi



1. Ca-bentonit, 2. Na-bentonit, 3. A+B frakció,
4. C frakció, 5. D frakció, 6. dializált D frakció

2. ábra

A komlóskai bentonitnak és frakcióinak DTA görbái



1. Na-bentonit, 2. A+B frakció, 3. C frakció,
4. dializált D frakció, 5. dializált C frakció.

A DTA görbéken (1. és 2. ábra) jól látható a 100-250 °C-os endoterm csucs, amely az adszorptíve kötött víz távozásának a következménye. Az irodalmi adatok [37] szerint a csucs alakja a kicserélhető kationoktól függ. Néhány egyértékű kation, így a Na^+ , K^+ , Cs^+ esetében a csucs egyszeres, kétértékű kationok, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} esetében pedig kétszeres,

illetve nagyobb relatív páratartalomnál Mg esetében háromszoros.

A mádi természetes bentonit első endoterm csucsa kettős, ami feltételezhetően a kicserélhető kalcium-ionoktól származik. Nátrium-karbonátos kezelés hatására a csucs kettős jellege majdnem teljesen eltűnik. Az anyag C és D frakciója szintén egyszeres endoterm csucst mutat, a D frakció esetében élesebb és nagyobb minimummal mint a C frakciónál. Összehasonlítva a dializált és a dializálatlan D frakciók görbéit láthatjuk, hogy a dializált montmorillonit endoterm csucsa kevésbé éles lefutású; 250 °C-on lapos kis minimum észlelhető.

A komlóskai Na-bentonitnak a mádihoz hasonlóan egyszeres endoterm csucsa van 100-250 °C között. A C, a dializált C és a dializált D frakció ugyanakkor az éles minimum mellett kis lapos minimumot mutat, amely kifejezettebb a dializált frakciók esetében.

A DTA görbék menetéből úgy tűnik, hogy nátriumkarbonátos kezelés hatására eltűnik ugyan a Ca-montmorillonitra jellemző kettős endoterm csucs, de ha dializissal eltávolítjuk a nátrium-karbonát nagy részét, ismét megjelenik. Ebből arra lehet következtetni, hogy a viszonylag nagy mennyiségben jelenlévő nátrium-karbonát fedi el a csucs kettős jellegét.

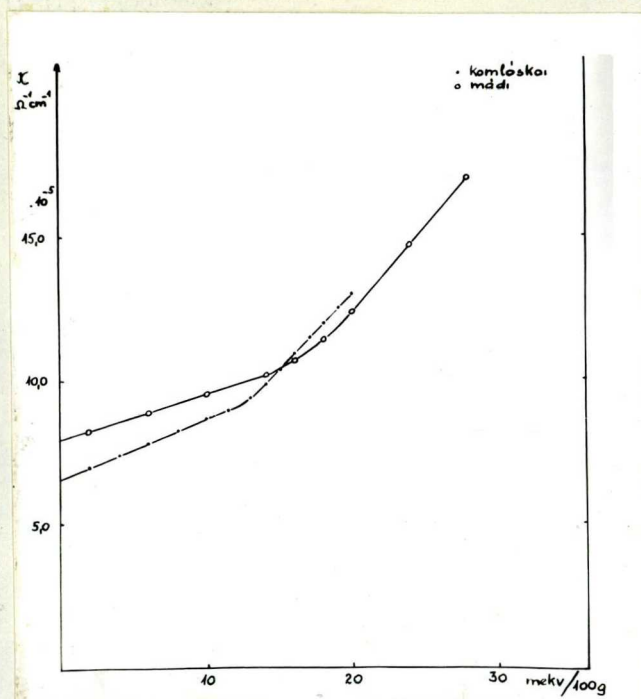
2.3. A Na-bentonit frakciók savegyenértéke és kationcserekapacitása

A konduktometrikus titrálási görbékől a vizsgált anya-

gok savegyenértékét az irodalomban leírtaknak megfelelően [46] állapítottam meg. A szuszpenzió, illetve szol fajlagos vezetőképességét ábrázoltam (3. és 4. ábra) a milliekvivalensre kifejezett savfogyás függvényeként. A görbék általában két, közelítőleg lineáris szakaszból állnak; egy kis mértékben emelkedő, vagy csökkenő és egy meredekebben emelkedő szakaszból. A két egyenes meghosszabbításának metszéspontja adja a keresett savegyenértéket. A görbe meredeksége a titrált szol és a mérőoldat töménységétől, vagyis a hígítási viszonyoktól függ.

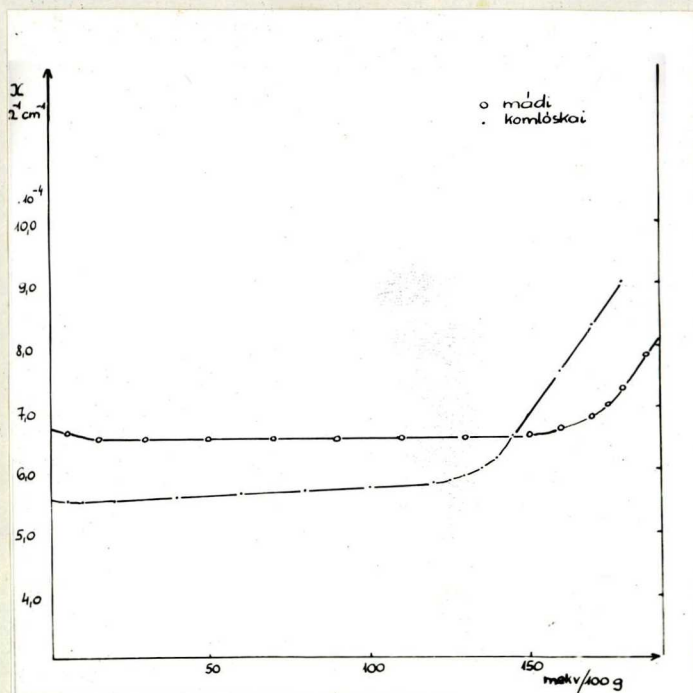
3. ábra

A C frakciók konduktometrikus titrálási görbéi



4. ábra

A D frakciók konduktometrikus titrálási görbéi



VI. táblázat

A bentonit-frakciók savegyenértéke mekv/100g egységekben

anyag megnevezése	A+B	C	D
mádi	68	17	169
komlóska	50	13	135
wyomingi	20	19	120

Megállapítható (VI. táblázat), hogy : (1) mindhárom vizsgált bentonit esetében a D frakciók savegyenértéke jóval nagyobb, mint a C frakcióké, (2) a C frakciók savegyenértéke

közötti eltérés kisebb, mint a D frakciók esetében kapott különbségek, (3) az A+B frakciók savegyenértéke meglehetősen nagy, különösen a C frakciókhoz viszonyítva.

A frakciók ioncserekapacitását a II./2,5. pontban leírtaknak megfelelően határoztam meg.

VII. táblázat

A bentonit-frakciók ioncserekapacitása mekv/100g egységekben

anyag megnevezése	A+B	C	D
mádi	31	60	136
komlóskai	12	100	145
wyomingi	13	75	101

A D frakciók ioncserekapacitása (VII. táblázat) nagyobb, mint a C frakcióké, de az eltérés nem olyan nagy, mint a savegyenértékek esetében. Az A+B frakciók ioncserekapacitása - a mádi bentonit kivételével - meglehetősen kicsi.

3.5. A Na-montmorillonit szolok savegyenértékének és ioncserekapacitásának változása mosás, ultraszű- rés és dialízis hatására

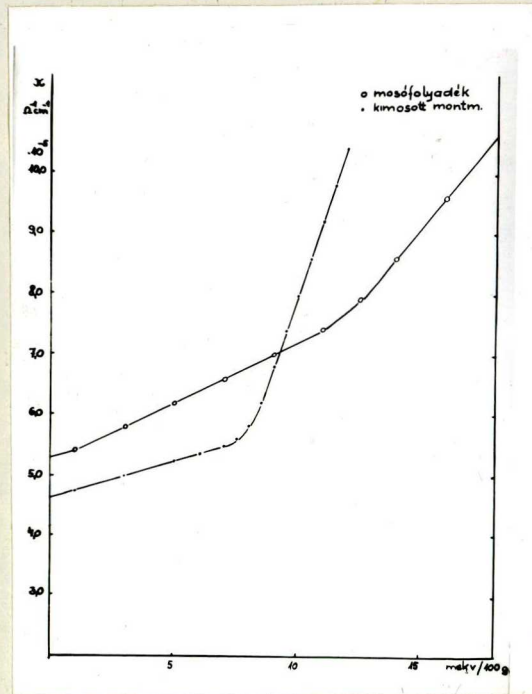
3.1. Vizes-propanolos mosás

A montmorillonit szolok vizes-propanolos mosását a II./2,1. leírt módon hajtottam végre. A mosófolyadékokat, és a kimosott szolokat azonos módon titrálva az alábbi görbéket

kaptam (5. és 6. ábra).

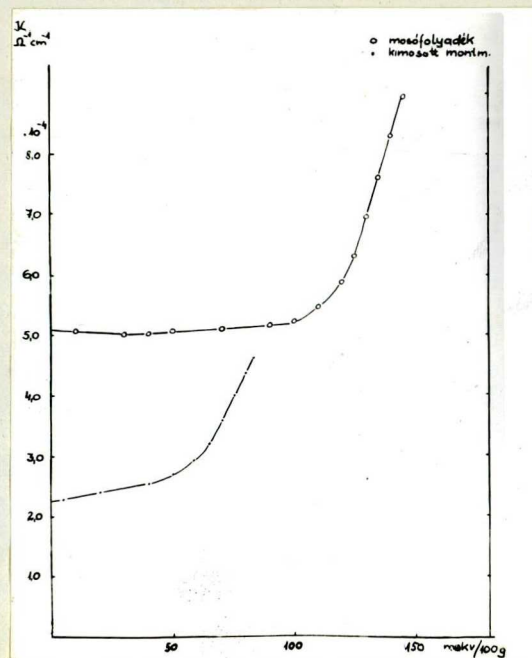
5. ábra

A mádi-bentonit C frakciójának titrálási görbéi



6. ábra

A mádi-bentonit D frakciójának titrálási görbéi



A komlóskai és a wyomingi bentonit megfelelő frakcióinak titrálási görbéi nagyon hasonlóak a mádiéhoz. A görbék alapján meghatároztam a mosófolyadékok, illetve a kimosott szolok savegyenértékét (VIII. táblázat).

VIII. táblázat

A bentonit-frakciók savegyenértékének változása
mosás hatására

anyag megnevezése	C			D		
	mekv/100g			mekv/100g		
	mosó foly.	mosott montm.	összesen	mosó foly.	mosott montm.	összesen
mádi	8	12	20	117	59	176
komlóskai	7	11	18	81	56	137
wyomingi	6	11	17	34	82	116

Mint a VIII. táblázatból kitűnik, mosással jóval kevesebb nátrium-karbonátot lehet eltávolítani a C, mint a D frakciókból. Összehasonlítva a komlóskai, mádi és a wyomingi bentonit D frakcióját látható, hogy legtöbb a komlóskai és legkevesebb a wyomingi bentonitból kimosással eltávolítható és titrálható elektrolit mennyisége.

A mosott montmorillonitok ioncserekapacitását a IX. táblázatban tüntettem fel.

IX. táblázat

A mosott montmorillonitok ioncserekapacitása
mekv/100g egységekben

anyag megnevezése	C	D
mádi	63	104
komlóskai	99	119
wyomingi	70	99

Mosás hatására a C frakciók ioncserekapacitása alig csökken, a mádi bentonitnál csekély emelkedés tapasztalható. A D frakciók esetében a csökkenés nagyobb mértékű. A wyomingi montmorillonit ioncserekapacitása változik a legkevésbé.

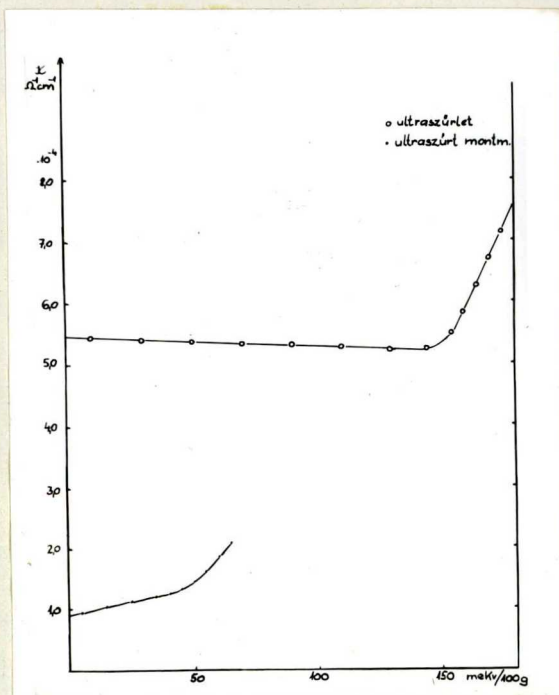
3.2. Ultraszűrés

A nagy diszperzitásfokú montmorillonit szelvéket (D frakció) II./2.2. leírt módon ultraszűrttem. Az ultraszűrlet és az ultraszűrt montmorillonit savegyenértékét konduktometrikus titrálással határoztam meg. A mádi bentonit esetében a görbét a 7. ábra mutatja. A komlóskai bentonit megfelelő görbéi nagyon hasonlóak a mádiéhoz.

A mádi D frakció ultraszűrt montmorillonitjának és ultraszűrletének is nagyobb a savegyenértéke, mint a komlóskaié (X. táblázat).

7. ábra

Az ultraszűrt mádi montmorillonit szol és az ultraszűrlet konduktometrikus titrálási görbéje



X. táblázat

A D frakciók sávegyenértékének változása ultraszűrés hatására

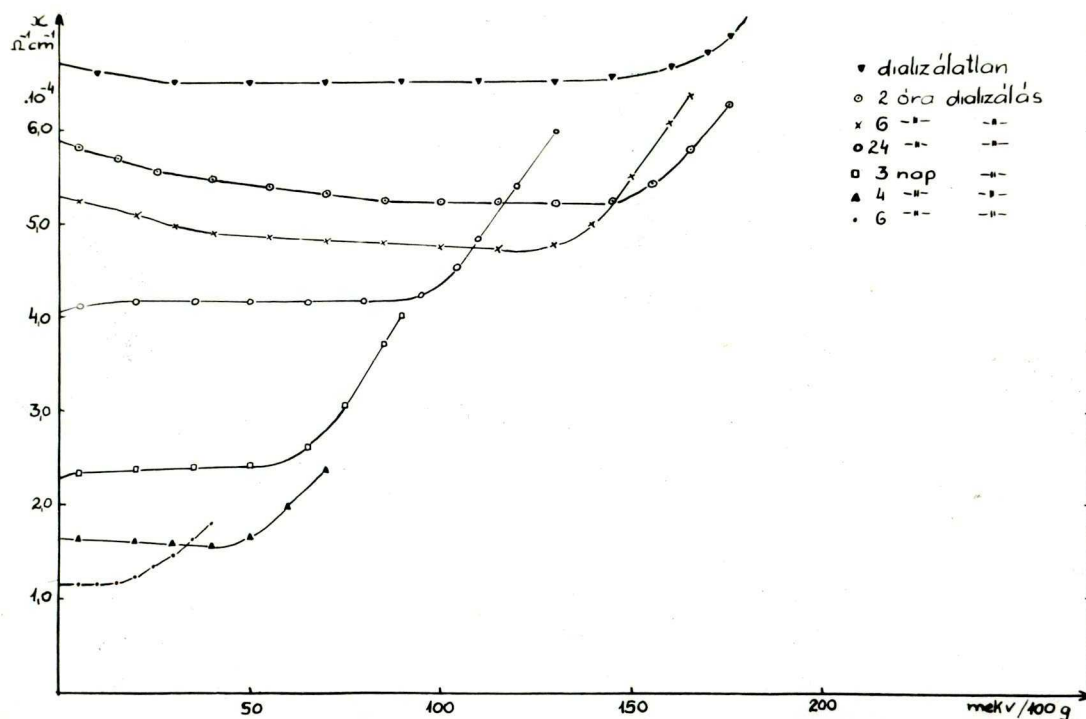
anyag megnevezése	mekv/100g		
	ultraszűrlet	ultraszűrt montm.	összesen
mádi	152	48	200
komlóska	142	15	157

3.3. Dialízis

A D frakciók dialízisét a II./2,3. pontban leírtaknak megfelelően hajtottam végre. Dialízis közben a savegyenérték és az ioncserekapacitás meghatározására a dialízis kezdetén gyakrabban majd később nagyobb időközökben mintát vettem. A mádi D frakció konduktometrikus titrálási görbéinek változását dialízis közben a 8. ábra mutatja. A komlóskai montmorillonit szol görbéi nagyon hasonlóak a mádi montmorillonitéhoz.

8. ábra

A mádi montmorillonit szol konduktometrikus titrálási görbéinek változása dialízis hatására



XI. táblázat

A D frakciók savegyenértékének változása dialízis
közben

dialízis időtartama	mekv/100g	
	mádi	komlóskai
2 óra	152	131
6 "	135	115
24 "	99	86
3 nap	65	56
4 "	49	36
6 "	21	19
12 "	4	4

Mindkét bentonit montmorillonit szoljának savegyenértéke nagy mértékben csökken dialízis hatására (IX. táblázat). A 12 napos dialízis után kapott értékek nagyon alacsonyak.

A szolok fajlagos vezetőképessége is jelentősen lecsökken dialízis hatására (XII. táblázat).

Míg a savegyenérték és a vezetőképesség a dialízis időtartamának növekedésével egyértelműen csökken, addig az ioncserekapacitás minimum görbe szerint változik (XIII. táblázat és 9. ábra). Három napos dialízis után az ioncserekapacitás kis mértékben emelkedik, de a növekedés 105 napig tartó dialízis után sem jelentős és nem éri el a dialízis előtti értéket.

XII. táblázat

A montmorillonit szolok fajlagos vezetőképességének
változása dialízis hatására

dialízis időtartama	$[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	
	mádi	komlóskai
-	$6,65 \cdot 10^{-4}$	$5,57 \cdot 10^{-4}$
6 óra	$5,23 \cdot 10^{-4}$	$4,73 \cdot 10^{-4}$
24 "	$4,04 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^{-4}$
3 nap	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$
4 "	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$
6 "	$0,96 \cdot 10^{-4}$	$0,88 \cdot 10^{-4}$
12 "	$0,52 \cdot 10^{-4}$	$0,45 \cdot 10^{-4}$

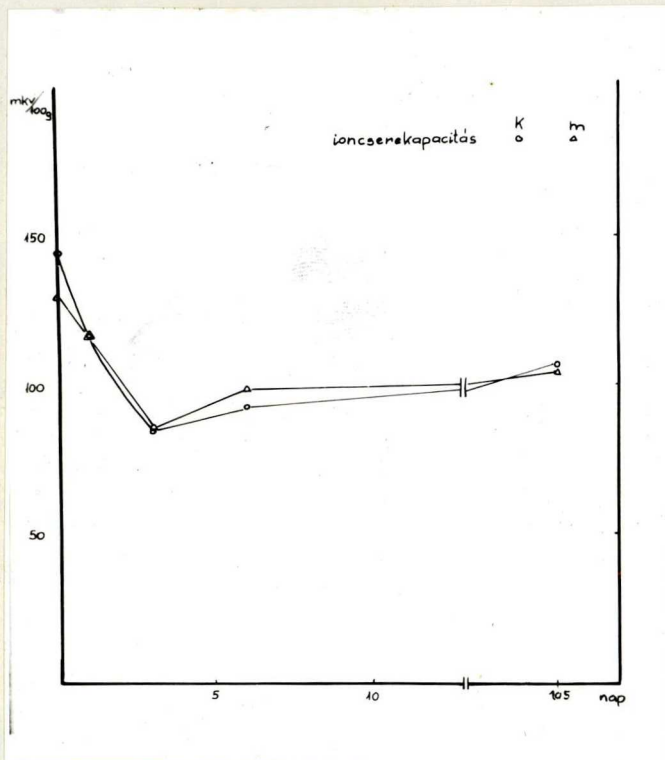
XIII. táblázat

A D frakciók ioncserekapacitásának változása dialízis
közben

dialízis időtartama	mekv/100g	
	mádi	komlóskai
1 nap	116	117
3 "	86	85
6 "	99	93
105 "	103	107

9. ábra

A D frakciók ioncserekapacitásának változása dialízis közben



XIV. táblázat

A montmorillonit szolok szárazanyagtartamának csökkenése dialízis közben

dialízis időtartama	g montm./100 ml szol	
	mádi	komlóskai
-	0,462	0,460
2 óra	0,454	0,454
6 "	0,440	0,440
24 "	0,405	0,406
3 nap	0,368	0,378
6 "	0,369	0,371

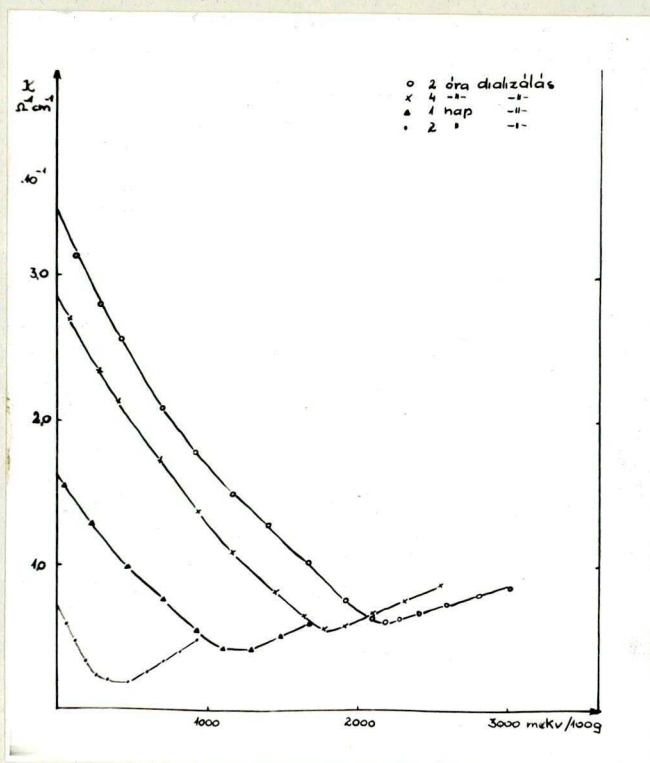
Dialízis közben meghatároztam a szolok szárazanyagtar-
talmának változását is. Mint a XIV. táblázatból kitűnik, vi-
szonylag elég sok a kidializálható, tehát amikroszkóposan
oldott anyag mennyisége a szolokban.

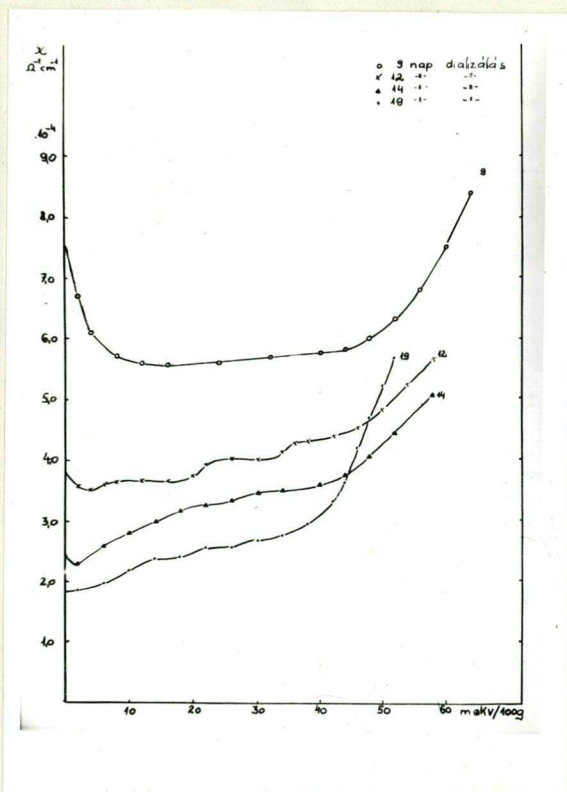
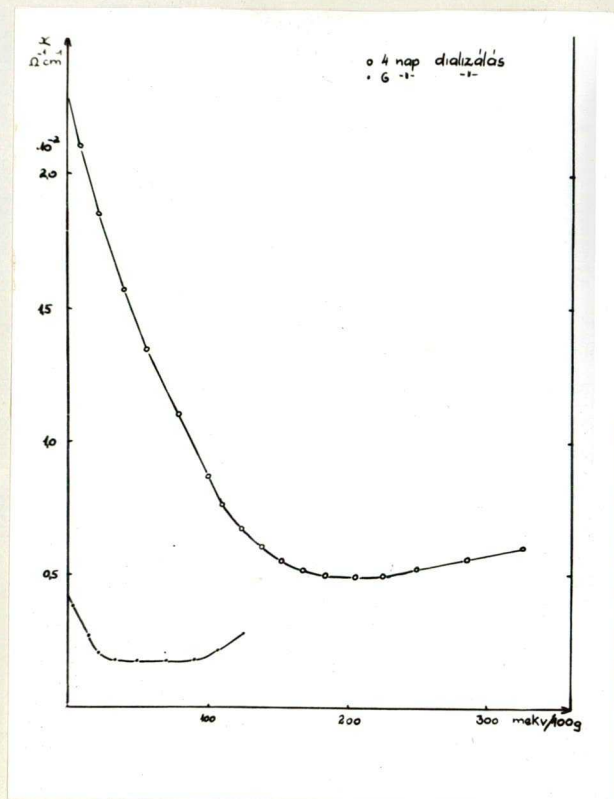
4.9. A H-Al-montmorillonit

A H-Al-montmorillonitot a bentonitok D frakciójából
I./1,4.-ben leírtaknak megfelelően állítottam elő. Az átalaki-
táshoz feleslegben alkalmazott savat dialízissel távolítottam
el a szorból. Dialízis közben vizsgáltam a konduktometrikus
titrálási görbék (10. ábra) változását. A komlóskai bentonit
megfelelő görbéi nagyon hasonlóak a mádiéhoz.

10. ábra

A mádi montmorillonit szol konduktometrikus titrálási
görbéjének változása dialízis hatására





Megállapítható (10. ábra), hogy a görbék alakja nagy mértékben változik dialízis hatására. Mindkét montmorillonit szol esetében 9 napos dialízis után következik be jellegzetes változás a görbe lefutásában. Majdnem teljesen eltűnik a görbe kezdeti, csökkenő szakasza és a titrálás nehezebben végezhető el.

A szolok lugegyenértékét (XV. táblázat) a titrálási görbék második töréspontja alapján számítottam ki.

XV. táblázat

A montmorillonit szolok lugegyenértékének változása
dialízis hatására

dialízis időtartama	mekv/100g	
	mádi	komlóskai
2 óra	2180	2360
4 "	1870	1840
24 "	1285	1320
2 nap	465	470
4 "	223	270
6 "	96	111
9 "	53	55
12 "	48	51
14 "	44	46
19 "	41	42
34 "	39	41

A szolok lugegyenértéke a dialízis kezdetén nagy mértékben csökken, a változás a dialízis időtartamának növekedésével egyre kisebbé válik. Megállapítható azonban, hogy a lugegyenérték még 34 napos dialízis után is elég jelentős marad.

Meghatároztam a dializálatlan, illetve 34 napig dializált szolok ioncserekapacitását (XVI. táblázat). A dializált szol ioncserekapacitása nagyobbak adódott, mint a dializálatlané, az eltérés azonban nem jelentős és majdnem azonos a két montmorillonit esetében.

XVI. táblázat

A H-Al³⁺-montmorillonit ioncserekapacitása

dialízis időtartama	mekv/100g	
	mádi	komlóskai
-	96	100
34 nap	107	112

Megállapítható, hogy a hosszú ideig dializált H-Al³⁺-montmorillonitok ioncserekapacitása jóval nagyobb a megfelelő lugegyenértékeknél.

IV. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A bentonit legfontosabb komponensének, a montmorillonitnak kinyerése kísérő ásványai mellől csak abban az esetben lehetséges, ha jól peptizálható Na-montmorillonit formában van jelen [47]. A természetben viszont - így hazai bentonitjaink esetében is - gyakoribb az alkáliföldfém-montmorillonit. Ennek átalakítása Na-montmorillonittá többek között a Buzágh-Szepesi eljárás [47] alapján, nátrium-karbonáttal történő kezeléssel valósítható meg. Az optimális peptizáló hatás nagyobb mennyiségű nátrium-karbonát jelenlétében tapasztalható, mint amennyi a bentonit ioncserekapacitása alapján várható lenne. Ennek alapján feltételezhető tehát, hogy a nátrium-karbonátnak csak egyik része vesz részt ioncserében, másik része pedig feltéhetően ekvivalens adszorpciót szenved a nagy felületű montmorillonit részecskéken, és adszorpció egyensúly alakul ki a részecskék felületén, valamint az oldatban lévő nátrium-karbonát között. Annak eldöntése, hogy az egyes folyamatok milyen mértékben mennek végbe, nem könnyű feladat. Arra törekedtem, hogy viszonylag egyszerű eszközökkel áttekintést kapjak ezekről a bonyolult kérdésekről.

1.5. A nátrium-karbonát megoszlása a frakciók között

Arról, hogy a feleslegben lévő nátrium-karbonát nagy

része melyik frakcióban van jelen, már egyszerű savas titrálással tájékozódhatunk. Összehasonlítás céljából kiszámítottam a kémiai elemzés adataiból is a frakciók nátrium-tartalmát. Mind a titrálásból, mind pedig a kémiai elemzésből kapott értékeket átszámoltam nátrium-karbonát-tartalomra a bevitt nátrium-karbonát mennyiségével való könnyebb összehasonlítás céljából (XVII. táblázat).

XVII. táblázat

A frakciók kémiai elemzése illetve titrálás alapján
számított nátrium-karbonát tartalma

frakció jele	mádi-bentonit				komlóskai-bentonit			
	elemzés		titrálás		elemzés		titrálás	
	g/100g	g/fr.	g/100g	g/fr.	g/100g	g/fr.	g/100g	g/fr.
frakció- nátlan	5,08	-	4,94	-	5,87	-	4,72	-
A+B	0,89	0,44	2,65	1,30	1,88	0,68	3,57	1,25
C	2,32	0,27	0,89	0,16	3,20	0,58	0,68	0,12
D	11,23	4,45	8,75	3,46	9,90	4,50	6,54	2,96
összesen		5,16		4,92		5,76		4,33

fr. = frakció

Ezekből az eredményekből a következőket lehet megállapítani.

(1) Az A+B frakciónak nagyobb a savas titrálás alapján számított nátrium-karbonát tartalma, mint a kémiai elemzés

adataiból számított érték. Ennek az az oka, hogy zömmel ez a frakció tartalmazza karbonát formájában a kicserélt alkáli-földfém ionokat és savval titrálva a szuszpenziót, ezt is mérjük. Erre utal az, hogy egyrészt a titrálás elég nehezen végezhető el a folyamat lassu volta miatt, másrészt ennek a frakciónak a legmagasabb az elemzéssel meghatározott kalcium-tartalma (IV. és V. táblázat).

(2) A C, illetve a D frakciók esetében viszont a titrálás alapján számított nátrium-karbonát adódott kevesebbnek, mint az elemzéssel megállapított érték. Ez arra mutat, hogy titrálással nem határozható meg az összes nátrium-tartalom (XVIII. táblázat).

XVIII. táblázat

A titrálással meg nem határozható nátrium mennyisége

anyag megnevezése	C		D	
	g/100g	%	g/100g	%
mádi	0,62	61,5	1,10	22,5
komlóskai	1,09	78,5	1,46	33,8

(3) Kitűnik az is (IV., V. és XVII. táblázat), hogy azonos bevitt mennyiségű nátrium-karbonát mellett a komlóskai bentonit több nátriumot tartalmaz, mint a mádi, ennek ellenére a komlóskaiiban kevesebb a titrálható érték.

(4) A C és D frakciók nátrium-karbonát-tartalma között nagy a különbség mind a titrálással, mind pedig a kémiai



elemzéssel kapott értékek esetében. A D frakciónak a C frakciónál jóval nagyobb nátrium-karbonát-tartalmának elsősorban az az oka, hogy az elválasztás módjából adódóan a főlésslegben lévő nátrium-karbonát nagyrészt a D frakcióban halmozódott fel. Emellett feltételezhető, hogy a nagyobb diszperzitásfokú D frakció adszorbeáló képessége is nagyobb.

2.9. A montmorillonit szolok savegyenértékének változása mosás, ultraszűrés és dialízis hatására

A D frakció savegyenértéke nagy mértékben lecsökken, vagy csaknem nullává válik, ha a szolt mosásnak, szűrésnek, illetve dialízisnek vetjük alá. Tapasztalatom szerint az alkalmazott módszerek közül a dialízis a leghatásosabb. Ugyanakkor azonban feltételezhető, hogy dialízisnél nemcsak az oldatban lévő és az ekvivalens adszorpcióval kötött nátrium-karbonát távozik el, hanem a cserepozíciókban nátrium-ionokat hidrogén-ionok cserélik ki. Ultraszűrés, illetve vizes-propanolos mosás alkalmazásánál ioncsere nem lehet végbe.

Mosás hatására mind a C, mind a D frakciók savegyenértéke csökken (XIX. táblázat). A nagy diszperzitásfokú montmorillonit-szolok savegyenértéke mosás hatására nagymértékben lecsökken, ugyanakkor a C frakciók esetében - mint várható is - a változás jóval kisebb mértékű.

Ultraszűrés alkalmazásánál a D frakciók savegyenértéke nagyobb mértékben csökken, mint mosás esetében (XX. táblázat).

XIX. táblázat

A montmorillonit szolok savegyenértékének változása
mosás hatására

C frakció

	mádi mekv/100g	komlóskai mekv/100g
eredeti szol	17	13
mosófolyadék	8	7
kimosott szol	12	11
mosófolyadék + kimosott szol	20	18
a szol savegyenértékének csökkenése: mekv/100g	5	2
%	29	15

D frakció

	mádi mekv/100g	komlóskai mekv/100g
eredeti szol	169	135
mosófolyadék	117	81
kimosott szol	59	56
mosófolyadék + kimosott szol	176	137
a szol savegyenértékének csökkenése: mekv/100g	110	79
%	65	58

XX. táblázat

A D frakció savegyenértékének változása ultraszűrés hatására

	mádi mekv/100g	komlóskai mekv/100g
eredeti szol	169	135
ultraszűrlet	152	142
ultraszűrt szol	48	15
ultraszűrlet + ultraszűrt szol	200	157
a szol savegyenértékének csökkenése: mekv/100g	121	120
%	72	90

Összegezve megállapítható, hogy: (1) vizes-propanol oldattal történő mosás alkalmazásánál a mosófolyadék és a ki-mosott montmorillonit együttes savegyenértéke nagyobb, mint az eredeti szolé; és (2) ultraszűrés alkalmazásánál az ultra-szűrlet és az ultraszűrt montmorillonit összes savegyenérté-ke nagyobb, mint az eredeti szolé és a többlet relative jóval nagyobb, mint mosás esetében.

Az előbbieket alapján a következők tételezhetők fel.

(1) Adszorpciós egyensúly áll fenn az oldatban lévő és a felületen ekvivalens adszorpcióval kötött ionok között. Titrálásnál, mivel a kémiai reakciótermékek a rendszerben ma-radnak, ami az adszorpciós egyensúlyt nem engedi megfelelő

sebességgel a deszorpció irányába eltolódni, ezért nem titrálható meg a teljes - ioncserélt + adszorbeált + oldatban lévő - nátrium-karbonát mennyisége.

(2) A mosásnál és ultraszűrésnél az adszorbeált nátrium-karbonát kisebb-nagyobb része feltétlenül deszorbeálódik és a mosófolyadékba, illetve az ultraszűrletbe kerül, amelyben minden nehézség nélkül megtitrálható. Ez tehát a valószínű magyarázata annak, hogy az ilyen módon titrálható összes nátrium-karbonát mennyisége nagyobb, mint a szol állapotban titrálható nátrium-karbonát mennyisége. Az adatok világosan mutatják azt is, hogy az ultraszűrés tömörítő-deszorbeáló hatása jóval nagyobb, mint a mosásé.

Az elemzési és titrálási adatok figyelembevételével összehasonlíthatjuk az anyagban lévő és az ultraszűrt szolban titrálással meghatározható nátrium mennyiségét (XXI. táblázat).

XXI. táblázat

A D frakciók nátrium-tartalma

	mádi mekv/100g	komlóskai mekv/100g
elemzés alapján összes Na	212	188
ultraszűrésnél		
összes titrálható Na	200	157
nem titrálható Na	12	31
ultraszűrt szolban		
titrálható	48	15
ultraszűrt szolban		
titr. + nem titr.	60	46

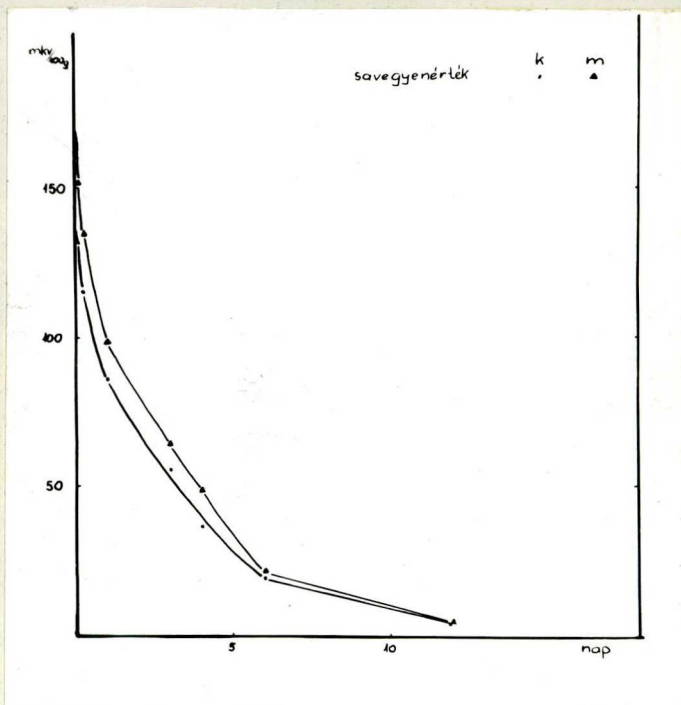
Az ultraszűrő montmorillonitban titrálható és a titrá-lással már meg nem állapítható nátrium összege adhatja a nátrium-karbonát ioncserélőhatása következtében a montmorillonitban jelenlévő és az esetleg még ekvivalens adszorpci-óval legszorosabban kötött nátrium-ionok mennyiségét. Fel lehet t-ételezni, hogy a savfogyás bizonyos mértékig a $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ ioncseréből is adódhat. Fel kell hívnom azonban a figyelmet arra, hogy az ilyen módon számított becserélt ná-t-rium mennyisége jóval kisebb a montmorillonit Mehlich módszer-rel mérhető ioncserekapacitásánál.

Felvetődhet az a kérdés, hogy mi a helyzet a termé-szetben található Na-bentonitok esetében. Ennek megvizsgálá-sa érdekében a "Vol Clay" Wyomingi bentonitot a nátrium-kar-bonáttal kezelt bentonitokhoz hasonlóan frakcionáltam. A frakciók savegyenértékére a komlóskai és mádi bentonit-hoz hasonló értékeket kaptam (VI. táblázat). Vizes propanol ol-dattal történő mosás hatására mind a C mind a D frakciók savegyenértéke csökken. A D frakciók savegyenértékének csök-kenése 28 % volt. Meglepő, hogy a természetes Na-bentonit is tartalmaz kimosható és titrálható elektroliteket, ha kisebb mennyiségben is, mint a nátrium-karbonáttal kezelt bentonitok.

Mint a fentiekben említettem, a nátrium-karbonát el-távolítására leghatásosabb módszernek a dialízis bizonyult. Dialízis közben vizsgáltam a szolok savegyenértékének, faj-lagos vezetőképességének és szárazanyagtartalmának változá-sát. A kapott eredményeket a 11., 12. és 13. ábra mutatja.

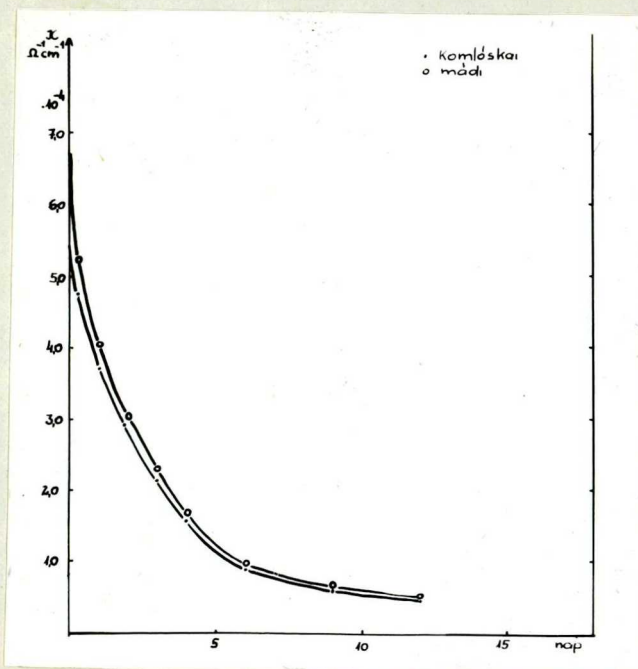
11. ábra

A D frakciók sávegyenértékének változása dialízis hatására



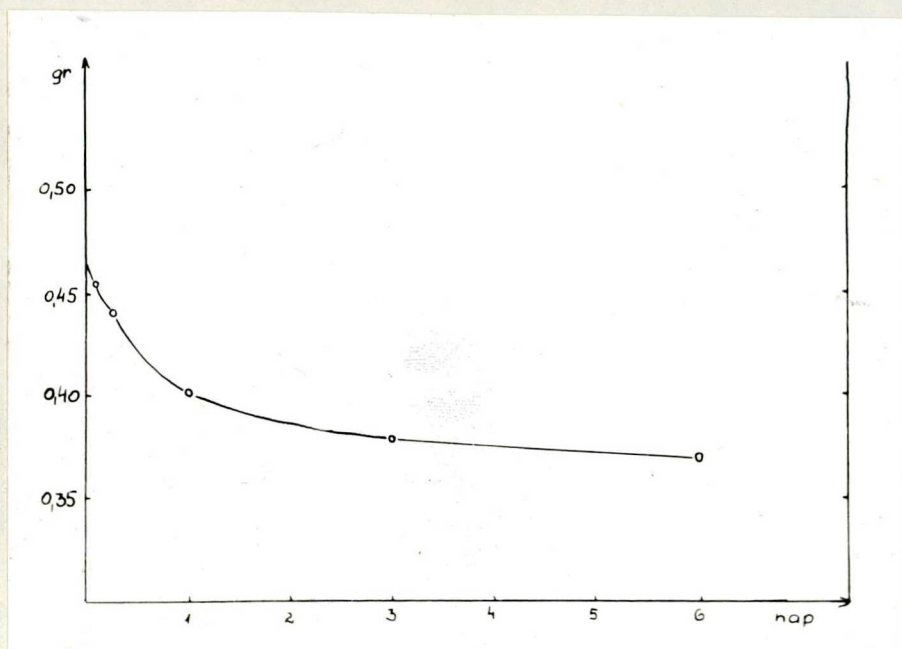
12. ábra

A D frakciók fajlagos vezetőképességének változása dialízis hatására



13. ábra

A mádi bentonit D frakciója szárazanyagtartalmának
változása dialízis hatására



A savegyenérték és a specifikus vezetőképesség csökkenése nagymértékű; a mádi bentonit esetében a savegyenérték 98 %-al, a vezetőképesség 93 %-al csökkent, míg a szárazanyagtartalom csökkenése 20 % volt. A változás mindhárom vizsgált tulajdonság esetében nagymértékű a dialízis kezdetén, majd egyre kisebbé válik. A szárazanyagtartalom 20 %-os csökkenése nem magyarázható csupán a szolban lévő nátrium-karbonát kidializálásával, ugyanis az összes nátrium-karbonát eltávolítása csak 11 %-os súlycsökkenést okozhat. Fel kell tehát tételezni, hogy más dializálható komponenseket is tartalmaz a szol. Nagyon valószínűnek tűnik, hogy a melegen történő

nátrium-karbonátos kezelés hatására amikroszkóposan oldódó nátriumszilikát keletkezik, ami kidializálható [63]. A savegyenértékcsökkenést a sulycsökkenéssel összehasonlítva feltelezhető, hogy a nátrium-karbonát mellett már a dialízis kezdetén jelentős a nátrium-szilikát eltávolítása. A savegyenérték kb. 3 napig tartó dialízis után csökken, le a vizes-propanollal való mosással kapott értékre és 6 napos dialízis után közelíti meg az ultraszűrt montmorillonitét. A 12 napos dialízis után kapott savegyenérték 4 mekv/100 g mind a mádi, mind a komlóskai D frakciók esetében. Bár ez az érték minimális, az a tény, hogy a szol még savval titrálható, kétségesse teszi, hogy a montmorillonit H-montmorillonittá alakult.

3.5. A montmorillonitok ioncserekapacitása

A savegyenértékek mérésével párhuzamosan vizsgáltam a frakciók ioncserekapacitását is (VII. táblázat). Mint ahogy várható, legkisebb az A+B frakciók ioncserekapacitása. Összehasonlítva a C és a D frakciók ioncserekapacitásait, megállapítható, hogy a C frakciókra kapott értékek kisebbek, mint a D frakcióké. Vizes-propanollal történő mosás hatására a D frakciók ioncserekapacitása nagyobb mértékben csökken, mint a C frakcióké (IX. táblázat). A csökkenés oka ebben az esetben az, hogy a meghatározást zavaró nátrium-karbonát jelentős részét mosással eltávolítottam. Tekintve, hogy a nátrium-karbonát nagy része a D frakcióban van, érthető, hogy a változás nagyobb mértékű ebben az esetben, mint a C frakciónál.

Dialízis hatására az ioncserekapacitás először csök-

kenést, majd kis mértékű emelkedést mutat (9. ábra). A csökkenés oka ebben az esetben is feltételezhetően a nátrium-karbonát eltávolítása. Az emelkedés talán a hosszú ideig tartó dialízis során bekövetkező récsbomlással, illetve fajlagos felület növekedéssel magyarázható.

Ha a montmorillonit szolok ioncserekapacitását összehasonlítjuk a savegyenértékekkel, az alábbiak állapíthatók meg. (1) A C és D frakciók ioncserekapacitása között nincs olyan nagy eltérés, mint savegyenértékeik között. (2) Bár kimosás hatására csökken a D frakciók ioncserekapacitása, a változás sokkal kisebb mértékű, mint a savegyenértékek esetében. (3) Míg a kimosott és a dializált szolok savegyenértékei között nagy a különbség, addig ioncserekapacitásaik között kicsi az eltérés.

4.5. A hidrogén-aluminium-montmorillonit

Tekintve, hogy a sav-bentonitok elektrokémiai vizsgálatával jóval többet foglalkoztak, mint a Na-bentonitokéval, és sok kísérleti adat áll rendelkezésre, összehasonlítás céljából és is végeztem ilyen irányú vizsgálatokat. A nagy diszperzitásfokú Na-montmorillonit szolokat (D frakciókat) savas kezeléssel alakítottam át sav-montmorillonittá. A Na-montmorillonithoz hasonlóan hosszú ideig dializáltam az anyagokat és nátrium-hidroxiddal titrálva, a konduktometrikus görbék alapján nyomon követtem a lugegyenértékek alakulását. A görbék alakjából igyekeztem következtetéseket levonni a sav-montmo-

rillonittá történő átalakításkor lejátszódó folyamatokra.

A konduktometrikus titrálási görbék alakja nagy mértékben változik dialízis hatására. Rövid ideig tartó dialízis után - mint ahogy várható is - a görbék lefutása erős savnak erős bázissal történő titrálásánál kapott görbétípusra hasonlít. Némi eltérés azonban már itt is kezd mutatkozni: az ekvivalenciapont közelében a görbe kissé ellaposodik. A görbéknek ez az ellaposodása a dialízis előrehaladásával egyre kifejezettebbé válik, egészen a 12 napig történő dialízisig. Mig 9 napos dialízis után a görbe határozottan 3 szakaszból áll - egy viszonylag rövid és meredeken csökkenő, egy hosszú az abszcisszával közel párhuzamos és egy meredeken emelkedő szakaszból - addig 14 napos dialízis után a görbe csökkenő szakasza minimálissá válik és 19 napnyi dialízis után teljesen eltűnik (10. ábra).

Az irodalomban a konduktometrikus titrálási görbék alakját általában két módon értelmezik. (1) A régebbi felfogás szerint [57] a görbe két töréspontja onnan adódik, hogy a H-montmorillonit két-bázisu savként viselkedik. Az első töréspont a H-montmorillonit első, a következő pedig a második disszociáció fokának tulajdonítható. (2) Az újabb adatokkal alátámasztott felfogás szerint [51, 52] a sav-montmorillonittá történő átalakításkor csaknem mindig H-Al-montmorillonit keletkezik. Ennek megfelelően az első töréspont a cserepozíciókban lévő H^+ , a második az Al^{3+} reakciójából származik.

Az általam alkalmazott átalakítási módnál - mint arra

az irodalmi adatokból [49, 51] és a titrálási görbék alakjából következtetni lehet - minden bizonnyal H-Al-montmorillonit keletkezett. Valószínű tehát, hogy a konduktometrikus titrálási görbék első töréspontjáig a szabad, illetőleg a montmorillonit felületén kötött savat titráltam meg, a görbe közel vízszintes szakaszán pedig az aluminium reakciója következett be. Dialízis hatására a görbe első töréspontja eltűnik, a második töréspontjuk megfelelő érték bár 34 nap dialízis után lecsökken, de jelentős marad; 40 mekv/100 g körüli érték (10. ábra és XV. táblázat). Ebből arra lehet következtetni, hogy hosszú ideig tartó dialízis hatására a szabad sav teljesen, az adszorptív kötött sav gyakorlatilag teljesen eltávozik; a cserepozícióban lévő hidrogén-ionokat pedig a rács bomlásából származó aluminium-ionok helyettesítik. Az aluminium-ionoknak megfelelő titrálási érték csökkenését a rács egyes részeinek teljes leépülésével magyarázhatjuk. Az előbbiekhöz hasonlóan a titrálható hidrogén-ionoknak és aluminium-ionoknak csökkenését állapították meg LAI és munkatársai [54] öregedés hatására. Az ő vizsgálataik szerint is nagyobb mértékben csökken a titrálható hidrogén mennyisége mint az aluminiumé. Feltehetően az általam alkalmazott hosszú ideig tartó dialízis közben is öregedés következett be. A dezorganizálódott rácselemek kidializálása ezt a folyamatot sietteteti.

A lugegyenértékek mellett meghatároztam az ioncserekapacitás értékeket is. A kidializált montmorillonit szolok ioncserekapacitása elég jól megegyezik a dializált Na-mont-

morillonit szolok esetében kapott értékekkel. Míg tehát a Na-montmorillonit szolok Na-tartalma nagy mértékben lecsökkent, illetve a sav-montmorillonitokban a hidrogén helyét feltételezhetően aluminium foglalta el a montmorillonit felületén, addig az ioncserekapacitás értékek közel állandók maradtak. Ebből következik, hogy ezzel a módszerrel nem a Na, illetve Al-ionok mennyiségét mérjük. Tehát a sav-, illetve lúggyenértékek és a Mehlich-féle ioncserekapacitás értéke között nincs közvetlen összefüggés.

A kísérleti eredményekből arra lehet következtetni, hogy a Na-montmorillonit viszonylag kevés nátrium-iont tartalmaz cserepozícióban; tehát a nátrium-karbonátos kezelés hatására valószínűen nem megy végbe jelentős mértékű ioncsere, legalább is akkor, ha az agyagásványoknál megszokott módon értelmezzük az ioncserét [2, 3]. Ezzelint a cserélhető kationok azok az ionok, amelyeket a rács negatív töltésfeleslege tart megkötve a kristályok szélein, illetve montmorillonit esetében zömmel a bázislapokon [64]. Nehezen tételezhető fel, hogy ezek a kationok kimosással, illetve ultraszűréssel eltávolíthatók lennének, hiszen a nátrium-ionon kívül más kation, amely ioncserét hajthatna végre, a Nátrium-karbonáttól lúgos szolban nem lehet jelentős mennyiségben jelen. Márpedig a montmorillonit szolok nátrium-ionjainak jelentős része, mint kísérleti eredményeim mutatják, ilyen módon eliminálható, tehát vagy

oldatban voltak, vagy ekvivalens adszorpció révén halmozód-
tak fel a részecskék felületén és vettek részt a montmorillo-
nit jellegzetes tulajdonságainak kialakításában.

ÖSSZEFOGLALÁS

- 1) Vizsgáltam Ca-bentonitból nátrium-karbonátos kezeléssel előállított Na-bentonitok frakcióinak ssavegyenértékét és ioncserekapacitását, valamint mosás, ultraszűrés és dialízis hatását ezekre a tulajdonságokra.
- 2) Megállapítottam, hogy a nagy diszperzitásfoku montmorillonit szolok ssavegyenértéke ultraszűrés hatására nagyobb mértékben csökken, mint dekantálás esetében és legnagyobb a változás dialízis hatására.
- 3) Megállapítottam, hogy a Mehlich módszerrel mért ioncserekapacitás is csökken dekantálás és dialízis hatására, de jóval kisebb mértékben, mint a ssavegyenérték.
- 4) A konduktometrikus titrálással és a kémiai analízissel kapott adatok alapján kimutattam, hogy az általam alkalmazott módszerrel előállított Na-montmorillonit viszonylag kevés nátrium-iont tartalmaz cserepozícióban. A nátrium-karbonátos kezelés hatására tehát valószínűen nem megy végbe jelentős mértékű ioncsere.
- 5) Vizsgáltam savas kezeléssel és dialízissel előállított H-Al-montmorillonitok konduktometrikus titrálási görbéit. Megállapítottam, hogy viszonylag rövid ideig tartó dialízis esetében a görbéknek két töréspontjuk van. Az irodalom megállapításaival megegyezően az első töréspontot a szabad és az adszorptív kötétt sav, a második töréspontot pedig a cserepozícióban lévő aluminium-ion jelenléte magyarázza.

A hosszú ideig tartó dialízis közben bekövetkező változás[†] részben a hidrogén-ionoknak aluminium-ionokkal történő kicserélődésével, részben a rács bizonyos mértékű leépülésével értelmeztem.

A dolgozatomban bemutatott DTA és kémiai elemzéseket az Állami Földtani Intézet Kémiai Osztályán, a röntgen vizsgálatokat pedig a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetében végezték el. Az értékes segítségért ez uton is hálás köszönetemet fejezem ki.

IRODALOM

- [1] Hofmann, U., K. Endell, D. Wilm, Z. Krist., 86, 340-348 (1933).
- [2] Marshall, C.E., Z. Krist., 91, 433-449 (1939).
- [3] Hendricks, S.B., J. Geol. 50, 276-290 (1942).
- [4] Csajághy G., Ernst M., Szepesi K., Földtani Közlemény (1957).
- [5] Edelman, C.H., J.C.L. Favejee, Z. Krist., 102, 417-431 (1940).
- [6] Edelman, C.H., Verre silicates ind., 12, 3-6 (1947).
- [7] Keeling, P.S., Transactions of the British Ceramic Society 60, (1961).
- [8] Johnson, A.L., J.Am. Ceram. Soc., 32, 210 (1949).
- [9] Kelley, W.P., H. Jenny, Soil Sci., 41, 367 (1936).
- [10] Kunin, R., R. Myers, Ionobmennie szmoli M., IL., 1952.
- [11] Kargin, V.A. Uszp. him., 8, 7, 998-1019 (1939).
- [12] Kargin, V.A., P.Sz. Vaszilev, O.I. Dmitrenko, ZsFH, 13, 12, 1837-51 (1936).
- [13] Beresztneva, Z.Ja., V.A. Kargin, ZsFH, 8, 1, 35-47 (1936).
- [14] Sisiasvili, M.E., V.A. Kargin, ZsFH, 15, 10, 1121-28 (1941).
- [15] Gouy, M., J. Phys., 457-68 (1910).
- [16] Stern, O., Z. Elektrochem., 30, 508-16 (1924).
- [17] Mattson, S., Soil Sci., 42, 109-53 (1940).
- [18] Mattson, S., K.G. Larsson, Soil Sci., 61, 313-30 (1946).
- [19] Davis, L.E., Soil Sci., 54, 199-219 (1942).

- [20] Davis, L.E., Soil Sci., 59, 379-95 (1945).
- [21] Kunin, R., Ion Exchange Resins, New York, 1958.
- [22] Wirts, C.W., M.E. Rehfuess, J. Clin. Invest., 29, 7, 37, (1950).
- [23] Wirts, C., M. Rehfuess, B. Delserone, B. Wass, J. Clin. Invest., 29, 37 (1950).
- [24] Boyd, G.E., J. Schubert, A.W. Adamson, J. Am. Chem. Soc., 69, 2818 (1947).
- [25] Ganssen, R., Jahrb. preuss. geol. Landesanstalt, 26, 179 (1908).
- [26] Gapon, E.N., Gen. Chem. (U.S.S.R.), 3, 144-63 (1933).
- [27] Gapon, E.N., J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 20, 297 (1946).
- [28] Kornfeld, G., Z. Elektrochem., 23, 173-77 (1917).
- [29] Kerr, H.W., J. Am. Soc. Agron., 20, 309-35 (1928).
- [30] Rothmund, V., G. Kornfeld, Z. anorg. u. allgem. Chem., 103, 129-63 (1918).
- [31] Marshall, C.E., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 7, 182-6 (1942).
- [32] Marshall, C.E., J. Phys. Chem., 48, 67-75 (1944).
- [33] Marshall, C.E., Soil Sci., 65, 57 (1948).
- [34] Marshall, C.E., A.P. Ayres, J. Am. Chem. Soc., 70, 1297 (1948).
- [35] Marshall, C.E., W.E. Bergman, J. Am. Chem. Soc., 63, 1911 (1941).
- [36] Marshall, C.E., R.S. Gupta, J. Soc. Chem. Ind., 52, 433 (1933).
- [37] Hendricks, S.B., R.A. Nelson, L.T. Alexander, J. Am. Chem. Soc., 62, 1457 (1940).

- [38] Mackenzie, R.C., Mineralog. Soc. Gr. Britain Clay Mineral Bull., 4, pp. 115-20 (1950).
- [39] Bayer, L.D., H. Winterkorn, Soil Sci., 40, 403-18 (1936).
- [40] Hofmann, U., A. Hausdorf, Kolloid-Z. 110, 1 (1945).
- [41] Hofmann, U., Kolloid-Z., 69, 351 (1934).
- [42] Hofmann, U., Kolloid-Z., 125, 86 (1952).
- [43] Hauser, E.A., Colloidal Phenomena, New York, 1939.
- [44] Johnson, A.L., F.H. Norton, J. Am. Ceram. Soc., 24, 189 (1941).
- [45] Weblus, B., Kolloid-Z., 132, 16 (1935).
- [46] Szántó, F., A bentonitszuszpenziók állandóságáról és frakcionálásáról. Kandidátusi értekezés. 1960.
- [47] Buzágh, A., K. Szepesi, Acta Chimica Acad. Sci. Hung., 5, 287 (1955).
- [48] Buzágh, A., Kolloid-Z., 139, 74 (1954).
- [49] Higdon, W.T., C.E. Marshall, Physical Chemistry 62, 1204 (1953).
- [50] Paver, H., C.E. Marshall, J. Soc. Chem. Ind., 53, 750 (1934).
- [51] Harward, M.E., N.T. Coleman, Soil Sci., 78, 181 (1954).
- [52] Pant, C.M., A. Kumar, K.P. Shukla, Soil and Fert., 16, 87 (1953).
- [53] McAuliffe, C., N.T. Coleman, J. Phys. Chem., 59, 156 (1955).
- [54] Lai, T.M., M.M. Mortland, Andrew Timnick, Soil Sci., 83, 359 (1957).
- [55] Mukherjee, J. N., B. Chatterjee, Nature, 155, 268 (1945).

- [56] Mukherjee, J. N., B. Chatterjee, A. Ray, J. Colloid Sci.,
2, 437 (1946).
- [57] Slabcough, W.H., J. Am. Chem. Soc. 74, 4462 (1952).
- [58] Low, P. F., Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19 135 (1955).
- [59] Buzágh, A., A kolloidika praktikuma. (Akadémiai Kiadó,
Budapest, 1962) 227.o.
- [60] Erdőy-Gruz, E., Proszt J., Fizikai-Kémiai praktikum,
(1951) 218.o.
- [61] Ballenegger, R., Talajvizsgálati módszerekönyv, (Mező-
gazdasági Kiadó, Budapest, 1953) 161.o.
- [62] Földváriné, Vogl M., A differenciális termikus elemzés
szerepe az ásványtanban és a földtani nyers-
anyagkutatóban, (1958) 25.o.
- [63] Nutting, P.G., U.S. Geol. Survey, Profess. Paper, 197F,
pp. 219 (1943).
- [64] Grim, R.E., Clay Mineralogy, New York, (1953) 132.o.

