

PILLÉREZETT RÉTEGSZILIKÁTOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

SZABÓ ANIKÓ



Veszprémi Egyetem

Föld- és Környezettudományi Tanszék

2004

BEVEZETÉS

Az agyagásványok, név szerint is említve például a beidellit vagy a montmorillonit, a réteges szerkezetű szilikát ásványok körébe tartoznak. A rétegeket az oktaéderes és tetraéderes láncok csúcsponti és élmenti találkozási hozza létre. Az agyagásványokat főként szilícium és alumínium, valamint magnézium és lítium atomok építik fel. A hármass réteg komplexumokban negatív töltés felesleg alakul ki az előforduló helyettesítések következtében, amit tipikusan töltéskiegyenlítő kationok semlegesítenek. Nagy méretük következtében ezek a kationok a rétegek közötti teret töltik ki. Régóta ismert tény, hogy ezeket a töltéskiegyenlítő kationokat könnyen le lehet cserélni.

Az agyakok pillérezéséhez használt komplexeket, melyeket a rétegek közötti térbe a töltéskiegyenlítő kationok helyére kapcsolhatunk, megválaszthatjuk a méretük alapján. A pillérező ionok a réteg komplexum adott pozíciójához kapcsolódnak, majd hevítés hatására dehidratálódnak. Az így előálló pillérek fixen kötődnek a rétegekhez, és egy kétdimenziós mikropórusos szerkezetet hoznak létre, amit pillérezett agyagnak nevezünk. Az így előálló szerkezeteket számtalan különböző helyen alkalmazhatjuk, mint például adszorpciós vagy katalitikus reakcióknál.

A pillérezéshez kapcsolódó legutóbbi kutatások két fő irányra fókuszáltak: a) egyrészt az alkalmazható pillérezhető anyagok tanulmányozására, úgymint például a fém-foszfátokra, b) másrészt a pillérező kationok szélesebb körének kiterjesztésére és tanulmányozására.

Kezdetben a pillérezett rétegszilikátok gazdaságos üzemi gyártásának az volt a fő akadálya, hogy a sikeres pillérezés érdekében a pillérező ion szuszpenziós oldata csak 1 tömeg%-os oldat lehetett. Újabb irodalmak azonban túlléptek ezen a problémán, és bemutattak olyan új technológiákat, ahol az alkalmazott pillérező oldat koncentrációja sokkal töményebb volt.

A jelenlegi kutatásnak az volt a célja, hogy számos technikát kifejlesszen és tanulmányozzon a nagyméretű polioxi-kationok beépítésére a különböző típusú agyakokhoz, melyekkel olcsó és könnyen hasznosítható új, pórusos anyagok állíthatók elő. A befogadó agyakok és polioxi-kationok háromfajta variációja került tanulmányozásra.

Különleges hangsúlyt kapott a magyarországi bentonit kőzetek tanulmányozása. Ezeknek a kőzeteknek nagyméretű lelőhelyei találhatók Magyarországon. A bentonit kőzetekben montmorillonit ásványokat találunk, melyeknek nagy a kationcserélő képessége. Így kézenfekvő volt, hogy érdemes a magyar bentonit minták pillérezését tanulmányozni, hiszen a bentonit egy potenciálisan megfelelő, gazdaságos alapanyag egy lehetséges nagyüzemi pillérezési folyamathoz.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

1. Magyarországi bentonitok felhasználásával, név szerint istenmezejei, koldui és mádi bentonittal, sikeresen előállítottam alumínium-oxiddal pillérezett szerkezeteket nagy töménységű agyag szuszpenzió (10 és 15 tömeg%-os) és nagy töménységű Al_{13} -Keggin-ion pillérező komplex oldatával keverékes technológiát alkalmazva, és szobahőmérsékleten kivitelezve. Megállapítottam, hogy a pillérezés hatékonysága abban az esetben volt kedvezőbb, amikor a pillérező komplex oldatát adtam a magyar agyagok szuszpenziójához. Mind az eredeti, mind a nátrium formára hozott montmorillonitok 19 Å körüli bázis reflexiójú pillérezett réteges szerkezetet mutattak, igazolva ezzel a sikeres pillérezési reakció megvalósulását. Ezenfelül, a magyarországi pillérezett agyagok adatai alapján megerősítettem azt a tényt, ami már széleskörben ismert volt a tengerentúli agyagokra, hogy az agyagok nátrium formája könnyebben lecserélhető, illetve a nátrium formára hozott agyagok sokkal alkalmasabbak a kielégítő pillérezéshez, mint az eredeti montmorillonitok úgy, hogy jól kontrollált pillérezett szerkezetet hozzanak létre. A mádi és koldui pillérezett agyagásvány minták tökéletesen eleget tettek a pillérezett anyagok minimum elvárásainak a bázis reflexió és a termikus viselkedés szempontjából. Továbbá a nátrium formára hozott mádi és koldui agyagokból létrehozott alumínium-oxiddal pillérezett szerkezetek 200 m²/g körüli fajlagos felület értékével szintén igazoltam a kívánalmaknak megfelelő mikropórusos szerkezetek kialakulását.

2. Kísérletekkel igazoltam, hogy amikor magasabb koncentrációjú szuszpenzióját használtam a magyar agyagoknak a pillérezéshez, akkor a kialakított alumínium-oxid pillérezett réteges szerkezetek sokkal stabilabbak lettek, mint abban az esetben, amikor az agyagok alacsonyabb koncentrációjú szuszpenzióját alkalmaztam, függetlenül attól, hogy a szinterelési hőmérséklet alacsonyabb (350°C), vagy magasabb (500°C) volt. Megállapítottam az összes vizsgált agyag minta esetében, hogy 500°C-on történő szintereléssel az agyagok magasabb koncentrációjú szuszpenziójából előállított alumínium-oxid pillérezett minták 001-es síkháló távolság értékének csökkenése kisebb mértékű, tehát az így előállított mikropórusos szerkezetek stabilabbak, mint az agyagok alacsonyabb koncentrációjú szuszpenziójából előállított minták. Megállapítottam a 350°C-on szinterelt pillérezett minták esetében, hogy az agyagok magasabb koncentrációjú szuszpenziójából előállított alumínium-oxid pillérezett minták 001-es síkháló távolság értékének csökkenése kisebb mértékű a nátrium formára hozott agyagokból előállított pillérezett struktúráknál, és nagyobb mértékű az eredeti montmorillonitokból kialakított szerkezeteknél, tehát ezek szerkezete kevésbé stabil. A szerkezetvizsgálati eredmények és az analízis alapján megállapítottam, hogy a mádi pillérezett agyag minták mutatták a legkisebb csökkenést a 001-es síkháló távolság értékében a szintereléseket követően, akár alacsonyabb, akár magasabb hőmérsékleten történtek, jelezve ezzel a legstabilabb pillérezett formát, mind az eredeti, mind a nátrium formára hozott montmorillonitokat felhasználva, és függetlenül attól, hogy alacsonyabb, vagy magasabb koncentrációjú agyag szuszpenziót használtam.

3. Előállítottam vas-oxiddal interkalált agyagokat kétféle pillérező anyag, név szerint vas-klorid és vas-benzoát oldatának felhasználásával. Megállapítottam, hogy a kialakított vas-oxid interkalált szerkezetek stabilitása nagymértékben függ a vas(II)ion hidrolizáltsági állapotától. A vas-benzoáttal történő pillérezés esetében háromféle előállítási technológiát teszteltem, név szerint a refluxot, a rázást, és a keverést, melyek közül a keveréses előállítási módot találtam a legmegfelelőbbnek. A vas-kloriddal történő pillérezésnél a bázis és fém arányának változtatásával megvizsgáltam az előállított interkalált formák 001-es bázis reflexió változását, valamint a fajlagos felület értéküket. Azt tapasztaltam, hogy minél jobban megnövelem a bázis és fém arányát, annál nagyobb 001-es síkháló távolság növekedést, valamint nagyobb fajlagos felület értéket kaptam. Néhány kivételtől eltekintve azt tapasztaltam, hogy a vas-oxiddal interkalált réteges szerkezetek a 450°C-on történő szinterelését követően összeomlottak.

4. A szilícium-oxiddal pillérezett agyag minták esetében is azt tapasztaltam, hogy a szmektitiek képesek befogadni rétegeik közé három dimenziós anyagokat, ebben az esetben szilícium-organikus oligomereket, még az ásvány kationcserélő képességét meghaladó mennyiségben is úgy, hogy a felesleg fizikailag megkötött ion-párok formájában kapcsolódott. Megállapítottam, hogy a sziloxán ion-párok jelenléte az agyagok gallériáiban jelentősen befolyásolták a szabad távolságot a rétegek között, valamint a szilícium-oxid pillérezett kompozitok fajlagos felületét és porozitását. Megvizsgáltam a vízzel történő mosás hatását az ion-pár kockákra, és azt találtam, hogy a pillérezett réteges szerkezetek 001-es síkháló távolság értéke $18\text{\AA}$ -ról $16\text{\AA}$ -ra csökkent. A pillérezett agyagok fajlagos felület adataiból azt láttam, hogy a nem-mosott mintáknál kisebb fajlagos felületet értékeket lehetett mérni, ami jól jelezte, hogy a gallériák ion-pár kockákkal voltak megtömve. Megállapítottam, hogy az interkalált minták vízzel történő mosása fokozatos csökkenést idézett elő a rétegek közötti távolság értékekben. Sikertelenül próbáltam egységként a rétegek közötti térbe juttatnom a sziloxán kockákat azon a módon, hogy először a kockákat rögzítettem a szmektitiek kicserélhető pozíciójánál, majd ezután foglalták el a köztes helyet az ion-pároknál. Megállapítottam, hogy a mosott és nem-mosott minták szinterelése szilícium-oxid pillérezett szerkezeteket eredményezett kb. $16\text{\AA}$ körüli 001-es síkháló távolság értékekkel úgy, hogy a mosott minták esetében nagyobb fajlagos felület értéket kaptam. Megvizsgáltam, hogy az ion-párokkal interkalált szerkezetek többszöri mosása a mikropórusok kiürítését okozta.

Tudományos közlemények

Vassányi, I., **Szabó, A.**: Thermic dehydroxylation of muscovite-2M1, *Materials Science Forum*, 1993. v133/136 p2, page:655-658.

Szabó, A., D. Gournis, M.A. Karakassides, and D. Petridis: Clay-Aminopropylsiloxane Compositions, *Chemistry of Materials*, 1998., 10, 639-645.

Szabó, Anikó, Zsuzsanna Hartyáni, Ernő Nemecz: Investigation of Hungarian montmorillonites and preparation of alumina-pillared montmorillonites (közlésre leadva a *Clays and Clay Minerals folyóirathoz*)

Szabó Anikó, Hartyáni Zsuzsanna, Nemecz Ernő: Alumínium-oxid pillérezett magyarországi montmorillonitok vizsgálata röntgendiffrakcióval (közlésre előkészítve)

Tudományos előadások

1992. júl. 30 – aug. 1, 2. Európai Por Diffrakciós Konferencia, Enschede, Hollandia, Vassányi I., **Szabó A.**: “Thermic dehydroxylation of muscovite-2M₁”

1992. aug. 31 – szept. 4, 12. Agyagásványtani és Petrológiai Konferencia, Pozsony, Szlovákia, **Szabó A.** és tsai.: “Examination of bore-hole samples from South-Hungary”

1992. aug. 31 – szept. 4, 12. Agyagásványtani és Petrológiai Konferencia, Pozsony, Szlovákia, Vassányi I., **Szabó A.**, Csikós-Hartyáni Zs.: “Examination of soil Weathering Processes Through a New Method”

1992. dec. 7, Agyagásványtani Közgyűlés, Budapest, **Szabó A.**, Varsányi I., Vassányi I.: “Mindszenti fűrőlyuk magminták ásványtani vizsgálata”

1995. ápr. 20, Szimpózium a röntgendiffrakció alkalmazási lehetőségeiről az anyagtudományban, Vassányi István Emlékgyűlés, Veszprém, **Szabó A.**: Pillérezett szmektitok röntgendiffrakciós tanulmányozása

1996. júl. 2-4, Vegyészkonferencia '96, Eger, **Szabó A.**, Petridis, D., Simopoulos, A.: “Vas-mezopórusos anyagok előállítása”

1996. szept. 4-6, EUROFORUM'96 Konferencia, Veszprém, **Szabó A.**, Pilter Z., Vassányi I., Nemecz E.: “Alumina Pillared Hungarian Montmorillonites”

1996. nov.25, Agyagásványtani Közgyűlés, Földtani Intézet, Budapest, **Szabó Anikó**: “Magyar bentonitok pillérezése”

1996. dec. 2, MTA Geokémiai- és Ásványtani Bizottságának ülése, Budapest, **Szabó Anikó**: “Pillérezett montmorillonitok előállítása és vizsgálata”

1997. szept.16-18, 4. Nemzetközi Anyagtudományi Konferencia Azsiában, Makuhari, Chiba, Japán, **Szabó A.**, Pilter Z., Nemecz E.: “Alumina Pillared Hungarian Montmorillonites”

2004. szept. 20-24, 2nd MID-EUROPEAN CLAY CONFERENCE, Miskolc, **Szabó, A.**, Zs. Hartyáni, E. Nemecz: Investigation of Hungarian montmorillonites and preparation of alumina pillared montmorillonites