

ÜBER PEPTISIERUNG UND OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG VON ILLIT AUS FÜZÉRRADVÁNY

Von

Á. PATZKÓ, F. SZÁNTÓ

Institut für Kolloidchemie der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 23 Mai 1984)

Es wurde die Adsorption von CPCI an Illit-Fractionen aus Füzérradvány geprüft. Die Fraktionierung des Tones wurde unter Zuhilfenahme der Peptisation mit Natriumkarbonat durchgeführt. Die Adsorptionsisothermen weisen auf chemische und physikalische Adsorption hin. Aus den Isothermen wurden die Werte der organischen Kationenaustausch und der spezifischen Oberfläche berechnet. Die Sedimentvolumina und die relative Viskosität der Suspensionen der Organokomplexe wurden in Benzol gemessen und festgestellt, dass diese sich mit der Adsorptionsmenge einer Maximum-Kurve entsprechend ändern. Diese mit der zunehmenden Organophilität des Illits parallel eintretende Änderung kann mit der Benetzung, Quellung und der Desaggregation der Organokomplexe erklärt werden.

Einleitung

Seit Jahrzehnten befasst man sich mit der Adsorption von Stoffen verschiedener Molekülstruktur an Tonmineralien. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Adsorptionskapazität in der Reihe Montmorillonit, Illit, Kaolinit abnimmt [1—6].

Aus Tonmineralien können mit kationaktiven Stoffen in organischen Flüssigkeiten gut benetzende organophile Produkte hergestellt werden. Die Modifizierung der Oberfläche ist bei Illit nur an den äusseren Oberflächen möglich, bei Montmorillonit aber können die Moleküle des kationaktiven Stoffes zwischen die Basisoberflächen eindringen [7—9]. Das Verhalten des organophilen Illits in organischen Flüssigkeiten wird durch die Benetzung, im Falle des organophilen Montmorillonits aber in erster Reihe durch die Quellung und Desaggregation beeinflusst. Dies alles wird durch die Eigenschaften des organophilen Stoffes, sowie durch die Polarität und Zusammensetzung des Dispersionsmittels bestimmt [10].

Unsere früheren Untersuchungen [11] haben wir jetzt mit Illiten fortgesetzt. Unser Ziel war, es einen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der organophilen Illitsuspensionen und Adsorption des kationaktiven Stoffes zu finden.

Versuchsmaterialien und Methoden

Als Modellsubstanz wurden drei Illite aus Füzérradvány verwendet. Um die groben Tonminerale und ihre Beimengungen trennen zu können, benötigen wir zur Peptisierung und Desaggregation des Illits Natriumkarbonat in optimalen Mengen. Die Natriumkarbonatmenge wurde so gewählt, dass sie auf das Illit berechnet zwi-

schen 1 und 1,5 Gev.-Prozent lag. Zu den konzentrierten, wässrigen Suspensionen wurde das Natriumkarbonat in Form einer wässrigen Lösung (50 g pro dm³) hinzugegeben. Die zu Gelen erstarrten Systeme wurden mehrmals umgerührt und einen Tag lang stehen gelassen. Die 2-prozentigen wässrigen Suspensionen wurden nach eintätigem Stehenlassen in grossen Flaschen sedimentiert. Diese Sedimente setzen sich überwiegend aus Teilchen mit einem Äquivalentradius von grösser als 1 µm zusammen.

Die weitere Zerlegung der übergebliebenen Suspensionen wurde mit der Laboratoriumszentrifuge mit 10 000 Umdrehungen pro Min. 15 Minuten lang durchgeführt. Der sich in der Zentrifuge absetzende relative grobdisperse Anteil wird „mittlere Fraktion“, die hochdisperse Fraktion „kolloide Fraktion“ genannt.

Die röntgenographische Untersuchung der einzelnen Fraktionen* hat gezeigt, dass die kolloide Fraktion von Illit 1. zwischenschichtliche Illit-Montmorillonit enthielt. Im Illit 2. lassen sich neben der Basisreflexion von Illit, mit kleinerer Intensität auch Montmorillonit-Reflexionen erkennen. Im Illit 3. ist nur die Basisreflexion des Illits erkennbar. In den mittleren Fraktionen können Kaolinit und Quarz nachgewiesen werden.

Die Adsorptionsversuche mit Cetylpyridiniumchlorid (CPCl) führten wir auf folgende Weise durch: Es wurde die 10 g pro dm³ wässrige CPCl-Lösung zu Illitsuspensionen bekannter Konzentration (5 g pro dm³) zugegeben. Dies löste die Koagulation der Systeme aus. Der voluminöse Niederschlag wurde getrocknet, gemahlen und durch ein Sieb von 60 µm Lochbreite durchgelassen. Die Konzentration des kationaktiven Stoffes wurde durch die sog. Zweiphasen-Titrierung bestimmt, vor und nach der Adsorption [13]. Die Berechnung der adsorbierten Menge geschah nach der Formel:

$$n^{\sigma(v)} = \frac{V}{m} (c_0 - c_g)$$

wo V das Lösungsvolumen, c_0 die Anfangs-, c_g die Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs und m die Menge des Adsorbens bedeuten.

Das Sedimentvolumen des organophilen Illites wurde in 10 cm³ Proberöhren mit je 0,1 cm Einteilungen bei Zimmertemperatur in Benzol durchgeführt. Die Ausflusszeit der Suspensionen wurde nach zwei Wochen unter Zuhilfenahme eines Ostwaldschen Viskosimeters gemessen. Das Suspendieren und die Sedimentation wurde mehrmals wiederholt.

Versuchsergebnisse

Die Adsorptionsisothermen (siehe Abb. 1) wurden an den mittleren und kolloiden Fraktionen der Illit-Proben aufgenommen. Diese zeigen, dass bis gewissen zugegebenen Mengen von CPCl die ganze Menge irreversibel quantitativ adsorbiert wird, bis ein kritischer Wert erreicht ist. CP⁺-Ionen werden als Kationen eingetauscht, im Austausch gegen die austauschfähigen Kationen des Illits. Das organische Kationenaustausch-Vermögen an verschiedenen Fraktionen zeigt Tabelle I.

* Die Röntgenprüfungen wurden an dem Lehrstuhl für Mineralogie, Geochemie und Gesteinskunde der Attila József-Universität und an dem Lehrstuhl für Mineralogie der Universität für Chemische Industrie Veszprém ermittelt, wofür wir unseren Dank ausdrücken.

Tabelle I

Die Werte der Adsorptionsisothermen

Adsorbens	Organische Austauschkapazität mäqu./100 g	Spezifische Oberfläche, a_s m ² /g		zu V_{max} gehörende Werte	
				$n^{\sigma(v)}$ mäqu./100 g	a_s m ² /g
Kolloide Fraktion					
CP-Illit 1.	14,5	269	550	30	218
CP-Illit 2.	12,5	219	405	23	167
CP-Illit 3.	4,0	182	—	12	79
Mittlere Fraktion					
CP-Illit 1.	6,0	—	—	8	58
CP-Illit 2.	5,5	97,5	—	8	58
CP-Illit 3.	2,5	—	—	—	—

Bei höheren CPC1-Konzentrationen nimmt die Adsorption eigenartigerweise weiter zu. Diesen Isothermen-Ast schreiben wir einer physikalischen Adsorption zu. Die Isothermen der kolloiden Fraktionen von Illit 1. und 2., die auch quellfähige Gitter enthalten, steigen am höchsten an. Das Mass der physikalischen Adsorption hängt von der Struktur des Adsorbens ab.

Die Adsorptionsisothermen wurden auch in linearisierter Form dargestellt. In Abb. 2. geben wir als Beispiel die auf die einzelnen Fraktionen bezüglichen Daten an. Die Werte $1/n^{\sigma(v)}$ nehmen für die mittleren Fraktionen und die Kolloid-Fraktion ohne Montmorillonit im untersuchten Bereich mit der Menge $1/c_g$ praktisch linear zu. Bei den übrigen kolloiden Fraktionen sind zwei Stufen zu erkennen. Aus dem Schnittpunkt der Ordinatenachse wurde die Oberfläche nach PHAM und BRINDLEY [13] bestimmt. Für dem Oberflächenbedarf eines CPC1-Moleküls wurde der Wert $1,21 \text{ nm}^2$ verwendet. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle I. zusammengefasst. Aus den Daten

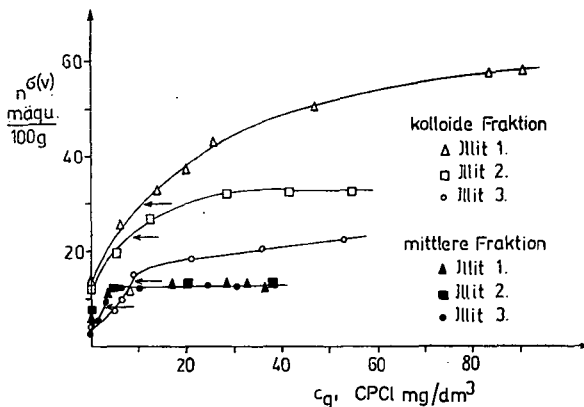


Abb. 1. Die Adsorptionsisothermen von Illit-Fractionen aus Füzéradvány

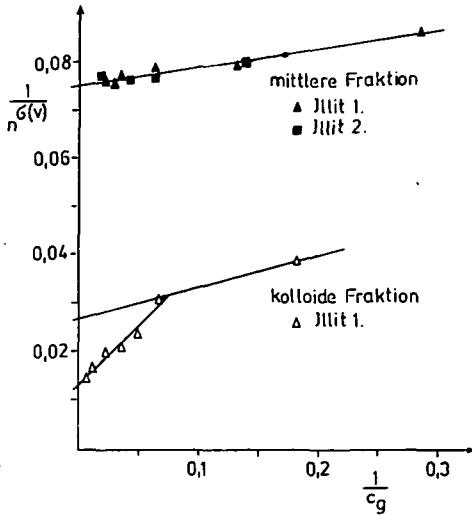


Abb. 2. Die in der linearisierten Form Adsorptionsisothermen

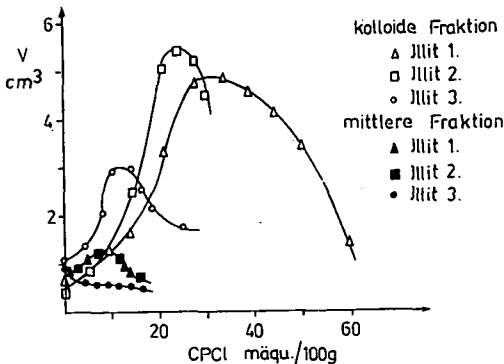


Abb. 3. Änderung des Sedimentvolumens der organophilen Illite in Benzol

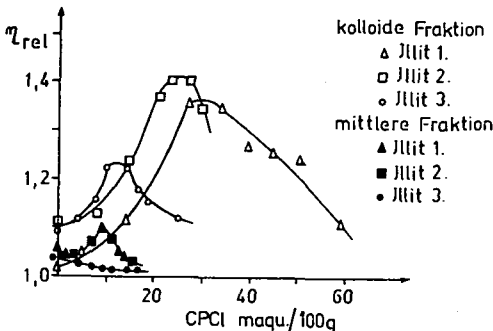


Abb 4. Änderung der relativen Viskosität der organophilen Illite in Benzol

ist ersichtlich, dass sich auf den ersten monomolekularen Adsorptionsschicht möglicherweise noch eine zweite mit umgekehrter Orientierung aufbaut.

Abb.-en 3—4. zeigen die charakteristische Änderung des Sedimentvolumens und der relativen Viskosität in Benzol mit zunehmender Menge des kationaktiven Stoffes. Die Kurven steigen zuerst langsam, dann steiler an, um nach einem Maximum zu fallen. Wenn die adsorbierte Menge so gross ist, dass sich auf die erste Adsorptionsschicht noch eine zweite mit umgekehrter Orientierung aufbaut, wird die Oberfläche wieder weniger hydrophob, dementsprechend nimmt das Sedimentvolumen ab. Die Quellung, das heisst, die Lage und Höhe des Maximums sind praktisch von der Adsorptionsfähigkeit abhängig. Die Lage des Maximums wurde mit Pfeil an der Adsorptionsisothermen (in Abb. 1.) gekennzeichnet. Es erleuchtet, dass das maximale Sedimentvolumen bei beginnender physikalischen Adsorption gefunden werden kann. Aus der dem V-Maximum entsprechenden adsorbierten Menge wurden auch die spezifischen Oberflächen der Illit-Fractionen bestimmt. Die so berechneten Werte sind kleiner als die aus dem Schnittpunkt der Ordinatenachse erhaltenen Werte siehe (Tabelle I).

Die Änderung des Sedimentvolumens läuft parallel mit der in Benzol gemessenen relativen Viskosität. Die Benetzung der Illit-Fractionen in Benzol wird mit zunehmender Organophilität immer besser, da die Möglichkeit der Quellung und der Desaggregation in der Suspension zunimmt. Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch beim Sedimentvolumen und bei der relativen

Вязкость erkennen. Nach Durchlaufen des Maximums wird die Benetzung immer schlechter, gleicher Weise nimmt die Quellung und die Desaggregation ab (Abb. 3—4.).

Die aus der mittleren Fraktion des Illits 3. hergestellten organophilen Stoffe verhalten sich in Benzol so, wie die Systeme aus kompakten, ungequollenen Teilchen. Das Sedimentvolumen und die relative Viskosität nimmt mit zunehmender Organophilität ab, weil mit etwas besserer Benetzung die organophilen Illitteilchen sich einander nähern. Zugleich wird das Volumen des Sediments kleiner und auch die Viskosität nimmt ab (Abb. 3—4.).

Aus den Untersuchungen ergibt sich, dass die Eigenschaften der Suspension von organophilen Illiten sich mit der Adsorptionskapazität parallel ändern, und dies wird von der mineralischen Zusammensetzung beeinflusst, wobei die relative Menge der quellenden Schichten eine entscheidende Rolle spielt.

References

- [1] Pinck, L. A., W. F. Holton and F. E. Allison: Soil Sci., **91**, 22 (1961).
- [2] Frissel, M. J. and G. H. Bolt: Soil Sci., **94**, 284 (1962).
- [3] Greenland, D. J., R. H. Laby and J. P. Quirk: Trans. Faraday Soc., **61**, 2013 (1965).
- [4] Greenland, D. J., R. H. Laby and J. P. Quirk: Trans. Faraday Soc., **61**, 2024 (1965).
- [5] Thompson, T. D. and G. W. Brindley: Am. Mineralogist, **54**, 858 (1969).
- [6] Bansal, O. P., Singhal, J. P. and S. U. Khan: J. Colloid Interface Sci., **81**, 180 (1981).
- [7] Weiss, A.: Clays Clay Minerals, **10**, 191 (1963).
- [8] Weiss, A.: Organic derivatives of clay minerals, zeolites and related minerals. In: G. Eglinton and M. T. J. Murphy (Editors), Organic Geochemistry, Springer Verlag, Berlin, pp. 737—781. 1969.
- [9] Lagaly, G.: Clay Minerals, **16**, 1 (1981).
- [10] Szántó, F., S. Veres: Acta Phys. et Chem. Szeged, **9**, 157 (1963).
- [11] Szántó, F., B. Várkonyi, A. Patzkó: Settling properties of clay minerals in presence of cation active substances. 1st Conference on Colloid and Surface Chemistry, Mátrafüred, 111—113. 1971.
- [12] Szántó, F., M. Gilde-Farkas, B. Várkonyi, J. Balázs: Acta Geol. Hung., **11** (4), 409 (1967).
- [13] Hummel, D.: Tenside, **1**, 116 (1964).
- [14] Pham, T. H., G. W. Brindley: Clays Clay Minerals, **18**, 203 (1970).

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ПЕПТИЗАЦИЯ ИЛЛИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФЮЗЕРРАДВАНЬ

А. Пацко и Ф. Санто

Изучена адсорбция цетил-пиридиний-хлорида на трех фракциях иллита месторождения Фюзеррадвань. Сопутствующие породы удалены фракционированием, проведенными после пептизации с Na_2CO_3 . Найдено, что на изотермах адсорбции можно отделить участки химической и физической адсорбции. На основании изотерм адсорбции определены ионообменная емкость с органическими катионами и величины удельной поверхности.

Измерены объемы осадков и вязкость суспензий органокомплексов в бензоле, которые имеют зависимость от степени покрытия поверхности, проходящий через максимум. Это объясняется происходящими изменениями явлений смачивания, набухания и дезагрегации иллита наряду с повышением его органophilности.