

A montmorillonitos kaolin szétválasztása szedimentációs módszerrel

Az egyes agyagásványok a legkritkább esetben fordulnak elő tisztán a természetben. Általában egyéb kísérő ásványok, így pl. kvarc, földpát, stb. szennyezik. Gyakori eset az is, hogy több agyagásvány található egymás mellett. Erre jó példa a Mád környékéről származó, ún. rátkai vagy hercegkővesi pettyes kaolin (1), amely tekintélyes mennyiségű montmorillonitot is tartalmaz. A gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos, hogy az egyes agyagásványokat egymástól elkülönítsük és így lehetőleg tiszta formában nyerjük ki. A montmorillonitos kaolin minták esetében erre a részecskék méretében és peptizálhatóságában meglévő jelentős különbség ad lehetőséget. A montmorillonit primer részecskemérete jóval kisebb, mint a kaolinité (2). Ez azonban csak akkor használható ki, ha a részecskék nem alkotnak lamellatömböket, vagyis nincsenek aggregált állapotban. Az agyagásványok aggregációját vizes közegben döntően a részecskék felületén kialakuló elektromos kettősréteg szerkezete, illetve zéta-potenciálja szabja meg, ami pedig a cserepozícióban lévő ionok mennyiségétől, minőségétől és az oldat ionerősségétől függ (3).

A magyarországi agyagásvány-előfordulásokban mind a kaolinit, mind a montmorillonit zömmel kalcium-, illetve magnéziumionokat tartalmaz cserepozícióban (4). A kétértékű kationok jelenlétében, vizes közegben a részecskék elektromos kettősrétege tömör és így a részecskék közötti taszítási potenciál nem elég nagy ahhoz, hogy a lamellatömbök széteszenek, vagyis, hogy dezaggregálódjék az anyag.

Amennyiben a cserepozícióban lévő kétértékű kationokat egyértékűre, pl. nátriumionokra cseréljük ki, a kettősréteg diffúz szerkezetűvé válik, nő a részecskék zéta-potenciálja, így a köztük fellépő taszítás is (5), minek eredményeképpen a lamellatömbök szétesnek. A montmorillonitos kaolin agyagásványainak szétválasztásánál az első lépés tehát a dezaggregáció, illetve ioncsere, amit különböző elektrolitokkal lehet végrehajtani (6).

Kísérleti módszerek

A montmorillonitos kaolin előkészítése

A dezaggregáláshoz Na_2CO_3 -ot, $(\text{NaPO}_3)_6$ -ot, illetve Na_3PO_4 -ot használtunk annak megállapítására, hogy melyik esetben a legkedvezőbb a szétválasztás. Régebbi vizsgálataink szerint (7) a Na_2CO_3 mennyiségét növelve maximum-görbe szerint változik a dezaggregáció mértéke. A maximális mértékű dezaggregáció meghatározásá-

hoz különböző mennyiségű elektrolittal kezeltük a pettyes kaolint.

A mintákat először desztillált vízzel péppé kevertük. Egy napig állni hagytuk, majd oldat formájában annyi elektrolitot adtunk hozzájuk, hogy 100 g szárazanyagra számítva mennyisége nátrium-karbonát esetében 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; ill. 3,0 g legyen. Nátrium-hexametafoszfátot alkalmazva ezenkívül még 4, ill. 5% elektrolit hatását is vizsgáltuk. A dezaggregáció elősegítésére üvegbottal többször alaposan megkevertük a gélle dermedő mintákat, majd egy nap állás után 100 °C-on szárazra pároltuk őket. Ezt követően dörzsmozsárban megőröltük és 200 μm lyukbőségű szitán átszitáltuk a mintákat.

Szétválasztás ülepitéssel és centrifugálással

Az elektrolittal történő kezelés után a mintákból szuszpenziót készítettünk. A szuszpenziótöménységet 1–15% intervallumban változtattuk. Az elektrolitok dezaggregációs optimumának vizsgálatához a szuszpenziótöménységet 1%-osra állítottuk be. Ez a töménység azonban gyakorlati szempontból túlságosan kicsi. Ezért vizsgáltuk azt, hogy egy adott módon peptizálva a pettyes kaolint, a nagyobb szuszpenziótöménység hogyan befolyásolja a frakcionálást. A szuszpenzió-készítésnél ügyelni kell arra, hogy a montmorillonit duzzadásához elegendő idő álljon rendelkezésre. Először pépszerű, tömény szuszpenziót készítettünk, amit üvegbottal többször alaposan megkevertünk. Egy nap után a mintákat a kívánt töménységűre hígítottuk.

A mintákból három különböző méret-intervallumban lévő frakciót különítettünk el; az ún. durva-, közép- és finom-frakciót. A durva- és közép-frakció határát változtattuk. A dezaggregációs optimum megállapításánál a 2 μm -nél nagyobb méretű részecskéket tekintettük a durva-frakciónak. Gyakorlati szempontból azonban ez a részecskeméret kicsi (az ülepitési idő hosszú), ezért vizsgálataink másik részénél az elválasztást 5 μm -nél végeztük.

A durva-frakciót nyugvó közegben történő ülepitéssel nyertük ki. Az ülepitési időt a Stokes összefüggés alapján számítottuk ki adott ülepitési magassághoz. A szuszpenzióban maradt anyagot BD I. jelű szögcentrifugában ülepitettük 8000 fordulat/perc fordulatszámánál 15 percig centrifugálva. A centrifugacső aljára ülepedt anyagot neveztük közép-frakciónak, amelyben a részecskék zömmel $\sim 0,5$ –2 μm , illetve $\sim 0,5$ –5 μm nagyságúak voltak. Továbbra is peptizálva maradtak a legkisebb méretű, gyakorlatilag szubmikroszkópos részecskék. Az anyagnak ezt a részét neveztük finom-frakciónak.

A röntgendiffrakciós vizsgálatokat a JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszéken végezték Dron 1 készülékkel. A felvételek körülményei: 30 kV, 20 mA, $\text{CuK}\alpha$ sugárzás, 200 $\mu\text{m}/\text{sec}$, időállandó 40, diszkr. 11, blende 2, 0,1, 0,25.

Kísérleti eredmények

A pettyes kaolin eredetileg erősen aggregált állapotú, a részecskék zöme 2 μm -nél nagyobb, finom-frakciót pedig alig kapunk a mintánál (I. táblázat). Ásványos összetételét tekintve a kaolinit és a montmorillonit mellett jelentős mennyiségű kvarcot tartalmaz (II. táblázat). Peptizátor hatására nagymértékű dezaggregáció játszódott le. A két peptizátor hatásában azonban lényeges eltérés mutatkozott. Egyrészt a $(\text{NaPO}_3)_6$ jóval hatékonyabb volt, mint a Na_2CO_3 , másrészt míg a Na_2CO_3 peptizálóképessége nagyobb mennyiségben csökkent, addig $(\text{NaPO}_3)_6$ -nál a peptizált mennyiség konstanssá vált (I. táblázat). A 0,5% $(\text{NaPO}_3)_6$ olyan mértékű peptizációt idézett elő, mint az optimális hatású, 1,5% Na_2CO_3 . Főleg a finom-frakció mennyiségében mutatkozott jelentős eltérés. Ez a frakció a röntgenvizsgálat szerint tiszta montmorillonitnak bizonyult (III. táblázat). Az eredmények azt mutatják, hogy a peptizátor anionja is lényeges szerepet játszik. Nátrium-karbonát hatására a bázisalapokon lévő cserepozíciókat ugyan nátriumionok foglalják el, azonban a kalcium is a részecskék felületén marad, valószínűen kalcium-karbonát formájában (8). A nátrium-polifoszfát hatására az ioncsere feltehetően tökéletesebben végbement, erre utal, hogy a finom-frakció röntgenvizsgálatakor Ca-H-pirofoszfát-hidrátot lehetett kimutatni kristályos fázis formájában (III. táblázat). A közép-frakció kimutatható mennyiségű montmorillonitot nem tartalmazott (IV. táblázat), tehát az elválasztás hatékony volt. Ez a frakció kaolinitből és kvarcból áll. A kaolinit mennyisége kb. azonos a teljes anyagban lévővel, a kvarc viszonylagos mennyisége ugyanakkor növekedett.

A fenti eredmények azt mutatták, hogy peptizátorként hatásosabb a $(\text{NaPO}_3)_6$, mint a Na_2CO_3 . Ezért azokat a szedimentációs vizsgálatokat, amelyeknél a szuszpenziótöménység szerepét kívántuk tisztázni, a peptizálást $(\text{NaPO}_3)_6$ -tal, illetve Na_3PO_4 -tal végeztük. Mivel 1,5–2% elektrolit már jól dezaggregálta az anyagot, így konstans mennyiségű, 2% elektrolittal peptizáltunk. Gyakorlati szempontból a durva-frakció alsó határának a 2 μm -es méret túlságosan kicsi, ezért ezeknél a vizsgálatoknál ülepítéssel az 5 μm -nél nagyobb részecskéket különítettük el.

A peptizáló hatás mindkét foszfát típusú elektrolitnál gyakorlatilag azonos (V. táblázat). Az elválasztásnál növelve a szuszpenzió töménységét, a finom- és a közép-frakció mennyisége nő, a durva-frakcióé pedig csökken. Ez jól értelmezhető, ha figyelembe vesszük, hogy

A pettyes kaolin dezaggregálhatósága nátrium-karbonáttal és nátrium-hexametafoszfáttal

Peptizátor	Durva-frakció $d > 2 \mu\text{m}$	Közép-frakció $d \approx 0,5 - 2 \mu\text{m}$	Finom-frakció $d < 0,5 \mu\text{m}$	
			%	
Megnevezés	Mennyiség g 100 g			
Na_2CO_3	0	89,4	6,0	1,9
	0,5	80,4	12,7	2,9
	1	59,2	20,7	10,3
	1,5	56,5	20,0	15,0
	2	62,0	18,8	10,0
$(\text{NaPO}_3)_6$	3	64,5	18,8	10,2
	0,5	58,0	24,4	15,3
	1	51,8	23,9	21,7
	1,5	45,5	21,0	25,1
	2	46,7	25,6	25,3
3	49,5	23,5	25,1	
4	56,0	19,7	24,9	
5	49,3	20,8	25,3	

II. táblázat

A pettyes kaolin ásványos összetétele

d_{hkl} Å	I_{rel}	Fázis
15,230	103	montmorillonit
8,263	8	
7,192	83	kaolinit
6,604	9	
5,065	11	montmorillonit
4,459	11	kaolinit, montmorillonit
4,257	92	kvarc
3,768	5	kaolinit
3,574	58	kaolinit
3,344	295	kvarc
2,997	8	
2,762	7	kaolinit
2,527	8	kaolinit
2,559	28	kaolinit
2,500	9	kaolinit
2,460	30	kaolinit, kvarc
2,385	7	kaolinit
2,343	16	kaolinit
2,280	37	kvarc
2,239	13	kvarc
2,169	7	kaolinit
2,130	15	kvarc
1,980	17	kvarc, kaolinit
1,820	46	kvarc
1,786	7	kaolinit
1,671	20	kvarc
1,663	20	kvarc
1,618	8	kaolinit
1,543	39	kvarc
1,489	18	kaolinit
1,454	10	kaolinit
1,373	40	kvarc

III. táblázat

A pettyes kaolin finom-frakciójának ásványos összetétele

d_{hkl} Å	I_{rel}	Fázis
24,552	10	montmorillonit
10,712	75	CaH-pirofoszfáthidrát (ASTM 12–28)
4,885	11	CaH-pirofoszfáthidrát
3,196	60	CaH-pirofoszfáthidrát
2,569	7	montmorillonit
2,353	6	CaH-pirofoszfáthidrát
2,013	6	CaH-pirofoszfáthidrát

A pettyes kaolin közép-frakciójának
ásványos összetétele

d_{hkl} Å	I_{rel}	Fázis
7,192	65	kaolinit
4,482	12	kaolinit
4,268	70	kvarc
3,729	6	kaolinit
3,581	62	kaolinit
3,344	270	kvarc
3,001	6	
2,574	9	kaolinit
2,545	5	kaolinit
2,466	19	kvarc
2,391	9	kaolinit
2,349	13	kaolinit
2,291	21	kvarc
2,241	8	kvarc
2,133	20	kvarc
1,986	12	kvarc, kaolinit
1,680	12	kvarc, kaolinit
1,544	23	kvarc
1,489	6	kaolinit

V. táblázat

A szuszpenziótöménység hatása a pettyes kaolin
frakcionálására

Peptizátor	Ülepítésnél szuszp.- konc. %	Durva- frakció % $d > 5 \mu\text{m}$	Közép- frakció %	Finom- frakció %
Na_3PO_4 2 g 100 g	1	25	48	27
	2	24	49	27
	4	23	49	28
	6	16	56	28
	10	15	57	28
15	12	58	58	30
$(\text{NaPO}_3)_6$ 2 g 100 g	1	25	49	26
	2	25	49	26
	4	24	50	26
	6	19	54	27
	10	18	55	27
15	16	54	54	30

a részecskék önálló ülepedése csak hig szuszpenzióban valósul meg. Nagyobb töménységnél a részecskék egymás ülepedését akadályozzák, így az ülepedés gátolttá válik. Ezért a közép-frakcióban 5 μm -nél nagyobb, illetve a finom-frakcióban 0,5 μm -nél nagyobb részecskék is maradnak.

Az elválasztás hatékonyságának megállapítására vizsgáltuk a Na_3PO_4 -tal peptizált és 10 ill. 15% szuszpenziótöménységnél elválasztott minták ásványos összetételét. A 10%-os szuszpenzióból elkülönített frakciók röntgendiffraktogramon mért értékeit a VI. táblázatban tüntettük fel. Az eredmények azt mutatják, hogy a durva-frakció zömmel kvarcot tartalmaz. A közép-frakcióban dúsul fel a kaolinit, de jelentős mennyiségű kvarcot is tartalmaz. A mennyiségi arányok megállapítására azonban további vizsgálatokra lenne szükség. A finom-frakció főleg montmorillonitból áll, kimutatható mellette kevés kaolinit, kvarc azonban nem. Az eredmé-

nyekből kitűnik, hogy még 10%-os szuszpenziótöménységnél ülepitve is viszonylag tisztán kinyerhető a montmorillonit a pettyes kaolinból. Az elválasztást 15%-os szuszpenziótöménységnél végezve már más a helyzet (VII. táblázat).

VI. táblázat

A 10% szuszpenziótöménységnél elválasztott frakciók
ásványos összetétele

Durva-frakció		Közép-frakció		Finom-frakció	
d_{hkl}	I_{rel}	d_{hkl}	I_{rel}	d_{hkl}	I_{rel}
7,134	8 K	7,103	36 K	11,257	90 M
				7,134	3 K
				4,899	5 M
				4,437	6 M
4,257	27 Q	4,257	32 Q		
3,824	5 F				
3,784	8 F	3,784	4 F		
3,706	7 F	3,706	5 F		
3,568	8 K	3,574	31 K		
3,344	235 Q	3,344	198 Q		
				3,174	75 M
2,991	5 K				
2,902	4 K				
2,454	12 Q	2,460	14 Q		
		2,385	4 K		
		2,341	5 K		
2,280	7 Q	2,280	13 Q		
2,236	5 Q	2,236	3 Q		
2,164	4 K				
2,126	7 Q	2,126	12 Q		
		1,982	9 Q		

Jelmagyarázat: K = kaolinit, M = montmorillonit,
Q = kvarc, F = földpát.

VII. táblázat

A 15% szuszpenziótöménységnél elválasztott frakciók
ásványos összetétele

Durva-frakció		Közép-frakció		Finom-frakció	
d_{hkl}	I_{rel}	d_{hkl}	I_{rel}	d_{hkl}	I_{rel}
				11,185	50 M
7,163	26 K	7,134	38 K	7,134	13 K
4,257	43 Q	4,242	46 Q		
3,784	4 F	3,776	5 F		
3,706	7 F	3,698	6 F		
3,581	18 K	3,574	32 K	3,567	12 K
3,344	215 Q	3,344	240 Q		
3,229	6 F	3,229	5 F		
				3,184	50 M
2,762	4 F				
2,458	12 Q	2,454	16 Q		
		2,376	4 K		
		2,337	4 K		
2,280	19 Q	2,280	18 Q		
2,236	6 Q	2,231	7 Q		
2,164	6 K	2,164	6 K		
2,128	11 Q	2,126	16 Q		
1,980	9 Q	1,978	10 Q		
1,819	27 Q	1,817	35 Q		
1,671	8 Q	1,671	12 Q		
1,542	18 Q	1,540	25 Q		
		1,489	4 K		

Jelmagyarázat: Q = kvarc, F = földpát,
K = kaolinit,
M = montmorillonit

A nagy szuszpenziótöménység miatt a kaolinit jelentősebb része nem ülepedett ki centrifugálásnál, így a montmorillonit mellett nagyobb mennyiségben mutatható ki. A kvarc reflexiója azonban ebben az esetben sem jelent meg. A durva-frakcióban a kvarc dominál, a közép-frakcióban pedig viszonylag feldúsul a kaolinit.

A vizsgálatokat a Központi Földtani Hivatal megbízásából végeztük.

Összefoglalás

A montmorillonit tartalmú kaolinból a montmorillonit kinyerhető, ha a mintát jól peptizáljuk. Peptizátorként hatásosabbak a nátrium-foszfátok, mint a nátrium-karbonát. Nátrium-foszfáttal, illetve nátrium-hexametafoszfáttal peptizálva, ülepítéssel és ezt követő centrifugá-

lással a montmorillonit még 8—10% szuszpenziótöménységnél is elválasztható a kaolinitől és a kvarctól.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] *Varju Gy.*: Ásványtelepeink földtana. Nyersanyag-lelőhelyeink. 8. Nemércei ásványi nyersanyagok. Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1966).
- [2] *Nemecz E.*: Agyagásványok, I. r. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973.
- [3] *van Olphen, H.*: An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Chap. 7, John Wiley, New York, 1963.
- [4] *Nemecz E.*: Agyagásványok, III. r. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973.
- [5] *Weblus, B.*: Kolloid-Z. 132, 16 (1953).
- [6] *Buzágh, A., K. Szepesi*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 5, 287 (1955).
- [7] *Szántó, F., B. Várkonyi, M. Gilde, J. Balázs*: Acta Phys. et Chem. Szeged 13, 87 (1967)
- [8] *Szántó, F., M. Gilde-Farkas, B. Várkonyi, J. Balázs*: Acta Geol. Acad. Sci. Hung. 11, 409 (1967).