

# KOLLOIDKÉMIAI FELADATOK AZ AGYAGOS KÖZETEK HASZNOSÍTÁSÁBAN

SZÁNTÓ FERENC

a kémiai tudományok doktora

József Attila Tudományegyetem, Szeged

Különböző agyagásványokat tartalmazó hazai nyersanyagaink megismerése és hasznosítása igen fontos gyakorlati feladat, mert ezek a kőzetek potenciális nyersanyagkészletünk igen nagy hányadát képezik és megfelelő előkészítéssel vagy módosítással számos iparágban alkalmazhatók (kerámiaipar, építőanyag-ipar és építőipar, olajbányászat, öntészet, papíripar, növényvédőszer-technológia, hogy csak a legnagyobb felhasználókat említsük). Mint-hogy az agyagásványok csaknem mindig kolloid vagy közel kolloid állapotban fordulnak elő, feltétlenül szükséges felületi- és kolloidkémiai tulajdonságaik megismerése és tudatos változtatása. Ez teszi lehetővé legcélszerűbb száraz vagy nedves előkészítésüket, az őrlési folyamat megfelelő vezetését, nagy állandóságú szuszpenziók készítését, vagy szükség esetén hatékony ülepítését, az értékes komponensek dúsítását, ill. kinyerését.

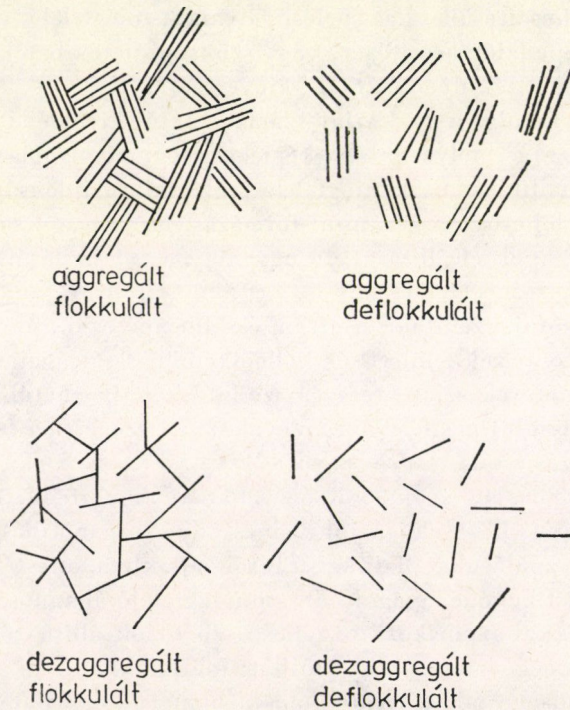
Igen fontos feladat a gyakorlat számára az ún. reológiai (folyási) tulajdonságok (viszkozitás, folyáshatár, képlékenység, tixotropia) vizsgálata és szisztematikus beállítása. Csak megfelelő reológiai tulajdonságú agyagszuszpenziókkal válik lehetővé a kerámiai formázás, öntés vagy sajtolás, az olajbányászati fúróiszapok előállítása, de ugyanígy a talajszilárdítás vagy a vízvédelmi célokra történő alkalmazás is. Legtöbbször ilyen szuszpenziókba beágyazva lehet tárolni, szállítani, hígítani és kipermetezni a növényvédőszeret is. Az agyagásványok felületi- és kolloidkémiai sajátosságainak ismeretében a reológiai paraméterek szinte tetszés szerint szabályozhatók a szuszpenzió összetételével, valamint megfelelően megválasztott szervetlen és szerves segédanyagok alkalmazásával.

Speciális szerves anyagok segítségével az agyagok felülete úgy módosítható, hogy organikus közegekben jól nedvesedővé (organofillá) válnak. Ez lehetővé teszi felhasználásukat olajbázisú fúróiszapokban, a festékiparban, szerves közegű öntődei bevonóanyagokban stb. Megfelelő állandóságú és jó reológiai tulajdonságokkal rendelkező organoszuszpenziók állíthatók velük elő és ezért igen értékes segédanyagok az említett iparágakban.

Az idő rövidsége miatt természetesen nem tudok valamennyi témával részletesen foglalkozni. Az agyagok őrlésének, mechanikai aktiválásának és

pórusszerkezetének kérdéseivel a BME Építőanyagok Tanszékén Juhász Zoltán kollégám foglalkozik igen részletesen és eredményesen. A nedves előkészítés számos kérdésére Kakasy Gyuláné kolléganő fog korreferátumában ráterni. Én most három olyan témakörrel szeretnék röviden beszélni, amelyekkel részben néhai Buzágh Aladár akadémikus iránymutatásából és a magunk kíváncsiságából, részben a Központi Földtani Hivatal és az ipar megbízásából eredően a JATE Kolloidkémiai Tanszékén foglalkoztunk, éspedig a szuszpenziók stabilizálásának, és ülepedésének, reológiai tulajdonságainak, valamint az ún. organofil agyagok előállításának és alkalmazásának néhány kérdésével.

A vizes közegű agyagszuszpenziók stabilizálása, ill. — ami ezzel gyakorlatilag egyenértékű — az agyagásványok dezaggregálása és deflokkulálása régi és fontos feladat pl. a kerámiaipar vagy olajbányászat számára. Az 1. ábrán látható nagyon leegyszerűsített kép mutatja ennek lépéseit, Buzágh, ill. van Olphen nyomán (1, 2). A természetes állapotban legtöbbször lemezcsomagokat, lamellatömböket képező agyagásványokat először a felületeket egymáshoz kapcsoló erőhatások felbontásával dezaggregáljuk, majd az él-él és él-lap kölcsönhatások megszüntetésével deflokkuláljuk, azaz felbontjuk az ún. kártyaváz-struktúrát is. Ehhez nemcsak minden agyagásvány, hanem minden lelőhely, ill. agyagásvány-együttes, vagy ipari alkalmazási cél szempontjából meg



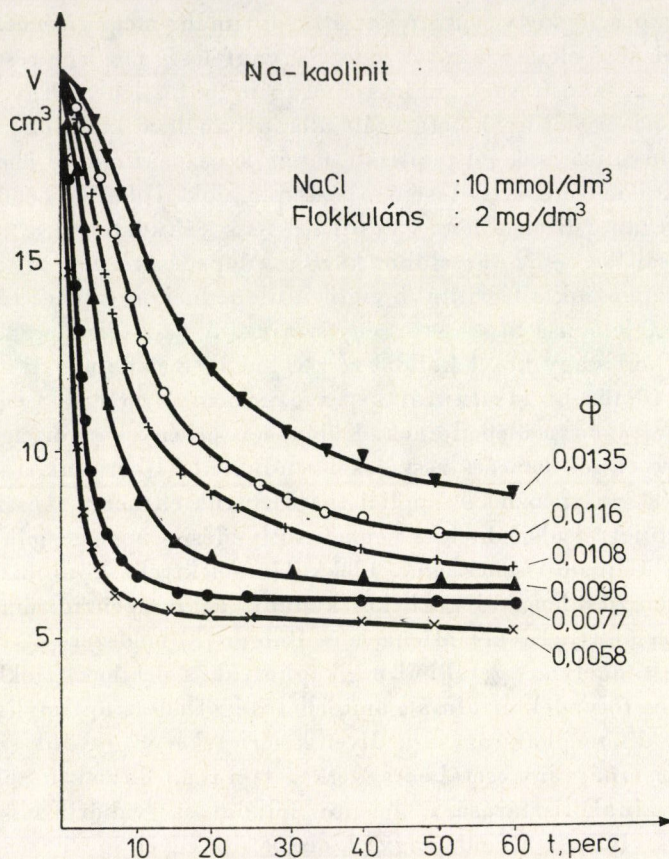
1. ábra

kell határozni a legkedvezőbb peptizátor optimális mennyiségét. A minél teljesebb peptizáció elérése mind az adott agyagféleség megismerése, mind pedig annak ipari hasznosítása szempontjából igen fontos lehet. Egyrészt nyilvánvaló, hogy az eredetileg koaggregált állapotban levő komponensek elválasztása vagy dúsítása csak jól peptizált anyag szuszpenziójából lehetséges; másrészt ennek ismerete nélkül sem a szuszpenziók reológiai beállítása, sem a megfelelő organofilizálás nem valósítható meg céltudatosan.

Szorosan összefügg az előbbiekkal az ülepedés kérdése is. A reális, gyakorlati szuszpenziók a legritkább esetben ülepednek az egyedi részecskék méretének megfelelően a Stokes-törvény szerint. A nagy diszperzitásfokú szuszpenziók kolloid vagy közel kolloid részecskéi igen hajlamosak arra, hogy lazább vagy tömörebb struktúrát képezve, lassan és nem — vagy legalábbis rosszul — fajtázódva ülepedjenek. Különösen érvényes ez az agyagszuszpenziókra, amelyeknek lemezes részecskéi rendkívül hajlamosak a szerkezetképzésre. Ezek a szuszpenziók — polidiszperz voltak ellenére — csaknem mindig éles határfelülettel ülepednek, és ennek süllyedési sebessége jellemzi az egész szuszpenzió ülepedési sebességét. Flokkuláns-elektrolit kombinációkat alkalmazva, jellemző ülepedési görbéket kapunk a szuszpenzió-töménység függvényében (2. ábra). Ezeket Michaels és Bolger (3) módszere szerint értékelve (3. ábra), a tengelymetszetekből megkaphatjuk a pelyhek (flokkulumok) átlagméretét és folyadéktartalmát, ami lehetőséget ad az optimális ülepitési viszonyok egzakt meghatározására. Ilyen kísérleteket végeztünk számos agyag-ásvány és kísérőásvány esetében a szerkezettel rendelkező szuszpenziók ülepedési viszonyainak tisztázására. Jelentős feladat ez gyakorlati szempontból a szuszpenziók elválasztásánál, vagy pl. olajos, ill. egyéb ipari szennyvizek tisztításánál. Ez utóbira szabadalmakat is nyújtottunk be a MÜKKI-vel együttműködésben.

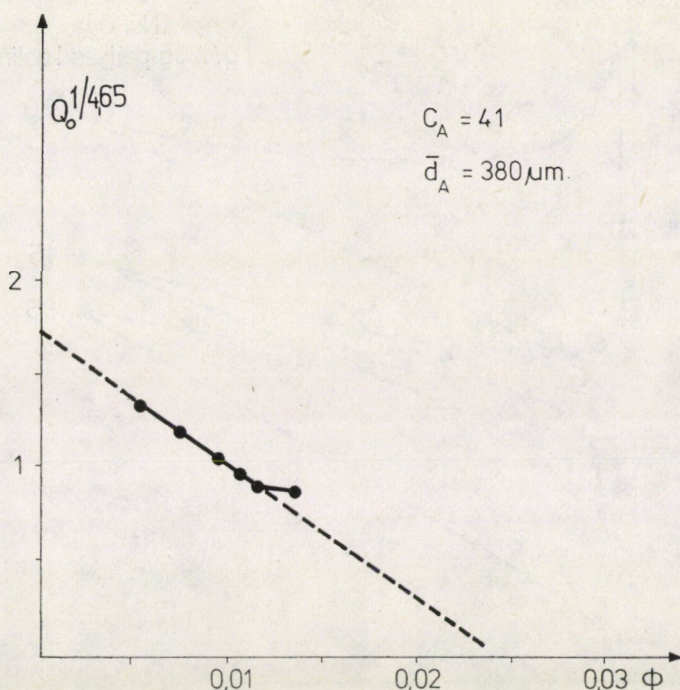
A peptizáció és az ülepités kérdésköréhez közvetlenül kapcsolódik a reológiai tulajdonságok vizsgálata. A peptizáló vagy koagulátató hatású elektrolytekkal és nem elektrolytekkal, flokkulánsokkal és deflokkulánsokkal a legfontosabb reológiai tulajdonságok (viszkozitás, folyáshatár, szerkezeti belső súrlódás, tixotrópia) széles határokon belül variálhatók. Ennek egyetlen példáját szeretném csak bemutatni egy összetett hazai agyagféleség (az ún. rátkai pettyes kaolin) esetében. A reogramok (4. ábra) mutatják a peptizátornak a reológiai tulajdonságokra gyakorolt hatást. Az előzetes peptizációs, frakcionálási és röntgendiffrakciós vizsgálatok megmutatták, hogy az anyagnak mintegy 25%-a montmorillonit, ami mellett nagy mennyiségű kaolinit és finom kvarc van. A peptizátor nátrium-hexametafoszfát volt, optimális mennyisége az adott anyagra 1,5%.

Peptizátor nélkül a folyáshatár és a viszkozitás viszonylag csekély, a rendszer kissé tixotróp. Az optimálisnál jelentősen kisebb peptizátormennyiséget alkalmazva, érdekes jelenség lép fel, amelyet anti- (vagy negatív)



2. ábra

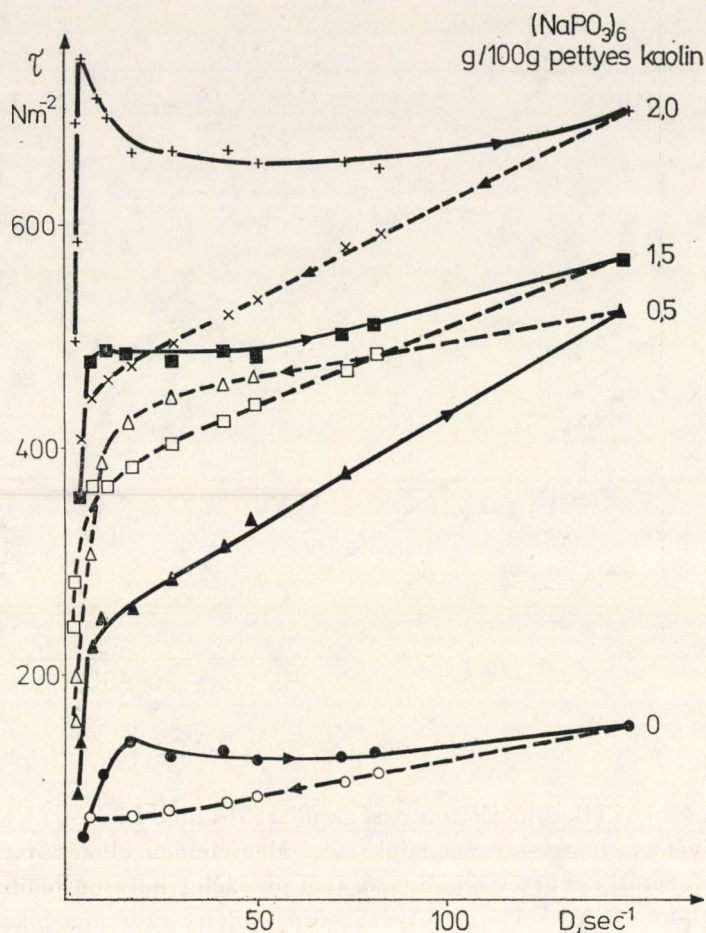
tixotrópiának is szokás nevezni: csökkenő nyírássebességnél nagyobb folyáshatárt és viszkozitást mutat a rendszer, mint az első (ún. felszálló) ágon. Ennek magyarázata az, hogy a peptizátor által „megkezdett” dezaggregációt a nyírás „folytatja”, a struktúraképző egységek száma a nyírás hatására nő, a szerkezet szilárdul. Az optimális peptizátorkoncentrációnál már jóval nagyobb folyáshatár és viszkozitás mérhető és a rendszer jelentős mértékben tixotróp. Az elektrolit mennyiségének növelésével a struktúraszilárdság tovább növekszik, ez azonban már enyhe koagulálás (flokkulálás) következménye. Hasonló vizsgálatok alapján — melyeket ugyancsak számos agyagszuszpenzióval elvégeztünk — a kívánt reológiai tulajdonságok beállíthatók fúróiszapoknál, kerámiai nyersanyagoknál vagy más felhasználási területeken. Hasonló reológiai vizsgálatok folynak ezért — részben együttműködésben — a SZIKKTI-ben és az SZKFI-ben is. A röntgendiffrakciós vizsgálatokért ezúton is köszönetünket fejezem ki a JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékének.



3. ábra

A gyakorlati alkalmazás fontossága miatt röviden kitérek az agyagokkal formált növényvédőszer-szuszpenziókra is. Megfelelően előkészített bentonit és nedvesítőszeres együttes alkalmazásával pl. széles határon belül változtatható pasztikus viszkozitású és folyáshatárú tömény szuszpenziókat készítettünk terbutrinból az Északmagyarországi Vegyiművek számára (5. ábra).

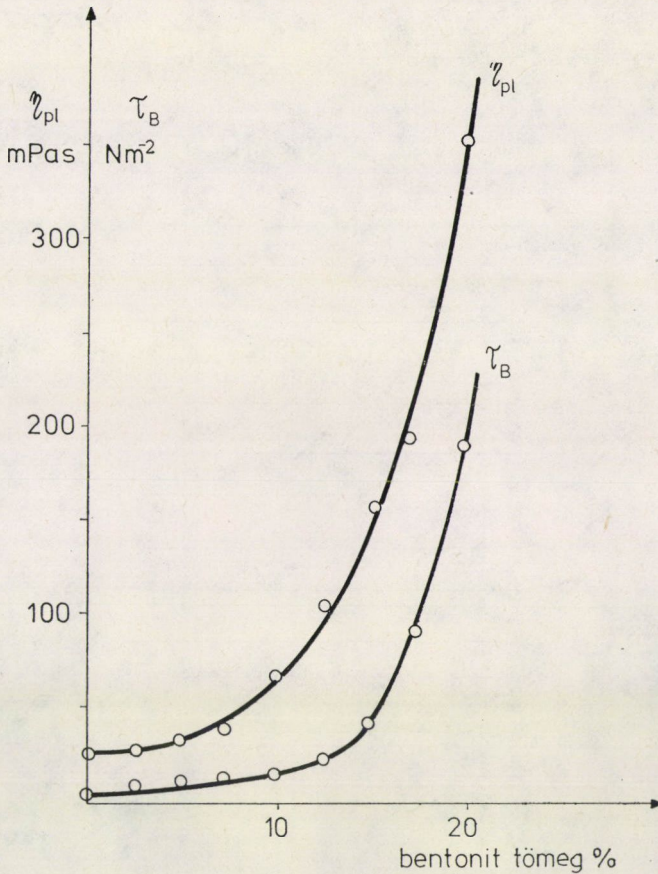
A legrészletesebb vizsgálatokat mégis az ún. organofil agyagféleségekkel, főként az organofil bentonitokkal végeztük. Ezeket az anyagokat az Egyesült Államokban mintegy 30 éve gyártják, főként a festékipar és az olajbányászat számára, de több más ipari területre is. Mi, 20 évvel ezelőtt BUDALAKK-os kollégáinkkal együttműködve hazai szabadalmat dolgoztunk ki ezek előállítására; a KGST számára a gyártás jelenleg is csak hazánkban folyik, az Északmagyarországi Vegyiművekben. A folyamat lényege az, hogy az agyagásvány — elsősorban a montmorillonit — külső és főként belső felületeit — ioncsere-folyamat révén — meglehetősen nagy méretű kationaktív szerves vegyületekkel (kvaterner alkil-ammónium- vagy alkil-piridinium-sókkal) „fedjük be”. A megfelelően peptizált és stabilizált agyagszuszpenzió azonnal reagál ezekkel az anyagokkal és agyag-organokomplexek keletkeznek. Az organofil montmorillonitok megszárítva jellemző bázislap távolságokat mutatnak; a szénhidrogén-láncok „lefeksznek” a felületre és méretüktől, ill. a felületre vitt meny-



4. ábra

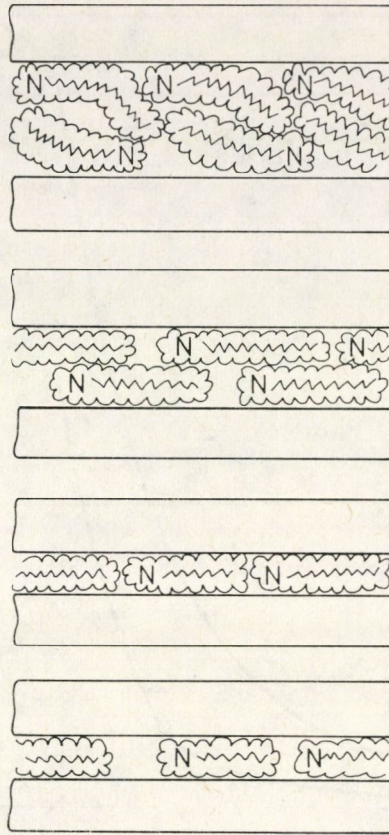
nyiségtől függően egy, két, esetleg több rétegben helyezkednek el a rétegrácsok között (6. ábra). A kationcsere-szorpció izotermája igen jellegzetes görbe (7. ábra): először az agyagásvány kationcsere-kapacitásának körülbelül megfelelő mennyiségű szervesanyag kötődik meg, gyakorlatilag irreverzibilisen; ezután kétlépcsős adszorpciós izoterma következik, melynek alapján az organofilizáló anyag optimális mennyisége megítélhető. Ez általában az első lépésnek megfelelő telítésnél van, mert a második lépésben már ellentett irányítottaságú, vagy legalábbis vegyes adszorpciós réteg alakul ki és az organofilitás romlik.

Részletesen vizsgáltuk és kutatjuk a különböző organofilitású agyagfélésegek szorpciós, nedvesedési, duzzadási, ülepedési és reológiai tulajdonságait különböző szerves folyadékokban és elegyekben, mert csak ennek alapján íté-



5. ábra

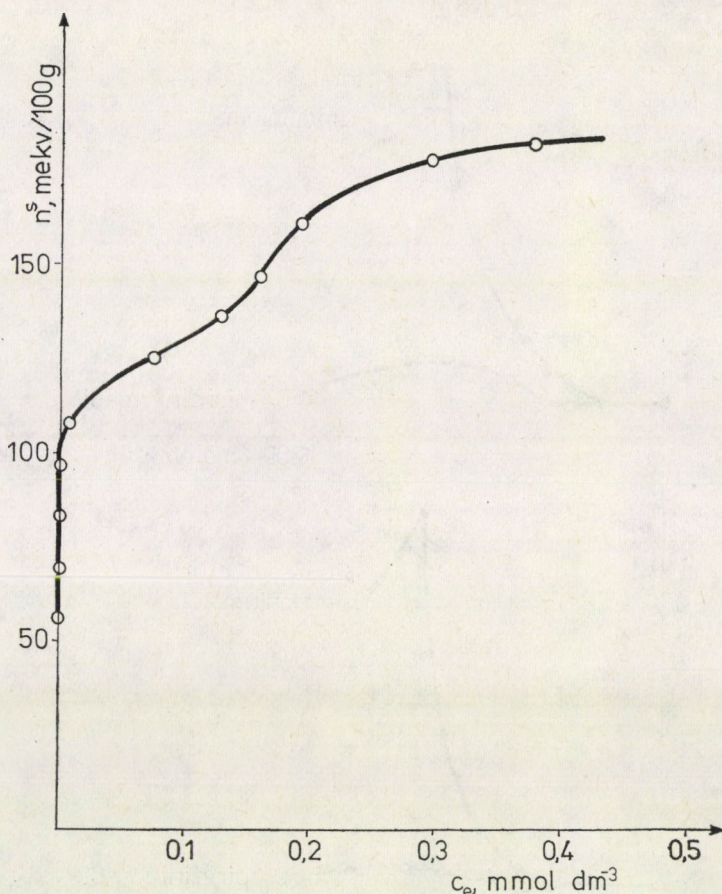
hető meg ezeknek az anyagoknak különböző gyakorlati területeken való alkalmazhatósága. Az eredményeket részletesen publikáltuk itthon és külföldön; most a 8. ábrával kapcsolatban csak egy-két alapvető összefüggésre szeretnék rámutatni. Gázolajban a kvaterner aminokkal előállított termékek duzzadnak jól; ezt legegyszerűbben az organofil bentonit szuszpenziók üledéktérfogata és viszkozitása mutatja. Az általunk korábban előállított alkil-piridinium-komplexek inkább aromás szénhidrogénekben duzzadók és a festékiparban, valamint egyes öntödei organikus közegű szuszpenziókban használatosak. Az organofilitásnak meghatározott szorpciós boritottságnál — mint említettem — többékevésbé éles optimuma van; ez különösen a gázolaj esetében világosan látható. Megfelelő poláris szerves komponensek hozzáadásával a duzzadási és reológiai tulajdonságok jelentősen javíthatók, erre azonban itt nincs alkalmam részletesebben kitérni.



6. ábra

Az organofil agyagféleségek felhasználási területein kutatásokat végezve, a korábbi festékipari alkalmazás után az SZKFI-vel együttműködésben az ún. olajbázisú fűrőiszapok, a GTI-vel és a BUDALAKK-kal, együttesen pedig a szerves közegű öntődei magbevonóanyagok hazai előállítását sikerült megvalósítani, KGST viszonylatban ugyancsak elsőként. Az invert emulziós olajbázisú fűrőiszapokra hazai és több külföldi szabadalmat kaptunk, melyek alapján az Északmagyarországi Vegyiművekben kísérleti gyártást folytattak le, és ennek termékeivel az SZKFI több sikeres kísérleti fűrást végzett. Az üzemszerű előállításról jelenleg folynak a tárgyalások. A termék bevezetése évente mintegy 2 millió dolláros importmegtakarítást jelentene, emellett jelenleg is komoly export iránti érdeklődés van, egyelőre a szocialista országokból, de nyugati cégek is érdeklődtek tovább-eladási szándékkal megfelelő minőségű termékek rendszeres gyártása esetén. Az öntődei segédanyagok ugyancsak szabadalmi bejelentés tárgyát képezik, gyártásuk már megindult a BUDALAKK Szegedi

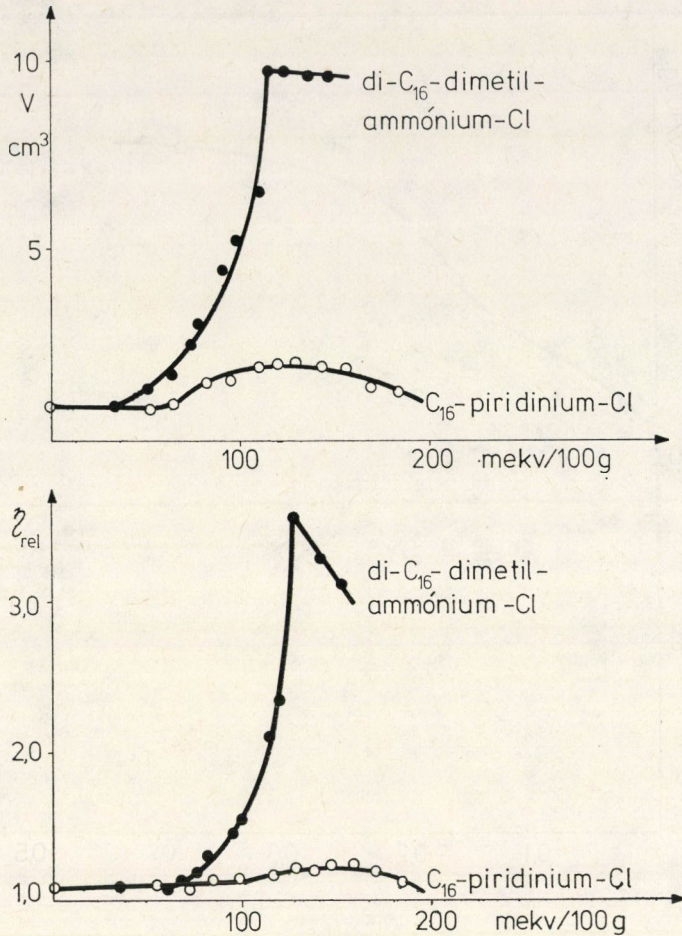




7. ábra

Gyáregységében. Ez már jelenleg is importmegtakarítást eredményez az öntődékben és a termék fokozatos bevezetésével ez egyre jelentősebbé válhat.

A vázolt problémák és eredmények rámutatnak a közelebbi és távolabbi tennivalókra is. A perspektívákat illetően teljes mértékben egyetértek Nemeck akadémikus véleményével, hogy a lehetőségek ma és főként holnap az értéke-sebb, jobb minőségű termékek gyártásában rejlenek, még akkor is, ha előállítá-suk jelenleg költségesebbnek látszik. Véleményem szerint olyan kevert, összetett agyagos kőzeteket, mint a hazaiak közül a legtöbb, csak nagyon cél-tudatos előkészítési és elválasztási módszerekkel lehet hasznosítani. A száraz vagy nedves őrlés, peptizáció, ülepítés, centrifugálás, ciklonozás, szűrés vagy flotálás, kémiai felületkezelés, végül az egyes termékek korszerű szárítása, őrlé-sé, esetleg porlasztva-szárítása a fizikai, kémiai, ill. fizikai-kémiai és kolloid-kémiai műveletek olyan összefüggő sorozatát képezik, amelyeket nem lehet és



8. ábra

nem is szabad mesterségesen elválasztani egymástól. A lényeg véleményem szerint az, hogy az anyag minél több frakcióját minél jobb minőségű terméként tudjuk értékesíteni, amire a külföldi példák és saját kutatásaink alapján egyaránt megvan a lehetőség. Ebben az esetben a költségesebb műveletek is rentábilissá válhatnak, és kutatómunkánknak ezt a célt kell minél összefogottabban szolgálnia.

## IRODALOM

1. Buzágh A.: Kolloidika II/2. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1952.
2. van Olphen, H.: Clay Coll. Chem. New York, London, 1963.
3. Michaels, A. S., I. C. Bolger: Ind. Eng. Chem. Fundamentals I, 24 (1962).