

- Boyd, A., Lee, J., Mortland, M.M., 1988: Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*, **333**, 345-347.
- Boyd, A., Shaobai, S., Lee, J., Mortland, M.M., 1988: Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays Clay Miner.*, **36**, 125-130.
- Favre, H., Lagaly, G., 1991: Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. *Clay Miner.*, **26**, 19-32.
- Jones, T.R., 1983: The properties and uses of clays which swell in organic solvents. *Clay Miner.*, **18**, 399-410.
- Karlsson, F., 1990: Utilization of certain chemical and physical properties of smectite for isolation of radioactive waste in Sweden. *Sci. Geol., Mem.*, **87**, 65-73.
- Kim, J.I., Lang, H., 1982: Standardization of the batch experiment for the migration study of radionuclides in the geologic media. In: K.E. Maas and A. Huf (Eds.), *Proc. of the U.S./FRG Bilateral Workshop Berlin, Munich, Oct. 25-29. 1982*, 32-36.
- Lagaly, G., 1982: Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays Clay Miner.*, **30**, 215-222.
- Lagaly, G., Weiss, A., 1969: Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. In: L. Heller (Ed.), *Proc. Int. Clay Conf.*, **1**, Tokyo 1969, 61-89.
- Lieser, K.H., Steinkopff, T.H., 1989: Chemistry of radioactive iodine in the hydrosphere and in the geosphere. *Radiochim. Acta*, **46**, 49-55.
- Mortland, M.M., 1970: Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agron.*, **22**, 75-117.
- Stockmeyer, M.R., 1991: Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites. *Appl. Clay Sci.*, **6**, 39-57.
- Weiss, A., 1963: Mica-type layer silicates with alkylammonium ions. *Clays Clay Miner.*, **10**, 191-223.

Umsetzung von aktivierten Schichtsilicaten mit ausgewählten Tensiden und Farbstoffen

H. Hohmuth und H. Hofmann

Institut für Technische Chemie der TU Bergakademie Freiberg,
Leipziger Str. 23, D-09599 Freiberg

1. Einführung und theoretische Betrachtungen

Seit längerer Zeit werden tonmineralhaltige Produkte bei der Wasserreinigung eingesetzt. Tone und Bentonite werden hauptsächlich als Flockungsmittel -auch gemeinsam mit konventionellen Flockungsmitteln, wie Aluminium- und Eisensalzen- sowie organischen Flockulanzien verwendet. Umfangreiche Literaturübersichten finden sich bei WALTHER & WINKLER (1981) und LEE (1990).

Gegenüber Metallsalzen bringt der Einsatz von Tonmineralen folgende wesentliche Vorteile:

- die gebildeten Feststoffe sind gegenüber den gelartigen Metalloxidhydraten weniger voluminös und enthalten weniger Wasser, so daß ihre Weiterverarbeitung weniger problematisch ist,
- das behandelte Wasser kann nicht durch das Flockungsmittel verunreinigt werden.

Von besonderer Bedeutung für die Wasserreinigung sind Bentonite. Abbauwürdige Bentonitvorkommen mit hohen Montmorillonitgehalten sind relativ selten. Verbreiteter sind Tone mit montmorillonithaltigen Mixed-Layer-Mineralen. Von diesen wurde als Flockungsmittel besonders der Friedländer Ton untersucht, der 38-53 % eines unregelmäßigen Muscovit-Montmorillonit-Mixed-Layer-Mineral enthält (LEE, 1990; FICHTNER, 1973).

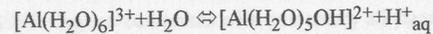
Die Wechselwirkung der Tonminerale mit den im Wasser molekular oder kolloidal gelösten Stoffen stellt einen komplexen Prozeß dar. Er beinhaltet u. a.:

- Sorptionsprozesse an den inneren und äußeren Oberflächen der Tonmineralpartikel,
- Bildung von Flocken aus - teilweise kolloidalen - Teilchen.

Werden Tone gemeinsam mit Metallsalzen verwendet, spielt auch die Wechselwirkung mit den Metallionen sowie deren Hydrolyseprodukten eine Rolle.

Bekanntlich sind Montmorillonitpartikel aus negativ geladenen Schichtsilicaten aufgebaut. Ihre hauptsächlich an der inneren Oberfläche angeordneten negativen Überschlußladungen werden durch hydratisierte Zwischenschichtkationen neutralisiert. Sie enthalten jedoch an bestimmten Stellen der Oberfläche auch positiv geladene Bereiche, die mit anionischen Spezies wechselwirken können (HOFMANN, 1991).

Behandelt man Montmorillonit mit Aluminiumsalzlösungen, erfolgt hauptsächlich ein Austausch der Zwischenschichtkationen durch Al^{3+} -Ionen. Al^{3+} -Ionen stellen bekanntlich Brönsted-Säuren dar, d.h. sie unterliegen in wäßrigen Systemen der Protolyse, z.B. nach



Daraus folgt, daß in Aluminiumsalzlösungen außer $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ -Ionen auch basische Aluminiumkationen und Wasserstoffionen vorliegen. Die Art und Menge der basischen, teilweise polymeren Aluminiumionen hängt entscheidend vom pH ab. In Abbildung 1 ist die Wechselwirkung eines Montmorillonites mit Aluminiumsalzlösungen schematisch dargestellt (HOFMANN, 1991).

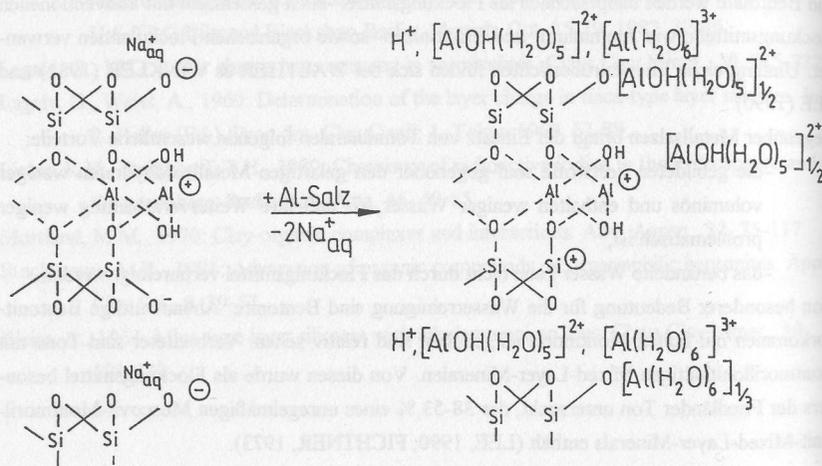


Abb. 1: Umsetzung eines Montmorillonites mit Aluminiumsalzen.

Man erkennt, daß durch die Behandlung mit Aluminiumsalzlösungen der Gehalt an sauren positiv geladenen Al-Zentren bedeutend erhöht werden kann.

Während unbehandelte Tonminerale hauptsächlich mit kationischen Stoffen wechselwirken können, läßt sich durch Behandeln mit Mineralsäuren oder Brönsted-Säuren der Gehalt an positiv geladenen Oberflächenzentren stark erhöhen, so daß sie auch mit anionischen Stoffen wechselwirken können.

Durch Umsetzung von Schichtsilicaten mit organischen Oniumverbindungen erfolgt eine "organische Aktivierung" der Schichtsilicate.

Die Bildung von Organoclay-Verbindungen beruht in erster Linie darauf, daß ein Austausch der anorganischen Zwischenschichtkationen durch Ammoniumkationen erfolgt. Als organische Verbindungen eignen sich Salze von primären, sekundären und tertiären Aminen sowie quartäre Ammoniumsalze. Die organischen Kationen sind so fest gebunden, daß sie durch Metallkationen in der Regel nicht wieder ausgetauscht werden können. Bei der Einlagerung der organischen Kationen wird eine äquivalente Menge hydratisierter Metallkationen verdrängt. Die Alkylammoniumionen werden an den äußeren Oberflächen und im Zwischenschichtraum der Silicatteilchen gebunden.

Die Organoclay-Verbindungen können bestimmte organische Verbindungen einlagern. Man kann sie als feste Extraktionsmittel betrachten. Hier dürfte die Wechselwirkung zwischen den eingelagerten Ammoniumionen und den in wäßriger Lösung befindlichen organischen Verbindungen eine Bedeutung haben. Durch entsprechende Wahl der Ammoniumverbindungen in den Organoclays müßte es also möglich sein, in Bezug auf die zu extrahierenden organischen Verbindungen optimale Organoclay-Verbindungen herzustellen.

2. Durchführung der Experimente

Untersucht wurden die Wechselwirkungen von unaktivierten und aluminiumaktivierten Ton und Bentonit mit einer Alkylammoniumverbindung sowie die Sorption von Methyleneblau und Tartrazin an unaktivierten, aluminiumaktivierten und organisch aktivierten Schichtsilicaten.

Als tonmineralhaltige Ausgangsstoffe wurden Bayerischer Bentonit und Guttauer Ton verwendet. Der Bayerische Bentonit wurde von der Firma Südchemie AG, Moosburg, der Guttauer Ton von der Firma Tonwerk Wetro GmbH zur Verfügung gestellt. Ausgewählte Analyseergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Phasenbestand wurde röntgenographisch, die chemische Zusammensetzung wurde graphimetrisch und kompleximetrisch bestimmt.

Tab. 1: Charakterisierung der tonmineralhaltigen Rohstoffe.

Parameter	Moosburger Bentonit	Guttauer Ton
SiO ₂	54,4 %	45,9 %
Al ₂ O ₃	15,5 %	35,9 %
Fe ₂ O ₃	6,1 %	2,9 %
CaO/MgO	10,4 %	0,7 %
H ₂ O	13,6 %	10,9 %
Kaolinit	5 %	54 %
Montmorillonit	75 %	-
Mixedlayer	-	34 %
Quarz	12 %	7 %
Feldspat	-	5 %

Zur Aktivierung wurden Al₂(SO₄)₃·18 H₂O und CH₃(CH₂)₁₁NH₃Cl verwendet.

In einem Becherglas wurde die Aluminiumsulfat- bzw. Tensidlösung vorgelegt und die Ton-suspension unter Rühren zugegeben. Letztere wurde so bereitete, daß der Feststoff unter Rühren in Wasser dispergiert und ca. 10 h quellen gelassen wurde. Der Reaktionsansatz wurde 2 h bei 20°C gerührt und der Feststoff durch Vakuumfiltration abgetrennt, salzfrei gewaschen, bei 60°C getrocknet und kleiner 125 µm gemahlen (Tab.2). Die Produktbezeichnungen setzen sich aus dem Kürzel für das verwendete Schichtsilicat, den Aktivierungszusatz sowie der Zusatzmenge in % der Kationenaustauschkapazität (KAK) zusammen. Ein Beispiel: das Produkt B C12/60 wurde aus Bentonit Bayern (B) und 102 mmol/100 g Bentonit = 60 % der KAK Dodecylammoniumchlorid (C12/60) hergestellt.

Tab. 2: Charakterisierung der hergestellten Produkte.

Produkt	Schichtsilicat	Aktivierungszusatz	Zusatzmenge Al ³⁺ oder Tensidionen (mmol/100g)
Bentonit	Bentonit Bayern	-	-
Ton Guttau	Ton Guttau	-	-
B C12/30	Bentonit Bayern	C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ Cl	51
B C12/60	Bentonit Bayern	C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ Cl	102
B C12/100	Bentonit Bayern	C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ Cl	153
B A1/100	Bentonit Bayern	Al ³⁺	51
B A1/200	Bentonit Bayern	Al ³⁺	102
B A1/300	Bentonit Bayern	Al ³⁺	150
G C12/30	Ton Guttau	C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ Cl	12
G C12/60	Ton Guttau	C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ Cl	24
G C12/100	Ton Guttau	C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ Cl	36
G A1/100	Ton Guttau	Al ³⁺	12
G A1/200	Ton Guttau	Al ³⁺	24
G A1/300	Ton Guttau	Al ³⁺	36

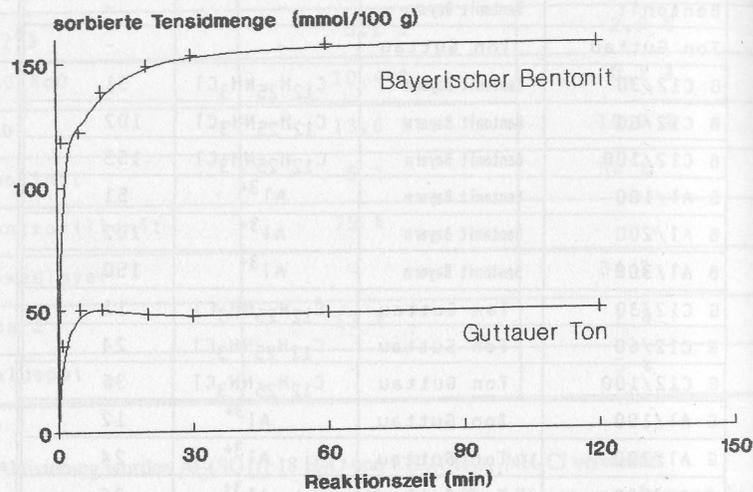
Als Adsorptive wurden Tartrazin und Methyleneblau verwendet. Die Umsetzung der aktivierten Produkte mit den Farbstoffen bzw. Tensiden erfolgte in einem Reiherrührwerk bei 20°C. Dazu wurden jeweils 5 g der festen Produkte mit 1 l unterschiedlich konzentrierter Lösung der Adsorptive umgesetzt. Die Farbstoffkonzentrationen wurden photometrisch mit einem Specord UV VIS der Firma Carl Zeiss, Jena, die Tensidkonzentrationen titrimetrisch durch Zweiphasenantagonisttitration nach CROSS (1965) bestimmt. Die sorbierte Menge des Farbstoffes wurde aus der Konzentrationsänderung der flüssigen Phase berechnet.

3. Ergebnisse und Diskussion

Zur Diskussion der Ergebnisse kann man Sorptionsisothermen verwenden. Eine andere graphische Darstellungsform ist der Auftrag der sorbierten Stoffmenge gegen die vorgelegte. Bei letzterer läßt sich aus den entsprechenden Abschnitten der Koordinaten sofort der Abreicherungsgrad bestimmen.

3.1. Umsetzung mit Dodecylammoniumchlorid

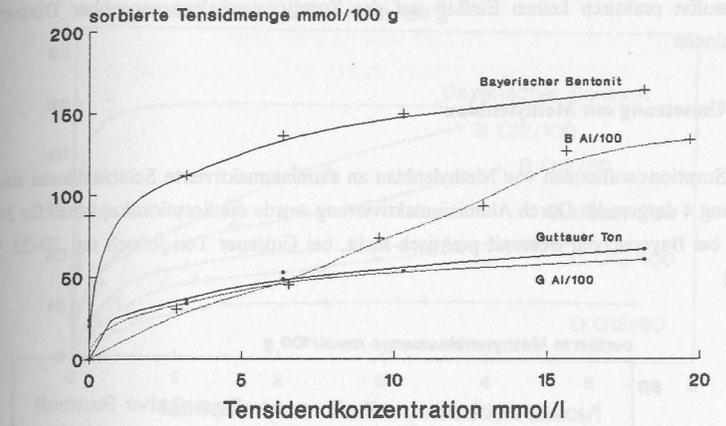
In Abbildung 2 ist die sorbierte Tensidmenge gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Guttauer Ton war bereits nach ca. 10 min vollständig belegt, der Bayerische Bentonit jedoch erst nach 60 min. Als Reaktionszeit bei den weiteren Untersuchungen wurden deshalb 2 h gewählt.



c0=15 mmol/l, 5 g/l Ton

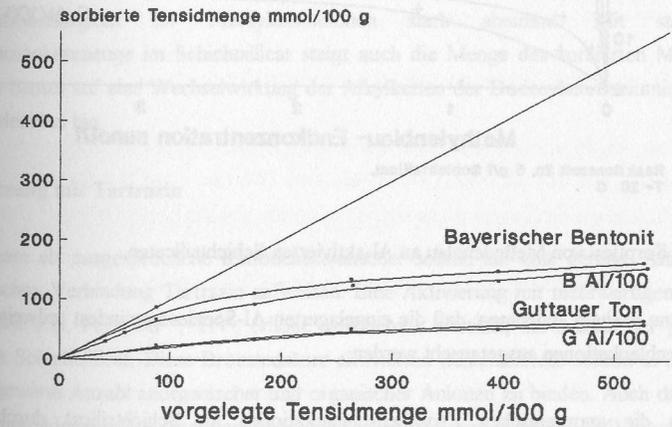
Abb. 2: Sorption von Dodecylammoniumionen an Schichtsilicaten.

In Abbildung 3 sind einige Sorptionsisothermen zusammengestellt. In Abbildung 3a ist die sorbierte Tensidmenge gegen die Gleichgewichtskonzentration, in Abbildung 3b die sorbierte Tensidmenge gegen die vorgelegte Tensidmenge aufgetragen.



Reaktionszeit 2h, 5 g/l Schichtsilicat, T = 20 C

3a



Reaktionszeit 2h, 5 g/l Schichtsilicat, T = 20 C

3b

Abb. 3a/b: Sorption von Alkylammoniumionen an aktivierte Schichtsilicate.

Erwartungsgemäß ist die Sorptionsfähigkeit des Bayerischen Bentonites höher als die des Guttauer Tones. Sie wird beim Bayerischen Bentonit durch die Aluminiumaktivierung reduziert, jedoch liegt sie noch relativ hoch. Bei Guttauer Ton hatte die Behandlung mit Alumi-

niumsulfat praktisch keinen Einfluß auf das Sorptionsverhalten gegenüber Dodecylammoniumionen.

3.2. Umsetzung mit Methyleneblau

Die Sorptionsisothermen von Methyleneblau an aluminiumaktivierte Schichtsilicate sind in Abbildung 4 dargestellt. Durch Aluminiumaktivierung wurde die Sorptionskapazität für Methyleneblau bei Bayerischem Bentonit praktisch nicht, bei Guttauer Ton jedoch um 20-25 % erniedrigt.

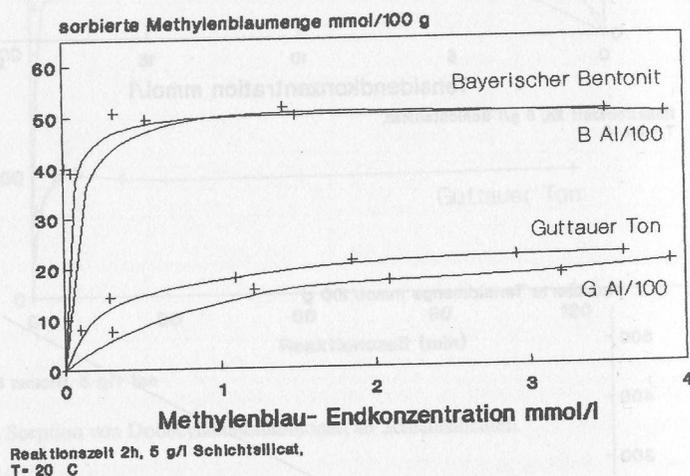


Abb. 4: Sorption von Methyleneblau an Al-aktivierten Schichtsilicaten.

Man kann deshalb annehmen, daß die eingelagerten Al-Spezies zumindest teilweise durch die Methyleneblaukationen ausgetauscht werden.

Werden die anorganischen Zwischenschichtkationen im Schichtsilicat durch Dodecylammoniumionen ersetzt, so verringert sich die Sorptionskapazität für Methyleneblau. In Abbildung 5 sind einige Sorptionsisothermen von Methyleneblau an unterschiedlich belegte Organoclays zusammengestellt.

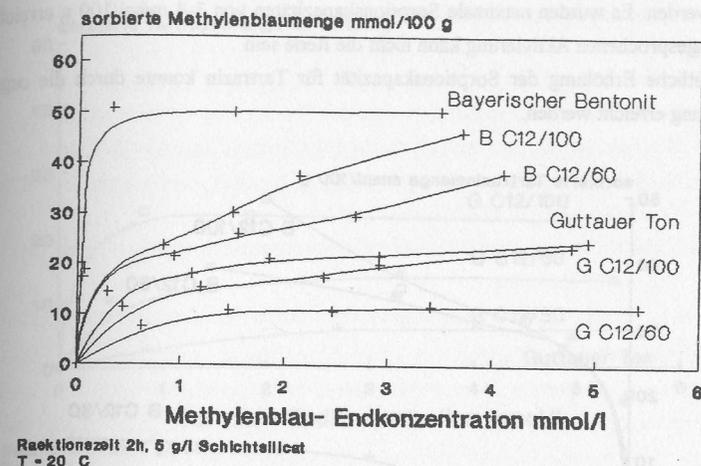


Abb. 5: Sorption von Methyleneblau an organisch aktivierten Schichtsilicaten.

Man erkennt, daß bei einer geringen Belegung der Schichtsilicate mit Dodecylammoniumionen die Sorptionsfähigkeit für Methyleneblauionen stark abnimmt. Mit steigender Dodecylammoniummenge im Schichtsilicat steigt auch die Menge des sorbierten Methyleneblaus. Dies deutet auf eine Wechselwirkung der Alkylketten der Dodecylammoniumionen mit dem Methyleneblau hin.

3.3. Umsetzung mit Tartrazin

Schichtsilicate als ausgesprochene Kationenaustauscher sollten nur eine geringe Affinität zu der anionischen Verbindung Tartrazin aufweisen. Eine Aktivierung mit mehrwertigen Metallkationen, wie z.B. Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , erhöht, wie bereits erwähnt, die Anzahl der positiven Zentren am Schichtsilicat. Diese Brönstedsäure-aktivierten Schichtsilicate sollten in der Lage sein, eine gewisse Anzahl anorganischer und organischer Anionen zu binden. Auch die Alkylammoniumionenderivate mit organophilen Oberflächenbereichen könnten in Wasser gelöste organische Anionen, wie z.B. Tartrazin, sorptiv binden bzw. extrahieren. Das organische Anion kann z.B. zusammen mit dem Kation oder als Neutralsalz fixiert werden.

Erwartungsgemäß sorbiert der unaktivierte bayerische Bentonit auch nur eine geringe Menge Tartrazin (1,2 mmol/100 g), im Falle des unaktivierten Tones Guttau wurde keine Sorption beobachtet. Durch Aluminiumaktivierung konnte die Sorptionskapazität für Tartrazin etwas

erhöht werden. Es wurden maximale Sorptionskapazitäten von 3-4 mmol/100 g erreicht. Von einer ausgesprochenen Aktivierung kann nicht die Rede sein. Eine deutliche Erhöhung der Sorptionskapazität für Tartrazin konnte durch die organische Aktivierung erreicht werden.

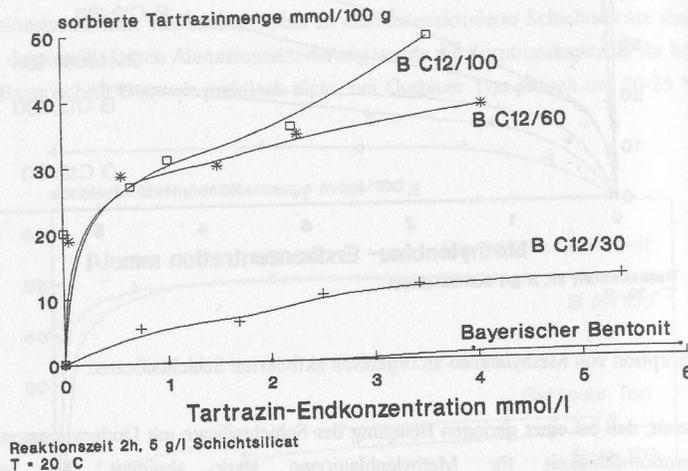


Abb. 6: Sorption von Tartrazin an organisch aktivierten Bentonit.

Ein Einbau von 50 mmol Dodecylammoniumionen in 100 g bayerischen Bentonit erhöhte die Sorptionskapazität auf 12 mmol, ein Einbau von 100 mmol auf 39 mmol Tartrazin. Eine weitere Steigerung der Tensidmenge im Ton erbrachte erst bei hohen Farbstoffkonzentrationen einen deutlichen Zuwachs der Sorptionskapazität (Abb. 6).

Im Falle des Tones Gutttau (Abb. 7) wurden ähnliche Effekte beobachtet.

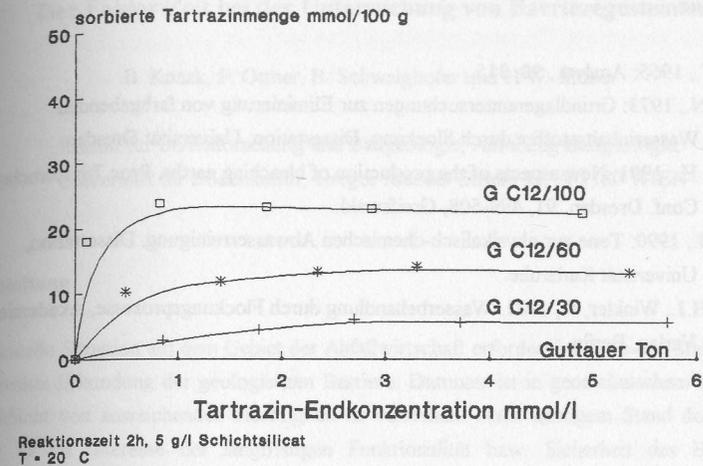


Abb. 7: Sorption von Tartrazin an organisch aktivierten Gutttau Ton.

Bemerkenswert ist, daß bereits bei geringen Farbstoffkonzentrationen von 1 - 2 mmol/l die Sättigungskapazitäten der Organoclays erreicht werden. Die Sorptionsisothermen verlaufen mit steigendem Alkylammoniumgehalt steiler.

4. Zusammenfassung

Sowohl der Moosburger Bentonit als auch der Gutttau Ton sorbieren die kationischen Verbindungen Dodecylammoniumchlorid und Methylenblau aus wäßrigen Lösungen relativ gut. Die anionische Verbindung Tartrazin hingegen wurde erwartungsgemäß nur sehr schwach sorbiert. Durch Aktivierung der Tone mit Aluminiumsulfat ließ sich die Sorption des anionischen Farbstoffes etwas erhöhen, während die Sorption des kationischen Dodecylammoniumchlorids sich praktisch nicht verschlechtert hat.

Durch Aktivierung mit Dodecylammoniumionen konnte die Sorptionsfähigkeit für Tartrazin beträchtlich erhöht werden, während bei der Adsorption von Methylenblau maximal die Werte der unaktivierten Schichtsilicate erreicht wurden.

Erwartungsgemäß zeigte der Moosburger Bentonit ein besseres Sorptionsvermögen als der Gutttau Ton, jedoch war auch das Sorptionsverhalten des vorwiegend kaolinitischen Tones wider Erwarten recht hoch.

5. Literatur

- Cross, J.T., 1965: *Analyst.*, **90**, 315.
- Fichtner, N., 1973: Grundlagenuntersuchungen zur Eliminierung von farbgebenden Wasserinhaltsstoffen durch Flockung, Dissertation, Universität Dresden.
- Hofmann, H., 1991: New aspects of the production of bleaching earths, Proc. 7th Euroclay Conf. Dresden '91, 499-508, Greifswald.
- Lee, C.-M., 1990: Tone zur physikalisch-chemischen Abwasserreinigung. Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Walther, H.J., Winkler, F., 1981: Wasserbehandlung durch Flockungsprozesse, Akademie Verlag, Berlin.

Der Faktor Zeit bei der Untersuchung von Barrieregesteinen

B. Knaak, F. Ottner, B. Schwaighofer und H.W. Müller

Institut für Bodenforschung und Baugeologie, Abteilung Baugeologie,
Universität für Bodenkultur, Gregor Mendel-Straße 33, A-1180 WIEN

1. Einleitung

Die aktuelle Situation auf dem Gebiet der Abfallwirtschaft erfordert im Zuge der Standortwahl eine exakte Erkundung der geologischen Barriere. Darunter ist in geotechnischem Sinne eine Stauschicht von ausreichender Mächtigkeit zu verstehen. Nach heutigem Stand der Wissenschaft ist im Interesse der langfristigen Funktionalität bzw. Sicherheit des Bauwerkes "Deponie" das geochemische Verhalten hinsichtlich der Durchlässigkeit besonders zu beachten. Als natürliche Barriere eignen sich Tongesteine; dabei sind auch durch den erhöhten Bedarf an Dichtmaterial sehr häufig entsprechende Eignungsprüfungen durchzuführen. Der Deponiebauer braucht meist sehr rasch Aussagen, wobei in relativ kurzer Zeit und mit möglichst geringem Aufwand beurteilt werden soll, ob ein Ton als Barrieregestein für eine Deponie geeignet ist oder nicht. Eine Reihe von Parametern wie K_f -Wert (mit H_2O ermittelt), Mineralbestand, Tonmineralverteilung, Proctordichte usw. sind eher rasch zu bestimmen. Veränderungen der Tone durch Wechselwirkungen mit Sickerwässern bleiben dabei unberücksichtigt und auch Aussagen über das Langzeitverhalten sowie die chemische Stabilität der Barriere können kaum getroffen werden. Um das Langzeitverhalten natürlich vorkommender Tongesteine erfassen zu können, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Analysenergebnisse nach halbjähriger bzw. zweijähriger Versuchsdauer gegenübergestellt.

2. Material und Methoden

In der näheren Umgebung Wiens kommen größere Mengen an pelitischen Sedimenten in zwei geologischen Zonen vor:

In der **Molassezone**, wo während des Tertiärs der Abtragungsschutt der aufsteigenden Nördlichen Kalkalpen sowie der Böhmisches Masse sedimentiert wurde. Auch im **Wiener Becken** kamen seit dem mittleren Tertiär marine bis fluviatile Sedimente zur Ablagerung.

Aus der Molassezone stammen zwei Tone:

Göllersdorfer Tonmergel mit etwa 30 % Karbonatgehalt und ca. 15 % Smektit als dominierendem Tonmineral (Tonanteil 40 %), junger quartärer Deckenlehm aus **Freydegg**, der de-