

Permetezésnél alkalmazható agyagásványok és agyagásvány készítmények esőállósági vizsgálata

LIBOR OSZKÁR és BOROVIKZ PÉTER

*Eötvös Lóránd Tudományegyetem, Kémiai Technológiai Tanszék,
Budapest*

Az agyagásványokat számos területen használják adszorbensként [6]. Egyebek között festékeket [8], gázokat [7], uránt [3] lehet rajtuk adszorpció útján megkötni. A növényvédelemben a hatóanyagok hordozójaként is alkalmazzák. Ebben az esetben is fontos tényező, hogy miképp tapadnak a levélhez és milyen az esőállóságuk.

E felhasználásokon túlmenően ismeretes olyan eljárás is, mely szerint a nagydiszperzitásfokú hordozókra növényélettani szempontból aktív kationokat ioncsere útján visznek fel és az így kialakított szemcsékre e kationok vízben oldhatatlan vegyületeit adszorbeáltatják és ezeket a szuszpenziókat alkalmazzák permettrágyaként [9]. Az így előállított rendszerek feltehetően több előnyt is jelentenek az oldatokkal történő permettrágyázással [11] szemben.

A fentiek szerint készített szuszpenziós permet ugyanis beszáradás után a levélhez tapad és így a tápelemek a növény számára tartósan rendelkezésre állanak, egyrészt a csapadék oldódásából származó, másrészt az ioncsere útján felvitt ionok formájában. Az adszorbeáltatott csapadékok oldékonysági viszonyát kellően megválasztva, a tápelem mintegy adagolható a növény számára. Ennek alapján megfelelő tápelemeket (makro- és mikro-elemek) helyes arányban tartalmazó szuszpenziók alkalmazásával esetlegesen a szuszpenziós permettrágyázás különböző formái valósíthatók meg.

Mivel a permetek alkalmazásánál a permetek esőállósága is fontos tényező, a témával kapcsolatos egyébirányú kísérleteink mellett megvizsgáltuk agyagásványok, valamint Zn- és cink-hidroxidot tartalmazó agyagásványok esőállóságát. Vizsgálatainkhoz füzérradványi illitet, nagytétényi bentonitot, bombolyi kaolint és urkúti glaukonitot használtunk. Az utóbbi nem tartozik ugyan szigorúan az agyagásványok csoportjába, azonban a vizsgált glaukonit agyagszerű, olyan glaukonit, mely sok agyagásványt is tartalmaz, a BURST [2] féle glaukonit csoportosítás szerint a negyedik típus.

A kísérletek leírása

Fredeti ásványok előkészítése az esőállósági vizsgálatokhoz

A vizsgálatokhoz felhasznált ásványokat dörzsmalomban őrlöttük és szitászorozattal kiválasztottuk a 0,06 mm alatti szemcsefrakciót. Ezt a frakciót használtuk az esőállósági vizsgálatokhoz.

A bentonit esetében az alábbi szitaelemzésű őrleményt használtuk:

0,2 mm-es szitammaradék	10,2 ⁰ / ₀
0,1 „ „	10,0 ⁰ / ₀
0,06 „ „	8,8 ⁰ / ₀
0,06 „ „	alatti	71,0 ⁰ / ₀
Összesen: ..		100,0 ⁰ / ₀

Az egyes ásványok egy-egy részletéből vízzel különböző töménységű szuszpenziókat készítettünk és ezekkel a szuszpenziókkal végeztük az esőállósági vizsgálatokat. A szuszpenzió töménységeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Agyagásvány szuszpenziók töménységértékei

(1) Sorszám	(2) Szuszpenzió töménység g/l
1	333
2	166,6
3	125
4	83,3
5	50
6	40

Zn-, „ásványok” készítése az esőállósági vizsgálatokhoz

A kiválasztott szemcsefrakciók további részleteit Zn-illit, Zn-glaukonit, Zn-bentonit és Zn-kaolinná alakítottuk át. A Zn-, „ásványok” előállítását, előző vizsgálataink alapján, Na⁺—Zn²⁺-ioncsere segítségével végeztük el [10]. A cink ioncserejéhez az ásványokhoz képest tízszeres mennyiségű 2 n cink-klorid oldatot használtunk, mellyel az ásványokat 1 órán át rázattuk. Rázás és üleptetés után az egyes szuszpenziókat deszt. vízzel klorid-ion mentesre mostuk.

A klorid mentesre mosott szuszpenziókról ülepedés után az utolsó mosófolyadékot leöntöttük, az üledékeket nedvesen, becsiszolt dugós üvegben tároltuk. Ezután meghatároztuk az üledékek szárazanyagtartalmát és ennek alapján készítettük el az 1. táblázatban szereplő különböző töménységű szuszpenziókat. Ezeket használtuk a vizsgálatainkhoz.

Cink-hidroxiddal bevont Zn-, „ásványok” készítése esőállósági vizsgálatokhoz

Az előzőekben ismertetett különböző töménységű Zn-, „ásvány” szuszpenziók egy részét használtuk fel arra, hogy a szuszpenzió szemcséinek felületére cink-hidroxidot adszorbeáltassunk. Ezt úgy végeztük, hogy az egyes Zn-, „ásvány” szuszpenziókhoz a szuszpenziók 1—1 g-jára 0,556 g Zn(OH)₂-ot adszorbeáltattunk. A szuszpenziókhoz számított mennyiségű kb. 2 n cink-klorid oldatot adtunk, majd ekvivalens mennyiségű ammónium-hidroxid oldattal keverés közben leválasztottuk a cink-hidroxidot. Ezt követően a szuszpenziókat homogenizálás céljából 15 percen át rázógépen rázattuk.

Az esőállósági vizsgálatok leírása

Az esőállóság megállapításánál azt mérjük, hogy adott felületre vitt permetben levő száraz anyagnak hányad része marad a felületen, meghatározott idejű és mennyiségű esőztetés hatására.

Permetek esőállóságának mérésére többféle készüléktípust használtak. BURCHFIELD és GOENAGA [1] készülékükben a vízpermetet kapilláriscsövek segítségével állítják elő. A VIDÉKI és HAMRÁNNÉ [4] féle berendezés porlasztófej és ütközőlap segítségével létesít mesterséges esőt.

Vizsgálatainkat a VIDÉKI és HAMRÁNNÉ [4] féle esőállóság-meghatározó készülékkel végeztük. A különböző fajtájú és töménységű szuszpenziók kb. egyenlő mennyiségeit porlasztó segítségével, lemért üveglemezre (tárgylemez) permeteztük és a permetet szobahőfokon szárítottuk. A száradás elősegítésére a lemezre 50 cm távolságból ventilátorral levegőt áramoltattunk. Száradás után a lemezeket analitikai mérlegel ismét lemértük, majd azokat az esőztető készülékbe helyeztük. Ezt követően 0,8—1,0 at. nyomással addig permeteztünk rájuk csapvizet, míg a lemezre 10 mm eső hullott. — Ezután a lemezeket kivettük a készülékből és az előzőekben leírtak szerint a felületen maradt permetet megszárazítottuk. A légszáraz lemezeket analitikai mérlegel lemértük.

A százalékban kifejezett esőállósági értéket az alábbi képlet alapján számoltuk ki (HAMRÁNNÉ [5]).

$$E = \frac{E_f - T}{P - T} \cdot 100$$

ahol E = az esőállósági érték
 $E_f - T$ = a felületen visszamaradt anyag mennyisége
 $P - T$ = a felületre felvitt anyag mennyisége

A kísérletek eredménye

Kísérleteink első részében finomszemcséjű (0,06 mm alatti) agyagásványok (bentonit kivételével) esőállóságát vizsgáltuk a szuszpenziók töménységének függvényében. A vizsgált négy anyag közül az illit mutatta a legjobb esőállóságot, ezt követte a glaukonit, majd a bentonit és a kaolin következett.

Az esőállósági adatokat a 2. táblázat tartalmazza.

Az eredeti ásványok esőállósági értéke a szuszpenzió töménységének növekedésével csökken, 100—200 g/l szuszpenziótöménység között azonban közel állandó (1. ábra).

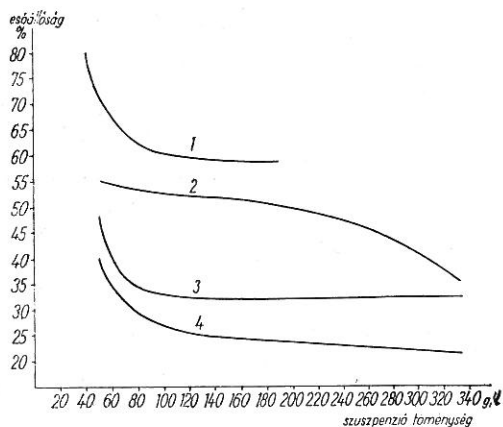
2. táblázat

Agyagásványok maximális esőállósági értékei

(1) Ásvány neve	(2) Szuszpenzió töménység g/l	(3) Esőállósági érték %-ban	(4) Megjegyzés
Illit	40,0	79,7	10—15 mérés adatainak átlagértékei
Glaukonit	83,3	53,4	
Bentonit	50,0	48,0	
Kaolin	50,0	39,8	

A továbbiakban az előző agyagásványokra ionszere útján Zn^{2+} -at kötöttünk. Ebben az esetben a maximális esőállósági értékek — a bentonitot kivéve — megnöttek. A legnagyobb növekedés a glaukonit esetében észlelhető (37,00%).

Ezeket az értékeket tartalmazza a 3. táblázat.

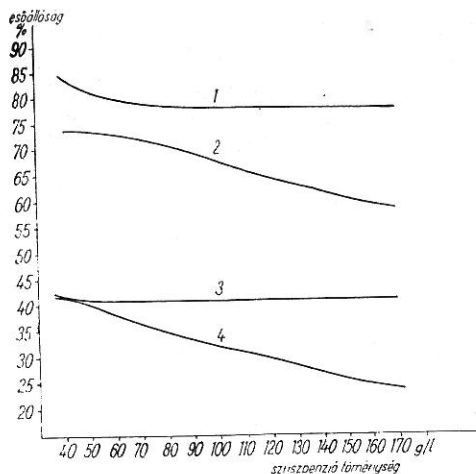


1. ábra

Agyagásványok esőállósága. 1: Illit. 2: Glaukonit. 3: Bentonit. 4: Kaolin.

A Zn-„ásványok” esőállósága, az eredeti ásványokéhoz hasonlóan, a szuszpenzió töménységének növekedésével csökkent (2. ábra).

A szuszpenziós permettrágyázási szempontok miatt vizsgáltuk meg a továbbiakban az olyan Zn-„ásványokat”, melyekre cink-hidroxidot is adszorbeáltattunk.



2. ábra

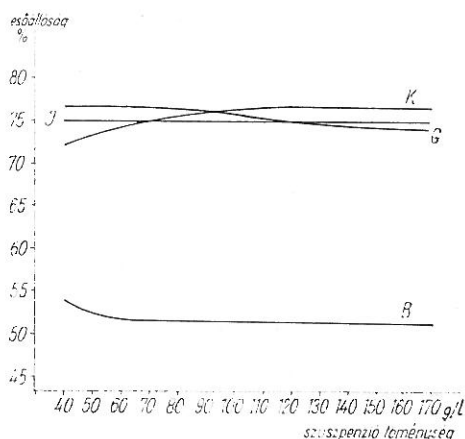
Zn-agyagásványok esőállósága. 1: Illit. 2: Glaukonit. 3: Bentonit. 4: Kaolin

3. táblázat

Zn-agyagásványok maximális esőállósági értékei

(1) Ásvány neve	(2) Szuszpenzió töménysége g/l	(3) Esőállósági érték %-ban	(4) A maximális esőállósági növekedés az eredeti ásványhoz képest %-ban	(5) Megjegyzés
Illit	40,0	83,9	5,3	10—15 mérés adatainak átlagértékei
Glaukonit	40,0	73,5	37,0	
Bentonit	40,0	42,5	-11,5	
Kaolin	50,0	43,5	8,5	

A kapott eredmények alapján kiderült, hogy a cink-hidroxidot adszorbeált Zn-„ásványok” maximális esőállósági értékei közel azonossá váltak (4. táblázat). Ekkor a szuszpenzió töménysége sem befolyásolta lényegesen az esőállósági értékeket (3. ábra). Ez magától értetődő is, mert a Zn-„ásvány” szemcsékre adszorbeálódott cink-hidroxid csapadék a meghatározó tényező a vizsgált ásványok esőállósága szempontjából, ha elég finomszemésű a szuszpenzió.



3. ábra

Cink-hidroxidot adszorbeált Zn-agyagásványok esőállósága K: Kaolin. G: Glaukonit. I: Illit. B: Bentonit

4. táblázat

Zink-hidroxidot adszorbeált Zn-agyagásványok maximális esőállósági értékei

(1) Ásvány neve	(2) Szuszpenzió töménysége %	(3) Esőállósági érték %-ban	(4) A maximális esőállóság növekedése az eredeti ásványhoz képest %-ban	(5) Megjegyzés
Illit	83,3	75,9	-4,8	10—15 mérés adatainak átlagértékei
Glaukonit	40,0	77,4	45,0	
Kaolin	166,6	76,4	48,0	
Bentonit	50,0	52,3	9,0	

A bentonit kivételt képezett, mivel ez a szuszpenzió durvább szemcsefrakciókat is tartalmazott. Az esőállóság tehát a diszperzitásfok csökkenésével csökkent, és ez még a cink-hidroxidot adszorbeált rendszerek esetében is fennállt.

A cink-hidroxidot adszorbeált Zn-„ásványok” maximális esőállósági értékeit mutatja a 4. táblázat.

Ezúton is köszönetet mondunk a Növényvédelmi Kutató Intézetnek, hogy lehetővé tették az esőzetési vizsgálatok elvégzését.

Összefoglalás

Különböző agyagásványok, Zn-agyagásványok és cink-hidroxidot adszorbeált cink-agyagásványok esőállóságát vizsgáltuk a szuszpenzió töménységének függvényében.

Megállapítható volt, hogy a maximális esőállóság a Zn-ásványok esetében nagyobb, mint a eredeti ásványoknál. A cink-hidroxidot adszorbeált különböző ásványok esetében közel azonos maximális esőállósági értékeket kaptunk, melyek a szuszpenziók töménységével csak kissé változtak. Az esőállóságot ebben az esetben az ásványi szemcsék felületére adszorbeált cink-hidroxid határozza meg.

Nagyobb szemcséjű szuszpenzió esetében (bentonit) kisebb esőállósági értéket kaptunk akkor is, ha a szemcsékre hidroxidot adszorbeáltattunk.

Érkezett : 1963. július 28.

Irodalom

- [1] BURCHFIELD, H. P. & GOENAGA, A.: Equipment for producing stimulated rain for measuring the technity of spray deposits to foliage. Contr. Boyce Thompson Inst. **19**. 133—140. 1957.
- [2] BURST, J. F.: Mineral heterogeneity in „glaucanite” pellets. Am. Mineral. **43**. 481—490. 1958.
- [3] DAVY, P. T. & SCOTT, T. R.: Absorption of uranium on clay minerals. Nature. **178**. 1195. 1956.
- [4] HAMRÁN, J.-NÉ: A növényvédőszeres esőállósága. Agrártudomány **4**. 37. 1957.
- [5] HAMRÁN, J.-NÉ: Fungicidszeres esőállóságának meghatározása. A növényvédelem időszerű kérdései. **19**. 133—140. 1957.
- [6] JASMUND, K.: Die silikatischen Tonminerale. Verlag Chemie. Weinheim. 1951.
- [7] JURINAK, I. I. & VOLMAN, D. H.: Adsorption of n. butane by kaolinite and montmorillonite. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. **23**. 25—28. 1959.
- [8] KAYSER, F. & BLOCK, I. M.: Fixierung von Farbstoffen durch Montmorillonit. Chem. Zbl. **127**. 10 864. 1956.
- [9] LIBOR, O.: Eljárás nagy diszperzitásfokú hatóanyagok előállítására. 145 398. sz. magyar szabadalom.
- [10] LIBOR, O.: Untersuchungen mit ungarischen Glaukonit. Acta Chimica. **22**. 173—81. 1960.
- [11] TURKEY, H. B.: Foliar feeding is an accepted way of fertilizer application. The Grower. **59**. 1238—39. 1963.

Изучение глинистых минералов и их препаратов, применяемых для обработки растений, и их устойчивость против смыва дождевыми водами

О. ЛИБОР и П. БОРОВИЦ

Кафедра химической технологии Университета Этвеш, Будапешт

Резюме

Для обработки в целях внекорневой подкормки приготавливалась суспензия путем обмена ионов между физиологически активными катионами и высокодисперсными носителями. На полученные таким образом частички адсорбируются соединения не растворимые в воде.

В качестве носителей применяются глинистые минералы или их препараты. При применении этих препаратов необходимо знать их стойкость к смыву дождевыми водами.

Различные глинистые минералы, а также их препараты с цинком и гидроокисью цинка изучались в зависимости от концентрации суспензии. В исследованиях применяли иллит из Фюзеродвань, бентонит из Надьтетьень, каолинит из Бомбой и глауконит из Уркут.

Данные показали, что максимальная устойчивость против дождей была у цинк-минералов, по сравнению с природными минералами. Максимальная стойкость глинистых минералов, адсорбированных гидроокисью цинка, была примерно такой же. В этом случае стойкость мало изменялась в зависимости от концентрации суспензии. Стойкость против смыва объясняется адсорбцией гидроокиси цинка на поверхности минеральных частичек. В более грубой суспензии (бентонит) даже при адсорбции гидроокиси Zn устойчивость была на много меньше.

Табл. 1. Концентрация суспензии глинистых минералов. (1) Порядковый номер. (2) Концентрация суспензии в гр/литр.

Табл. 2. Максимальная величина устойчивости против смыва дождевыми водами у глинистых минералов. (1) Глинистые минералы. (2) Концентрация суспензии в гр/литр. (3) Величина устойчивости в %. (4) Примечание.

Табл. 3. Максимальная величина устойчивости против смыва водой у цинк-минералов. (1) Глинистые минералы. (2) Концентрация суспензии в гр/литр. (3) Величина устойчивости в %. (4) Увеличение максимальной устойчивости в %, по сравнению с исходными минералами. (5) Примечание (средние данные 10—15 измерений).

Табл. 4. Максимальная величина устойчивости против смыва водой у цинк-минералов, на которых адсорбировалась гидроокись цинка. (1) Глинистые минералы. (2) Концентрация суспензии в гр/литр. (3) Величина устойчивости в %. (4) Увеличение максимальной устойчивости в %, по сравнению с исходными минералами.

Рис. 1. Устойчивость против смыва водой у глинистых минералов. 1: Иллит. 2: Глауконит. 3: Бентонит. 4: Каолин. На ординате стойкость против смыва в %, на абсциссе-концентрация суспензии в гр/литр.

Рис. 2. Устойчивость против смыва водой у цинк-минералов. 1: Иллит. 2: Глауконит. 3: Бентонит. 4: Каолин.

Рис. 3. Устойчивость против смыва водой у цинк-глинистых минералов, на которых адсорбировалась гидроокись цинка. К: каолин. J: иллит, G: глауконит, В: бентонит.

Testing for Resistance to Rain of Clay Minerals and Clay Mineral Products Applicable for Spraying

O. LIBOR and P. BOROVITZ

Department of Chemical Technology of Loránd Eötvös University, Budapest

Summary

According to a well known method cations active from the viewpoint of plant physiology are carried up by ion exchange on high dispersity carriers and water insoluble compounds of cations are made to be adsorbed on thus developed granules. The suspensions produced by this method can be used as foliar nutrients.

When clay minerals and/or clay mineral products are used as carriers, the resistance to rain of these substances is an important factor in foliar nutrition with these suspensions.

Therefore the resistance to rain of various clay minerals including those containing zinc and zinc hydroxide was tested depending on the concentration of the suspension. For these tests illite from Füzéradvány, bentonite from Nagytétény, kaolin from Bomiboly and glauconite from Urkút were used.

On the evidence of these experiments it has been established that the maximum resistance to rain in the case of Zn „minerals” is higher than in the original minerals. The maximum degree of resistance to rain of various clay minerals of the same grain dimensions which had adsorbed zinc-hydroxide is nearly identical. This value only slightly changes with the concentration of suspensions. The resistance to rain is then determined by the zinc-hydroxide adsorbed on the surface of the mineral granules. In cases when the grain dimension of the suspension was coarser (bentonite) we obtained lower values for resistance to rain, even when hydroxide was made to be adsorbed on the granules.

Table 1. Concentration values of clay mineral suspensions. (1) No. (2) Concentration of suspension g/l.

Table 2. Maximum values of resistance to rain in clay minerals. (1) Name of mineral. (2) Concentration of suspension g/l. (3) Value of resistance to rain in per cent. (4) Note.

Table 3. Maximum values of resistance to rain in Zn „minerals”. (1) Name of mineral. (2) Concentration of suspension g/l. (3) Value of resistance to rain in per cent. (4) Increase of maximum resistance to rain as compared with the original mineral in per cent. (5) Note (mean values of the data from 10 to 15 measurements).

Table 4. Maximum values of resistance to rain in Zn-clay minerals that adsorbed zinc-hydroxide. (1) Name of mineral. (2) Concentration of suspension, g/l. (3) Value of resistance to rain in per cent. (4) Increase of maximum resistance to rain as compared with the original mineral in per cent. (5) Note (mean values of the data from 10 to 15 measurements).

Fig. 1. Resistance to rain of clay minerals. 1: Illite. 2: Glauconite. 3: Bentonite. 4: Kaolin. Vertical axis: Resistance to rain, per cent. Horizontal axis: Concentration of suspension g/l.

Fig. 2. Resistance to rain of Zn-„minerals”. 1: Illite. 2: Glauconite. 3: Bentonite. 4: Kaolin.

Fig. 3. Resistance to rain of Zn-clay minerals that adsorbed zinc-hydroxide. K: Kaolin. G: Glauconite. I: Illite. B: Bentonite.