

VIZES KÖZEGŰ KAOLIN SZUSZPENZIÓK ÜLEPEDÉSI SAJÁTSÁGAI

Doktori értekezés

Irta és a József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Karához benyújtotta

Basa Erzsébet
okl.vegyész

Szeged, 1972

Diss. B 885



Dolgozatomat a József Attila Tudományegyetem Kolloid-kémiai Tanszékén készítettem Dr. Szántó Ferenc egyetemi docens ur vezetésével, akinek dolgozatom tárgykörének kijelöléséért, valamint messzemenő támogatásáért e helyen is hálás köszönetet mondok.

Hálás köszönetem fejezem ki Dr. Gilde Ferencné, Dr. Farkas Mária egyetemi adjunktusnőnek a felmerült elméleti és gyakorlati problémák megoldásában nyújtott segítségéért.

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
I. Bevezetés és irodalmi áttekintés	1.
1. A kaolinit szerkezete és ioncserélő képessége . . .	1.
2. Strukturaképződés és elektrolithatás vizes kaolin szuszpenziókban	4.
3. Flokkulált kaolin szuszpenziók ülepedése	10.
4. Flokkulált kaolin szuszpenziók üledéktérfogata . .	14.
5. Az ülepedési görbék jellege	18.
6. Az ülepedés kvantitatív leírása	19.
II. Kisérleti anyagok és módszerek	32.
1. A kaolin előkészítése	32.
2. Kisérleti módszer	34.
3. A mérések reprodukálhatósága	35.
III. Kisérleti eredmények és értékelésük	52.
1. A részecskeméret és előkezelés hatása az ülepedésre	52.
1/a. A $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskék ülepedése	52.
1/b. A $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskék ülepedésének kvan- titatív kiértékelése	57.
1/c. A $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskék ülepedése	64.
1/d. A $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskék ülepedésének kvantita- tív kiértékelése	68.
1/e. Üledéktérfogatmérés	75.
2. Kisérleti eredmények értékelése	78.
2/a. A részecskeméret hatása az ülepedésre	78.

	Oldal
2/b. Az előkezelés hatása az ülepedésre	81.
3. Az elektrolit minőségének és koncentrációjának hatása az ülepedésre	90.
3/a. NaCl hatása az ülepedésre	90.
3/b. Az ülepedési görbék kvantitatív kiértékelése	98.
3/c. CaCl_2 hatása az ülepedésre	115.
3/d. Az ülepedési görbék kvantitatív kiértékelése	126.
3/e. Üledéktérfogatmérés	148.
4. Kísérleti eredmények értékelése	152.
4/a. Az elektrolit minőségének hatása az ülepedésre	152.
4/b. Az elektrolit mennyiségének hatása az ülepedésre	156.
IV. Összefoglaló értékelés	167.
V. Felhasznált irodalom	170.

BEVEZETÉS

A kaolinit lemezalaku részecskékből álló rétegrácsos szerkezetű alumíniumszilikát /1/. Az agyagásványok fontos képviselője, általában más agyagásványokkal, ill. kvarccal, csillámmal, földpáttal stb. együttesen fordul elő. A kaolinit szuszpenziókat a gyakorlatban számos ipari eljárásban alkalmazzák, a papíriparban, festék- és gyógyszeriparban töltőanyagként, a kerámia és tűzállóanyag-gyártásban pedig mint elsőrendű ásványi nyersanyagot /2/.

A kaolinit legfontosabb tulajdonságai: adszorpcióképessége, ioncserélőképessége, ülepedési és reológiai tulajdonságai szoros kapcsolatban állnak a kaolinit szerkezetével.

I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1. A kaolinit szerkezete és ioncserélő képessége

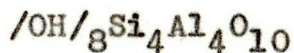
A kaolinit szerkezetére vonatkozóan számos megállapítás született. Így Pauling /3/ később Gruner /4/ majd Brindley /5/ foglalkozott strukturájának vizsgálatával. Eszerint a kaolinit kettős rétegrácsu szilikát, mely SiO_4 tetraéderekből és Al-oxid oktaéderekből épül fel. A tetraéderek csucsukkal az oktaéder réteg felé fordulnak, a két réteg közötti kapcsolatot közös oxigénatomok biztosítják. Ebben a síkban az oxigének 2/3 része közös, a nem közös csucsokban pedig OH csoportok helyezkednek el./Grim /1//. Az oktaéder réteg hidrar-

gillit szerkezetű, vagyis az oktaédereknek csak 2/3 része van betöltve Al-mal, 1/3 része üres. Az oktaéderek súlypontjában elhelyezkedő Al-atomok hexagonális szimmetriát alakítanak ki. A réteg harmadik síkját OH csoportok alkotják. Az OH csoportok úgy helyezkednek el, hogy mindegyik OH csoport a tetraéderréteg alkotta hexagonális lyuk középpontja alatt van. A szerkezeti egységen belül a töltések kiegyenlítettek.

A kaolin "a" és "b" irányban kontinuos kettősrétegekből áll, melyek a "c" tengely irányában tovább halmozódhatnak. A halmozódásnál $c \neq /a, b/$. Az eltolódás $\frac{na_0}{6}$ vagy $\frac{mb_0}{6}$ lehet, ahol n és m egész számok, a_0 és b_0 elemi cella méretek.

Kaolinit esetén az eltolódás $m = 0$ és $n = 2$ értéknek felel meg. Az egymás fölött elhelyezkedő oxigének és hidroxilok között meglehetősen erős H-híd kötés alakulhat ki, és újabb vélemények szerint /6/ méginkább elektrosztatikus erők lépnek fel, ezért a kaolinit az /a, b/ sík mentén rosszul hasad.

Az elméleti összetétel:



Ettől az összetételtől eltérések tapasztalhatók. Így a tetraéder rétegben a szilíciumot részben aluminium, esetleg foszfor helyettesíti, az oktaéder rétegben pedig az aluminiumot titán vagy vas/II/. A helyettesítés azonban általában csak kismértékű. Nagyobb mértékű helyettesítés esetén a kristályosodottság mértéke csökken.

A kaolinit egyik jellemző tulajdonsága kationcserélő

képessége. A cserélhető kationok megkötése a szerkezet alapján a következőképpen magyarázható /1/: amennyiben a rácson helyettesítése nem sztöchiometrikus, úgy a rács negatív töltéssel rendelkezik. Ennek kompenzálására a bázislapokon kationok kötődnek meg. Ezek a kationok megfelelő körülmények között kicserélhetők más kationokkal. Eszerint tehát a rétegrácsok felületén elektromos kettősréteg alakul ki, amelynek belső fegyverzetét maga a rács alkotja, a külső fegyverzetet pedig a kicserélhető kationok. A kaolinit jellemző töltése tehát negatív, elektroforézisnél mindig a pozitív pólus felé vándorol, de Schofield és Samson /7/ kísérletei alapján egy pozitív töltésű kettősréteg is feltételezhető. A pozitív töltésű kettősréteg létezését alátámasztják Thiessen /8/ kísérletei. A szerző negatív töltésű arany szolt adszorbeáltatott kaoliniten. Az arany szol részecskéi, mint ahogy az elektronmikroszkópos felvételen jól látható, kizárólag a kaolinit szélein adszorbeálódtak.

Van Olphen /9/ a kaolinit strukturája alapján a következőképpen magyarázza a pozitív töltésű kettősréteg kialakulását. A lapok szélein a tetraéderes szilikátrétegek és az oktaéderes alumíniumoxid rétegek letörnek. A törési felületek oktaéder rétege egy alumíniumoxid részecske felületével hasonlítható össze, amely savas közegben pozitív töltésű kettősréteggel rendelkezik. A tört felületek tetraéder rétege egy szilíciumoxid részecske felületével hasonlítható össze. A kvarc szuszpenziók általában negatív töltésű kettősréteg-

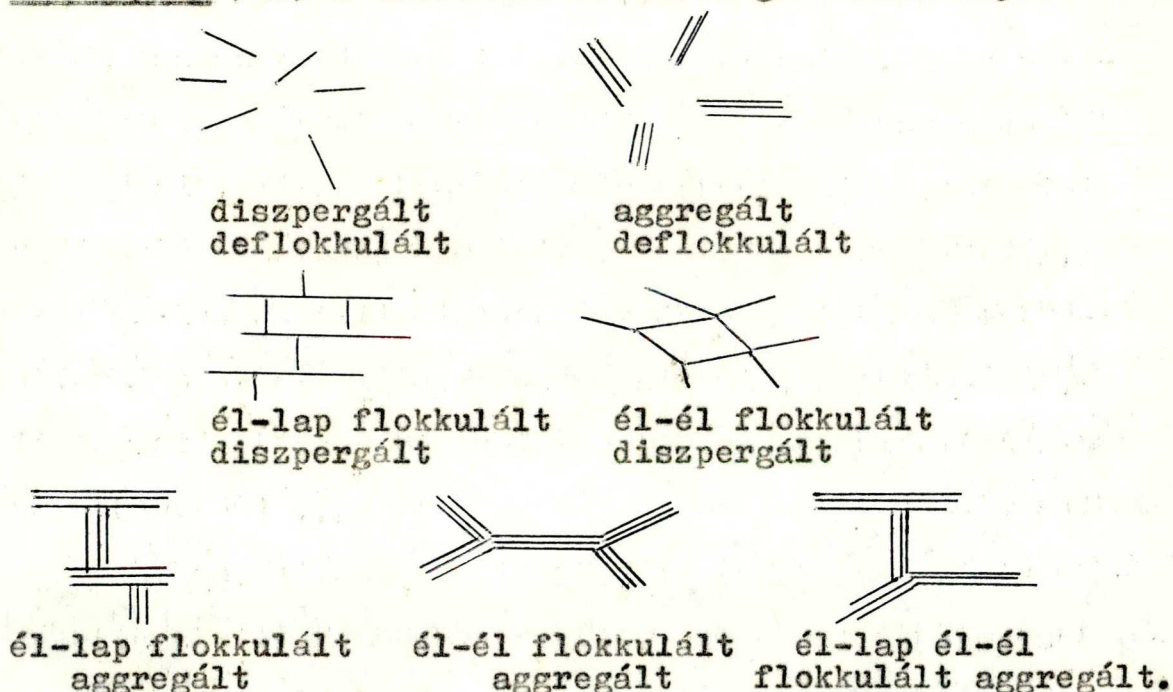
gel rendelkeznek, töltésük azonban pozitívvá válhat már nagyon kis mennyiségű aluminium ion jelenlétében. Mivel aluminiumionok egy agyagszuszpenzió egyensúlyi folyadékában az agyag csekély olhatósága következtében mindig vannak, valószínű, hogy a tetraéder réteg szélein is pozitív töltésű kettősréteg alakul ki. A pozitív töltésű kettősréteg feltételezése alapján magyarázható a kaolinit kismértékű anioncserélő képessége.

2. Strukturaképződés és elektrolithatás vizes kaolin szuszpenziókban

A szuszpenziók reológiai és szedimentációs jellemzői Michaels és Bolger /10/ szerint a részecske méretétől, alakjától, méreteloszlásától, a koncentrációtól és a részecske-részecske kölcsönhatástól függenek. Kis méretű részecskéket tartalmazó szuszpenziók esetén nagyon valószínű, hogy a részecske kölcsönhatások befolyásolják döntően a szuszpenziók tulajdonságait. Vizes közegű kaolin szuszpenziók reológiai és szedimentációs tulajdonságai erősen függenek a pH-tól. Alacsony pH-kon a kaolin iszapok nagyobb mértékben flokkuláltak, amint a pH értéke 7 fölé emelkedik, só hiányában, alkálihidroxidok hatására a részecskék deflokkulációja hirtelen bekövetkezik.

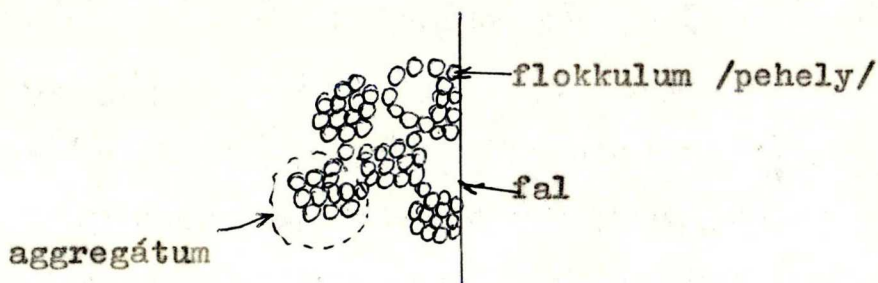
Van Olphen /11/ a negatív töltésű lapok és pozitív töltésű élek közötti kölcsönhatás változtatásával magyarázza elektrolitok jelenlétében az agyagásványok aggregációjában

beálló változásokat. Az adhézió nagyságát disszociábilis felületű részecskék esetén befolyásolja a ledisszociálódó ionok minősége és koncentrációja, azaz a felületen kialakuló kettősréteg szerkezete. Az anizometrikus kaolinit részecskék között a koncentráció viszonyoktól függően különböző kapcsolatok jöhetnek létre. A kapcsolatot, melyet van Olphen /11/ részecskeasszociációnak nevez, lehet él-lap, él-él vagy lap-lap kapcsolódás. A különböző kapcsolódási módok más és más struktúra kialakulását eredményezik. Az él-lap és az él-él asszociáció flokkulumok kialakulásához vezet, amelyből összefüggő kártyaváz struktúra jöhet létre. A lap-lap kapcsolódás orientált aggregációt eredményez, amelynek nagyobb mértékű fellépése csökkenti a kártyaváz struktúra kialakulásának lehetőségét. A részecske asszociáció különböző típusainak leírására van Olphen /11/ a következő terminológiát használja:



Michaels és Bolger /10/ terminológiája szerint a reológiai alapegységek nem a primer részecskék, hanem ezek lap-lap asszociátumai, melyeket ők flokkulumoknak, pelyheknek neveznek. Ezek bizonyos mechanikai szilárdsággal rendelkeznek. Nyugalomban, vagy kis nyirási sebességek esetén a pelyhek aggregátumokat képeznek, sőt az aggregátumok is összekapcsolódnak egymással, és az edény faláig kiterjedő térhálót alkotnak.

A Michaels és Bolger /10/ által feltételezett "pohely aggregátum struktúra" modell a következő:



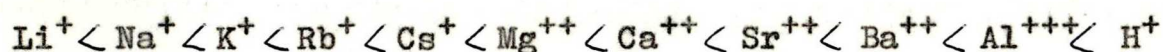
Vizes közegű kaolin szuszpenziók stabilitását tehát nagymértékben befolyásolják a részecske-részecske kölcsönhatások. Ezek kialakulásában viszont döntő szerepe van a közegben oldott elektrolitok minőségének és mennyiségének.

Jeppensen /12/ kaolin szuszpenziók belső surlódásával foglalkozó dolgozatában említést tesz arról, hogy a NaOH stabilizáló hatást fejt ki a kaolinra, és ez a hatás maximumgörbe szerint változik a lug töménységével.

Foerster /13/ technológiai szempontból vizsgálta alkáli és alkáliföldfém-hidroxidoknak, valamint sóknak agyagszuszpenziók ülepedésére gyakorolt hatását. Megállapította, hogy a bázisok közül a NaOH még 0,01 n töménységben is csak sta-

bilizáló hatást fejt ki, míg $\text{Ca}/\text{OH}/_2$ már 0,0025 n-től kezdve koaguláltatja az agyagszuszpenziókat. Foerster /13/ azt az érdekes tényt figyelte meg, hogy nagyobb töménységeknél /0,01 n körül/ az alkáliföldfém bázisok, kis töménységeknél /0,001 n körül/ viszont a megfelelő sók koaguláltató hatása nagyobb. /v.ö. Hofmann és Hausdorf /14/ cikk./

A kicserélhető kationoknak ill. különböző alkálihidroxidoknak agyagszuszpenziók stabilitására gyakorolt hatásával elméletileg is részletesen foglalkozik Weblus /15/. A szerző az agyagszuszpenziók állandóságának kérdését elektrokémiai alapon tárgyalja. Az állandóság szempontjából alapvető fontosságúnak a részecskék negatív töltéséből eredő taszító erőt tekinti, a töltést pedig elsősorban a szilikátrács elektrolitos disszociációja szabja meg. A stabilitás annál nagyobb, minél kisebb a tetraéderes rácshoz kapcsolódó disszociálisan kationok kötősszilárdsága. Erre vonatkozóan Hauser /16/ már korábban a következő sorrendet állapította meg:



tehát az ionok értékűség és liotróp sor szerint várható sorrendje, amely alól a H^+ természetesen kivételt képez.

Weblus /15/ megfontolásai szerint feltehető, hogy vizes szuszpenziókban disszociációs egyensúly áll fenn, és így a szilikát-rácshoz kapcsolódó kationok kötősszilárdsága jellemezhető a kérdéses alkáli- illetve alkáliföldfém-szilikát disszociáció-állandójával. Minél nagyobb a disszociáció-állandó, annál nagyobb - egyébként azonos körülmények között - a ré-

szecskék negatív töltése.

Ezt az elképzelést alátámasztja Buzágh /17/ megállapítása is, mely szerint egyébként azonos tulajdonságok mellett a nagyobb ioncserélőképességgel rendelkező agyagásványok nagyobb állandóságu szuszpenziót képeznek. Különösen akkor van ennek nagy jelentősége, ha az agyagásvány jól disszociáló kationt tartalmaz cserélhető pozícióban /pl. Na/.

Ha hidrogénagyag vizes szuszpenziójához NaOH-ot adunk, a hidroxil-ionok - Johnson és Norton /18/ korábbi felfogása szerint - a kis mértékben disszociáló hidrogén-ionokkal reagálnak, majd a disszociációs egyensulynak megfelelően további disszociáció és kémiai reakció következik be. Így a rosszul disszociáló hidrogén-ionok fokozatosan jól disszociáló Na-ionokkal cserélődnek ki, ami a töltést és általában a stabilitást nagymértékben növeli. Amint azonban elértük azt a lugmennyiséget, amely ekvivalens a kicserélhető hidrogén-ionokkal, a lug töménységének további növelése az elektrolitos disszociáció visszaszorulása következtében töltés- és stabilitáscsökkenést eredményez. A hidrogénagyag elektromos töltése és ezzel párhuzamosan stabilitása tehát maximumgörbe szerint változik a szuszpenzióhoz adott alkálihidroxid mennyiségével, illetve a szuszpenzió pH-jával.

Weblus /15/ kísérletei alapján rámutat arra is, hogy a különböző alkáli- ill. alkáliföldfémek karbonátjai ugyanazon pH-nál mutatnak maximális stabilizáló hatást, mint a megfelelő hidroxidok, a karbonátok stabilizáló hatása azonban jó-

val nagyobb, mint a megfelelő hidroxidoké.

Uszkov /19/ vizsgálatai alapján megállapította, hogy a struktura képződéséhez szükséges elektrolitok koncentrációja jó egyezést mutat a Schulze-Hardy szabállyal. A SO_4^{2-} hatására erősebb a koagulációs strukturaképződési hajlam, mint kloridok jelenlétében. Ca-sók 3-5-ször nagyobb effektust váltanak ki, mint Na-sók.

Van Olphen /11/ viszont megállapította, hogy bár jelentős a Ca és Na-ionok koaguláltató hatása közti különbség, de kisebb, mint a Hardy-Schulze szabály alapján várható. Az eltérés az egyidejűleg lejátszódó ioncseréből adódhat. A helyes arányt akkor kapjuk meg az egyértékű és kétértékű kationok koaguláltató értékére, ha NaCl-nak Na-agyagra vonatkozó koaguláló értékét CaCl_2 -nak Ca-agyagra vonatkozó értékével hasonlítjuk össze.

Ovcsarenko /20/ és munkatársai szerint az elektrolitok hatása az agyagrészecskék felületén kialakuló kettősréteggel magyarázható. A NaOH és Na_2CO_3 stabilizáló hatása az agyag cserélhető kationjainak Na^+ ionra való kicserélődésével kapcsolatos, mely diffúz kettősréteg kialakulásához vezet, és az agyagszuszpenzió stabilizációját okozza.

Brückner /21/ szerint is agyagásványoknál, elektrolitok hozzáadására a részecskék körül egy elektromos kettősréteg épül ki, mely egy erősebben kötött és egy diffúz részből áll. Ezáltal egy egységes és aránylag egyenletes tasztási potenciál keletkezik a részecskék körül, amely emelke-

dő elektrolittartalomnál egyre inkább diszpergálóan hat. Nagyobb elektrolit mennyiségnél azonban az ellenionok növekvő koncentrációja következtében csökken az elektromos kettősréteg vastagsága, és ismét részecskeösszekapcsolódás jön létre.

Kruglickij /22/ szerint nagydiszperzitásfoku agyagok esetén a koagulált struktúra stabilitása összefüggésbe hozható a kationcserekapacitással, valamint az agyagásványok kristályos szerkezetével. A cserepozícióban levő Ca^{2+} ionoknak pep-tizáló hatásu Na^+ ionokkal való helyettesítése esetén emelkedés tapasztalható a szilárdsági koefficiensben illetve a mechanikai mutatókban. Ha egyidejűleg NaCl és CaCl_2 is van jelen, a strukturmechanikai konstans értékének növekedése az aggregációtól származik.

Nyicsiporenko /23/ és munkatársai szerint a koagulált struktúra stabilitása függ a hőmérséklettől is.

3. Flokkulált kaolin szuszpenziók ülepedése

Flokkulált kaolin szuszpenziók ülepedésével behatóan foglalkozott Michaels és Bolger /24/. A szerzők összefüggést kerestek a kaolin szuszpenziók mikrostrukturája és ülepedési sebessége közt. Feltételezték, hogy a kaolin részecskék megfelelő körülmények között flokkulumokat alkotnak, amelyek egymáshoz kapcsolódva aggregátumokat hoznak létre. Vizsgálták a pH-nak, az ioncserének, a szuszpenzió töménységének, a mérés előtti felszuszpendálásnak, az ülepitő edény átmérőjének és az ülepedő szuszpenzió kezdeti magasságának hatását. A

szerzők szerint a szuszpenziók pH-jának növelésével csökken az él-lap kölcsönhatás erőssége. Az aggregáció gyengül, és az aggregátumok mérete csökken.

Az ioncsere befolyását vizsgálva megállapították, hogy a savas mosással tisztított kaolin szuszpenziót NaCl oldattal kezelve, a cserepozícióban levő aluminium iont Na^+ helyettesíti, amelynek eredményeként nő az él-lap kötés erőssége, az aggregátumok mérete és effektív térfogata. Nagy NaCl koncentráció hatására a lap-lap kölcsönhatás erősödik, amelynek folytán u.n. "kártyacsomag" szerkezet kialakulását tételezik fel. A szerzők vizsgálták az ülepedési görbék jellegét különböző szuszpenzió koncentrációnál. Megállapították, hogy az ülepedés jellege változik a szuszpenzió koncentrációjának növekedésével. Egészen hig szuszpenziók esetén az ülepedési görbe meredeken csökken, iránytangense konstans. Közepes szuszpenzió koncentrációnál a görbe kezdeti iránytangense változik. Vizsgálataik szerint a kialakult aggregátumok méretét befolyásolják a felfuszpendálás körülményei is. Intenzívebb behatásnál nagyobb aggregátumok képződnek, és polidiszperzebb a rendszer. Döntőbb tényező azonban a részecskék közötti kölcsönhatás, amely az aggregátumokat összetartja.

Smellie és La Mer /25/ viszonylag töményebb szuszpenziók ülepedését vizsgálták flokkulánsok jelenlétében. Megállapították, hogy az ülepedés sebessége, jellege és a kialakult üledék térfogata a flokkuláns koncentrációjától függően változik.

Vizes közegű agyagásvány szuszpenziók ülepedési és reológiai sajátságait döntően a szerkezetképzés, vagyis végső fokon az adhézió szabja meg. Buzágh /26/ vizes közegű bentonit szuszpenziókat vizsgálva megállapította, hogy az izoelektromos állapotú, vagyis nagyobb adhézióju rendszer relatív belső surlódása nagyobb, mint a töltéssel rendelkező részecskéket tartalmazó szuszpenzióké.

Hofmann és Hausdorf /14/ megfigyelték, hogy alkáli bentonitok desztillált vízben és igen hig /0,004 n/ alkálisó oldatokban diffúz eloszlással, töményebb alkálisó oldatokban viszont éles határral ülepednek, míg az alkáliföldfém-bentonitok csak desztillált vízben mutatnak diffúz eloszlást az ülepedés folyamán. Megállapították, hogy desztillált vízben vagy egészen hig alkálisó-oldatokban a szuszpenzió részecskéi egymástól függetlenül ülepednek, nagyobb töménységű elektrolit oldatokban viszont, ahol az ülepedés éles határral történik, az egész rendszer összefüggő "kártyaváz" strukturát képez, amely igen nagy üledéktérfogatot és kis ülepedési sebességet eredményez. A szerzők rámutattak arra, hogy ez a nagy üledéktérfogat nem egyensúlyi állapotnak felel meg, hanem a bentonit lemezekből kialakult "kártyaváz" struktúra által késleltetett ülepedés következménye.

Gildéné és Szántó /27/ megállapították, hogy vizes közegű kaolinit szuszpenziók ülepedési sajátságait döntően a részecskék strukturaképzése, vagyis végső fokon adhéziója szabja meg. A kaolinit részecskék közötti kölcsönhatás vál-

tozik a disszociálható kation, valamint a koaguláltató kation értékűségével. A jól disszociáló Na-kaolinitből már viszonylag kis töménységű CaCl_2 oldatban él-lap kapcsolódással laza, nagy folyadéktartalmu aggregátumok képződnek, ami megmutatkozik a szuszpenzió relatív belső surlódásában, valamint ülepedésében. Az egyenértékű Na-ionok hatása csak jóval nagyobb töménységben jelentkezik és jóval kisebb mértékű. A Ca-kaolinit szuszpenziók a részecskék közötti lap-lap illeszkedés miatt eleve aggregáltabb szerkezetűek, és így kevésbé mutatkozik meg a koagulálás hatása.

A szuszpenziók ülepedését tanulmányozták meghatározott diszperzitásfokú CaCO_3 modellanyaggal Rebinder /28/ és munkatársai, valamint Zakieva /29/. Megállapították, hogy az ülepedés jellegét a szilárd fázis ϕ térfogatkonzentrációja határozza meg. Kis ϕ esetén csak az üledék térfogatának növekedése észlelhető. Nagyobb ϕ értékek esetén az üledék térfogatának növekedése mellett a szuszpenzió diffúz határfelülettel ülepszik. A szilárd fázis viszonylag nagy koncentrációja esetén kezdettől fogva éles határfelülettel ülepszik a rendszer, ortokinetikus koagulálás miatt az ülepedő nagyobb részecskék a finom frakció részecskéit magukkal viszik a térhálóba.

Szántó, Horkay és Czakó-Nagy /30/ szerint figyelembe kell venni a szuszpendáláskor és az ülepedés közben lejátszódó állapotváltozásokat. A száraz porban aggregátumok vannak, amelyek folyadékban való szuszpendáláskor többé-kevésbé szétes-

nek, dezaggregálódnak. A dezaggregáció függ a részecskék közötti adhéziós erőktől ill. a közeg nedvesítő hatásától. Ha a részecskék között az adhézió nagy - a liofilitás kicsi - a szuszpenzióban nagyméretű aggregátumok jönnek létre, amelyek igen nagy sebességgel, éles határfelülettel ülepednek. Növekvő liofilitás esetén a dezaggregáció fokozódik, nő a térfogategységben lévő részecskék száma. Így nő annak a valószínűsége, hogy a részecskék összekapcsolódnak, és összefüggő szerkezetet képeznek. Minél nagyobb mértékű a szerkezetképzés, annál nagyobb a részecskék egymást akadályozó hatása az ülepedésben, így annál kisebb az ülepedés sebessége. Analóg a helyzet, ha ugyanazon diszperz rész és diszperziós közeg esetén a diszperz rész koncentrációját növeljük. A szuszpenzió koncentráció növelésével tehát az ülepedés sebessége csökken. Igen nagy liofilitás esetén, amikor az adhézió csekély, a szerkezet összeomlik, az ülepedés diffúz jellegű.

4. Flokkulált kaolin szuszpenziók üledéktérfogata

Flokkulált kaolin szuszpenziók üledéktérfogatából következtetni lehet a kaolin részecskéinek kapcsolódási módjára. Nagy üledéktérfogat esetén laza kártyaváz strukturával, kis üledéktérfogat esetén pedig tömörebb lap-lap aggregált strukturával lehet számolni.

Michaels és Bolger /24/ elsősorban a kialakult üledék sűrűségét vizsgálta. Vizsgálataiknál felhasználták Gaudin és Fuerstenau /31/ CaO-on mért röntgen-abszorpciós adatait, melyek jól bizonyítják, hogy az üledék sűrűsége a magassággal

változik. A szerzők szerint a kialakuló üledék egy alsó, konstans sűrűségű komprimált részből, valamint egy felső, felfelé csökkenő sűrűségű részből áll. Az alsó rétegben a rájuk nehezedő felső rétegek súlya miatt szorosabb illeszkedés van, így nő az egységnyi térfogatban levő szilárd anyag mennyisége, nő a sűrűség.

Michaels és Bolger /24/ vizsgálták flokkulánsok hatását is a kialakult üledék térfogatára. A tapasztalat szerint gyakran nagyobb az üledéktérfogat nagyobb koncentrációju flokkuláltató ágens jelenlétében, mint kis koncentrációnál. Ezt az azal magyarázzák, hogy a szuszpenzió részecskéinek felületi töltése nagy - ez a helyzet viszonylag kevés koagulátor jelenlétében - a részecskék az üledékben a minimális potenciálnak megfelelő helyet foglalják el. Nagyobb koagulátor koncentráció jelenlétében viszont nagyobb a lehetőség laza, porózus struktúra kialakulására. A részecskék asszociációja, ill. a gyors koagulálás okozza, hogy az üledék térfogata nagy.

Az üledéktérfogatra Buzágh /32/ szerint a részecskék közötti tapadóerőnek, az adhéziónak van hatása. Annál nagyobb az üledéktérfogat, minél nagyobb az adhézió. Ezzel értelmezhető az a tény, hogy a szuszpenziók nagyobb üledéktérfogatot adnak koaguláltató elektrolitok jelenlétében, mint tiszta vízben. /33-37/. Buzágh /32/ ennek magyarázatát vizes kvarc szuszpenziók esetén adta meg. Tiszta vízben tömör szerkezetű, kis térfogatu üledék jön létre, mivel kicsi az adhézió, a részecskék el tudnak csuszni egymáson. Koaguláltató elektrolit jelen-

létében viszont nő az adhézió, a részecskék éleikkel és csu-
csaikkal összekapcsolódnak, laza szerkezetű, nagy térfogatu
üledéket alkotva.

Kaolin szuszpenziók strukturájának alakulása függ az
elektrolit minőségétől ill. koncentrációjától. Kandilarov /38/
 NaCl , CaCl_2 és AlCl_3 hatását vizsgálta kaolinszuszpenzió üle-
dékterfogatára. Azt tapasztalta, hogy NaCl jelenlétében az
üledékterfogat kis koncentrációknál minimummal induló görbét
ad, melyet két kis maximum követ. Növelve a só koncentrációt,
lapos minimummal folytatódik a görbe. CaCl_2 hatására közepes
koncentrációnál lapos minimumot, nagyobb koncentrációnál pe-
dig kifejezett csökkenést tapasztalt. AlCl_3 hatása - a három
elektrolitot tekintve - a legkifejezettebb az üledékterfogatra.
Kis koncentrációnál maximumot tapasztalt, amit a nagy
koncentrációnál minimum követ. Az elektrolitok értékiségének
növekedésével egyre kisebb koncentráció elegendő jól mérhető
effektusok észleléséhez. Az elektrolitok hatására tapasztalt
változásokat nem értelmezi.

Fuksz /39/ szerint K-kaolinit szuszpenziók üledékterfo-
gata a rendszerbe adagolt KCl elektrolit mennyiségének növe-
lésével maximumgörbe szerint változik. Kísérleti eredményét
azzal magyarázta, hogy az elektrolit koncentrációjának növe-
kedésével megváltozik a részecskék solvatációja.

Van Olphen /11/ növekvő NaCl koncentráció hatására ki-
alakult üledék térfogatát mérte, azonkívül ultracentrifugás
üledékterfogatot, valamint az előállított szűrőréteg specifi-

kus térfogatt. Mindhárom tényező elektrolit nélkül, ill. kis NaCl koncentrációnál viszonylag nagy értéket mutat, majd a NaCl koncentráció növekedésével minimum lép fel, melyet egy telítési szakasz követ. Az eredmények jól egyeznek a Bingham-féle folyáshatár értékek változásával. Az észlelt jelenségeket van Olphen /11/ az éleken ill. lapokon kialakuló kettősréteg szerkezetének változásával magyarázza. Az elektrolitot még nem tartalmazó kaolin szuszpenzió részecskéinek a felületi disszociáció következtében mind a pozitív, mind a negatív töltésű kettősrétege diffúz szerkezetű. Az ellentétes töltéssel rendelkező lapok és élek közötti elektrosztatikus vonzóhatás következtében megfelelő szuszpenzió töménység mellett laza kártyaváz struktúra alakulhat ki. Ezt Packter /40/ már korábban heterokoagulált szerkezetnek nevezte. Ez a szerkezet már minimális mennyiségű elektrolit hozzáadására is megváltozik, az elektromos kettősréteg szűkülése miatt. Ennek következtében az él-lap vonzóhatás csökken, a kártyaváz struktúra összeomlik. Az elektrolit koncentráció további növelése mindkét kettősréteg fokozottabb szűkülését eredményezi. Így, bár tovább csökken az élek és lapok közötti elektrosztatikus vonzóhatás, ugyanakkor azonban a növekvő van der Waals vonzóhatás e csökkenést túlkompenzálja. A lapok és az élek közötti vonzóhatás, valamint a lapok közötti taszítás bonyolult egyensúlya jöhet létre, amely újra kedvező lehet a kártyaváz struktúra kialakulásához. Nagy elektrolit koncentrációnál a lap-lap vonzóhatás is megnövekedhet, aminek következtében lap-lap kap-

csolódás jön létre, és csökken a térfogategységre jutó kötéspontok száma a kártyavázban. Ez a struktúra szilárdságának csökkenésében nyilvánul meg.

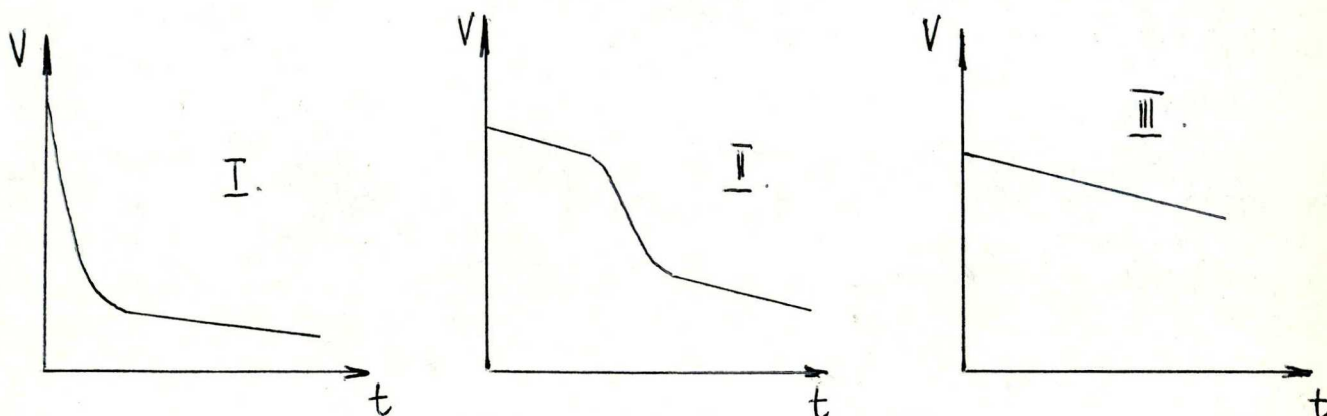
5. Az ülepedési görbék jellege

Az ülepedés vizsgálatának egyik módszere az ülepedési görbe felvétele, amelynek során egy meghatározott térfogatu szuszpenzió határfelületének süllyedését /a szuszpenzió térfogat csökkenését/ mérjük. A határfelületnek az egyes időpontokhoz tartozó értékeit az idő függvényében ábrázolva az ülepedési görbéket kapjuk. Az ülepedési görbéknek három különböző típusát különböztetjük meg. /Smellie és La Mer /41/, Michaels és Bolger /24/. /

I. típusu ülepedési görbék viszonylag nagy meredekségű lineáris szakasszal indulnak.

II. típusuaknak nevezik azokat az ülepedési görbéket, amelyek inflexiós ponttal rendelkeznek.

III. típusu az ülepedési görbe, ha kis meredekségű, és közel lineáris jellegű.



I. típusu görbe adódik, ha a szuszpenziók hígak és a kvázi-egyensúlyi állapot a felszuszpendálás után gyorsan kialakul. A lineáris szakasznak megfelelő idő alatt az egyes aggregátumok laza szerkezetet képeznek, egymás ülepedését csak kismértékben akadályozzák. Az ülepedési görbe akkor hajlik el a lineáristól, ha az ülepedő részecskék egy bizonyos idő után az üledék térfogati töménysége következtében akadályozzák egymást. Ezután már csak az üledék tömörödése megy végbe.

II. görbetípusnak megfelelő ülepedés nagyobb mértékű szerkezetképződés esetén játszódik le, tehát pl. ugyanazon rendszernél nagyobb szuszpenzió koncentrációnál, vagy ugyanolyan töménységű rendszernél több flokkuláns hatására. E görbe az előző típustól abban különbözik, hogy az ülepedés kezdetén végbemenő aggregációs, illetve szerkezetátalakulási folyamat lassu. Ez a görbe kezdeti, u.n. "lappangási szakaszában" jut kifejezésre.

III. típusu görbe adódik olyan rendszereknél, amelyeknél eleve csaknem teljesen koherens szerkezet jön létre, így a szokott értelemben vett ülepedésről már nem beszélhetünk, csak a szerkezet zsugorodásáról.

6. Az ülepedés kvantitatív leírása

Az ülepedési sebességre vonatkozó tanulmányok legtöbbször diszpergált, különálló részecskéket tartalmazó szuszpenziókra vonatkozott, és nem flokkulált szuszpenziókra. A diszperziós analízis számára oly fontos Stokes-féle törvény az idők folya-

mán számtalanszor képezte mind elméleti, mind gyakorlati vizsgálatok tárgyát. A Stokes-féle egyenlet merev, gömbalaku és liofób egyedi, vagyis független részecskék ülepedésére érvényes. Általában azonban a részecskék nem gömbalakuak, hanem gyakran pl. szilánkszerűen tört darabok, vagy pálcika, ill. lemezalaku részecskék. A szerzők nagy része megkísérelte kiterjeszteni a Stokes törvényt nem gömbalaku részecskékre is /42, 43, 44/, valamint tekintetbe venni a részecske koncentráció hatását az ülepedésre /45, 46, 47, 44/, illetve számításba venni a fal effektust /47/.

Flokkulált szuszpenziókra vonatkozó első általános tanulmány Coe és Clevengertől /48/ származik, akik leírták a különböző koncentráció zónákat, amelyek az ülepedő szuszpenzióban megfigyelhetők. Rámutattak arra is, hogy a kiszorított felső folyadék felfelé történő áramlása a póruson keresztül történő áramlás egyik speciális esete.

Wadsworth és Cutler /49/ flokkuláltató ágensek hatását tanulmányozták kaolin szuszpenziók ülepedésére. Smellie és La Mer /50, 51/ ugyancsak koagulált kaolin szuszpenziókat tanulmányozva feltételezték, hogy az ülepedési sebesség kapcsolatba hozható a kiszorított felső folyadék áramlási sebességével. A Darcy-féle szűrési egyenletet alkalmazták és egy extrapolációs eljárást javasoltak az üledék végső térfogatának kiszámítására.

Gaudin, Fuerstenau és Mitchell /52, 53, 54/ röntgensugár abszorpciós technikát használtak a kaolin lokális koncent-

rációjának mérésére az idő és a hely függvényében. Az így kapott sűrűségsszelvények jelezték, hogy a kiszorított felső folyadék meglehetősen nagyméretű pórusokon keresztül hagyja el a réteget az ülepedés kezdeti fázisában, majd később a szedimentációs szilárdulás kompressziós fázisában már sokkal szűkebb kapillárisokon keresztül távozik az üledékből.

Steinour /44/ tömör, gömbalaku részecskékből álló tömény szuszpenziók ülepedési sebességét vizsgálta. Egy fél-empirikus kifejezést adott meg a tömény szuszpenzió kezdeti ülepedési sebességére, mint a Stokes törvény szerint eső, közepes méretű, egyedi részecskékből álló ülepedésre, és információt nyert a különböző alaku egyedi és flokkulált részecskék által immobilizált folyadék mennyiségére.

Reich és Vold /55/ szerint a flokkulum méret az agyagásvány koncentráció csökkenésével csökken. Szerzők megállapították, hogy a flokkulum térfogat és a flokkulum víztartalom a vizes fázis összetételének függvénye.

A fent idézett tanulmányok értékes összefüggéseket tartalmaznak a szilárd anyag és a folyadék ülepedés alatti relatív mozgékonyságának és a flokkulált szuszpenzióban bekövetkező szilárdulásának megértéséhez, de Michaels és Bolger /24/ szerint a tanulmányok nagy része a jelenségekben a szuszpenzió mikrostrukturájának nem tulajdonít nagy jelentőséget. Ezért a kaolin modellanyagon végzett vizes közegű vizsgálataik alapján az ülepedési sebesség leírására egy egyenletet adtak meg. Kiindulási egyenletük a Richardson-Zaki /47/ által megadott,

egyenlő, gömbalaku részecskék ülepedési sebességére elméletileg levezetett egyenlet volt.

$$Q_0 = v_{SA} \varepsilon^{4,65} \quad /1/$$

ahol Q_0 az ülepedési sebesség

v_{SA} a végtelen hig rendszer részecskéinek ülepedési sebessége

ε a porozitás = $1 - \phi$

Ezt az összefüggést Michaels és Bolger /24/ aggregátumokat tartalmazó szuszpenziók ülepedési sebességére módosították. Feltételezték, hogy d_A - az aggregátumok átlagos átmérője - relative független az agyag koncentrációjától hig sorozaton belül, és hogy d_A nem változik az ülepedés megindulása után. A hig rendszerek ülepedési sebességének töménység-függésére az /1/ egyenlet alapján a következő egyenletet adták meg:

$$Q_0 = \frac{g / \rho_A - \rho_W / d_A^2}{18 \zeta_W} / 1 - \phi_A /^{1/4,65} \quad /2/$$

ahol g a nehézségi gyorsulás

ρ_A az aggregátum sűrűsége

ρ_W a víz sűrűsége

d_A az aggregátum átmérő μ -ban/

ζ_W a víz viszkozitása

A az aggregátum térfogathányada

Michaels és Bolger /24/ az aggregátumok szerkezetét figyelembevevő faktorként bevezették:

$$C_A = \frac{\phi_A}{\phi} \quad /3/$$

ahol ϕ_A az aggregátumok térfogathányada
 ϕ a diszperz rész térfogattörtje.

C_A az aggregátum lazaságára, illetve folyadéktartalmára jellemző. Az anyagmérlegből következik, hogy:

$$\rho_s - \rho_w = \phi_A (\rho_A - \rho_w) = \phi (\rho - \rho_w) \quad /4/$$

így a /2/ egyenlet a következőképpen alakul:

$$Q_o = \frac{g(\rho - \rho_w) d_A^2}{18 \eta_w C_A} /1 - C_A \phi /^{4,65} \quad /5/$$

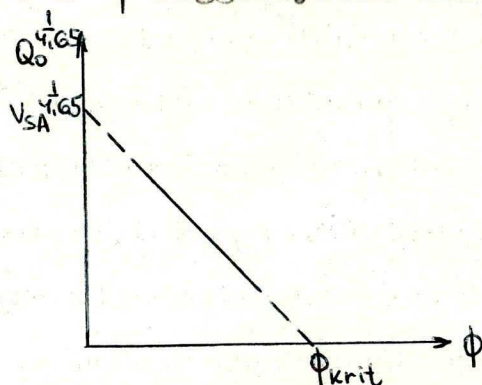
ahol ρ a szilárd anyag sűrűsége.

Átalakítva

$$Q_o^{1/4,65} = V_{SA}^{1/4,65} /1 - C_A \phi / \quad /6/$$

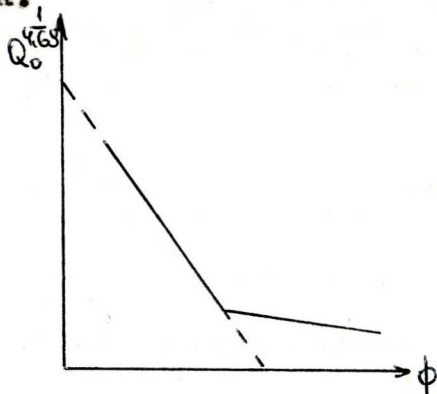
ahol V_{SA} a Stokes-féle ülepedési sebesség egyetlen aggregátum esetén.

A $Q_o^{1/4,65}$ -t a ϕ függvényében ábrázolva egyenes adódik.



Az egyenes ordináta metszete $V_{SA}^{1/4,65}$ -t adja, amelyből d_A kiszámítható, az abszcíssa tengely metszetéből nyert ϕ_{krit}

értékből C_A határozható meg. A nagy szuszpenzió töménységek felé haladva a kezdeti lineáris megtörik és egy kisebb merevségű újabb lineáris szakasz lép fel. Összehasonlítva az ülepedési görbék alakját, lefutását a számított lineárisokkal, összefüggést látunk az ülepedési görbe jellegének megváltozása és a lineáris iránytangensének változása között. Amint a nagyobb szuszpenziókoncentrációnál az ülepedési görbe kezdeti szakaszán fellép a lappangási szakasz, a $Q^{1/4,65} - \phi$ lineárisok megtörnek.



A Michaels-Bolger /24/ féle kiértékelési mód csak I. típusu ülepedési görbe esetén alkalmazható eredményesen, hiszen a módszer az ülepedési görbe lineárisából vett ülepedési sebesség értékek alapján következtet az ülepedő aggregátumok méretére, illetve ezek lazaságára és folyadéktartalmára. A II. típusu ülepedési görbe esetén ez a kiértékelési mód már nem használható.

Ezért a II. típusu ülepedési görbék értékelésére Sipos E. /56/ a th /tangens hyperbolicus/ függvényt alkalmazta Nagy István matematikus javaslatára:

$$f/x/ = P_{th} /Nx + R/ + S \quad x \geq 0 \quad /7/$$

$N < 0, P, R, S > 0$ állandók.

Az ülepedési görbe adatainak felhasználásával adódik a paraméterek első közelítése, amelyek P_0, N_0, R_0 és S_0 -al jelölhetők. Az így kapott paraméterek jellemzők az ülepedő szuszpenziókra. R_0 paraméter az ülepedési görbe kezdeti, lapangási szakaszának hosszával arányos, azaz a felszuszpendálás utáni szerkezetátrendeződési folyamat sebességére jellemző. Ha az ülepedési görbe linárisan indul, $R_0 = \text{konst.}$ N_0 paraméter az ülepedési görbe lineáris szakaszának meredekségével arányos, S_0 az üledék térfogat és P_0 értékből adódik, kevésbé jellemző paraméter. P_0 a szuszpenzió ülepedési sebességére és üledéktérfogatára jellemző. A th függvény a II. típusu ülepedési görbe értékelésére a legalkalmasabb, mivel ezen görbealak a leghasonlóbb a th függvény menetéhez. Az I. típusu ülepedési görbe esetén ugyanis a P_0 paraméter döntő mértékben az üledéktérfogat nagyságától függ, így az ülepedési folyamatra kevésbé jellemző. A III. típusu ülepedési görbe igen kis meredekségű lineárisan közelíthető, ezeknél a th -függvény egyáltalán nem alkalmazható.

A th függvény az ülepedési görbék teljes menetét csak abban az esetben írta le jó egyezéssel, ha üledéktérfogatnak a folyamatos mérés során utoljára leolvasott értéket fogadták el. Amennyiben üledéktérfogatnak azt a térfogati értéket vették, amely már szemmel láthatóan nem változott az időben, a th függvény a görbe alsó szakaszán mélyen alatta futott a kísérleti értékeknek.

Az ülepedési görbék teljes menetének kvantitatív leírására Gilde Ferenc /57/ javaslatára a következő alakú függvényt alkalmaztam:

$$V/x/ = \frac{V_0 + V_\infty / \frac{x}{x_1} / ^n}{1 + / \frac{x}{x_1} / ^n} \quad /8/$$

ahol x az idő

x_1 felezési idő

V_∞ üledéktérfogat /az x időhöz tartozó térfogat/

V_0 a kiindulási térfogat: 20 ml

n = az anyagi minőségre jellemző állandó.

A függvény a következő megfontolások alapján vezethető le:

Tekintsük a

$$V/x/ = \frac{1 + Ax^n}{B + Cx^n} \quad /9/$$

négy paraméteres /A, B, C és n / V függvényt, amely legyen

$$0 \leq x \leq \infty \quad /10/$$

tartományban értelmezve. Legyenek

$$V/0/ = V_0 \quad /11/$$

$$\text{és} \quad V/\infty / = V_\infty \quad /12/$$

A V függvénynek az $x = 0$ ill. $x = \infty$ -hez tartozó értékei.

A V_0 és V_∞ előírásával még két további paraméterrel szabadon rendelkezünk. Ezeket a következő módon rögzítsük. Először legyen x_1 olyan x érték, amelyre:

$$V/x_1/ = \frac{V_0 + V_\infty}{2} \quad /13/$$

érvényes. Emellett még az x_1 értéknél a V -nek első differenciálhányadosa, tehát a

$$V'/x_1/ \quad /14/$$

mennyiség is legyen előírt. Így a /11/, /12/, /13/ és /14/ alatt definiált négy mennyiség éppen a /8/-ban felírt függvény négy paraméterét határozza meg. A megoldandó matematikai feladat abból áll, hogy kiszámítsuk V_0 , V_∞ , x_1 és $V'/x_1/$ megadott értékeire A , B , C és n értékét.

Mielőtt a feladatot megoldjuk, jegyezzük le, hogy olyan megoldást keresünk, amelynél a

$$V_0 > V_\infty > 0 \quad /15/$$

és véges, pozitív x_1 -nél

$$V'/x_1/ < 0 \quad /16/$$

feltételek is teljesülnek.

Ezek után először lássuk be, hogy /8/ a

$$V/x/ = \frac{1 + a / \frac{x}{x_1} /^n}{b + c / \frac{x}{x_1} /^n} \quad /17/$$

alakba írható. Az

$$a \frac{1}{x_1^n} = A, \quad c \frac{1}{x_1^n} = C, \quad b = B$$

helyettesítéssel ez közvetlenül belátható. Megjegyzendő, hogy /17/-ben csak látszólag van öt paraméter a , x_1 , b , c és n , de ezek közül csak négy a független.

Most térjünk rá a felvetett matematikai probléma megoldására. Először /17/ számlálóját és nevezőjét osszuk el x^n -nel:

$$V/x/ = \frac{\frac{1}{x^n} + a \frac{1}{x_1^n}}{\frac{b}{x^n} + c \frac{1}{x_1^n}} \quad /18/$$

amiből

$$V = \frac{a \frac{1}{x_1^n}}{c \frac{1}{x_1^n}} = \frac{a}{c} \quad /19/$$

mert $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x^n} = 0$

ha $n \rightarrow 0$. Továbbá /11/ alapján

$$V_0 = \frac{1}{b} \quad /11'/$$

a /19/ és /11'-ből

$$b = \frac{1}{V_0} ; \quad a = cV \quad /20/$$

Ekkor /17/ helyett írhatjuk, hogy

$$V/x/ = \frac{1 + cV_0 \frac{x}{x_1} / \frac{x}{x_1} / ^n}{\frac{1}{V_0} + c \frac{x}{x_1} / \frac{x}{x_1} / ^n} \quad /21/$$

Most vegyük figyelembe, hogy az x_1 helyen /13/ alapján

$$\frac{V_0 + V_\infty}{2} = \frac{1 + cV_\infty / \frac{x}{x_1} / ^n}{\frac{1}{V_0} + c / \frac{x}{x_1} / ^n} = \frac{1 + cV_\infty}{\frac{1}{V_0} + c} = \frac{V_0 + cV_0V_\infty}{1 + cV_0}$$

Ebből az egyenletből c kiszámítható és az adódik, hogy

$$c = \frac{1}{V_0} \quad /22/$$

Ezzel /21/ a

$$V/x/ = \frac{V_0 + V / \frac{x}{x_1} / ^n}{1 + / \frac{x}{x_1} / ^n} \quad /23/$$

alakot ölti. Ezzel elértük, hogy a /11/ és /12/ előírások teljesüljenek. Marad még az x_1 és n meghatározása.

Készítsük el a /23/ x -szerinti differenciálhányadosát:

$$\frac{dV}{dx} = \frac{n \frac{x^{n-1}}{x_1^n} / V_\infty - V_0 /}{1 + / \frac{x}{x_1} / ^n}^2$$

amely az $x = x_1$ -nél

$$V' / x_1 / = \frac{n}{4x_1} / V_\infty - V_0 / \quad /24/$$

értéket vesz fel. Ebből

$$n = \frac{4x_1 V' / x_1 /}{V_\infty - V_0} \quad /25/$$

Vegyük észre, hogy /15/ miatt

$$V_{\infty} - V_0 < 0$$

és /16/ figyelembevételével

$$n > 0$$

/26/

A /26/ éppen az a feltétel, amellyel /19/-hez jutottunk.

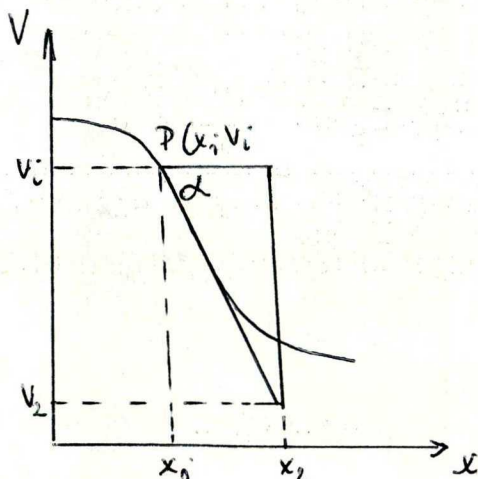
Észrevehető továbbá, hogy /20/-ból és /22/-ből $b = c$ adódik, ami egyáltalán nem meglepő, hiszen /17/ öt paramétere közül csak négy független.

A /13/ grafikus uton meghatározza x_1 -t. Az x_1 -hez tartozó differenciálhányados /azaz a görbe érintője/ /25/-tel meghatározza n -t. Így V_0 és V megadásával /23/ teljesen adott.

A számítás menete

Feladat az x_1 , n és V_{∞} paraméterek meghatározása. V_{∞} értékét leolvasással állapítottam meg. V_{∞} az a térfogatérték, amely már észlelhetően nem változik az időben.

A felezési idő x_1 értékét a $V/x_1 = \frac{V_0 + V_{\infty}}{2} = V_i$ képlet és a kísérleti görbe segítségével határoztam meg az ábrán látható módon.



A P/x_1 ; V_1 / pontban húzott érintő iránytangensét képezve

$$n = \frac{4x_1 V' / x_1 /}{V - V_0}$$

alapján n számítható.

$$V' / x_1 / = \operatorname{tg} \alpha = \frac{V_1 - V_2}{x_1 - x_2} .$$

Mint ahogy az irodalmi áttekintésből kitűnik, vizes közegű kaolin szuszpenziók ülepedési sajátságait tehát számos tényező befolyásolja, így elsősorban a szuszpenzió és az elektrolit koncentrációja.

Célom tehát e tárgykörön belül behatóan vizsgálni, hogy a részecskeméret, az előkezelés és az elektrolitok minősége mennyiben befolyásolja a szuszpenziók ülepedését.

Feladatomban továbbá, hogy a kvantitatív kiértékelésre a Michaels-Bolger-féle összefüggés mellett a hatványfüggvényt is alkalmazzam, vizsgálva x_1 , n és V_∞ paraméterek koncentráció függését. Ezzel szoros összefüggésben vizsgáltam, hogy a hatványfüggvény milyen széles szuszpenzió-koncentráció intervallumban alkalmazható.

II. KISÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

1. A kaolin előkészítése

Méréseimet zettlitzzi Ca-kaolinnal végeztem. Az anyagot folyósmalomban őröltem, majd dezaggregáció céljából száraz kaolinra számolva 0,2 % Na_2CO_3 -tal kezeltem. Ilyen módon a Ca-kaolin Ca-Na-kaolinná alakult. A peptizáláshoz szükséges optimális Na_2CO_3 mennyiség több, mint amennyi az ioncserekapacitásnak megfelel /58/. A szerzők bentonittal végzett vizsgálataik alapján megállapították, hogy a Na_2CO_3 -tal kezelt montmorillonitok jelentős része nem peptizálódik teljesen, ill. a durvább montmorillonit-rész peptizálásához szükséges szódamennyiség a finom frakciót már koaguláltatja. Mindez arra mutat, hogy a Na_2CO_3 -tal való kölcsönhatás nem egyszerű ioncsere - mint azt pl. Weblus és mások feltételezik, - hanem bonyolultabb folyamat.

Az agyag és a szóda között Dall /59/ szerint egy szokásos neutralizációs reakció megy végbe a következő séma szerint:



A hidrolízis nagy jelentőségű és a szuszpenzió koncentrációtól függően egyensúlyi állapothoz vezet. Ebből a reakciólefutásból következik, hogy egyedül szódával sohasem lehet elérni teljes peptizációt, mivel először is a Ca-ionok ioncserével a kettősrétegből nem távolíthatók el, másodszor indifferens

elektrolit keletkezik, amely mindig koaguláltató hatást fejt ki.

Álló ülepitéssel elkülönítettem a 2-10 μm -es ill. 2 μm alatti frakciót.

Következő lépésként az így nyert Ca-Na-kaolin frakciókat Na-kaolinná alakítottam át. E célból 6 %-os szuszpenziókat készítettem. A szuszpenziók pH-ja kb. 7 volt. Ahhoz, hogy a Na_2CO_3 -ot eltávolítsam, az anyagot 1 n HCl-val kezeltem a következőképpen: 4-es pH-ra beállítva egy napig állni hagytam, majd szögcentrifugával lecentrifugáltam. Ezután 2 n NaCl-dal 7 %-os szuszpenziót készítettem, és újra 1 napig állni hagytam.

A Cl^- mentesítés céljából desztillált vízzel mostam, dekantáltam, ill. centrifugáltam az anyagot. 13-szoros mosás után a Cl^- tartalom $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l-re csökkent, de ekkor már peptizálódni kezdett a rendszer.

Monokationos Na-ásványt többszörös fölöslegben alkalmazott NaCl segítségével is előállítottam. Örölt kaolinból sűrű pépet készítettem úgy, hogy a NaCl mennyisége száraz kaolinra számolva 100 % volt. 1 napig állni hagytam, majd dekantáltam és újabb sóoldattal kezeltem. Újabb 1 napi állás után ismételt desztillált vizes mosást alkalmaztam. 8-szoros mosás után a rendszer peptizálódott. Ezután álló ülepitéssel elkülönítettem a 2-10 μm -es ill. 2 μm alatti frakciókat. Az így nyert Na-ásványok egy részét ismét savaztam 4-es pH-ra, és desztillált vízzel addig mostam, míg az anyag peptizálódni kezdett.

Méréseimhez tehát a következő anyagokat használtam, melyek ion-

cserekapacitását Mehlich /60/ módszerrel meghatároztam.

d < 2 μ m-es részecskeméretet tartalmazó minták	Kationcserekapaci- tás mekv/100 g
Na ₂ CO ₃ -tal peptizált: Ca-Na-kaolin	9,47
Na ₂ CO ₃ -tal peptizált, savazott: H-Al-Kaolin /1/	9,47
Na ₂ CO ₃ -tal peptizált, savazott, NaCl-dal kezelt Na kaolin/1/	10,5
NaCl-dal kezelt Na-kaolin/2/	10,5
NaCl-dal kezelt, savazott, H-Al-Kaolin/2/	11,5
2 < d < 10 μ m-es részecskeméretet tartalmazó minták	Kationcserekapaci- tás mekv/100 g
Kezeletlen kaolin Ca-kaolin	6,24
Na ₂ CO ₃ -tal peptizált Ca-Na-kaolin	7,2
Na ₂ CO ₃ -tal peptizált, savazott H-Al-kaolin/1/	7,3
NaCl-dal kezelt Na-kaolin/2/	7,8

2. Kísérleti módszer

A méréseket 20 ml-es, 0,2 ml-es beosztású, 1,35-1,42 cm belső átmérőjű kalibrált kémcsövekben végeztem.

Desztillált vízzel kb. félig töltöttem a kémcsöveket, majd az analitikai pontossággal bemért, részletekben hozzáadott kaolint felszuszpendáltam, majd 1 napig duzzasztottam.

Ezután a kívánt elektrolit koncentráció beállításához szükséges elektrolitoldatot hozzáadtam /2-10 ml-t/, majd jelig töltöttem a kémcsöveket. Ujabb 1 napig állni hagytam a szuszpenziókat.

Felszuszpendálás, majd azonos ideig történő és azonos intenzitású rázás után mértem az ülepedő szuszpenzió határfelületének időbeli változását. Tapasztalatom szerint a felszuszpendálás körülményei nagymértékben befolyásolják a kialakuló szerkezetet és így a mérés reprodukálhatóságát. Ezért fokozottan ügyeltem, hogy a felszuszpendálás azonos ideig és azonos intenzitással történjen. Végül meghatároztam az 1 hét állás után kialakult üledéktérfogatokat is.

3. A mérések reprodukálhatósága

A természetben előforduló mennyiségek mérése lényegénél fogva nem lehet pontos. Minden mérési eredménynek bizonyos pontatlansága vagy mérési hibája van. Ha tehát ugyanazt a mérést többször egymásután megismételjük, az egyes mérések eredményei bizonyos szórást mutatnak /60-62/.

A mérési hibák két csoportra oszthatók:

1/ véletlen hibák, amelyek az eredmények reprodukálhatóságát szabják meg, érzékszerveink tökéletlenségéből /megfigyelési és leolvasási hibákból/, a kísérleti feltételek kismértékű ellenőrizhetetlen ingadozásából származnak;

2/ a rendszeres hibákat viszont a mérőeszközök és módszerek többé-kevésbé állandó hibái és tökéletlenségei okozzák.

A mérés a mért mennyiséget meghatározott pontossággal adja meg. A finomabb mérési módszerek alkalmazásával a mérés hibája csökkenthető, de sohasem küszöbölhető ki teljesen. Egy bizonyos mérési eredmény gyakorlatilag értéktelen, ha semmit sem tudunk a hibájáról. A mérőszámok általában adott mennyiségek közelítő mértékéül szolgálnak, egy ismeretes hibakorlátal. Hibakorlátnak nevezzük azt a lehető legkisebb b számot, amelynek tekintetében meg lehetünk győződve arról, hogy a szóbanforgó közelítő szám abszolút hibája azt nem haladja meg.

A mérési eredmény $\bar{a}$, általában különbözik az a tényleges értékétől. Ezt az

$$\bar{a} - a = \delta a$$

összefüggés fejezi ki, ahol δa jelöli az $\bar{a}$ mért érték mérési hibáját. Ha meg tudjuk állapítani, hogy egy adott mérési módszer δa hibájára vonatkozólag teljesül a

$$|\delta a| < b$$

összefüggés, akkor a mérés tárgyát képező a mennyiség tényleges értéke az

$$\bar{a} - b < a < \bar{a} + b$$

intervallumba esik.

Ha a hibakorlátokat nem ismerjük, akkor

$$\bar{a}_1 < \bar{a}_2$$

egyenlőtlenségből nem következtethetünk

$$a_1 < a_2$$

fennállítására, ugyanis nincs kizárva, hogy

$$\bar{a}_1 < \bar{a}_2$$

mérési hibák következménye.

Adott mérési eljárás esetén δ_a mérési hibára fennáll:

$$|\delta_a| < b$$

összefüggés. Ebben az összefüggésben b nem egy élesen rögzített mennyiség. Minél nagyobbra választjuk b -t, annál nagyobb lesz annak a valószínűsége, hogy adott esetben a tényleges mérési hiba nem haladja meg b értékét.

A fenti gondolatmenet alapján tehát közelebbről meg kell vizsgálni, hogy hogyan lehet a mérési eredményekből egy mennyiség legvalószínűbb értékét és az egyes mérések szórását megállapítani.

Az egyszerű mérések véletlen hibái az eredményt hol növelik, hol meg csökkentik, és elég nagyszámu mérésnél egymást közelítőleg kompenzálják. A végeredmény legvalószínűbb értékét $\bar{a}_k$ egyenlő megbízhatóságu méréseknél az egyes mért adatok $\bar{a}_1, \bar{a}_2 \dots \bar{a}_n$ számtani középértéke adja meg.

$$\bar{a}_k = \frac{\bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \dots + \bar{a}_n}{n} = \frac{\bar{a}_1}{n}$$

ahol n a párhuzamos mérések száma.

A mérések szórásának legjobb mértéke a közepes, vagy valószínű hiba, a standard deviáció:

$$s.d = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n}}$$

ahol Δ az egyes mért mennyiségeknek a középértéktől $\bar{a}_k$ való

eltérése.

A mérések pontosságának megítélésére természetesen nem elegendő a standard deviáció abszolút értéke, hanem ismerni kell ennek a mért értékhez való viszonyát, az /sz.k/ szórási koefficiensst.

$$\text{sz.k} = \frac{s.d}{\bar{a}_k}$$

A mérések értékelésénél általában a %-os szórást szokás megadni, ami a szórási koefficiens százszorosa.

$$\% \text{-os szórás} = 100 \times \text{sz.k}$$

Ez a reprodukálhatóság mértéke, de meg kell jegyezni, hogy a reprodukálhatóság magában még nem mértéke az abszolút pontosságnak /a rendszeres hibák ugyanis adott körülmények között állandó értékkel hamisítják meg az eredményt/.

Méréseim folyamán tehát elsősorban azt kellett eldönteni, hogy ülepítésnél milyen hiba adódik, illetve az eredmények mennyire reprodukálhatók. Ezért egy elektrolit koncentrációnál /5 mmol/l CaCl_2 / 0,8 - 6 %-ig, a szuszpenzió koncentrációt 0,2 majd 1,5 %-tól 0,5 %-onként változtatva 15 paralellt mértem végig. A paralellek 5 különböző bemérésből /3-3-szor felrészve adódtak.

A reprodukálhatóság vizsgálatánál méréseket végeztem azzal kapcsolatosan, hogy hogyan befolyásolja a kémcső mérete illetve a felszuszpendálás körülményei a %-os szórás alakulását.

Ezért három különböző méretű:

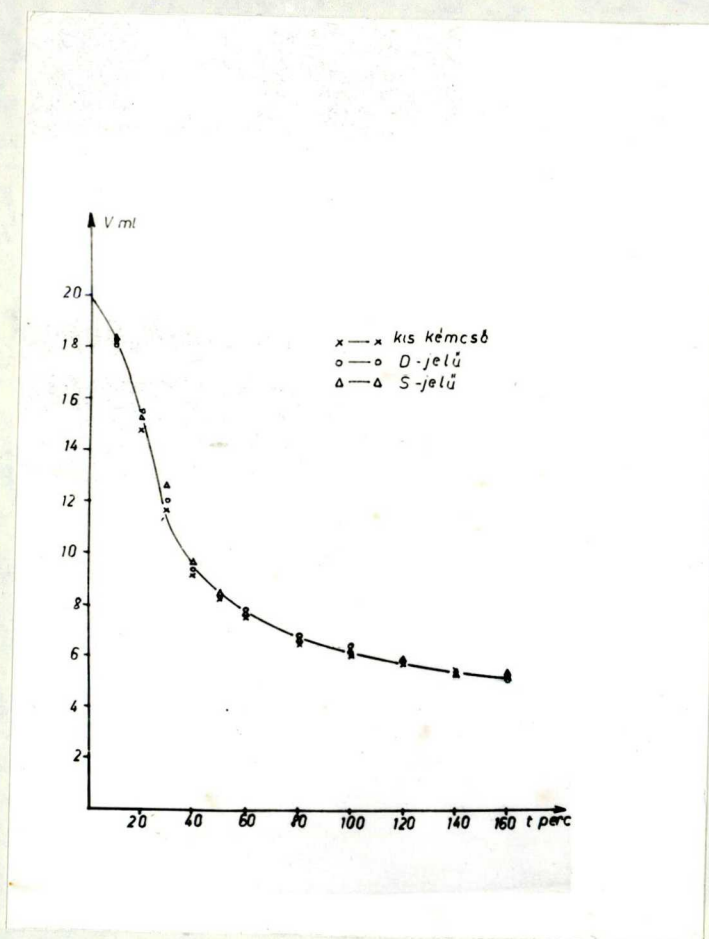
a/ 14 cm magas 1,35 cm átmérőjű /D-jelű/

b/ 13 cm magas 1,42 cm átmérőjű /S-jelű/

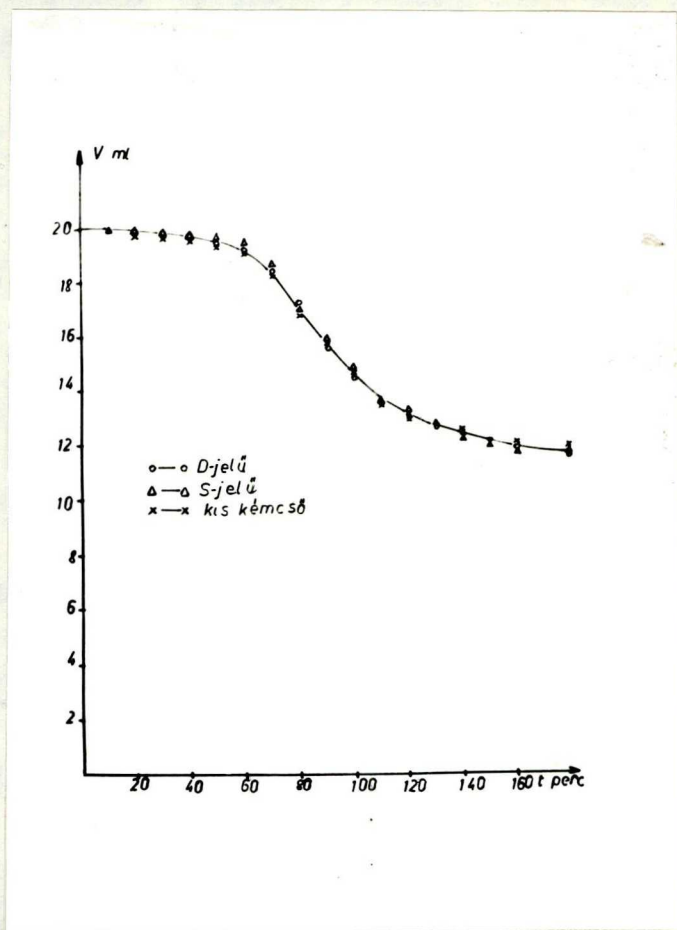
c/ 11,5 cm magas 1,5 cm átmérőjű /kis kémcsövek/

kémcsövekben 5 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentráció mellett 0,8 - 3,6 % szuszpenzió koncentrációnál mértem az ülepedési görbék alakulását.

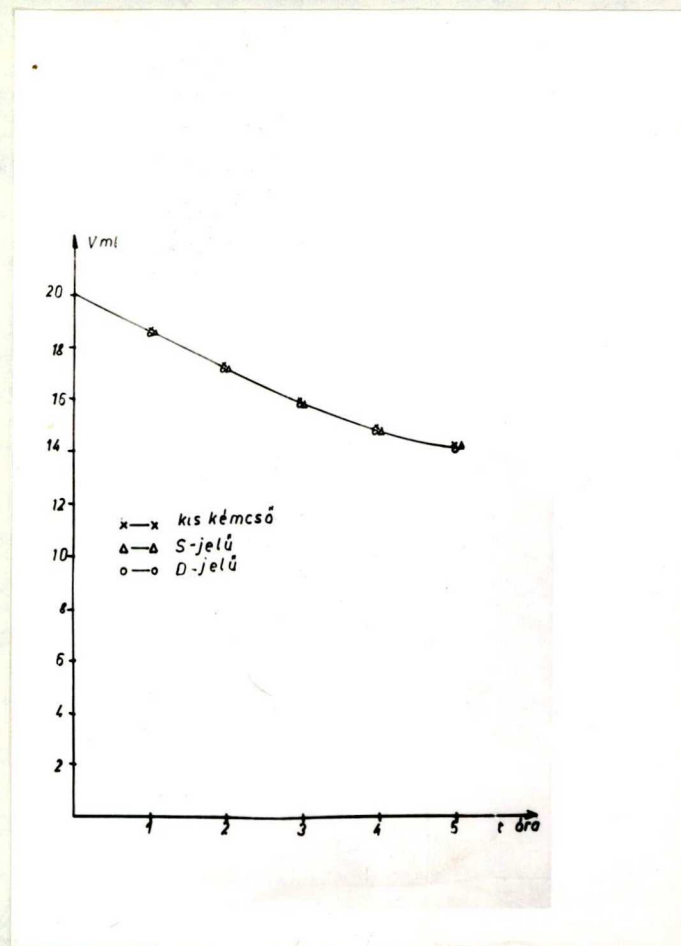
Kiválasztottam azokat a szuszpenzió koncentrációkat, ahol jellegzetes típusváltás van a görbék lefutásában, és néztem a %-os szórás alakulását.



1. ábra. 0,8 %-os szuszpenzió koncentráció 5 mmol/l CaCl_2 ülepedési görbe különböző méretű kémcsövekben.



2. ábra. 2 %-os szuszpenzió koncentráció 5 mmol/l CaCl_2 különböző méretű kémcsővekben.



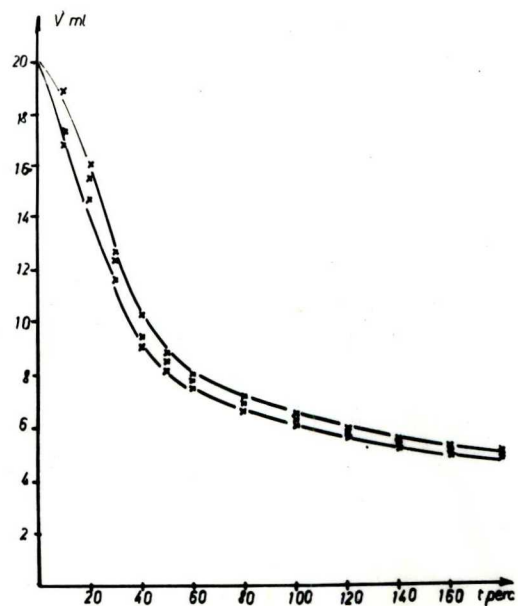
3. ábra. 3,6 %-os szuszpenzió koncentráció 5 mmol/l CaCl_2 különböző méretű kémcsővekben.

1. táblázat

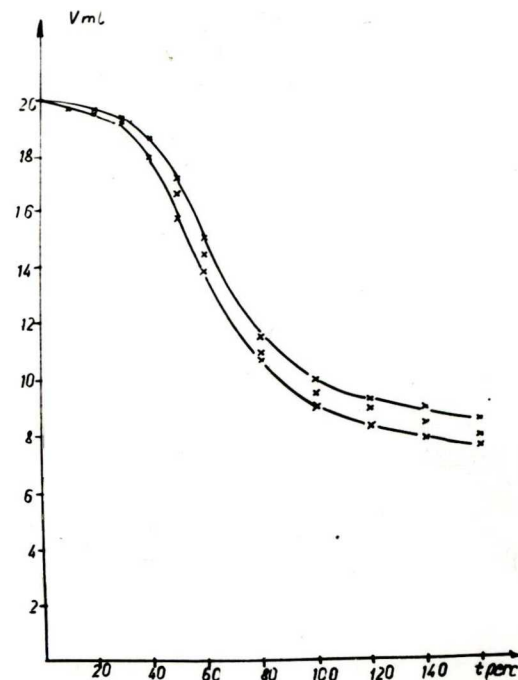
%-os szórás alakulása a különböző méretű kémcsövek esetén, 5 mmol/l CaCl_2 különböző szuszpenzió koncentrációknál mért ülepedési görbéknél.

szuszp. cc.	ülepitési idő /perc/												
%	10	20	30	40	50	60	80	100	120	180	240	300	
	százalékos szórás												
0,8	2,1	1,2	1,7	1,5	0,93	1,1	1,3	1,6	0,97	1,1			
2	0	0,21	0,32	0,52	1,1	1,4	1,3	1,7	1,1	0,95	1,3	1,1	
3,6	0,25	0,25	0,25	0,2	0,26	0,7	0,8	0,6	0,9	1,1	0,9	0,8	

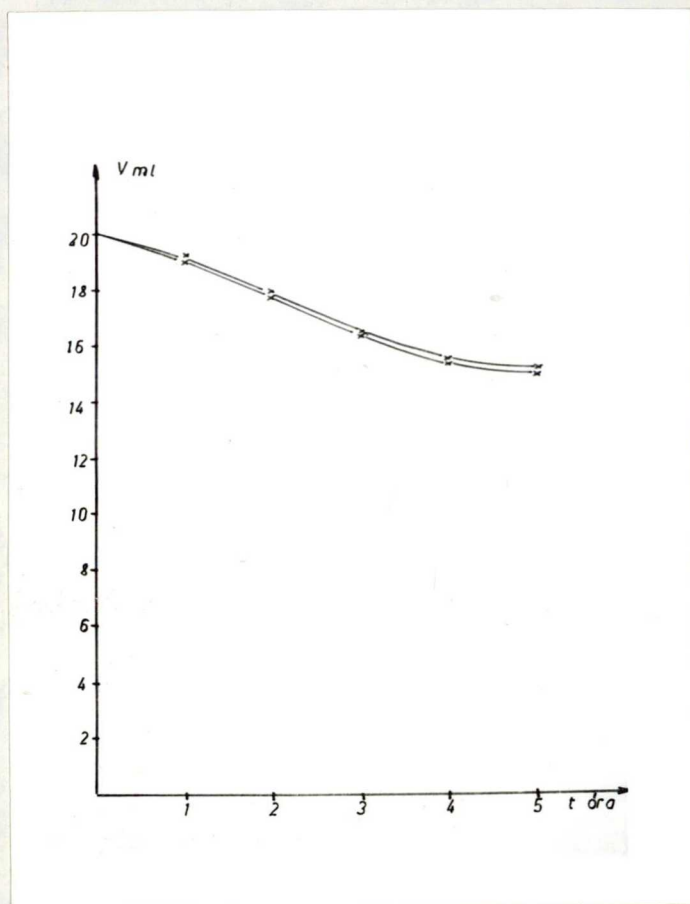
Ugyanazon kémcsőben felszuszpendálva és különböző ideig rázva vizsgáltam az ülepedési görbék alakulását. A fent vizsgált szuszpenzió koncentrációknál 5 mmol/l CaCl_2 mellett a következő ülepedési görbéket kaptam.



4. ábra. 0,8 % szuszpenzió koncentráció
5 mmol/l CaCl_2 ülepedési görbe
különböző felszuszpendálás
után.



5. ábra. 2 % szuszpenzió koncentráció
5 mmol/l CaCl_2 ülepedési gör-
be különböző felszuszpendálás
után.



6. ábra. 3,6 % szuszpenzió koncentráció 5 mmol/l CaCl_2 , ülepedési görbe különböző felszuszpendálás után.

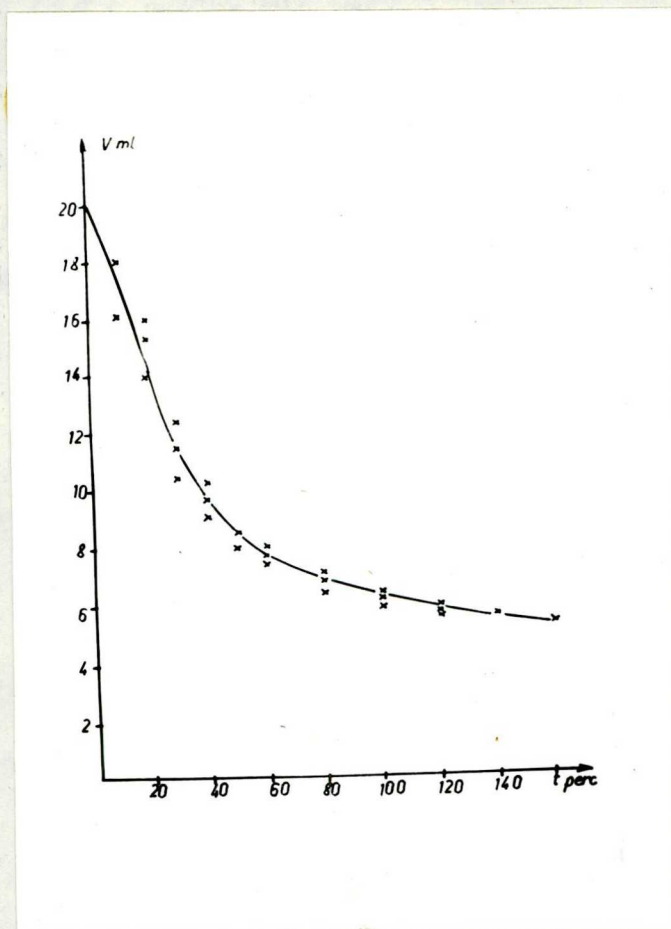
2. táblázat

%-os szórás alakulása különböző felszuszpendálás után 5 mmol/l CaCl_2 - különböző szuszpenzió koncentrációknál mért² ülepedési görbéknél

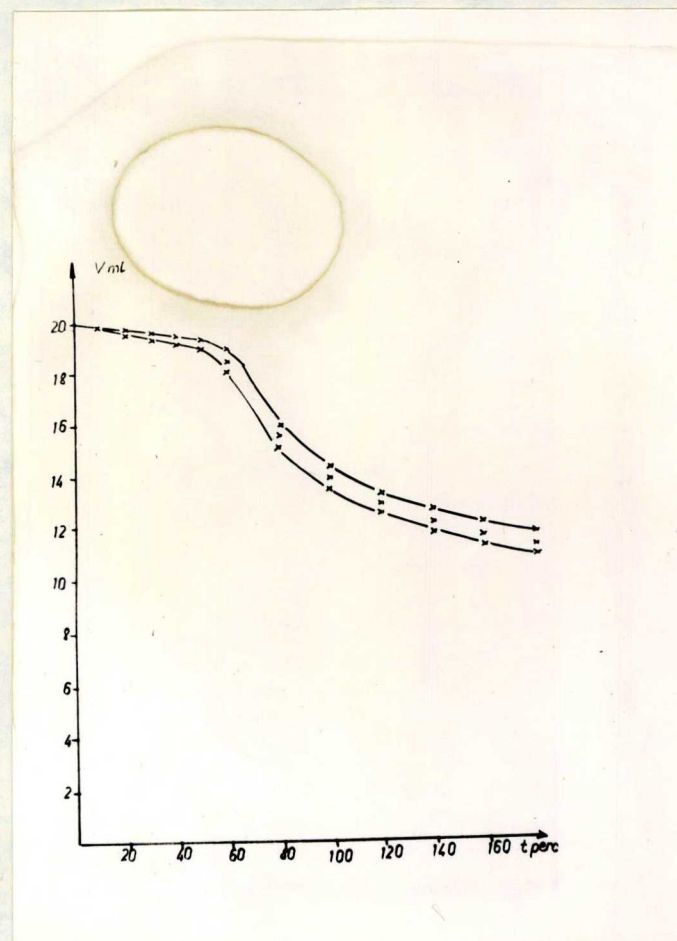
szuszp. cc.	ülepitési idő /perc/												
%	10	20	30	40	50	60	80	100	120	180	240	300	
	százalékos szórás												
0,8	6,8	3,6	3,5	5,3	0,9	1,0	1,34	1,6	2,3	3,3	2,0	1,4	
2	0	0,2	0,26	0,52	1,05	2,73	5,31	6,57	5,6	4,63	2,04	2,13	
3,6	0	0	0,25	0,26	0,26	0,26	0,79	0,81	1,1	1,74	1,84	1,6	

Az 1.-3. ábrából, valamint az 1. táblázatból látható, hogy a kémcső méretbeli differenciájából adódó hiba nem túlszórta nagy. A 6.-8. ábrából, valamint a 2. táblázatból viszont kitűnik, hogy a különböző felszuszpendálás nagyban befolyásolja az ülepedési görbék alakulását, és így a %-os hibát is. Ezért a továbbiakban különösen nagy gondot fordítottam arra, hogy a felszuszpendálás azonos ideig és azonos intenzitással történjen.

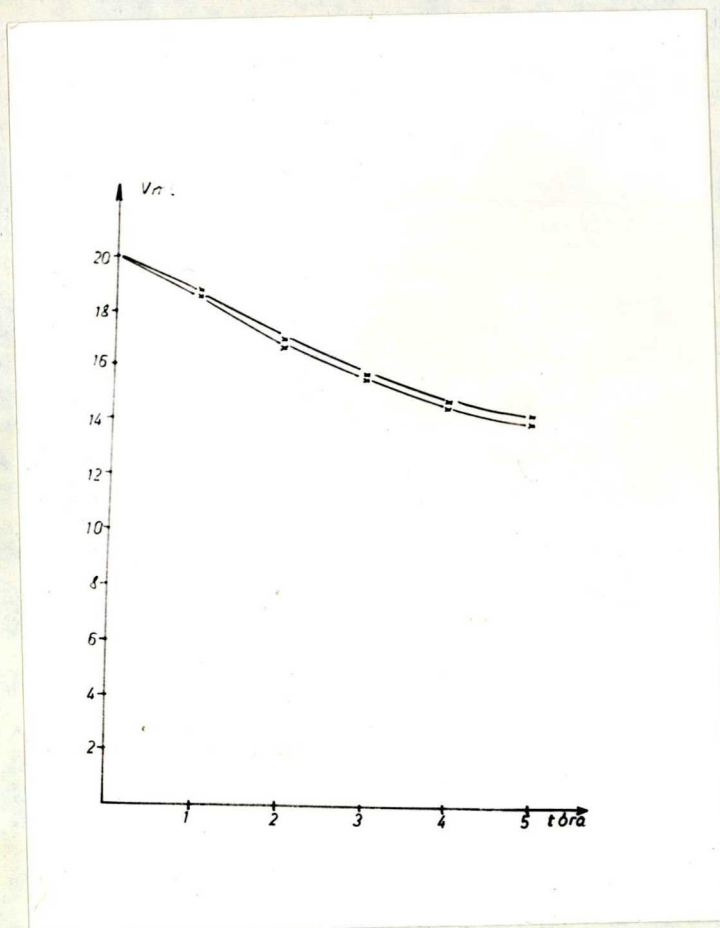
A 15 paralellt figyelembe véve a kiválasztott szuszpenzió koncentrációknál az ülepedési görbék legkisebb és legnagyobb mért értékeit a 7., 8. és 9. ábra mutatja. A többi paralell a mért értékek közé esik.



7. ábra. 5 mmol/l CaCl_2 -0,8 % szuszpenzió koncentráció mellett mért ülepedési görbék átlaga.



8. ábra. 5 mmol/l CaCl_2 -1,2 % szuszpenzió koncentráció mellett mért ülepedési görbék átlaga.



9. ábra. 5 mmol/l CaCl_2 - 3,5 % szuszpenzió koncentráció² mellett mért ülepedési görbék átlaga.

A teljes koncentráció tartományban a %-os hiba alakulását a 3. táblázat tartalmazza.

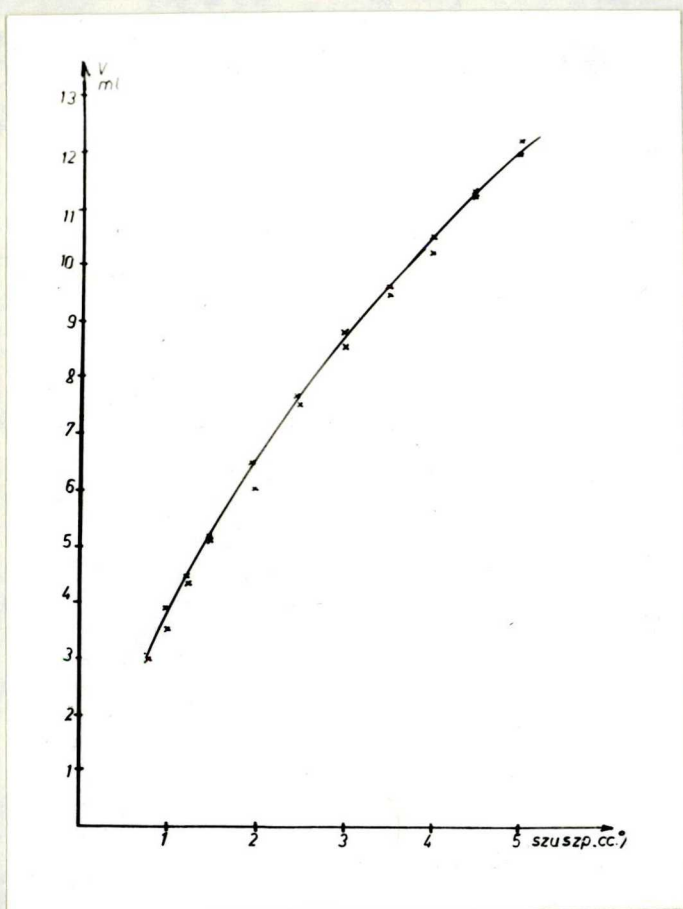
3. táblázat

%-os szórás alakulása 5 mmol/l CaCl₂ elektrolit koncentráció -
különböző szuszpenzió koncentrációknál mért ülepedési görbékénél.

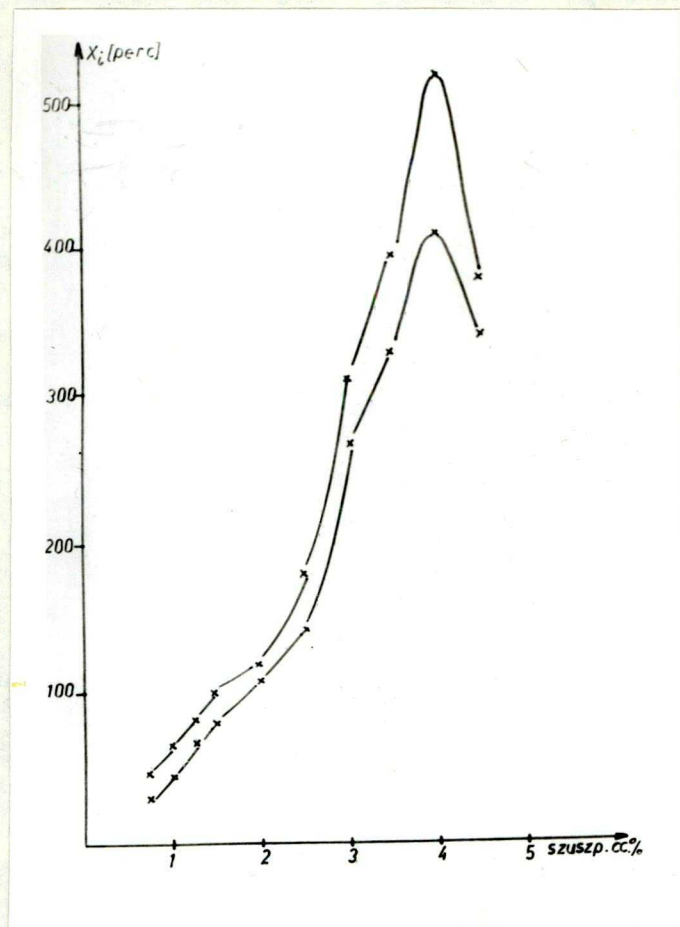
Szuszp. cc.	ülepítési idő /perc/															
%	10	20	30	40	50	60	80	100	120	180	240	300	360	420	480	540
	százalékos szórás															
0,8	6,8	3,6	3,5	5,3	0,9	1,1	1,34	1,55	2,2	3,3	2,0	1,5				
1	0,41	2,5	3,3	2,8	1,2	1,8	1,1	6,6	5,1	6,5	7,7	7,6				
1,2	2,1	3,1	0,73	3,7	3,5	3,9	0,52	4,8	4,3	8,7	7,0	7,6				
1,5	0	0	0,26	2,8	1,3	2,3	4,1	0	1,2	1,3	1,1	0,78				
2	0	0	0,26	0,52	1,1	2,7	5,3	6,6	5,6	4,6	2,0	2,1				
2,5	0	0	0	0,26	0,26	0,52	1,4	3,6	3,8	2,9	1,6	2,0	1,7	1,3		
3	0	0	0,51	0,26	0	0,54	0,85	0,58	0,89	0,32	0,34	0,36	0,38	0,4		
3,5	0	0	0,21	0,26	0,26	0,26	0,79	0,81	1,1	1,7	1,8	1,6	1,7	1,7	2,1	1,5
4	0	0	0,5	1,0	1,3	1,6	1,9	1,9	2,2	2,8	3,2	3,9	3,7	4,8	5,3	5,4
4,5	0	0	0,77	0,26	0,26	0	0	0,27	0,55	0,57	1,2	1,5	1,6	1,9	1,6	2,0
5	0	0	0	0	0	0	0,25	0,26	0,26	0,26	0,54	0,55	1,1	0,57	0,88	1,2
5,5	0	0	0	0	0	0,25	0,26	0,26	0,26	0,53	0,53	0,55	0,84	0,57	0,57	0,58
6	0	0,76	1,0	1,0	1,6	1,0	0,79	1,3	1,4	1,7	1,7	1,7	1,7	2,3	2,7	1,8
6,5	0	0	0	0	0	0	2,6	2,6	0	2,6	0,54	2,7	2,8	0	0	2,8

A 3. táblázat jól mutatja, hogy a méréseknek kis koncentrációknál nagyobb hibája van mint közepes illetve nagy koncentrációknál. A hiba megnövekszik azonban a közepes koncentrációknál is, ha a gyorsuló periódusba érünk, tehát megállapítható, hogy ülepedési görbék felvételénél a viszonylag nagy meredekségű szakaszon a legnagyobb a százalékos szórás.

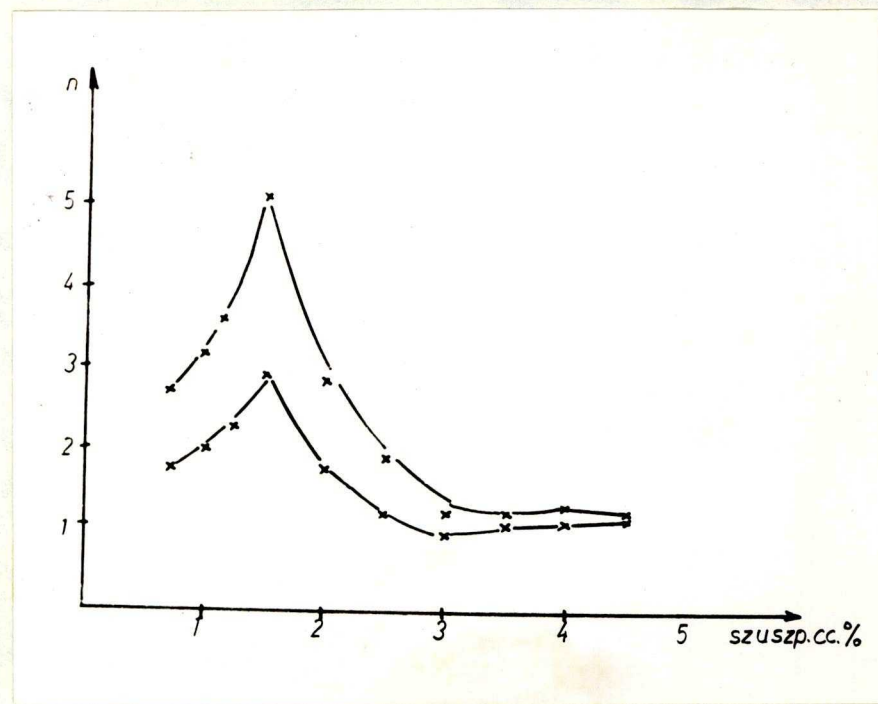
Ugyanezekből a sorozatokból számított x_i , n és V_∞ paraméterekre is végeztem hibaszámítást. V_∞ , x_i és n számított legkisebb és legnagyobb értékeit a 10, 11. és 12. ábra mutatja.



10. ábra. Az üledéktérfogat változása a szuszpenzió koncentrációval 5 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.

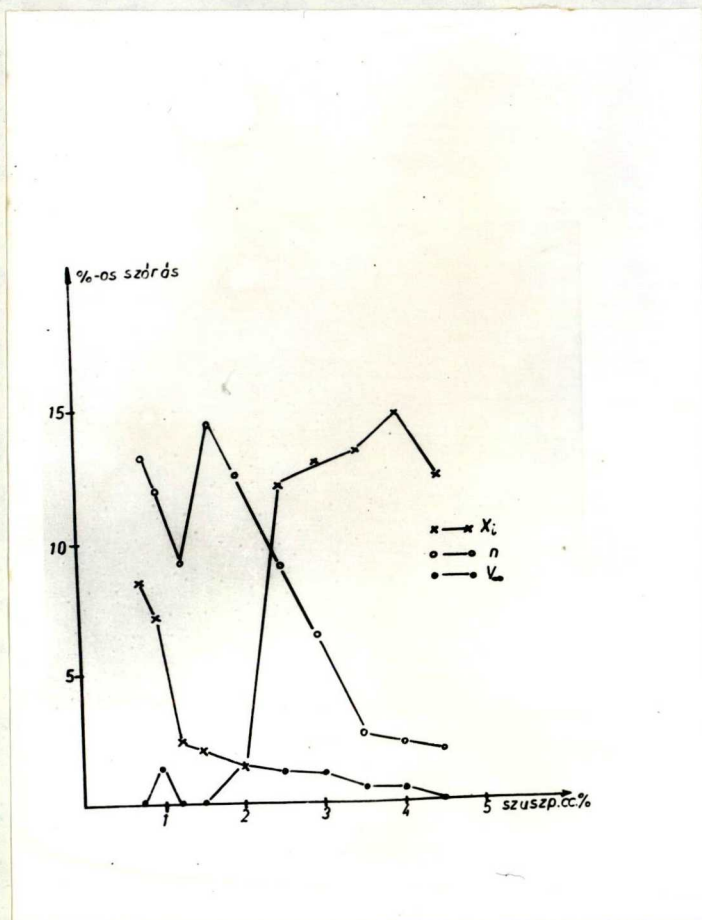


11. ábra. x_i paraméter változása a szuszpenzió koncentrációval 5 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.



12. ábra. n paraméter változása a szuszpenzió koncentrációval 5 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.





13. ábra. ξ_i , n és V_∞ paraméterek %-os szórása a szuszpenzió koncentrációval 5 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

4. táblázat

x_1 , n és V_∞ paraméterek %-os szórása a szuszpenzió koncentrációval 5 mmol/l CaCl_2 mellett.

Szuszp. cc.	Százalékos szórás		
%	x_1	n	V
0,8	8,6	13,1	0
1	7,1	12,1	1,41
1,2	2,3	8,9	0
1,5	2,1	14,5	0
2	1,4	12,5	1,6
2,5	12,0	8,9	1,3
3	13,0	6,3	1,2
3,5	13,2	2,5	0,52
4	14,7	2,2	0,52
4,5	12,2	1,9	0

A 4. táblázatból és a 13. ábrából jól látható, hogy x_1 , n paraméterek százalékos szórásának maximuma annál a szuszpenzió koncentrációnál van, amelynél x_1 -nek és n -nek maximuma van.

Méréseim során tehát ezzel az átlagos hibával kell számolni. A $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es frakció mérésénél kisebb a hiba, mint a $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó frakciónál, így az eredmények reprodukálhatóbbak.

A mérések során minden frakciónál és minden elektrolit koncentrációnál legalább 3 paralellt végigmértem. A közölt adatok ezen mérések, illetve a belőlük számolt paraméterek átlagértékei.

III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS AZOK ÉRTÉKELÉSE

1. A részecskeméret hatása az ülepedésre

Mérésemhez különbözően előkezelt és különböző méretű részecskéket tartalmazó frakciókat használtam.

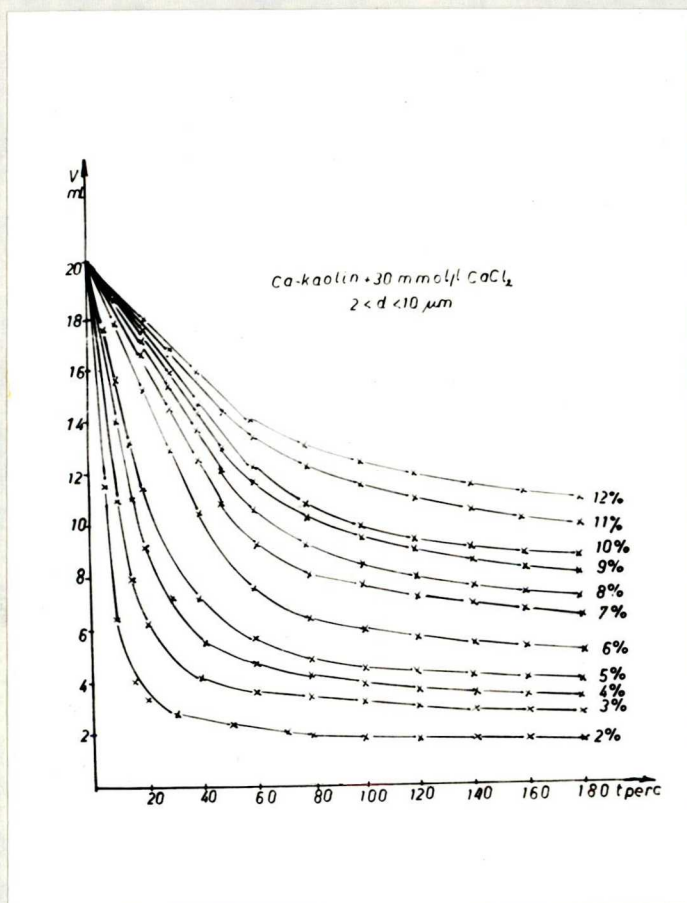
Amennyiben a kaolin szuszpenzió koaguláltató elektrolitot nem tartalmaz, az ülepedés nem követhető, mert diffúz jellegű. Koaguláltató elektrolitok jelenlétében a rendszerben hosszabb-rövidebb idő múlva éles határfelület alakul ki, melynek süllyedése mérhető. Annak érdekében, hogy a részecskeméret ill. előkezelés hatását kimérhessem megállapítottam azt az optimális CaCl_2 koncentrációt, amely mellett a különböző kaolin minták ülepedése jól mérhető. Ez a koncentráció 30 mmol/l CaCl_2 -nak adódott.

1/a. A $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó kaolin szuszpenziók ülepedése

Előállítottam természetes Ca-kaolinból kezelés nélkül, Na_2CO_3 -tal ill. NaCl-dal kezelt mintákból 2-10 μm -es részecskéket tartalmazó frakciókat. A Na_2CO_3 -tal kezelt frakció egy részét lesavaztam, és ezt a mintát is mértem.

A $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó minták egy bizonyos koncentrációtól kezdve felszuszpendálás után azonnal kialakuló éles határfelülettel ülepedtek. Az alkalmazott 30 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentráció mellett a kezeletlen mintát /Ca-kaolin/ 2-11 % szuszpenzió koncentráció között mértem. Az ülepedés végig nagyon jól követhető, a görbék meredek

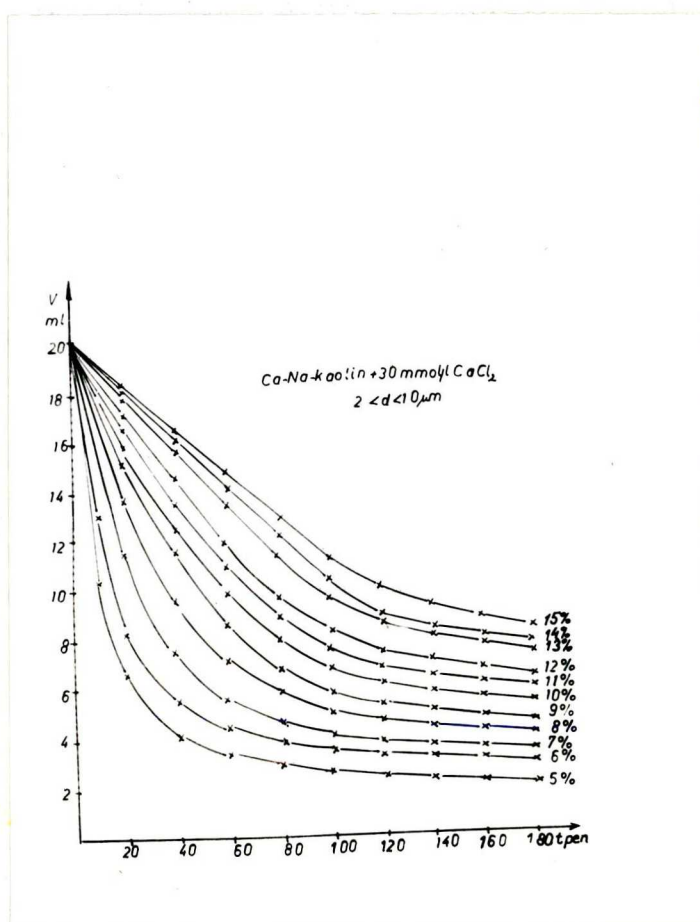
szakasszal indulnak /14. ábra/.



14. ábra. Ca-kaolin ülepedése 30 mmol/l CaCl_2 mellett / $2 < d < 10 \mu\text{m}$ /

A Ca-Na-kaolin 5-16 % közt volt mérhető. Kis szuszpenzió koncentrációknál nagy meredekségű lineárisan induló ülepedési görbéket kaptam. /15. ábra/ Bár ebben a méretintervallumban olyan értelmű szerkezetképzésről, mint ami a $d < 2 \mu\text{m}$ -es frakcióknál fellép, nem beszélhetünk, mégis nagyobb szuszpenzió koncentrációnál az ülepedési viszonyok megváltoznak. 12 %-nál nagyobb szuszpenzió koncentráció esetén ugyanis a megnöve-

kedett részecskeszám miatt a részecskék olyan közel kerülnek egymáshoz, hogy mintegy együttülepedés lép fel.



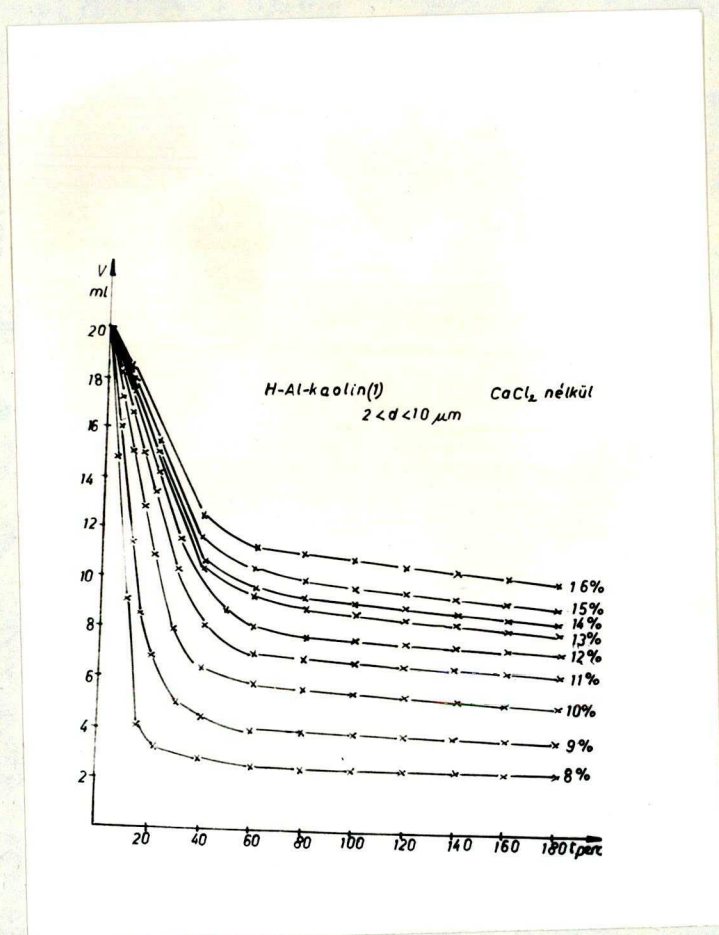
15. ábra. Ca-Na-kaolin ülepedése 30 mmol/l CaCl₂ mellett /2 < d < 10 μm/

A Na₂CO₃-tal kezelt frakciót savazva H-Al-kaolin /1/, a kapott minta ülepedése 8 % szuszpenzió koncentrációtól kezdve már koaguláltató elektrolit nélkül is mérhető volt. Az ülepedési görbék, melyek nagy meredekségű lineárisal indulnak, a 16. ábrán láthatók.

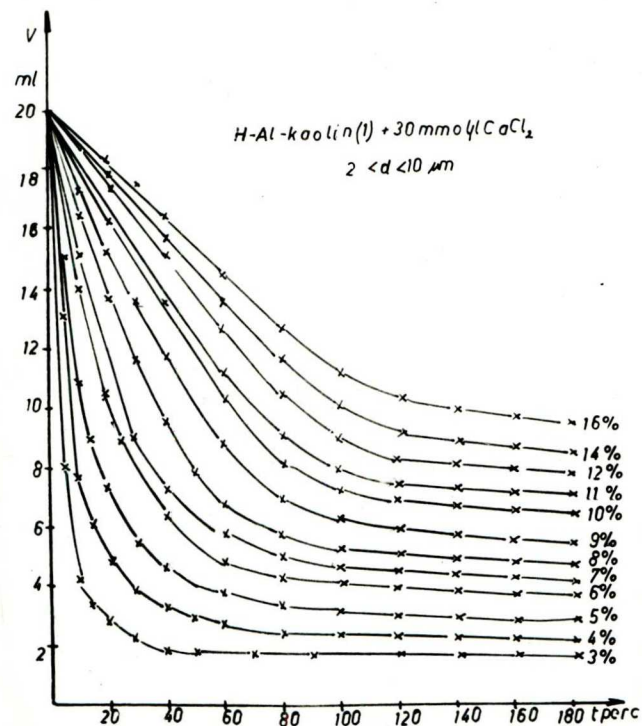
Összehasonlításként ugyanezt a mintát mértem 30 mmol/l CaCl₂ mellett is /17. ábra/. A mérhető tartomány 3-18 %

szuszpenzió koncentráció. Az ülepedési görbék jellegének alakulása hasonló a 15. ábrához. Nagyobb szuszpenzió koncentrációnál a részecskék nagy száma miatt az egyedi részecskék ülepedése akadályozott.

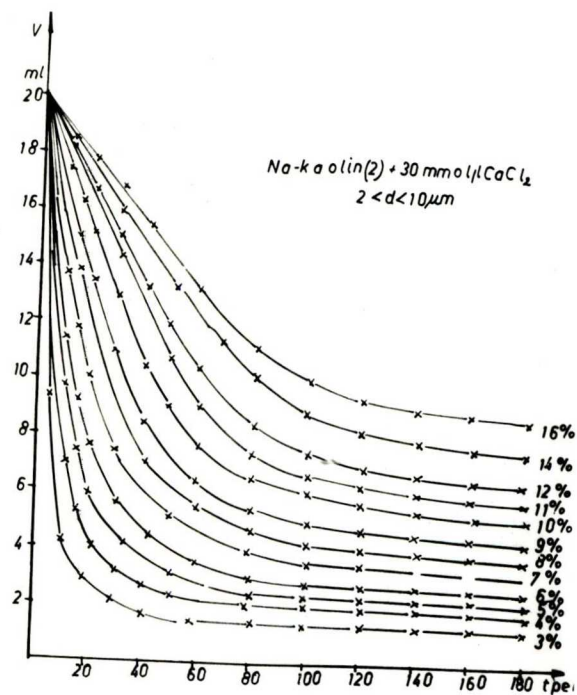
A 18. ábra mutatja a NaCl-dal kezelt Na-kaolin /2/ minta ülepedését 30 mmol/l CaCl_2 hatására. A szuszpenzió koncentráció 3-16 % volt. Az ülepedési görbék alakulása legjobban a savazott ásvány CaCl_2 jelenlétében történő ülepedésével vethető össze /1. 17. ábra/.



16. ábra. H-Al-kaolin /1/ ülepedése CaCl_2 nélkül
 $2 < d < 10 \mu\text{m}$



17. ábra. H-Al-kaolin /1/ ülepedése
 30 mmol/l CaCl_2 mellett.
 $2 < d < 10 \mu\text{m}$

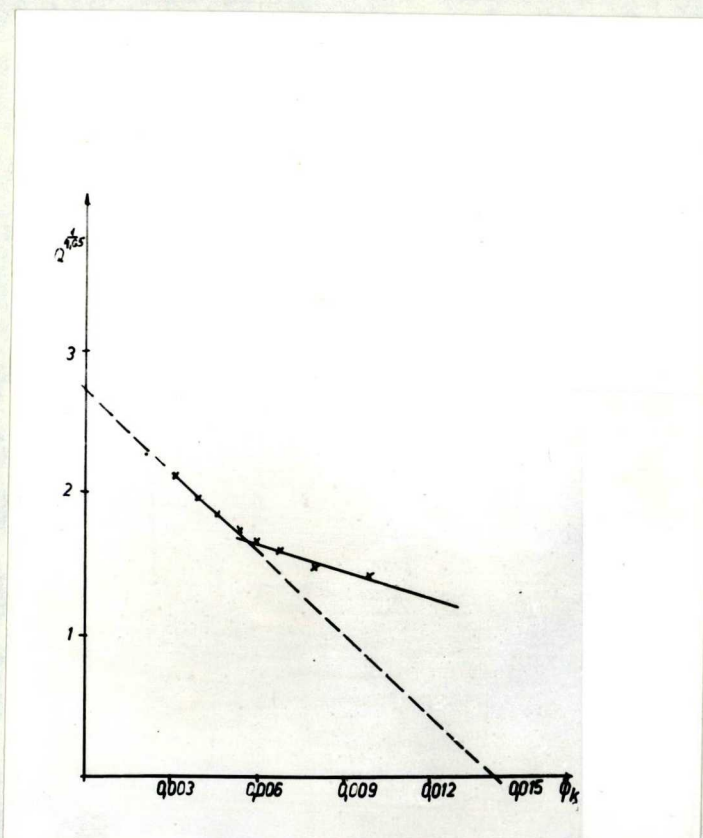


18. ábra. Na-kaolin /2/ ülepedése
 30 mmol/l CaCl_2 mellett.
 $2 < d < 10 \mu\text{m}$

1/b. A 2 d 10 um-es részecskék ülepedésének kvantitatív kiértékelése

Az ülepedési görbék kiértékelésére, mivel a 2 d 10 um-es frakciónál meredek szakasszal induló görbéket kaptam, alkalmaztam a Michaels-Bolger-féle összefüggést /lásd 6. egyenlet/, valamint a hatványfüggvényt is /8. egyenlet/.

A kialakult átlagos aggregátum-átmérő és a lazaság mértékének - C_{AK} -nak számítására - a Michaels-Bolger-féle /6/ összefüggést alkalmaztam. Az ülepedési görbék lineáris szakaszának meredekségéből a Q_0 ülepedési sebességeket grafikusan határoztam meg. Az így kapott értékeket $Q_0^{1/4,65} - \phi$ összefüggésben ábrázolva lineárist kaptam /19. ábra/.



19. ábra. $Q_0^{1/4,65} - \phi$ függvény 13 mmol/l $CaCl_2$ esetén.

ϕ a szilárd anyag koncentrációja ml/ml-ben. A lineáris ordináta metszetéből $V_{SA}^{1/4,65}$ értéket nyertem, melyből a Stokes egyenlet alapján d_A aggregátum átmérőt számítottam. A lineáris abszcissza metszetéből - az irodalmi részben ismertetett módon /1. 23. oldal/ - C_{AK} -t számítottam. A kapott eredményeket az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat

C_{AK} , V_{SA} és d_A értékei a $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es frakciónál

Minta neve	C_{AK}	V_{SA} ml/ó	d_A μm	Töréspont-hoz tartozó szuszpenzió konc. %
Ca kaolin + 30 mmol/l CaCl_2	15,6	141,5	79,5	8
Ca-Na kaolin + 30 mmol/l CaCl_2	11,8	64,5	46,6	11,5
H-Al kaolin /1/ CaCl_2 nélkül	12,7	119,7	64,8	12
H-Al-kaolin /1/ + 30 mmol/l CaCl_2	11,8	119,7	63,6	11
Na-kaolin /2/ + 30 mmol/l CaCl_2	7,8	141,5	60,3	14

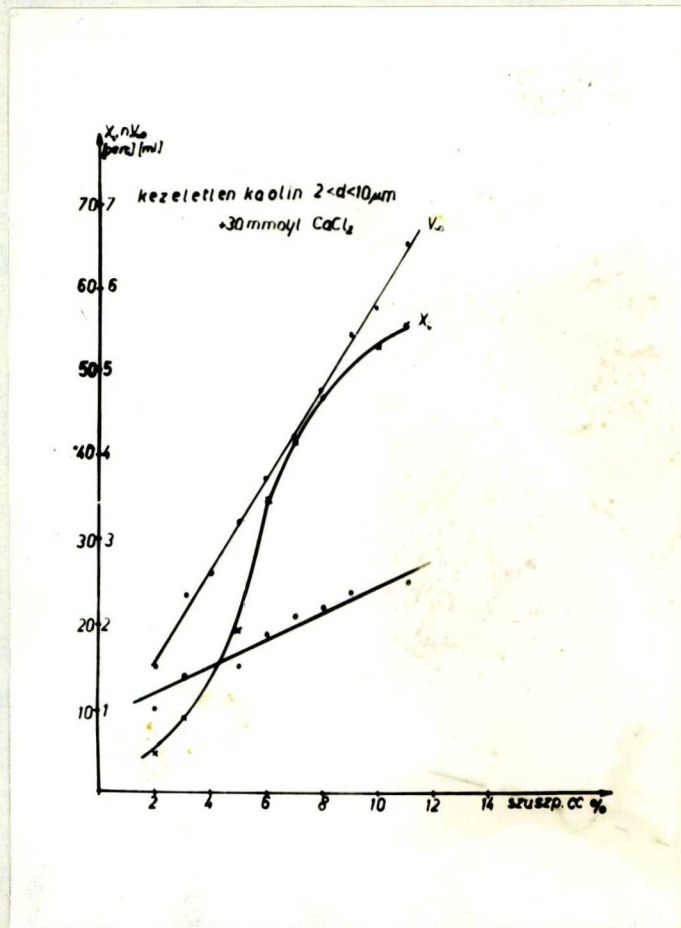
A nagyobb szuszpenzió koncentrációkhoz tartozó ülepedési görbék szakaszából szintén számoltam a Michaels-Bolger-féle összefüggés szerint, de ezen értékek egy sokkal kisebb meredekségű szakaszra esnek. /1. 19. ábra/ Megállapítható, hogy a két különböző meredekségű lineáris metszéséhez tartozó szuszpenzió koncentráció éppen annak a kritikus koncentrációnak fe-

lel meg, ahol a nagyobb mértékű szerkezetképzés megindul. A $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó mintáknál a töréspontig viszonylag kevésbé zavarják egymást az ülepedésben a részecskék, de a töréspont után a nagy térfogatsűrűség miatt az ülepedés akadályozottá válik.

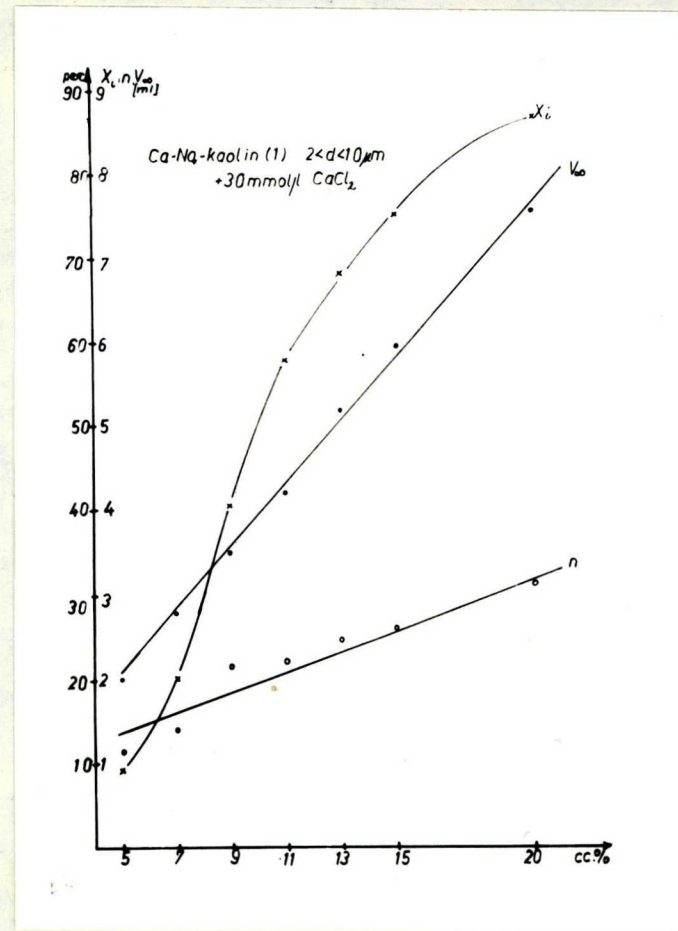
Az ülepedési görbék kiértékelésére alkalmaztam az említett hatványfüggvényt is /8. egyenlet/. Az $\underline{x}_i$, $\underline{n}$ és $\underline{V}_\infty$ paraméterek változását a 2-10 μm -es frakcióknál a 20.-24. ábra és a 6. táblázat mutatja. A $\underline{V}_\infty$ üledéktérfogat minden esetben lineárisan nő a szuszpendált anyag mennyiségével, ami szintén alátámasztja, hogy számottevő sűrűségi gradiens az üledékben nem lép fel.

$\underline{x}_i$ paraméter a koncentrációval telítési tendenciát mutat. A minták jellegétől függően a telítési tendencia különböző szuszpenzió koncentrációknál jelentkezik és nagysága is különböző.

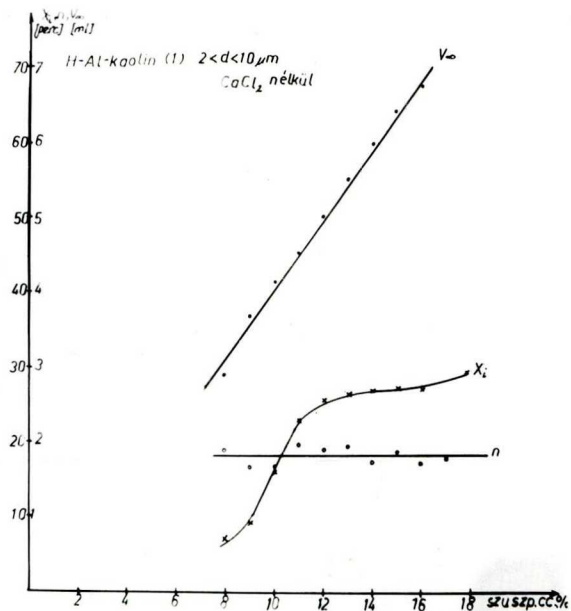
Az $\underline{x}_i$ és $\underline{V}_\infty$ segítségével számolt $\underline{n}$ paraméter ebben a részecskeméret intervallumban a szuszpenzió koncentrációval lineárisan változik, míg a CaCl_2 -ot nem tartalmazó savazott ásvány esetében a koncentrációtól függetlennek adódik /22. ábra/.



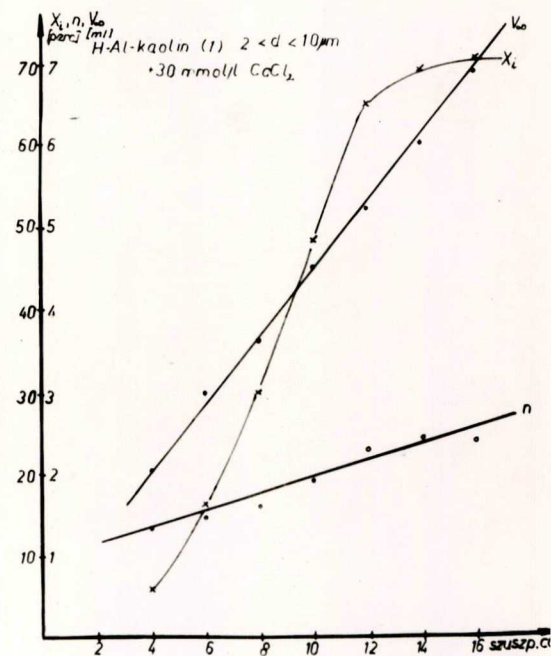
20. ábra. x_i , n , V_{∞} paraméter változása
Ca kaolin esetén 30 mmol/l
 CaCl_2 -nél $2 < d < 10 \mu\text{m}$.



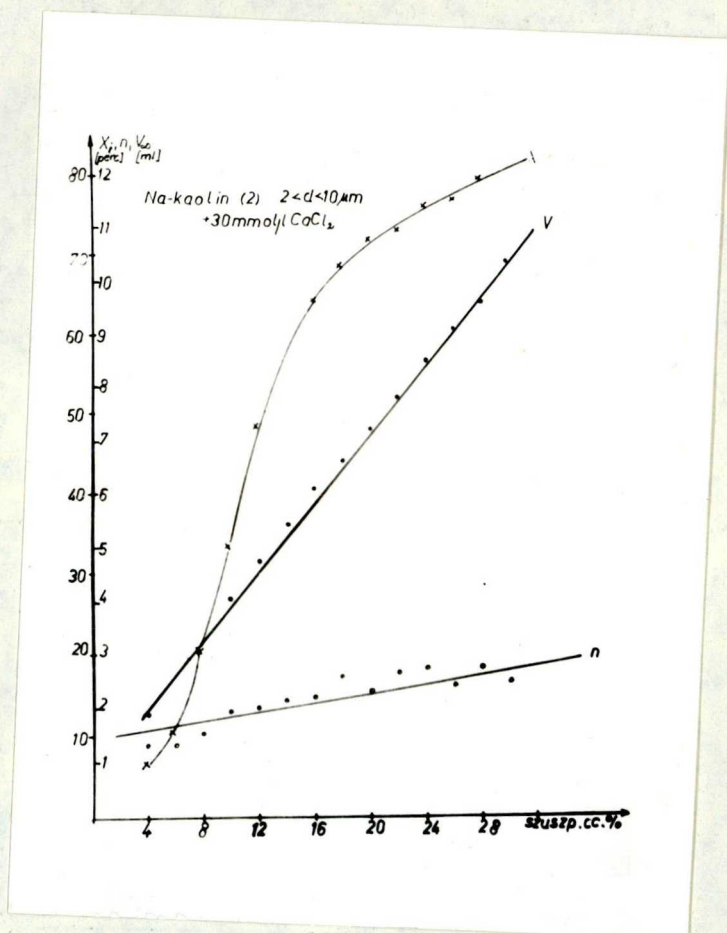
21. ábra. x_i , n , V_{∞} paraméter változása
Ca-Na kaolin esetén 30 mmol/l
 CaCl_2 -nél $2 < d < 10 \mu\text{m}$.



22. ábra. x_i , n , V_∞ paraméter változása H-Al kaolin /1/ esetén CaCl_2 nélkül $2 < d < 10 \mu\text{m}$.



23. ábra. x_i , n , V_∞ paraméter változása H-Al kaolin /1/ esetén 30 mmol/l CaCl_2 -nál $2 < d < 10 \mu\text{m}$.



24. ábra. x_i , n , V paraméterek változása
 Na-kaolin /2/ esetén 30 mmol/l CaCl_2 -nál
 $2 < d < 10 \mu\text{m}$.

6. táblázat

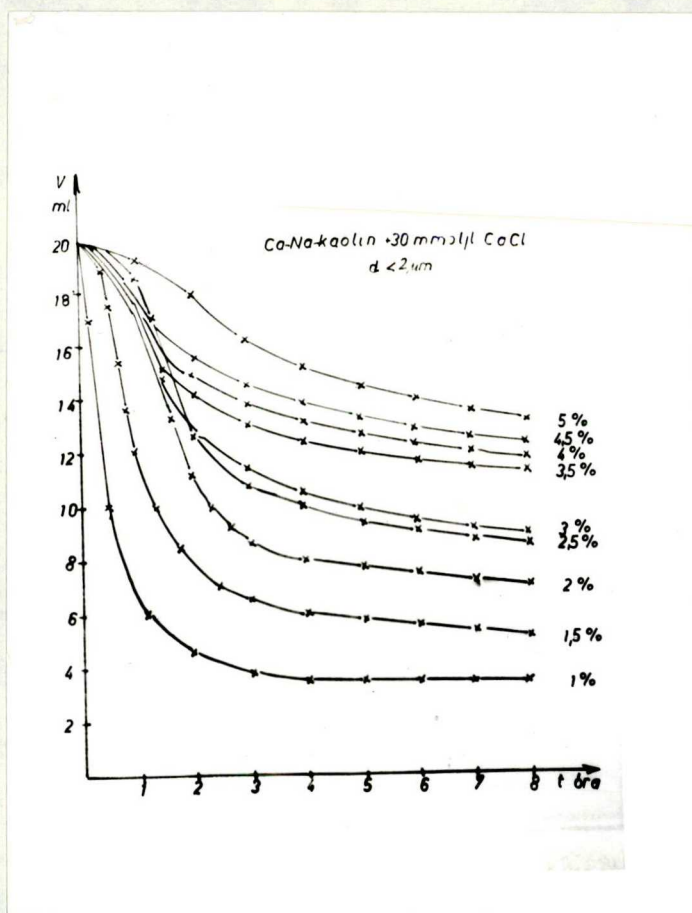
X_1 , n és V_∞ paraméterek változása a $2 < d < 10 \mu\text{-es}$ részecskéket tartalmazó különböző mintáknál.

szuszp. cc.	Ca-kaolin + 30 mmol/l CaCl ₂			CaNa-kaolin + 30 mmol/l CaCl ₂			H-Al-kaolin(1) CaCl ₂ nélkül			H-Al-kaolin(1) + 30 mmol/l CaCl ₂			Na-kaolin (2) 30 mmol/l CaCl ₂		
%	X _i	n	V _∞	X _i	n	V _∞	X _i	n	V _∞	X _i	n	V _∞	X _i	n	V _∞
2	4,8	104	1,5												
3	9,4	1,1	2,4												
4	14	1,5	2,6							5,8	1,36	2	5,8	1,29	1,8
5	19,4	1,49	3,2	9,2	1,14	1,8				9,3	1,2	2,5	7,5	1,22	2
6	34,5	1,9	3,5	12,3	1,63	2,6				16,8	1,45	3	10	1,29	2,6
7	41,7	2,1	4,2	20,3	1,38	2,8								1,33	2,9
8	46,7	2,2	4,7	31	1,74	3,1	7,1	1,88	2,9	29,3	1,61	3,6	22,2	1,55	3,1
9	50,7	2,4	5,5	40,5	2,17	3,5	9,5	1,65	3,7				25,5	1,64	3,7
10	52,8	2,46	5,7	45	2,03	4	16,9	1,65	4,2	48,3	1,92	4,5	33	1,99	4,2
11	56,3	2,5	6,6	57,6	2,21	4,2	23	1,99	4,5				39,4	1,74	4,5
12				60	2,34	5	25,7	1,92	5	65	2,26	5,2	48,3	2,04	5
13				68	2,48	5,4	26	1,99	5,6						
14				72,5	2,55	5,8	26,5	1,7	6	68,8	2,4	6	56,7	2,18	5,5
15				75	2,62	6	27,1	1,85	6,4						
16				80	2,85	6,2	27,3	1,67	6,7	70,5	2,38	6,9	63,5	2,25	6,3
18				85	3,0	6,7	33	1,68	6,9	71	2,78	7,4	68,5	2,67	6,7

1/c. A $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó kaolin szuszpenziók ülepedése

Az előkezelés hatását vizsgáltam a $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó frakciónál is. Az előzőekhez hasonlóan 30 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációt alkalmaztam.

A Ca-Na-kaolinnál kis szuszpenzió koncentrációk esetén nagy meredekségű lineáris szakasszal induló ülepedési görbét kaptam. Növelve a szuszpenzió koncentrációt, az ülepedési görbe kis lappangási szakasszal indul, melynek hossza a szuszpenzió koncentráció növekedésével nő /25. ábra/.

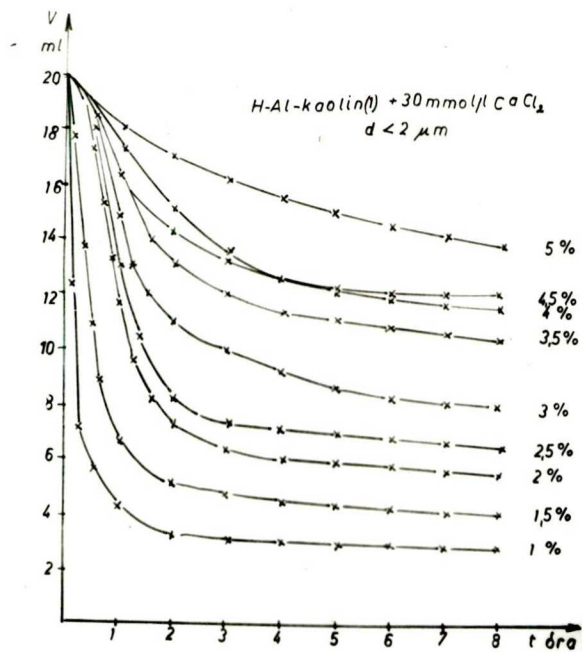


25. ábra. Ca-Na-kaolin ülepedése 30 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál / $d < 2 \mu\text{m}$ /.

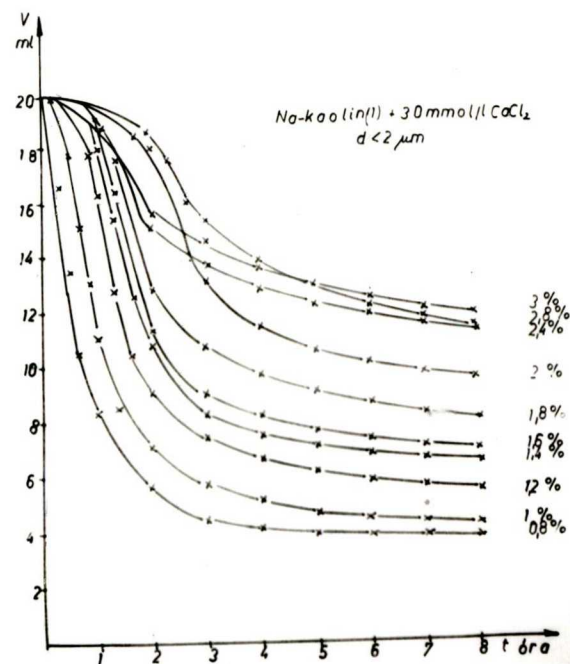
A 3 %-os szuszpenzió ülepedési görbéje keresztezi az alacsonyabb koncentrációju szuszpenziók ülepedési görbéit. Ennek az lehet az oka, hogy a maximális strukturaképzés egy bizonyos kritikus koncentrációtartományhoz van rendelve. Ezt a kritikus koncentrációt túllépve a nagy térfogatsűrűség miatt kialakuló durvább és tömörebb aggregátumok gyorsabban ülepednek. A szuszpenzió koncentráció további növelésével a tömény szuszpenziókra jellemző ülepedési görbéket kaptam.

H-Al ásványt állítottam elő a Ca-Na-kaolin savazásával. Ugyanazon elektrolit koncentráció mellett a savazott ásvány ülepedési sebessége megnő, jelezve, hogy a savazás hatására nagyobb aggregátumok jönnek létre. Ennél a mintánál is jelentkezik az ülepedési görbék keresztezése 4,5 %-os szuszpenzió koncentrációnál /26. ábra/. A szerkezetképzésre jellemző lappangási szakasz is rövidebb, jelezve, hogy az itt kialakult szerkezet könnyebben összeomlik.

A H-Al ásványt NaCl-dal kezelve Na-ásványt kaptam, melynek ülepedését a 27. ábra mutatja. Mivel a Na-ásvány peptizáltabb állapotú, mint a H-Al-ásvány, az ülepedés kissé lelassul. Ez a rendszer a legszerkezetképzőbb, ami a lappangási szakasszal induló ülepedési görbék megjelenésében nyilvánul meg. Ebben az esetben egy viszonylag stabil kártyaváz struktúra alakul ki, melynek összeomlása után érhető el a konstans ülepedési sebesség. A keresztező görbe a Na_2CO_3 -tal peptizált mintához hasonlóan 3 % szuszpenzió koncentrációnál lép fel, jelezve hogy a maximális strukturaképzéshez szükséges szuszpenzió koncentrációt már hamarabb elérjük, mint H-Al kaolin /1/ esetén.



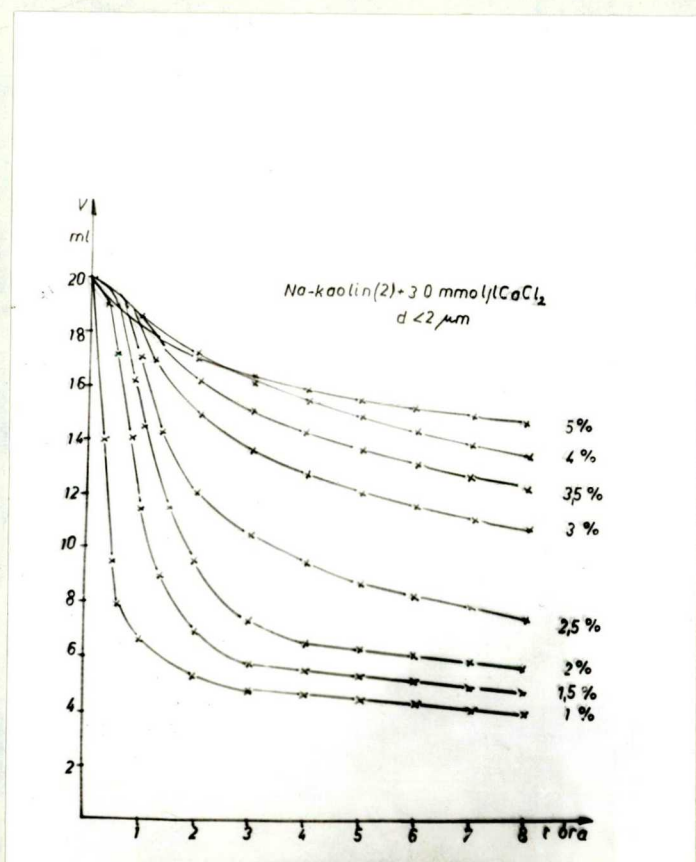
26. ábra. H-Al kaolin /I/ ülepedése 30 mmol/l $CaCl_2$ elektrolit koncentrációjánál / $d < 2 \mu m$ /.



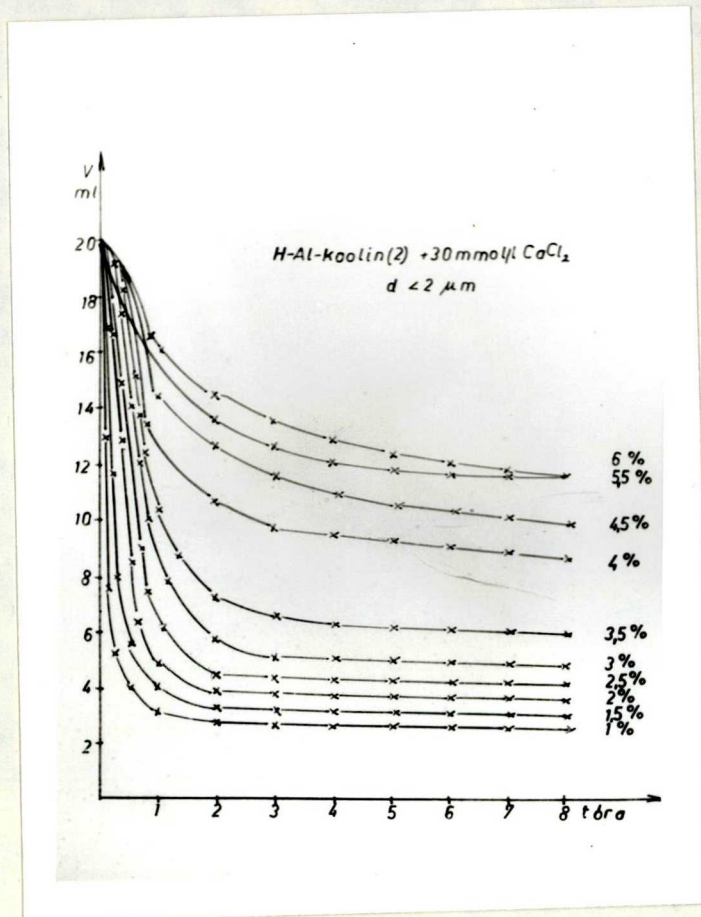
27. ábra. Na-kaolin /I/ ülepedése 30 mmol/l $CaCl_2$ elektrolit koncentrációjánál / $d < 2 \mu m$ /.

Na-kaolint csupán feleslegben alkalmazott NaCl-dal is előállítottam /1. 33. oldal/. Bár mindkét ásvány Na-ásvány, az ülepedési görbék alapján megállapítható, hogy a különböző előkezelés befolyásolja az ülepedést /28. ábra/. A NaCl segítségével előállított ásvány egy kissé aggregáltabb állapotú, ami a gyorsabb ülepedésben és a lappangási szakasz rövidülésében nyilvánul meg. A kritikus koncentráció is magasabb szuszpenzió koncentrációhoz van rendelve, jelezve, hogy az összefüggő szerkezet kialakulásához több részecskére van szükség.

Az így előállított Na-kaolinból is készítettem savazott formát, melynek ülepedését a 29. ábra mutatja. Bár az ülepedés hasonló jellegű, mint a másik savazott ásványnál, a különböző előállítás hatása az ülepedés viszonylagos gyorsulásában kifejezésre jut.



28. ábra. Na-kaolin /2/ ülepedése 30 mmol/l CaCl₂ koncentráció-nál /d < 2 μm/.



29. ábra. H-Al-kaolin /2/ ülepedése 30 mmol/l CaCl_2 koncentrációnál $d < 2 \mu\text{m}$.

1/d. A $d < 2 \mu\text{m}$ -es minták ülepedésének kvantitatív kiértékelése

A $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó minták esetén az ülepedési jelleg sokkal nagyobb változást mutat. A kis szuszpenzió koncentrációkat nagy meredekségű lineárisan induló ülepedési görbék jellemzik, jelezve, hogy viszonylag önálló ülepedésről beszélhetünk. A töréspont után az ülepedési görbék lappangási szakasszal indulnak, jelezve, hogy itt már laza kártyaváz szerkezet kialakulására nyílik lehetőség. A Michaels-Bolger-összefüggésből számolt C_{AK} , V_{SA} , d_A értéke-

ket, ill. a törésponthoz tartozó szuszpenzió koncentrációt a 7. táblázat mutatja be.

7. táblázat

C_{AK} , V_{SA} , d_A értékei a $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó mintáknál

Minta neve	C_{AK}	V_{SA} ml/ó	d_A μm	Törésponthoz tartozó szuszpenzió konc. %
Ca-Na-kaolin + 30 mmol/l CaCl_2	118	135	214	1,2
H-Al-kaolin /1/ + 30 mmol/l CaCl_2	150	153	256	1,7
Na-kaolin /1/ + 30 mmol/l CaCl_2	154	139	232	1,2
Na-kaolin /2/ + 30 mmol/l CaCl_2	147	140	248	1,3
H-Al-kaolin /2/ + 30 mmol/l CaCl_2	127	149	233	1,6

A hatványfüggvénnyel kiértékelve a $d < 2 \mu\text{m}$ -es frakcióval kapott ülepedési görbéket, a paramétereket a 8. táblázat és a 30.-34. ábra mutatja.

Megállapítható, hogy az ülepedésben megmutatkozó különbségeket x_1 paraméter alakulása nagyon jól tükrözi. x_1 a szuszpenzió koncentrációval maximumgörbe szerint változik. A maximumot követő minimum ahhoz a szuszpenzió koncentrációhoz rendelhető, melynél az ülepedési görbék keresztezik az alacsonyabb szuszpenzió koncentrációhoz tartozó ülepedési görbéket. x_1 további növekedése annak a következménye, hogy a tömény szuszpen-

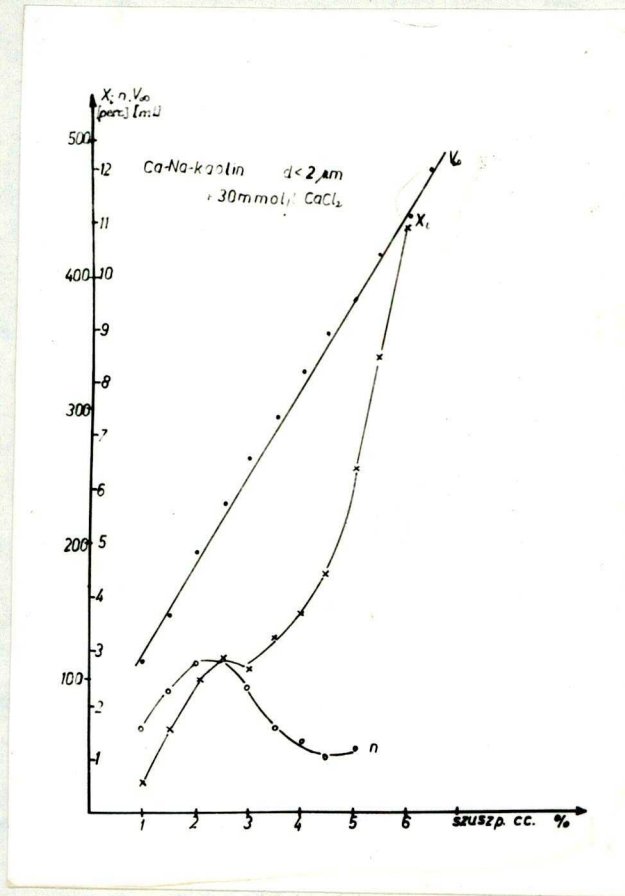
ziók ülepedési görbéire, mivel inflexiós pontjuk nincs, a függvény nem alkalmazható. Ezért az ábrákon x_1 emelkedésének irányát szaggatott vonallal jelöltem.

A Na_2CO_3 -tal peptizált mintánál x_1 értéke csak nő, csökkenés nem tapasztalható. Az aggregáltabb állapotú savas ásványok gyorsabb ülepedése miatt x_1 maximuma alacsonyabb értéket vesz fel. /30, 31, 34. ábra/ A peptizáltabb állapotú Na-ásványok esetén a lappangási szakasz megnövekedése miatt a konstans ülepedési sebesség időben lassabban alakul ki, ami miatt x_1 maximuma megnő /32, 33. ábra/.

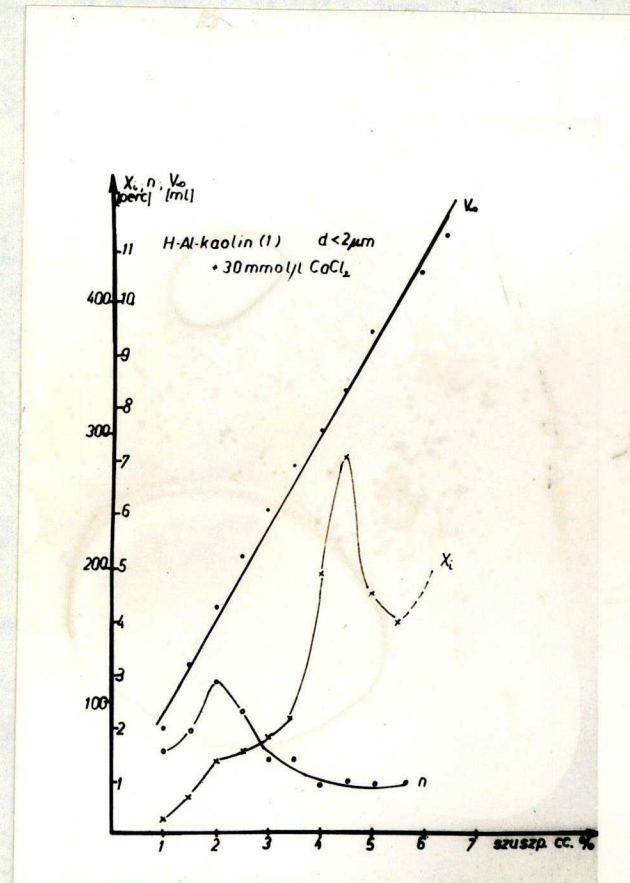
A V üledéktérfogat a koncentrációval lineárisan változik az aggregáltabb állapotú Ca-Na- és H-Al-ásványok esetén. A két Na-ásványnál kis elhajlást mutat, ami a nagyobb szuszpenzió koncentrációknál kényszerített üledék kialakulására utal.

Az x_1 és V_∞ értékekből számolt n paraméter a $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó minden minta esetén maximumgörbe szerint változik. A maximum helye 1,5 % szuszpenzió koncentrációnál van, kivéve a NaCl-dal peptizált savazott ásványt, ahol a maximum 3 %-nál jelentkezik.

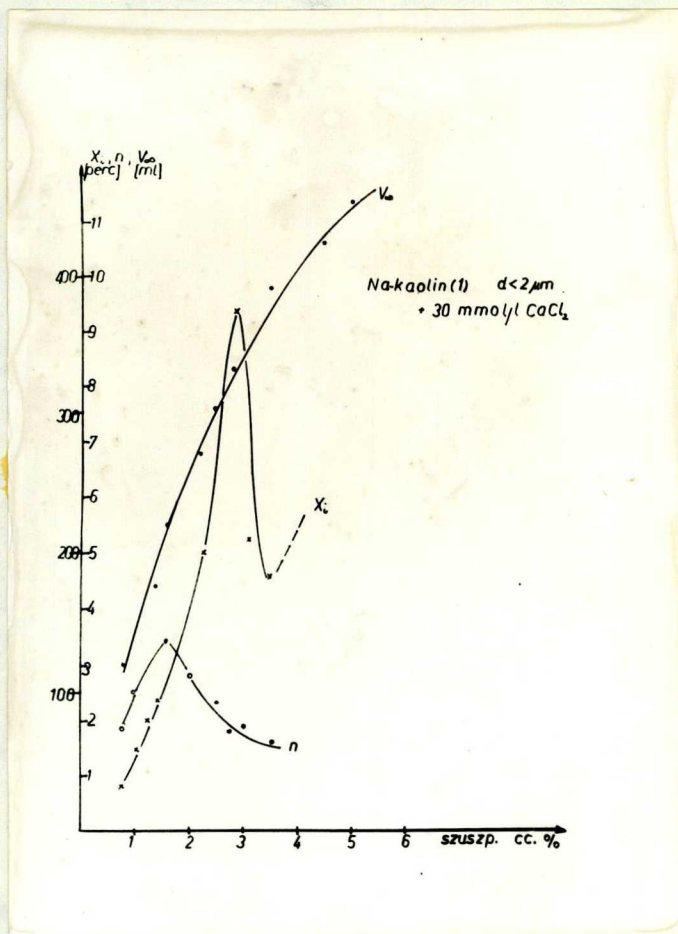
A két részecskeméret intervallumban lévő minták ülepedése közti különbség tehát megmutatkozik a számított paraméterek változásában is.



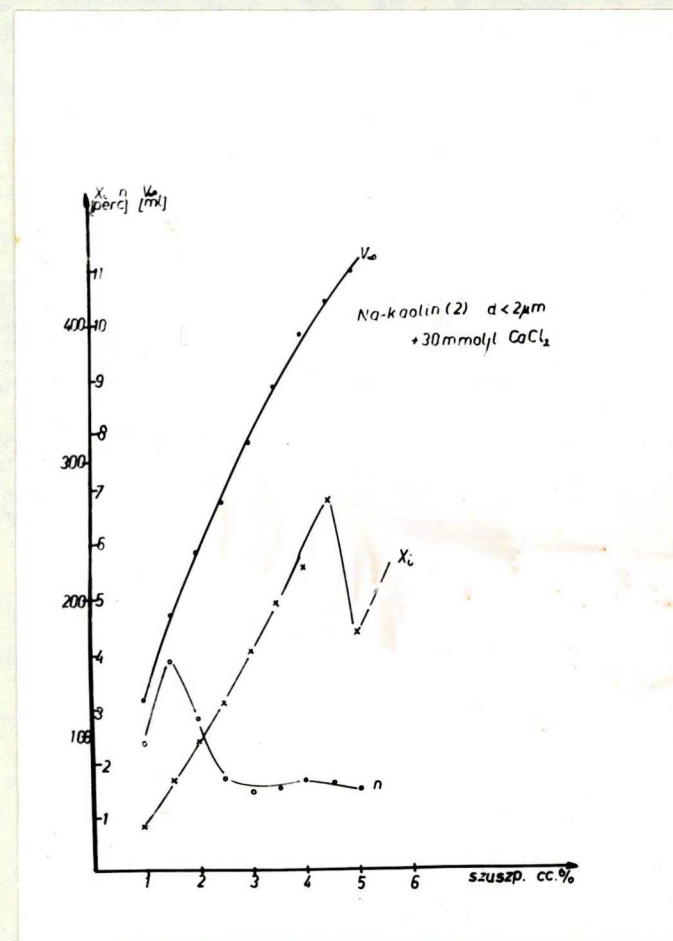
30. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása Ca-Na kaolin esetén 30 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál. $d < 2 \mu\text{m}$



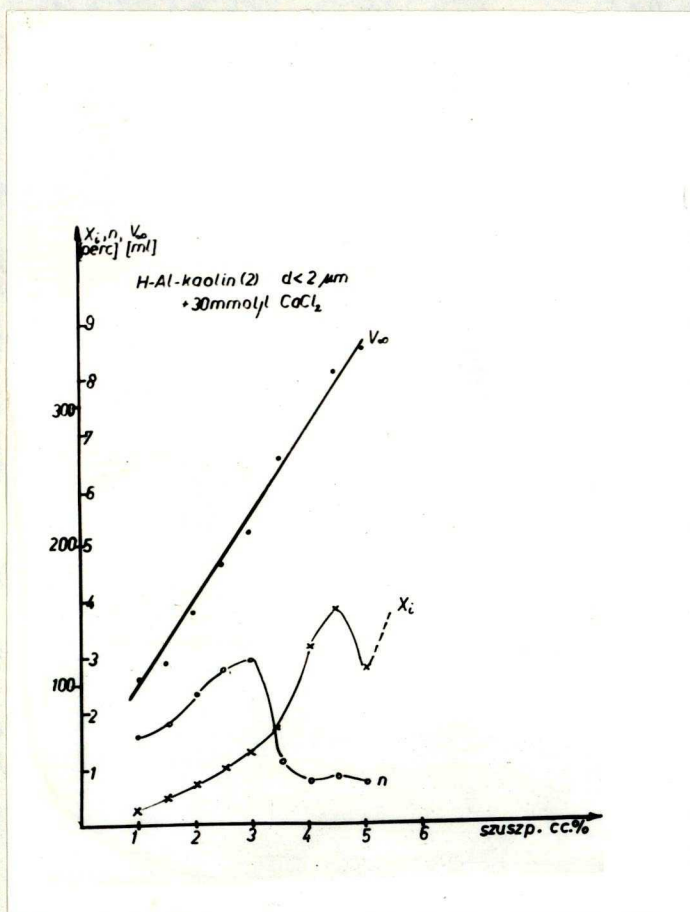
31. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása H-Al kaolin (1) esetén 30 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál. $d < 2 \mu\text{m}$



32. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása Na-kaolin /1/ esetén 30 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál. $d < 2 \mu\text{m}$



33. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása Na-kaolin /2/ esetén 30 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál. $d < 2 \mu\text{m}$



34. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása
 H-Al-kaolin /2/ esetén 30 mmol/l $CaCl_2$
 elektrolit koncentrációjánál $d < 2 \mu m$.

8. táblázat

X_i , n és V_∞ paraméterek változása a $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó különböző mintáknál.

szuszp. cc.	Ca-Na kaolin + 30 mmol/l CaCl ₂			H-Al-kaolin(1) + 30 mmol/l CaCl ₂			Na-kaolin(1) + 30 mmol/l CaCl ₂			Na-kaolin(2) + 30 mmol/l CaCl ₂			H-Al-kaolin(2) + 30 mmol/l CaCl ₂		
%	X_i	n	V_∞	X_i	n	V_∞	X_i	n	V_∞	X_i	n	V_∞	X_i	n	V_∞
1	23	1,71	2,8	16,8	1,6	2,4	59,3	2,63	3,5	31,5	2,37	3,2	11,5	1,65	2,6
1,2							79,5	2,88	4,2						
1,4							92,4	3,16	4,4						
1,5	60,7	2,25	3,8	26,8	1,87	3				6,8	3,85	4,7	15,3	1,75	2,9
1,6							113,6	3,44	5,5						
1,8							108,4	2,96	6						
2	105,8	2,83	5	53,5	2,92	4,2	125,4	2,78	6,4	96	2,79	5,8	30,5	2,42	3,8
2,2							137	1,98	6,8						
2,5	116,2	3,27	5,9	61	2,3	5,2	195	2,35	7,6	122	1,73	6,7	42	2,75	4,7
2,8							372	1,67	8,3						
3	107	2,23	6,7	72	1,42	6,3	210	1,96	8,8	162	1,47	7,8	50	2,93	5,2
3,5	130	1,1	7,5	80	1,48	7	185	1,59	9,8	195	1,52	8,8	64,8	1,07	6,6
4	147	1,18	8,3	194	0,98	7,7				220	1,7	9,8	127	0,75	7
4,5	178	1,1	9	285	1,03	8,3				270	1,65	10,4	155	0,86	8,1
5	268	1,02	9,6	180	1,03	9,5				172	1,5	11	112	0,73	8,5

1/e. Üledéktérfogat vizsgálatok

Az ülepedési görbék felvételével párhuzamosan mértem az egy hét állás után kialakult üledéktérfogatokat is. Egy rendszeren belül a kialakult adhéziós viszonyok legegyszerűbben az üledéktérfogatméréssel jellemezhetők, mivel az párhuzamosan változik az adhézióval. Ezért mértem, hogy a részecskeméret, ill. előkezelés hogyan befolyásolja az üledéktérfogatot.

A részecskeméret és az előkezelés hatása az üledéktérfogatra

A részecskeméret hatása nemcsak az ülepedésben, hanem az üledéktérfogat változásában is megmutatkozik. Ez a különbség az eddig közölt V_{∞} paraméter lefutásában is megnyilvánul, mely tulajdonképpen az üledéktérfogat alakulását mutatja a szuszpenzió koncentráció függvényében. Pontosabb effektusok megfigyeléséhez kiválasztottam egy viszonylag nagy szuszpenzió koncentrációt, mely mellett a mérés hibája viszonylag kicsi. Így a különbségek az előkezelés változtatásának ill. a részecskeméret változásának tudható be.

A $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó mintáknál 10 % szuszpenzió koncentráció mellett mért üledéktérfogat adatokat a 9. táblázat tartalmazza.

Mivel a $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó minták esetén a szerkezetképzés nagymértékű, az effektus kiméréséhez elegendő 5 % szuszpenzió koncentráció. A kapott üledéktérfogatokat a 10. táblázat tartalmazza.

9. táblázat

Az üledéktérfogot változása $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es frakcióknál, különböző mintáknál, 10 %- szuszpenzió koncentrációknál

Minta neve	Üledéktérfogot ml	Fajlagos üledéktérfogot ml/g
Ca-kaolin + 30 mmol/l CaCl_2	5,7	2,85
Ca-Na-kaolin + 30 mmol/l CaCl_2	4,0	2,0
H-Al-kaolin /1/ CaCl_2 nélkül	4,2	2,1
H-Al-kaolin /1/ + 30 mmol/l CaCl_2	4,5	2,25
Na-kaolin /2/ + 30 mmol/l CaCl_2	4,2	2,1

10. táblázat

Az üledéktérfogot változása $d < 2 \mu\text{m}$ -es frakcióknál, különböző mintáknál, 5 % szuszpenzió koncentrációnál

Minta neve	Üledéktérfogot ml	Fajlagos üledéktérfogot ml/g
Ca-Na-kaolin + 30 mmol/l CaCl_2	9,6	9,6
H-Al-kaolin /1/ + 30 mmol/l CaCl_2	9,5	9,5
Na-kaolin /1/ + 30 mmol/l CaCl_2	11,4	11,4
Na-kaolin /2/ + 30 mmol/l CaCl_2	11,0	11,0
H-Al-kaolin /2/ + 30 mmol/l CaCl_2	8,5	8,5

Amint ez a 9. és 10. táblázatból jól látható, a szerkezetképzés közti különbség jelentős a két különböző részecskeméretű mintáknál. A $d < 2 \mu\text{m}$ -es frakciónál a fajlagos üledékterfogat többszöröse a $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es mintákénak. Azonos részecskeméretű minták esetén viszont az üledékterfogat értékek a Michaels-Bolger-féle számítással kapott C_{AK} és d_A értékekkel közel párhuzamosan változnak /lásd 5.-7. táblázat/.

2. A részecskeméret és az előkezelés hatásának értékelése

2/a. A részecskeméret hatása az ülepedésre

Vizsgáltam különböző előkezelt, különböző méretű részecskéket tartalmazó kaolin minták ülepedési sebességét és üledéktérfogatát.

A $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó valamennyi mintáról megállapítható, hogy ezek meredek szakasszal induló, I. típusu görbe szerint ülepsznek. A szuszpenzió koncentráció növekedésével a részecskék megnövekedett száma miatt az ülepedés gátolt, együttülepedés játszódik le /14.-18. ábrák/.

A $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó minták mindegyikéről megállapítható, hogy igen kis szuszpenzió töménység esetén meredek szakasszal induló ülepedési görbék lépnek fel. A szuszpenzió koncentráció növekedésével viszont nagymértékű szerkezetképzés indul meg, melynek következtében az ülepedési görbék hosszabb-rövidebb lappangási szakasszal indulnak, jelezve, hogy a kialakult szilárd kártyaváz struktúra összeomlásához, és így a konstans ülepedési sebesség kialakulásához időre van szükség. Megállapítottam, hogy a maximális strukturaképzés valamennyi mintánál egy bizonyos szuszpenzió koncentrációhoz rendelhető. Ezt a szuszpenzió koncentrációt túllépve a nagyobb szuszpenzió töménységhez tartozó görbék keresztezik a kisebb szuszpenzió töménységhez tartozókat. Ez a szuszpenzió koncentráció a különbözően előkezelt mintáknál más és más érték, 3 - 4,5 % közt ingadozik.

Tovább növelve a szuszpenzió koncentrációt, a rendszer a III. típusu görbe szerint ülepszik. Ez a jelenség csak a $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskékre jellemző, és a szerkezetképzéssel van összefüggésben. Összevetve ezt a $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó minták ülepedésével, a görbék lefutása, ill. a keresztező görbék fellépése alátámasztja, hogy itt jóval nagyobb mértékű és bonyolultabb jellegű szerkezetképzés lép fel. /25.-29. ábra/

A kialakult aggregátumok mérete, d_A , valamint az aggregátumok folyadéktartalmára jellemző C_{AK} jól mutatja a két méretintervallumban levő részecskék közti különbséget. Az 5. és 7. táblázat adatai szerint a C_{AK} értékek a $d < 2 \mu\text{m}$ -es frakciónál közel 10-szer, a d_A értékek 3-szor nagyobbak, mint a durvább frakciók esetében. A C_{AK} értékek közötti nagy különbség jól mutatja, hogy a $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es frakciók esetén kevesebb részecske kapcsolódik össze, és az összekapcsolódás szoros, ezért a kialakult aggregátumok viszonylag kis folyadéktartalmúak. Ezzel szemben a $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó mintáknál rendkívül laza, nagy folyadéktartalmu aggregátumok képződnek.

A szerkezetképzésre jellemző $Q_0^{1/4,65} - \phi$ függvény töréspontjához tartozó szuszpenzió koncentráció a $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es frakciónál közel egy nagyságrenddel nagyobb, 8-14 %, mint a $d < 2 \mu\text{m}$ -es mintáknál, ami szintén jellemző a két frakció közti különbségre.

A két méretintervallumba tartozó részecskék közti külön-

ség V_{∞} üledéktérfogat értékeiben és lefutásában, valamint a hatványfüggvénnyel számolt x_i és n paraméterek lefutásában is megmutatkozik.

V_{∞} üledéktérfogat a $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es mintáknál a szuszpenzió koncentrációval minden esetben egyenes mentén változik, jelezve, hogy az adott körülmények között kialakult üledék gyakorlatilag komprimálódik. A $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó mintáknál viszont a szuszpenzió töménység függvényében kismértékben az abszcisszához hajlik a görbe, vagyis nem nő arányosan az üledéktérfogat a szilárd fázis mennyiségével, ami annak következménye, hogy a kialakuló hálószerkezet saját súlya alatt kisebb-nagyobb mértékben deformálódik /30.-34. ábra/.

x_i paraméter értékében és lefutásában is megmutatkozik a különbség. A $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es frakcióknál x_i telítési tendenciát mutat. x_i maximális értékei 12-15 % szuszpenzió koncentrációnál 70 perc körüli idők /6. táblázat/.

A $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó mintáknál x_i maximumgörbe szerint változik. A maximumot minimum követi, mely ahhoz a szuszpenzió koncentrációhoz rendelhető, amelynél az ülepedési görbék keresztezik az alacsonyabb szuszpenzió koncentrációhoz tartozó görbéket. A maximum nagysága is jóval nagyobb, 300 percre tehető /8. táblázat/.

x_i és V_{∞} értékéből számolt n paraméter a $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó minták esetén a szuszpenzió koncentrációval mindig lineárisan változik. H-Al-kaolin /1/ esetén

CaCl_2 nélkül a koncentrációtól függetlennek adódott. n értékének ez a függése is alátámasztja, hogy ebben a részecskeméret intervallumban a szerkezetképzés nem számottevő.

A $d < 2 \mu\text{m}$ -es frakciónál n értéke minden minta esetén a szuszpenzió koncentrációval maximum görbe szerint változott.

A kapott mérési eredményekből megállapítható, hogy a részecskeméretnek lényeges befolyása van az ülepedésre, korántsem úgy azonban, ahogyan azt az egyszerű Stokes-féle ülepedés alapján várnánk. Kis részecskéket tartalmazó minták esetén bonyolult szerkezetváltozások játszódnak le, lehetőség nyílik kártyaváz struktúra kialakulására. A részecskeméret növekedésével a szerkezetképzési hajlam csökken, ami az ülepedés egyszerűbbé válásában nyilvánul meg. Még nagy szuszpenzió töménység esetén sem lép fel a finom frakcióra jellemző szerkezetképzés, csak gátolt ülepedés játszódik le.

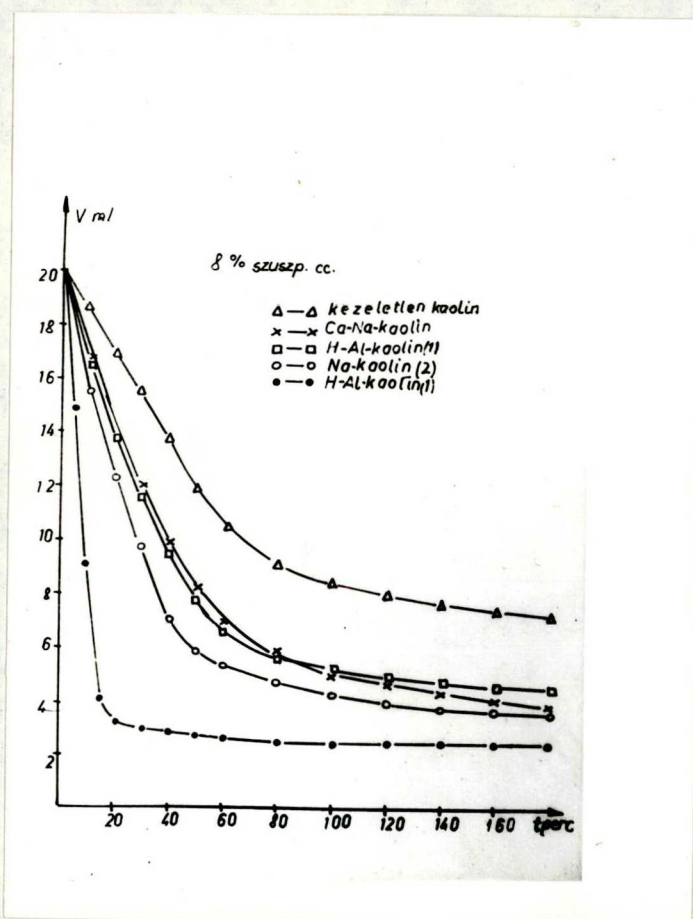
2/b. Az előkezelés hatása az ülepedésre

Az előzőekből látható, hogy a részecskeméretnek milyen hatása van a szuszpenzió ülepedési sajátosságaira. Vizsgáltam azt is, hogy egy részecskeméret intervallumon belül a különböző előkezelés milyen hatással van az ülepedési sajátosságok alakulására.

A $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó mintáknál megállapítható, hogy azonos szuszpenzió koncentráció mellett mérve, a Ca-Na- és Na-kaolin /2/, valamint a H-Al-kaolin /1/ 30 mmol/l CaCl_2 mellett nagyon hasonlóan viselkedik, az ülepedési

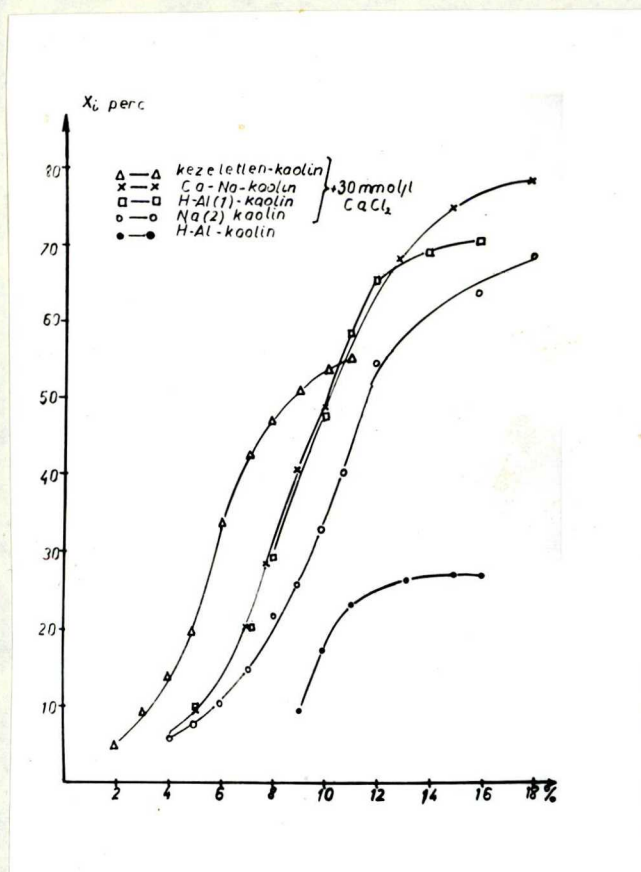
görbék közötti eltérések alig haladják meg a hibahatárt. Ezzel szemben H-Al-kaolin /1/ CaCl_2 nélkül mérve sokkal meredekebb lefutású görbe szerint változik, amely arra utal, hogy nem annyira összefüggő a szerkezet, egyedi részecskék, vagy durvább aggregátumok ülepsznek.

A Ca-kaolin kevésbé meredeken futó görbéje /35. ábra/ annak következménye, hogy bár a frakcionálás több lépésben történt, valószínűleg kevés nagyszperzitásfoku részecske is maradt a mintában a frakcionálás után.

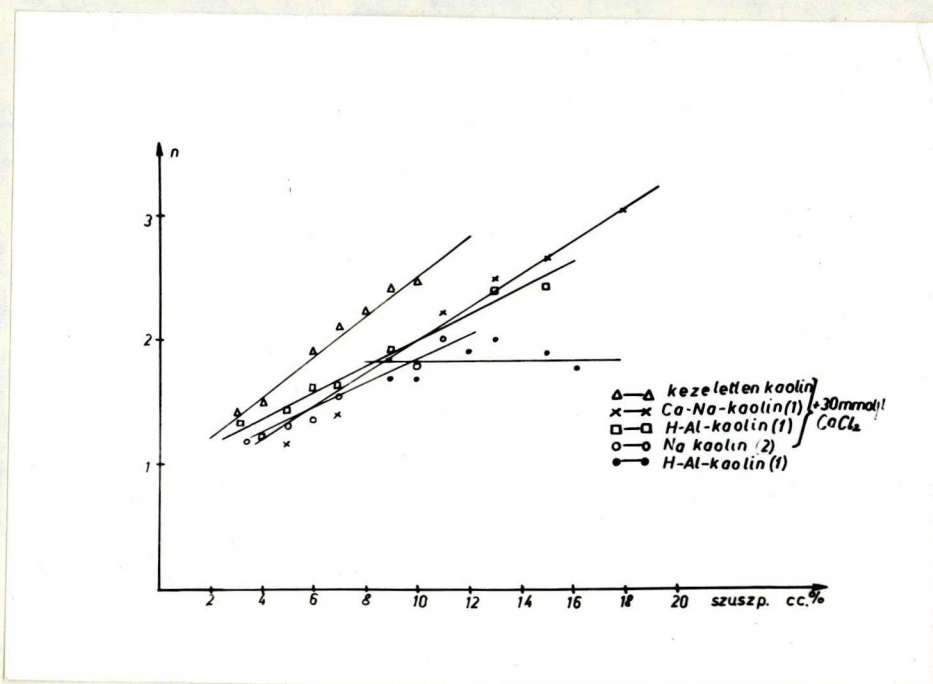


35. ábra. Ülepedési görbék 8 % szuszpenzió koncentrációjánál a $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó mintáknál.

Ezzel magyarázható, hogy azonos szuszpenzió töménység mellett a mért üledéktérfogat a Ca-kaolinnál a legmagasabb. /9. táblázat/ Ez a magasabb C_{AK} , V_{SA} , d_A értékekben is megmutatkozik /5. táblázat/. Ca-Na-kaolin esetén d_A értéke viszonylag a legkisebb, ami arra utal, hogy valószínűleg sokkal kisebb az összekapcsolódott részecskék száma. Emiatt tömörebb üledék alakul ki, melynek következtében az üledéktérfogat értéke ennél a mintánál a legkisebb. A másik három minta esetén mind a d_A , mind az üledéktérfogat közel azonos értéket vesz fel.



36. ábra. x_i paraméter változása a $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó különböző mintáknál.



37. ábra. $\underline{n}$ paraméter változása a $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó különböző mintáknál.

Megállapítható, hogy a Ca-Na-kaolin és a H-Al-kaolin /1/ 30 mmol/l CaCl_2 hatására közel azonosan viselkedik /lásd 35. ábrát is/, Na-kaolin esetén is $\underline{x}_1$ és $\underline{n}$ értékek még a hibahatáron belül vannak.

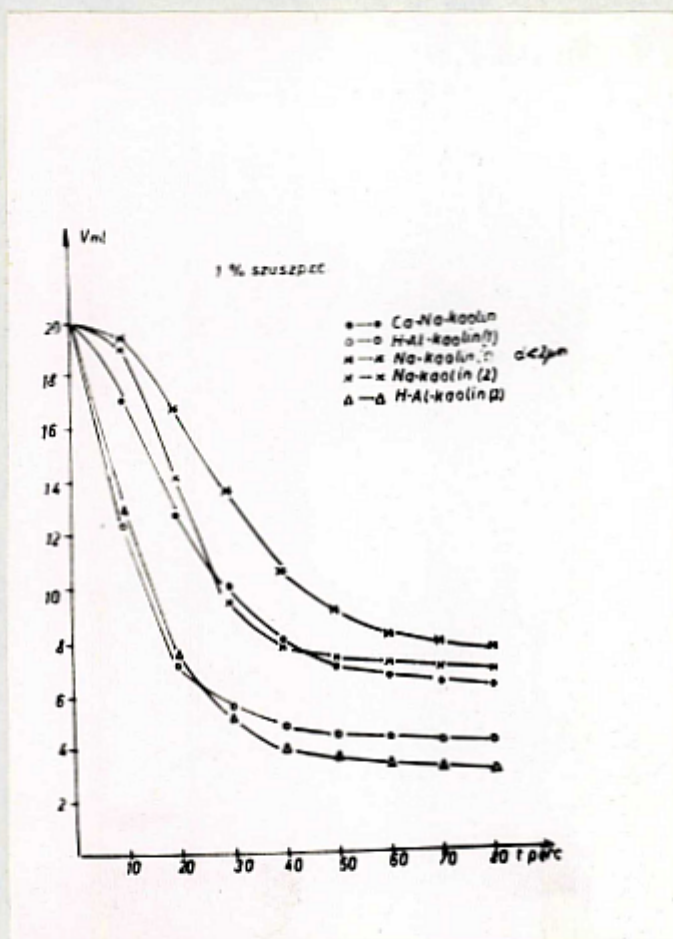
H-Al-kaolin /1/ CaCl_2 nélkül a gyors ülepedés következtében $\underline{x}_1$ maximális értékei 70 percről 26-27 percre csökkennek, bár a telítési tendencia itt is 11-12 % szuszpenzió koncentrációnál kezdődik. Az $\underline{n}$ paraméter koncentrációtól függetlennek adódott.

A Ca-kaolinnál számolt $\underline{n}$ értékek is viszonylag nagyobbak,

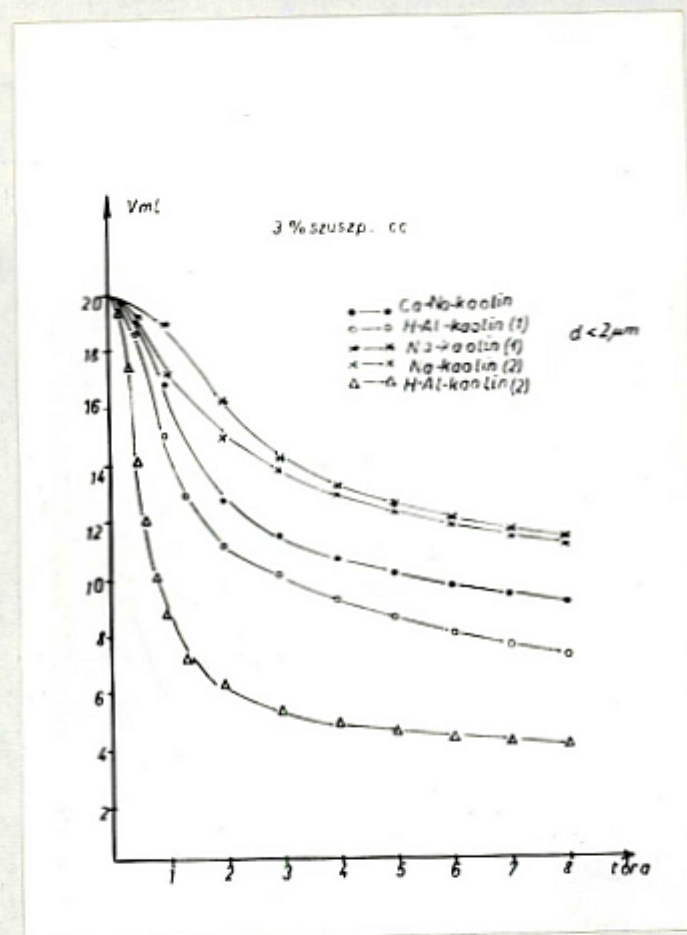
mint a többi mintánál. x_1 telítési tendenciája már alacsonyabb szuszpenzió koncentrációnál, 8 %-nál jelentkezik, ami szintén alátámasztja, hogy valószínűleg kevés mennyiségű finom anyag szennyezi ezt a mintát. A telítési tendencia tehát a szerkezetképzés megjelenésére jellemző törésponthoz tartozó szuszpenzió koncentrációval esik egybe /5. és 7. táblázat/.

A $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó minták ülepedési viselkedéséről elmondható, hogy a két Na-kaolin minta közel azonosan viselkedik, bár a NaCl-dal ioncserélt és dezaggregált Na-kaolin /2/ minta minden szuszpenzió koncentrációnál egy kicsit gyorsabban ülepszik, mint a Na-kaolin /1/. Ez a különbség különösen kis szuszpenzió koncentrációnál mutatkozik meg és jól látszik a 38. ábrán, ahol 1 % szuszpenzió töménység mellett a különböző minták ülepedése van feltüntetve. A két savazott ásvány aggregáltabb állapotát bizonyítja, hogy 1 % mellett még meredek szakasszal induló ülepedési görbét kaptam. A H-Al-kaolin /1/ és a H-Al-kaolin /2/ a legaggregáltabb állapotú, aminek következtében ülepedése a leggyorsabb /39. ábra/. Megállapítható, hogy a Ca-Na-kaolin az aggregáltság szempontjából a két Na-kaolin és a két H-Al-kaolin közt van. Ez a sorrend a hatványfüggvénnyel számolt n és x_1 paraméterek lefutásában is megmutatkozik.

Jellemző, hogy x_1 maximumának helye Na-kaolin /1/ és Na-kaolin /2/ esetén eltérő, ami a különböző peptizáltsági állapot következménye, Na-kaolin /1/ esetén ugyanis már kisebb szuszpenzió koncentrációnál /3 %/ kialakul a maximális



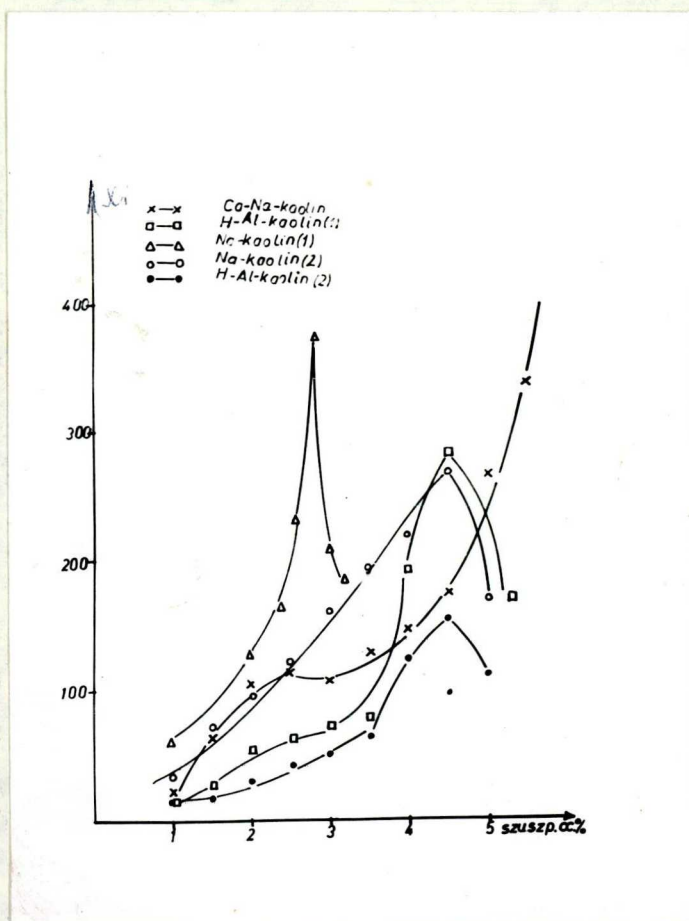
38.ábra. Üledéési görbék 1 % szuszpenzió koncentrációjánál $d < 2 \mu m$ -es részecskéket tartalmazó különböző mintáknál.



39.ábra. Üledéési görbék 3 % szuszpenzió koncentrációjánál $d < 2 \mu m$ -es részecskéket tartalmazó különböző mintáknál.

szilárdságu szerkezet. A többi minta esetén, mivel aggregáltabb állapotúak, ugyanolyan szerkezet kialakulásához nagyobb szuszpenzió töménységre van szükség /4,5 %/.

Megállapítható, hogy Na-kaolin /1/ esetén a H-Al-kaolin /1/-hez viszonyítva $\underline{x}_i$ maximális értéke közel 100 perccel nő, ami alátámasztja, hogy a peptizáltabb Na-kaolin a szerkezetképzés miatt lassabban ülepszik, mint az ugyanezen mintából készült H-Al-kaolin /1/, mely aggregáltabb állapotú. Ezt a párhuzamot mutatja a Na-kaolin /2/ és H-Al-kaolin /2/ viselkedése is, ahol $\underline{x}_i$ maximuma közti különbség szintén közel 100 perc /40. ábra, 8. táblázat/.



40. ábra. $\underline{x}_i$ paraméter változása a $d < 2 \mu\text{m}$ -es résszecskeket tartalmazó különböző mintáknál.

A különböző minták közti fent felállított sorrendet a 11. táblázat is jól alátámasztja, ahol a különböző mintáknál számolt $\underline{n}$ értékek vannak feltüntetve 1,5 % szuszpenzió koncentráció mellett.

11. táblázat

$\underline{n}$ paraméter változása 1,5 % szuszpenzió koncentrációnál a $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó mintáknál.

Minta	$\underline{n}$
Na-kaolin /1/	3,65
Na-kaolin /2/	3,85
Ca-Na-kaolin	2,25
H-Al-kaolin /1/	1,87
H-Al-kaolin /2/	1,75

V_{∞} értékek alapján is hasonló sorrend állítható fel. A Michaels-Bolger-kiértékeléssel számolt C_{AK} , V_{SA} , d_A értékek közel azonosak, tehát nem tükrözik olyan jól az ülepedési viszonyokat, mint a hatványfüggvény alapján számolt jellemzők.

Megállapítható tehát, hogy a részecskeméreten kívül a különböző előkezelés is befolyásolja az ülepedési viszonyok alakulását, bár a hatás kisebb, mint a részecskeméreté. Az előkezelés hatása a durvább frakció esetén sokkal kisebb jelentőségű és kevésbé követhető, mint a finomabb frakciónál. Ez is annak következménye, hogy a finomabb frakció sokkal hajlamosabb

a szerkezetképzésre, és a részecskék közötti adhéziós erő-
nek az előkezelés által okozott változása sokkal jelentőseb-
ben nyilvánul meg, mint a durvább frakció esetében.

3. Az elektrolit minőségének és koncentrációjának hatása az ülepedésre

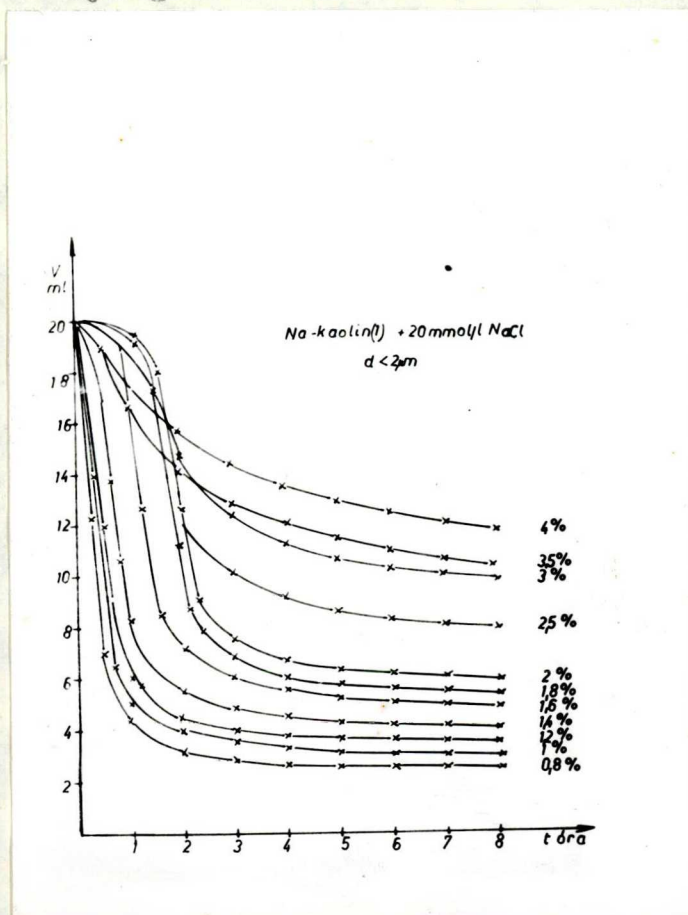
A továbbiakban méréseket végeztem annak vizsgálatára, hogy különböző minőségű és koncentrációju elektrolit oldatok hogyan befolyásolják a $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó Na-kaolin /1/ ülepedését.

3/a. NaCl hatása a Na-kaolin ülepedésére

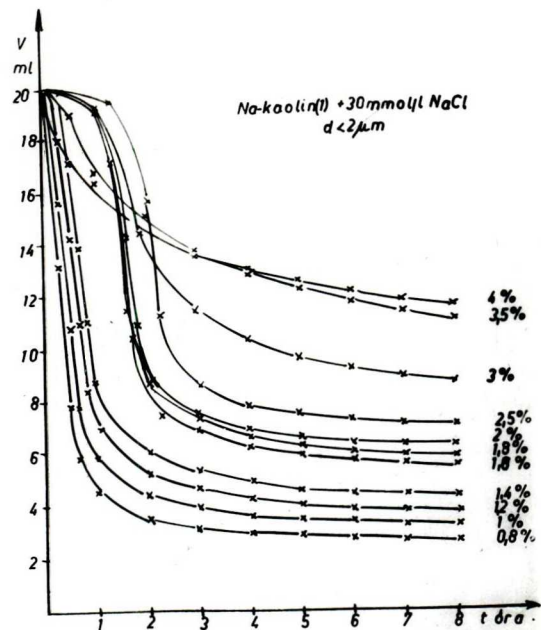
Méréseimet a Na_2CO_3 -tal peptizált majd savazott és NaCl-dal előállított Na-kaolin /1/ $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskeátmérőjű frakciójával végeztem. Különböző - de egy szuszpenzió koncentráció sorozaton belül állandó - NaCl koncentráció mellett vizsgáltam az ülepedésnél bekövetkező változásokat a szuszpenzió töménységével. Mivel éles határfelület csak 20 mmol/l NaCl koncentrációtól kezdve alakul ki, ezért ettől a koncentrációtól kezdve végeztem méréseket. Az alkalmazott NaCl oldat koncentrációk a következők voltak: 20; 30; 40; 50; 60; 80; 100; 120; 140; 160; 180; 200; 250 mmol/l, a szuszpenzió töménysége pedig 0,8; 1; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2; 2,5; 3; 3,5; 4 vegyes % volt. Az ülepedési görbéket a 41-53. ábrák mutatják. Az ülepedés minden szuszpenzió töménységnél, valamennyi elektrolit koncentráció mellett éles határfelülettel történt. Kis szuszpenzió koncentrációk esetén szemmel láthatóan nagy aggregátumok jönnek létre, a kapott ülepedési görbék nagy meredekségű lineáris szakasszal indulnak. A szuszpenzió koncentráció növekedésével lappangási szakasszal induló görbék jelennek meg, jelezve hogy nagyobb mértékű szerkezetképzés indul meg. A lappangási szakasz

hossza a szuszpenzió koncentráció további növekedésével nő. Az elektrolit koncentráció növekedése az összefüggő szerkezet kialakulásához szükséges szuszpenzió koncentráció csökkenését eredményezi, 40 mmol/l NaCl koncentrációtól kezdve azonban nő, majd 100 mmol/l NaCl koncentrációtól kezdve fokozatosan újra csökken.

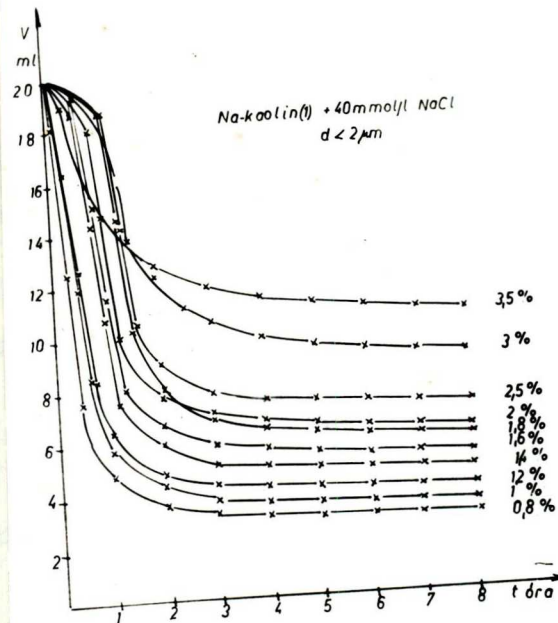
Magasabb szuszpenzió koncentrációknál itt is megjelennek a keresztező görbék, melyek szintén azzal magyarázhatók, hogy egy kritikus koncentrációt túllépve a szerkezetátrendeződés miatt a rendszer gyorsabban ülepszik. Ez a koncentráció érték valamennyi mért elektrolit koncentráció mellett 3 - 3,5 % szuszpenzió töménységhez rendelhető.



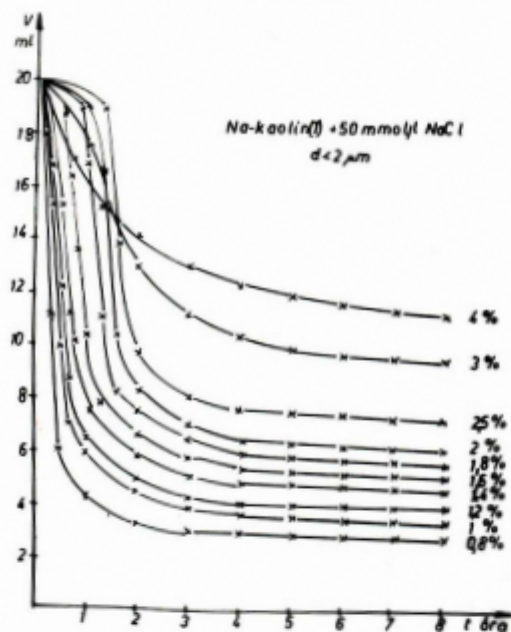
41. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 20 mmol/l NaCl mellett /d < 2 μm/



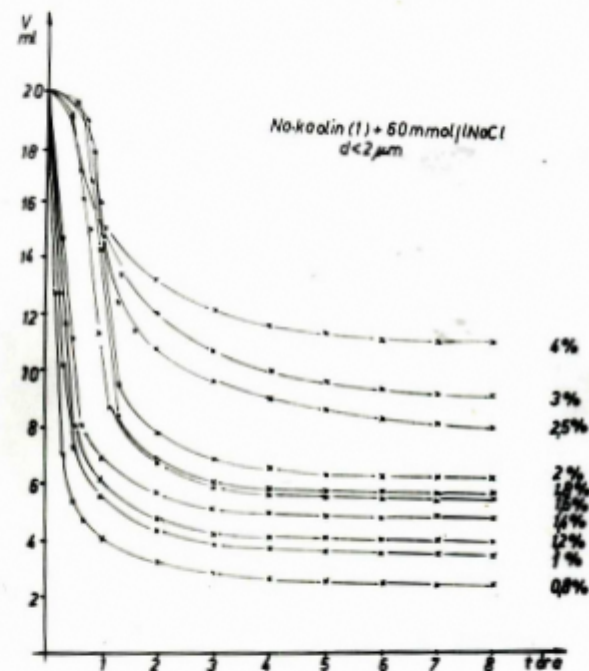
42. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 30 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.



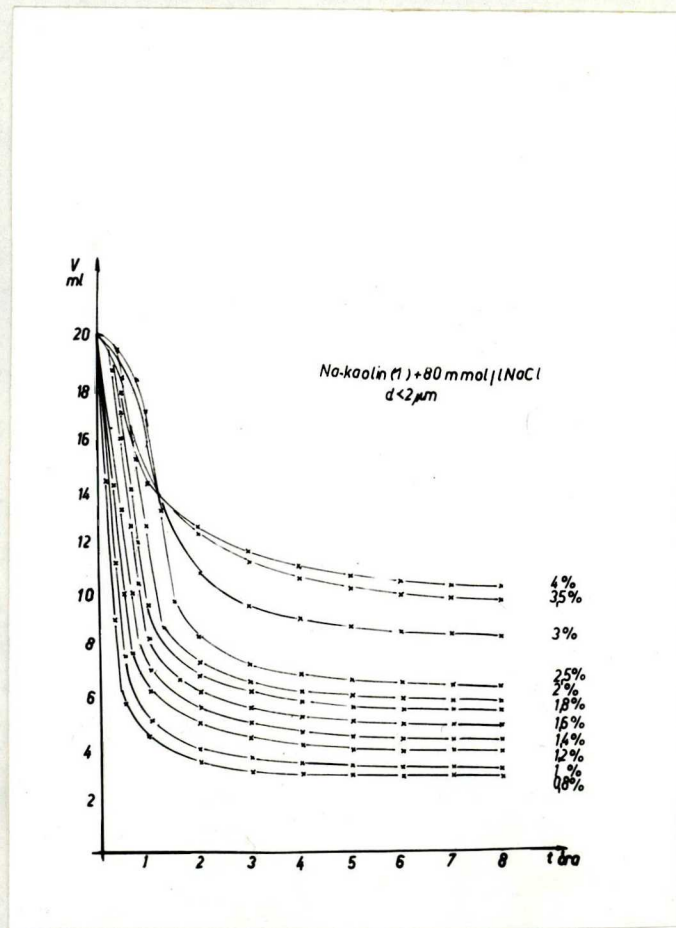
43. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 40 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.



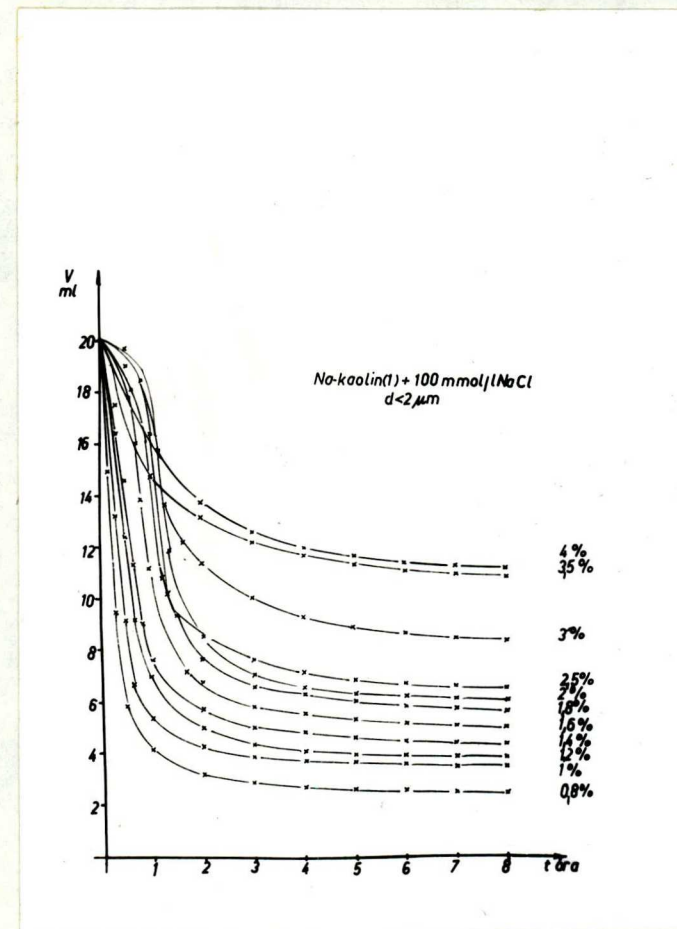
44.ábra. Na-kaolin /I/ ülepedése 50 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.



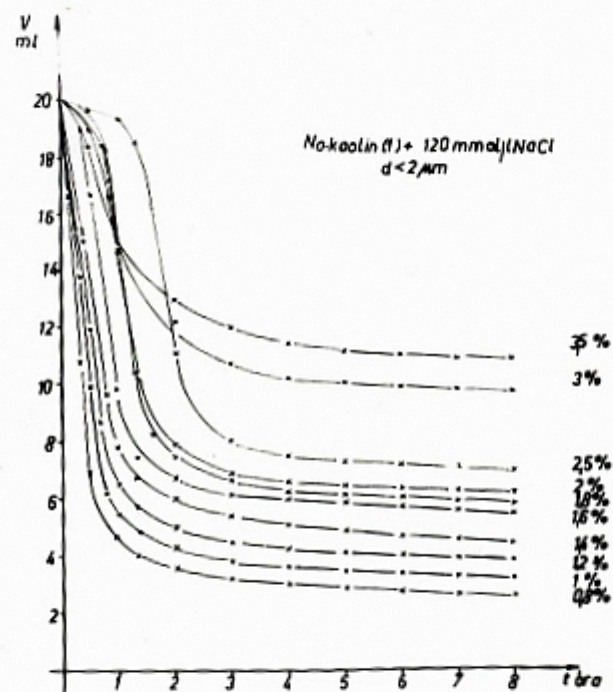
45.ábra. Na-kaolin /I/ ülepedése 60 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.



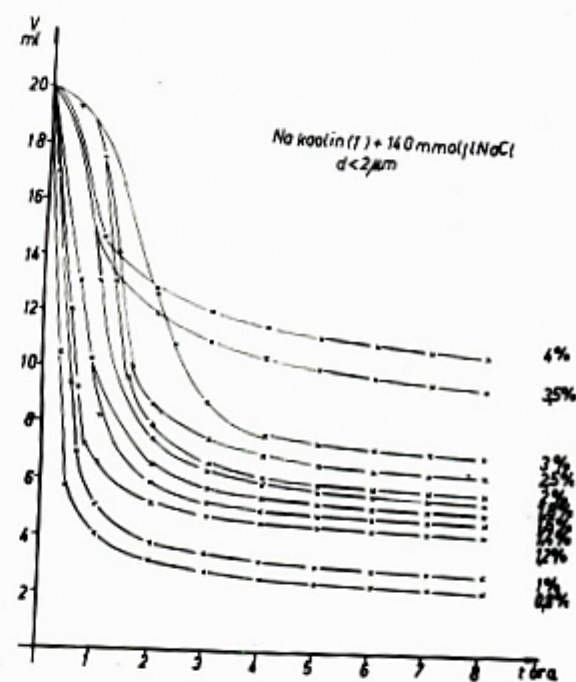
46. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 80 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.



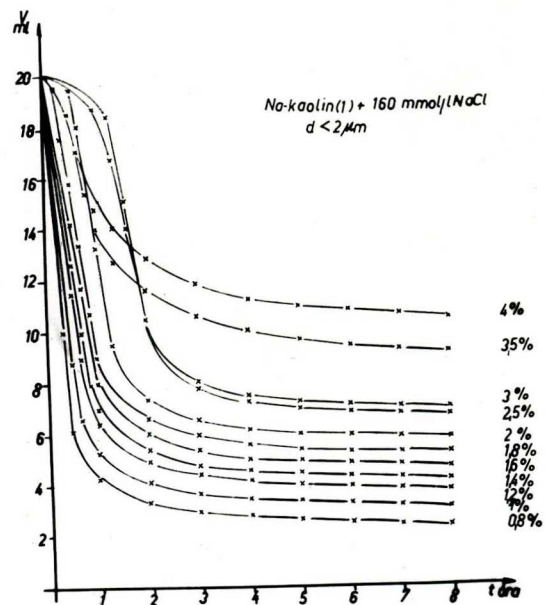
47. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 100 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.



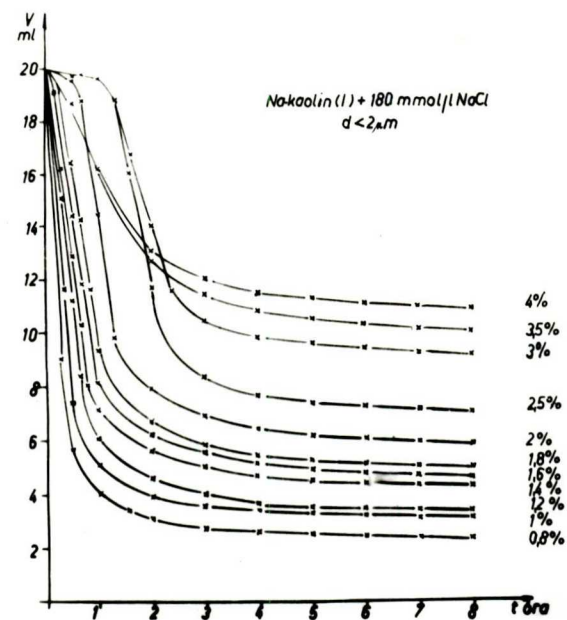
48. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 120 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.



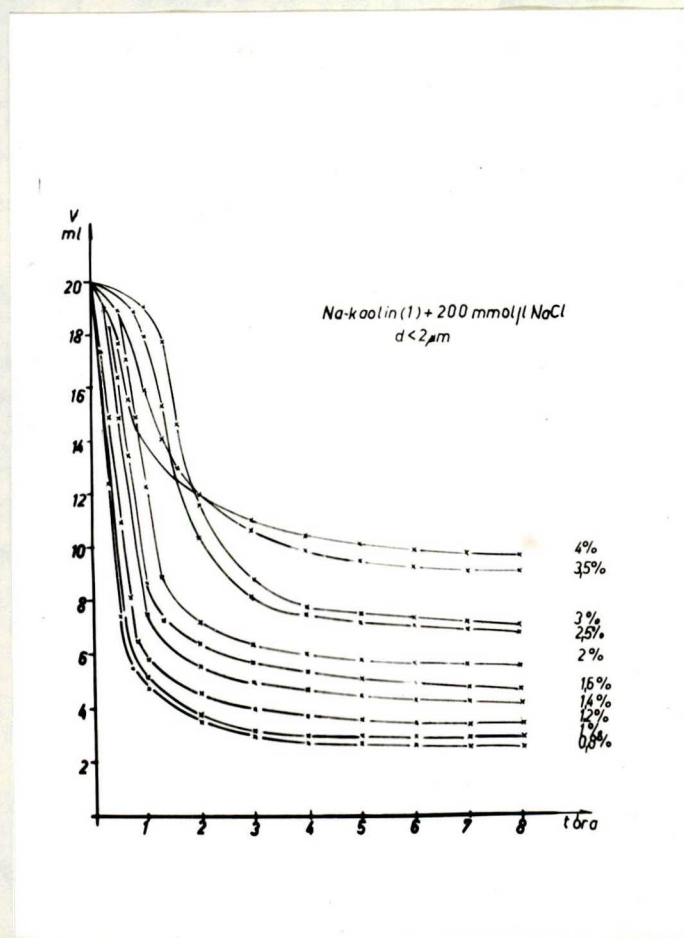
49. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 140 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.



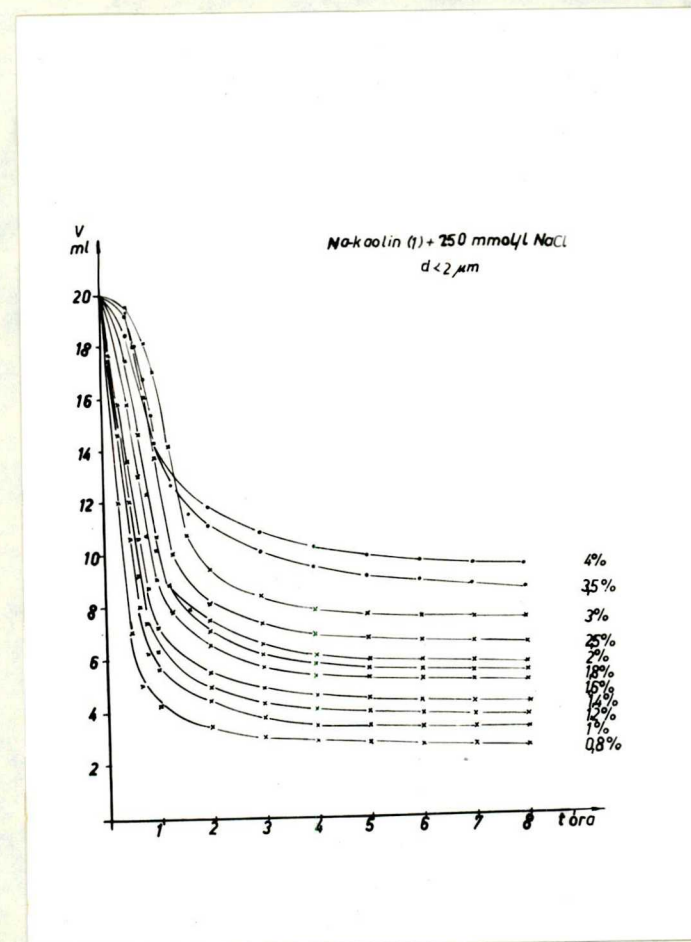
50. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 160 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.



51. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 180 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.



52. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 200 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.

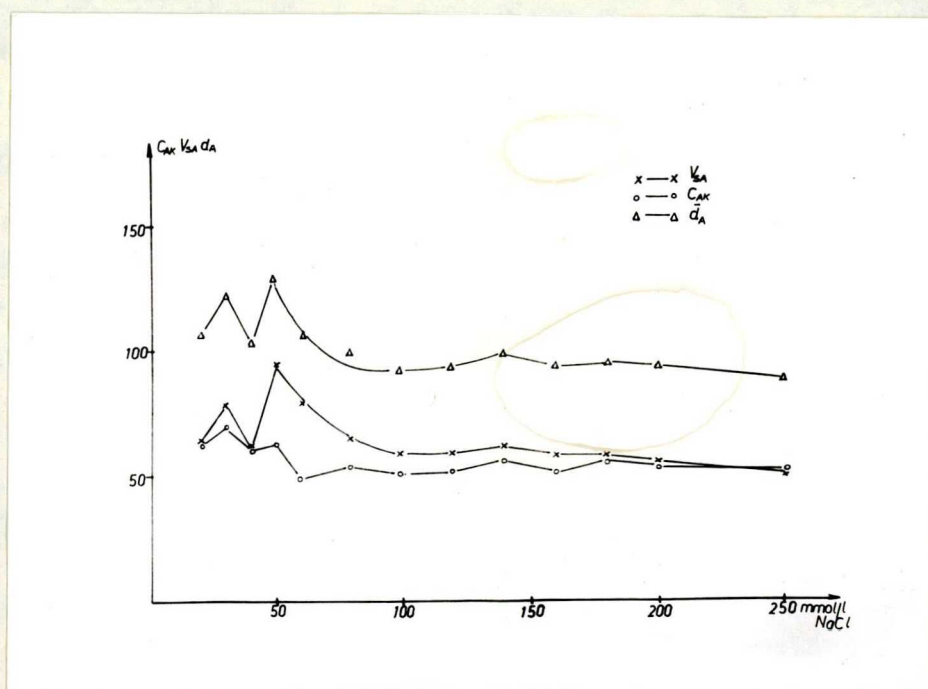


53. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 250 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.

3/b. Az ülepedési görbék kvantitatív kiértékelése

Mivel a NaCl elektrolit mellett mért ülepedési görbék nagy meredekségű lineáris szakasszal indulnak kis szuszpenzió koncentrációknál, a kvantitatív kiértékelésre alkalmaztam a Michaels-Bolger-féle összefüggést /6/ és a hatványfüggvényt /8/.

A kialakult átlagos aggregátum átmérő - d_A - és a lazasság mértékének - C_{AK} -nak számítására a Michaels-Bolger féle összefüggést alkalmaztam. A számolásnál az irodalmi részben leírt módon jártam el, a $Q_0^{1/4,65} - \phi$ függvényeket ábrázolva lineárist kaptam. V_{SA} , C_{AK} , d_A értékeket a 12. táblázat és az 54. ábra mutatja.



54. ábra. C_{AK} , V_{SA} , d_A változása különböző NaCl koncentráció mellett.

12. táblázat

C_{AK} , V_{SA} , d_A változása különböző NaCl koncentráció mellett

NaCl mmol/l	C_{AK}	V_{SA} ml/ó	d_A um
20	62	64	107
30	69	78	122
40	61	61	103
50	62	94	130
60	49	78	106
80	54	64	99
100	51	59	92
120	53	59	94
140	56	62	98
160	52	58	93
180	56	57	95
200	54	55	94

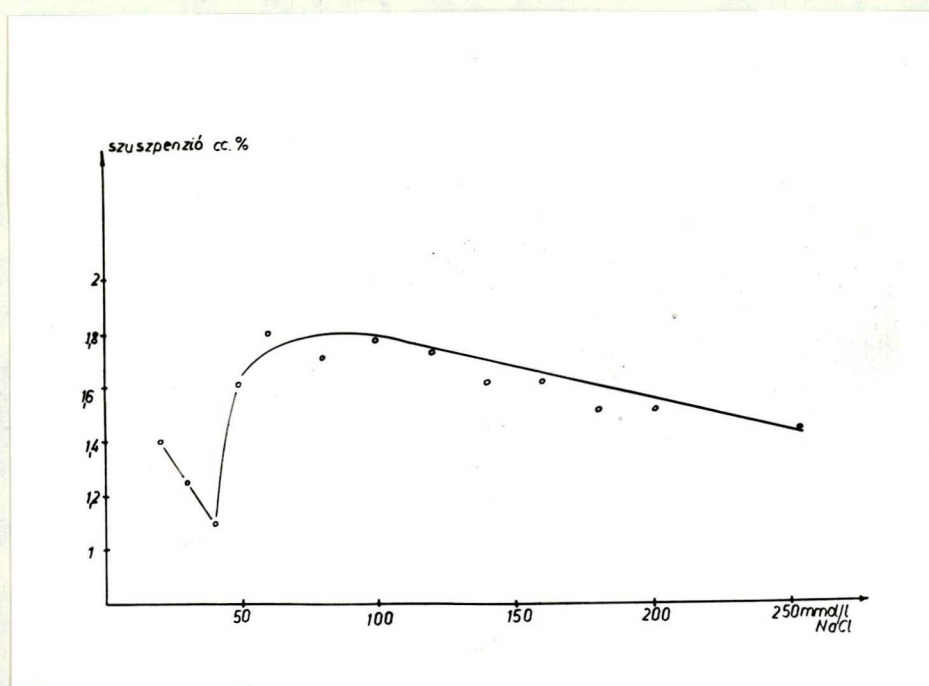
A nagyobb koncentrációkhoz tartozó ülepedési görbék lineáris szakaszából számolt értékek egy sokkal kisebb meredekségű szakaszra esnek. A két különböző meredekségű lineáris metszéséhez tartozó szuszpenzió koncentráció éppen annak a kritikus koncentrációnak felel meg, ahol a nagyobb méretű szerkezetképzés megindul. A töréspont után laza kártyaváz szerkezet kialakulása miatt lappangási szakasszal induló ülepedési görbék jelennek meg. A szerkezetképzéshez szük-

séges minimális szuszpenzió töménységet a NaCl koncentráció függvényében a 13. táblázat és 55. ábra mutatja.

13. táblázat

$Q_0^{1/4,65} - \phi$ görbe töréspontjához tartozó szuszpenzió töménység

NaCl mmol/l	20	30	40	50	60	80	100	120	140	160	180	200
szuszp. cc. %	1,4	1,3	1,1	1,6	1,8	1,7	1,8	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5



55. ábra. Törésponthoz tartozó szuszpenzió koncentráció az NaCl függvényében.

A kapott eredményeből jól átható, hogy 40 mmol/l NaCl koncentráció esetén jelentkezik a legkisebb szuszpenzió tö-

ménységnél a szerkezetképzés. Ebben az esetben a kialakult aggregátumok mérete kisebb, kevesebb folyadéktartalma /12. táblázat/, 50 mmol/l NaCl koncentrációnál maximálisan aggregált állapotba kerül a rendszer, ami megnyilvánul a magas C_{AK} , d_A értékekben, illetve a szerkezetképzéshez szükséges minimális koncentráció megnövekedésében is.

Az ülepedési görbék kiértékelésére alkalmaztam a hatványfüggvényt is. NaCl elektrolit mellett megállapítható, hogy $\underline{x}_i$ és $\underline{n}$ értékek a szuszpenzió koncentráció növekedésével maximumgörbe szerint változnak. A paraméterek változását a mérvadó tényezőkkel a 14.-19. táblázat és az 56.-68. ábra mutatja.

A paraméterek változása jól tükrözi az ülepedési viszonyokat. Na-kaolin NaCl hatására aggregáltabb állapotba kerül, ülepedése gyorsabb. Ennek következtében $\underline{x}_i$ értékei alacsonyak, maximuma is 100-130 perc közt van. $\underline{x}_i$ maximumának helye minden egyes NaCl koncentrációnál 2,5 - 3 % közé esik. $\underline{x}_i$ értékének csökkenése tükrözi az ülepedési görbéknél fellépő keresztező görbéket.

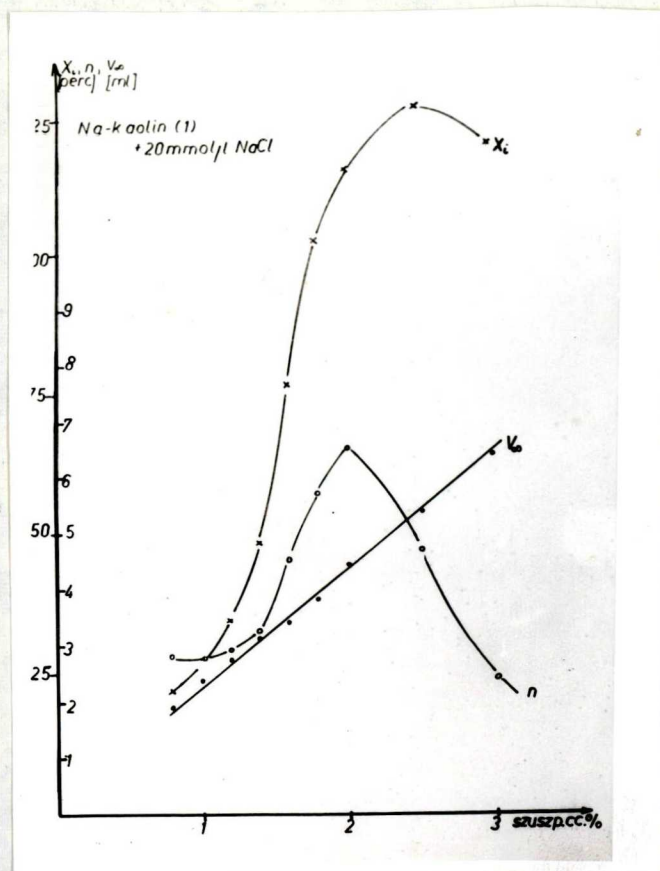
Kis NaCl koncentráció esetén /20 mmol/l, 56. ábra/ nagyobb szerkezetképzés következtében $\underline{x}_i$ maximuma is viszonylag magasabb, 125 perc. A NaCl koncentráció növekedésével a szerkezetképzés magasabb szuszpenzió koncentrációknál következik be, ennek következtében az egyedi aggregátumok gyorsabban ülepednek, ami $\underline{x}_i$ maximumának csökkenésében nyilvánul meg /57.-62. ábra/.

Nagyobb NaCl koncentráció hatására előtérbe kerül a laplap aggregáció, és csökkenti a strukturaképzésben résztvevő

részecskék számát. A megnövekedett adhéziós erőhatások miatt a kialakuló nagyobb aggregátumok gyorsabban ülepednek. Ennek következményeként 200 mmol/l NaCl elektrolit koncentráció mellett már úgy meggyorsul az ülepedés, hogy $\underline{x}_i$ maximuma 80 percre csökken le /83. ábra/.

Az üledéktérfogat V_∞ / változása jól tükrözi, hogy Na-kaolin NaCl rendszernél a szerkezetképzés nem annyira számottevő. Ezért az üledéktérfogat a szuszpenzió koncentráció növekedésével lineárisan és viszonylag kisebb mértékben változik.

$\underline{n}$ paraméterről elmondható, hogy a $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó frakcióra jellemzően a maximum itt is fellép. $\underline{n}$ maximumának helye 2,5 - 3 % szuszpenzió koncentrációhoz esik.

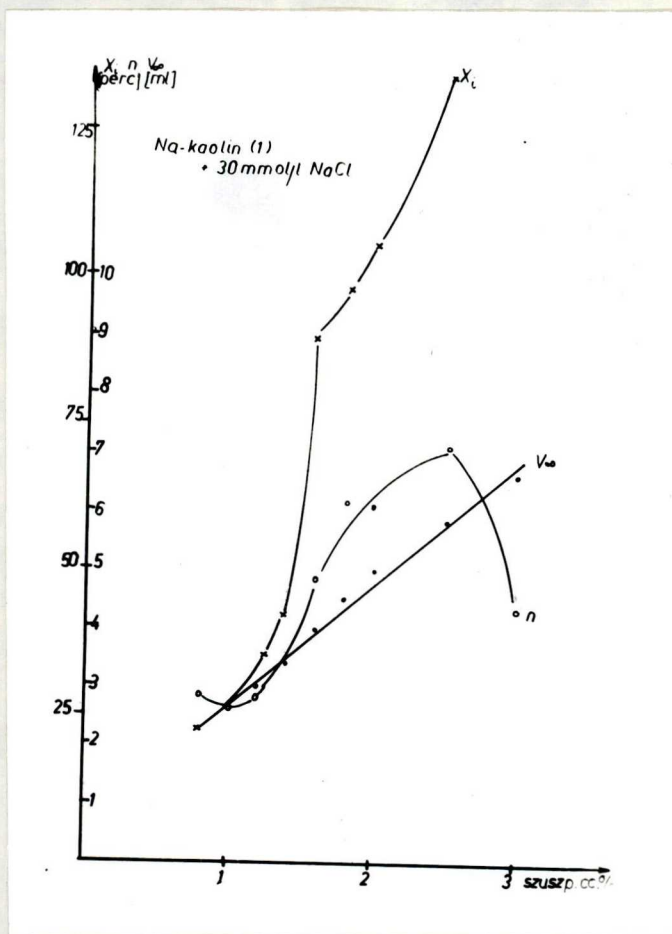


56. ábra. $\underline{x}_i$, $\underline{n}$ és V_∞ paraméterek változása 20 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációnál.

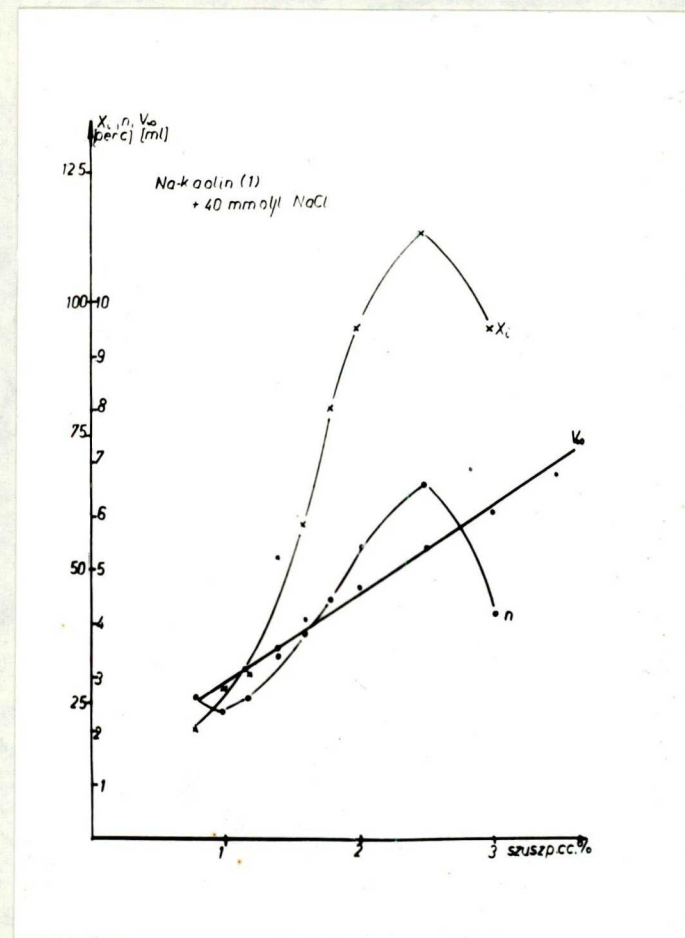
14. táblázat

$\underline{x}_i$, $\underline{n}$ és $\underline{V}_\infty$ paraméterek változása 20; 30 és 40 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációknál

Szuszpen- zió	20 mmol/l NaCl			30 mmol/l NaCl			40 mmol/l NaCl		
cc. %	x_i	n	V_∞	x_i	n	V_∞	x_i	n	V_∞
0,8	22,3	1,9	1,9	23,0	2,87	2,3	19,9	2,67	2,5
1	27,4	2,7	2,4	26,0	2,57	2,7	27,9	2,3	2,7
1,2	34,2	2,94	2,7	36,8	2,84	3,0	30,2	2,6	3,1
1,4	47,8	3,14	3,1	42,1	2,71	3,4	53,2	3,41	3,5
1,6	76,8	4,53	3,4	89,1	4,81	4,0	57,8	3,81	4,1
1,8	102,3	5,7	3,8	97,8	6,2	4,5	76,0	5,3	4,7
2	115,5	6,53	4,4	105,5	6,1	5,0	94,0	6,59	5,4
2,5	127,0	4,7	5,4	136,6	7,1	5,8	113,0	4,1	6,0
3	120,0	2,4	6,4	146,6	4,3	6,6	94,0	1,06	6,7
3,5							90,0	1,1	7,7



57. ábra. x_1 , n és V_∞ paraméterek változása 30 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációnál.

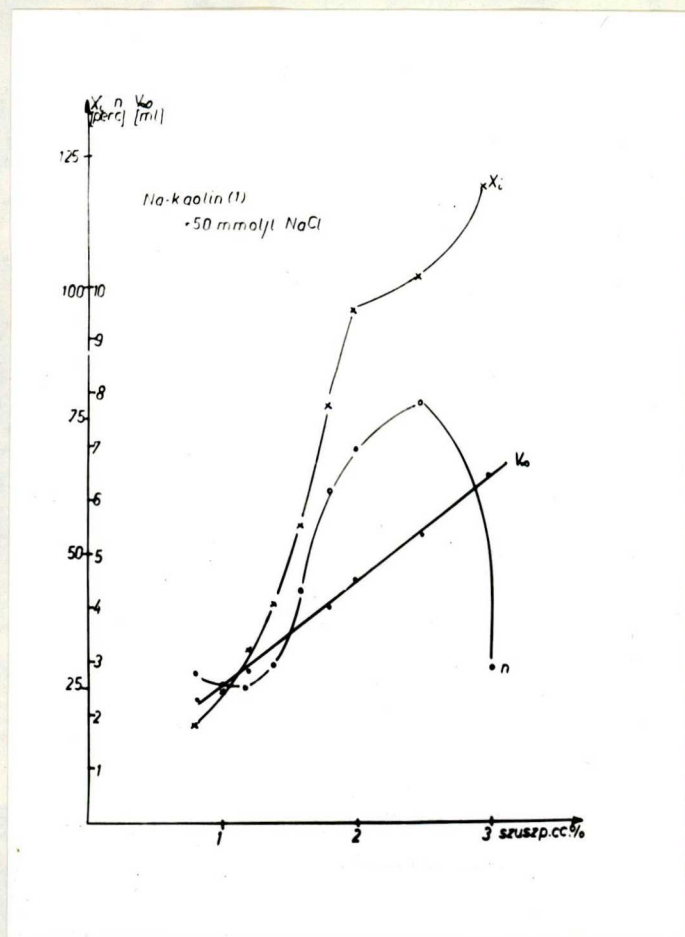


58. ábra. x_1 , n és V_∞ paraméterek változása 40 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációnál.

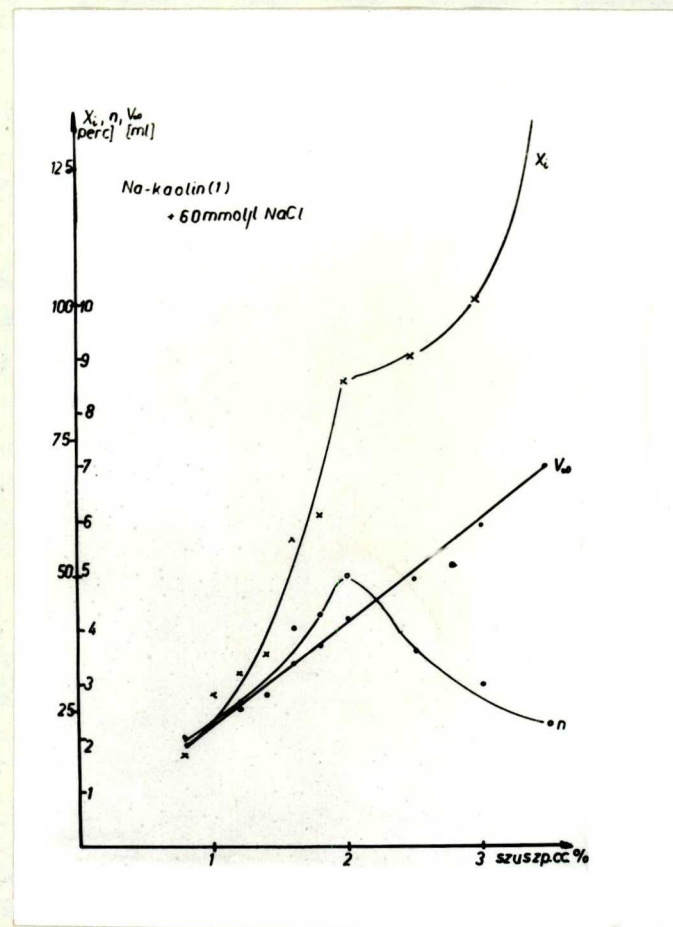
15. táblázat

x_1 , n és V_∞ paraméterek változása 50 és 60 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációknál

Szuszpen- zió konc. %	50 mmol/l NaCl			60 mmol/l NaCl		
	x_1	n	V_∞	x_1	n	V_∞
0,8	17,3	2,86	2,3	17,0	1,95	1,9
1	24,2	2,81	2,6	28,1	2,77	2,3
1,2	31,8	2,44	2,8	31,6	2,65	2,7
1,4	40,3	2,82	3,3	35,4	2,78	3,0
1,6	54,7	4,31	3,7	56,4	4,03	3,4
1,8	77,0	6,1	4,0	61,0	4,25	3,7
2	95,0	6,87	4,5	85,4	5,0	4,2
2,5	101,0	7,78	5,4	90,0	3,13	4,9
3	118,0	2,71	6,4	100,5	3,0	5,9
3,5				149,0	2,24	7,0
4				107,5	1,58	7,9



59. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 50 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációnál.

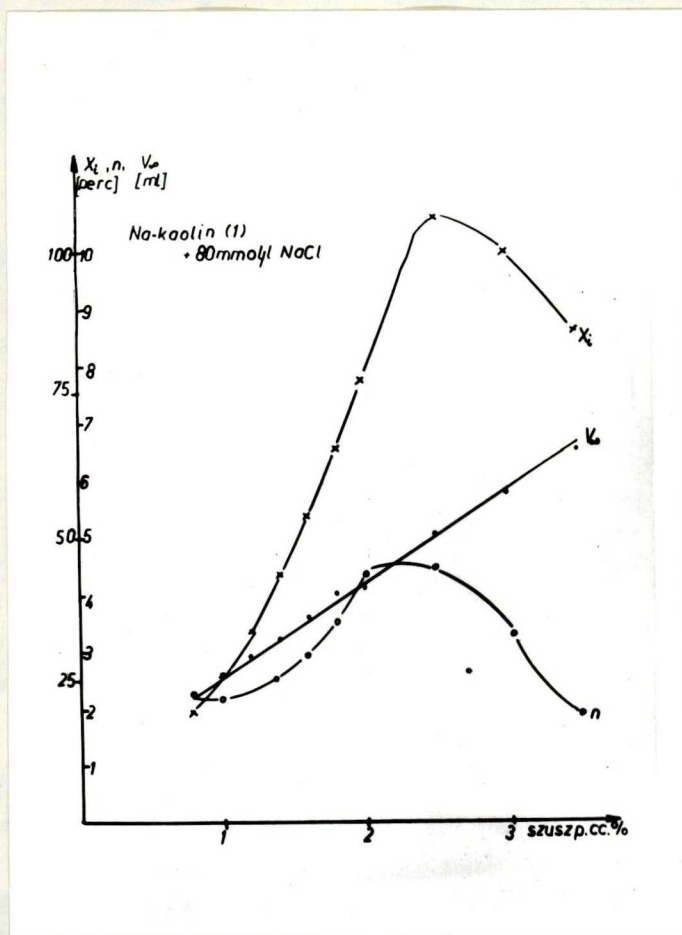


60. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 60 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációnál.

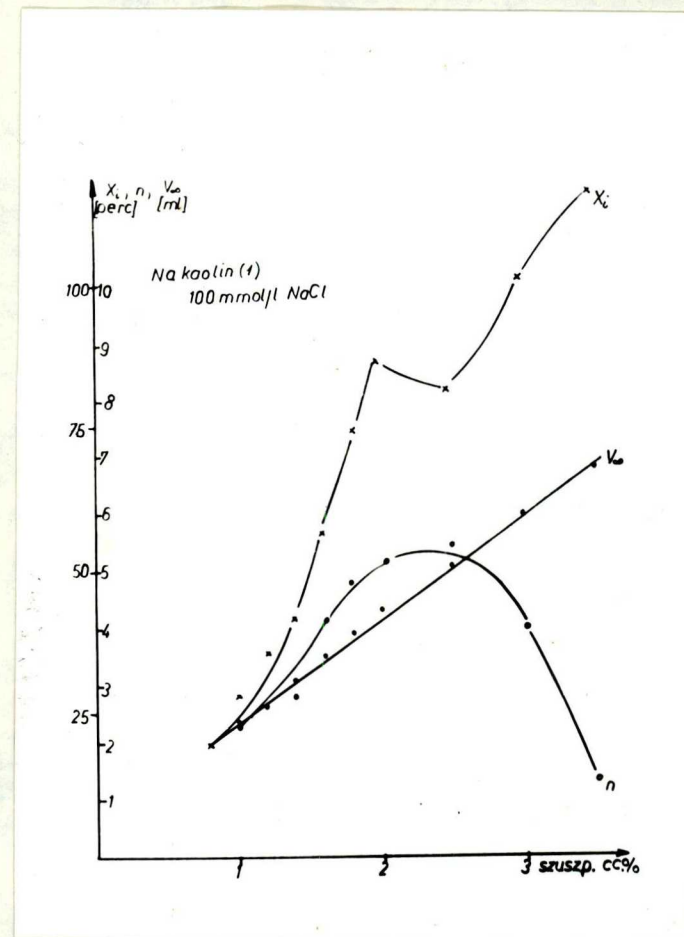
16. táblázat

$\underline{x}_i$, $\underline{n}$ és $\underline{V}_\infty$ változása 80 és 100 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációnál

Szuszpenzió konc. %	80 mmol/l NaCl			100 mmol/l NaCl		
	$\underline{x}_i$	$\underline{n}$	$\underline{V}_\infty$	$\underline{x}_i$	$\underline{n}$	$\underline{V}_\infty$
0,8	18,8	2,22	2,2	19,1	2,02	2,0
1	25,6	2,15	2,5	27,8	2,25	2,4
1,2	33,0	2,6	2,9	35,6	2,69	2,6
1,4	43,1	2,48	3,2	40,7	2,65	3,1
1,6	53,2	2,91	3,6	55,7	3,88	3,5
1,8	65,0	3,45	4,0	74,0	4,71	3,9
2	76,1	4,21	4,3	85,8	5,05	4,3
2,5	104,5	4,4	5,0	81,4	5,38	5,0
3	98,2	3,25	5,7	100,5	3,91	5,9
3,5	97,0	1,78	6,4	115,0	1,27	6,7
4	85,0	1,35	7,4			



61. ábra. x_1 , n és V_∞ paraméterek változása 80 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.

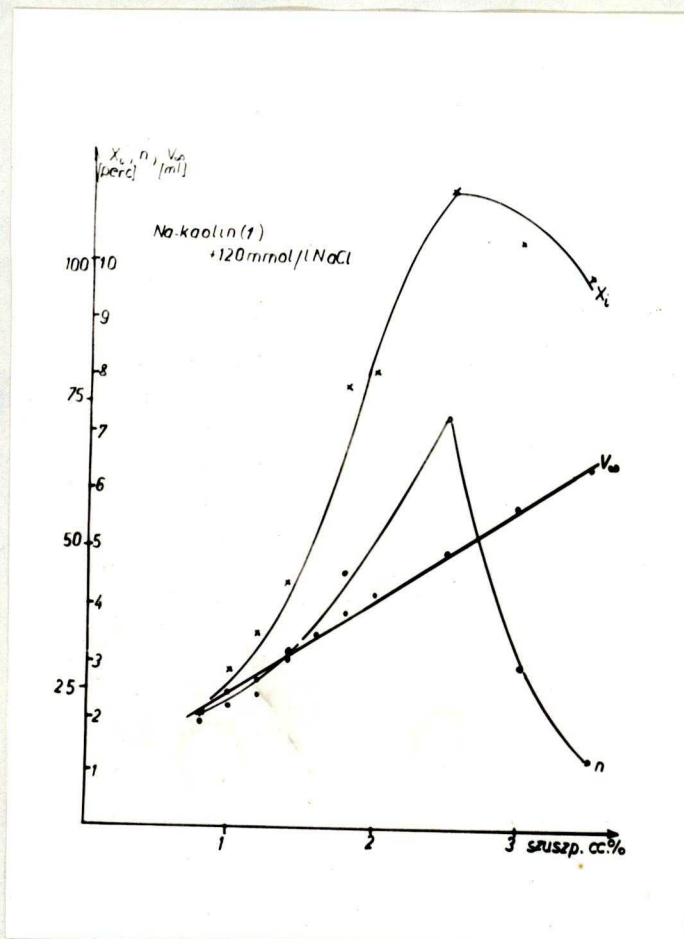


62. ábra. x_1 , n és V_∞ paraméterek változása 100 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.

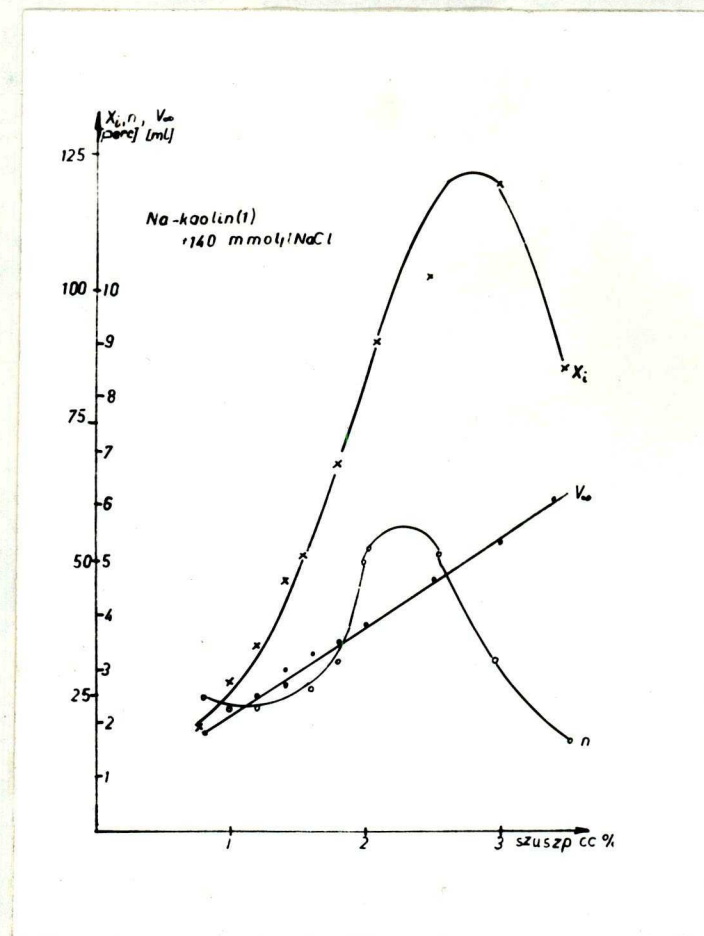
17. táblázat

$\bar{x}_i$, n és V_∞ paraméterek változása 120 és 140 mmol/l NaCl elektrolit koncentráció mellett

Szuszpen- zió konc. %	120 mmol/l NaCl			140 mmol/l NaCl		
	$\bar{x}_i$	n	V_∞	$\bar{x}_i$	n	V_∞
0,8	21,5	1,96	2,2	19,1	2,45	1,8
1	28,7	2,23	2,5	27,5	2,25	2,1
1,2	35,4	2,3	2,7	34,0	2,27	2,5
1,4	44,0	3,17	3,1	46,2	2,71	3,0
1,6	52,5	3,46	3,6	50, ⁰	2,62	3,3
1,8	78,1	4,62	3,9	67,0	3,08	3,5
2	80,5	5,05	4,2	90,5	5,15	3,8
2,5	112,5	7,25	4,9	94,0	5,15	4,6
3	102,0	2,99	5,7	120, ⁰	3,21	5,3
3,5	98,0	1,23	6,5	85,0	1,65	6,1



63. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 120 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációnál.

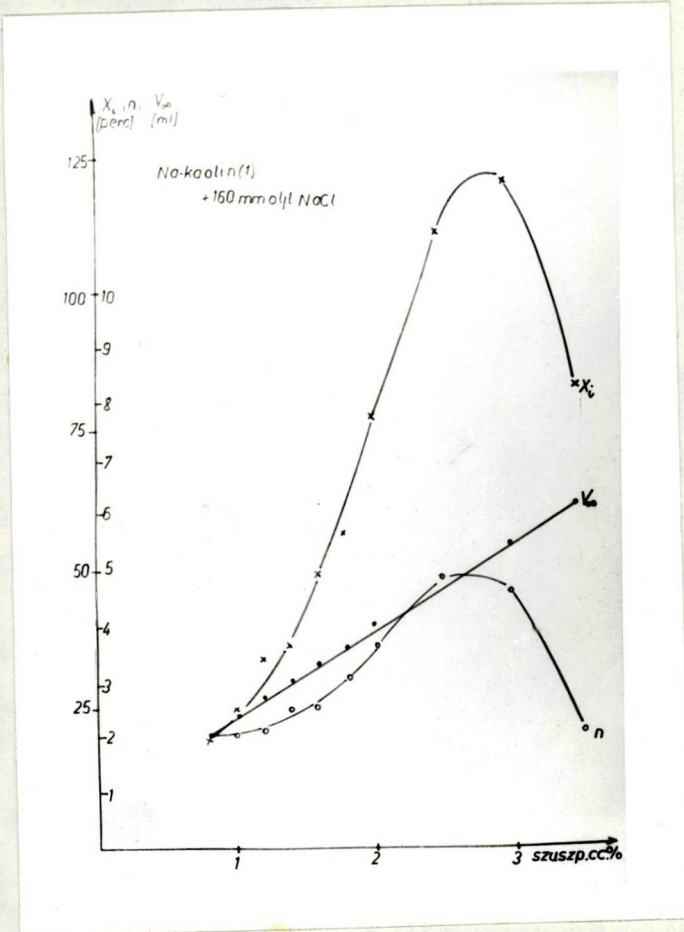


64. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 140 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációnál.

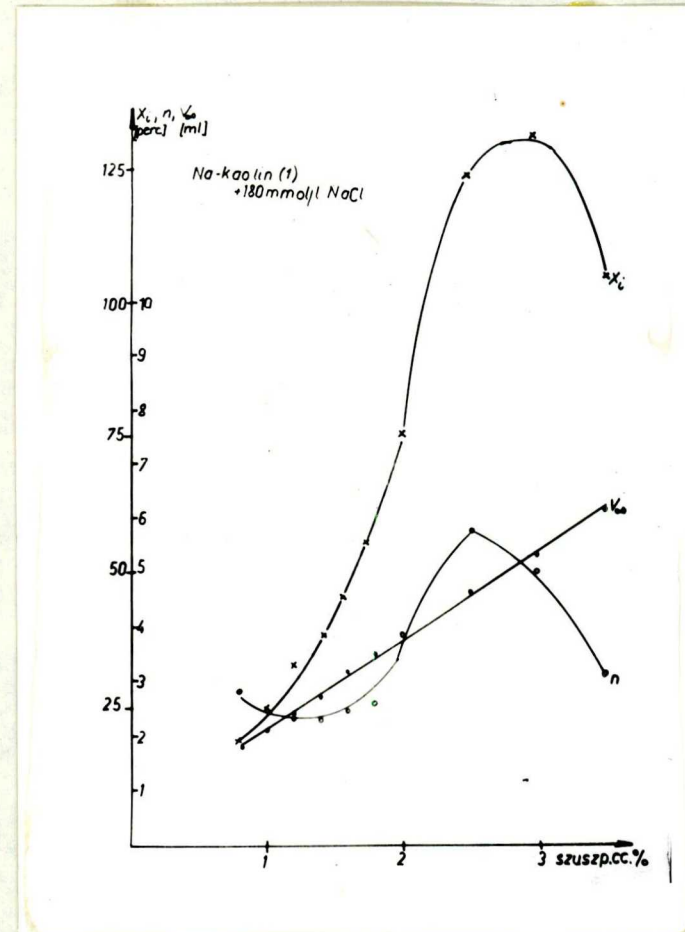
18. táblázat

x_i , n és V_∞ paraméterek változása 160 és 180 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációnál

Szuszpen- zió konc. %	160 mmol/l NaCl			180 mmol/l NaCl		
	x_i	n	V_∞	x_i	n	V_∞
0,8	19,2	2,12	2,0	18,5	2,83	1,8
1	25,6	2,08	2,4	25,0	2,1	2,1
1,2	33,8	2,14	2,7	32,8	2,36	2,4
1,4	35,9	2,48	3,0	38,7	2,29	2,7
1,6	47,0	2,46	3,3	44,2	2,34	3,1
1,8	52,5	2,99	3,6	54,2	2,57	3,5
2	77,2	3,6	4,0	74,5	3,85	3,8
2,5	110,0	4,82	4,8	123,0	5,72	4,6
3	120,0	4,7	5,4	131,0	4,95	5,3
3,5	82,0	2,08	6,1	114,0	3,06	6,1



65.ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 160 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.

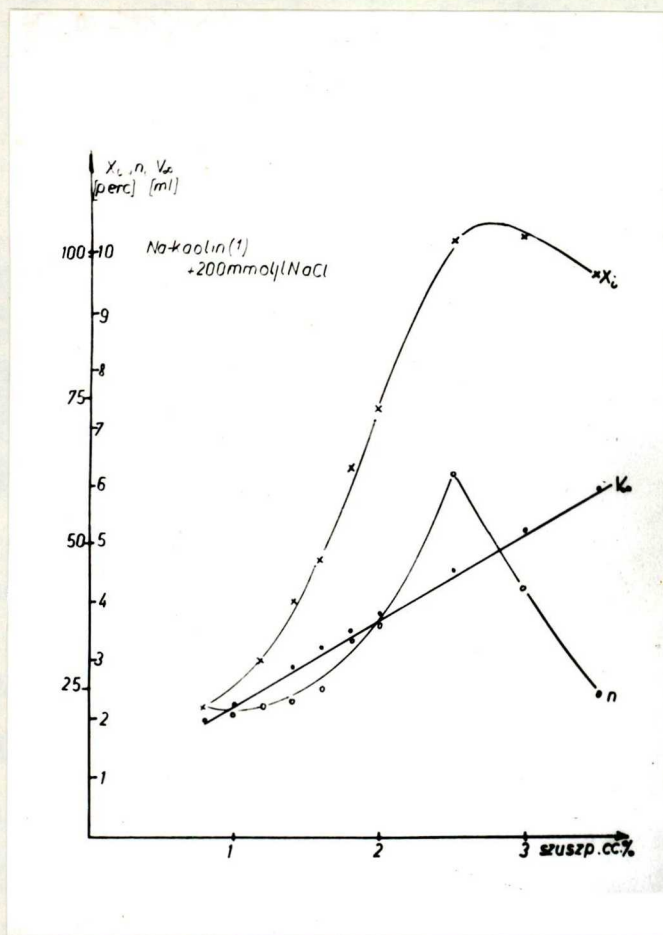


66.ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 180 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.

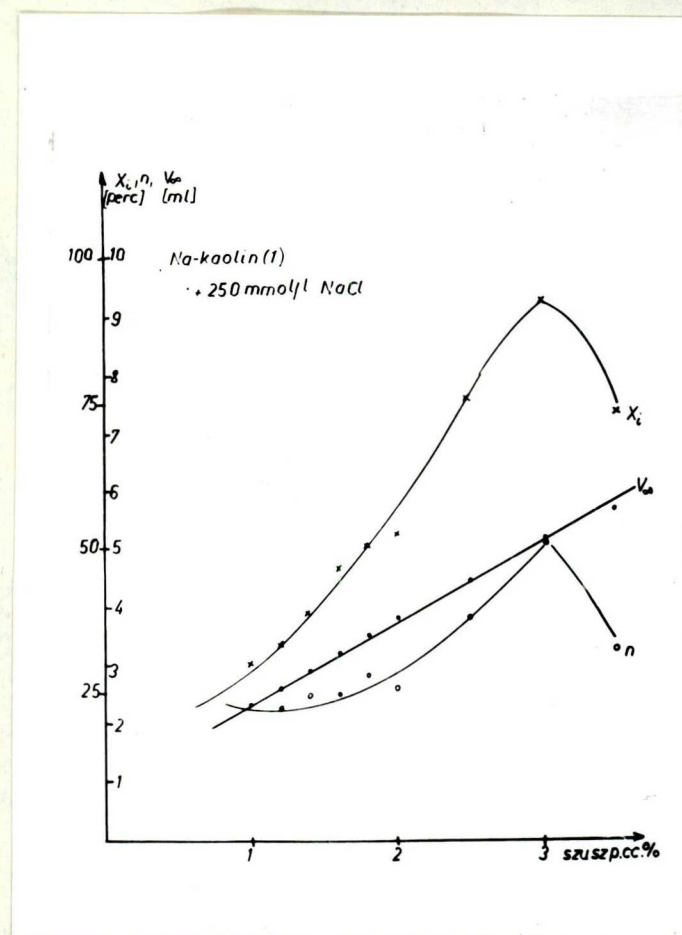
19. táblázat

x_i , n és V_∞ paraméterek változása 200 és 250 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációnál

Szuszpen- zió konc. %	200 mmol/l NaCl			250 mmol/l NaCl		
	x_i	n	V_∞	x_i	n	V_∞
0,8	22,0	2,33	2,0	23,2	2,48	2,0
1	22,5	2,12	2,2	30,2	2,65	2,3
1,2	29,5	2,18	2,5	33,0	2,23	2,6
1,4	40,2	2,21	2,9	37,8	2,45	2,9
1,6	46,0	2,51	3,2	48,2	2,48	3,2
1,8	62,8	3,41	3,5	51,5	2,8	3,5
2	73,5	3,59	3,8	52,5	2,57	3,8
2,5	102,0	6,26	4,5	75,0	3,77	4,4
3	102,5	4,17	5,2	95,0	5,1	5,0
3,5	96,5	2,4	5,9	88,0	3,2	5,6
4	63,0	1,32	6,6	73,0	1,65	6,2



67. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 200 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.



68. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 250 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációjánál.

3/c. CaCl_2 hatása a Na-kaolin ülepedésére

Hasonló méréseket végeztem különböző, de egy sorozaton belül állandó CaCl_2 koncentráció mellett is. Vizsgáltam a szuszpenzió koncentráció növekedésének hatását az ülepedésre.

Az ülepedés 1 mmol/l CaCl_2 -től kezdve minden szuszpenzió koncentrációnál jól mérhető. Éles határfelülettel ülepedtek a rendszerek, de méréseket végeztem 0,6 mmol/l elektrolit koncentráció mellett is. Ebben az esetben a rendszer kissé nehezebben mérhető. A kialakult éles határfelület felett ugyanis egy nagyon kis koncentrációju diffúz réteg is észlelhető közepes szuszpenzió koncentrációk mellett.

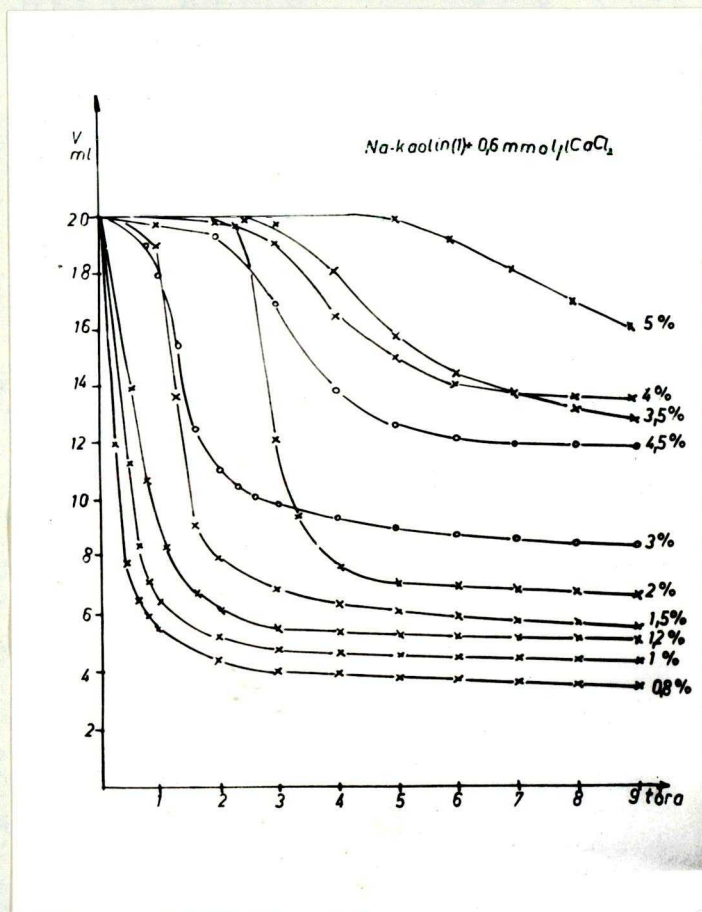
Az alkalmazott elektrolit koncentrációk tehát: 0,6; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 13; 16; 19; 24; 27; 30 mmol/l. A szuszpenzió koncentrációja pedig: 0,8; 1; 1,2; 1,4; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; vegyes százalék volt.

Az ülepedési görbéket a 69.-85. ábrák mutatják.

Kis szuszpenzió koncentrációk esetén 0,6 mmol/l CaCl_2 -nál szemmel látható aggregátumok alakulnak ki, az ülepedés gyors, nagy meredekségű lineáris szakasszal induló görbéket kaptam. /69. ábra/ A szuszpenzió koncentráció növekedésével kártyaváz struktúra kialakulására nyílik lehetőség, amely olyan szilárd, hogy összeomlásához, azaz a konstans ülepedési sebesség kialakulásához 3-4 órára is szükség van.

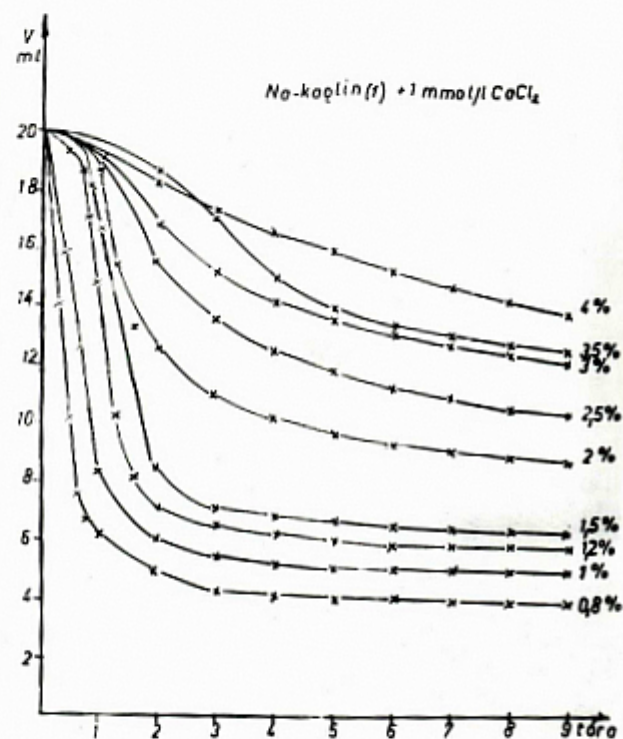
A 3 és 4,5 % szuszpenzió koncentrációnál kialakult szerkezet hamarabb összeomlik, az ülepedési görbék a kisebb koncentrációkhoz tartozók alatt futnak. Ez azzal magyarázható,

hogy bonyolult aggregációs állapot alakul ki, a tömény szuszpenziókra jellemző ülepedési görbék azonban csak 5 % szuszpenzió koncentráció fölött jelentkeznek.

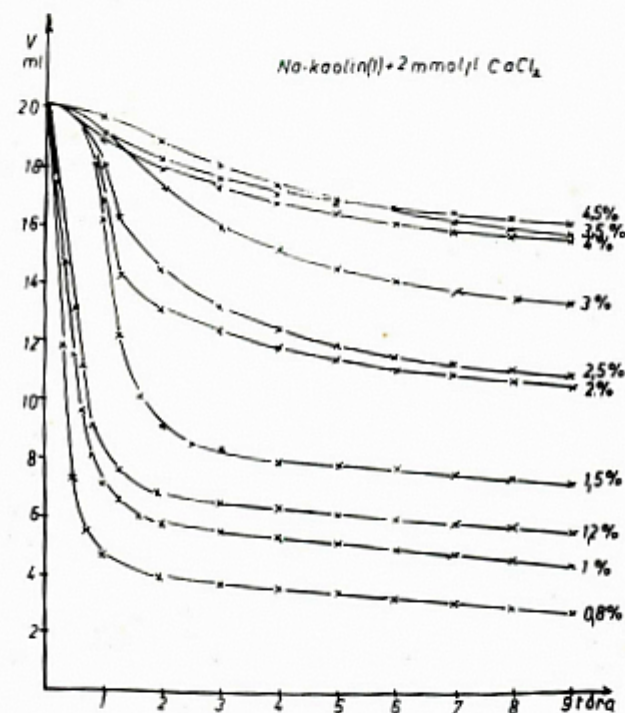


69. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 0,6 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.

Az elektrolit koncentrációt növelve úgy tűnik, hogy az ülepedési viszonyok kicsit egyszerűbbé válnak. Kis koncentrációban nagy meredekségű szakasszal, később lappangási szakasszal induló görbetípus szerint ülepsznek. A lappangási szakasz hossza különböző, jelezve, hogy nem azonos szilárdságu a kialakult struktúra.



70. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 1 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

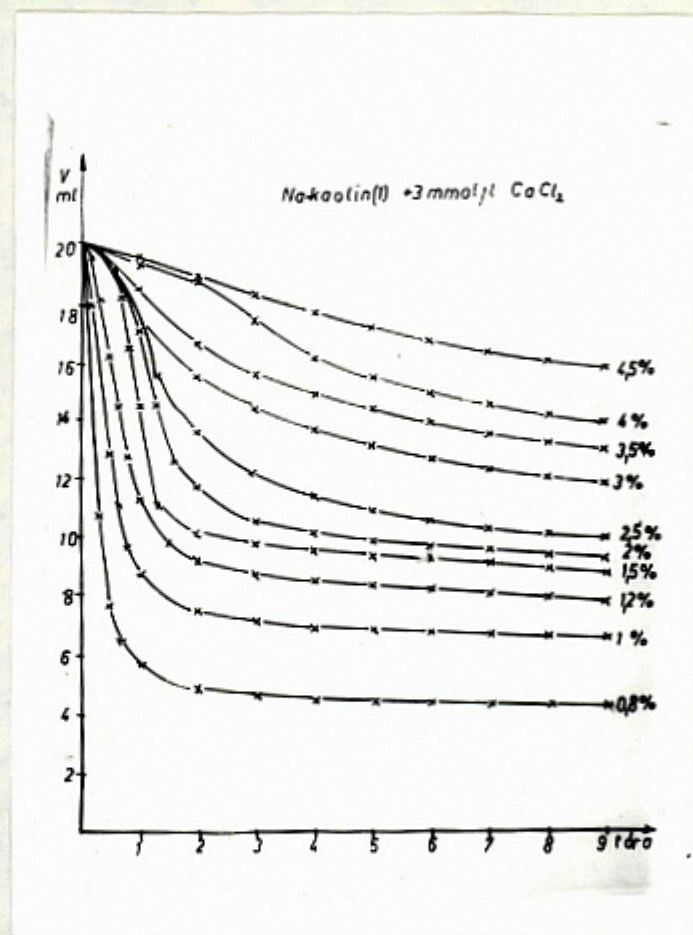


71. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 2 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

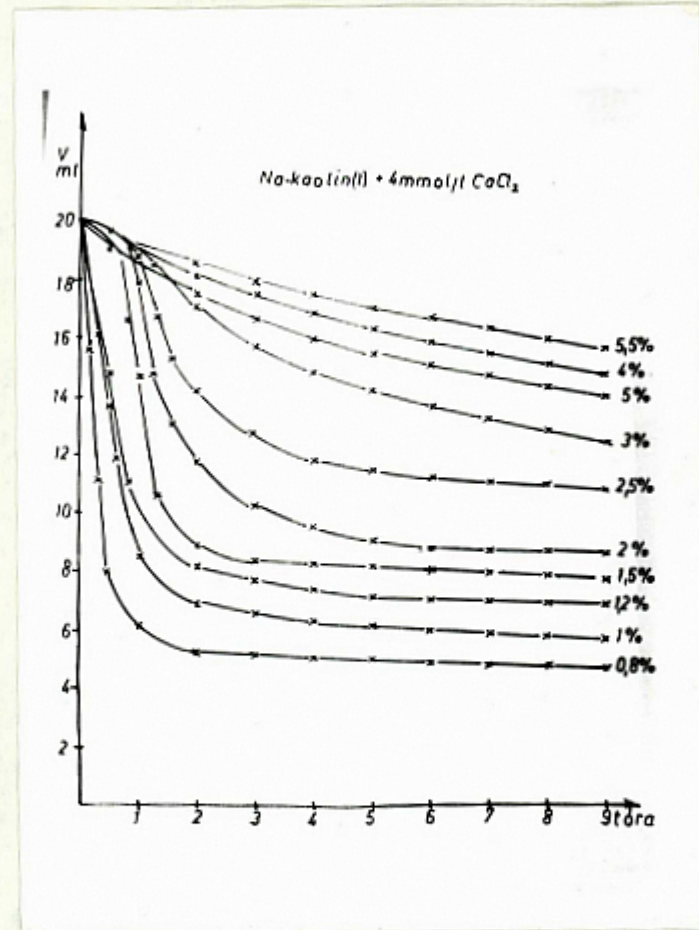
A keresztező görbék 1; 2; 4 mmol/l CaCl_2 mellett jól kimérhetők, majd eltűnnek magasabb elektrolit koncentrációknál. 9 mmol/l CaCl_2 -nál a görbék kereszteződése újra fellép, majd 10 és 13 mmol/l CaCl_2 -nál még kifejezettebbé válik. Nagyobb elektrolit koncentrációk mellett ez a keresztezés nem jelentkezik, az ülepedési görbék a szuszpenzió koncentrációval közel arányosan változnak.

Amint tehát látható - és várható is - a két elektrolit közül a CaCl_2 fejt ki nagyobb hatást az ülepedésre. Ez magyarázható egyrészt az értékűség szabályával, mely szerint Ca^{2+} ionok nagyobb hatást fejtenek ki, mint az egyértékű Na^+ ionok. Másrészt Na-kaolin esetén a cserepozícióban levő Na^+ ionok CaCl_2 hatására Ca^{2+} ionokra cserélődhetnek ki, illetve a két-fajta ion miatt az elektromos kettősrétegben bonyolult viszonyok jönnek létre, ez pedig a struktúra kialakulását befolyásolja.

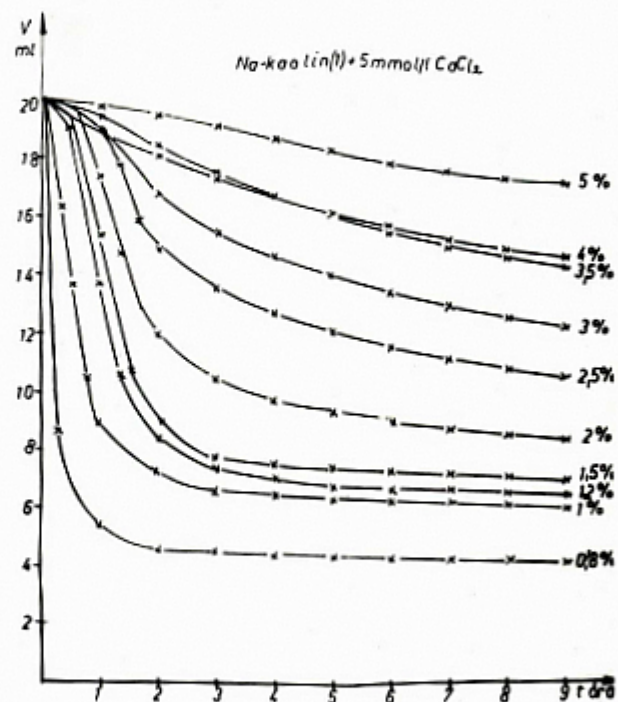
A CaCl_2 elektrolit nagyobb hatása azzal is magyarázható, hogy a két értékű Ca^{2+} ionok a bázislapokon illetve éleken elhelyezkedve, mintegy hidképzőként szerepelnek és emiatt nagyobb lehetőség nyílik a kártyaváz szerkezet kialakulására.



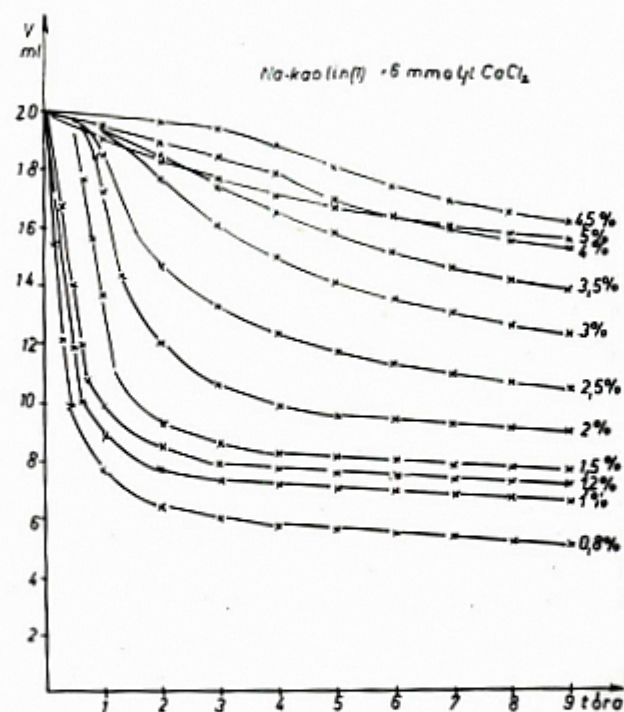
72. ábra. Na-kaolin /I/ ülepedése 3 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.



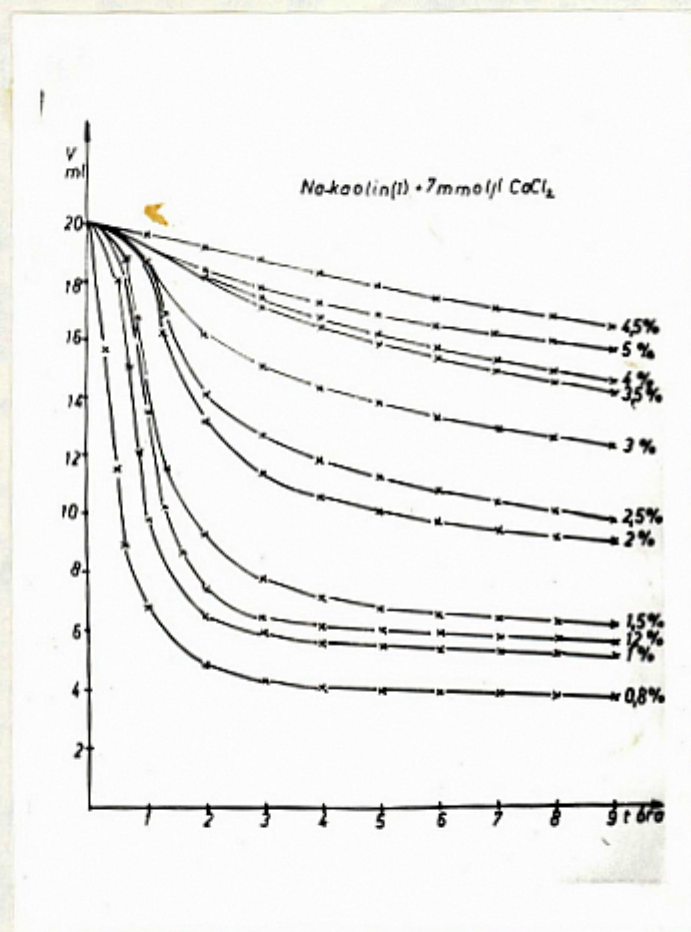
73. ábra. Na-kaolin /I/ ülepedése 4 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.



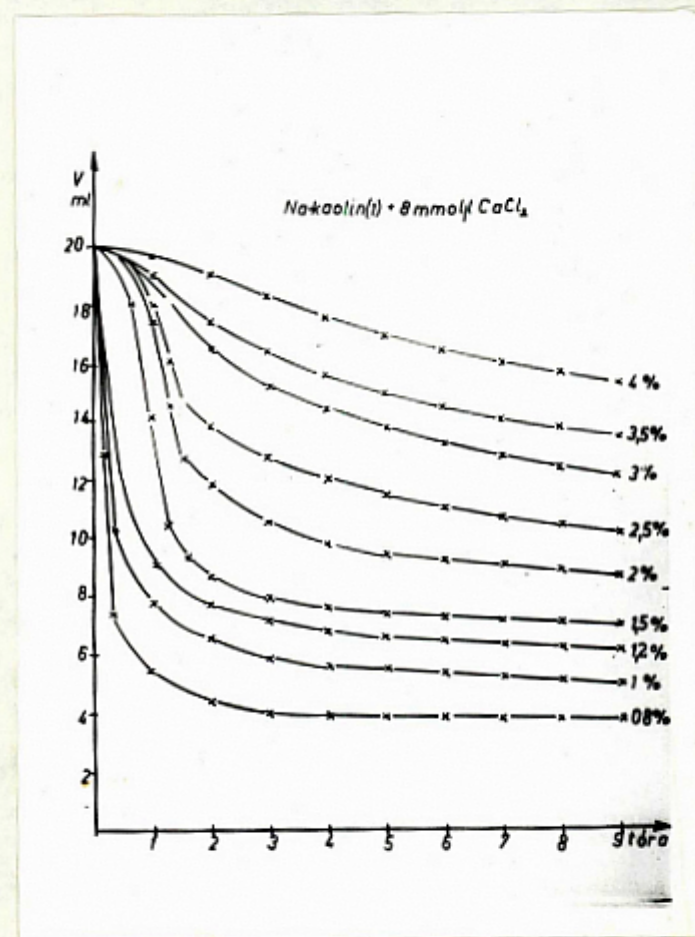
74. ábra. Na-kaolin /l/ ülepedése 5 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.



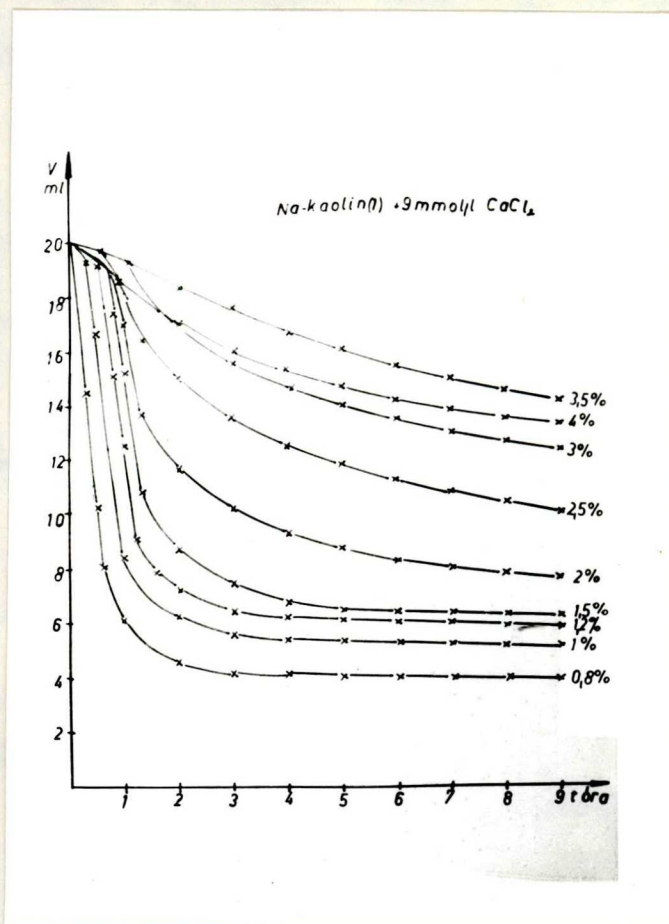
75. ábra. Na-kaolin /l/ ülepedése 6 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.



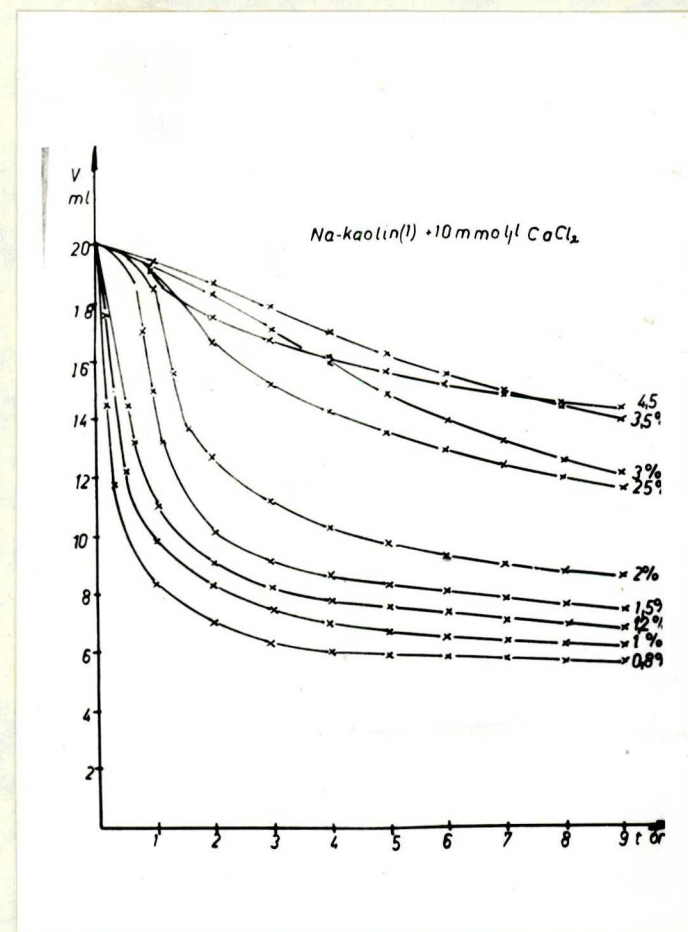
76. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 7 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.



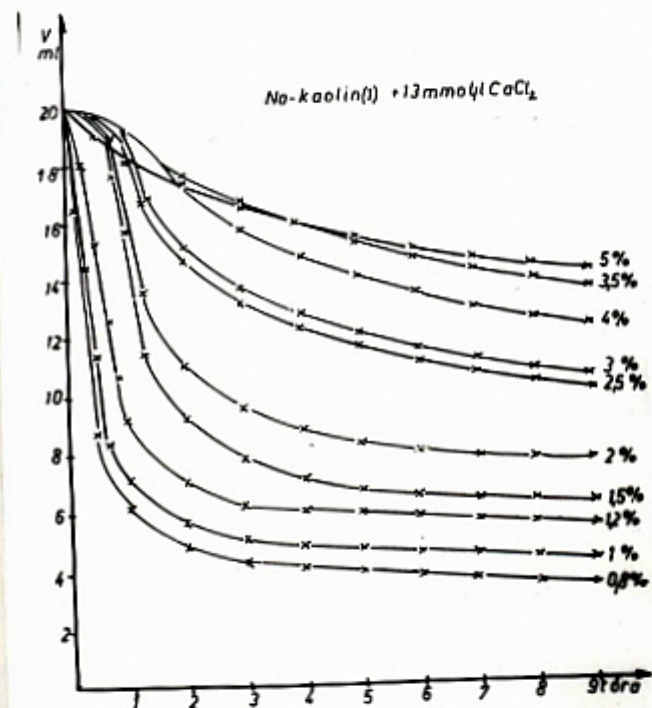
77. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 8 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.



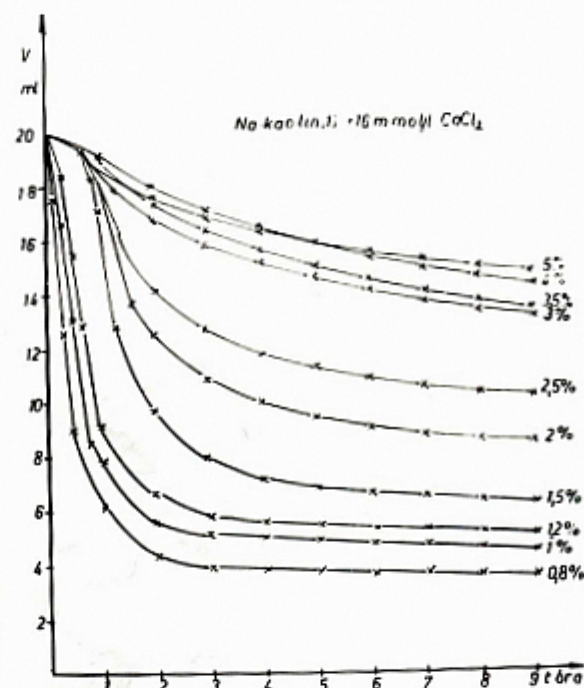
78.ábra. Na-kaolin /l/ ülepedése 9 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.



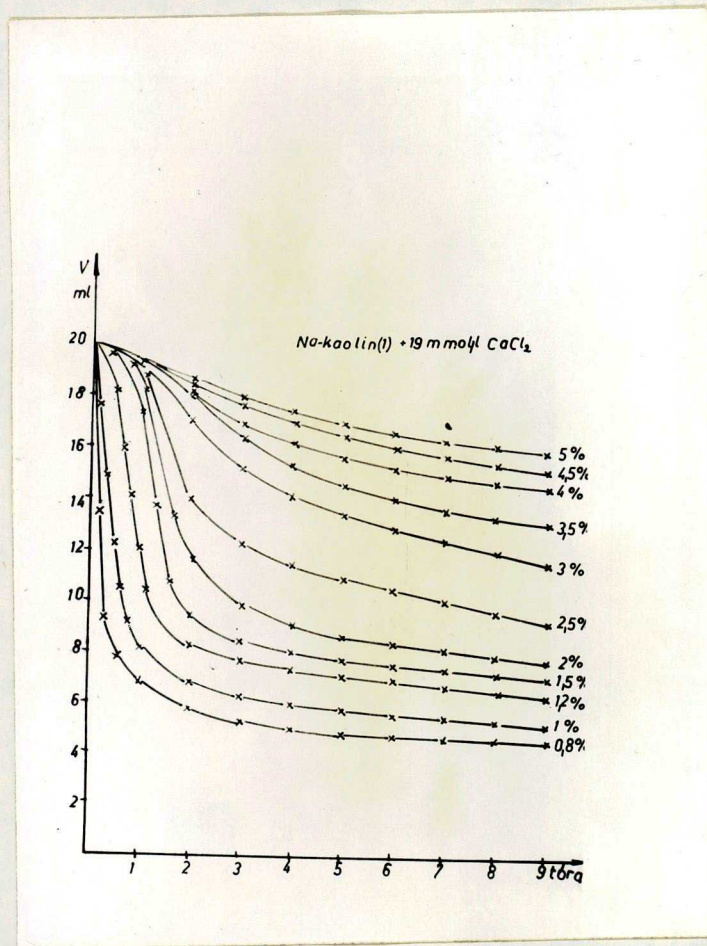
79.ábra. Na-kaolin /l/ ülepedése 10 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.



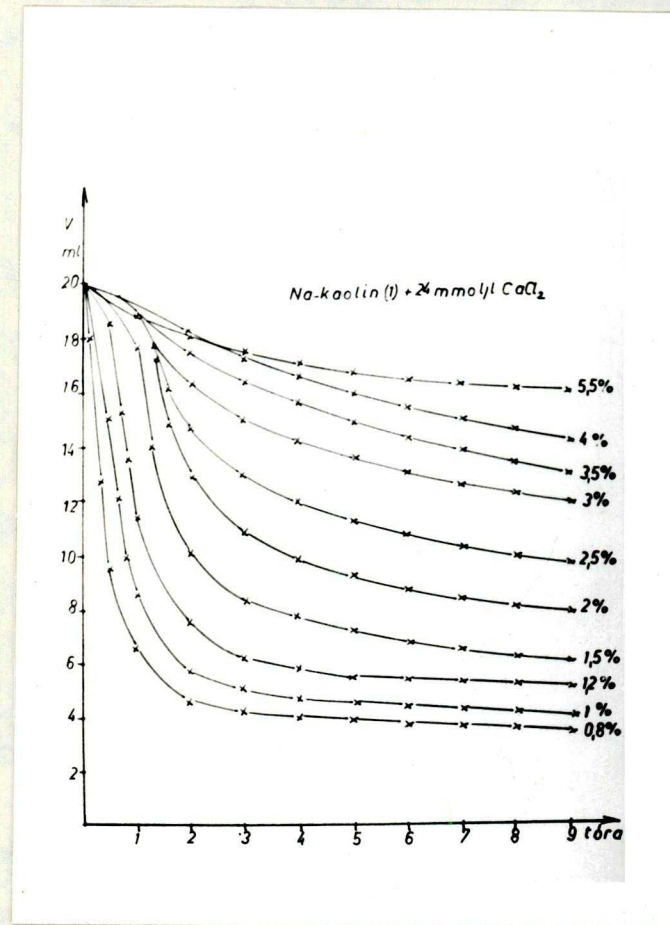
80. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 13 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.



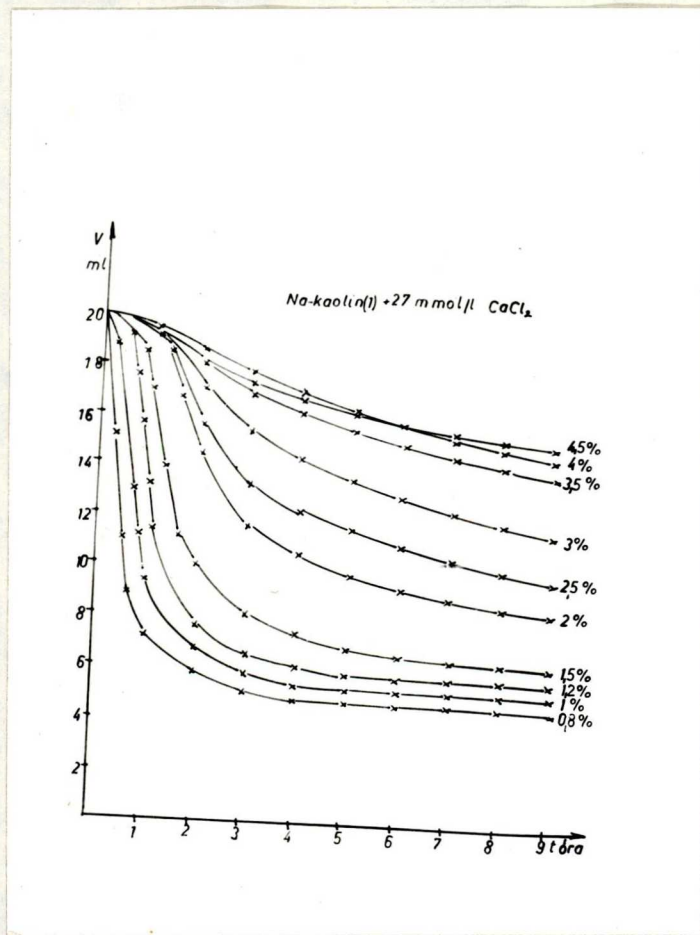
81. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 16 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.



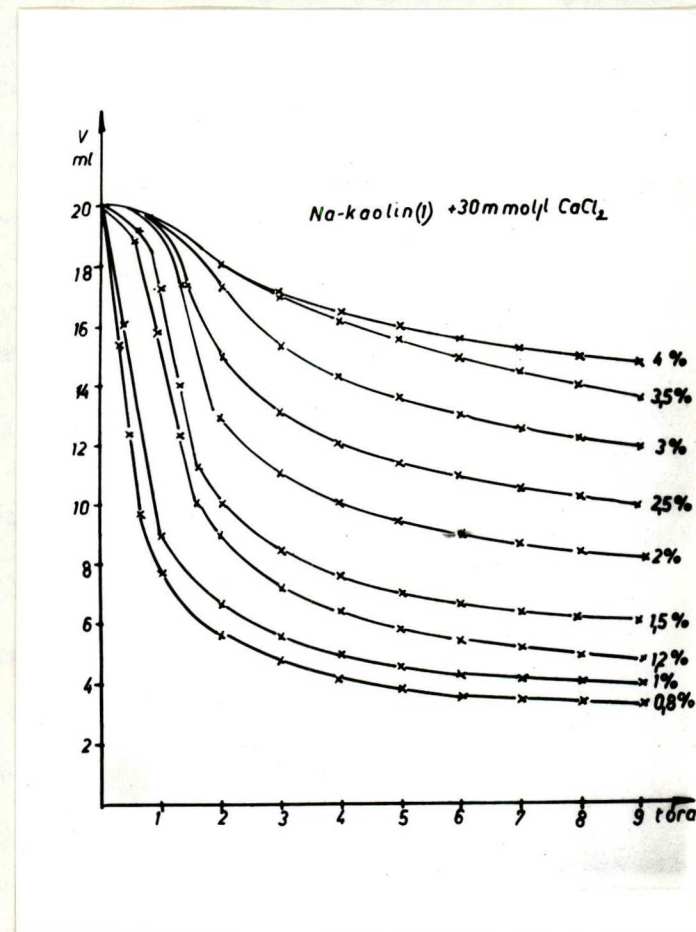
82. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 19 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.



83. ábra. Na-kaolin /1/ ülepedése 24 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.



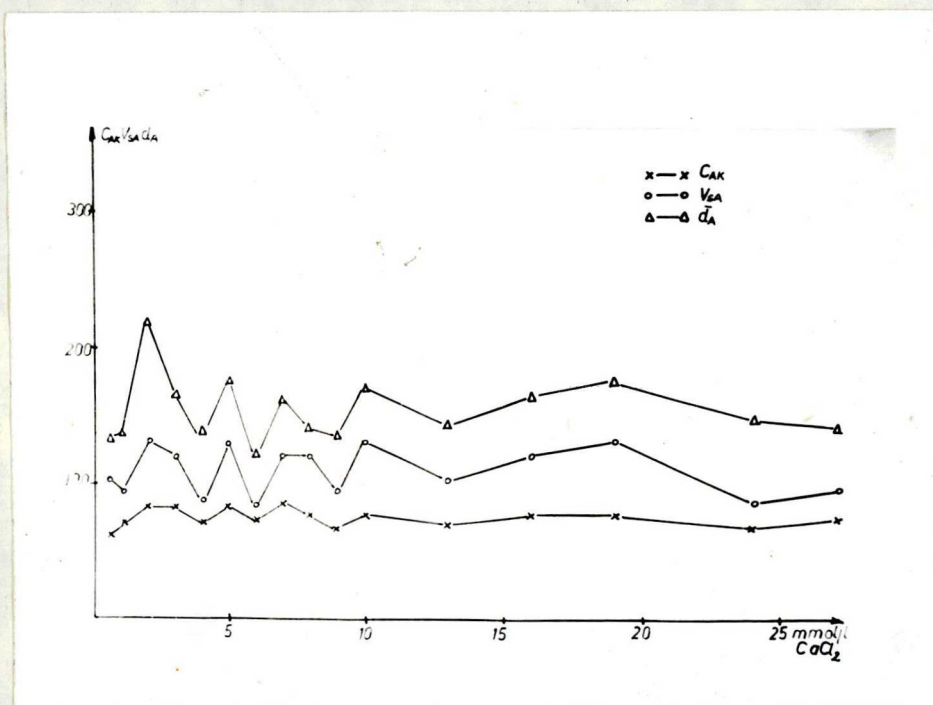
84. ábra. Na-kaolin /1/ ülepédése 27 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.



85. ábra. Na-kaolin /1/ ülepédése 30 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

3/d. Az ülepedési görbék kvantitatív kiértékelése

A CaCl_2 elektrolit hatására kapott ülepedési görbék kiértékelésére is alkalmaztam a Michaels-Bolger-féle összefüggést. /6/ A kapott C_{AK} , d_A és V_{SA} értékeket a 20. táblázat és a 86. ábra mutatja.



86. ábra. C_{AK} , V_{SA} és d_A változása a CaCl_2 elektrolit függvényében.

Az ábrából jól látható, hogy kis CaCl_2 koncentráció esetén a paraméterek minimum-maximum-minimum jellegűek. A görbe nagy mértékű változása azt jelzi, hogy CaCl_2 hatására a Na-kaolin többfajta aggregációs állapoton megy keresztül. A CaCl_2 koncentráció növekedésével a minimum-maximum jelleg fokozatosan eltűnik, az extremitások csökkennek, jelezve, hogy kevésbé labilis lap-lap aggregációju szerkezet

alakul ki, melyre kisebb befolyással van az elektrolit koncentráció növekedése.

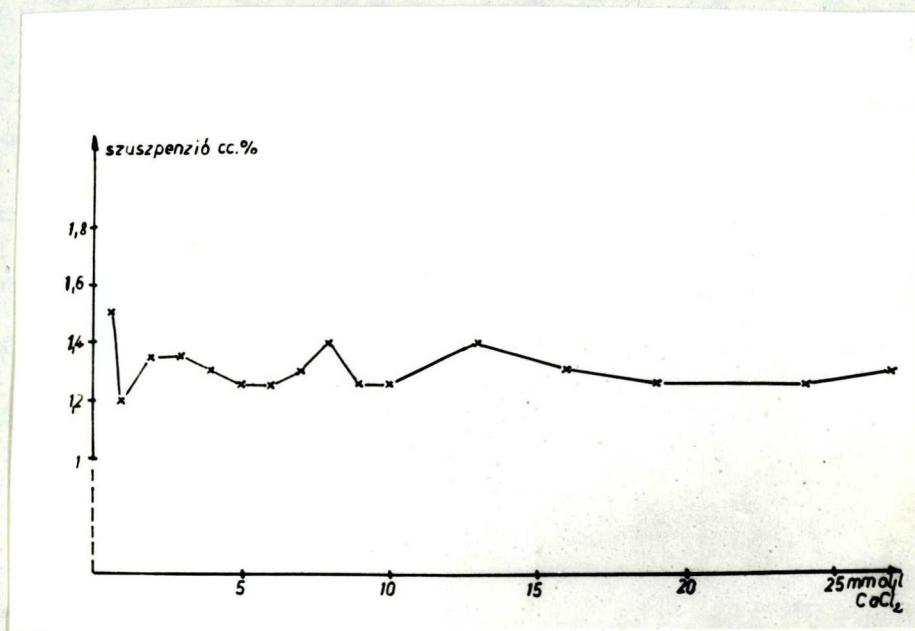
20. táblázat

C_{AK} , V_{SA} , d_A változása $CaCl_2$ elektrolit függvényében

$CaCl_2$ mmol/l	C_{AK}	V_{SA} ml/ó	d_A um
0,6	61	102	133
1	68	96	135
2	81	131	219
3	81	120	166
4	73	88	138
5	83	131	177
6	76	84	123
7	86	120	162
8	76	120	140
9	68	94	135
10	77	131	170
13	69	102	142
16	78	120	164
19	78	131	173
24	68	89	141
27	74	94	148

A két különböző meredekségű szakasz metszéspontjához tartozó szuszpenzió koncentráció megadja a szerkezetképzéshez

szükséges minimális koncentrációt. Értékét a 21. táblázat és 87. ábra mutatja.



87. ábra. A törésponthoz tartozó szuszpenzió koncentráció CaCl_2 elektrolit függvényében.

Megállapítható, hogy egészen kis elektrolit koncentráció mellett nagyobb szuszpenzió töménység szükséges az összefüggő szerkezet kialakulásához. Ez az ülepedési görbéből is látszik, mert kis koncentrációkban szemmel láthatóan nagy aggregátumok ülepednek, nincs összefüggő szerkezet. Az elektrolit koncentráció további növelésével hamarabb elérhető a szerkezetképzéshez szükséges minimális szuszpenzió töménység. Ez a továbbiakban csak jelentéktelen ingadozást mutat.

21. táblázat

A törésponthoz tartozó szuszpenzió koncentráció változása a CaCl_2 elektrolit függvényében.

CaCl_2 mmol/l	0,6	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Szuszp. cc. %	1,6	1,2	1,35	1,35	1,3	1,25	1,25	1,3	1,4	1,25

CaCl_2 mmol/l	10	13	16	19	24	27	30
Szuszp. cc. %	1,25	1,4	1,3	1,25	1,25	1,3	1,3

Összevetve a 13. táblázattal megállapítható, hogy a Na-kaolin szerkezetképzési hajlamára a CaCl_2 -nak már jóval kisebb koncentrációban van hatása, mint a NaCl-nak, ami megnyilvánul abban, hogy már alacsonyabb koncentrációnál jelentkezik a szerkezetképzés, azaz megjelennek a II. típusu ülepedési görbék.

A CaCl_2 elektrolit mellett mért ülepedési görbékből a hatványfüggvény /8/ segítségével számolt $\underline{x}_1$, $\underline{n}$ és $\underline{V}_\infty$ paramétereket a 22.-29. táblázat tartalmazza. A szuszpenzió koncentrációval való változást pedig a 88.-104. ábra mutatja.

A görbék általános lefutására jellemző, hogy $\underline{V}_\infty$ értékei a szerkezetképzés miatt elhajlást mutatnak, $\underline{x}_1$ és $\underline{n}$ paraméterek viszont maximum görbe szerint változnak a szuszpenzió koncentrációval.

A 88. ábrán láthatók a $0,6 \text{ mmol/l CaCl}_2$ elektrolit koncentráció mellett mért ülepedési görbékéből számolt paraméterek.

x_1 paraméter változása jól tükrözi az ülepedési viszonyokat. A 3 % szuszpenzió koncentrációhoz tartozó ülepedési görbe alatta fut az előzőknek, és ez nyilvánul meg x_1 maximumában. 4,5 %-hoz tartozó keresztező görbe után már csak III. típusu ülepedési görbéket kaptam, amire a függvény már nem alkalmazható.

Növelve az elektrolit koncentrációt, a 89.-94. ábrából kitűnik, hogy x_1 maximuma ugyanolyan jelleggel változik, mint a Michaels-Bolger képlet alapján számolt paraméterek. Ez is alátámasztja, hogy kis CaCl_2 koncentráció mellett bonyolult ülepedési egyensúlyok lépnek fel. Közepes elektrolit koncentráció mellett /95.-99. ábra/ a paraméterek hasonló lefutást mutatnak, tükrözve, hogy az ülepedés is hasonló jellegű.

A 13. és 16 mmol CaCl_2 -nál/100.-101. ábra/ x_1 változásában törés mutatkozik, ami jelzi, hogy ezeknél a koncentrációknál az ülepedési görbék keresztezik egymást.

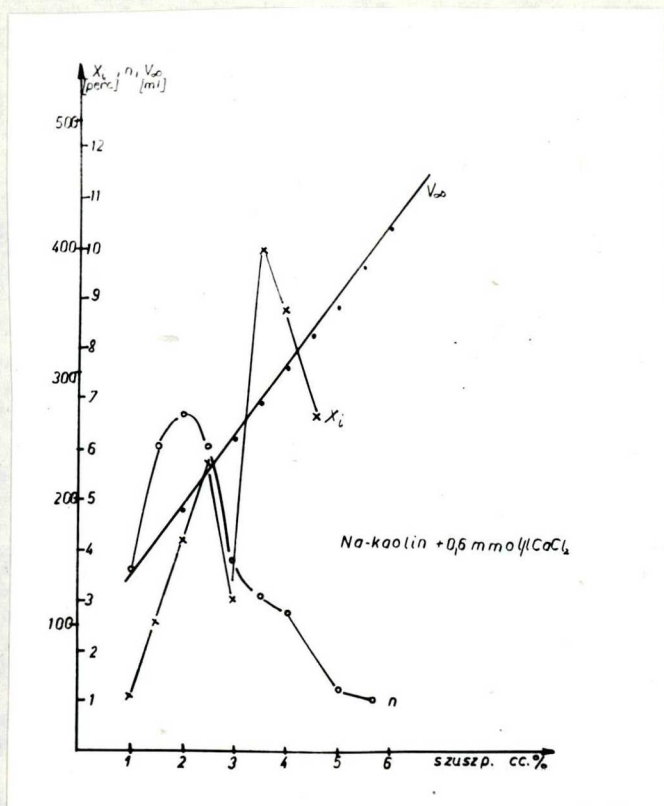
Az elektrolit koncentráció növekedésével x_1 maximumának nagysága kicsit csökken. Ez a csökkenés is alátámasztja, hogy magasabb szuszpenzió koncentrációknál nagy CaCl_2 koncentráció mellett előtérbe kerül a lap-lap aggregáció /102.-103. ábra/. A 104.-es ábrán a 30 mmol/l CaCl_2 mellett mért, illetve számolt paraméterek vannak feltüntetve. Ennél a koncentrációnál nemcsak a maximum nagysága, hanem a maximum helye is eltoló-

dik 3 % szuszpenzió koncentrációhoz.

Az üledéktérfogat $/V_{\infty}/$ a bemért anyag mennyiségével nem lineárisan változik.

Az n paraméter jellemzően maximumgörbe szerint változik. A maximum helye 1,5 % szuszpenzió koncentrációhoz tehető. Megfigyelhető, hogy a maximum értéke kis elektrolit koncentrációk mellett sokkal kifejezettebb, az elektrolit koncentráció növekedésével n maximuma kissé ellaposodik.

Megállapítható, hogy a két elektrolit hatása közti különbség nemcsak az ülepedésben, hanem a görbékől számolt paraméterek lefutásában is jelentkezik. Ez a különbség az ülepedésre legjobban jellemző x_i paraméter változásában, illetve x_i maximumának nagyságában figyelhető meg.

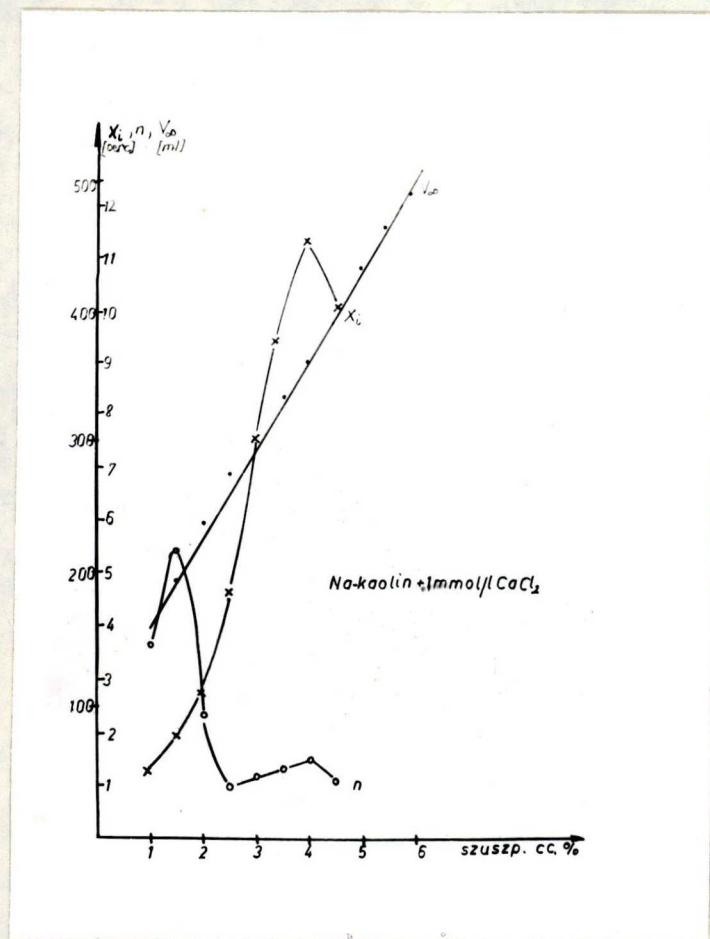


88. ábra. x_i , n és V_{∞} paraméterek változása 0,6 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.

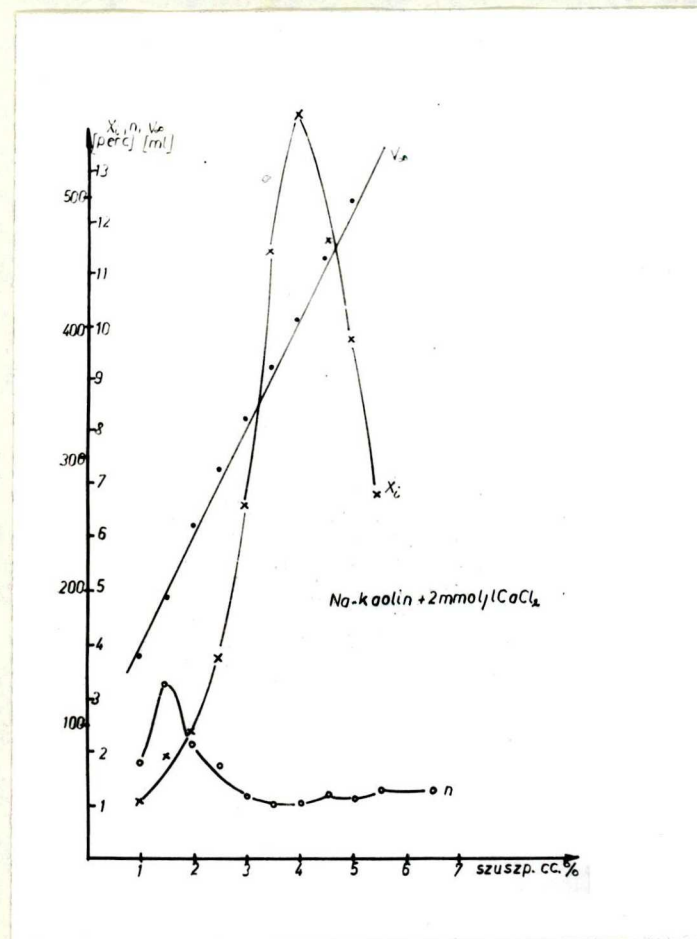
22. táblázat

x_i , n és V_∞ paraméterek változása 0,6; 1 és 2 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

Szuszpenzió konc. %	0,6 mmol/l CaCl_2			1 mmol/l CaCl_2			2 mmol/l CaCl_2		
	x_i	n	V_∞	x_i	n	V_∞	x_i	n	V_∞
1	43,4	3,55	3,6	49,2	3,6	3,6	41,0	1,8	3,8
1,5	101,5	6,02	4,2	77,4	5,4	4,8	78,0	3,29	4,9
2	167,0	6,68	4,8	107,0	2,3	5,9	96,4	2,15	6,3
2,5	224,0	3,77	5,5	184,0	0,98	6,8	148,8	1,75	7,3
3	118,0	3,09	6,2	299,0	1,19	7,4	260,0	1,15	8,2
3,5	398,0	2,75	6,9	359,0	1,37	8,3	456,0	1,0	9,2
4	349,0	3,25	7,6	449,0	1,58	8,9	570,0	1,05	10,1
4,5	265,0	1,13	8,8	400,0	1,05	9,7	463,0	1,2	11,3
5							390,0	1,13	12,4
5,5							270,0	1,28	13,0



89. ábra. $\underline{x}_i$, $\underline{n}$ és $\underline{V}_\infty$ paraméterek változása 1 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.

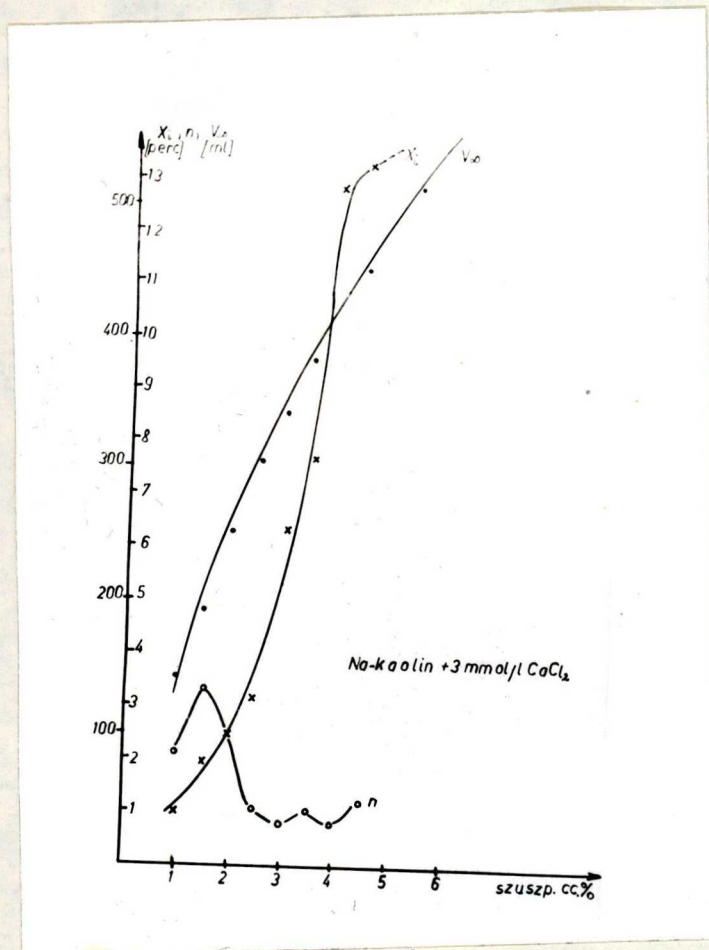


90. ábra. $\underline{x}_i$, $\underline{n}$ és $\underline{V}_\infty$ paraméterek változása 2 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.

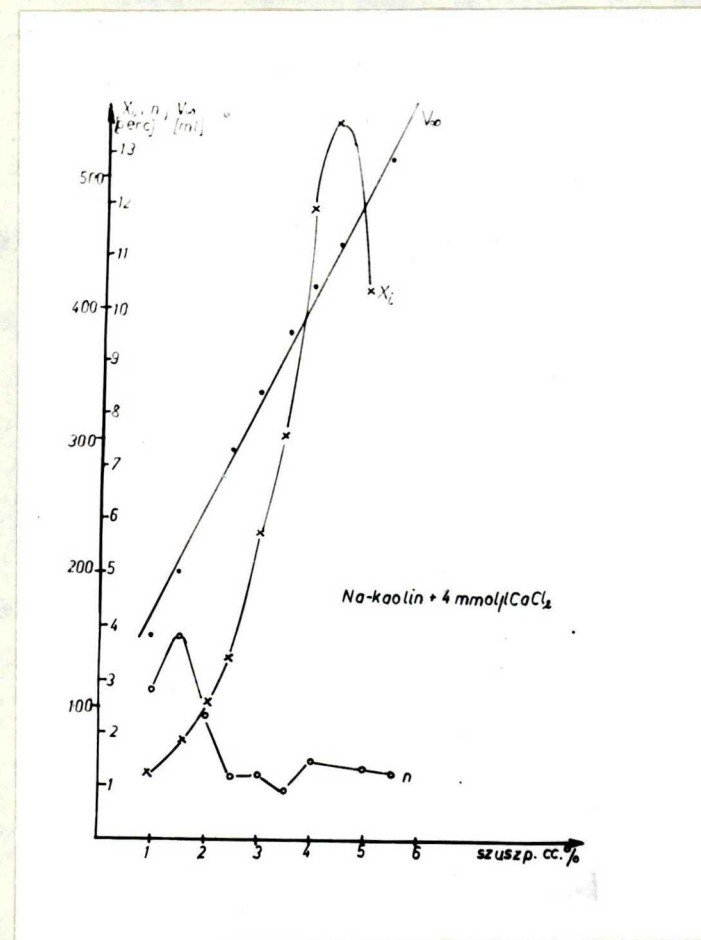
23. táblázat

$\bar{x}_i$, n és V_∞ paraméterek változása 3 és 4 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

Szuszpen- zió Konc. %	3 mmol/l CaCl_2			4 mmol/l CaCl_2		
	$\bar{x}_i$	n	V_∞	$\bar{x}_i$	n	V_∞
1	40,8	2,13	3,5	45,4	2,8	3,8
1,5	78,5	3,34	4,8	74,4	3,78	5,0
2	99,8	2,56	6,2	101,0	2,32	6,2
2,5	124,3	1,06	7,6	135,0	1,15	7,3
3	254,0	0,78	8,5	230,0	1,24	8,4
3,5	305,0	1,06	9,5	297,0	0,94	9,6
4	512,0	0,78	10,6	475,0	1,54	10,4
4,5	530,0	1,24	11,2	560,0	1,3	11,2
5				410,0	1,4	11,8



91. ábra. x_i , n és V_{∞} paraméterek változása 3 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

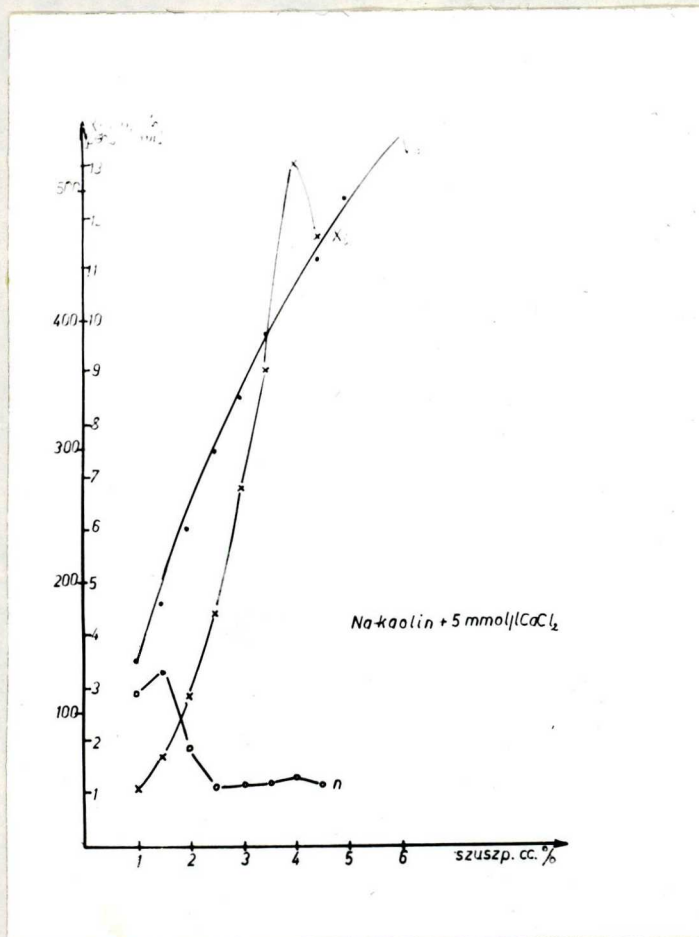


92. ábra. x_i , n és V_{∞} paraméterek változása 4 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

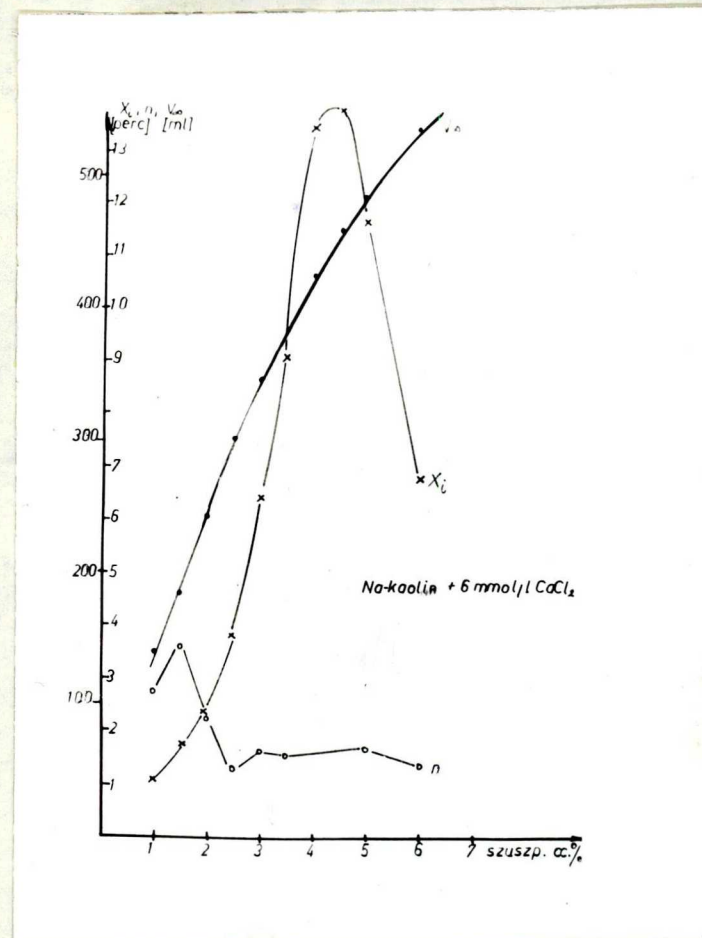
24. táblázat

x_i , n és V_∞ paraméterek változása 5 és 6 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.

Szuszpen- zió konc. %	5 mmol/l CaCl_2			6 mmol/l CaCl_2		
	x_i	n	V_∞	x_i	n	V_∞
1	40,8	2,85	3,5	44,3	2,78	3,5
1,5	64,3	3,25	4,6	69,0	3,66	4,6
2	110,5	1,83	6,0	91,5	2,24	6,2
2,5	175,0	1,13	7,5	148,0	1,3	7,5
3	270,0	1,17	8,5	255,0	1,68	8,6
3,5	360,0	1,19	9,6	360,0	1,56	9,6
4	520,0	1,32	10,2	530,0	1,62	10,6
4,5	460,0	1,1	11,1	550,0	1,68	11,5
5				465,0	1,73	12,1
5,5				270,0	1,38	12,7



93. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 5 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

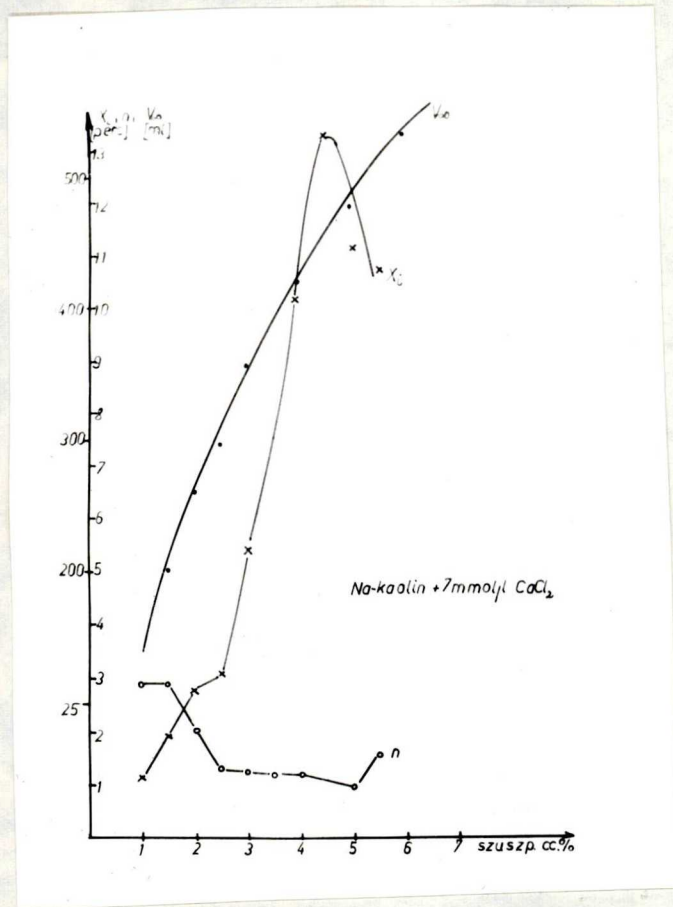


94. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 6 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

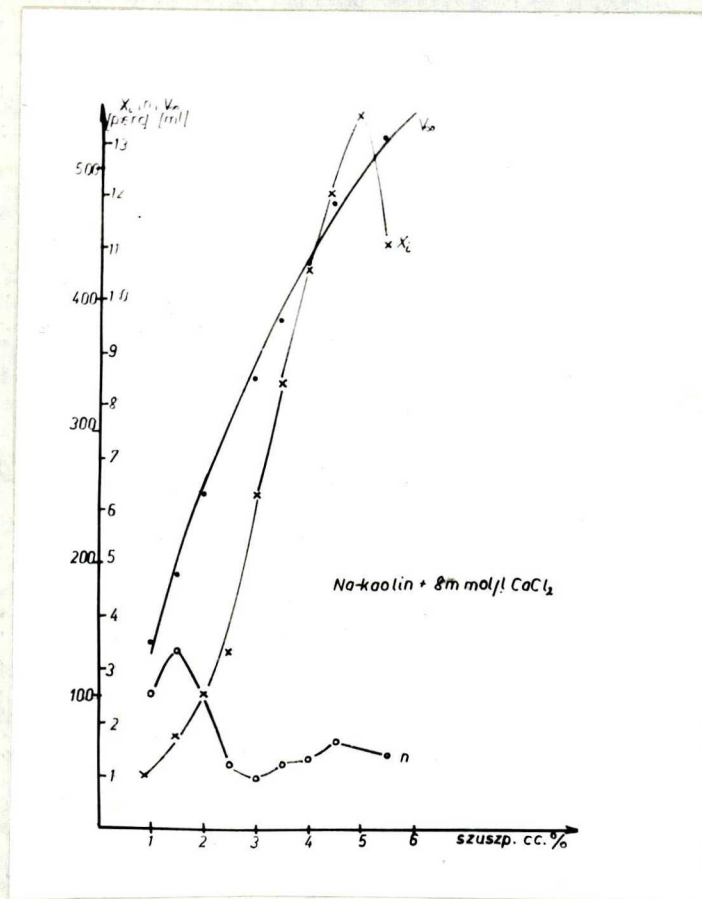
25. táblázat

x_1 , n és V_∞ paraméterek változása 7 és 8 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

Szuszpen- zió, konc. %	7 mmol/l CaCl_2			8 mmol/l CaCl_2		
	x_1	n	V_∞	x_1	n	V_∞
1	46,7	2,91	3,5	39,0	2,51	3,5
1,5	77,0	2,92	5,0	72,0	3,35	4,8
2	112,0	2,02	6,5	101,0	2,62	6,3
2,5	122,0	1,29	7,4	132,0	1,21	7,7
3	216,0	1,26	8,9	250,0	0,98	8,5
3,5	402,0	1,19	9,7	337,0	1,23	9,6
4	410,0	1,23	10,5	422,0	1,37	10,7
4,5	530,0	1,24	11,1	480,0	1,7	11,9
5	442,0	0,96	11,9	540,0	1,4	12,4
5,5	428,0	1,04	12,7	440,0	1,35	13,1



95. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 7 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

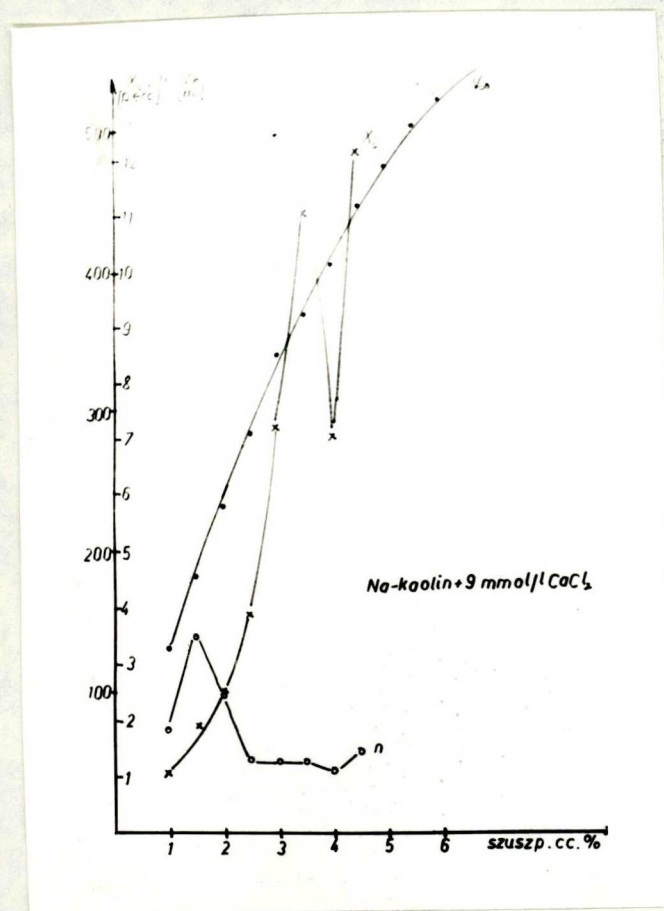


96. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 8 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

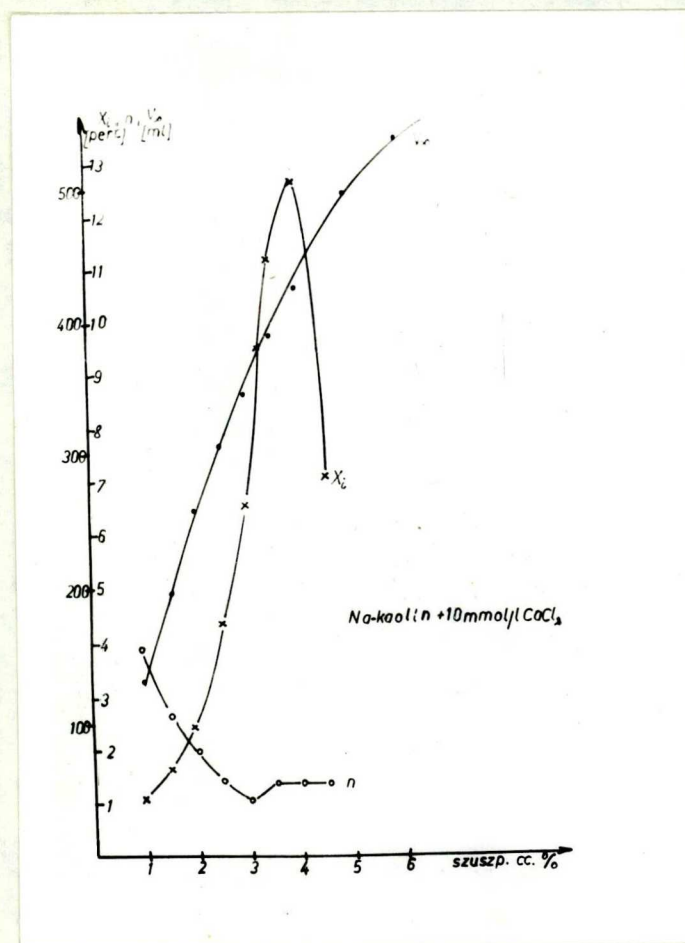
26. táblázat

x_1 , n és V_∞ paraméterek változása 9 és 10 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

Szuszpenzió konc. %	9 mmol/l CaCl_2			10 mmol/l CaCl_2		
	x_1	n	V_∞	x_1	n	V_∞
1	39,6	1,84	3,3	43,0	3,9	3,5
1,5	78,2	3,52	4,6	65,4	2,61	4,7
2	97,0	2,48	5,8	95,2	2,13	6,4
2,5	156,0	1,3	7,1	170,0	1,42	7,6
3	288,0	1,3	8,5	258,0	1,07	8,6
3,5	441,0	1,3	9,2	445,0	1,42	9,7
4	277,0	1,12	10,1	506,0	1,38	10,6
4,5	485,0	1,54	11,1	280,0	1,4	11,6



97. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 9 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.

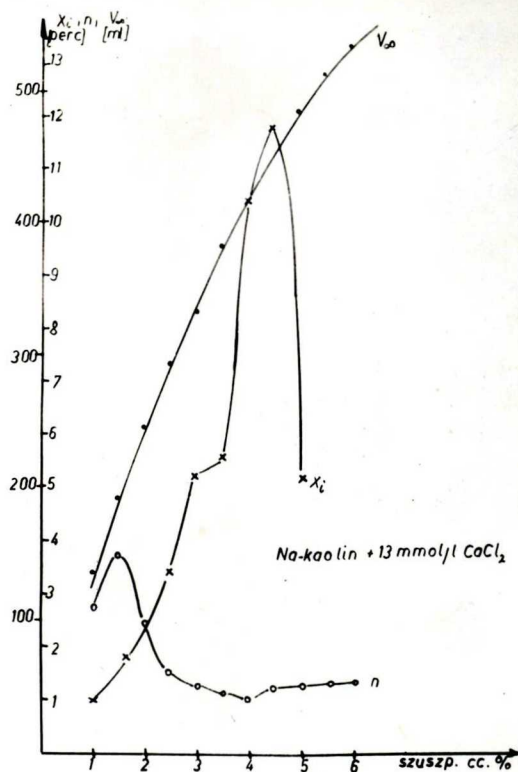


98. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 10 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.

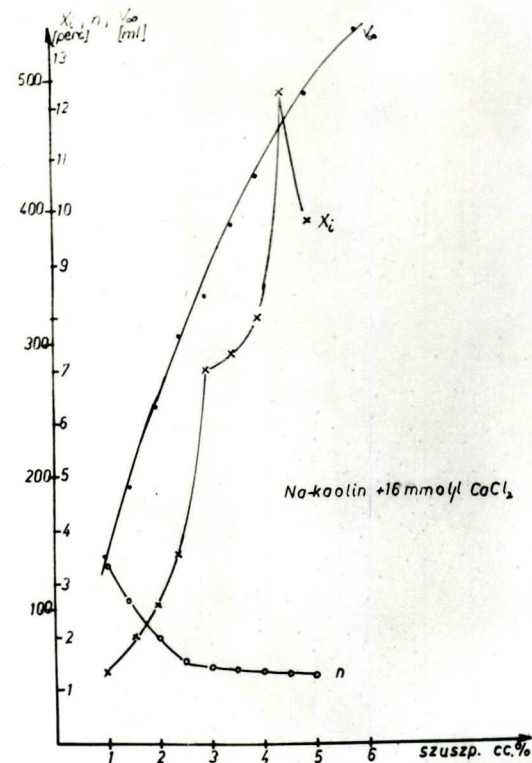
27. táblázat

$\bar{x}_i$, n és V_∞ paraméterek változása 13 és 16 mmol/
 CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

Szuszpen- zió konc. %	13 mmol/l CaCl_2			16 mmol/l CaCl_2		
	$\bar{x}_i$	n	V_∞	$\bar{x}_i$	n	V_∞
1	35,2	2,68	3,4	53,5	3,3	3,5
1,5	74,0	3,76	4,8	85,1	2,72	4,8
2	91,5	2,46	6,1	102,0	2,12	6,4
2,5	137,0	1,55	7,3	138,0	1,52	7,6
3	208,0	1,3	8,3	278,0	1,45	8,3
3,5	220,0	1,2	9,5	285,0	1,42	9,7
4	416,0	1,0	10,3	315,0	1,3	10,6
4,5	470,0	1,24	11,3	490,0	1,5	11,6
5	202,0	1,28	12,1	390,0	1,3	12,2



99. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 13 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

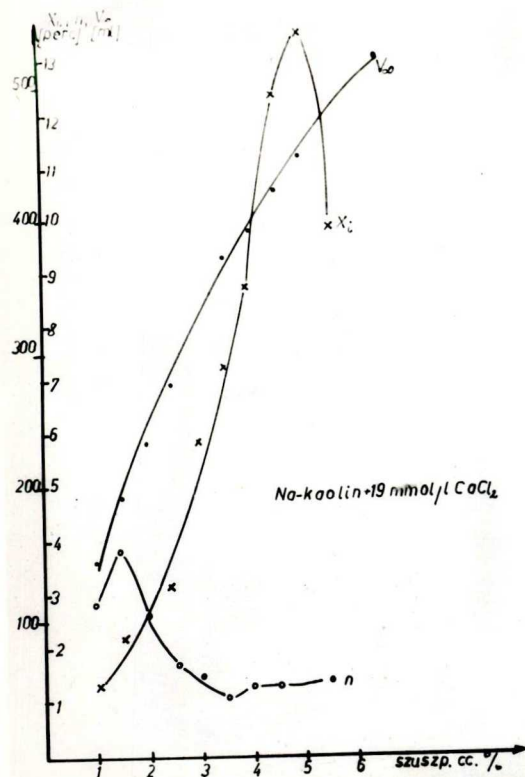


100. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 16 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

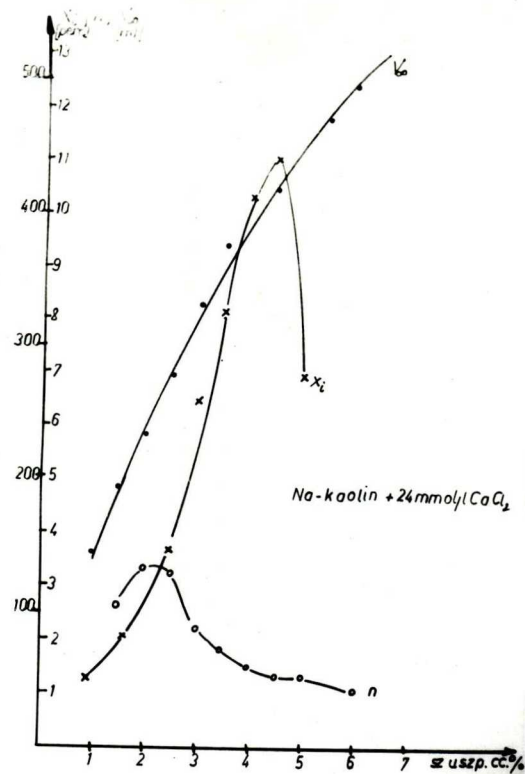
28. táblázat

$\bar{x}_1$, n és V_∞ paraméterek változása 19 és 24 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációnál.

Szuszpen- zió konc. %	19 mmol/l CaCl_2			24 mmol/l CaCl_2		
	$\bar{x}_1$	n	V_∞	$\bar{x}_1$	n	V_∞
1	48,7	2,88	3,6	48,5	2,68	3,5
1,5	88,0	3,88	4,8	95,0	3,27	4,8
2	102,5	2,65	5,8	118,0	3,13	5,9
2,5	126,5	1,72	6,9	144,0	1,48	7,2
3	252,5	1,48	8,2	258,0	1,11	8,1
3,5	288,5	1,09	9,1	325,0	1,4	8,9
4	348,0	1,23	9,8	410,0	1,17	9,9
4,5	495,0	1,31	10,6	440,0	1,28	5,0
5	540,0	1,28	11,2	270,0	0,98	11,6
5,5	390,0	1,1	11,8			



101. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 19 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

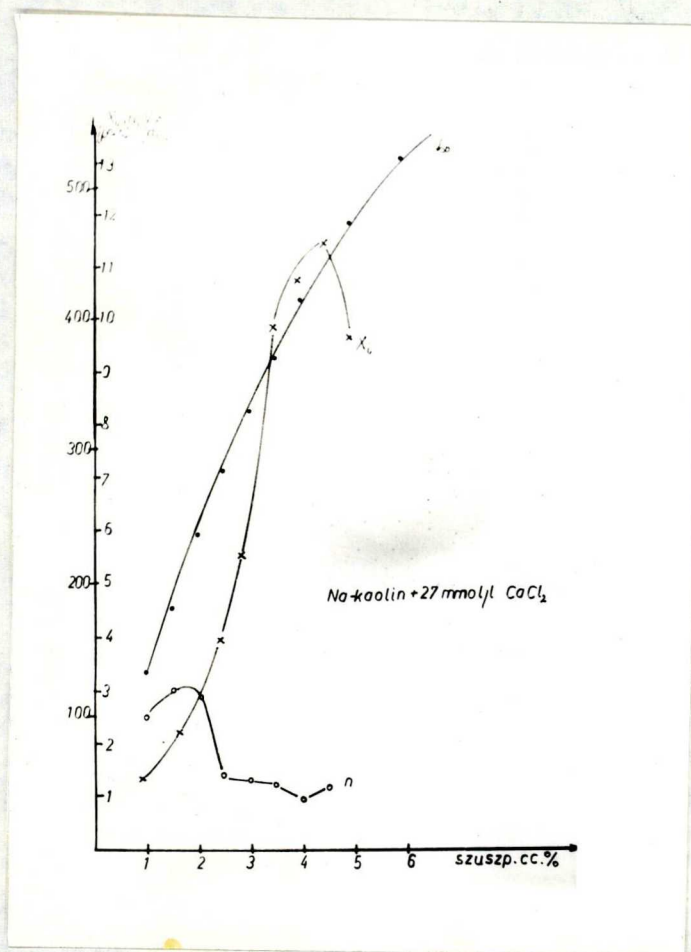


102. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 24 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

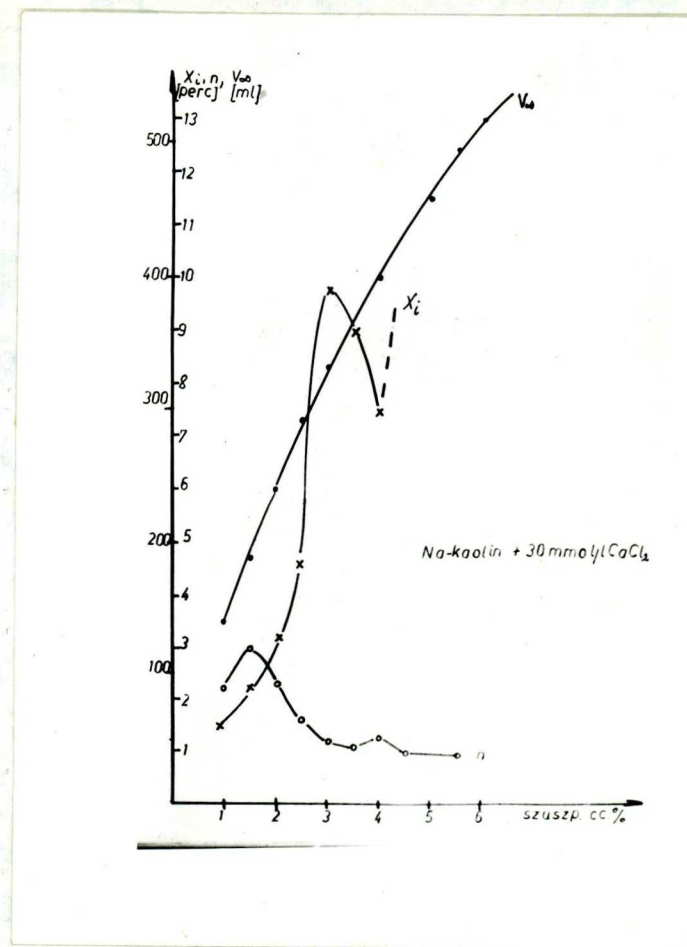
29. táblázat

$\bar{x}_i$, n és V_∞ paraméterek változása 27 és 30 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

Szuszpen- zió konc. %	27 mmol/l CaCl_2			30 mmol/l CaCl_2		
	$\bar{x}_i$	n	V_∞	$\bar{x}_i$	n	V_∞
1	57,0	2,56	3,5	56,0	2,21	3,4
1,5	87,0	3,09	4,6	87,0	2,96	4,7
2	124,5	2,56	5,9	128,0	2,36	6,0
2,5	156,7	1,26	7,1	186,0	1,64	7,3
3	219,0	1,22	8,3	387,0	1,18	8,3
3,5	390,0	1,08	9,1	366,0	1,04	9,4
4	422,0	1,08	10,1	300,0	1,29	10,0
4,5	455,0	1,54	10,8	430,0	1,0	10,7
5	380,0	1,2	11,6			



103. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 27 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

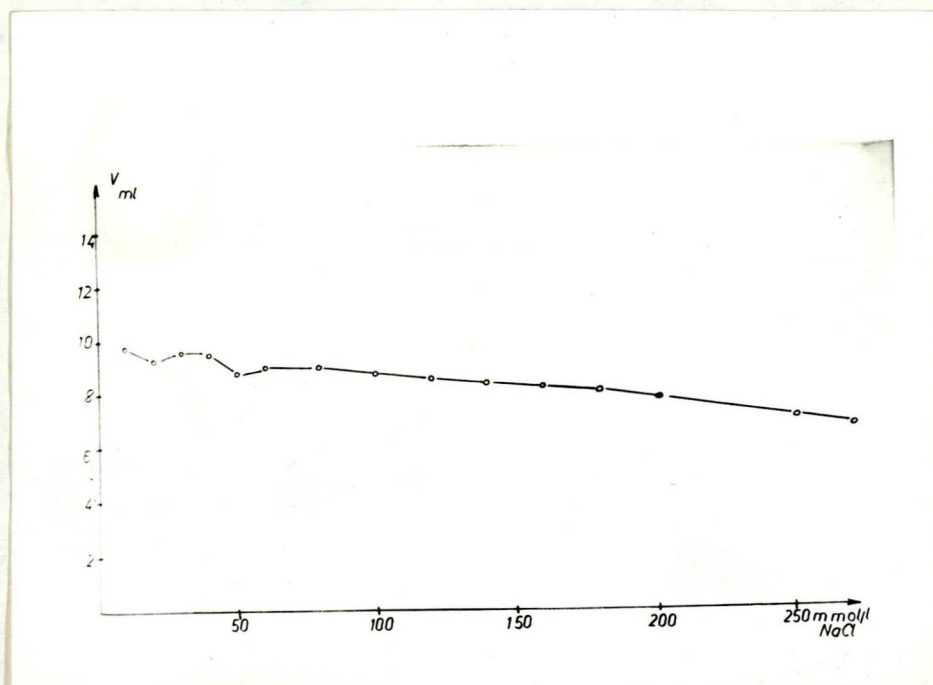


104. ábra. x_i , n és V_∞ paraméterek változása 30 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentrációjánál.

3/e. Az elektrolit minőségének és koncentrációjának hatása az üledéktérfogatra

Az elektrolithatás pontosabb meghatározásához /a d 2 μ m-es Na-kaolin /1// 5 % szuszpenzió koncentráció mellett széles intervallumban változtattam az elektrolit koncentrációját 10-300 mmol/l NaCl, illetve 0,6 - 30 mmol/l CaCl_2 elektrolit koncentráció mellett néztem az üledéktérfogat alakulását.

NaCl elektrolit hatására kialakult üledéktérfogatot a 30. táblázat és a 105. ábra mutatja.



105. ábra. Az üledéktérfogat változása NaCl elektrolit hatására 5 % szuszpenzió koncentrációnál.

30. táblázat

az üledéktérfogat változása NaCl elektrolit hatására
5 % szuszpenzió koncentrációjánál.

NaCl mmol/l	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140
V ml	9,7	9,3	9,5	9,4	8,8	9,0	9,0	8,7	8,5	8,3

NaCl mmol/l	160	180	200	250	300
V ml	8,3	8,1	7,7	7,0	6,8

A görbe lefutásából megállapítható, hogy Na-kaolin üledéktérfogata NaCl hatására kissé csökken. A csökkenés nem egészen egyértelmű, mert kis NaCl töménység esetén a görbe lefutását kis minimumok-maximumok tarkítják. 60 mmol/l NaCl után azonban a csökkenés már egyértelmű. /vö. 54-55. ábra/

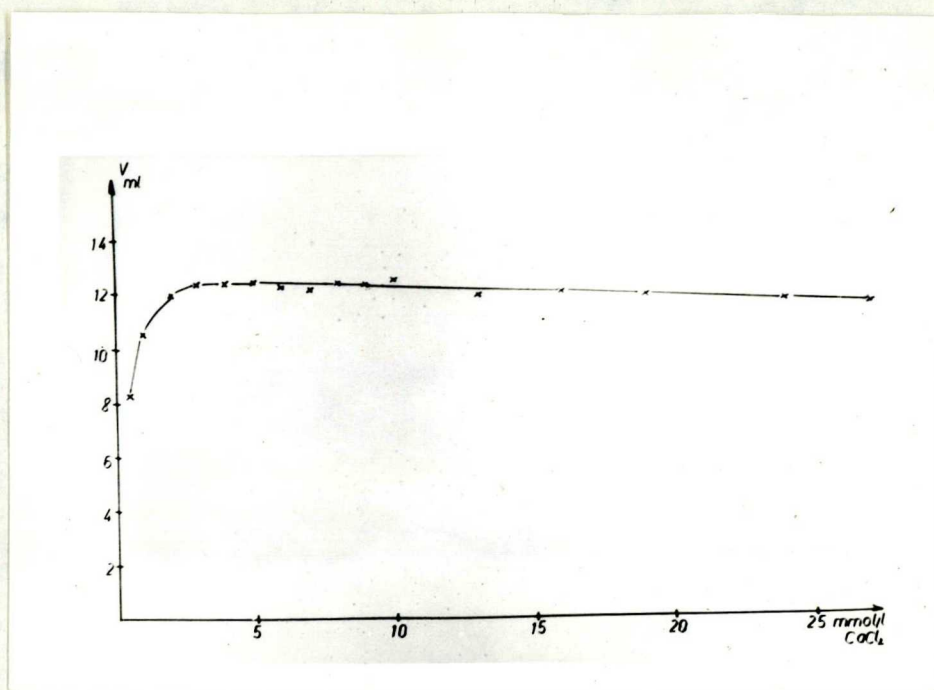
Az üledéktérfogat alakulására CaCl_2 -nak kifejezettebb hatása van. CaCl_2 elektrolit hatására kialakult üledéktérfogatot a 31. táblázat és 106. ábra mutatja.

31. táblázat

az üledéktérfogat változása CaCl_2 elektrolit hatására
5 % szuszpenzió koncentrációjánál.²

CaCl_2 mmol/l	0,6	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V ml	8,4	10,5	12,0	12,3	12,3	12,3	12,3	12,2	12,1	12,3

CaCl_2 mmol/l	10	13	16	19	24	27	30
V ml	12,2	12,4	11,7	11,7	11,6	11,5	11,4



106. ábra. Az üledéktérfogat változása CaCl_2 elektrolit hatására 5 % szuszpenzió koncentrációjánál.

CaCl_2 koncentráció kismértékű növekedése jelentősen befolyásolja a kialakuló üledék szerkezetét és így térfogatát is. Az üledéktérfogat változása CaCl_2 jelenlétében jól értelmezhető a részecskék közötti kölcsönhatás alapján. Kevés elektrolit /0,2 - 0,5 mmol/l CaCl_2 / még nem elegendő az éles határfelület kialakulásához, kis térfogatu, tömör üledék jön létre, az anyag teljesen azonban még hosszú állási idő után sem ülepszik ki. Az éles határfelület megjelenésekor kapott üledéktérfogat minimális, tömör szerkezetű az üledék. Növelve az elektrolit koncentrációját, az üledéktérfogat meredeken növekszik. Ez a laza kártyaváz szerkezet kialakulásának következménye.

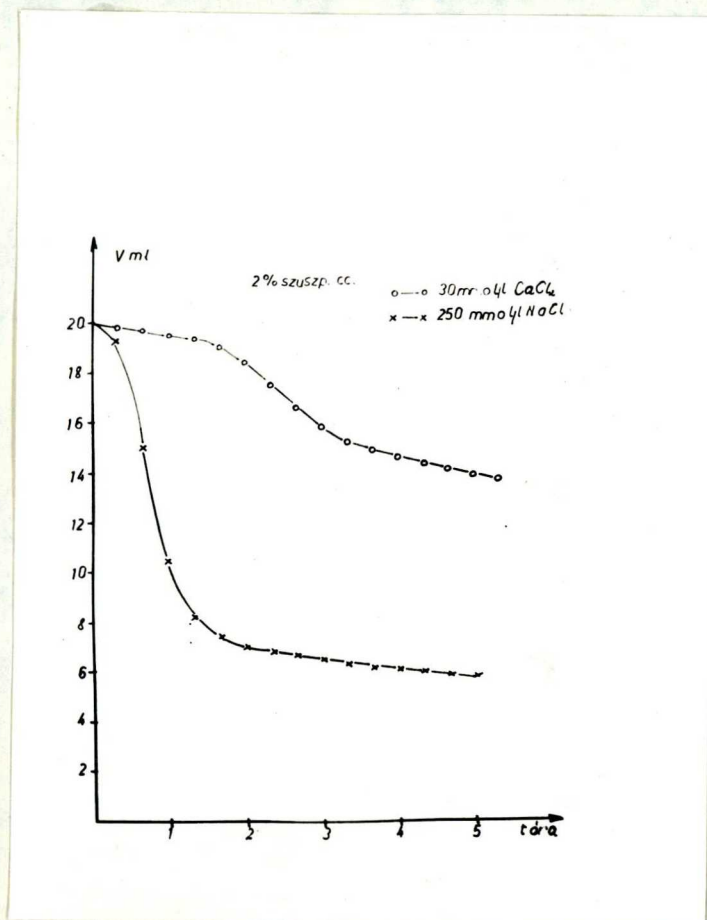
Nagyobb elektrolit koncentrációnál az üledéktérfogat nem nagyon változik, majd kismértékben csökkenő tendenciát mutat. Feltételezhetően ekkor már előtérbe kerül a lap-lap aggregáció, ami csökkenti a kialakult kártyaváz struktúra erősségét.

4. Az elektrolitok hatásának értékelése

4/a. Az elektrolit minőségének hatása az ülepedésre

Vizsgáltam, hogy különböző koncentrációju NaCl és CaCl_2 elektrolit hogyan befolyásolja a Na-kaolin /1/ ülepedését.

NaCl hatására minden szuszpenzió koncentráció esetén gyorsabb ülepedés játszódik le, mint CaCl_2 hatására. Ez azt mutatja, hogy itt kisebb szerkezetképzés játszódik le. Ez különösen jól látszik a 107. ábrán, ahol azonos szuszpenzió koncentrációnál az általam mért legnagyobb NaCl és CaCl_2 koncentráció mellett mért ülepedési görbék vannak feltüntetve.



107. ábra. Ülepedési görbék 30 mmol/l CaCl_2 és 250 mmol/l NaCl elektrolit koncentrációknál, 2 % szuszpenzió töménységnél.

A NaCl hatására lejátszódó gyorsabb ülepedés azonban nem mutatkozik meg a Michaels-Bolger-képlettel számolt C_{AK} , V_{SA} , d_A értékekben /12. táblázat/.

Összevetve ezeket a $CaCl_2$ -os adatokkal /20. táblázat/ megállapítható, hogy Na-kaolin NaCl hatására sokkal tömörebb felépítésű, kisebb folyadéktartalmu aggregátumokat képez. Ezzel magyarázható az a tény is, hogy a kapott üledéktérfogat értékek alacsonyabbak, mint az ugyanazon szuszpenzió koncentrációnál $CaCl_2$ hatására kialakult üledéktérfogat értékek /30. és 31. táblázat/.

A kisebb folyadéktartalom miatt a kialakuló üledék viszonylag nehezen deformálható, és a szuszpenzió töménység függvényében lineárisan változik /56.-68. ábra/. Mivel a kialakult aggregátumok viszonylag kompakt felépítésűek, nehezen deformálhatók, ahhoz hogy összefüggő kártyaváz szerkezet kialakuljon, több részecskére van szükség. Ez nyilvánul meg a szerkezetképzéshez szükséges minimális szuszpenzió koncentráció magas értékeiben is. /13. táblázat/

Ennek következtében az ülepedési görbék elég nagy szuszpenzió koncentrációig meredek szakasszal indulnak, az ülepedés gyors. Ezt jól tükrözi x_1 paraméterek értékei is, melyek viszonylag alacsonyak.

A szuszpenzió koncentráció növekedésével a lappangási szakasszal induló görbék jelzik a nagyobb mértékű szerkezetképzést, s ez maga után vonja x_1 növekedését is. Na-kaolinnál NaCl hatására is fellépnek az egymást keresztező görbék, tehát

a maximális szerkezetképzés itt is egy bizonyos szuszpenzió koncentrációhoz tartozik. Ez 2,5 - 3 %-ra tehető. x_1 itt mutat maximumot, értéke 100 - 120 perc közt van /56.-68. ábra/.

n paraméter maximumgörbe szerint változik, a maximum helye 2 - 2,4 % szuszpenzió koncentráció közt ingadozik.

CaCl₂ hatására ugyanezen paramétereket vizsgálva megállapítható, hogy sokkal nagyobb foku szerkezetképzés lép fel, mint NaCl hatására. Ez az ülepedés viszonylagos lassulásában, illetve a lappangási szakasszal induló ülepedési görbék megjelenésében nyilvánul meg.

A Michaels-Bolger-képlettel számolt C_{AK} , V_{SA} , d_A értékek, melyeket a 20. táblázat tartalmaz, jól mutatják, hogy viszonylag laza, nagy folyadéktartalmu aggregátumok jönnek létre. Emiatt a d_A értékek is nőnek. Az összefüggő kártyaváz kialakulására már kisebb szuszpenzió koncentrációnál van lehetőség, azaz a törésponthoz tartozó szuszpenzió töménység alacsonyabb, mint NaCl hatására /21. táblázat/.

Megállapítható, hogy meredek szakasszal induló ülepedési görbe csak egészen kis szuszpenzió koncentráció esetén lép fel, a szerkezetképzés fellépése miatt nagyobb szuszpenzió koncentráció esetén a görbék hosszabb-rövidebb lappangási szakasszal indulnak. Ez a kialakult szerkezet azonban olyan nagy szilárdságu lehet, hogy összeomlásához több órára is szükség van. A nagymértékű szerkezetképzést jól jellemzik x_1 magas értékei, melyek 4-500 perc körül mozognak. A keresztező görbék fellépése miatt x_1 még a maximum után egy kisebb értéket

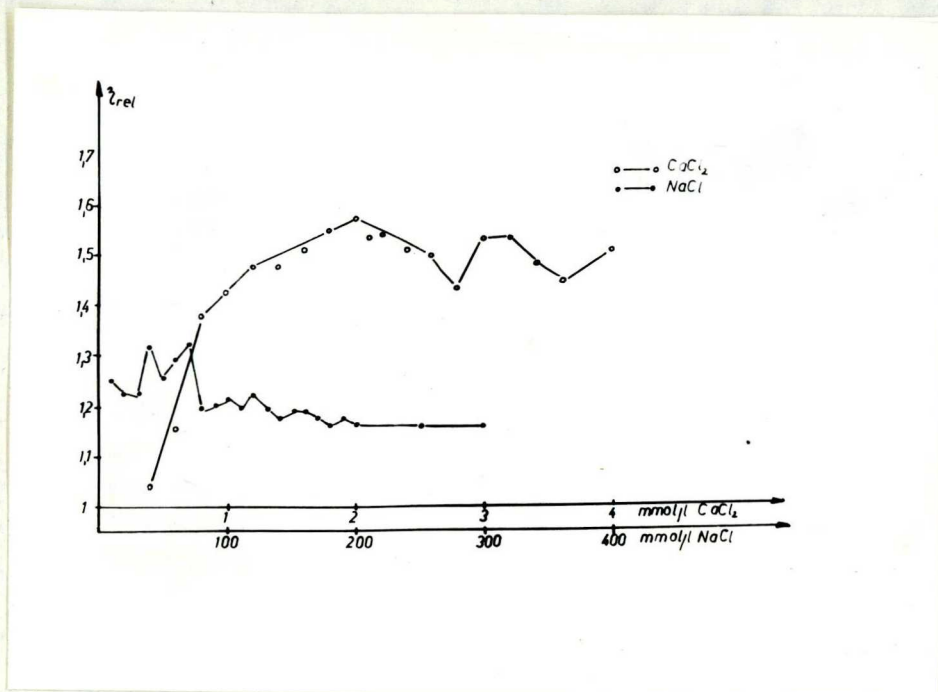
is felvesz jelezve, hogy a maximális stabilitásu szerkezet képzéséhez tartozó szuszpenzió koncentráció után a szerkezet könnyen összeomlik, ülepedése gyorsabb.

V értékek a nagy folyadéktartalmu aggregátumok képződése miatt, melyek könnyebben deformálhatók, a szuszpenzió koncentrációval az abszcissza felé elhajló görbe szerint változnak /87.-104. ábra/.

n ebben az esetben is maximumgörbe szerint változik, de kevésbé jellemző a rendszerre.

Megállapítható tehát, hogy az elektrolit minősége nagyon befolyásolja a Na-kaolin ülepedését. Az egy értékű Na^+ ionok a Na-kaolin ülepedésére és szerkezetképzésére sokkal kisebb hatással vannak, mint a két értékű Ca^{2+} ionok. Ervényesül az értékűség szabálya és Ca^{2+} ionok esetén ioncserével is számolhatunk a cserepozíciókban. Ebben az esetben a két fajta ion jelenléte miatt az elektromos kettősréteg sokkal bonyolultabb felépítésű, ami viszont a szerkezetképzést befolyásolja.

A két elektrolit Na-kaolinra gyakorolt hatása közti különbséget jól alátámasztja az ζ_{rel} görbék alakulása /108. ábra/, mely szintén azt mutatja, hogy a Na-kaolin szerkezetképzésére a CaCl_2 -nak sokkal nagyobb hatása van, mint a NaCl -nak. Ez alátámasztja a korábban tárgyalt jellemzők szeszélyes lefutását is.



108. ábra. z_{rel} változása a $NaCl$ és $CaCl_2$ elektrolit koncentráció függvényében.

4/b. Az elektrolit koncentrációjának hatása az ülepedésre

Vizsgálatokat végeztem azzal kapcsolatosan, hogy a különböző koncentrációkban alkalmazott elektrolitok hogyan befolyásolják az ülepedési viszonyokat. Elsősorban azt kellett eldönteni, hogy az észlelt hatások valóban az elektrolit koncentrációknak köszönhetőek-e, vagy a hibahatáron belül vannak. Ezért a kapott $\underline{x}_1$, $\underline{n}$ és $\underline{V}_\infty$ paraméterekre mind a $NaCl$, mind a $CaCl_2$ koncentráció függvényében hibaszámítást végeztem. A paraméterek változását a 109.-114. ábrák mutatják. A százalékos szórás alakulását a 32. és 33. táblázat tartalmazza. Megállapítható, hogy bár a különbségek az egyes paraméterek

között kicsik, mégis minden esetben nagyobbak, mint a hibahatár.

32. táblázat

százalékos szórás alakulása x_i , n és V_∞ paramétereknél az NaCl koncentráció függvényében mért adatoknál.

Szuszpenzió konc. %	százalékos szórás		
	x_i	n	V_∞
0,8	10,3	5,69	4,8
1	7,2	10,38	8,01
1,2	7,45	7,85	7,5
1,6	21,9	24,8	8,5
2	17,98	23,7	8,68
2,5	14,85	24,4	8,16
3	13,15	22,8	9,2
3,5	6,5	16,2	11,6

A NaCl koncentráció függvényében megállapítható, hogy C_{AK} , V_{SA} , d_A , valamint a hatványfüggvénnyel számolt x_i paraméter lefutása közel azonos.

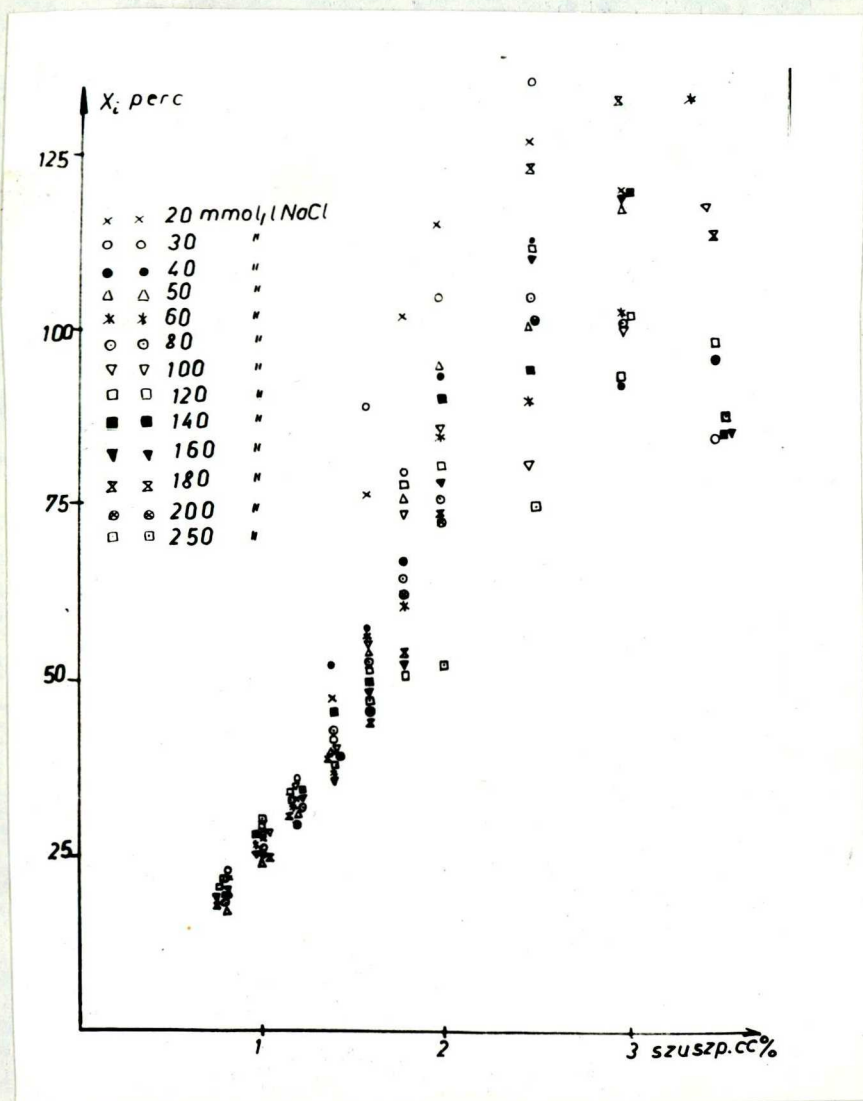
Kis elektrolit koncentráció mellett maximum-minimum jellegűek, 60 mmol/l NaCl koncentráció után minden esetben csökkenő tendenciát mutatnak. Ez a csökkenő tendencia a szerkezetképzéshez szükséges minimális szuszpenzió koncentráció elektrolit koncentrációval való változásában is megfigyelhető /13. táblázat/. Ugyanezt a lefutást mutatják az 5 % szuszpen-

zió koncentráció mellett mért üledéktérfogat adatok, melyeket a 105. ábra mutat.

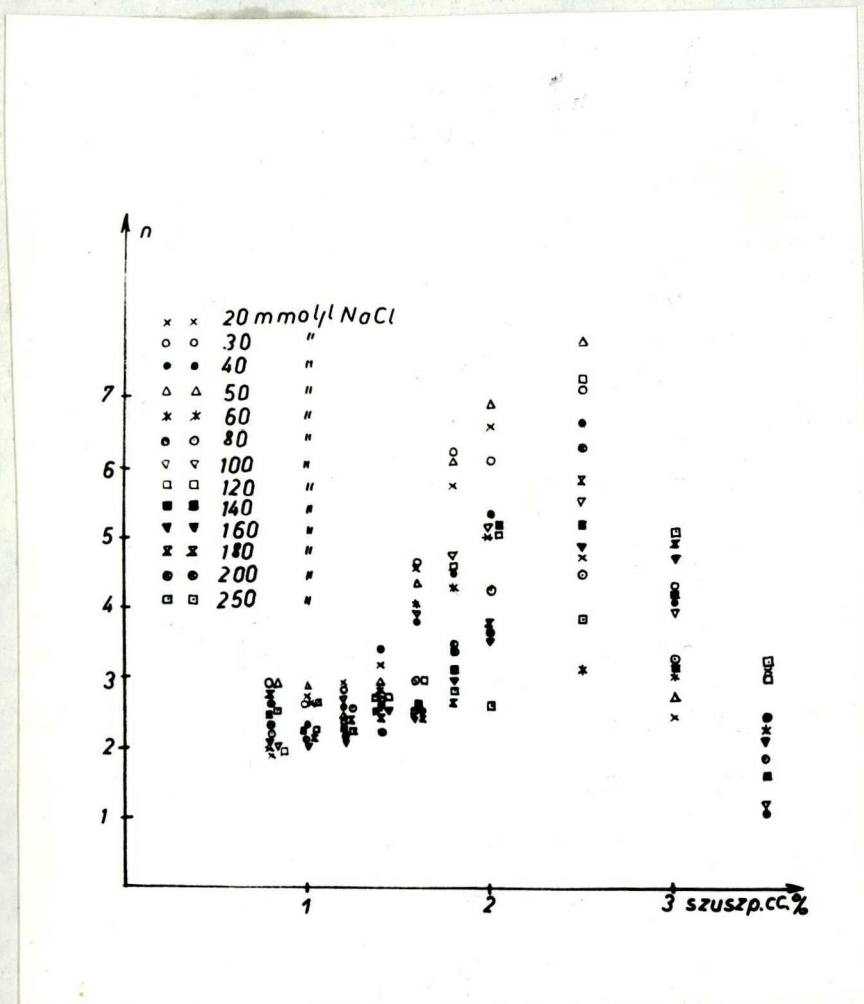
33. táblázat

százalékos szórás alakulása a különböző CaCl_2 koncentráció mellett számolt $\bar{x}_i$, n és V_∞ paramétereknél.

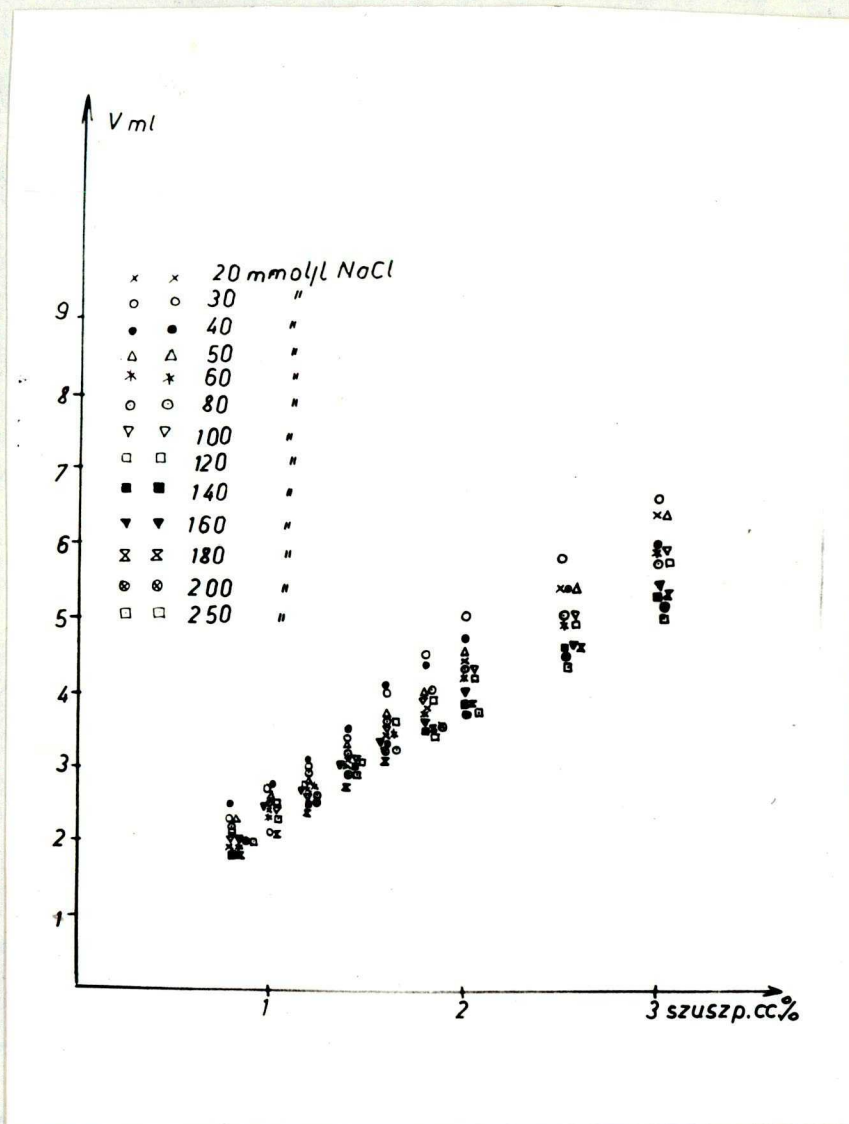
Szuszpenzió konc. %	százalékos szórás		
	$\bar{x}_i$	n	V_∞
1	13,2	21,2	2,1
1,5	13,2	22,1	3,7
2,0	16,5	39,5	6,2
2,5	17,1	18,8	11,4
3	20,3	15,6	7,1
3,5	17,1	28,1	7,4
4	23,2	26,2	8,6
4,5	26,2	11,0	12,8
5	28,8	8,2	11,2



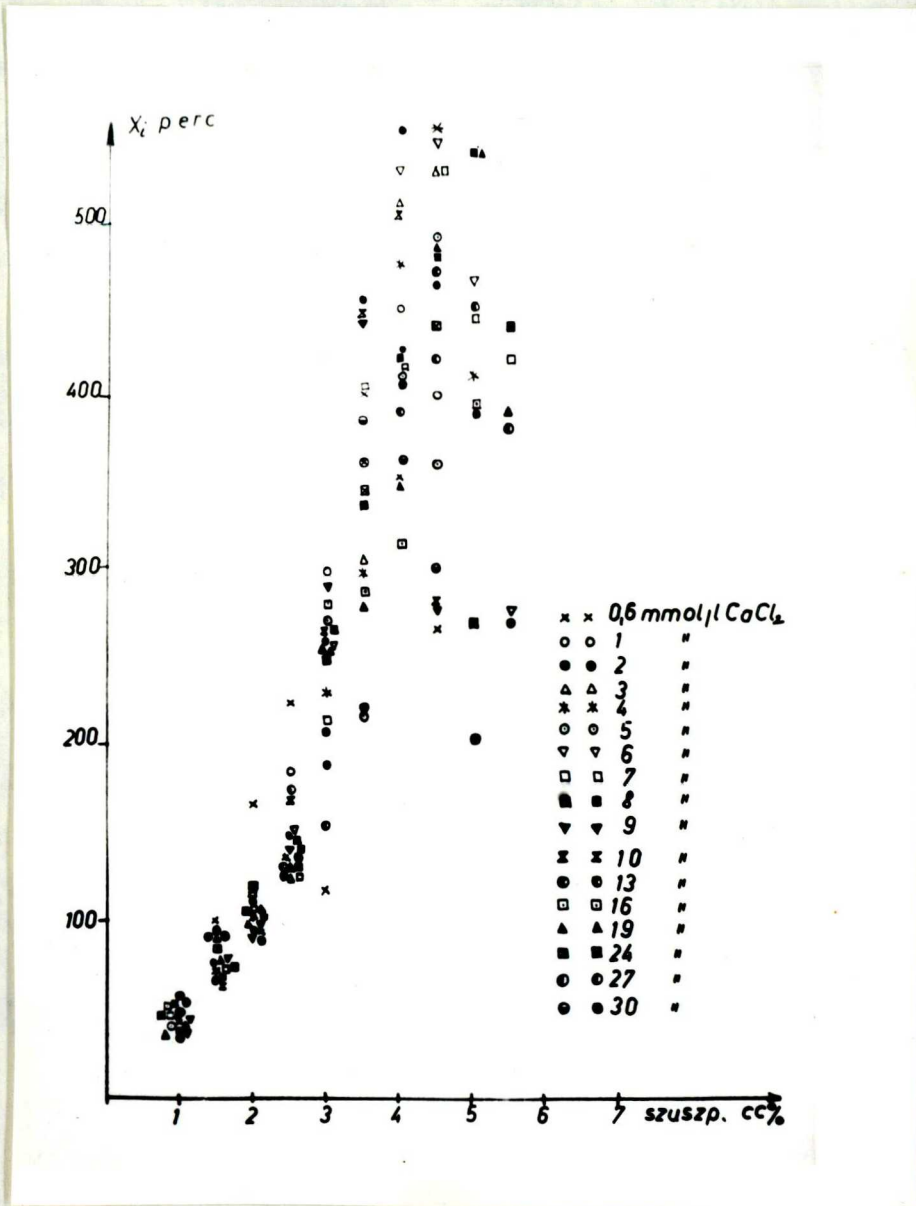
109. ábra. X_i paraméter változása különböző NaCl elektrolit koncentrációknál a szuszpenzió koncentráció függvényében.



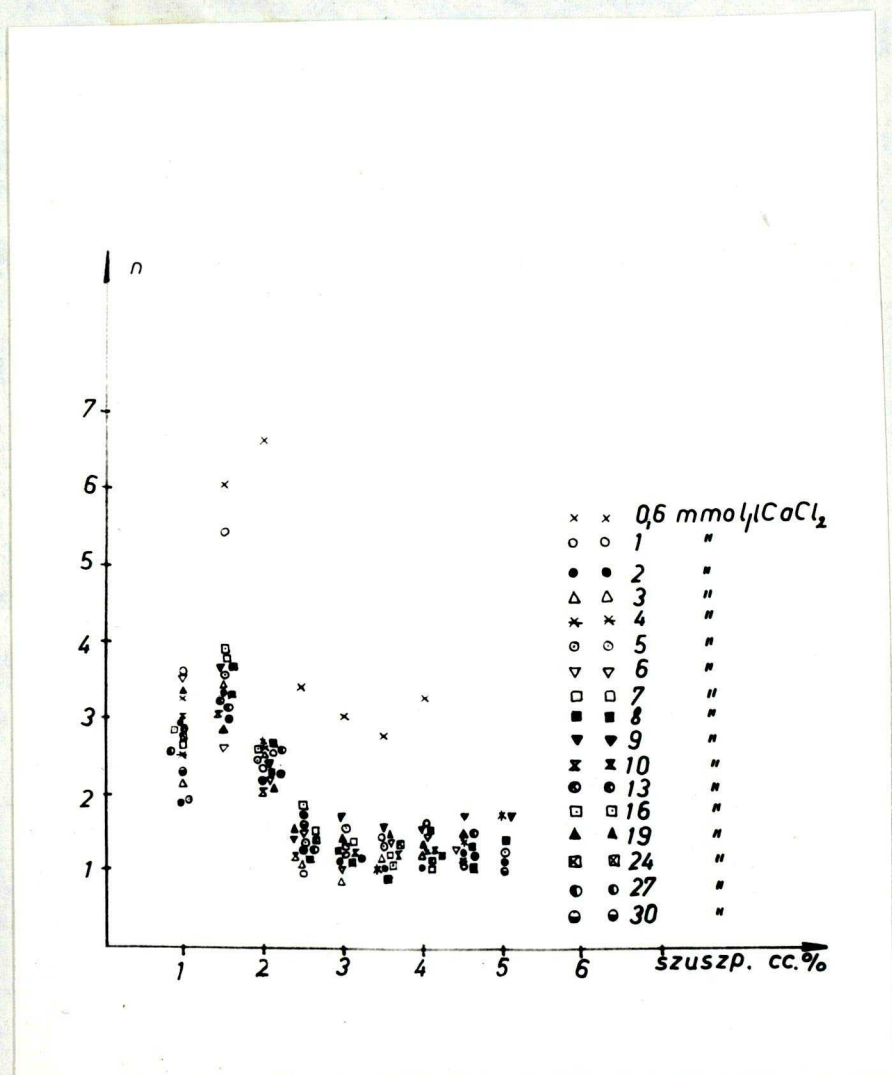
110. ábra. n paraméter változása különböző NaCl elektrolit koncentrációknál a szuszpenzió koncentráció függvényében.



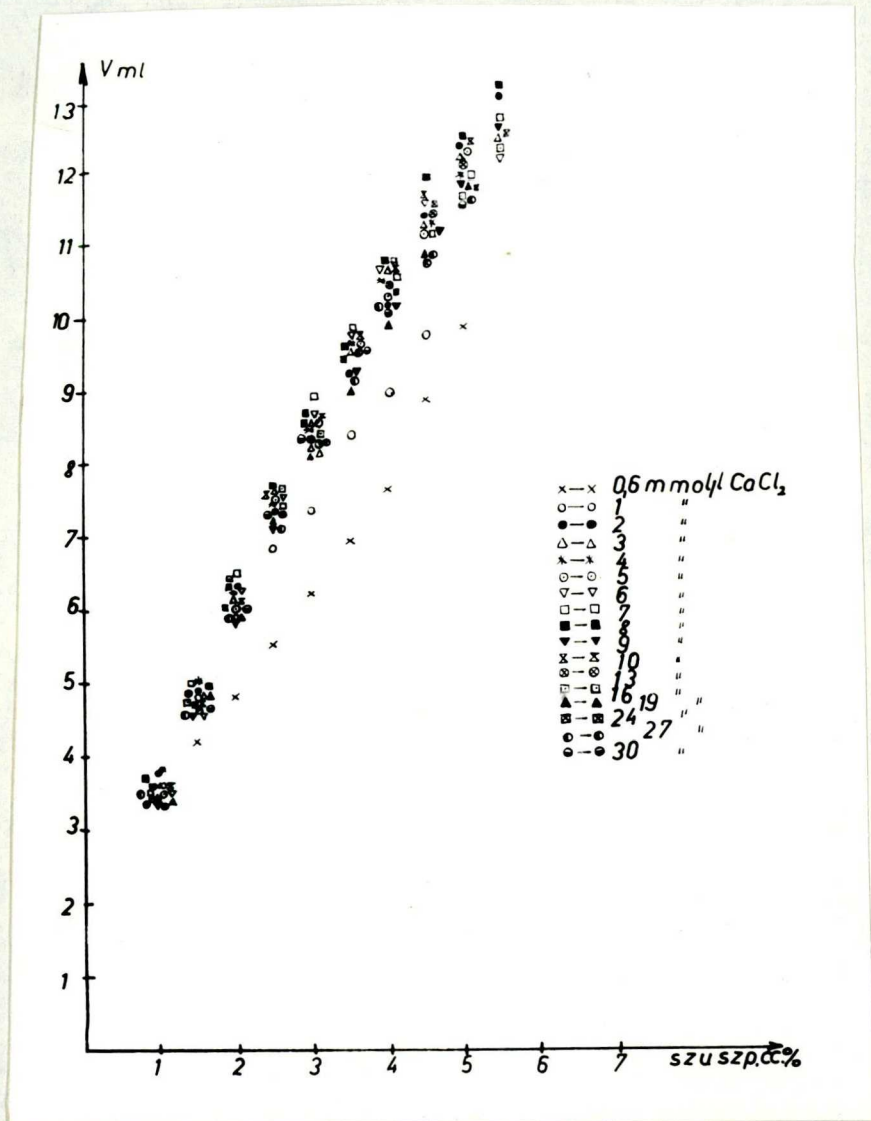
111. ábra. V_{∞} paraméter változása különböző NaCl elektrolit koncentrációknál a szuszpenzió koncentráció függvényében.



112. ábra. X_i paraméter változása a különböző $CaCl_2$ elektrolit koncentrációknál a szuszpenzió koncentráció függvényében.



113. ábra. n paraméter változása különböző CaCl_2 elektrolit koncentrációknál a szuszpenzió koncentráció függvényében.



114. ábra. V_{∞} paraméter változása különböző CaCl_2 elektrolit koncentrációknál a szuszpenzió koncentráció függvényében.

A CaCl_2 esetében megállapítható, hogy a paraméterek változása az elektrolit koncentrációval sokkal nagyobb, mint NaCl esetén.

Bár a paraméterek az elektrolit koncentráció függvényében maximum-minimum jellegűek, mégis hármas csoportot alakíthatunk ki, mely az összes paramétereknél elkülöníthető /20. és 22.-29. táblázat/.

Kis elektrolit koncentráció esetén, 0,6 és 1 mmol/l CaCl_2 -nál kis folyadéktartalmu aggregátumok képződnek /20. táblázat/. Emiatt az üledéktérfogat is kics. $\underline{x}_1$ maximuma is alacsonyabb, 400-450 perc közt van, és a maximum helye 3,5 és 4 % szuszpenzió koncentrációnál van.

Növelve az elektrolit koncentrációt, az aggregátumok folyadéktartalma megnő, a $\underline{d}_A$ értékek is magasabbak /20. táblázat/. Ez a tendencia mutatkozik $\underline{x}_1$ értékekben is, melyeknek maximuma 4,5 % szuszpenzió koncentrációnál átlag 500 percet mutat.

16 mmol-nál nagyobb koncentrációk esetén csökkenés tapasztalható a paraméterekben.

Mivel minden paraméter az ülepedés jellegétől függ, ez pedig a szerkezetképzéstől, így végsősoron a részecskék közötti kölcsönhatás változása alapján értelmezhető a paraméterek ilyen lefutása.

Kevés elektrolit hatására ugyanis viszonylag tömörebb szerkezet alakul ki. Növelve az elektrolit koncentrációt, lehetőség nyílik laza, kártyaváz szerkezet kialakulására. /van Olphen /11//. Nagyobb elektrolit koncentrációknál viszont már

előtérbe kerül a lap-lap aggregáció, ami csökkenti a kialakult kártyaváz struktúra szilárdságát és stabilitását.

Megállapítható tehát, hogy az elektrolit koncentráció is befolyásolja az ülepedési viszonyokat. A hatás azonban meglehetősen bonyolult és nem mindig egyértelmű.

Mindkét elektrolitnál megállapítható, hogy meghatározott koncentráció intervallumban maximális hatást fejt ki. Amint az elektrolit koncentráció ezt túllépi, a hatások közti különbségek eltűnnek, illetve kisebbé válnak.

IV. ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTÉKELES

1./ Vizsgáltam különböző kaolin mintákat tartalmazó viz-es közegű szuszpenziók ülepedési sajátságait és üledéktér-fogatát.

Mind az ülepedési, mind az üledéktérfogot mérések alapján megállapítható, hogy az általam vizsgált paraméterek változása jelentősen befolyásolja az ülepedést. A vizsgálatok alapján a következő állapítható meg:

2./ A különböző méretű részecskéket tartalmazó kaolin minták ugyanazon koaguláltató elektrolit koncentráció mellett különböző jelleggel ülepednek.

3./ A $2 < d < 10 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó különbözően előkezelt minták ülepedéséről megállapítható, hogy ebben a méretintervallumban a kapott ülepedési görbék meredek szakasszal indulnak, szerkezetképzés nem lép fel, de a szuszpenzió koncentrációjának növekedésével gátolt ülepedés jön létre. Az ülepedés jellegét a minták előkezeléséből származó különbségek kisebb mértékben befolyásolják.

4./ A $d < 2 \mu\text{m}$ -es frakció ülepedését igen nagy mértékben befolyásolják az előkezelés körülményei. Megállapítható, hogy az előkezelés következtében aggregáltabb állapotban levő Ca-Na, ill. H-Al ásványok ülepedése gyorsabb, a kártyaváz szerkezet nagyobb szuszpenzió töménység esetén jön létre. Nagy különbség adódik a két különböző módon előállított Na-kaolin ülepe-

dése közt is. A Na-kaolin /2/ viszonylag aggregáltabb állapotú, mint a Na-kaolin /1/, ami az ülepedési sebességekben nyilvánul meg.

5./ méréseket végeztem annak eldöntésére, hogy különböző minőségű és koncentrációjú elektrolit oldatok hogyan befolyásolják a $d < 2 \mu\text{m}$ -es részecskéket tartalmazó Na-kaolin /1/ ülepedési sebességét.

Megállapítható, hogy a két elektrolit közül a CaCl_2 fejt ki nagyobb hatást az ülepedésre. NaCl hatására a rendszer aggregáltabb állapotba kerül, az ülepedés meggyorsul, és megnő a szerkezetképzéshez szükséges minimális szuszpenzió koncentráció. CaCl_2 elektrolit hatására a szerkezetképzés már alacsonyabb szuszpenzió koncentrációnál fellép. Ez a lappangási szakasszal induló ülepedési görbék kis szuszpenzió töménységnél való megjelenésében nyilvánul meg. A CaCl_2 nagyobb hatásának oka valószínűleg abban rejlik, hogy egyrészt, mint két értékű ion nagyobb hatást fejt ki, mint az egyértékű Na^+ ion, másrészt a Na-kaolin cserepozícióban levő Na^+ ionjai részben Ca^{2+} ionokra cserélődhetnek ki.

A fenti megállapításokat az üledéktérfogat alakulása is alátámasztja, ahol szintén jól megfigyelhető a CaCl_2 nagyobb hatása.

6./ Vizsgálatom további tárgyát képezte, hogy az ülepedési görbék kvantitatív kiértékelésére mennyire alkalmazható az irodalmi részben megadott hatványfüggvény.

Az I. típusú ülepedési görbék kiértékelésére kielégítően

alkalmazható a Michaels-Bolger-féle összefüggés. Az összefüggés alapján számolt értékekből meghatározható a szerkezetképzéshez szükséges minimális szuszpenzió koncentráció, valamint az aggregátumok mérete és lazasága.

Az általam alkalmazott kiértékelési mód mind az I., mind a II. típusu görbék kiértékelésére alkalmas. A függvény által meghatározott $\underline{x}_1$, $\underline{n}$ és $\underline{V}_\infty$ paraméterek szuszpenzió koncentrációval való változása nagyon jól tükrözi az ülepedési viszonyokat.

Megállapítható, hogy a három paraméter közül $\underline{x}_1$ koncentráció függése a legjellemzőbb. $\underline{V}_\infty$ közel lineárisan változik a szuszpenzió koncentrációval. A másodlagosan meghatározható $\underline{n}$ paraméter az ülepedésre kevésbé jellemző.

V. FELHASZNÁLT IRODALOM

- 1./ Grim R.E.: Clay Minerals New York Toronto London /1953/
- 2./ Koch S. - K. Sztrókai: Ásványtan Tankönyvkiadó Budapest /1967/
- 3./ Pauling L.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 16, 578-82 /1930/
- 4./ Gruner J. W. Z.: Krist. 83, 75-88 /1932/
- 5./ Brindley G. W. - K. Robinson: Mineralog Mag. 27, 235-242 /1946/
- 6./ Gruz M. - H. Jacobs - I.I. Fripiat: International clay Conference Madrid /June 25-30 1972/
- 7./ Samson H.R. - R.K. Schofield: Discussion of the Faraday Soc. 18, 135-145, 220 /1954/
- 8./ Thiessen P. A. Z.: Elektrochem. 48, 675-681 /1942/
- 9./ Van Olphen: Discussion of the Faraday Soc. 11, 82 /1951/
- 10./ Michaels A.S. - I.C. Bolger: Ind. Eng. Chem. 1, 1 /1962/
- 11./ Van Olphen: Clay Colloid Chemistry, New York, London /1963/
- 12./ Jeppensen A.: Koll. Zeitschrift 45, 156 /1928/
- 13./ Foerster F.: Koll. Zeitschrift 52, 160 /1930/
- 14./ Hofmann V. - A. Hausdorf: Koll. Zeitschrift 110, 1 /1945/
- 15./ Weblus B.: Koll. Zeitschrift 132, 16 /1953/
- 16./ Hauser E. A.: Colloidal Phenomena New York /1939/
- 17./ Buzágh A.: Koll. Zeitschrift 139, 74 /1954/
- 18./ Johnson A.L. - F.H. Norton: Amer. Ceram. Soc. 24, 189-203 /1941/
- 19./ Uszkov J.A.: Koll. Zs. 19, 511-514 /1957/

- 20./ Ovcsarenko F.D. - S.P. Nyicsiporenko - N.N. Kruglickij:
Isszledovanyija v oblasztyi fiziko-himicseszakaja mehanyiki
gyisziperszii glinyisztüh mineralov Kijev /1965/
- 21./ Brückner R.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 46, H. 9. p. 469
/1969/
- 22./ Kruglickij N.N.: Koll. Zs. 33, 1 /1971/
- 23./ Nyicsiporenko S.P. - G.K. Slepysheva Koll. Zs. 33, 1 /1971/
- 24./ Michaels A.S.: - I.C. Bolger: Ind. Eng. Chem. Fundamentals
1, 24 /1962/
- 25./ Smellie R.H. - V.K. La Mer: J. Coll. Sci. 11, 720 /1956/
- 26./ Buzágh A.: Matematikai és Természettudományi Értesítő
61, 89 /1942/
- 27./ Gildéné, Farkas M. - F. Szántó: Földtani Közlöny 99, 60-68
/1969/
- 28./ Rebinder P.A.: Koll. Zs. 32, 8 /1970/
- 29./ Zakieva Sz. H. - P.A. Rebinder: Koll. Zs. 33, 1 /1971/
- 30./ Szántó F. - F. Horkay - J. Czakó-Nagy: Kolloid Z. B.
201, 136 /1965/
- 31./ Gaudin A.M. - M.C. Fuerstenau: Eng. Mining. J. 159, 110
/1958/
- 32./ Buzágh A.: Kolloidkem. Beih. 32, 114 /1930/
- 33./ Buzágh A.: Kolloid Z. 47, 370 /1929/
51, 105 /1930/
51, 230 /1930/
52, 46 /1930/
53, 294 /1930/
- 34./ Buzágh A.: Kolloid Z. 76, 2 /1936/

- 35./ Atterberg H.: Landw. Vers. Stat. 69, 133 /1908/
36./ Fodor A. - B. Schönfeld: Kolloidchem. Beih. 19, 1 /1924/
37./ Freundlich H. - W. Sachs: Zeitschrift für phys. Chem.
145, 177 /1929/
38./ Kandilarov G.G.: Kolloid Zs. 2, 320 /1940/
39./ Fuksz G.I.: Koll. Zs. 12, 228-38 /1950/
40./ Pacter: Zeitschrift für phys. Chem. 211, H. 1,2. /1959/
41./ La Mer V.K. - R.H. Smellie - Ir Lee P.K.: J. Coll. Sci
11, 720 /1956/
42./ Andreassen A. M. H.: Kolloid Z. 48, 175 /1929/
43./ Burgers I.M.: Second Report on Viskosity and Plasticity
pp. 113. V. A. 51. Acad.Sci. Amsterdam /1938/
44./ Steinour H. A.: Ind. Eng. Chem. 36, 618, 840, 901 /1944/
45./ Hawkesley P. G. W.: Some Aspects of Fluid Flow, Chap. 7
Arnold Co., London /1951/
46./ Kynch G.J.: Trans. Faraday Soc. 48, 166 /1952/
47./ Richardson J.F. - W.N. Zaki: Trans. Inst. Chem. Eng.
32, 35 /1954/
48./ Coe H.S. - G.H. Clevenger: Trans.Am. Inst. Mining. Eng.
55, 356 /1916/
49./ Wadsworth M.E. - I.B. Cutler: Mining Eng. 8, 830 /1956/
50./ La Mer V.K. - R.H. Smellie - J.R. Lee P.K.: J. Coll. Sci.
12, 230 /1957/
51./ Smellie R.H. - V.K. La Mer: J. Coll. Sci. 11, 704 /1956/
52./ Gaudin A.M. - M.C. Fuerstenau: Eng Mining J. 199, 110 /1958/
53./ Gaudin A.M. - M.C. Fuerstenau: Proprint, Intern. Mining.
Proc. Congr. London Apr. /1960/

- 54./ Gaudin A.M. - M.C.Fuerstenau - S.R. Mitschell: Mining.
Eng. 11, 613 /1959/
- 55./ Reich I. - R.D.I. Vold: J. Phys. Chem. 63, 1497 /1957/
- 56./ Sipos E.: Doktori értekezés /1970/
- 57./ Szántó F. - F. Gilde - E. Sipos: Koll. Z. u. Polymere
250, 683-688 /1972/
- 58./ Szántó F. - M. Gilde-Farkas - B.Várkonyi - J.Balázs:
Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae Tomus
11, /4/ pp. 409-418 /1967/
- 59./ Dall P.H.: Sprechsaal für Cheramic-Glas Email 91, 51 /1958/
- 60./ Buzágh A.: A kolloidika praktikuma Tankönyvkiadó Budapest
/1962/
- 61./ Jánossy L.: A valószínűségelmélet alapjai és néhány al-
kalmazása különös tekintettel a mérési eredmények kiérté-
kelésére Tankönyvkiadó Budapest /1967/
- 62./ Erdey G.T.: Fizikai-kémiai praktikum Tankönyvkiadó Budapest
/1957/

