DISS. B 1139

ORGANIKUS KÖZEGÜ KAOLIN SZUSZPENZIÓK ÜLEPEDÉSÉNEK VIZSGÁLATA

Doktori értekezés

Irta és a JATE TT. Karához benyujtotta
Domokos Tamás okleveles kémia-fizika szakos tanár

Szeged, 1974.

Dolgozatomat a JATE Kolloidkémiai Tanszékén és békéscsabai lakásomon készitettem, Dr.Szántó Ferenc tanszékvezető egyetemi docens vezetésével,akinek dolgozatom tárgykörének kijelöléséért,valamint messzemenő támogatásáért,buzditásáért e helyen is hálás köszönetet mondok.

Hálás köszönetem fejezem ki Dr.Gilde Ferencné Farkas Mária egyetemi adjunktusnőnek is a felmerült elméleti és gyakorlati problémák megoldásában nyujtott önzetlen segitéséért.

Végül köszönöm Piller Sándornak a Sebes György Közgazdasági és Kereskedelmi Szakközépiskola / Békéscsaba /igazgatójának,igazgatomnak,munkámhoz nyujtott erkölcsi támogatását.

Tartalom

I.BEVEZETÉS,IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....

A. A stabilitás 1

B. Az ülepedési sebesség 4

C. Az üledéktérfogat 1o

II.KISÉRLETI ANYAG,KISÉRLETI MÓDSZEREK 15

III.AZ ÜLEPEDÉS KVALITATIV LEIRÁSA 22

IV .KISÉRLETI EREDMÉNYEK 33

A. A diszperz rendszeren kivüli tényezők hatása az ülepedésre

1.a A szuszpendálás módjának hatása az ülepedési sebességre,az üledéktérfogatra és az üledék szerkezetére 33

1.b A diszpergálás körülményeinek hatása az ülepedés sebességére és az üledéktérfogatra 38

2. Az ülepedő rendszer magasságának hatása az ülepedés sebességére és az üledék végső térfogatára 4o

B. A diszperz rendszeren belüli tényezők hatása az ülepedésre

1.a Az ülepedési sebesség közeg és térfogatkoncentráció függésének vizsgálata 44

1.b Üledéktérfogat vizsgálatok 53

A vizhatás megnyilvánulása különböző kisérleti körülmények között

2.a A vizhatás tükröződése az ülepedési sebesség , valamint az üledéktérfogat nagyságában 56

2.b A szorbeált viz hatása a szuszpendálás hatásfokára a dezaggregáció mértékére 63
3. A hőmérséklet és a szorbeált viz hatása az ujraülepitett rendszerek ülepedési sebességére, üledéktérfogatára 7o
V. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE 82
VI. ÖSSZEFOGLALÁS 98
IRODALOM 1o3

I.BEVEZETÉS,IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az organikus közegü diszperz rendszerek a modern technikában egyre nagyobb szerephez jutnak.

Különösen fontosak az olajbányászatban használt organofil agyagásványt tartalmazó öblitőiszapok,lakkokat és festékeket szolgáltató pigmentdiszperziók,valamint a gyógyszereket hordozó organoszuszpenziók.

Ismeretes,hogy a kenőzsirok és kenőolajok valamint a raketa-hajtóanyagok tulajdonságai nagymértékben javithatók a bennük szuszpendált fémekkel,vegyületekkel.

A nemvizes közegü szuszpenziókat a kerámia ipar és az elektrotechnika sem nélkülözheti.

Megfelelő kvalitásu diszperz rendszerek előállitása,stabilizálása megkivánja az azokban uralkodó bonyolult kölcsönhatások,törvényszerüségek ismeretét.

Ezek közül néhányról a következő három,egymáshoz szorosan kapcsolódó téma keretében szeretnék szólni.

A. A stabilitás

Az anyag különböző mozgásformáit tanulmányozó diszciplinák egyik közös vonása,hogy vizsgálódásuk során szükségszerüen egyszerüsitéseket eszközölnek,modelleznek,kisérleteiket igyekeznek egyensulyi állapotban végrehajtani,s megfelelő állapot ill. potenciálfüggvényekkel az egyensulyi állapot felé tendálást,egyensulyi állapotban tartozkodást,vagy attól való eltávolodást leirni.

Az elmondottak értelmében a nemvizes közegü szuszpenziók esetében is központi helyet foglal el a rendszer stabilitásának vizsgálata. A problémakör többek között magában foglalja a nedvesedésnek,az ülepedés sebességének,miéntjének valamint az üledék szerkezetének,nagyságának a vizsgálatát.

Ezekben a jelenségekben,folyamatokban kölönböző módon igen áttételesen tükröződhet a stabilitás,s az ezt biztositó kontinuitás,melyet az Ostwald-Buzágh féle kontinuitási elmélet fogalmaz meg / 1 /.Eszerint egy diszperz rendszer annál állandóbb minél folyamatosabb az átmenet a részecske és a közeg között,minél harmonikusabb annak beilleszkedése a közeg szerkezetébe.

A részecskék és a közeg közötti kontinuitást biztosithatja: elektromos kettősréteg,lioszféra,elegyes szolvátréteg, felületaktiv anyag vagy védőkolloid.

D e r y a g u i n /2,3/,L a n d a u /3/,V e r w e y és O v e r b e e k /4/ arra a megállapitásra jutott,hogy az elektromos kettősréteg szolgáltatta potenciál - megfelelő körülmények között - stabilizáló hatásu. Az elektromos kettősréteg kialakulásához szükséges töltések eredetével foglalkozik L y k l e m a munkájában /5/. Szerinte a részecskék felületi töltését poláris közegekben disszociáció, irányitott adszorpció, apoláris közegekben pedig felületaktiv anyag irányitott adszorpciója hozhatja létre.

Több kutató /6,7,8,9/ - a kettősréteg szerkezetét befolyásoló tényezők megismerése céljából - behetóan foglalkozott elektrokinetikai vizsgálatokkal. K o e l m a n s és O v e r b e e k /6/ erősen poláris folyadékokban ill.felü-

letaktiv anyagot tartalmazó apoláris közegü rendszerekben végzett kisérletek alapján megállapitotta,hogy az elektrokinetikai/ζ/ potenciállal nő a stabilitás.

F r a k n ó y-Kő r ö s és munkatársai/7,9/ különböző polaritásu folyadékokban és nedvesitőszeres oldatokban az elektroozmózis jelenségét tanulmányozták. Megállapitották,hogy közepesen,vagy erősen poláris folyadékban kettősréteg alakul ki ugyanis a közeg polaritásától,a felületaktiv anyag minőségétől függően különböző nagyságu ζ-potenciál mérhető. A ζ-potenciál előjele a felületaktiv anyag minőségétől és koncentrációjától függően igen különböző /9/,különösen adszorbeált viz jelenlétében /lo,11,12/.

Lioszférával boritott részecskék között a szterikus taszitás determinálja a stabilitást/13,14,15/.V a n d e r W a a r d e n /13/ szénhidrogén közegü szuszpenziókban kimutatta hogy az alkilbenzol stabilizáló hatása nő az alkillánc hosszával.Ez azt jelenti,hogy a szterikus hatásokkal számolni kell. Ezen az uton elindulva M a c k o r /14/ a monomolekulárisan boritott modedellre vonatkozó számitásai során bebizonyitotta,hogy a részecskék közötti taszitó erők az adszorpciós rétegben lévő molekulák rotációjából származnak. Később a deszorpció lehetőségét is figyelembe véve alakitotta át - monomolekulárisnál nagyobb boritottságot feltételezve - modelljét /15/. Több kutató azonban nem zárja ki a polimolekuláris orientált adszorpció lehetőségét sem /1,16,17/.

B. Az ülepedési sebesség

Diszperz rendszerek állandóságáról,szerkezetképzéséről, adhéziós viszonyairól jó felvilágositást nyujt az ülepedés vizsgálata. Egyesek a fenomenológia szintjén a teljes kiülepedés idejét,vagy a relative fennmaradó anyag mennyiségét tekintik a stabilitás mértékének / 6,18,19,2o /. Mások továbbmenve a részletekben törvényszerüségek után kutatnak, s keresik az ülepedési sebességet determináló tényezőket magán a rendszeren belül vagy azon kivül / 21-37 /.

R e h b i n d e r /21 / apoláris közegben grafit ill. báriumszulfát ülepedését vizsgálva , zsirsavaknak a szén - atomszámmal növekvő stabilizáló hatását tapasztalta / Traube szabály /. Számos kutató nagy érdeklődéssel fordult az organikus közegekben,vagy a diszperz részecskéken nyomokban megjelenő,nehezen eltávolitható viz okozta effektusok vizsgálata felé. Megállapitották,hogy rendkivül erős aggregálódást eredményez már csekély mennyiségü viz is apoláris organoszuszpenziókban / 22,23,24,25,26,27,35 /.

W o l ff / 28 /,W o l f és B i s c h o f f / 29,3o / az ülepedést kvalitative jellemzik. Szerintük az erősen poláris közegekben az üledék alulról felfelé növekszik,s a határfelület diffuz. Apoláris vagy kevésbé poláris közegekben ezzel szemben az üledék lefelé huzódik,s az ülepedés éles határfelülettel megy végbe. W o l f és B i s c h o f f /29/ kősó és szilvin ülepedését vizsgálta különböző közegekben. Azt tapasztalták,hogy a rendszerek ülepedési sebességének jelentős csökkentéséhez aminok csekély mennyisége is elegen-

dő . Aminok segitségével akár teljes dezaggregáció érhető el. A G a r n e r és munkatársai /31/ által megadott módszerrel kiszámitott " aggregációs konstansok " egy bizonyos amin koncentrációig közelitőleg logaritmikusan csökkentek,s végül gyakorlatilag konstans értéket értek el a teljes dezaggregációnál. Az aminok szénatomszámának növekedésével a hatás pregnánsabb.

W o l f f / 28 / viszont széntetraklorid közegü kalciumkarbonát rendszerekben olajsavval stabilizált.

S z á n t ó és V e r e s /32 / organofil bentonit ülepedését különböző polaritásu szerves folyadékokban és folyadék elegyekben vizsgálta. Megállapitották,hogy benzolban az organofil bentonit részecskék jól duzzadnak,peptizálódnak,s mivel a szolvatálatlan poláris felületrészek között az adhézió nagy, a lamellák kártyaváz-strukturát épitenek fel / 33 /, - az ülepedés sebessége kicsi,a határfelület éles. A nagyobb polaritásu acetonban nagymértékü, a koaguláció, kártyaváz-struktura nem alakulhat ki - az ülepedés gyors, a határfelület diffuz. A különböző polaritásu rendszerek közötti különbség az ülepedési sebesség koncentráció függésében is megnyilvánul. Benzolban növekvő szuszpenziókoncentrációval az ülepedési sebesség először jelentősen,majd kisebb mértékben csökken,s végül a rendszer csaknem tixotróp.Acetonban szintén csökken a koncentrációval az ülepedés sebessége,de a csökkenés jellege más. Apoláris-poláris elegyekben az ülepedési sebesség görbék / ülepedési sebesség -poláris komponens % / minimum-maximum tipusuak. Az ülepedési sebesség

nem egyértelmü változását,valamint az organofil bentonit elegy-összetételtől függő strukturálódását a szerzők a poláris komponens irányitott adszorpciójával,a rendszer peptizációjával majd aggregációjával s a lamellákból fellépülő kártyaváz-struktura kialakulásával magyarázzák.A struktura változása a közeg dielektromos állandójával összhangban következett be. E strukturák kialakulását reológiai vizsgálatok is alátámasztják /34/.

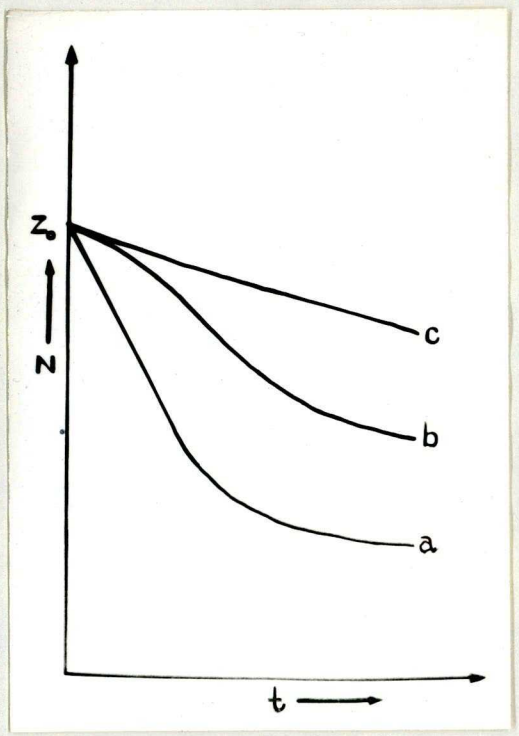
A poláris komponens koncentrációjának növekedése növeli a duzzadást és a peptizációt,s a részecskék lamellákra történő széthullását eredményezi.Ezek közt azonban még elég nagy adhéziós erők müködnek,s igy kártyaváz-szerkezet alakulhat ki - lassu,éles határfelülettel történő ülepedés. A poláris komponens koncentrációjának további növekedése először a részecskék poláris felületrészeinek komplett szolvatálódását eredményezi - gyors,diffuz ülepedés,majd mikor a közeg poláris jellege válik uralkodóvá a kontinuitás minimálisra csökken,kvázitixotróp szerkezet alakul ki lassu ülepedéssel és éles határfelülettel. A poláris komponens koncentrációjának további növelése végül koagulációt eredményez.

S z á n t ó és munkatársai / 35 / kismértékü strukturálódást kompakt részecskéket tartalmazó rendszerekben is tapasztaltak.

A szerkezetképzésre való hajlam általában annál nagyobb, minél nagyobb a térfogategységben lévő részecskék száma, s minél nagyobb a részecskék között müködő adhézió. Természetesen a közeg sürüsége és viszkozitása is hatással van - bár kisebb mértékben - a strukturálódásra.

A szuszpenziókoncentráció és az ülepedési sebesség viszonyát számos kutató vizsgálta / 40 , 69, 70 , 71 /. Többek között M a s o n / 36 / valamint R e i c h és V o l d /37/ kimutatták, hogy a szuszpenziókoncentráció növekedésével az aggregátumok mérete nő a nyirássebesség csökkenése miatt.

Az ülepedési görbék kvantitativ jellemzésénél a vizes közegü rendszerekre vonatkozó eredményekre kell szorítkozni. Az ülepedés kvantitativ leirását igen megnehezíti a Stokes-törvény korlátozott érvényessége / 69 , 72 , 73 /.



1.ábra

S m e l l i e és La M e r / 38 / foszfát iszapokat vizsgálva az ülepedési görbék két tipusát különbözteti meg, attól függően, hogy a flokkulálás az ülepedés kezdetén lassu[3] vagy gyors[1] / 1.ábra "a" és "b" görbe /.

Az előbbire empirikus uton a következő összefüggést adták meg linearizált alakban :

$$\frac{t}{h_o - h} = \alpha + \beta t \qquad (1)$$

$$\alpha = \frac{1}{V_o} \qquad \beta = \frac{1}{h_o - h_f}$$

h_o kezdeti ülepedési szint

h "t" időhöz tartozó ülepedési szint

V_o kezdeti lineárisból számitott sebesség

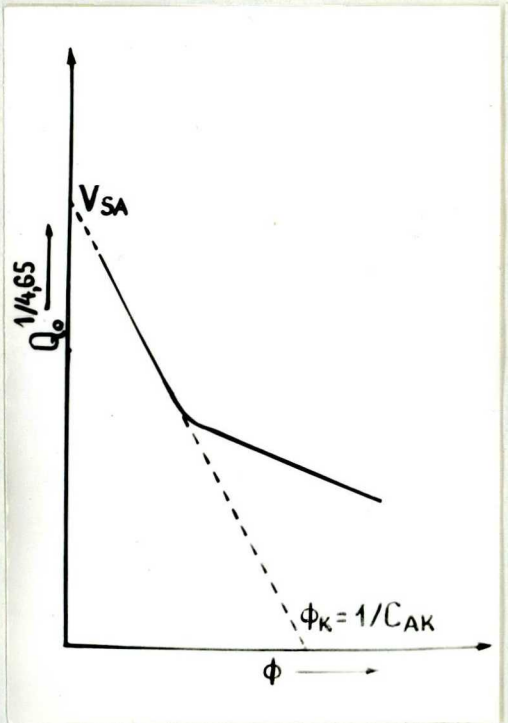
h_f végső ülepedési szint

Az összefüggés érvényessége esetén a $\frac{t}{h_o - h}$ lineárist ad "t" függvényében.

M i c h a e l s és B o l g e r /39/ az ülepedési görbék három alaptipusát különbözteti meg / 1.ábra a,b,c görbe Z_o az ülepedő rendszer kezdeti magassága/.

Az a tipusu görbére R i c h a r d s o n és Z a k i /40/ egyenlő nagyságu,gömb alaku részecskék ülepedési sebességére kapott összefüggéséből kiindulva / $Q = V_{SA} \varepsilon^{4,65}$ ahol V_{SA} a Stokes-féle ülepedési sebesség egy gömb alaku részecske esetén, ε a porozitás / feltételezve,hogy az aggregátumok átmérője független a koncentrációtól és az ülepedés közben nem változik a következő összefüggést kapták:

$$Q_o^{1/4,65} = V_{SA}^{1/4,65} (1 - C_{AK}\Phi_K) \quad , \quad V_{SA} = 0,349\, \bar{d}_A^2 / C_{AK} \qquad (2)$$



2.ábra

Q_o a kezdeti ülepedési sebesség

V_{SA} a Stokes-f. ülepedési sebesség egy aggregátum esetén

C_{AK} { aggregátum térfogata / kaolin térfogata az aggregátumban

Φ_K a kaolin térfogatkoncentrációja

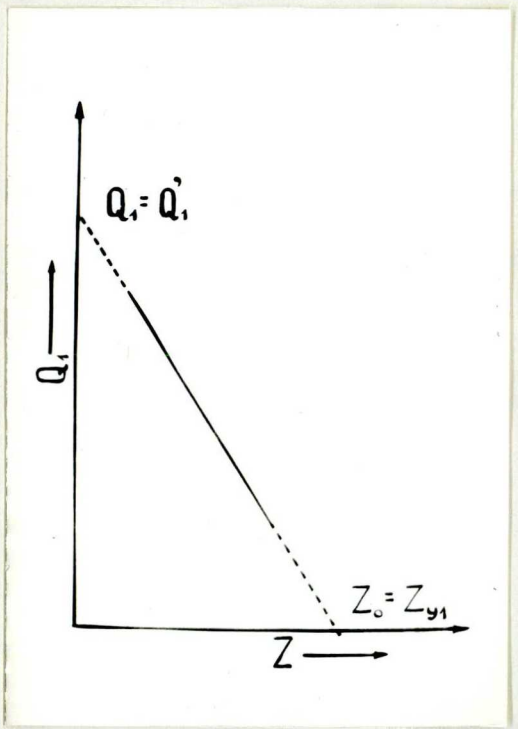
$\bar{d}_A$ átlagos aggregátum ø mikronban

Az összefüggés használhatóságának kritériuma: $Q^{1/4,65}$ a Φ függvényében egyenest adjon/ 2.ábra /

Az egyenes tengelymetszeteiből C_{AK}, V_{SA}, $\bar{d}_A$ meghatározható.

A b tipusu görbére alkalmazható modell megalkotásakor figyelembe vették G a u d i n és F u e r s t e n a u /41/ röntgensugárral végzett vizsgálatainak eredményét, Kozeny - - Carman pórusfolyásra és Hagen-Poiseuille folyadék áramlására vonatkozó törvényét. Véleményük szerint az ülepedő rendszer egyensulyának dinamikai feltétele,hogy az aggregátumháló sulya megegyezzék a felfelé ható kompressziós,nyiró és surlódási erők összegével. Az ülepedési sebesség maximumaira vonatkozóan nyert összefüggés:

$$Q_1 = Q_1'\left(1 - Z_{y1} Z_o^{-1}\right)_{\Phi_K = \text{áll.}} \qquad Q_1' = \frac{g(\varrho_K - \varrho_W)\Phi_K \varepsilon^2}{k_o \mu_W L_p^2 S^2} \quad (3)$$



3.ábra

Q_1 maximális ülepedési sebesség

Q_1' maximális ülepedési sebesség végtelen nagy ø-jü edényben

Z_o az ülepedő rendszer kezdeti magassága

Z_{y1} az ülepedő rendszer azon magassága,amelytől kezdve ülepedés tapasztalható

g gravitációs gyorsulás

ϱ_K kaolin sürüsége

ϱ_W viz sürüsége

Φ_K a kaolin térfogatkoncentrációja

ε porozitás

k_o Stokes-f. alaki faktor

μ_W a viz viszkozitása

S fajlagos felület

L_p tekervényességi faktor, vagyis az effektiv uthossz és az egyenes vonalu pórus hosszának hányadosa.

Ebből az összefüggésből az a tapasztalatból is jól ismert tény adódik,mely szerint az ülepedés sebessége nő az ülepitőcső hosszával. Q_1' és Z_{y1} grafikus meghatározásával jó felvilágositást nyerhetünk a rendszer szerkezetképzéséről / 3.ábra /

C. Az üledéktérfogat

Az üledék térfogatának,szerkezetének vizsgálata mintegy kiegésziti az ülepedési sebesség vizsgálatokat. Gyakran az adhézió nagyságáról nyujt felvilágositást.

Erre B u z á g h /42, 43, 48/ különböző közegü kvarcszuszpenziókban végzett szakadásiszög mérései során mutatott rá.

A kutatók a közeg bizonyos fizikai-kémiai állandóival igy a polaritással,dielektromos állandóval,viszkozitással,valamint a közeg és a diszperz részecske kölcsönhatására jellemző irányitott adszorpcióval,adszorbeált vizzel és a nedvesedési hővel ill. a részecskemérettel,részecskealakkal próbálják összefüggésbe hozni,megmagyarázni a tapasztaltakat.

B l o m /45/ az üledéktérfogat és a nedvesedési hő között állapit meg összefüggést. Wo. O s t w a l d és H a l l e r /46/ az üledéktérfogat szempontjából a diszperziós közeg dielektromos állandóját találta mérvadónak. Megállapitották, hogy poláris felületü diszperz részecskék apoláris közegben

nagyobb üledéket adnak,mint polárisban.

Az üledéktérfogat és a diszperziós közeg dielektromos állandója ill. fajlagos polarizációja között apoláris és poláris folyadékelegyekben S z á n t ó és V e r e s /32/, G r a n q u i s t és Mc A t e e /47/ mutatott ki összefüggést.

B u z á g h /44,48/ hidrofil porok üledéktérfogatát vizsgálva megállapitotta,hogy apoláris folyadékokban nagyon vékonyak a lioszférák,igy nagy az adhézió és az üledéktérfogat. Poláris folyadékokban a helyzet forditott - a lioszférák vastagok,s ezért az adhézió és az üledéktérfogat is kicsi.

A lioszférák - kölcsönhatások eredményeképpen - idővel elvékonyodnak,s igy a részecskék közelebb kerülhetnek egymáshoz /49/.

B u z á g h /50/ valamint B l o o m q u i s t és S h u t t /23/ a diszperzitásfok üledéktérfogatot befolyásoló hatását vizsgálva kimutatták,hogy az üledéktérfogat nő a diszperzitásfokkal.

Számos kutatót foglalkoztató érdekes probléma a diszpergált részecskék felületén adszorbeált viz hatása az üledéktérfogatra. T a l m u d /22/ kalciumkarbonát -benzol rendszerben kis mennyiségü benzolban oldott viz koaguláltató, üledéket növelő hatását figyelte meg. Más,vizet nem oldó rendszerekben B u z á g h /50/, G a l l a y és P u d d i n g ton /25/, K r u y t és S e l m s /24/, M a c k /51/, Bl o o m q u i s t és S hu t t /23/ is tapasztalt üledék növekedést csekély viz hatására. Az üledéktérfogat összefüggésbe hozható az adszorbeált viz mennyiségével,ill. annak mennyiségét meghatározó tényezőkkel.

Az agyagásványoknál a cserepozicióban lévő kationok értéküsége,nagysága mérvadó az adszorpció szempontjából /52,53, 54,55/. A kationok hidratációs képességétől függően azok körül egy vagy akár több réteg vizmolekulából álló adszorpciós réteg is kialakulhat /56/ . Az adszorpciós vizréteg a részecskéket nagy energiával köti össze éleken,csucsokon és a kationokkal fedett felületrészeken. Ezért az adhézió a részecskék között nagy,ami a polimolekuláris,"folyékony" vizréteg kialakulása után még tovább nő /57/.

Kvantitativ összefüggés megállapitása céljából V á r k o n y i és S z á n t ó /58/ igen alapos és részletes vizsgálatokat végzett. Vizsgálták különböző polaritásu viz-alkohol elegyekben,szerves folyadékokban és folyadék elegyekben kialakuló,adszorbeált vizet tartalmazó montmorillonit üledéktérfogatát. Az üledéktérfogat mind poláris,mind pedig apoláris közegben a vizmennyiség növekedésével először intenziven,majd stagnálás után - egy bizonyos viztartalomtól kezdve - lineárisan növekszik. Ez a polimolekuláris adszorpció fázisa,amelyre vonatkozóan az üledéktérfogat analitikusan a következő :

$$V = V_o + k\sigma_{AB}a \qquad (4)$$

ahol

V az $\underline{a}$ mmol/g vizet tartalmazó Ca-montmorillonit üledéktérfogata

V_o a vizmentes montmorillonit üledéktérfogata ml-ben

$\underline{a}$ adszorbeált vizmennyiség mmol/g

σ_{AB} A viz és a szerves folyadék közti határfelületi feszültség

k állandó

Érdekes módon az adhéziót tehát a viz és a szerves közeg kö-

zötti határfelületi feszültség szabja meg.

Az üledéktérfogat hőmérséklet függését Wo. O s t w a l d és H a l l e r /46/ ,valamint W o l f és W o l f f /59/ is észlelte. K.L. W o l f és R. W o l f f /59/ az tapasztalta,hogy Ca CO_3 üledéktérfogata széntetrakloridban és benzolban erősen hőmérsékletfüggő. Növekvő hőmérséklettel először csökken majd nő az üledéktérfogat.

B u z á g h és S z á n t ó /60/ kvarcszuszpenziók üledéktérfogatát vizsgálta különböző polaritásu diszperziós közegekben növekvő,majd csökkenő hőmérsékleten. Apoláris kö - zegben a hőmérséklet emelésével csökken / leszálló ág /,majd a hőmérséklet csökkentésével növekedett / felszálló ág / az üledék térfogata,de mindvégig a felszálló ág a leszálló alatt maradt. Az üledéktérfogat lo °C-onként 5-lo %-kal változott. Poláris közegekben az üledéktérfogat gyakorlatilag független a hőmérséklettől. A fellépő hiszterézis a kvarc felületén adszorbeált viz jelenlétével magyarázható,ugyanis száritott kvarc szuszpenziójában nem mutatkozott hiszterézis.

Amint az az irodalmi bevezetőből is kitünik az organodiszperz rendszerek ülepedésének vizsgálata még kellően fel nem dolgozott területe a kolloidkémiának. Ezért dolgozatomban a diszperz rendszerek vizsgálata során igyekszem kinetikai szemléletü tárgyalásmódot követni,s igy mindenekelőtt az ülepedés kinetikájával,annak nomenklaturájával foglalkozom . Ezután poláris és apoláris közegü kaolin szuszpenzióban vizsgálom a rendszeren kivüli és belüli tényezők ülepedési sebességre és üledéktérfogatra kifejtett hatását. Foglalkozom a

diszperz rendszeren kivüli tényezők közül a szuszpendálással, annak hatásfokával és körülményeivel valamint az ülepedő rendszer magasságának hatásával. A diszperz rendszeren belüli tényezők közül a közeg anyagi minőségének jelentőségével, a szorbeált viztartalom - különböző körülmények között megnyilvánuló - hatásával valamint a hőmérséklet okozta effektusokkal kívánok foglalkozni.

II; KISÉRLETI ANYAG,KISÉRLETI MÓDSZEREK

A kisérletekhez modell-anyagként őrölt,DIN 3o-as szitán átszitált,kezeletlen zettlitzi kaolin szolgált.

A szuszpenziók közegeként a. lt. minőségü Reanál,Biogál, Hajduki vegyszereket használtam.

A zettlitzi kaolin minták kaolinit tartalma általában 9o%, illit tartalma 8%,kvarc tartalma pedig o,6 % körül ingadozik.

Gyakorlatilag tehát a modell-anyag kaolinitnak tekinthető.

A kaolinit szerkezetét P a u l i n g /61/, G r u n e r/62/, B r i n d l e y és R o b i n s o n /63/ vizsgálta.

A kaolinit kétréteges komplexumból álló filloszilikát, amelynek kristálytani képlete: $Si_2O_5/OH/_4\,Al_2$. Vizben gyakorlatilag oldhatatlan /64/. A filloszilikátban az egyik réteget SiO_4 tetraéderek a másikat Al-o-oH oktaéderek épitik fel. A tetraéderek csucsukkal az oktaéderek felé fordulnak,s közös oxigéneken keresztül összekapcsolódnak,s triklin szimmetriáju szerkezet alakul ki /63/.

A kettős rétegek a c tengely irányába halmozódnak. Az összetartást aránylag gyenge v a n d e r W a a l s -féle erők biztositják a rétegek között,mert ezeken belül a töltések kiegyenlitettek. A rétegek között a távolság csupán 2,8Å, s ezért gyakorlatilag csak a lapfelületek vizmegkötő képességével kell számolni. L y k o w /65/ szerint az agyagok - s igy a kaolinit nedvességtartalma is - adott légnedvessé - gen eltávolitható,szabad / mechanikai uton kötött / és egyensulyi vagy kötött / adszorbeált,kapillárkondenzációt szenve-

dő / vizből tevődik össze. Alacsony légnedvességnél mono - molekuláris,nagyobb légnedvességnél polimolekuláris adszorpció következik be hőfejlődés kiséretében.

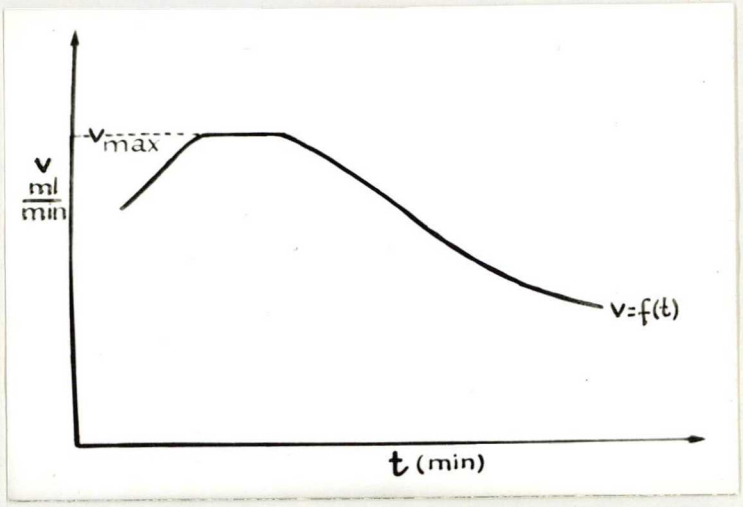
A $Si_2O_5/OH/_4Al_2$ összetételtől izomorf helyettesitések miatt eltérések adódhatnak. Ez lényeges momentum,hiszen a cserepozicióban lévő kationok - amelyek a helyettesitésből adódó töltéskülönbséget egyenlitik ki - minősége,értéküsége, nagysága,liotrop tulajdonsága döntő az adszorpció szempontjából /56,57/.

Izomorf helyettesités eredményezi többek között a kaolinit rétegek letörésekor keletkező élek pozitiv töltésfeleslegét is. A pozitiv töltésü élek pl. negativ aranyszolt / T h i e s s e n -66/, vagy aninokat / S c h o f i e l d és S a m s o n -67/ köthetnek meg.

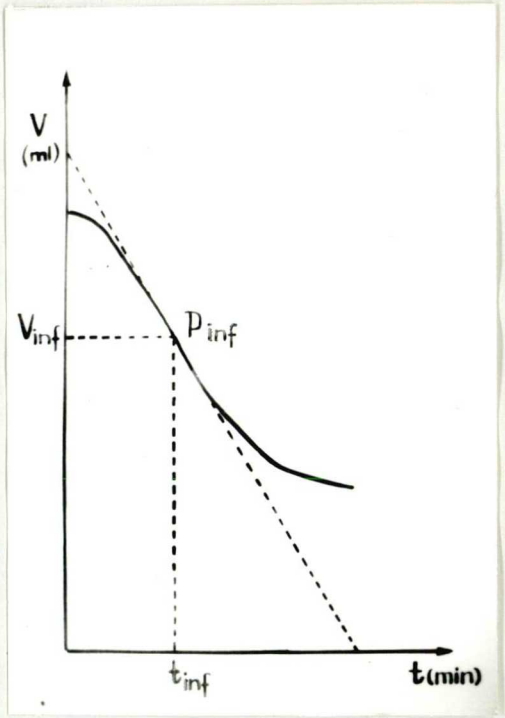
Pozitiv töltések létével kapcsolatban a bizonyitékok egész sorával szolgál v a n O l p h e n /68/.

1./ Az ülepedési sebesség meghatározása / v /

Az ülepedő szuszpenzió határfelületének elmozdulásából az ülepedési sebesség számitható és ábrázolható a v=f/t/ függvény / 4,ábra / Egyes rendszerek összehasonlitására e függvények maximuma / v_{max}/ látszik alkalmasnak. Ezt az ülepedési sebesség értékek több paralelből,s egy paralelen belül legalább 5 mérés átlagából megrajzolt ülepedési görbe V=f/t/ inflexiós pontjához tartozó érintőegyenes irány-tangense adja. Ezt grafikusan határoztam meg / 5.ábra /.

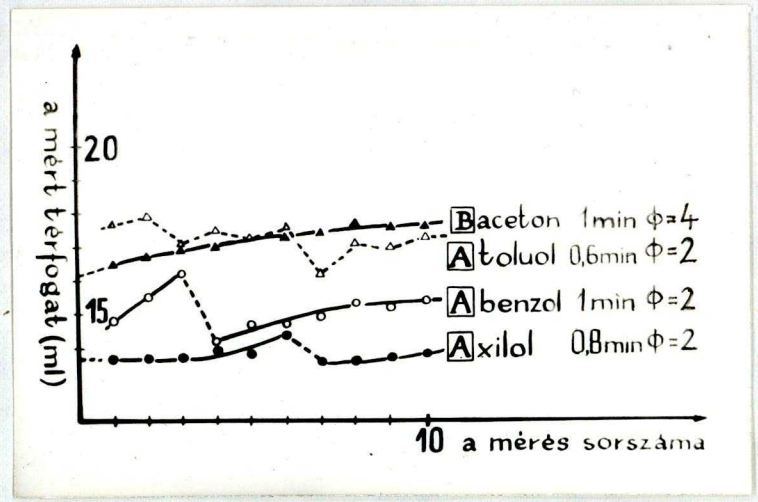


4.ábra



5.ábra

Egy és ugyanazon paralellel végzett mérések számának megválasztásakor valamint a mérések kiértékelésénél nem hagyhatjuk figyelmen kivül az egymást követő ülepitések során lejátszódó kismértékü dezaggregációt ill. aggregációt.Ismeretes,hogy az egyes mérési sorozatok kiértékelésénél nyert számtani középértékek mindig elfedik az egyes rendszerekre jellemző informativ mikrováltozásokat. Ilyen mikrováltozások figyelhetők meg a 6.ábrán feltüntetett mérési sorozatoknál.



6.ábra

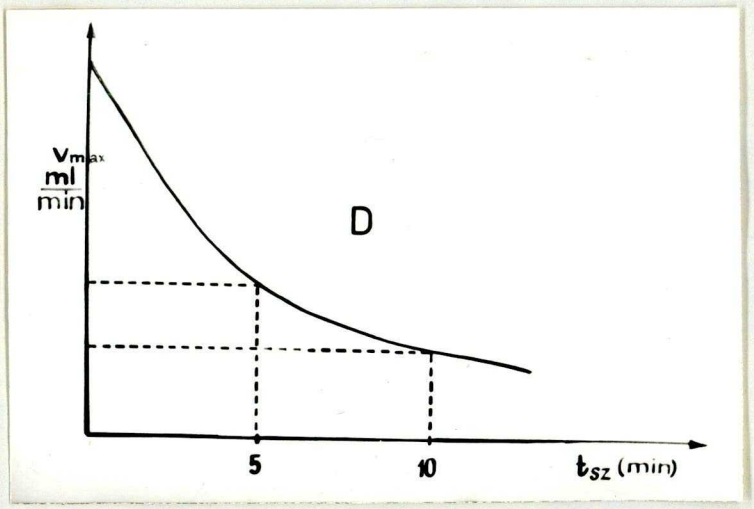
Technikai okok miatt a mérési sorozat megszakadt benzolban a 3., xilolban a 6. mérésnél.Ez durva hibát eredményezett. / Aggregálódás !/ Acetonban a mért értékek rendszeres,toluolban véletlen hibával terheltek. A rendszeres hibával terhelt mérések esetén célszerü extrapolálást alkalmazni / ld. 6.ábrán aceton közegü rendszer ülepedése során nyert értékeket!/,vagy a transzformálódás tényébe belenyugodni.

Alkalmazott szuszpendálási módszerek

A módszer: A 104 °C-on 5 órán át száritott kaolint még forrón bemértem / a viz szorpciójának lehetősége kicsi/, majd egy héten keresztül kétnaponként szuszpendáltam a rendszereket.Az utolsó szuszpendálás közvetlenül az ülepedési sebesség mérése előtt történt.E módszer alkalmazása során a nagy állásidő és a gyakori szuszpendálás hatására nagy diszperzitásfoku, közel egyensulyi állapotu rendszer jött létre.

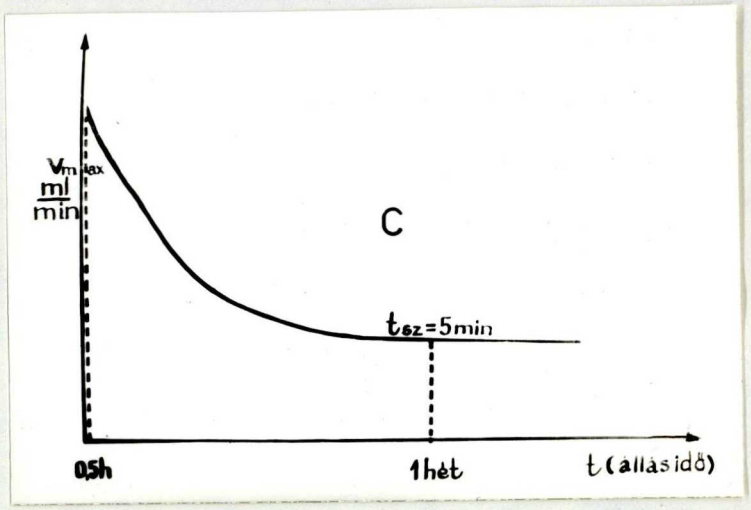
B módszer: Intenziv szuszpendálás helyett a kémcső forgatásával homogenizáltam a rendszereket. E módszer alkalmazása során a rendszer a legkisebb beavatkozást szenvedte el.

C módszer: A száritott,légszáraz vagy adott mennyiségü vizet szorbeált kaolint bemérés után azonnal 5 percig szuszpendáltam. Félóráig pihentettem,majd elkezdtem a mérést. /A következő mérések között néhány napos szünetet tartottam.A méréseket minden esetben homogenizálás előzte meg.



7.ábra

A C módszerrel nyert rendszerek közepesen szuszpendáltak /7.ábra/,s nincsenek egyensulyi állapotban.Ugyanakkor megállapitható az is,hogy o,5 óra nem elegendő a rendszer stabilizálódásához.Ahhoz kb. 1 hét szükséges/8.á./



8.ábra

D módszer: A C módszertől eltérően a szuszpendálás időtartama különböző, 1 és 15 min között változó. Mérni itt is csak o,5 órával a dezaggregálást követően kezdtem el,miután a rendszert homogenizáltam. E módszer a szuszpendálás hatékonyságának vizsgálatára alkalmas nem egyensulyi rendszerekben /7., 8.ábra /.

2./ Az üledéktérfogat / Vü/ meghatározása

Az üledéktérfogat méréseket az ülepedési sebesség mérésénél is használt 3o ml össztérfogatu ,2o ml-ig kalibrált o,1 ml-enként osztott 1,2 cm belső ø-jü kémcsövekben végeztem . A homogenizálást vagy szuszpendálást követően kialakult,gyakorlatilag konstansnak tekinthető térfogatokat mértem.

3./ A kaolin vizgőz -szorpciójának meghatározása

A 1o4 °C-on száritott, bemért anyagot porcelán tálakon szétteritettem, majd exszikkátorba helyeztem, amelynek alsó terét a szükséges légnedvesség biztositása céljából telitett só - oldatokkal töltöttem meg. Az anyagok sulyát 2o naponként, a sulyállandóság eléréséig ellenőriztem. Az 1. , 2. , 3, ,pontban felsorolt meghatározásokat minden esetben 22 °C-on végeztem el.

4./ A hőmérséklet hatásának vizsgálata

A különböző viztartalmu mintákat 1o °C-on bemértem, majd 5! percig szuszpendáltam a rendszereket. 24 óra elteltével az üledéktérfogatot leolvastam, majd ötszöri kémcsőforgatás után mértem az ülepedés sebességét. Miután az utolsó mérést elvégeztem, a hőmérsékletet növeltem ill. csökkentettem. Igy a rendszerek hőmérséklete sorrendben a következőképp alakult: 1o-19-27-35-46-35-27-19-1o °C. Acetonos közegekben az utolsó mérés o °C-on történt.

III. AZ ÜLEPEDÉS KVALITATIV LEIRÁSA

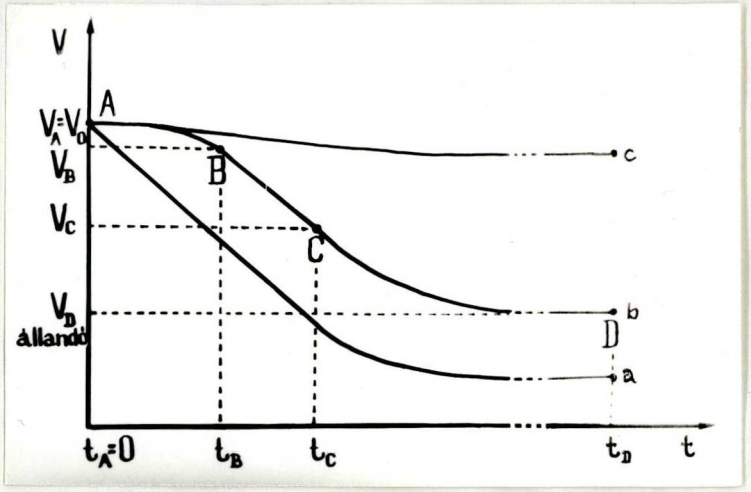
A kisérleti eredmények pontos leirásához kinetikai szemléletü nomenklaturára van szükség. E nomenklatura fontosságára való tekintettel szükségesnek tartom az ülepedés kinetikáját - még a kisérleti eredmények taglalása előtt - külön fejezetben tárgyalni.

Ha arra a kérdésre akarunk választ kapni,hogy az ülepedési görbe egyes jellegzetes pontjaihoz,szakaszaihoz az üledék milyen strukturái ill. struktura változásai rendelhetők, feltétlenül az ülepedés kinetikájából kell kiindulni.

Az ülepedés kinetikájáról és kinematikájáról röviden az irodalmi áttekintésben már szóltam / 28,29,3o,38,38,4o /. Az elmondottakhoz néhány megfigyeléssel szeretnék kapcsolódni. Az ülepedés kinetikáját csak acetonban vizsgáltam,tekintettel arra,hogy visszavert fényben történő vizsgálatra csak ebben a közegben volt lehetőség. / Apoláris közegekben a nagyobb aggregátumok árnyékoló hatása miatt a megfigyelés igen nehéz./

A kisérletek során a határfelülethez tartozó térfogat értékek mellett - megfelelő jelölések alkalmazásával - a rendszer strukturális állapotát is rögzitettem. Igy lehetővé vált az ülepedés kinetikájának reprodukálása, ill. az ülepedési sebesség görbe értelmezésére.

A továbbiakban a már emlitett a,b,c tipusu ülepedési görbék közül / 7.oldal / a legáltalánosabbal,tehát a b tipusnak / forditott S alaku görbe / megfelelő ülepedés kinetikájával fogok foglalkozni.



9.ábra

A 9.ábrán látható b tipusu görbe gyakorlatilag három $\overset{\frown}{AB}$, $\overline{BC}$ és $\overset{\smile}{CD}$ szakaszra osztható. Éppen ezért az a tipusu ülepedést ugy foghatjuk fel,mint $\overset{\frown}{AB}$ nélküli,a c tipusut pedig $\overset{\frown}{AB}$, $\overline{BC}$ nélküli b tipusu ülepedést.Csak a B és C pontok közötti szakasz lineáris. Az egyes szakaszok hossza /ill. $V_B - V_C$ / többek között a rendszer térfogatkoncentrációjától,diszperzitásfokától,az ülepedés sebességétől és természetesen a közeg anyagi minőségétől függ.

A lo.ábrán aceton közegü rendszerek $\lceil V_B - V_C \rfloor - v_{max}$ függvényeit tüntettem fel. Paraméterek: V_o , Φ , t_a , t_{sz}, $\%_{H_2O}$.

V_o t=o időponthoz tartozó térfogat

Φ a rendszer %-os térfogatkoncentrációja

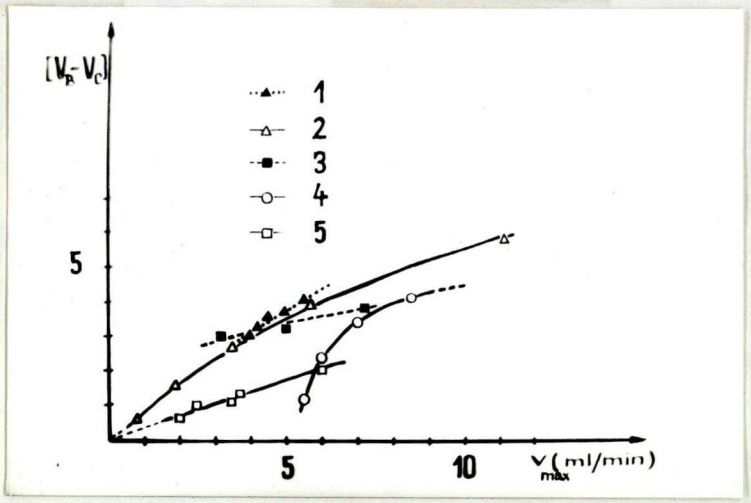
$$\frac{\text{ml/kaolin/}}{\text{looml/szuszp./}}$$

t_a állásidő,vagyis a szuszpendálás és a mérés előtti homogenizálás között eltelt idő

t_{sz} a szuszpendálás időtartama

$\%_{H_2O}$ a kaolin által adszorbeált viz / suly % /

Megállapitható,hogy mind az öt esetben a / $V_B - V_C$ / $\overline{BC}^{ill.}$ szakasz hosszusága a v_{max} növekedésével nő, a körülményektől függően különböző mértékben.



1o.ábra

paraméterek

V_0	Φ	t_a	t_{sz}	$\%_{H_2O}$		
c	c	v	c	o	1.	
c	v	c	hom.	o	2.	
c	v	c	c	o	3.	a görbe száma
c	c	c	v	1,7	4.	
v	c	c	c	1,7	5.	

v= változó c = állandó

Az ülepedés feltételezett mechanizmusa

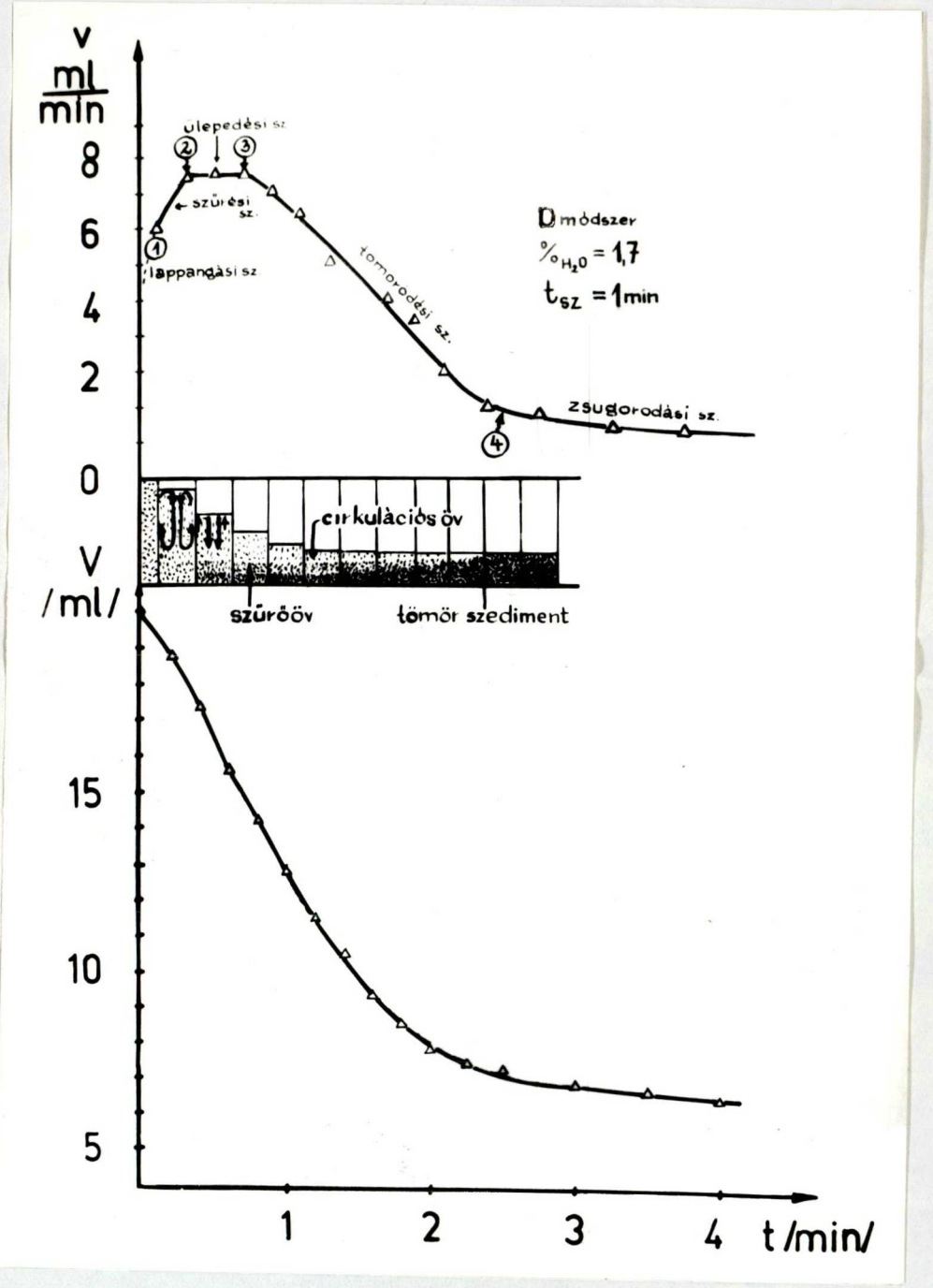
A rendszer erőteljes mozgatásával a bemérést követően kialakult kötéspontok számát csökkentjük,az aggregátumokat megbontjuk,ezáltal a rendszer porozitása (is) csökken,mert V_i nő. Ugyanis a porozitás definiciója szerint: $p=\frac{V-(V_K+V_i)}{V}$ ahol V a diszperzió,V_K a kaolin , V_i az immobilizált folyadék térfogata.

A mozgatás váltakozó irányu és sebességü,de minden aggregátumra egyformán ható. Az aggregátumok sebessége a szuszpendálás során eléri a rendszer maximális ülepedési sebességének kb. ezerszeresét.

A szuszpendálás megszünésének időpontjában / t=o / ugy tünik,hogy az aggregátumok transzlációs és rotációs mozgását legyőzi az adhézió. Valójában aggregálódás,átrendeződés játszódik le,hiszen az adhézió lokálisan különböző mértékü.

Az aggregátumok mozgása, elcsuszása mindaddig tart mig a nagyobb adhézióju közéspontok meg nem találják egymást,s megfelelő mennyiségü folyadék ki nem szorul az aggregátumok közül. Addig nincsenek kitüntetett irányok a rendszerben mig az aggregátumok kritikus méretet nem érnek el / 11.ábra 1. pont / . A 11.ábrán b tipusu ülepedési görbe grafikus differenciálásával kapott ülepedési sebesség görbét tüntettem fel.

Az 1-gyel jelzett pontban az aggregátum-háló sulya a megelőző állapotokhoz képest nagyobb mértékben meghaladja a kompressziós,nyiró és surlódási erők összegét. Az aggregátum-háló összeomlása cirkulációt indit meg. A cirkuláció megindulásában valószinüleg a kiszoritott folyadéknak is szere-


v
ml
min
8
6
4
2
0
V
/ml/
15
10
5
ülepedési sz.
szűrési sz.
lappangási sz.
tömörödési sz.
zsugorodási sz.
D módszer
$\%_{H_2O} = 1,7$
$t_{SZ} = 1$min
cirkulációs öv
szűrőöv
tömör szediment
1
2
3
4
t /min/

11. ábra

pe van. Az ülepitőcső fala mentén felfelé, a cső tengelyé - ben pedig lefelé áramlanak az aggregátumok. Fokozatosan kialakul egy tömörebb üledék és egy lazább,porusokkal teli szürőöv , valamint egy intenziven cirkuláló öv , amelynek térfogatkoncentrációja feltehetően a kiindulási koncentrációval egyenlő,időben pedig állandó / 41 /. Ennek az állapotnak megfelelője az 1. és 2. pont közötti görbeszakasz a szürési szakasz.

Ezek az övek egymásba fokozatosan mennek át,s köztük igen bonyolult a kölcsönhatás. Az ülepedés sebessége akkor maximális és állandó,amikor a porusokkal teli szürőöv fékezi az egész rendszerre vagy annak csak egy részére kiterjedő felfelé irányuló konvekciót. Ezt az állapotot a 2. és a 3. pont közötti ülepedési szakasz tükrözi.

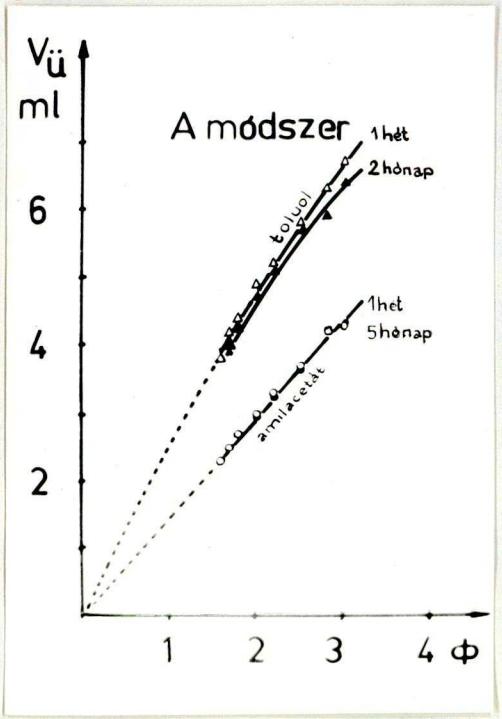
A szürőöv tömörödése, a rendszer felsőbb régióiba történő felhatolása,s az aggregátumok csökkenő cirkulációja egymással kölcsönhatásban közel lineáris sebesség csökkenést okoz. Tömörödési szakasz.

A 4-gyel jelzett pontban a rendszer kvázikoherenssé válik,s a zsugorodás előrehaladtával az ülepedési sebesség fokozatosan csökken. Zsugorodási szakasz.

Az állásidő növekedésével a diszperz rendszerek zsugorodása egyre lassul. A lassulás mértéke közegtől függően igen különböző lehet / 12.ábra /. Pl. az apoláris toluolban két hónap elteltével is változik a térfogat az egy hét állás után kapott $V_ü$ -höz képest.Az üledéktérfogat csökkenése 5% .

Ezzel szemben a poláris amilacetátban még öt hónap állás

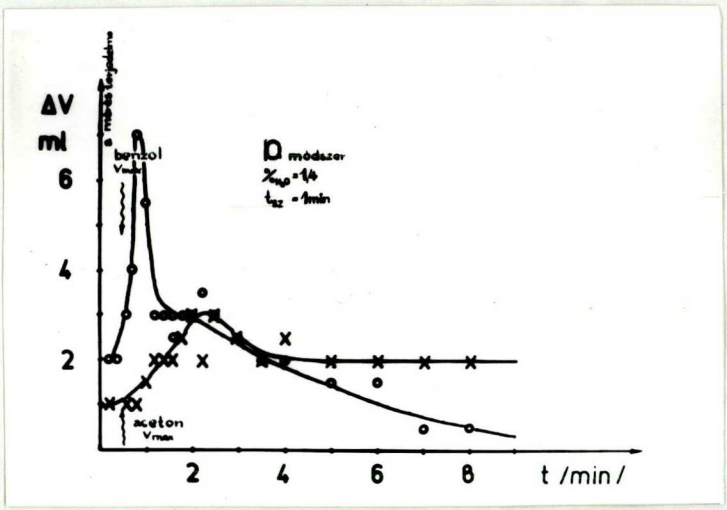
után sem észlelhető az üledéktérfogatban változás.



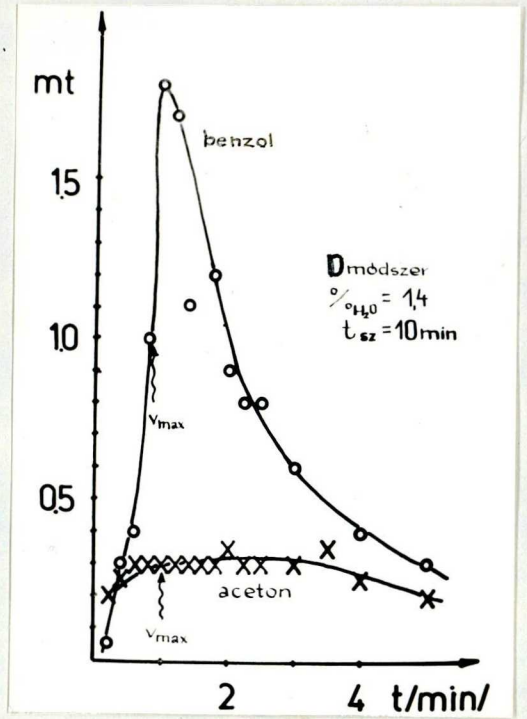
12.ábra

Ez azt jelenti,hogy a rendszer zsugorodása apoláris közegben több hónapig elhuzódhat az aggregátumok szerkezetében végbemenő változások ill. az aggregátumok között lejátszódó kölcsönhatások eredménye képpen. Az aránylag gyors,s ennélfogva gátolt ülepedés során nincs meg a lehetőség arra,hogy az aggregátumok az effektive meglévő legerősebb dokkoló pontjaikon keresztül létesitsenek kötést. Az üledéktérfogat mindaddig csökken mig a legerősebb dokkoló pontok meg nem találják egymást. A kisebb adhéziójú poláris közegü rendszerben az aggregátumok kisebb mérete,valamint lassubb ülepedése már eleve rendezettebb strukturát biztosit.

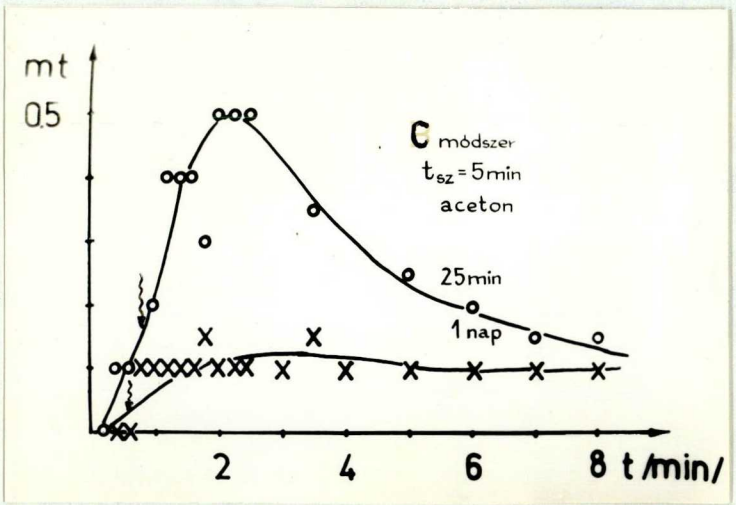
Az ülepedés mechanizmusával kapcsolatos megfigyeléseket kiegészitik a mérési sorozat terjedelmére / mt / vonatkozó vizsgálatok./A mérési sorozat terjedelme a legnagyobb és legkisebb mért értékek különbsége./ Az ülepedés során az aggregátumok számában,s általában a rendszer strukturájában bekövetkező mindennemü változás a mt -ben is tükröződik. A különböző módszerrel végrehajtott,megfelelő számu mérési sorozat terjedelmét az ülepedési idő függvényében ábrázolva a 13., 14.,15.,16. ábrán látható függvényekhez jutunk. Az ábrákon a v_{max}helyét megjelöltem.



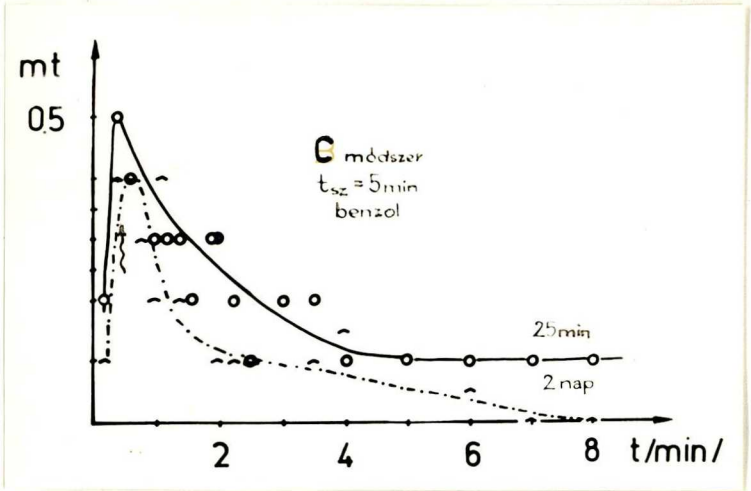
13.ábra



14. ábra



15. ábra



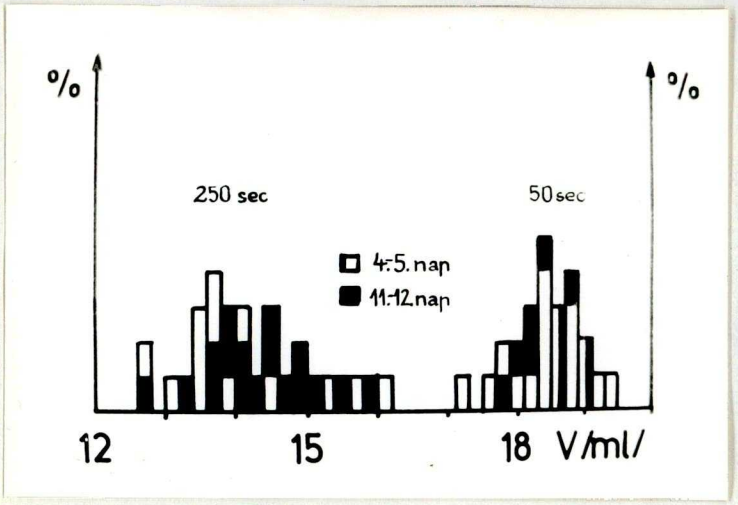
16.ábra

A néhány kiragadott példa kapcsán megállapitható,hogy a mt - ülepedési idő függvények általában a maximális ülepedés kialakulását követő időponthoz tartozó maximummal rendelkeznek. Tehát a tömörödési szakasz során legnagyobb a mért értékek bizonytalansága,azért mert a sürüség és η pontról-pontra változik, ε nagyon kicsi,a véletlen hatása nagyobb.

A maximum benzol közegü rendszerekben kifejezettebb ,különösen D módszerrel / 2o.oldal / végzett méréseknél. / a szuszpendálás időtartama különböző volt./ Ez összhangban van a benzolban tapasztalható,nagy ø-jü függőlegestől eltérő irányu porusok kialakulásával.

Megállapitható továbbá,hogy a mt a közeg polaritásával és az állásidővel csökken,viszont a szuszpendálás időtartamával nő. Ez a tény arra utal,hogy a mt az aggregátumok közötti vi-

szonyokban bekövetkező változásokat tükrözi.



17, ábra

Amint az a 17. ábrán feltüntetett hisztogramból is kitünik az ülepedés során a mérés terjedelmén belül a mérések eloszlássának tipusa is változik. Az állásidő növekedése a nagyobb értékek gyakoriságának kedvez.

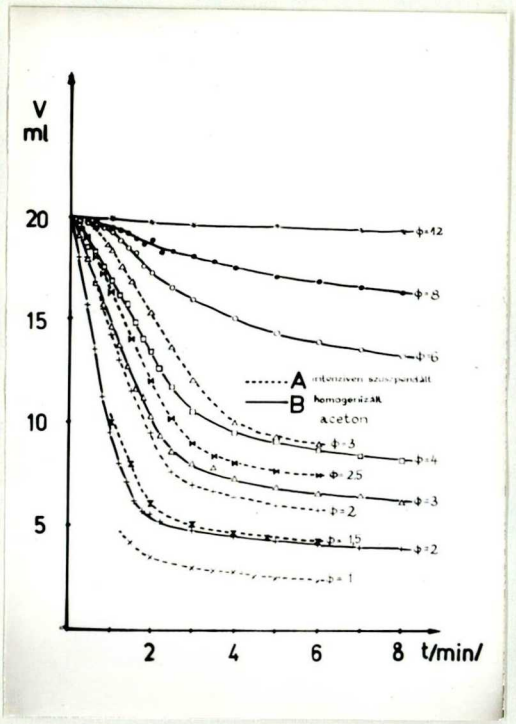
IV.KISÉRLETI EREDMÉNYEK

A. A diszperz rendszeren kivüli tényezők hatása az ülepedésre

A következőkben a diszperz rendszerre kivülről ható tényezőket vizsgálom. Megvizsgálom a szuszpendálás módjának , körülményeinek,az ülepedő rendszer magasságának hatását az ülepedési sebességre,az üledéktérfogatra ill. az üledék szerkezetére.

1.a. A szuszpendálás módjának hatása az ülepedési sebességre az üledéktérfogatra és az üledék szerkezetére

A 18.ábrán a A és B módszerrel nyert,tehát intenziven szuszpendált ill. homogezizált,aceton közegü,vizmentes rendszerek ülepedési görbéit tüntettem fel.

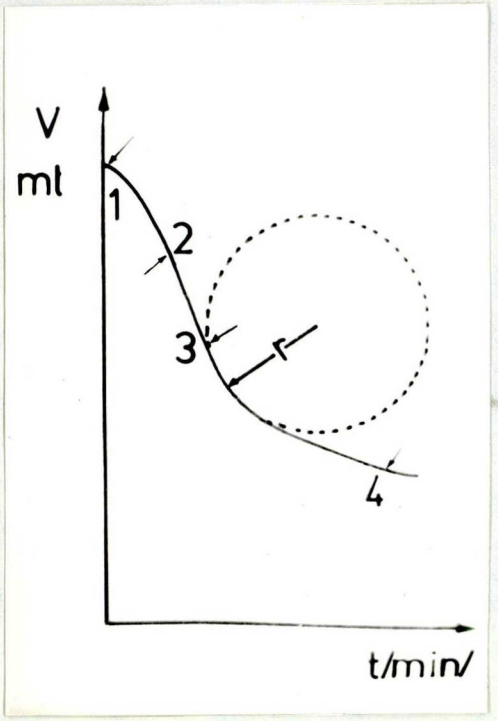


18.ábra

Az intenziven szuszpendált rendszerek szerkezetképzése erőteljesebb,zsugorodása,tömörödése pedig lassubb. / az ülepesési görbe forditott S alakja kifejezettebb./

Ez egyuttal azt is jelenti,hogy az első,szürési valamint a harmadik tömörödési szakasz hosszsza viszonylagosan megnőtt a szuszpendálás hatására. Egyes görbék tömörödési szakaszának gör-

bülete / könyök része / a közelitő simulókör sugarával jellemezhető / 19.ábra /.

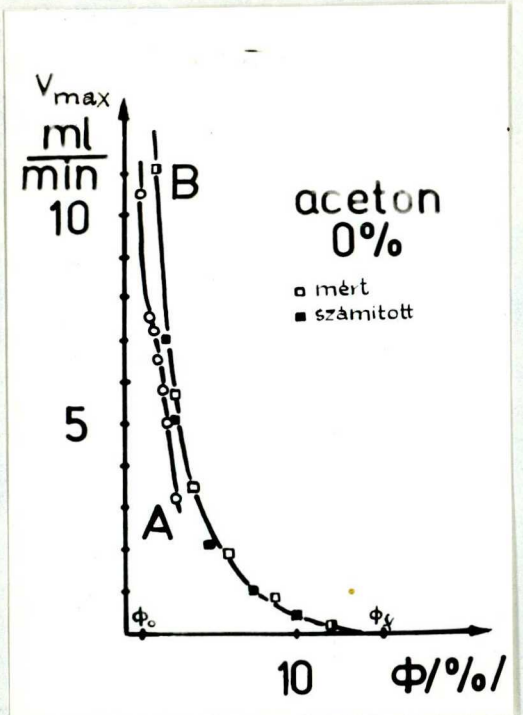


19.ábra

Ha képezzük az intenziven szuszpendált valamint a homogenizált rendszerek V=f/t/ függvényeihez tartozó simuló körök sugarainak hányadosát, akkor Φ=3% térfogatkoncentráció esetén 1,14 , Φ=2% térfogatkoncentráció esetén pedig 1,25 érték adódik.

A 2o.ábrán v_{max}-Φ függvények láthatók, amelyeket aceton közegü rendszerekben intenziv szuszpendálás ill. homogenizálás után vettem fel.

A homogenizálást követő ülepedés esetén a vizsgált koncentráció tartományban / $2 \leq \Phi \leq 8$ / a határfelület ülepedési sebességének maximuma először gyorsan , majd később lassan csökken Φ növekedésével. Φ_f-nél értéke zérus. A függvénykapcsolat



2o.ábra

az alábbi empirikus összefüggéssel irható le:

$$v_{max} = A \frac{\Phi_f - \Phi}{\Phi - \Phi_o} \qquad (5)$$

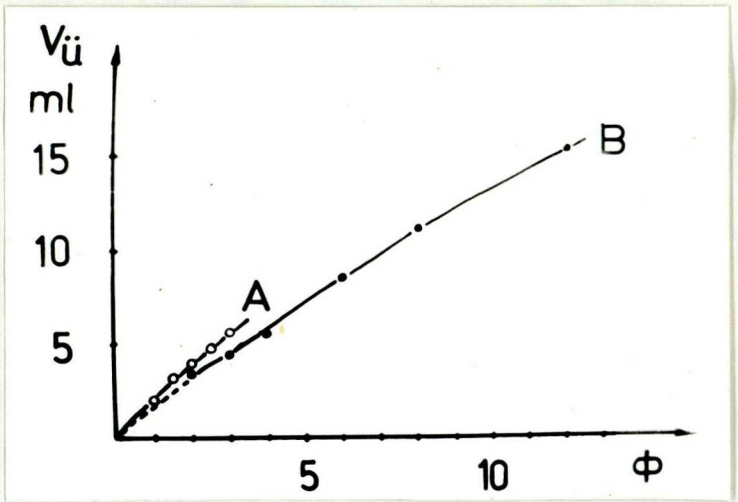
v_{max} az ülepedési görbék inflexiós pontjában mért ülepedési sebesség

Φ_f felső határ térfogatszázalék, $\Phi > \Phi_f$ esetén gyakorlatilag nincs ülepedés. Értéke:15%

Φ_o alsó határ térfogatszázalék,amelynél megjelenik az éles határfelület. Értéke: 1%

A állandó, o,84 ml/min

Az intenziv szuszpendálás a $v_{max} - \Phi$ kapcsolat jellegét kissé megváltoztatja. A $v_{max} - \Phi$ görbék lefutásával az üledéktérfogat görbék lefutása - az általános tapasztalatoknak megfelelően - ellentétes / 21.ábra /.

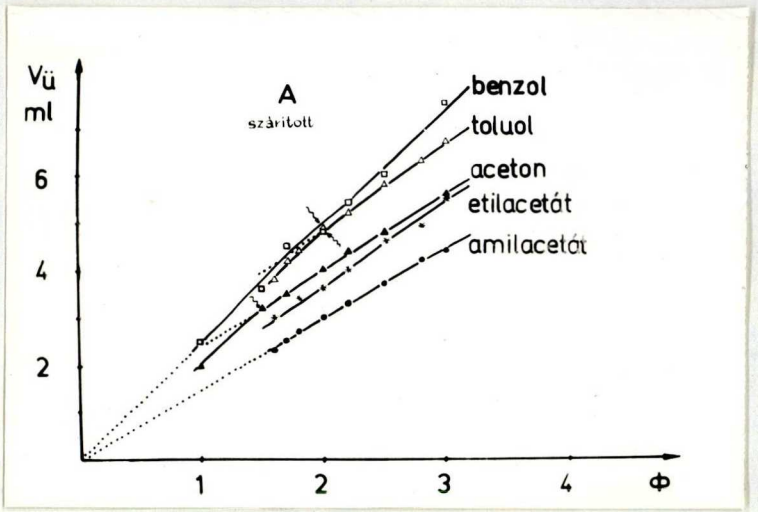


21.ábra

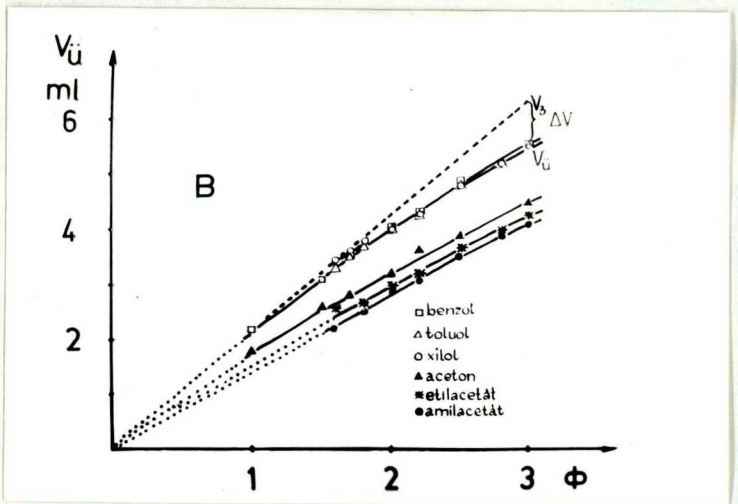
Továbbiakban a szuszpendálás módjának az üledéktérfogatra kifejtett hatásával szeretnék foglalkozni.

Különböző közegü rendszerekben intenziv szuszpendálást

ill. homogenizálást követően üledéktérfogat méréseket végeztem. A kisérletek során nyert eredményeket a 22. és a 23.ábrán foglaltam össze. Ezek az ábrák az üledéktérfogat szuszpenziókoncentráció függését mutatják.



22.ábra



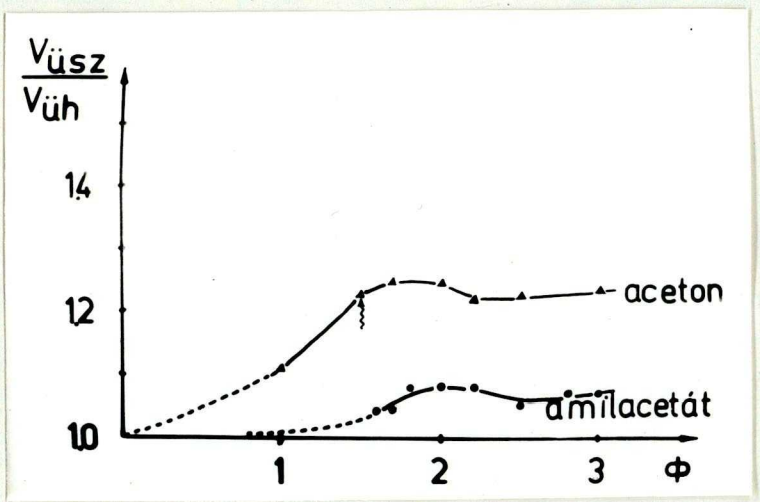
23.ábra

Az erőteljesen szuszpendált rendszerek üledéktérfogata lényegesen nagyobb,az üledéktérfogat görbék jellege pedig különböző. A $V_ü$ - Φ görbék közel lineárisan indulnak,majd ettől kisebb vagy nagyobb mértékben elhajlanak az abszciszsza felé. Az üledéktérfogat görbék elhajlása,törése szusz - pendált rendszereknél nagyobb.

A szuszpendálás hatékonyságának viszgálata céljából ké - peztem az erősen szuszpendált ill. homogenizált rendszerekben nyert üledéktérfogat hányadosát.

Az átlagos porozitás definiciójából ha a szolvátburok létével nem számolunk - $V_ü = V_K(1-\varepsilon)^{-1}$s igy $\frac{V_{üsz}}{V_{üh}} = \frac{1-\varepsilon_h}{1-\varepsilon_{sz}}$

mivel $V_{üsz} > V_{üh}$ ezért $\varepsilon_{sz} > \varepsilon_h$. Tehát a hányados a szuszpendá - lás porozitás növelő hatását mutatja. / Porozitás: $\varepsilon = \frac{V_ü - V_K}{V_ü}$ ahol $V_ü$ az üledék,V_K a kaolin térfogata. Indexek jelentése: sz erősen szuszpendált, h homogenizált . /

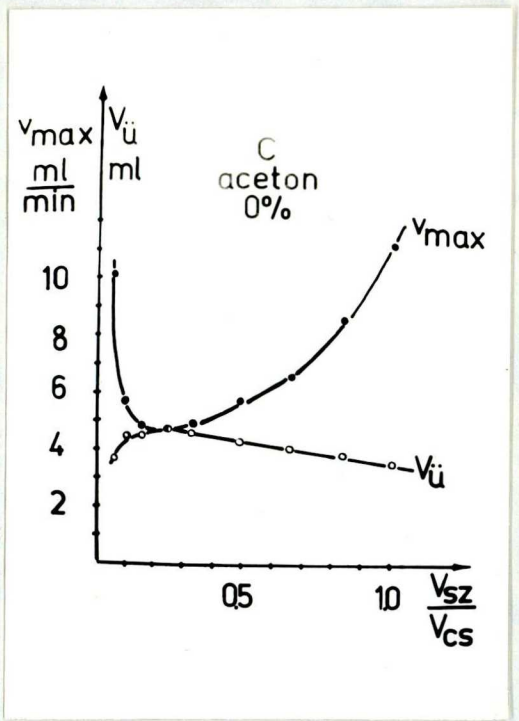


24.ábra

Jól értékelhető eredményt csak poláris aceton és amilacetát rendszerekben kaptam. Ezekre vonatkozó $V_{üsz}/V_{üh}$ hányadosokat Φ függvényében ábrázolva lokális maximummal rendelkező görbék adódtak / 24.ábra /. Megállapitható,hogy a szuszpendálás hatásfoka acetonban nagyobb.

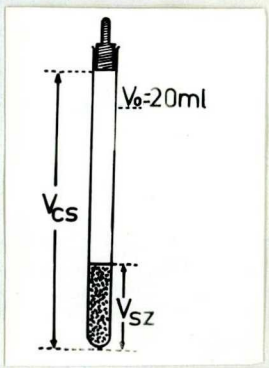
1.b. A diszpergálás körülményeinek hatása az ülepedés sebességére és az üledéktérfogatra

Pontos,jól értékelhető mérési eredményekhez csak akkor juthatunk,ha figyelembe vesszük a diszpergálás körülményeit is.



25.ábra

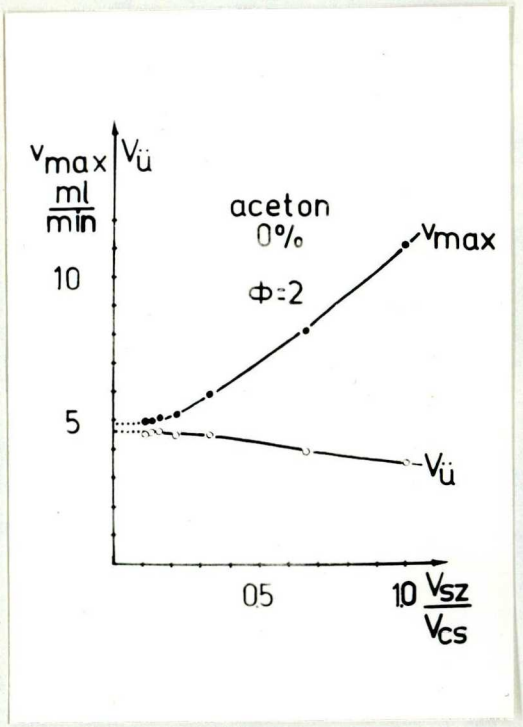
A 25.ábrán a változatlan tömegü kaolint tartalmazó rendszerek maximális ülepedési sebességének és üledéktérfogatának változását tüntettem fel a szuszpendálás alatti térfogat / V_{sz}/ és a szuszpenziót tartalmazó kémcső / V_{cs} / térfogat hányadosának függvényében.



A Φ értéke változó a szuszpendálás alatt,de konstans / Φ=2/ az ülepedés mérése alatt.A mérést minden esetben közepesen szuszpendált állapotban / C módszer/,V_o =2o ml értéknél végeztem.Ezt a diszperziós közeggel való feltöltéssel,vagy a közeg dekantálásával értem el. A 25.ábra alapján megállapitható,hogy a v_{max}a V_{sz}/V_{cs} hányados növekedésével erőteljesen csökken egy minimumig, majd fokozatosan nő 11,1 ml/min határértékig. / Minimumban : Φ=5,3% , V_{sz}=7,5 ml , az aceton és a kaolin térfogatának hányadosa pedig 18,7. /

Az üledéktérfogat görbe az ülepedési sebesség görbével - az általános tapasztalatnak megfelelően - antiparalel változik,s gyakorlatilag lineárisan csökken a maximum után .

A vizsgálatokat elvégeztem ugy is,hogy az egyes méréseket megelőző C módszerrel történő szuszpendálás alatt a kaolin térfogatszázaléka állandó / Φ=2/ volt.A térfogatszázalék állandóságát ugy biztositottam,hogy a szuszpendálást részletek - ben végeztem,s a végső térfogatot / 2o ml/ a rész - szuszpenziók egyesitésével nyertem.



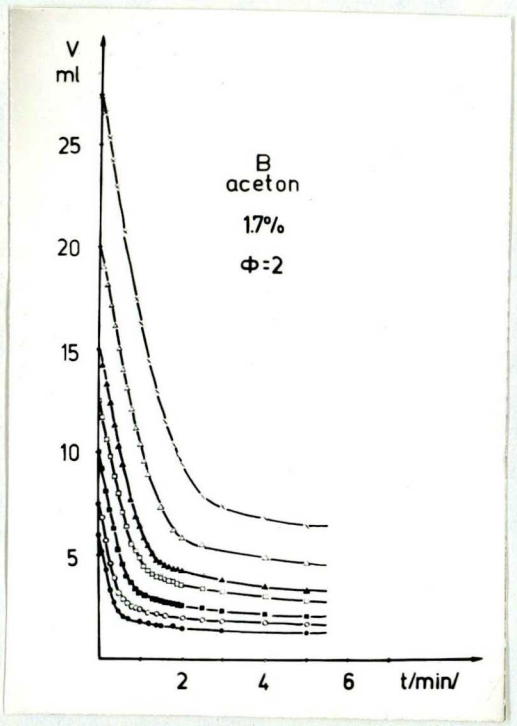
26.ábra

Ebben az esetben a $v_{max} - \frac{V_{sz}}{V_{cs}}$ és a $V_ü - \frac{V_{sz}}{V_{cs}}$ függvények monoton változnak a hányadossal / 26.ábra /.

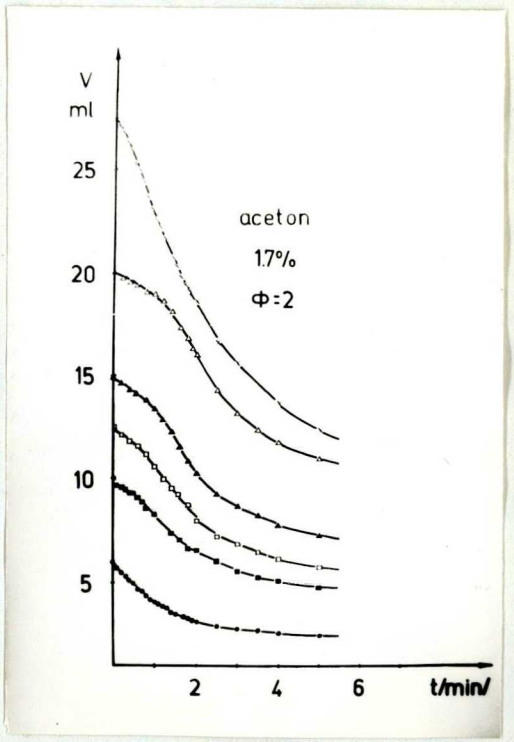
2. Az ülepedő rendszer magasságának hatása az ülepedés sebességére és az üledék végső térfogatára

Köztudomásu,hogy a rendszer dimenziói jelentősen befolyásolják az ülepedési viszonyokat. A következőkben csak olyan kisérletekre szoritkozom,amelyek során az ülepedő rendszer magassága ill. térfogata / V_o / változó,de a térfogatkoncentrációja konstans / Φ=2 /. A kisérleteket légszáraz anyaggal végeztem homogenizált / B módszer / ill. erősen diszpergált állapotban / $V_{sz.}$ =1o ml, a szuszpendálás időtartama 5 min / aceton / 27.,28.ábra / és benzol / 29.,3o.ábra / közegben.

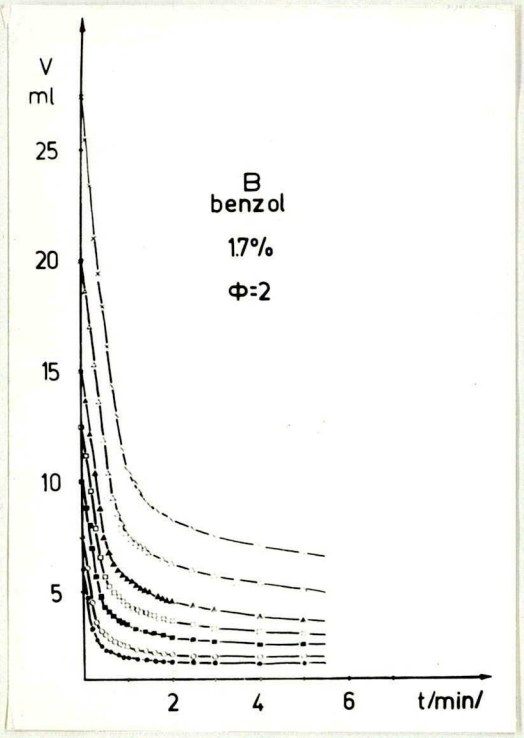
A homogenizált minták ülepedési görbéit a 27. és 29.ábrán, az erősen diszpergált mintákét pedig a 28. és 3o.ábrán tüntettem fel. Az előbbiek a az utóbbiak b tipusnak megfelelően ülepednek / ld. 7. o. /.



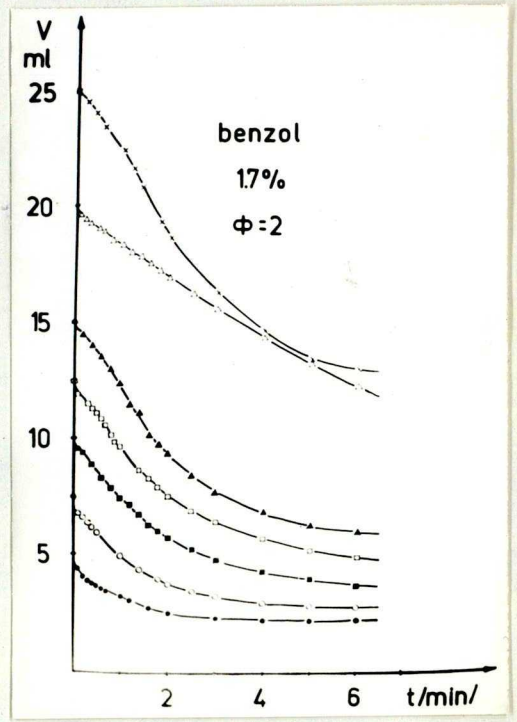
27.ábra



28.ábra



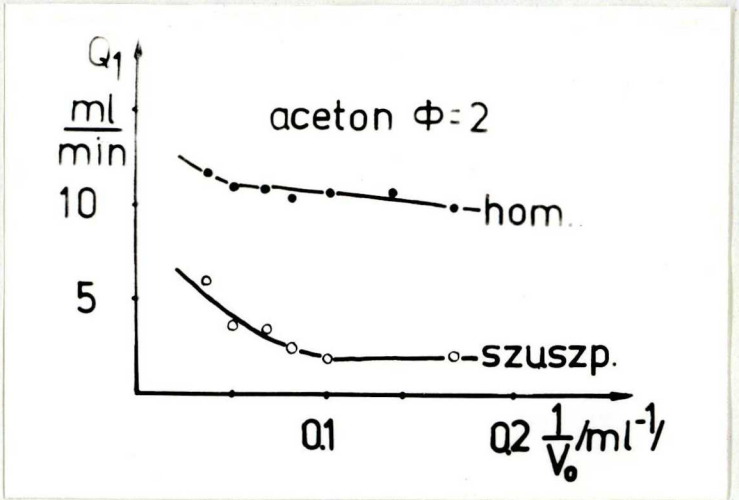
29.ábra



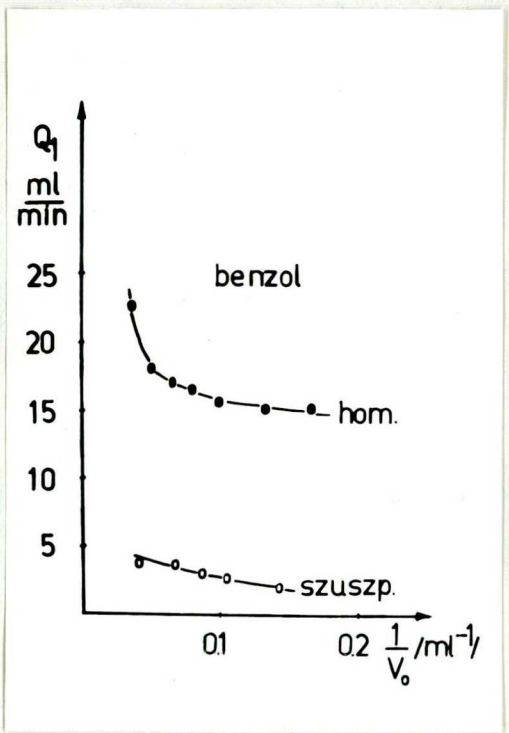
3o.ábra

A 28. és 3o.ábrán,vagyis az erősen diszpergált mintáknál az ülepedési görbék forditott S alakja V_o ,vagyis t=o időponthoz tartozó szuszpenziótérfogat csökkenésével fokozatosan kifejlődik majd eltünik. V_o =6 ml esetén az inflexiós pont alig kivehető,s az ülepedési szakasz,vagyis az ülepedési görbe lineáris szakasza hiányzik,s a rendszer kezdettől fogva tömörödik,zsugorodik. A nyert kisérleti eredményeket Michaels - Bolger szerint dolgoztam fel / 39 /. Az $1/V_o$ értékek / $1/Z_o$ helyett / függvényében ábrázoltam az ülepedési sebesség maximumainak értékeit. /Z_o a szuszpenzió t=o időponthoz tartozó magasságát jelenti./ Monoton,s nem lineárisan csökkenő görbéket kaptam,s igy Q_1' vagyis a végtelen nagy ø-jü e-

dényben mért maximális ülepedési sebesség értéket nem tudtam meghatározni / 31.és 32.ábra /.



31.ábra



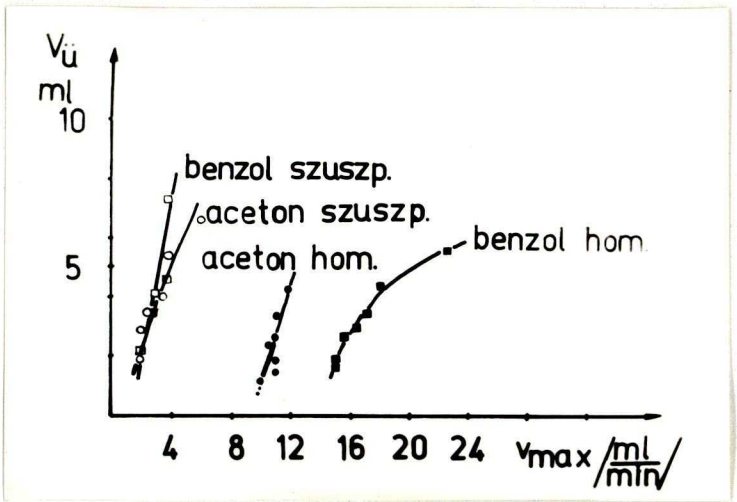
32.ábra

A kritikus ülepedési magasághoz / Z_{y1} / tartozó térfogat értékek közelitőleg : acetonban 1,o9 és o,91 ml , benzolban o,9 valamint 4,1 ml. / Extrapolált értékek!/

Gyakorlatilag ennél kisebb térfogatban is jól mérhető sebességgel ülepednek a rendszerek.

Vizsgáltam ugyanezen rendszerekben az ülepedési sebesség és az egy hét után

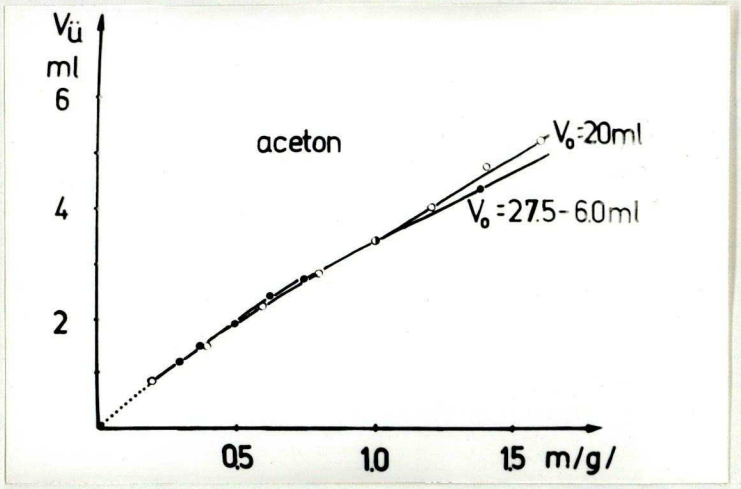
kialakult üledéktérfogat kapcsolatát is / 33.ábra /.



33.ábra

A $V_{ü}$ - v_{max} függvények diszperzitásfoktól függően kisebb vagy nagyobb tartományon futnak át. Acetonban és intenziven diszpergálva benzolban is közel lineárisan nő az üledéktérfogat a rendszer határfelületének süllyedéséből számitott ülepedési sebesség maximumával.

Ha a folyadék oszlop magasságának az üledéktérfogatra kifejtett hatását vizsgáljuk,akkor azonos bemért kaolin menynyiségnél a különböző ill. az ugyanazon magasságból kiülepedő üledékek térfogatát kell összevetnünk. Az előbbi esetben a térfogatkoncentráció állandó /Φ=2 /. Mindkét esetben a mérés légszáraz anyaggal,aceton közegben,homogenizálást követően történt. A következő 34.ábra alapján megállapitható , hogy nagyobb üledéktérfogat értékek alacsonyabb ülepedési szintek esetén adódnak.



34.ábra

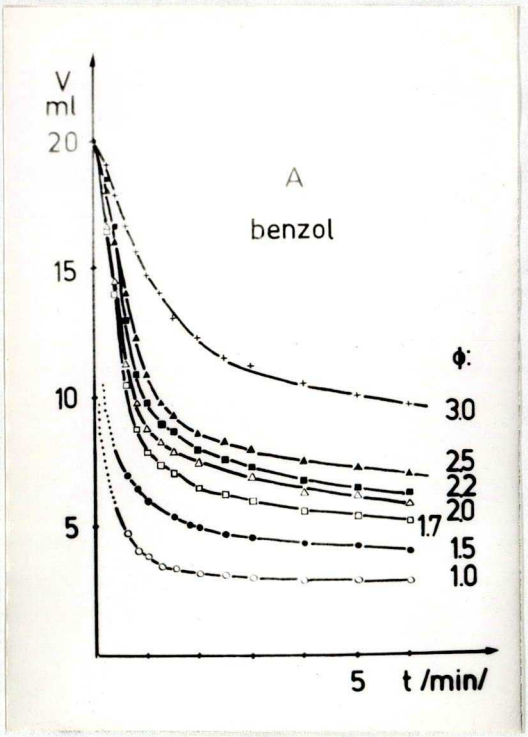
B. A diszperz rendszeren belüli tényezők hatása az ülepedésre

1.a Az ülepedési sebesség közeg és térfogatkoncentráció függésének vizsgálata

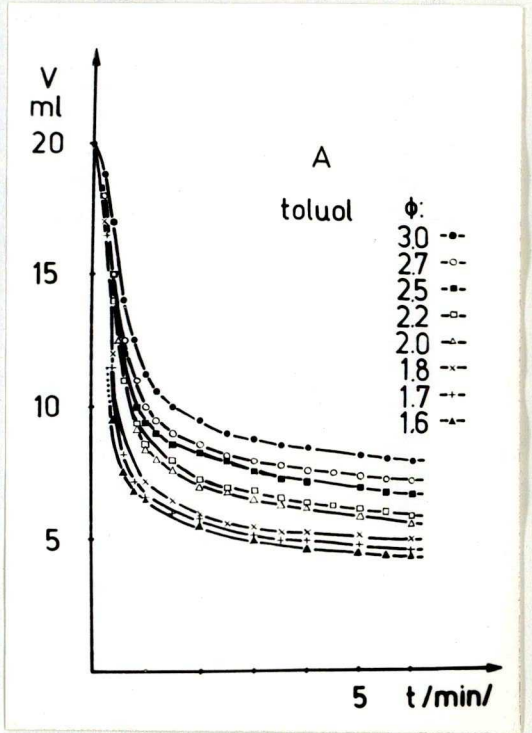
Benzolban, toluolban, etil- és amilacetátban intenziven szuszpendált állapotban / A módszer / ülepedési sebesség és üledéktérfogat méréseket végeztem. A kísérletek során a térfogatkoncentrációt Φ=1 és Φ=3 értékek között változtattam. Az ülepedés kvalitativ és kvantitativ jellemzését ill. jellemzőit az I. táblázatban adtam meg. 35.-39.ábrán a nyert ülepedési görbéket tüntettem fel.

I.táblázat

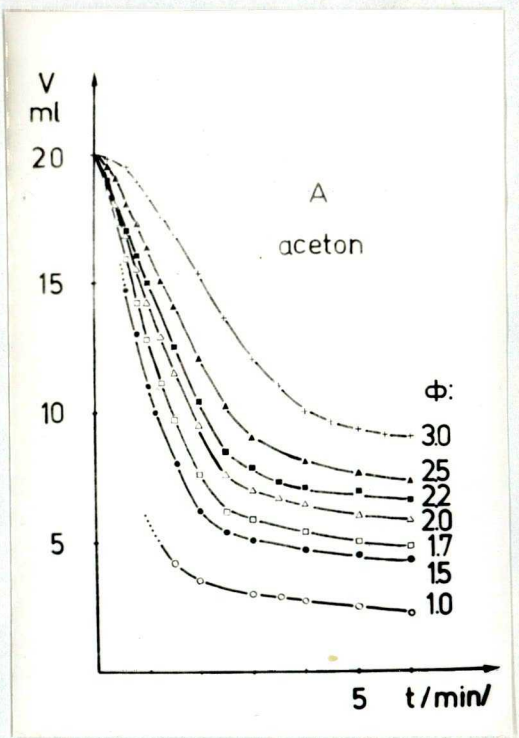
Diszperziós közeg	Ülepedés karaktere, Φ függése	Közeg - részecske kölcsönhatás	Ülepedési görbe tip.	V $\frac{ml}{min}$	C_{AK}	$\bar{d}_A$ μ
Benzol	Az aggregátumok pehelyszerüek. Gyorsan, Φ-től nagymértékben függő sebességgel és éles határfelülettel ülepednek. Az üledék feletti fázis tiszta. A szedimentben jelentkező erek nem függőlegesek. A mérés terjedelme nagy.	Aránylag nagy adhézió. Elektrosztatikus feltöltődés tapasztalható.	$\Phi=1,\frac{a}{o}-1,7$ $\Phi=1,\frac{b}{7}-3,o$	47,3	8,4	754
Toluol			$\Phi=1,\frac{a}{6}-2,o$ $\Phi=2,\frac{b}{o}-3,o$	12 o,o	5,4	1885
Aceton	Az aggregátumok kevésbé anizometrikusak. Méretük C atomszámmal csökken. Az ülepedés lassu, Φ-től kisebb mértékben függ. A Φ növekedésével a határfelület élesedik és az üledék feletti fázis tisztul. Üledékben jelentkező erek függőlegesek. mt kicsi.	C atomszámmal a azolvatáció nő, az adhézió csökken.	$\Phi=1,\frac{a}{o}-1,5$ $\Phi=1,\frac{b}{5}-3,o$	17,9	8,5	284
Etilacetát			$\frac{b}{}$ a vizsgált interval - lumban.	-	-	-
Amilacetát				-	-	-



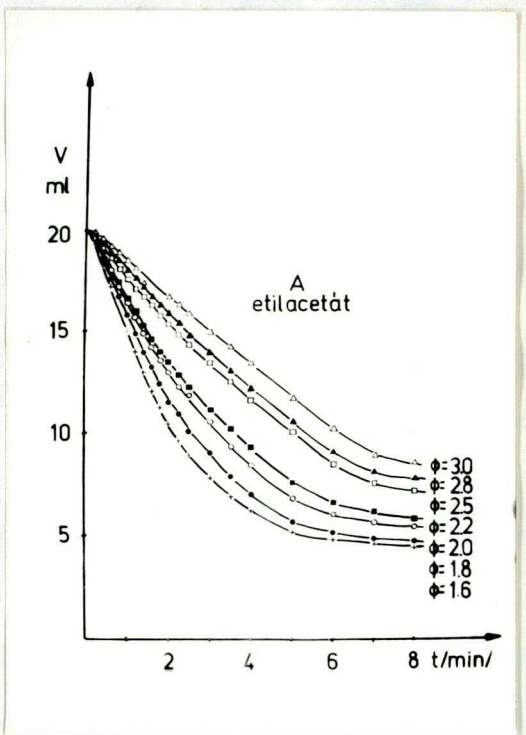
35.ábra



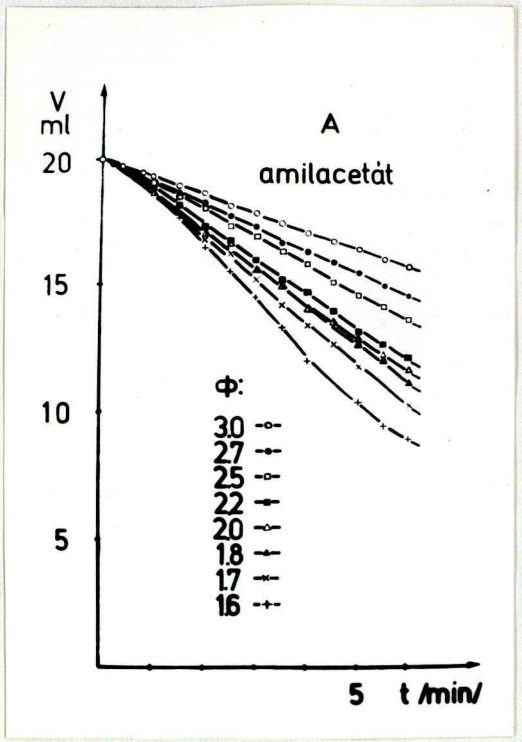
36.ábra



37.ábra



38.ábra



39.ábra

Az ábrákon látható ülepedési görbék karaktere igen különböző. Benzolban és toluolban az ülepedés lappangási,szürési, ülepedési,tömörödési,zsugorodási szakasza fokozatosan megy át egymásba,azaz az ülepedési görbék könyök részéhez simuló kör sugara nagy.

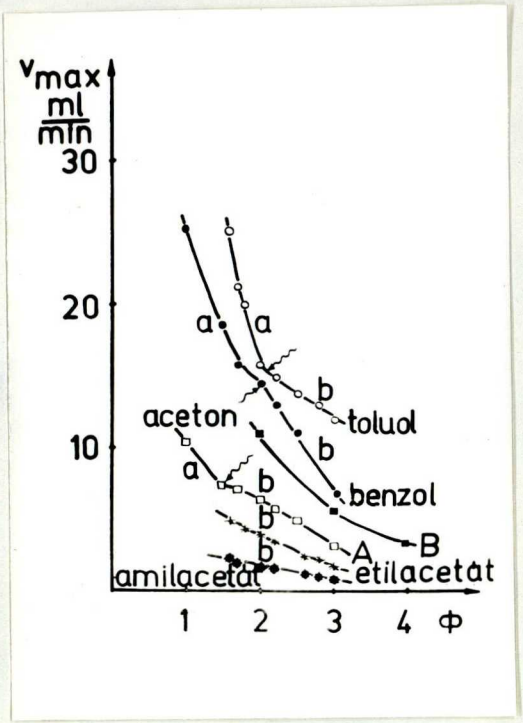
Acetonban,etil- és amilacetátban viszonylag jól elkülönithető a mért négy fázis. Az "ülepedés" akár több percig is eltarthat. A zsugorodás az apoláris közegekhez viszonyitva hirtelen veszi kezdetét.

Φ=3 esetén az "ülepedés" ideje percekben közelitőleg:

benzol	:	o,5
Toluol	:	o,5
aceton	:	1,5
etilacetát	:	1,5
amilacetát	:	2,o

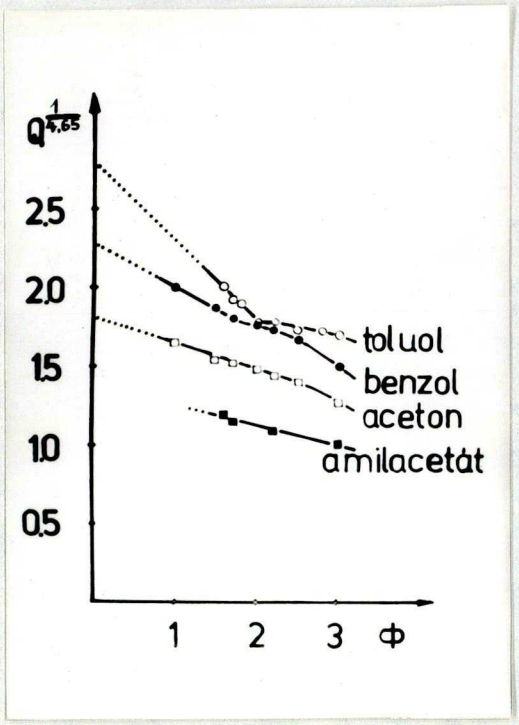
Az ülepedési görbékből grafikus differenciálással nyert

maximális ülepedési sebesség értékeket Φ függvényében ábrázoltam. Az igy nyert v_{max} - Φ függvényeket a 4o.ábrán tüntettem fel. A Φ növekedésével v_{max} a közegtől vagy az ülepedési tipustól függően igen eltérően viselkedik. Ha az adott Φ intervallumban a tipusu ülepedés is kialakul akkor a v_{max} - Φ függvény elnyult S alakot vesz fel. Ilyenkor a görbe inflexiós pontja a két ülepedési tipushoz tartozó függvényértékeket választja el egymástól. A tipusok elkülönülése benzol és toluol közegben a legpregnánsabb. Acetátokban az adott Φ tartományban csak b tipusu ülepedés alakul ki. Amilacetátban a csekély adhézió miatt csak Φ=2;8 %-nál történik az ülepedés határozottan éles felülettel, Φ=1,8 % -nál vizszintes helyett parabolikus a határfelület, s ennél kisebb Φ értéknél pedig már diffuz. Amilacetátban tehát a tipusu ülepedés nem alakulhat ki.



4o.ábra

A szuszpenziók aggregátumainak lazaságát, átlagos átmérőjét a Michaels - Bolger féle eljárással /39/ határoztam meg. A nyert eredményeket a már jelzett I.táblázat foglalja magában, a $Q^{1/4,65}$ - Φ ábrázolást a 41.ábra mutatja.



41.ábra

Az ülepedő rendszerek határfelületének süllyedése idővel egyre lassul. Adott időponthoz tartozó üledék magassága ill. térfogata kiszámitható az alábbi elméletileg levezetett összefüggés segitségével / 74 /:

$$V(t) = \frac{V_o + V_\infty (t/t_1)^n}{1 + (t/t_1)^n} \qquad (6)$$

$$n = \frac{4 t_1 V'(t_1)}{V_\infty - V_o}$$

V_o : a vizsgált szuszpenzió térfogata

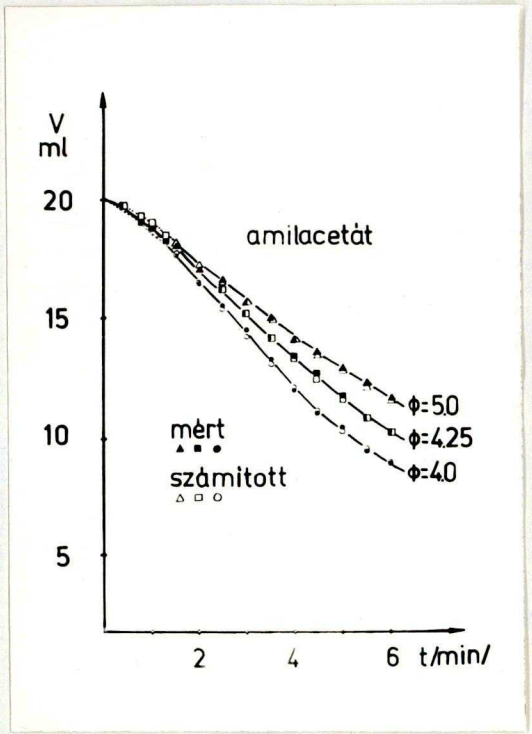
V_∞ : végső üledéktérfogat

t : az ülepedés megindításától eltelt idő

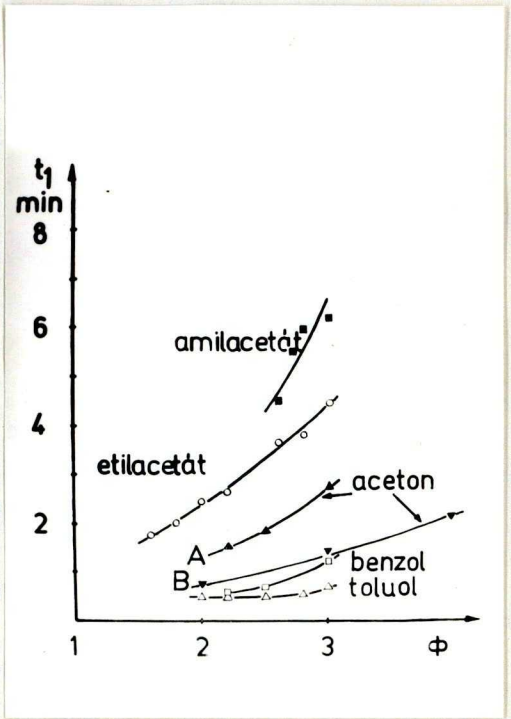
t_1 : olyan idő amelyre $V(t_1) = \frac{V_o + V_\infty}{2}$

Különböző koncentrációju n-amilacetát rendszerekben mért és (6) egyenlet alapján számitott V értékeket a 42.ábra , a különböző közegekben (mért és) számitott t_1 értékeket pedig a 43.ábra mutatja.

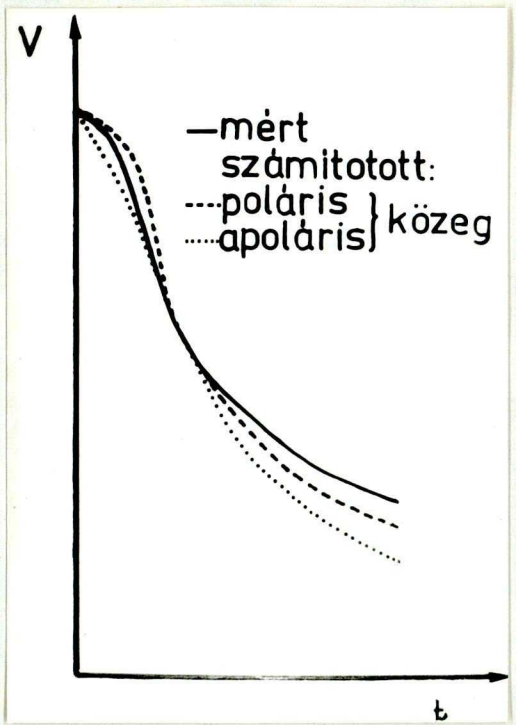
SZEGED



42.ábra



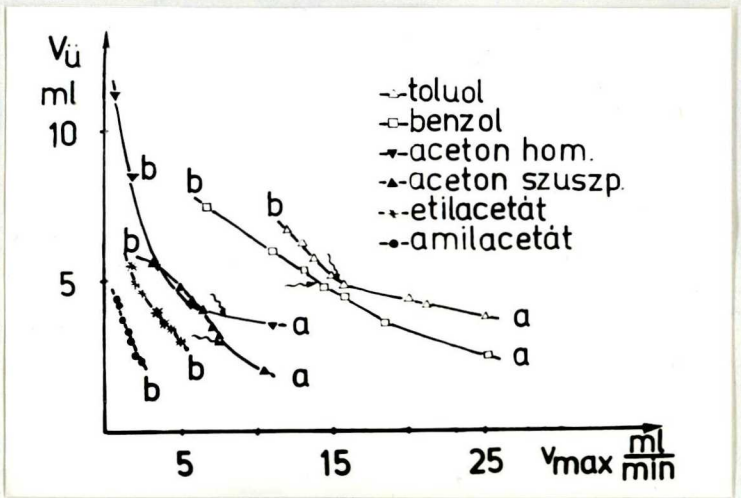
43.ábra



44.ábra

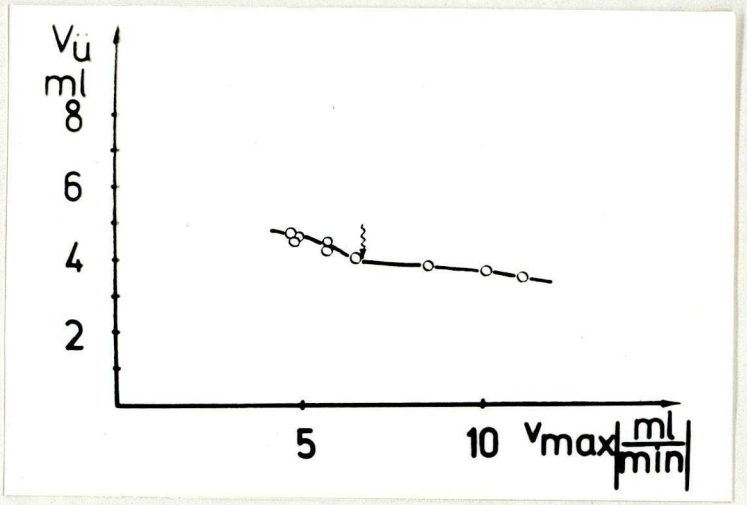
A méréssel nyert görbe szürési szakaszának értékei benzolban és toluolban 8 tehát apoláris folyadékokban - az elméletileg számitott görbe értékeinél kisebbek, acetonban,etil- és amilacetátban - tehát poláris folyadékokban - pedig nagyobbak / 44. ábra /.

A továbbiakban az ülepedési sebességnek az üledéktérfogat nagyságára és strukturájára kifejtett hatásával kívánok foglalkozni. A 4o.ábrán feltüntetett v_{max}-Φ függvényeknél lényegesen több információt a 45. ábrán feltüntett $V_ü$ - v_{max} függvények sem adnak a $V_ü$ -Φ közel lineáris kapcsolata miatt.



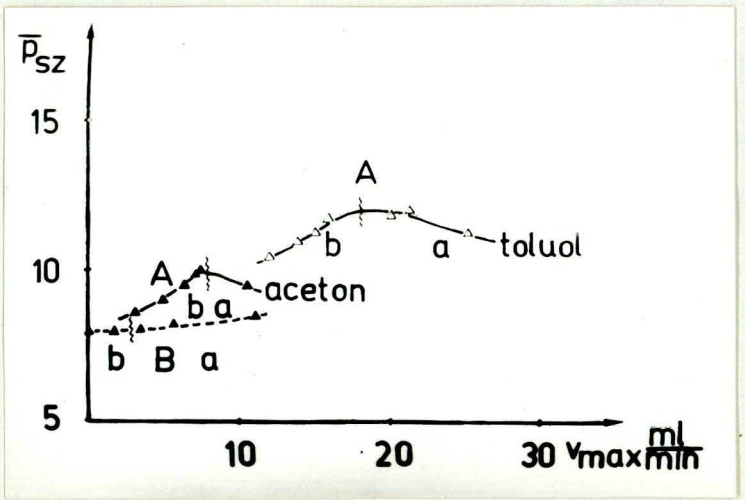
45.ábra

a tipusu ülepedés esetén toluolban átlagosan o,11 , acetonban o,32 ml üledék jut 1 ml/ min ülepedési sebességre, ugyanakkor b tipusu ülepedésnél o,47 ill. o,8 ml. Ez azt jelenti,hogy különböző polaritásu közegekben az ülepedési sebességek közötti differencia Φ növekedésével csökken /ld. 45.ábra /. Az ábrán feltüntett görbék törése hasonlit a különböző diszperzitásfoku,dezaggregáltságu rendszerek esetén nyert $V_ü$ - v_{max} görbék töréséhez / 25.ábra alapján nyert 46. ábra /. Ez a momentum is alátámasztja azt a korábbi tapasztalatot,hogy különböző térfogatkoncentráció esetén,azonos időtartamu szuszpendálás ellenére is különböző a diszperzitásfok.



46.ábra

Mig a homogenizált rendszerekben kialakuló üledék átlagos porusszáma gyakorlatilag monoton nő a v_{max} -al addig a szuszpendált rendszerekben kialakuló üledék átlagos porus - száma toluolban és acetonban egy bizonyos sebesség értéknél maximumot mutat / 47.ábra /. Átlagos porusszám vagy hézag-tényező - ha a szolvátburokra eső térfogatot elhanyagoljuk - $\bar{p}_{sz} = \frac{V_ü - V_K}{V_K}$, $V_ü$ az üledék, V_K a kaolin térfogata.



47.ábra

1.b. Üledéktérfogat vizsgálatok

A IV.A.1.a. pontban / 33.oldal / az üledéktérfogat mérések eredményét a szuszpendálás szemszögéből vizsgáltam. Ebben a pontban a korábbi vizsgálatokat kiegészitem.Részletesen megvizsgálom a közeg és a térfogatkoncentráció üledék - térfogat viszonyát,valamint az üledék strukturáját.

A kaolin üledéktérfogatát benzolban,toluolban,xilolban , acetonban,etil-, és amil-acetátban határoztam meg a homogenizálást követően egy hét állásidő után különböző térfogatkoncentrációknál. A homogenizált rendszerekben nyert kvalitativ tapasztalatokat,s néhány kvantitativ jellemzőt a II.a táblázatban foglaltam össze.

Az egyes Φ értékekhez tartozó üledéktérfogatokat a 22. és 23.ábrán korábban már feltüntettem. E két ábra alapján megállapitható,hogy apoláris közegekben / benzol,toluol,xilol / nagyobb,poláris közegekben / aceton,etil- és amil-acetát / pedig kisebb az üledéktérfogat.

Az üledéktérfogat változását homogenizált rendszerekben a következő empirikus összefüggés irja le:

$$V_{\ddot{u}} = \frac{A\Phi}{B + \Phi}$$

A és B állandók / ld.II.a táblázat/

Φ térfogatkoncentráció

Benzolban és két homológjában az ülepedés jellege és az üledéktérfogat nagysága közel azonos,ezért csak a benzolt jellemeztem a II.a. táblázatban.A különböző közegekben fel-

II.a táblázat

Diszperziós közeg	Ülepedés jellege	Üledék tul.	Fajlagos üt. (ml/g)	A (cm^{-3})	B
Benzol	Az ülepedés gyors, a határfelület éles, Φ növekedésével az ülepedés sebessége nagymértékben csökken.	Okkersárga, enyhén transzparent, könnyen szuszpendálható.	4,8	24,5	1o,15
Aceton	Az ülepedés aránylag lassubb, a határfelület enyhén diffuz, az ülepedés sebessége Φ -vel kisebb mértékben csökken	Fehér, opak, nehezebben szuszpendálható.	4,o	16,71	8,4
Etilacetát			3,6	24,o	14,o
Amilacetát	Nagymértékben diffuz, igen lassu, Φ-vel alig változik.		3,o	4o,o	26,o

vett $V_ü$ - Φ görbék / 23.ábra / közel lineárisan indulnak, majd ettől a poláris közegűek kisebb, az apolárisak nagyobb mértékben elhajlanak az abszcissza felé. Az ideális egyenestől való eltérés jellemzésére a $\frac{100\Delta V}{V_3+\Delta V}$ hányadost használtam fel, amely az eltérést az ideális egyeneshez tartozó érték %-ában adja meg. / A ΔV a $V_ü$ - Φ görbe kezdeti szakaszához huzott érintő egyenestől való eltérés nagysága, V_3 pedig Φ=3 %-hoz tartozó $V_ü$ érték. / A hányados különböző közegü rendszerekben számitott értékeit az üledék szerkezetét jellemző $\bar{\varepsilon}$ és $\bar{p}_{sz}$ értékeket a II.b táblázat foglalja össze.

II.b táblázat

Diszperziós közeg	$\bar{\varepsilon}$(%)			$\bar{p}_{sz}$			$\frac{100\Delta V}{V_3+\Delta V}$ (%)
	Φ=1	Φ=2	Φ=3	Φ=1	Φ=2	Φ=3	
Benzol	91,3	9o,6	89,6	lo,5	9,6	8,6	13,8
Aceton	88,8	88,1	87,1	7,9	7,4	6,7	lo,8
Etilacetát	87,3	87,3	86,5	6,9	6,8	6,4	3,3
Amilacetát	86,4	86,4	85,5	6,3	6,3	5,8	3,5

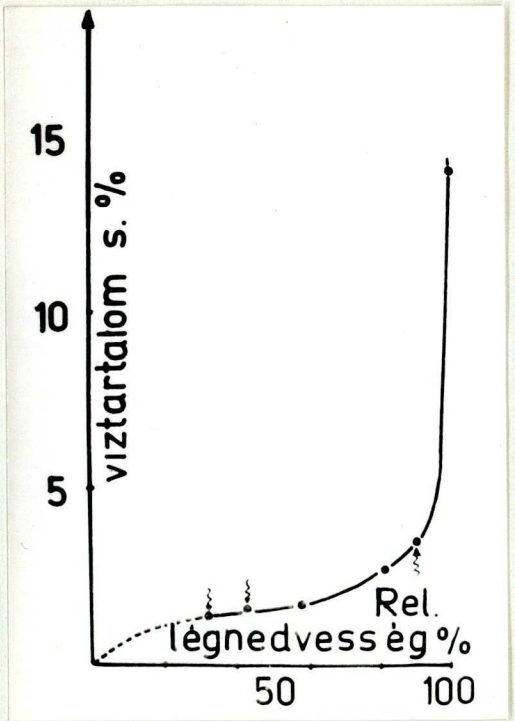
A táblázatból kitünik,hogy Φ növekedésével az üledék porozitása csökken. Ez a csökkenés az acetonhoz és az észterekhez képest gyorsan ülepedő benzol közegü rendszerekben a legjelentősebb. Mig $\bar{p}_{sz}$ változása Φ=1% és Φ=3% között benzolban 1,9 , acetonban 1,2 addig észterekben csak o,4 körüli érték.

A vizhatás megnyilvánulása különböző kisérleti körülmények között

2.a A vizhatás tükröződése az ülepedési sebesség, valamint az üledéktérfogat nagyságában

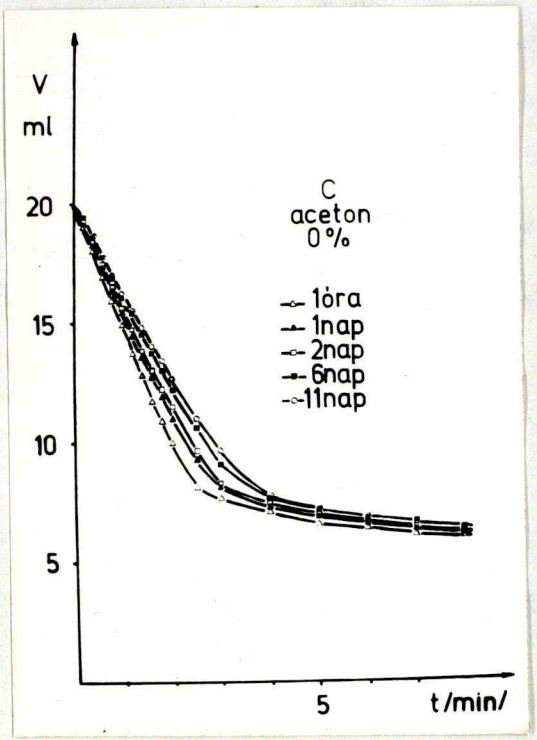
A méréseket közepesen / C módszerrel/ szuszpendált rendszerekben végeztem azzal a céllal, hogy megfelelő képet nyerjek az aggregátumok szerkezetében végbemenő, az adszorbeált viz hatására lejátszódó folyamatokról.

Az ülepedési sebesség és az üledéktérfogat mérésekből következtettem a mikrostrukturális változásokra. A kisérleteket benzolban és acetonban végeztem Φ=2 térfogatszázaléknál, o,o , 1,4 , 1,7 , 3,5 sulyszázalék viztartalmu modellanyaggal. A felvett szorpciós izoterma alapján /48.ábra/ megállapitható, hogy 1,4% viztartalomnál a kaolin felületén még vizmegkötésre képes centrumok vannak, 1,7%-nál a felület legalább monomolekulárisan, 3,5 %-nál polimolekulárisan boritott.

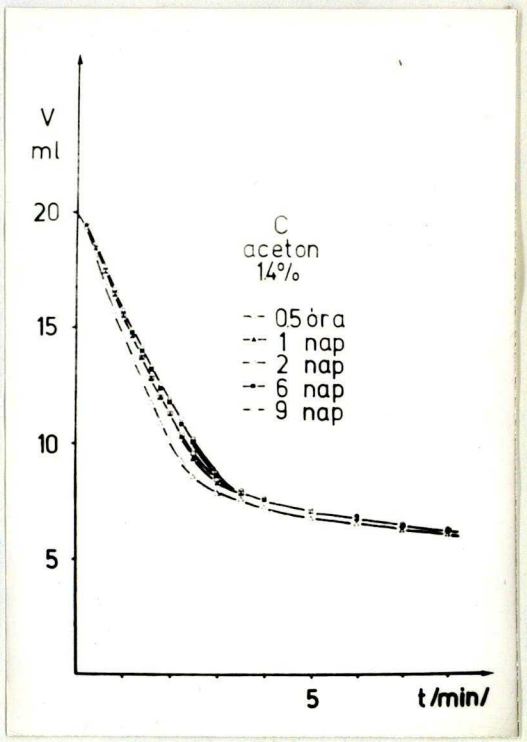


48.ábra

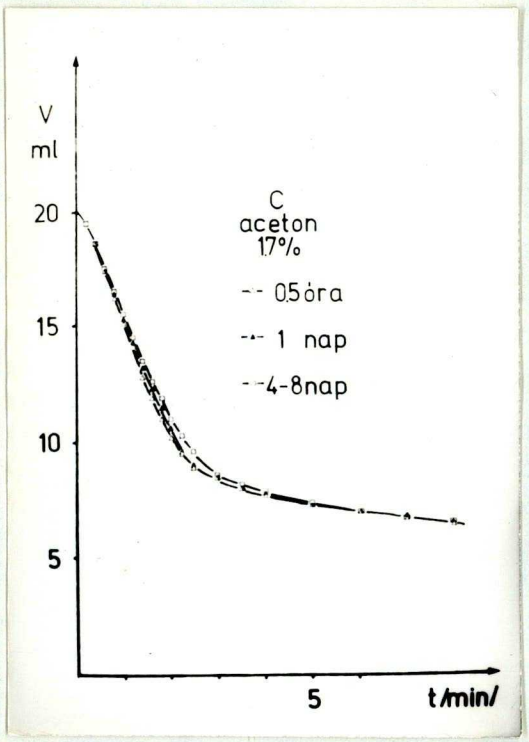
A kisérletek során nyert eredmények közül az ülepedési görbéket a 49-55., a v-t függvényeket a 58-61. ábrán tüntettem fel. Az 59. o.-on található III.táblázat



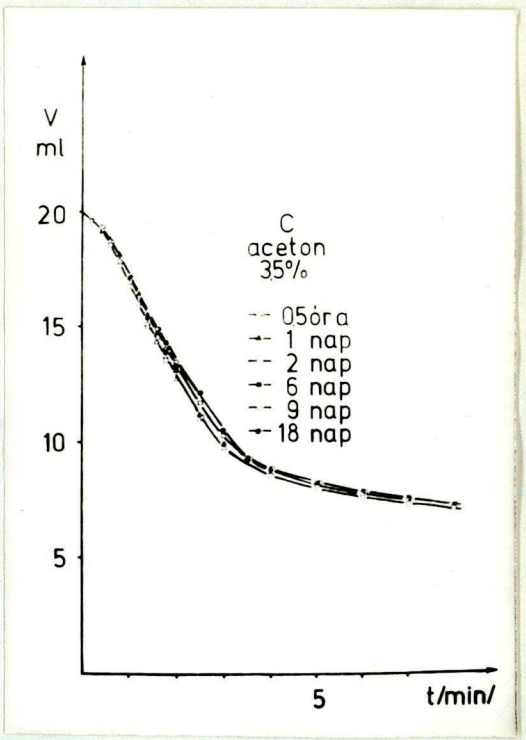
49.ábra



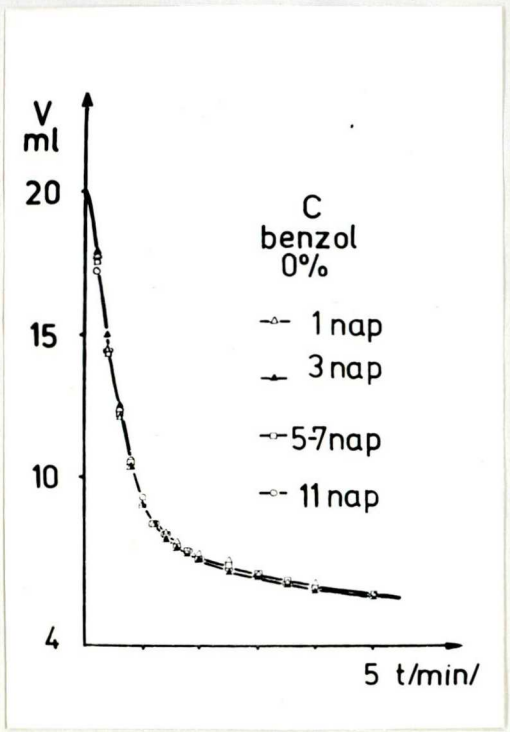
50.ábra



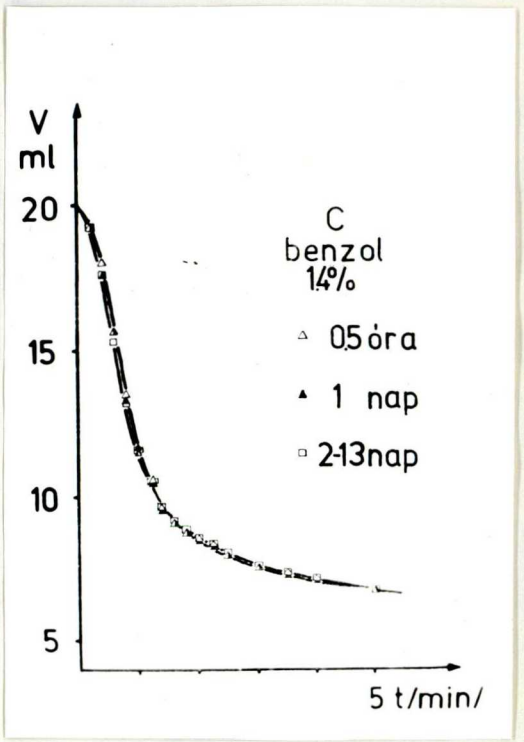
51.ábra



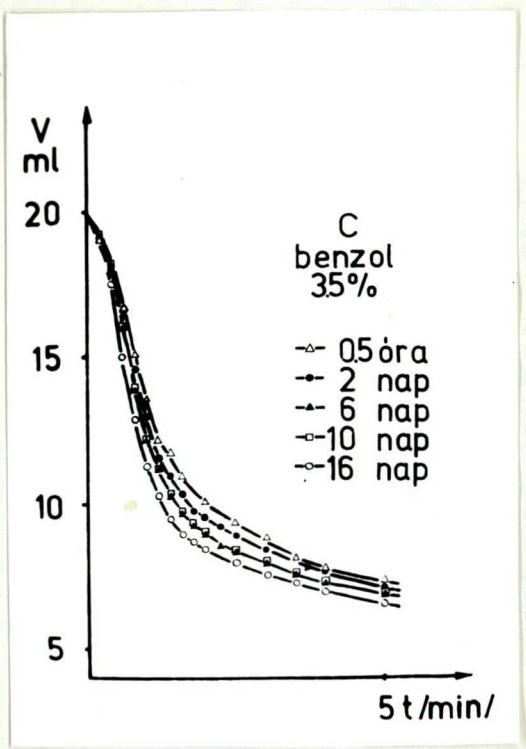
52.ábra



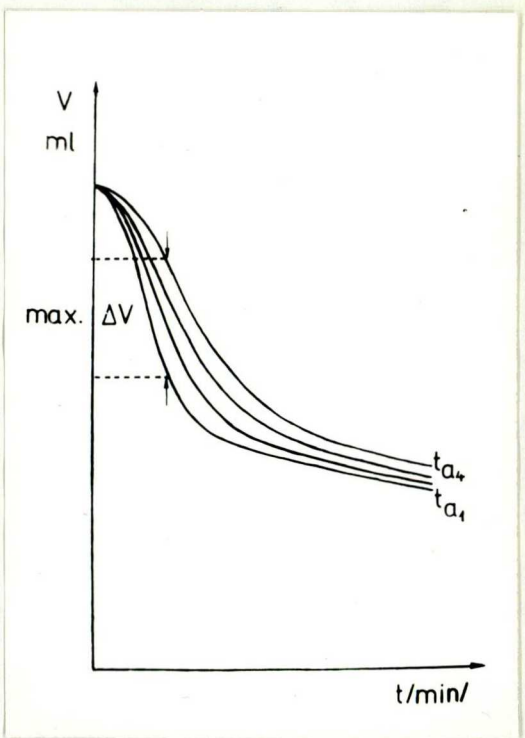
53. ábra



54. ábra



55. ábra



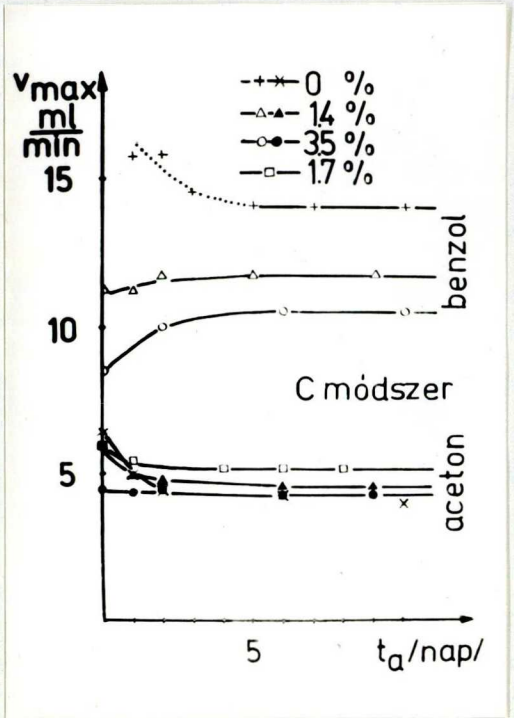
56. ábra

az ülepedés kvalitativ és részben kvantitativ jellemzését adja. A vizsgált diszperz rendszerek b tipus szerint üle - pednek.Azonos ülepedési idő esetén a különböző állásidőhöz[+] / t_a / tartozó görbesorok két szélső tagjának egymástól leg- nagyobb mértékben különböző értékének differenciája -a nya- lábszélesség / 58.ábra / - acetonban csökken,benzolban nő a viztartalommal.

III. táblázat

Diszperziós közeg	Ülepedés jellege, mértéke	Üledéktérfogat (ml)	Ülepedési sebesség szórása
Aceton	Viztartalom növekedésével az ülepedés diffuz jellege és az ülepedés sebessége csökken,az üledék feletti fázis tisztul. Hasonló hatást gyakorol az ülepedés se - bességére az állás- idő is.	Viztartalom - mal nő 4,3 - 4,9	Viztarta- lommal nő állásidő- vel válto- zás nem észlelhető
Benzol	Az elektrosztatikus feltöltődés a viztartalom növekedésével eltünik. Az ülepedés sebes- sége a viztarta - lommal csökken,ál- lásidővel nő.Kivé- tel o%-nál ittcsök- ken.	Viztartalom - mal nő 4,7 - 5,5	szórás nagyobb viztarta- lommal nő, állásidő- vel csökken

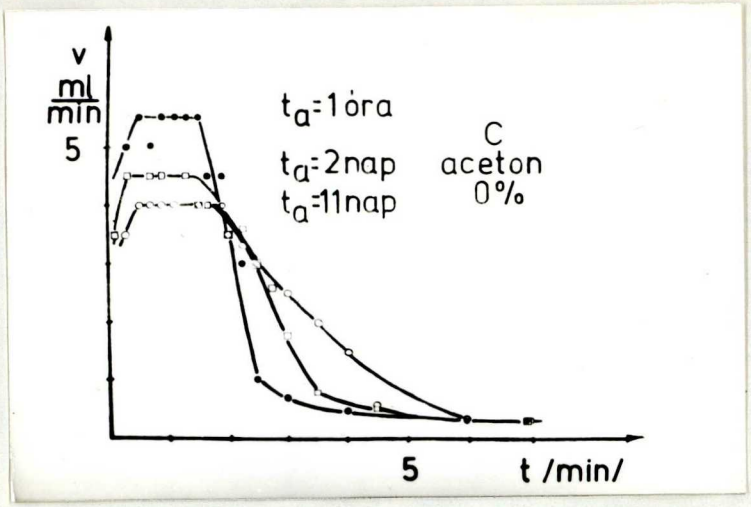
[+]Az állásidő a szuszpendálás befejezésének időpontjától mért idő.



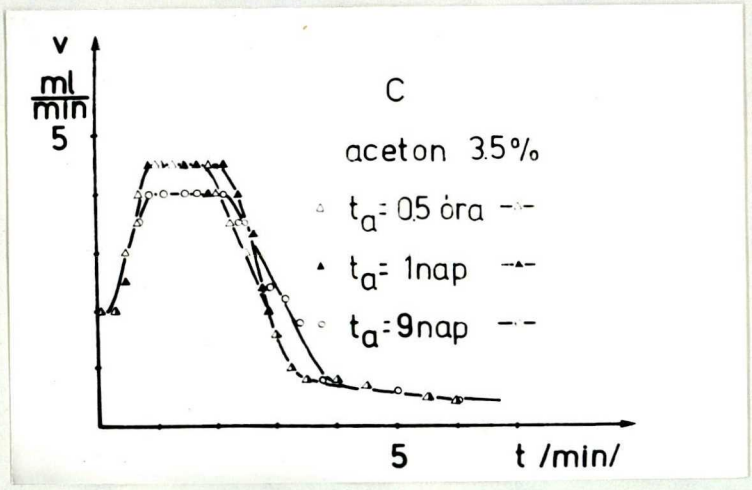
57.ábra

Az állásidő növekedésével a viztartalomtól függően igen eltérő módon kerülnek egyensulyba a vizsgált diszperz rendszerek / 57. ábra /. Acetonban a v_{max}- t_a görbék monoton csökkenőek. Legnagyobb v_{max} változás o% viztartalomnál tapasztalható,kisebbmértékü 1,4 és 1,7 %-nál,s alig változó 3,5% esetén. / A függvények ezért keresztezik egymást. / Benzolban a v_{max} t_a görbék végső értéküket,ha a kaolin száritott csökkenő / az első három mérési pont elektrosztatikus feltöltődés miatt bizonytalan / ha vizet tartalmazó,növekvő sebességértékekkel érik el.

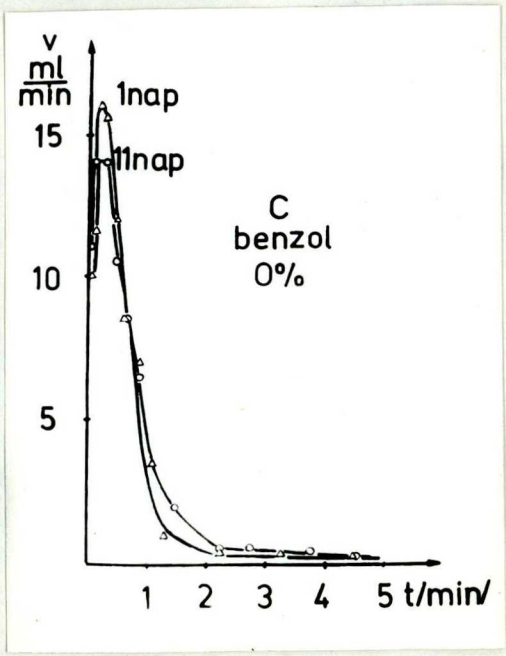
Az ülepedési sebesség értékek igen érzékenyen reagálnak a viztartalom és az állásidő változására / 58. - 61.ábra /. Az áttekinthetőség kedvéért csak három,különböző állásidőhöz tartozó függvényt ábrázoltam o% és 3,5% adszorbeált vizmennyiség esetén. Az ülepedési sebesség görbék a jól ismert harangalaku éles maximummal / benzol közegben/ vagy platóval / aceton közegben/ rendelkező görbék. Acetonban / 58.,59.ábra / az ülepedési sebesség először intenziven növekszik majd kb. egy percig stagnál /ülepedési szakasz/ ,



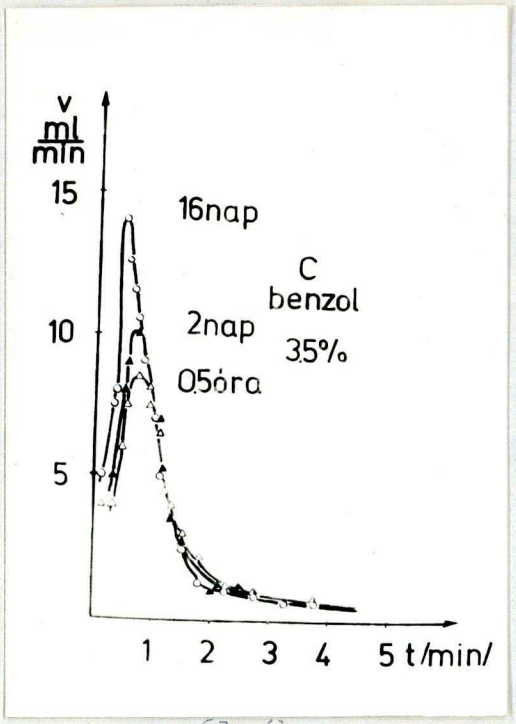
58.ábra



59.ábra



60.ábra



61.ábra

majd az ülepedési idő növekedésével fokozatosan csökken/tömörödési és zsugorodási szakasz /. Az állásidő növeli a viztartalom pedig csökkenti a tömörödés valamint a zsugorodás időtartamát.

A benzolban végzett vizsgálatok alapján megrajzolt görbék / 60.,61.ábra / kevésbé asszimetrikusak,s a vizhatást is jobban tükrözik. Az ülepedési szakasz hiányában a szürési szakasz folyamatosan megy át a tömörödési szakaszba.Ezeknél a rendszereknél a v-t görbék maximuma igen pregnáns,s a tömörödési és zsugorodási szakasz aránylag jól elkülönül egymástól.

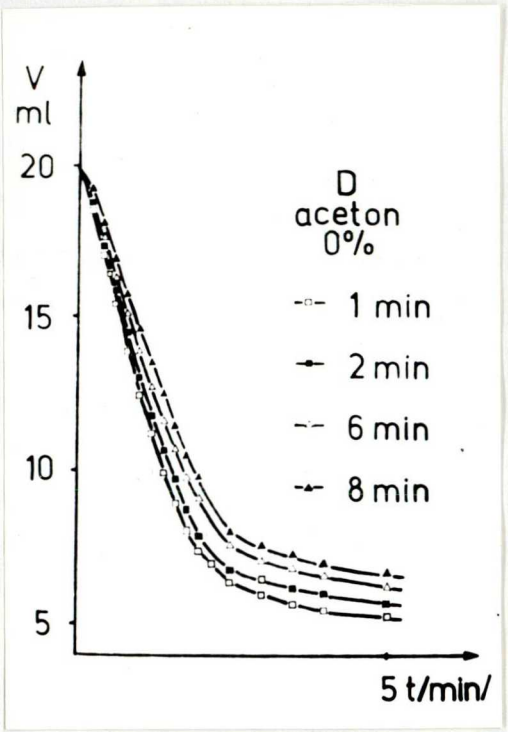
Adott ülepedési idő esetén a különböző állásidő után felvett ülepedési görbék között jelentősebb differencia csak a szürési szakaszon mutatkozik,a tömörödési szakasz gyakorlatilag egybeesik.

2.b A szorbeált viz hatása a szuszpendálás hatásfokára a dezaggregáció mértékére

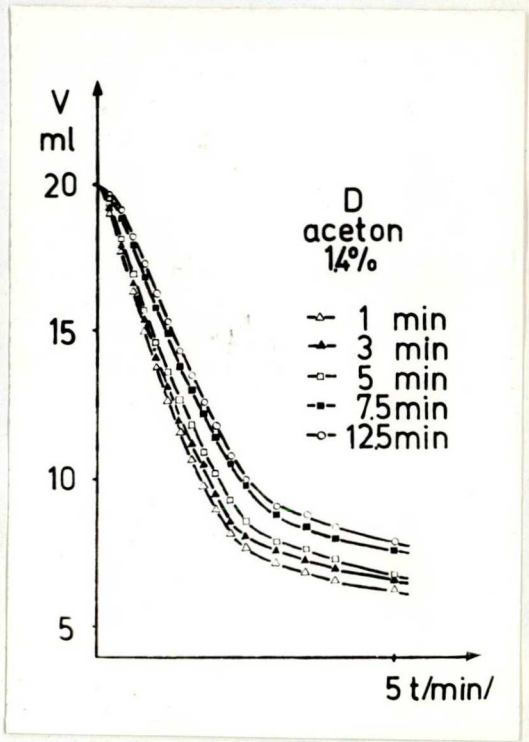
A C módszerrel,vagyis közepesen szuszpendált rendszerek - 2.a pontban leirt - vizsgálata során a kaolin felületét,s ezzel felületi energiáját a szuszpendálás során gyenge őrléssel megnöveltem,majd vizsgáltam az instabil,magasabb energiáju rendszer relaxációját.A szuszpendálás során ui. a rendszer által abszorbeált munka hatására lekötött erők kerültek a felszinre,s igy energetikailag magasabb nivóra jutott a rendszer./ Az abszorbeált munka az összes befektetett munkának az a része,mely a kaolin dezaggregálására forditodott ./

Acetonban szolvatáció,dezaggregáció,benzolban pedig az aggregáció volt az energiaszint csökkenésének lehetséges utja.

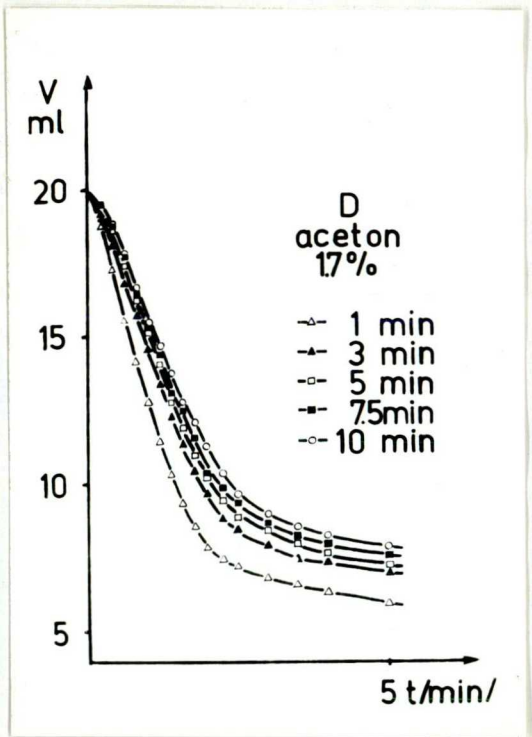
Ebben a pontban viszont a különböző ideig szuszpendált , a viztartalomtól függően különböző felületi energiára szert tett rendszerek ülepedési sebességét és üledéktérfogatát vizsgáltam,s ezekből következtettem a szorbeált viz hatására.Ennél a módszernél tehát figyelmemet a lehetséges diszperz állapotok elemzésére forditottam.A mérés során nyert ülepedési görbék / V-t / a 62-68.,az ülepedési sebesség görbék/ v-t / pedig a 69-72.ábrákon találhatók. Az ülepedési görbék maximumait valamint az üledéktérfogat értékeket a szuszpendálási idő függvényében ábrázoltam / 73-75.ábra /.



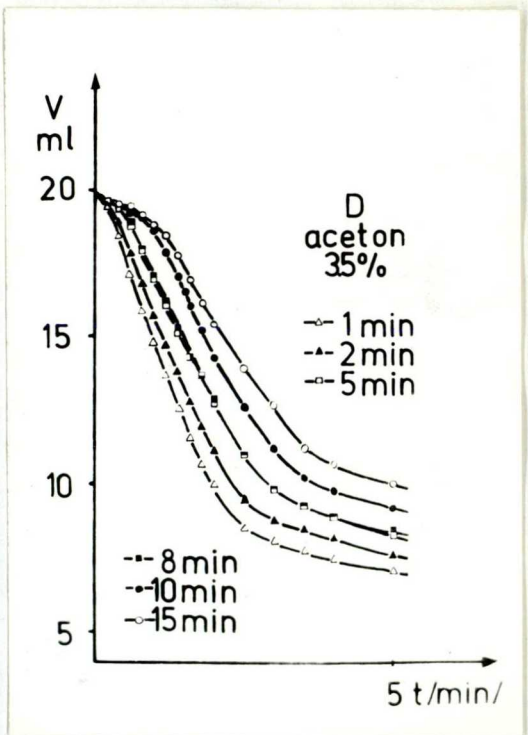
62.ábra



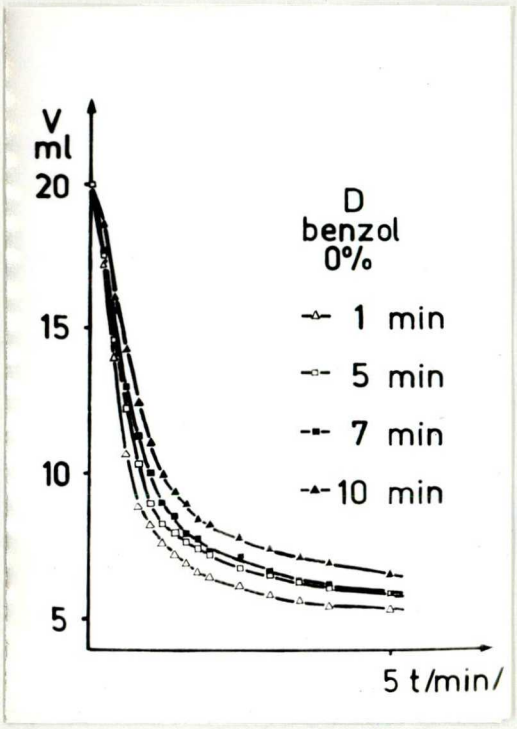
63.ábra



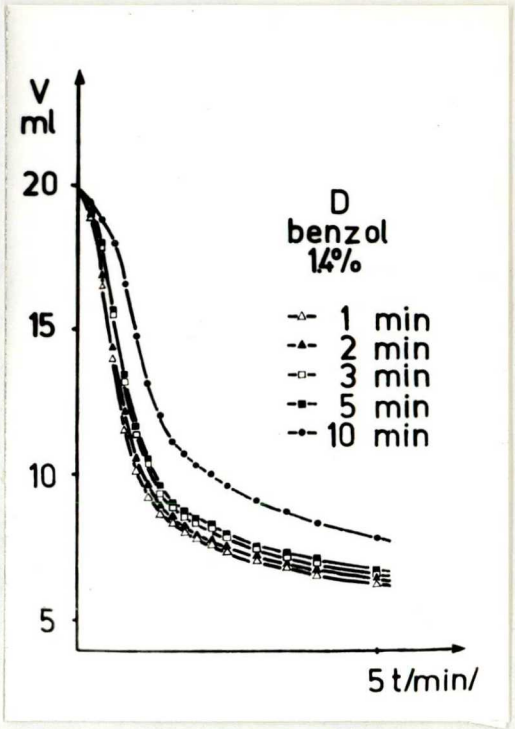
64.ábra



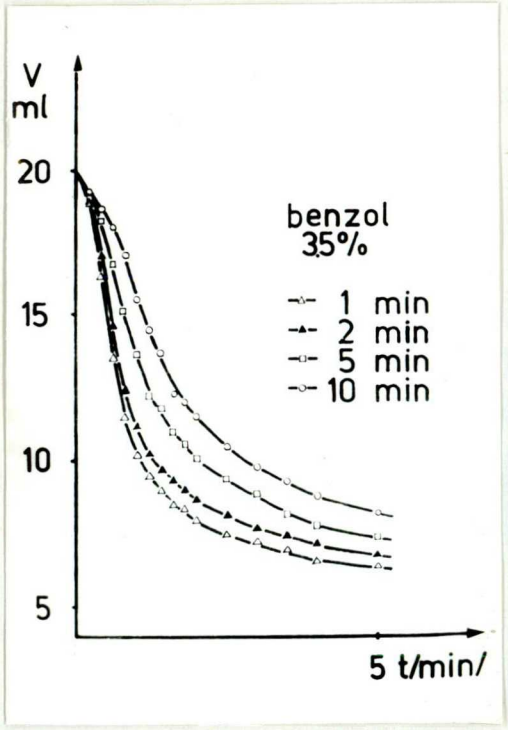
65.ábra



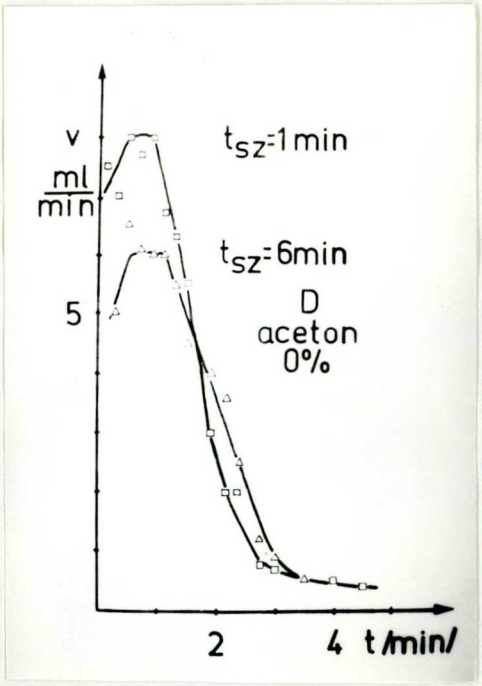
66.ábra



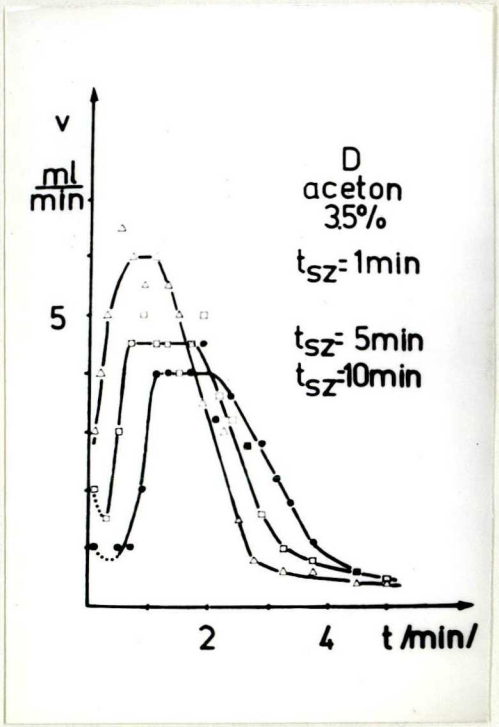
67.ábra

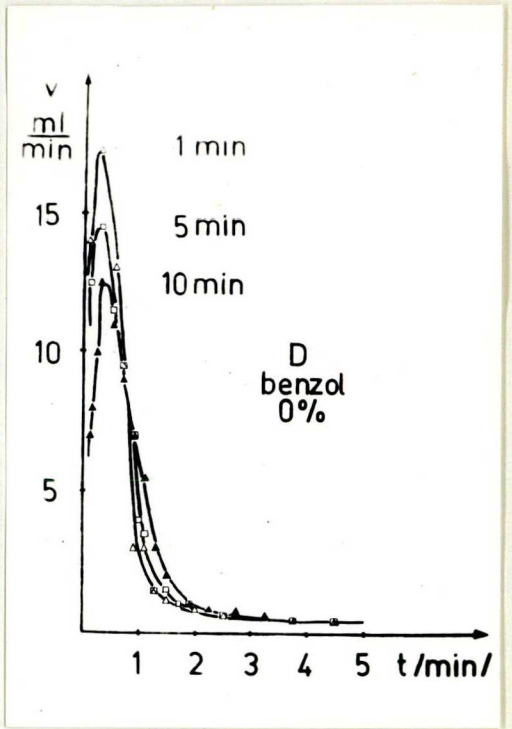


68.ábra



69.ábra

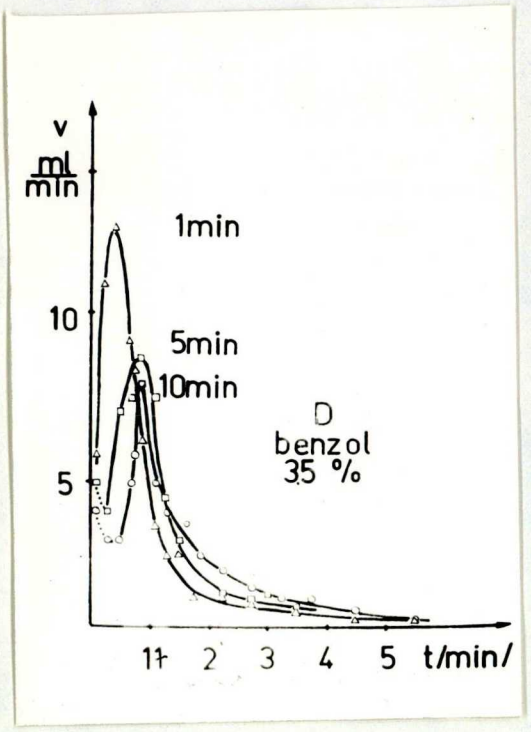




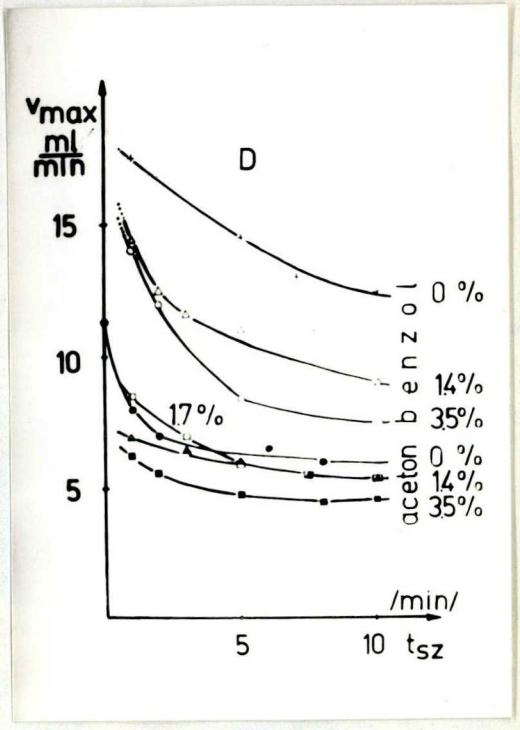
7o.ábra

71.ábra

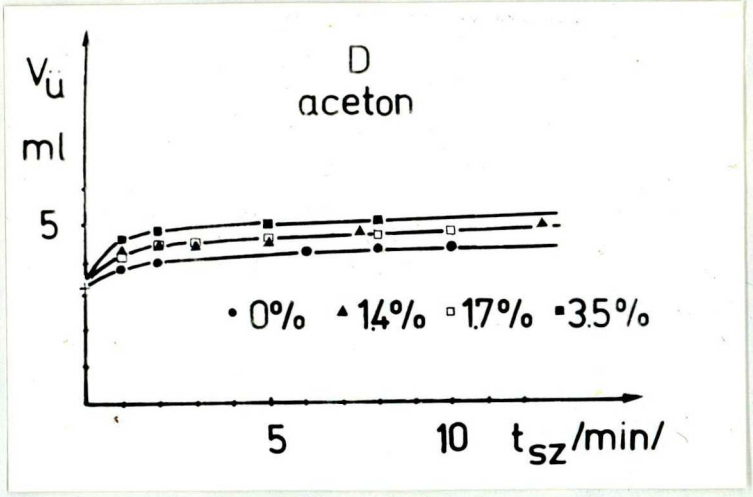
Az ülepedési görbék egymáshoz viszonyitott lefutása a különböző térfogatkoncentrációju szuszpenziókban nyert ülepedési görbék lefutásával analóg. / Vö. 35-39.ábra ./ Ez azt jelenti,hogy az egyes görbék zsugorodási szakasza egymással gyakorlatilag paralel fut. A szürési szakasz ülepedési,tömörödési,zsugorodási szakaszhoz viszonyitott hossza közegtől függetlenül nő a szuszpendálás időtartamával. A jól ismert harangalaku v - t görbék /69-72.ábra/ rövid ülepedési szakasszal rendelkeznek . / Vö.58-61.ábra ./ Az ülepedési szakaszhoz tartozó maximális ülepedési sebesség értékek fokozatosan csökkennek,a közegtől függően kisebb /aceton közeg/ vagy nagyobb mértékben /benzol közeg/ , a szuszpendálás időtartamának és a kaolin által adszorbeált viz sulyszázalékának növekedésével / 73.ábra /.



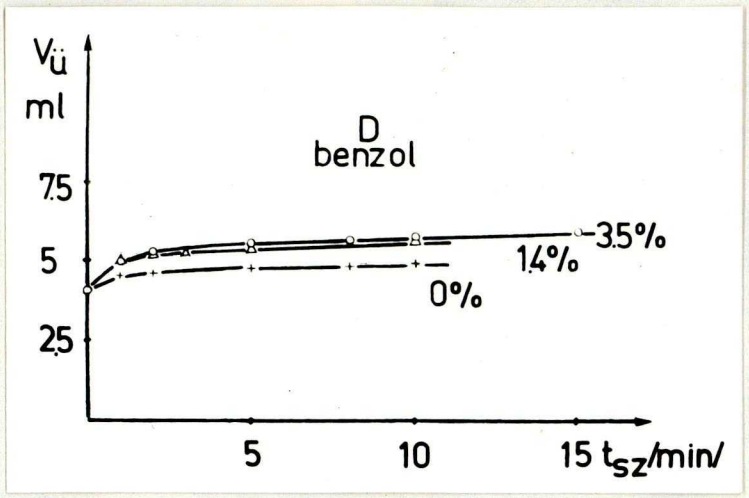
72.ábra



73.ábra



74.ábra



75.ábra

Az üledéktérfogat, az ülepedési sebességgel ellentétben, nő a szuszpendálás idejének növekedésével aceton közegü rend - szerekben / 74.ábra/ a

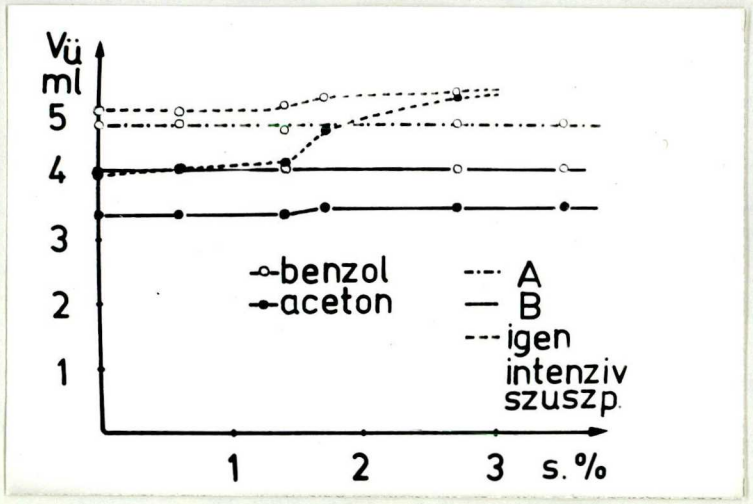
$$V_{ü} = V_o + \frac{A\,t_{sz}}{B + t_{sz}} \qquad (8)$$

összefüggés szerint.

Ahol $V_{ü}$ a végső üledék térfogata, V_o a száritott kaolin üledék-térfogata, t_{sz} a szuszpendálás időtartama, A és B állandók. Benzol közegü rendszerekben az összefüggés nem alkalmazható.

Adsz.viz %	A /cm /	B /sec/
o,o	1,12	1,8o
1,4	1,86	1,66
1,7	1,57	1,25
3,5	1,65	o,38

Az előbbi kisérletek kiegészitése képpen vizsgáltam a szuszpendálás üledéktérfogatot befolyásoló hatását különböző viztartalmu rendszerek esetén. A 76.ábrán feltüntetett eredményekből kitünik,hogy az üledéktérfogat nem nő monoton a viztartalommal.

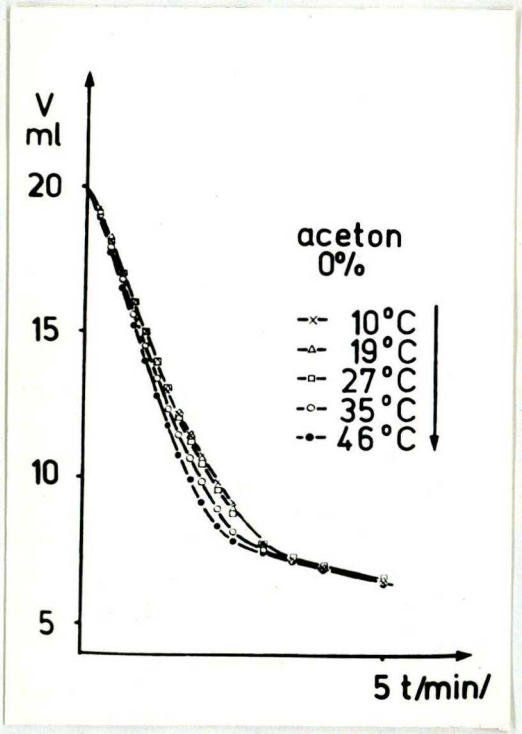


76.ábra

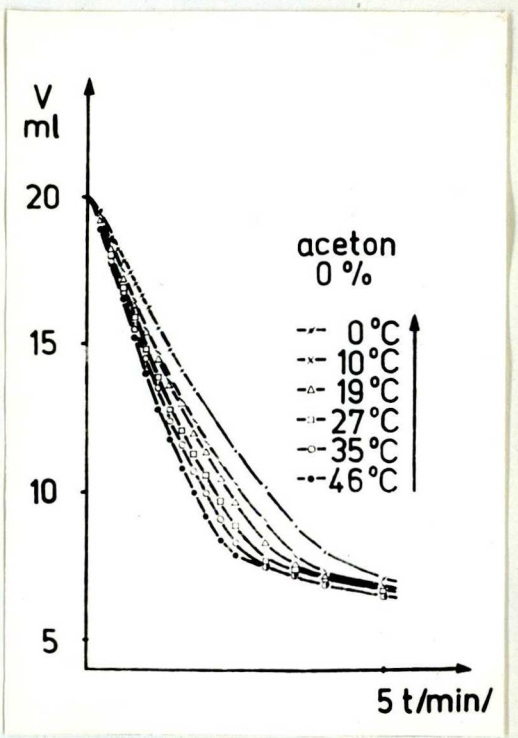
Az acetonban és az intenziven szuszpendált benzol rendszerekben felvett üledéktérfogat görbék 1,4% viztartalomig enyhén emelkednek , 1,4% után felfelé hajlanak,majd telitési szakaszba mennek át. A görbék ilyen jellegü viselkedése diszpergálatlan,helyesebben homogenizált,vagy apoláris közegü rendszerekben nem,vagy alig figyelhető meg.

3. A hőmérséklet és a szorbeált víz hatása az újraülepített rendszerek ülepedési sebességére, üledéktérfogatára

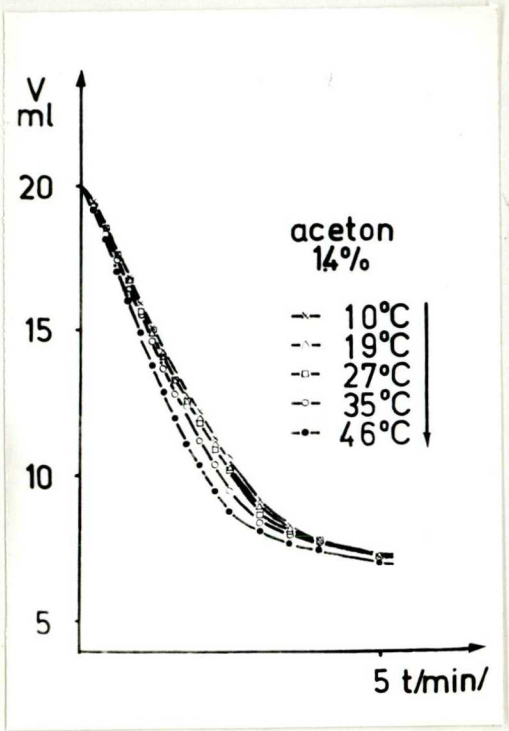
A II.4. pontban / 21.o./ leírt kísérleti módszer szerint végeztem a címben foglalt tényezők hatásának vizsgálatát. A hőmérséklet o és 46 °C , a víztartalom o és 2,7% között változott. Az acetonra vonatkozó ülepedési görbéket a 77-84.ábra, az ülepedési sebesség és üledéktérfogat értékeket, valamint a szükséges fizikai jellemzőket, s ezekből számolt hányadosokat a IV.1-4.táblázat tartalmazza.



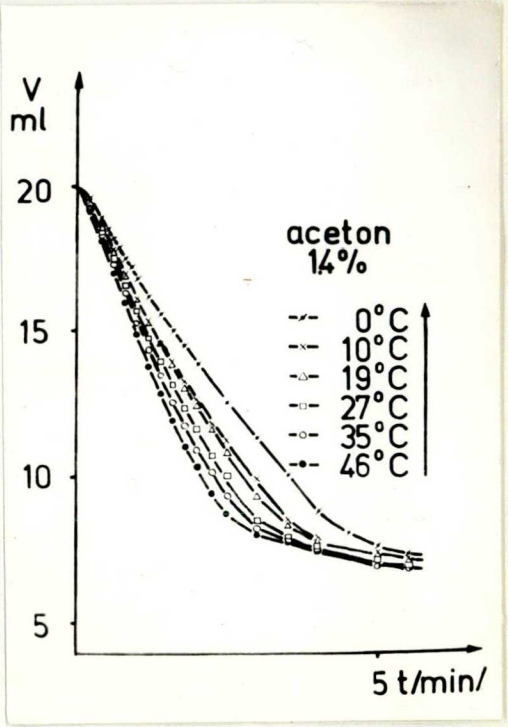
77.ábra



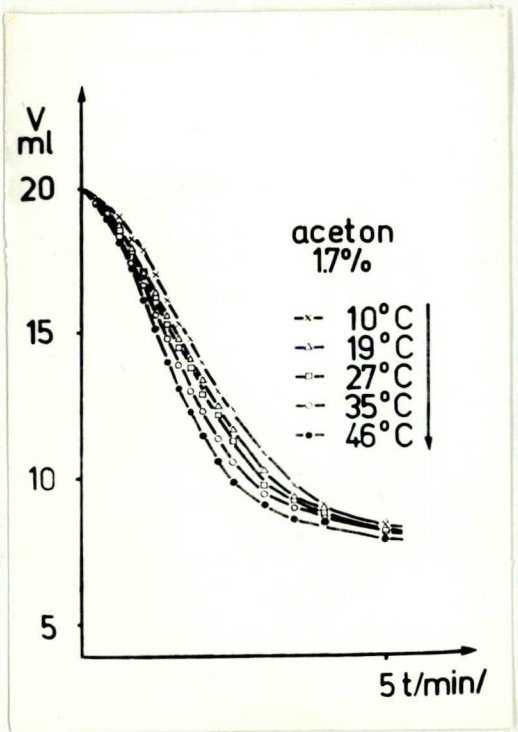
78.ábra



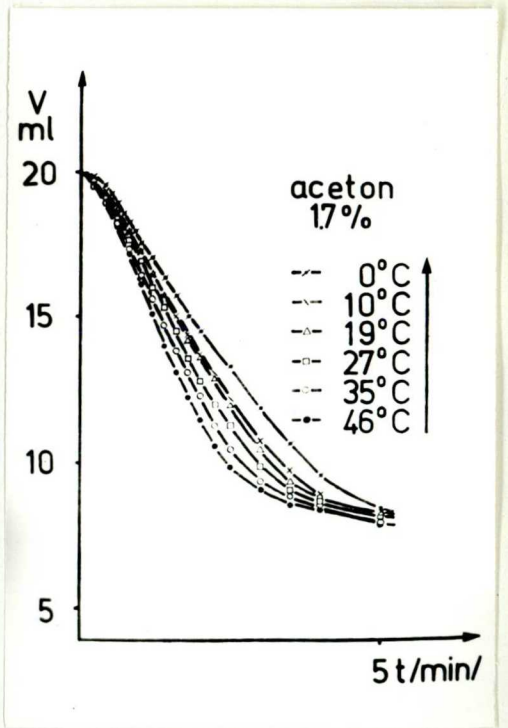
79.ábra



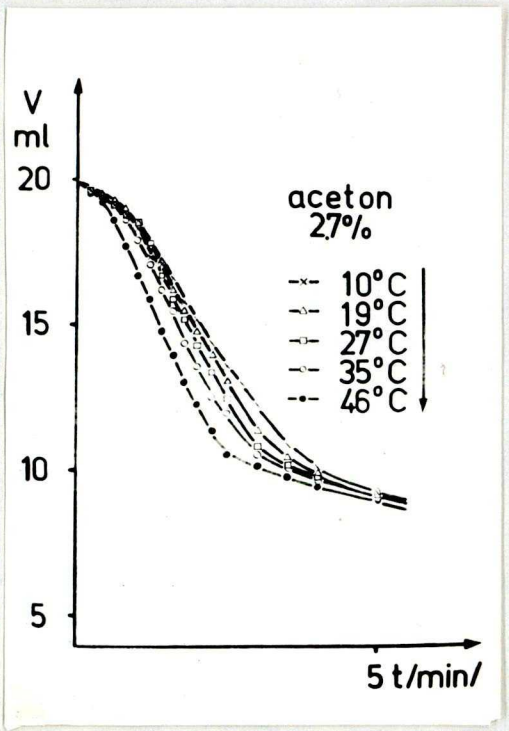
8o.ábra

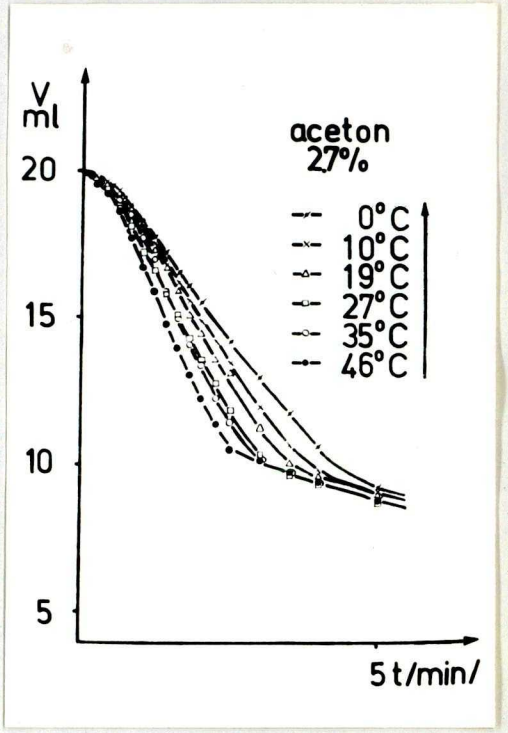


81.ábra



82.ábra





83.ábra 84.ábra

Az aceton közegü rendszerekben felvett ülepedési görbék egymáshoz viszonyitott jellege,lefutása emlékeztet az állandó hőmérsékleten különböző állásidő esetén nyert ülepedési görbék lefutására. Itt azonban adott görbesor esetén a könyök részen a differencia lényegesen nagyobb,s a nyalábszélesség nem csökken,hanem növekszik a viztartalom emelkedésével. Növekvő hőmérsékleten kisebb,csökkenő hőmérsékleten nagyobb nyalábszélesség mérhető. A b tipusu ülepedési görbék forditott S jellege a hőmérséklet növekedésével csökken,hőmérséklet csökkenésével pedig egyre kifejezettebbé válik, s kb. 5 min után a vizsgált intervallumban az ülepedési görbék egymással paralel futnak. Ezeknél a rendszereknél nagymértékben csökken a viztartalom növekedésével és a hőmérséklet csökkenésével az ülepedési szakasz hossza.

Az aceton közegü rendszerekre vonatkozó grafikonok igen komplikált képet mutatnak. Az ülepedési sebesség a hőmérséklet emelkedésével nő, süllyedésével csökken. A függvénykapcsolat nem egyértékü, s ezért hiszterézis tapasztalható. A hiszterézis nagysága az adszorbeált viz mennyiségével nem egyértelmüen változik. Legkisebb 1,4%-nál. A v_{max} értékek a viztartalom növekedésével hőmérséklettől függően leszálló ágon csökkennek, felszálló ágon pedig növekednek. A viszkozitásnak és a sürüségnek a hőmérséklet hatására bekövetkező változásának eliminálása céljából képeztem a $\frac{v_{max}\,\eta}{\rho_K - \rho} = H$ hányadosokat és ezek korrigált értékeit / a mért értékeket helyettesitő, a görbe kihuzásával nyert érték /. Feltételezésem szerint H az aggregátumok méretével arányos mennyiség. /Stokes valamint az Ossen formula nem használható!/

IV.1 táblázat
Aceton, a.v.o%

Hőmérséklet (°C)	Sürüség (gcm^{-3})	Viszkozitás ($gcm^{-1}s^{-1}$)	v_{max} (mls^{-1})	V (ml)	H xlo^{-4}	H_{korr} xlo^{-4}
lo	o,8o	o,oo36	o,o91	3,7	1,84	1,82
19	o,79	o,oo33	o,1oo	4,o	1,84	1,78
27	o,78	o,oo3o	o,o91	4,2	1,51	1,66
35	o,77	o,oo28	o,1oo	4,2	1,54	1,54
46	o,76	o,oo25	o,1o8	4,2	1,48	1,48
35	o,77	o,oo28	o,1oo	4,3	1,54	1,54
27	o,78	o,oo3o	o,o98	4,3	1,63	1,51
19	o,79	o,oo33	o,o8o	4,2	1,47	1,52
lo	o,8o	o,oo36	o,o81	4,2	1,63	1,55
o	o,81	o,oo4o	o,o66	4,o	1,49	1,49

IV.2 táblázat
Aceton, a.v.l, 4%

Hőmérséklet (°C)	Sürüség (g cm^{-3})	Viszkozitás (g $cm^{-1} s^{-1}$)	v_{max} (ml s^{-1})	V (ml)	H xlo^{-4}	H_{korr} xlo^{-4}
lo	o,8o	o,oo36	o,o75	3,9	1,51	1,51
19	o,79	o,oo33	o,o75	4,2	1,38	1,43
27	o,78	o,oo3o	o,o8o	4,1	1,32	1,32
35	o,77	o,oo28	o,o8o	4,3	1,24	1,24
46	o,76	o,oo25	o,o9o	4,4	1,23	1,23
35	o,77	o,oo28	o,o81	4,6	1,25	1,25
27	o,78	o,oo3o	o,o75	4,4	1,24	1,26
19	o,79	o,oo33	o,o75	4,4	1,38	1,34
lo	o,8o	o,oo36	o,o75	4,4	1,51	1,41
o	o,81	o,oo4o	o,o61	4,4	1,37	1,48

IV.3 táblázat
Aceton, a.v.l, 7%

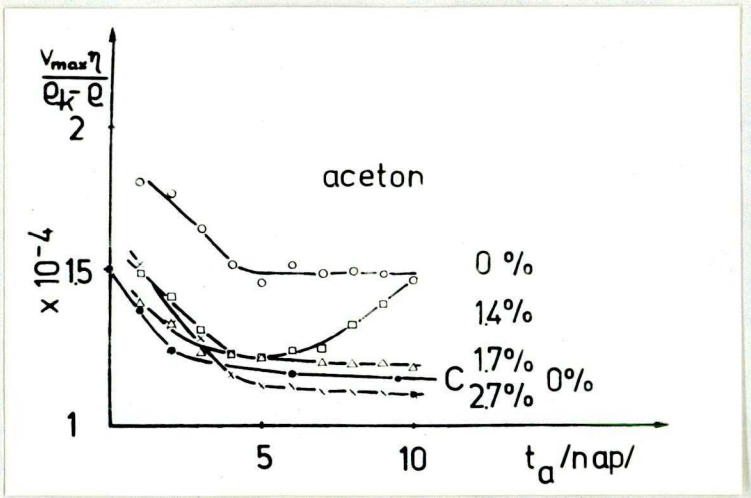
Hőmérséklet (°C)	Sürüség (g cm^{-3})	Viszkozitás (g $cm^{-1} s^{-1}$)	v_{max} (ml s^{-1})	V (ml)	H xlo^{-4}	H_{korr} xlo^{-4}
lo	o,8o	o,oo36	o,o7o	4,5	1,41	1,41
19	o,79	o,oo33	o,o66	4,8	1,21	1,34
27	o,78	o,oo3o	o,o75	4,7	1,24	1,24
35	o,77	o,oo28	o,o8o	4,8	1,24	1,24
46	o,76	o,oo25	o,o9o	4,9	1,23	1,23
35	o,77	o,oo28	o,o8o	4,9	1,24	1,24
27	o,78	o,oo3o	o,o66	4,9	1,o9	1,21
19	o,79	o,oo33	o,o66	4,5	1,21	1,21
lo	o,8o	o,oo36	o,o6o	4,8	1,21	1,21
o	o,81	o,oo4o	o,o53	4,6	1,19	1,19

IV.4 táblázat
Aceton, a.v.2,7%

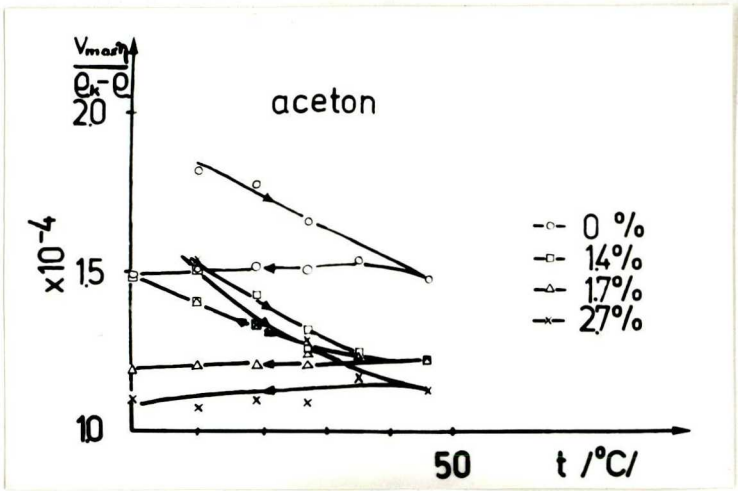
Hőmérséklet (°C)	Sürüség ($g\ cm^{-3}$)	Viszkozitás ($g\ cm^{-1}s^{-1}$)	v_{max} ($ml\ s^{-1}$)	V (ml)	H $x10^{-4}$	H_{korr} $x10^{-4}$
Lo	o,8o	o,oo36	o,o6o	4,6	1,21	1,54
19	o,79	o,oo33	o,o73	5,2	1,34	1,34
27	o,78	o,oo3o	o,o78	5,1	1,29	1,29
35	o,77	o,oo28	o,o76	5,2	1,17	1,17
46	o,76	o,oo25	o,o83	5,5	1,13	1,13
35	o,77	o,oo28	o,o76	5,4	1,17	1,13
27	o,78	o,oo3o	o,o66	5,2	1,o9	1,o9
19	o,79	o,oo33	o,o6o	5,2	1,1o	1,1o
1o	o,8o	o,oo36	o,o53	5,1	1,o7	1,o7
o	o,81	o,oo4o	o,o5o	4,8	1,12	1,12

A felületi feszültség változását megfelelő összefüggés hiányában nem korrigálhattam.

A H -t az első ülepitéstől eltelt idő /85.ábra/ valamint a rendszer hőmérsékletének függvényében /86.ábra/ ábrázoltam.



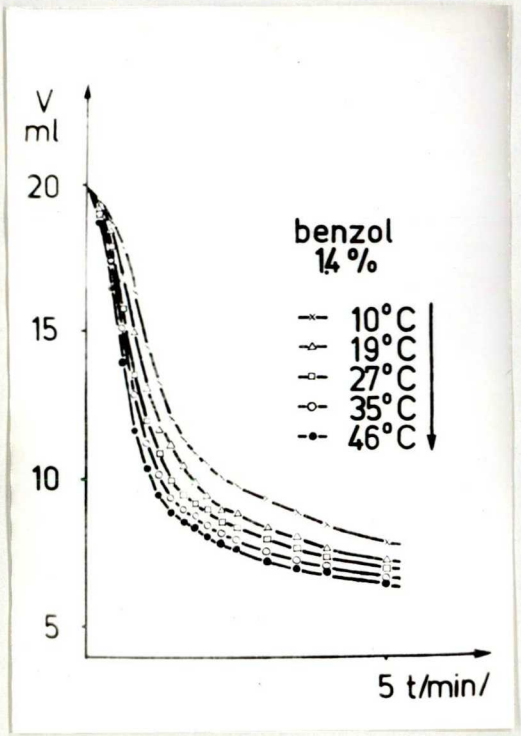
85.ábra



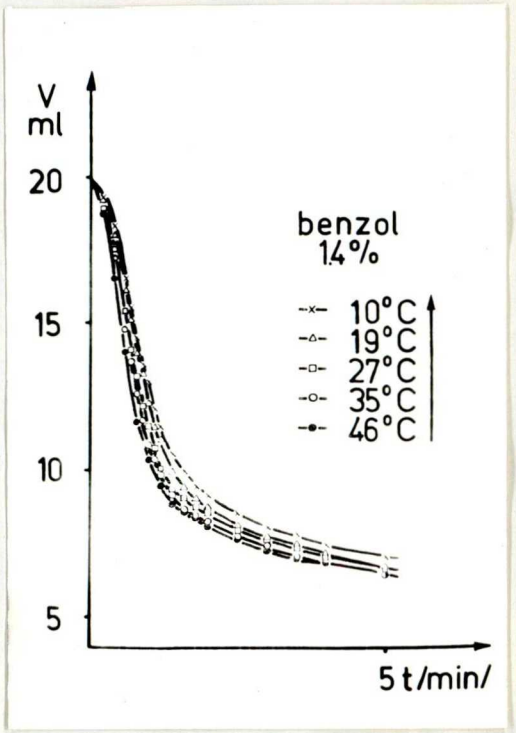
86.ábra

A H értéke 1,4% viztartalmu kaolint tartalmazó rendszert kivéve monoton csökken az állásidővel, a v_{max}-t görbékhez hasonlóan. / Vö. 57.ábra./ 1,4% viztartalom esetén H értéke U alaku minimum görbe szerint változik az állásidővel. Ha H értékének változását a hőmérséklet függvényében vizsgáljuk, hiszterézist tapasztalunk. o, 1,7, 2,7% viztartalom esetén a hőmérséklet növelésével a H jelentősen csökken, a visszafordulás lokális minimuma után a hőmérséklet csökkenésével egy lokális maximumot ér el s ezután kismértékben csökken. 1,4% viztartalom esetén lokális maximum nem tapasztalható. A viztartalom hatása megegyezik az eddigi tapasztalatokkal.

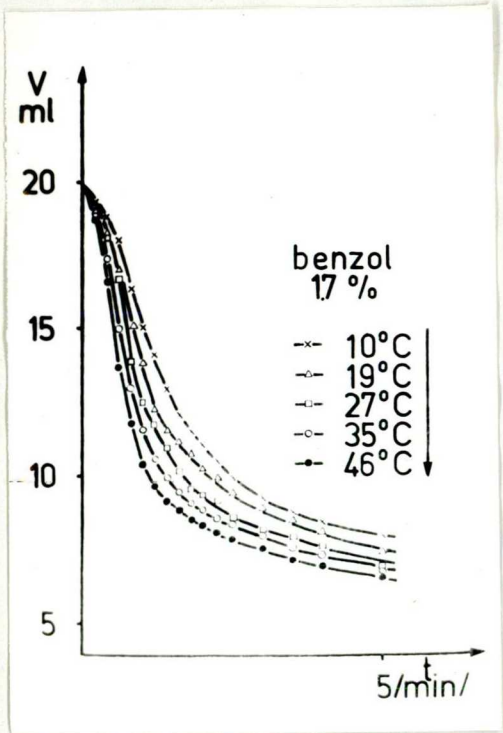
Benzol közegü rendszerekben nyert ülepedési görbéket a 87-92.ábrán, az ülepedési sebesség és üledéktérfogat értékeket, valamint a szükséges fizikai jellemzőket s az ezekből számitott hányadosokat az V.1-3.táblázaton tüntettem fel.



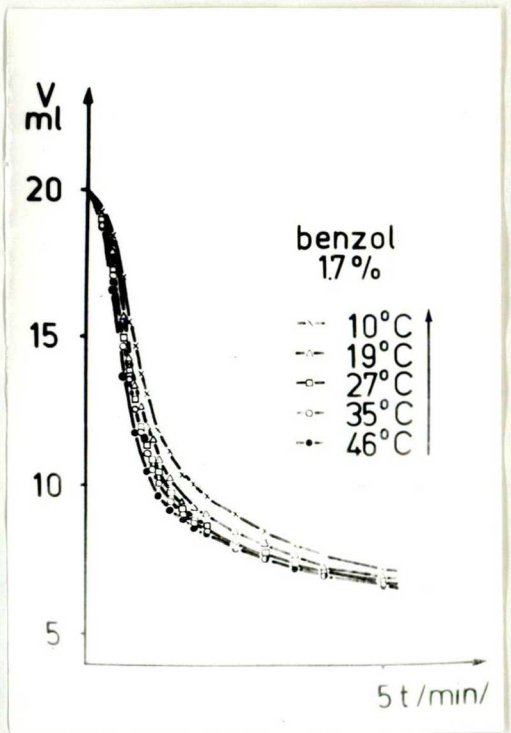
87.ábra



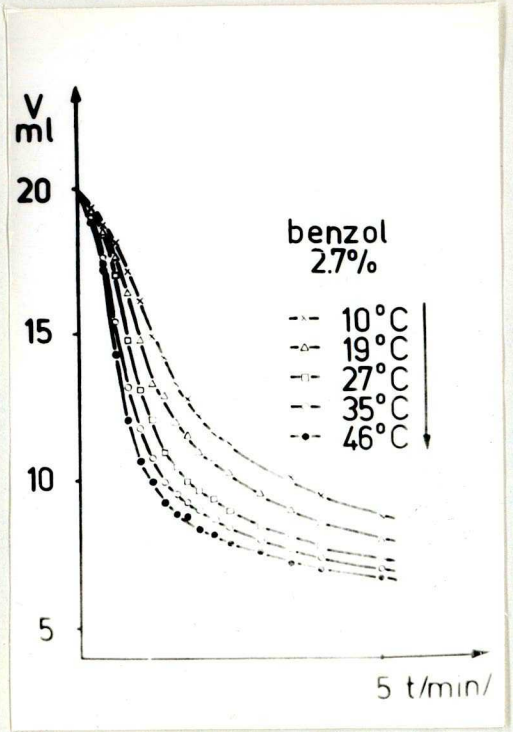
88.ábra



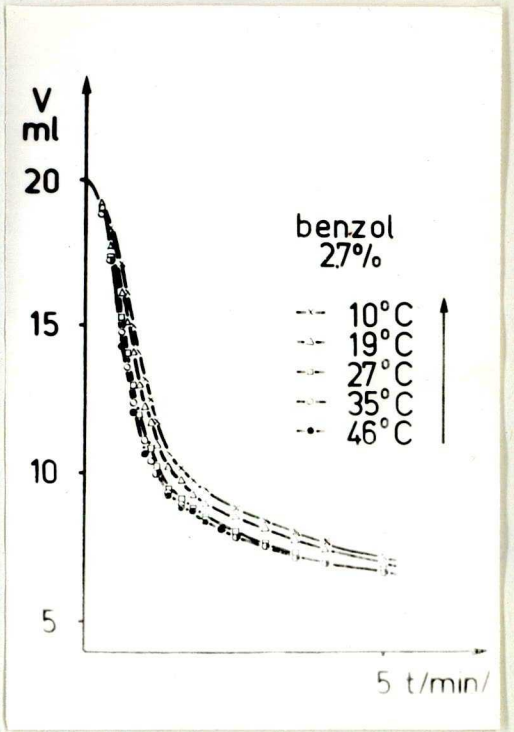
89.ábra



9o.ábra



91.ábra



92.ábra

V.1 táblázat
Benzol, a.v.1,4%

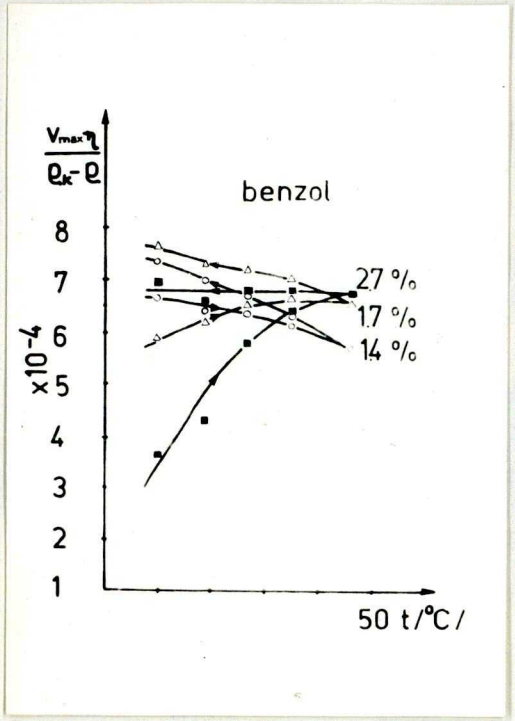
Hőmérséklet (°C)	Sürüség ($g\ cm^{-3}$)	Viszkozitás ($g\ cm^{-1}s^{-1}$)	v_{max} ($ml\ s^{-1}$)	V (ml)	H xlo^{-4}	H_{korr} xlo^{-4}
lo	o,88	o,oo75	o,15	4,9	6,61	6,61
19	o,87	o,oo64	o,16	5,2	5,98	6,36
27	o,87	o,oo59	o,18	5,o	6,31	6,31
35	o,86	o,oo54	o,19	5,1	5,99	6,o5
46	o,85	o,oo47	o,2o	5,2	5,65	5,65
35	o,86	o,oo54	o,2o	5,1	6,27	6,27
27	o,87	o,oo59	o,18	5,o	6,31	6,65
19	o,87	o,oo64	o,18	4,9	6,84	6,96
lo	o,88	o,oo75	o,16	5,1	7,32	7,32

V.2 táblázat
Benzol, a.v.1,7%

Hőmérséklet (°C)	Sürüség (g cm^{-3})	Viszkozitás (g cm^{-1} s^{-1})	v_{max} (ml s^{-1})	V (ml)	H $x10^{-4}$	H_{korr} $x10^{-4}$
1o	o,88	o,oo75	o,13	5,o	5,85	5,85
19	o,87	o,oo64	o,15	5,4	5,84	6,14
27	o,87	o,oo59	o,19	5,2	6,49	6,49
35	o,86	o,oo54	o,2o	5,4	6,2o	6,6o
46	o,85	o,oo47	o,24	5,2	6,5o	6,5o
35	o,86	o,oo54	o,2o	4,9	6,4o	7,o
27	o,87	o,oo59	o,19	5,1	6,8o	7,14
19	o,87	o,oo64	o,18	5,1	6,77	7,25
1o	o,88	o,oo75	o,19	5,2	8,4	7,61

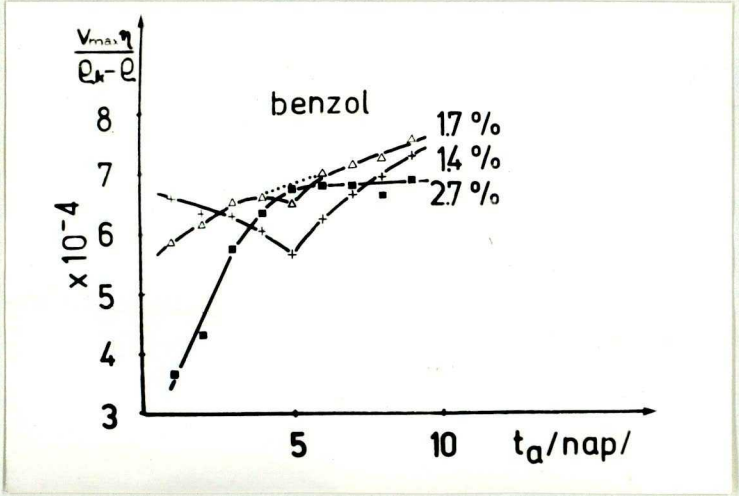
V.3 táblázat
Benzol, a.v.2,7%

Hőmérséklet (°C)	Sürüség (g cm^{-3})	Viszkozitás (g cm^{-1} s^{-1})	v_{max} (ml s^{-1})	V (ml)	H $x10^{-4}$	H_{korr} $x10^{-4}$
1o	o,88	o,oo75	o,o8	5,o	3,65	3,65
19	o,87	o,oo64	o,13	5,4	4,92	4,29
27	o,87	o,oo59	o,18	5,2	6,32	5,78
35	o,86	o,oo54	o,18	5,4	5,67	6,38
46	o,85	o,oo47	o,25	5,2	6,75	6,75
35	o,86	o,oo54	o,2o	5,o	6,2o	6,82
27	o,87	o,oo59	o,2o	5,2	6,8o	6,8o
19	o,87	o,oo64	o,16	5,1	6,14	6,6o
1o	o,88	o,oo75	o,16	5,2	7,3	6,95



93.ábra

A 93.ábrán H értékeket a hőmérséklet függvényében tüntettem fel.Mint látható a legkisebb hiszterézis benzolban is 1,4% viztartalomnál figyelhető meg. Két különböző polaritásu rendszer közötti különbség a hiszterézisben is megnyilvánul. Mig acetonban a felszálló ág felette,addig benzolban alatta fut a leszálló ágnak Acetonban jól mérhető az üledéktérfogat változása,benzolban a változásokat a szórások elfedik.



94.ábra

Benzolban a H-t_a függvény 2,7% viztartalom esetén az állandó hőmérsékleten nyert v_{max}-t_a görbének megfelelően változik / 94.ábra,vö.57.ábrával/, 1,7 és különösen 1,4% viztartalom esetén a függvény menete megváltozik: 1,4%-nál kifejezett,1,7%-nál kevésbé kifejezett minimum jelentkezik.A minimummal rendelkező H-t_a görbék V profiluak,s egymást keresztezik.

V. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A kisérleti eredmények c. fejezetben követett,metodikailag indokolt sorrendet szem előtt tartva értékelem a nyert eredményeket.

A. A diszperz rendszeren kivüli tényezők hatása az ülepedésre

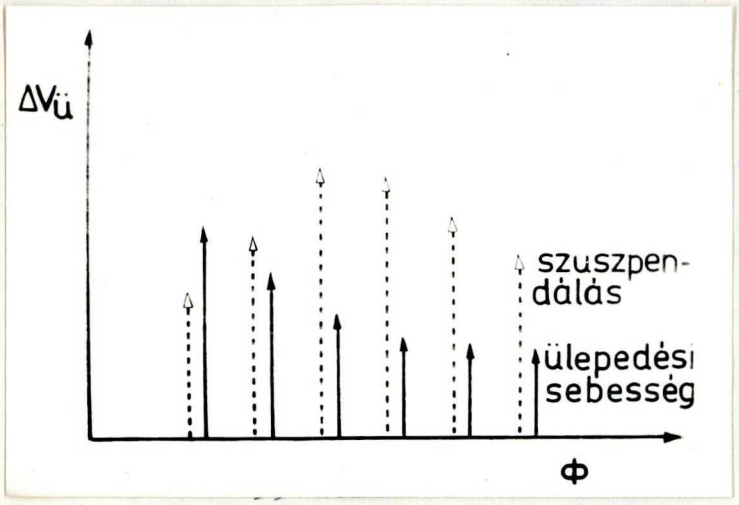
A.1.a A kisérletek eredménye alapján megállapitható,hogy a csak homogenizált és az intenziven szuszpendált aceton-kaolin rendszerek viselkedése között jelentős a különbség.

Az intenziv szuszpendálás okozta dezaggregáció megnöveli a térfogategységben lévő részecskék számát. A részecskeszám növekedése viszont maga után vonja a kötéspontok számának növekedését,és elősegiti a szerkezetképzést. Ilyen módon kisebb,de nagyobb számu aggregátum jön létre,amelyek nagyobb felületen lépnek egymással kölcsönhatásba. A szerkezetképzésre való hajlam erősödése az ülepedési görbe egész menetében tükröződik.Mivel az intenziv szuszpendálás hatására megnőtt az aggregátumok között a kölcsönhatás,a cirkuláció hamarabb befejeződik.Ugyanakkor a tömörödés és végül a zsugorodás folyamata lelassul.A szerkezetképzés növekedését a tömörödési szakaszon például a közelitő simuló kör sugarának / R_s / növekedése is jelzi. A tömörödési szakasz az aggregátumok ujrarendeződésének jelentős állomása. Erre utalnak a mérési sorozat ter-

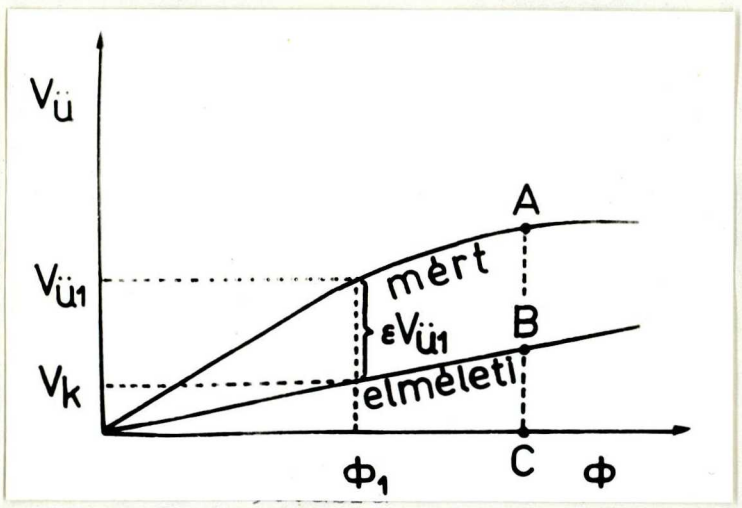
jedelmére vonatkozó vizsgálatok is.A mérési sorozat terjedelme ezen a szakaszon éri el maximumát,ami arra enged következtetni,hogy a véletlen hatása itt a legnagyobb a nagy sürüség,viszkozitás és porozitás gradiens miatt.

A rendszer térfogatkoncentrációjának növelésével a szuszpendálás hatásfoka nem nő egyértelmüen.Kis térfogatkoncentrációk esetén a rendszerben spontán kialakuló aggregátumok mérete s szerkezete csak kismértékben módosul a szuszpendálás hatására. A szuszpendálás során az aggregátum-aggregátum találkozás valószinüsége még kicsi,a rendszer által abszorbeált munkát főleg a közeg emészti fel. A térfogatkoncentráció növekedésével az aggregátum-aggregátum találkozás valószinüsége megnő,a rendszeren belüli nyirás jelentőssé válik és kulminál Φ=2% közelében.Ez tükröződik az R_s valamint a fajlagos üledéktérfogatok értékének növekedésében is.

A Φ további növekedésével azonban csökken az aggregátumok szabad uthossza,kinetikus energiája. Annak ellenére,hogy az ütközések száma nő,az aggregátum-aggregátum nyirás és a szuszpendálás hatásfoka csökken. Ez okozza a v_{max}-Φ görbék törését/2o.ábra/ és a $\frac{V_{üsz}}{V_{üh}}$ hányados csökkenését nagyobb Φ értékeknél /24.ábra/.Ugyanekkor a nagyobb töménység miatt az ülepedési sebesség jelentősen csökken / gátolt ülepedés/,s lehetőség van mind rendezettebb strukturáju üledék kialakulására/47, 95.,96.ábra/.



95.ábra



96.ábra

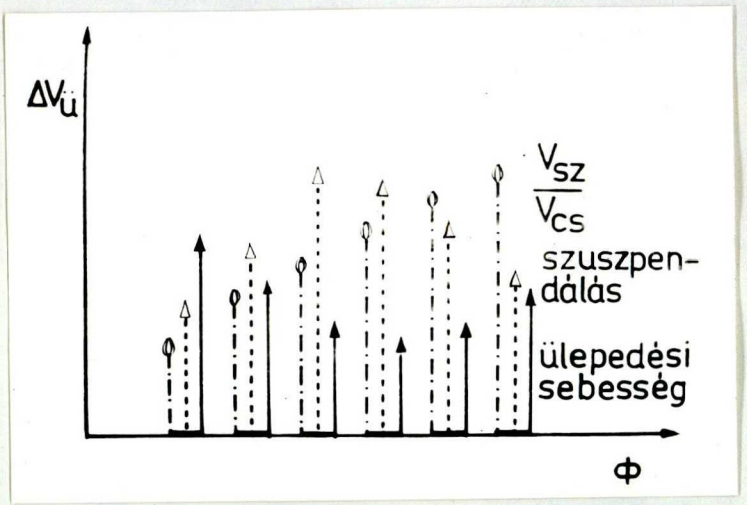
A 95.ábrán feltüntetett nyilak a fajsuly alapján számitott "elméleti" üledéktérfogat értékhez adodó egyes effektusok következtében fellépő növekmény nagyságát mutatják a térfogatkoncentráció függvényében. A

vizsgált rendszerekben kialakuló üledék porozitásának Φ függése leolvasható a 96.ábrán feltüntetett sematikus grafikonból is. A porozitást geometrikusan ugy kapjuk meg,hogy képezzük a $\overline{AB}$ és $\overline{AC}$ hányadosát.

A szuszpendálás hatásfoka amilacetátban lényegesen kisebb mint - az eddig tárgyalt - acetonban /24.ábra/. Ennek az az oka,hogy a nagyobb viszkozitásu amilacetát-kaolin rendszerben a közeg és az aggregátum által abszorbeált munka aránya eltolódik a közeg javára. Nem hagyható figyelmen kivül az a tény sem,hogy az amilacetát az acetonnál jobban nedvesiti a kaolint. Az üledéktérfogat értékek nagysága és Φ függése amilacetátban kisebb mint acetonban. A tökéletesebb nedvesedés a dezaggregációt már eleve növeli,s igy a kisebb,s lioszférával beburkolt aggregátumok megbontása már nehezebb.

A.1.b. A rendszerek felépitésében résztvevő kaolin aggregátumokra kifejtett nyiróhatás nemcsak a bemért kaolin mennyiségének bizonyos értékig történő növelésével,hanem a dezaggregálás körülményeinek helyes megválasztásával is fokozható.Ha a kémcső térfogatához V_{cs} viszonyitva,a változatlan tömegü kaolint tartalmazó disz - perz rendszer szuszpendálás alatti térfogata V_{sz}csökken - ami természetesen Φ növekedését eredményezi - akkor az üledéktérfogat és a szuszpendálás hatásfoka az A.1.a értelmében nő,majd csökken. Ez az üledéktér-

fogat növekedés irányába hat. A 26.ábrán látható $V_{ü}-\frac{V_{sz}}{V_{cs}}$ grafikon a szuszpendálás hatékonyságának V_{sz} függését mutatja Φ=állandó esetén. Ugyancsak a végső üledéktérfogat kialakulására hat,bár nem egyértelmüen az ülepedési sebesség is. E három - előbbiekben részletezett, s a 97.ábrán feltüntetett - effektusok szuperpoziciója eredményezi a végső üledéktérfogatot / 25. ábra./.



97.ábra

A.2 A különböző magasságu,de azonos térfogatkoncentrációju és diszperzitásfoku rendszerekben igen érdekes az ülepedés.Az intenziv diszpergálást követően felvett ülepedési görbék alapján megállapitható,hogy a rend - szer magasságának csökkenése elősegiti a rendszer strukturálódását. A nagyobb magasságu és nagyobb sulyu rendszerekben az aggregátumháló alsó része rövid idő alatt összeomlik,s a kialakuló cirkuláció hatására a laza aggregátumtérháló összeomlik,s jelentős ülepedé-

si szakasz alakul ki /l.III.fejezet/. A rendszer magasságának és az aggregátumtérháló sulyának csökkenésével az ülepedési szakasz eltünik, s viszonylag strukturáltabb rendszerek alakulnak ki annak ellenére,hogy a töménység és diszperzitásfok nem változik. Ez a struktura azonban lényegesen gyengébb,mint vizes közegü rendszerekben,s igy jelentős strukturálódásra nincs is lehetőség még csekély rendszermagasság esetén sem. Ugyanis a 31.és 32.ábrák alapján és a tapasztalat szerint is $Z_{y1} \approx o$. Az ülepedési sebesség maximumaira vonatkozó Michaels-Bolger féle /3/ összefüggés szerinti kiértékelés tehát nem vezet eredményre, $Q_1^?$ és Z_{y1} egyik esetben sen határozható meg,mivel Q_1 és $1/V_o$ között a kapcsolat nem lineáris. Michaels és Bolger véleménye szerint az ülepedő rendszer egyensulyának feltétele,hogy az aggregátumháló sulya megegyezzék a felfelé ható kompressziós,nyiró és surlódási erők összegével/39/.Ennek az egyensulynak egy bizonyos Z_{y1} kritikus ülepedési magasság esetén kell fennállnia. Mivel $Z_{y1} \approx o$,ezért a falnál feltételezett surlódási és nyiró erők lényegesen kisebbek az aggregátumháló sulyánál,s figyelmen kivül hagyhatók.Jelen esetben tehát az un. "falhatás"-sal nem kell számolni.

A szuszpendálást azonos körülmények között végeztem,s ezért feltételezhető,hogy a térfogategységben a rendszer össztérfogatától függetlenül az aggregátumok száma egyenlő.Ha azonban a rendszerek diszperz ill. agg-

regációs állapota azonos,akkor a végső üledéktérfogat nagyságát a rendszert alkotó kaolin mennyisége vala - mint annak ülepedési sebessége határozza meg.

Homogenizált és intenziven diszpergált aceton-kaolin valamint intenziven diszpergált benzol-kaolin rendszerekben közel lineárisan nő az üledéktérfogat,mert az ülepedési sebesség befolyásoló hatása,annak csekély változása miatt elhanyagolható / $1\text{-}2\frac{ml}{min}$ /.

Azonos mennyiségü diszpergált kaolint tartalmazó,különböző magasságu aceton közegü rendszerekben a homogenizálást követően kialakult üledékek térfogata függ az ülepedő szuszpenzió oszlop magasságától. Ha az ülepedési magasság kisebb,az üledéktérfogat nagyobb,annak ellenére,hogy a rendszer lassubb ülepedése nagyobb rendezettséget kell hogy eredményezzen a végső üledékben. Magasabb ülepedési szint esetén természetesen a helyzet forditott. Kisebb ülepedési magasság esetén a homogenizálás hatékonysága nagyobb,az üledék térfogata megnövekszik.Nagyobb ülepedési magasság esetén viszont a homogenizálás hatásfoka kisebb,s igy az üledék térfogata is kisebb lesz.

B. A diszperz rendszeren belüli tényezők hatása az ülepedésre

B.1.a.,b. Az előbbiekben láttuk,hogy a diszperz rendszerek - ben kialakuló üledékek térfogatát több tényező hatá - rozza meg. Többek között a rendszer térfogatkoncent - rációja,a közeg anyagi minősége , a szuszpendálás módja és körülményei. E tényezők bonyolult kölcsönhatásának eredményeként az egyes rendszerek térfogategységében található részecskék ill. aggregátumok száma,mérete és alakja,valamint a részecskék között müködő adhéziós erők nagysága igen különböző lehet.

Apoláris közegekben az aggregátumok mérete - Michaels-Bolger féle értékelés szerint(2) - mintegy háromszorosa a polárisban mért értékeknek / 45.o.I.táblázat/. A nagy aggregátumok azért tudnak kialakulni , mert apoláris közegekben a kaolin részecskék felületelemei kevésbé szolvatálódtak,s köztük jelentős adhéziós erők hatnak. A nagy adhézió hatására nagyméretü, jelentős mennyiségü immobilizált folyadékot tartalmazó aggregátumok épülnek ki,amelyek nagy sebességgel ülepednek le,s laza voluminózus üledéket képeznek. Különösen nagy és viszonylag tömör kb. 2 mm Ø-jü aggregátumok alakulnak ki toluolban.Feltételezhetően toluolban - benzolnál kisebb vizoldóképessége miatt - nagyobb mértékü az aggregáció.

Az aggregátumok között ideiglenesen létrejövő kötések éles határfelülettel történő ülepedést biztositanak . Az aggregátumok közötti jelentős kölcsönhatásokat az apoláris közegekben mért viszonylag rövidebb "ülepe - dési idők" / az ülepedési szakaszhoz tartozó időtar - tam/ is tükrözik. A tömörödési szakaszon gyakori az üledéket átjáró porusok egybeszakadása,eresedése. Az erek iránya a függőlegestől eltér. Ennek egyrészt az erős anizometrikus aggregálódás,másrészt az üledékben az áramlás hatására bekövetkező bizonyos mértékü rendeződés lehet az oka.

Poláris közegü rendszerekben a kialakuló üledékek végső térfogatát vizsgálva megállapitható,hogy azok nagysága aceton,etilacetát,amilacetát sorrendben csökken. E három közeg közül az aceton rendelkezik a legnagyobb dipolusmomentummal,tehát az észtereknél job - ban szolvatálja a kaolint. A tapasztalat szerint mégsem acetonban alakulnak ki a legkisebb méretü aggregátumok,s nem acetonban mérjük a legkisebb ülepedési sebesség és üledéktérfogat értékeket,hanem amilacetátban. Ennek az a magyarázata,hogy az észterekben nyomokban meglévő szabad alkohol és sav megnöveli a rendszer vizoldó képességét s kedvez a kontinuusabb kaolin-viz--amilacetát átmenetnek.

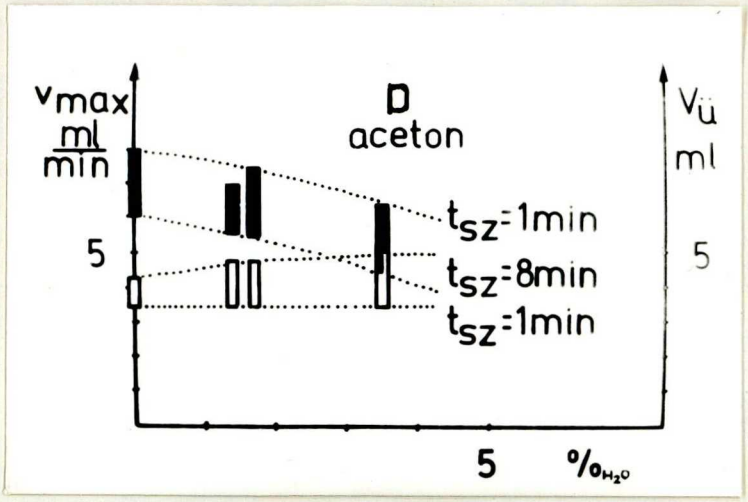
A szolvatációs viszonyok mellett figyelembe kell venni az egyes közegek viszkozitásában meglévő különbségeket is.Az általam használt poláris közegek viszko-

zitása nő az azokat alkotó molekulák méretével. A legnagyobb méretü,tehát legnagyobb viszkozitásu és ugyanakkor legkedvezőbb kontinuitást biztositó molekulák alkotta amilacetátban lesz az ülepedés a leglassubb.

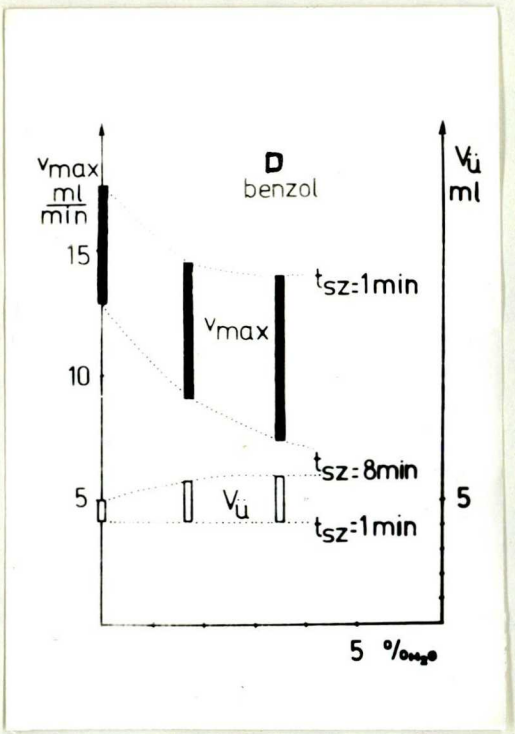
Aceton-kaolin,benzol-kaolin,toluol-kaolin rendszerekben felvett $v_{max}\Phi$ görbék vizsgálata alapján megállapitható,hogy Φ növekedésével az ülepedés egyre gátoltabbá válik,s összefüggő aggregátumtérháló kezd kialakulni. Egy bizonyos - a szuszpendálás hatásfokától is függő - Φ' értéktől kezdve jól kivehető ez a tendencia. / Φ' a 4o.ábra nyillal jelzett pontjához tartozó Φ érték./ Ekkor a rendszer térfogatkoncentrációja már olyan nagy,hogy az aggregátumok áramlása igen nagymértékben lelassul a szük porusokban. $\Phi < \Phi'$ esetében a tipusu $\Phi > \Phi'$ esetben pedig b tipusu ülepedés alakul ki. Φ' értéke acetonban 1,5%,benzolban 2,o%,toluolban pedig 2,2%.

B.2.a.,b A vizet szorbeált kaolin apoláris benzolban és poláris acetonban történő szuszpendálása során a viz preformáló,dezaggregációt elősegitő,részecskeszám növelő hatása tapasztalható. Ugyanis a részecskeszám növekedésével kapcsolatos az egyes közegekben bekövetkező ülepedési sebesség csökkenés és üledéktérfogat növekedés / 98.,99.ábra/. A maximális ülepedési sebesség csökkenése a kaolin által szorbeált viz 3,5%-os növekedése hatására szuszpendáltságtól függően /1 ill. 8 min / acetonban 2o-26%,benzolban 2o-42%.Az üledéktérfogat növekedése közben acetonban o-18%,benzolban o-2o

százalék.



98.ábra



99.ábra

A benzol más jellegü és jelentősebb ülepedési sebesség változását nem kiséri lényegesen nagyobb üledéktérfogat változás,mert a viztartalom növekedésével jelentősen csökkenő ülepedési sebesség hatására egyre kisebb porozitásu üledékek alakulnak ki.

A kaolin viztartalmának beállitása során a viz elsősorban a kaolin halmazok nagyobb felületi energiáju élein,csucsain adszorbeálódik ill.szolvatálja a cserepozicióban lévő kationokat.Behatol a kaolin mikroporusaiba,s leárnyékolja a poláris felületelemeket, s igy csökkenti az azok között müködő kölcsönhatást. Mivel az egyes rétegek egymáshoz viszonyitott távolsága megnőtt a vonzás csökkent,azok már közepes szuszpendálás hatására is elszakadnak egymástól,s igy megnő a térfogategységben lévő részecskék száma. / A részecskeszám növekedése a A.l.a -ban már taglalt effektusokat eredményezi./ Mivel a viztartalom növekedésével a kaolin halmazokon belül a kölcsönhatás egyre csökken igy a közeg polaritásától függően a szuszpendálás egyre hatékonyabbá válik / v_{max}csökken,V nő/. v_{max}csökkenése viztartalomtól függően /o-3,5%/ acetonban 25-31%,benzolban 27-47%. Az üledéktérfogat növekedése eközben acetonban 23-47%,benzolban 19-42%.

A szuszpendálás időtartamának növelésével eleinte rohamosan,később az aggregációs-dezaggregációs egyensuly beállásáig már csak kismértékben nő a diszperzitás foka / 73.,74.,75.ábra /.

Abból a tényből,hogy a szuszpendálás időtartamának, valamint a térfogatkoncentráció üledéktérfogatra kifejtett hatását acetonban formailag hasonló empirikus összefüggés irja le,arra lehet következtetni,hogy a térfogatkoncentráció és a szuszpendálás időtartamának növekedése a részecskeszám növekedés különböző,de azonos hatásu utját jelentik. A térfogatszázalék és a szuszpendálás időtartama közötti átszámitás egyenértéke acetonban átlagosan o,o8 tf% /min ,benzolban pedig o,o6 tf% o% viztartalom esetén /23.,74.és 75.ábra alapján/. Ez azt jelenti,hogy átlagban 1 min időtartamú szuszpendálás o,o8 ill. o,o6 térfogatszázalék kaolinnak megfelelő részecskeszám növekedést okoz.

A szuszpendálás metastabilis állapot kialakulásához vezet. Szuszpendálás után az állásidő növekedésével a rendszer felületi energiája fokozatosan csökken,miközben - a közeg polaritásától és a kaolin viztartalmától függően - nő vagy csökken egyes esetekben még egy hét után is a dezaggregáció foka.

A száritott kaolint tartalmazó rendszerben az állásidő növekedésével az aceton fokozatosan szolvatálja majd dezaggregálja a kaolin halmazokat,a részecskeszám ugrásszerüen nő,az aggregátumok mérete pedig csökken . Igen pregnánsan mutatkozik ez a szerkezetképzésre való hajlam növekedésében,valamint a tömörödési és zsugorodási szakasz fokozatos egybeolvadásában,az erőteljes ülepedési sebesség csökkenésében. Jelentős mennyiségü

vizet szorbeált kaolin halmazok ill.aggregátumok szerkezetében már csak jelentéktelen változások játszódnak le. Az aceton az erőteljesen dezaggregált,s azon kivül jelentős vizet szorbeált kaolin részecskék lioszférájába ugyan beépül,de az elegylioszférában már csak gyenge hatást tud kifejteni. A kisméretü,egymással csak gyenge kölcsönhatásban lévő aggregátumok jelenlétére utal a v-t görbék jelentős időtartamu ülepedési szakasza és gyors tömörödése. A következő táblázat o,5 óra ill.lo nap állásidőre vonatkozó adatokat tartal - maz.

Szorbeált viz %-a	Ülepedési idő/min/	Tömörödési idő/min/	Ülepedési seb.max. (ml/min)	Nyaláb-szélesség /ml/
o,o	1,o	1,o-3,5	6,5-4,1	2,7
3,5	1,o-1,2	1,o-1,5	4,5-4,3	o,9

A poláris <u>acetonban</u> azonban,ha a kaolin száritott, a szuszpendálás hatására nem nő olyan mértékben a dezaggregáció foka,mint ahogy azt az állásidővel kapcsolatos vizsgálatok alapján várható lenne / t_{sz}=5-8 min , Δv_{max}=o,4 ml/min vagyis 6% ,t_a=1-2 nap,Δv_{max}=o,5 ml/min vagyis lo% csökkenés/. Ebből arra lehet következtetni hogy a megkezdett dezaggregáció,valamint a kötéspontok kialakulása időben elhuzódó folyamat.

<u>Benzol közegü rendszerekben az állásidő</u> növekedésével az aggregátumokat felépitő részecskék érintkezési pontjainál a lioszférák fokozatosan elvékonyodnak.En-

nek következtében nő a részecskékre ható vonzóerő és az aggregátumok mérete ,és csökken a folyadéktartalma. Ez a rendszer szerkezetképzésre való hajlamának csökkenését és az ülepedési sebesség növekedését vonja maga után. Az effektus csak 3,5 % vizet szorbeált,polimolekuláris boritottságu kaolin halmazok esetében jelentős. Ugyanis a szuszpendálás után ebben a rendszerben legnagyobb a dezaggregáció foka,s igy a rekombinálódás valószinűsége is. A kisebb o és 1,4% viztartalom esetében lejátszódó aggregálódással feltehetően a homogenizálás gyenge dezaggregáló hatása egyensulyt tud tartani.Az alábbi adatok 2 ill. lo nap állásidőre vonatkoznak.Ezekben a rendszerekben a tömörödési idő o,6 min körül ingadozik.

Szorbeált viz %-a	Ülepedési seb. maximuma ml/min	Nyalábszélesség ml
1,4	11,7-11,7	o,9
3,5	lo,o-lo,5	2,3

Az elmondottakból kitünik,hogy miközben a viztartalom a szuszpendálást hatékonyabbá teszi,azalatt az aceton közegben az időhatást csökkenti,benzolban pedig növeli.

B.3 A hőmérséklet az aggregátumok szerkezetében s ezen keresztül az ülepedési sebességre kifejtett hatásának vizsgálata igen bonyolult,egymástól elszeparálhatatlan problémák komplexuma. A v_{max} értékek helyett $\frac{v_{max}\eta}{\rho_k-\rho}=H$ az aggregátumok méretével arányos korrigált maximális ülepedési sebesség viselkedését vizsgáltam,figyelembe véve η és ρ hőmérséklettel bekövetkező változását. A H értékek mind acetonban mind benzolban paralel változtak - 1,4% viztartalom kivételével - a v_{max}-t_a függvényekkel /57.ábra/. Ez a párhuzam a korrekció alkalmazhatóságának bizonyitékaként fogható fel. Ezért mindkét közegben a 1,4% viztartalom esetében fellépő effektust a hőmérséklet hatásának kell tulajdonitani . A hőmérséklet emelkedése a tapasztalat szerint csökkenti az aggregátumok méretét,de legalábbis a köztük ható erőket / H csökken/. Ennek okát a hőmérséklettel növekvő vizoldékonyságban kell keresni. A viz hőmérséklet hatására bekövetkező deszorpciója kedvez a dezaggregálódásnak - az aggregátumok mérete csökken.

Ezek az effektusok a kaolin monomolekuláris boritottságát megelőző,meghatározott mennyiségü szorbeált vizet tartalmazó,erősen inhomogén felülettel rendelkező állapotaihoz kötöttek.

Csekély viztartalom esetén a hatások még jelentéktelenek,nagy viztartalom esetében már nem jelentkeznek,mert a felület előbbi értelemben vett inhomogenitása,mikromozaik szerkezete megszünik.

VI.ÖSSZEFOGLALÁS

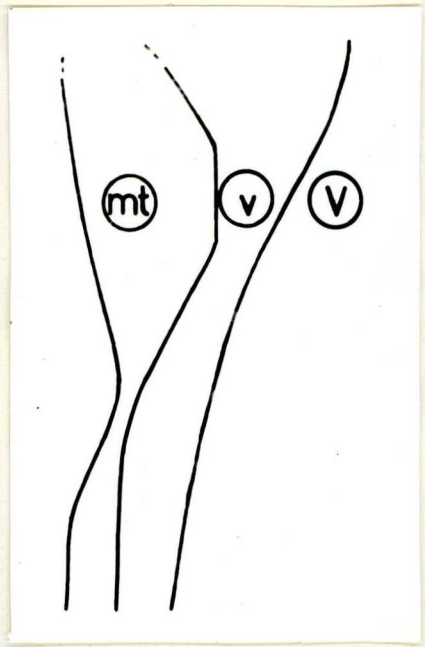
DIN 3o-as szitán átszitált,kezeletlen,száritott vagy különböző viztartalmu zettlitzi kaolint tartalmazó organoszuszpenziók ülepedését vizsgáltam poláris és apoláris közegekben,állandó és változó hőmérsékleten.Száritott kaolint tartalmazó rendszerekben az ülepedés térfogatkoncentráció függését is vizsgáltam. A vizsgálatok nagy részét benzolban és acetonban végeztem el. A diszperz rendszerek szempontjából viszonylag kielégitően izolálható két hatáscsoporttal foglalkoztam,mégpedig a diszperz rendszeren kivüli és belüli effektusok csoportjával.

A diszperz rendszeren kivüli tényezők közül vizsgáltam a szuszpendálás hatását,hatásfokát és körülményeit,valamint az ülepedő rendszer magasságának jelentőségét. A diszperz rendszeren belüli tényezők közül a közeg anyagi minőségével,a szorbeált viztartalom,s a hőmérséklet hatásával foglalkoztam.

1.

Aceton közegü b tipus szerint ülepedő rendszerek vizsgálata során megállapitottam,hogy az ülepedési folyamat öt szakaszra bontható/ VI.táblázat/,s magában a diszperz rendszerben három különböző térfogatkoncentrációju öv különböztethető meg / 11.ábra/.Ezek a rendszerben felülről lefelé haladva a következők:

a/ cirkulációs öv
b/ szürő öv
c/ tömör szediment öv

A szakasz neve:	A szakasz rövid jellemzése, lejátszódó folyamat	Az ülepedésre jellemző görbék
Lappangási	Aggregálódás, átrendeződés. $v \approx o$	
Szürési	Aggregátumtérháló összeomlik, az övek kialakulnak, v nő.	
Ülepedési	Az ülepedési sebesség maximális és állandó.	
Tömörödési	A cirkuláció csökken, a szűrőöv tömörödik, v lineárisan csökken, mt eléri maximumát.	
Zsugorodási	Kvázikoherens rendszer, v fokozatosan csökken.	

VI.táblázat

Megállapitható továbbá,hogy a mérés terjedelme /mt/ az aggregátumok közötti kölcsönhatásokban végbemenő változásokat tükrözik.

2.

A kisérletek azt mutatják,hogy a különböző módon megvalósitott intenziv szuszpendálás,a rendszer magasságának csökkentése,valamint a szorbeált viz és hőmérséklet emelése növeli a szerkezetképzésre való hajlamot és az üledéktérfogatot. A szerkezetképzés erősödésének geometriai vetülete a tömörödési szakaszt közelitő simuló kör sugarának/R_s/ növekedése.

3.

Különböző viztartalmu kaolin-aceton rendszerek üledéktérfogata / $V_ü$ / és a szuszpendálás időtartama / t_{sz}/ között a következő összefüggés áll fenn:

$$V_ü = V_o + \frac{At_{sz}}{B + t_{sz}}$$

4.

Intenziven szuszpendált rendszerek maximális ülepedési sebessége / v_{max} / a térfogatkoncentráció / Φ / növekedésével először rohamosan,majd lassabban csökken. Ezért egy bizonyos - a szuszpendálás hatásfokától függő - Φ' értéknél a görbe menetében törés jelentkezik. Eztörésponthoz tartozó Φ' értéke alatt a,felette pedig már bizonyos strukturával rendelkező b tipusu ülepedés alakul ki. Homogenizált rendszerekben a görbe menetében törés nincs,s v_{max}és Φ között aceton közegben a függvénykapcsolat a következő:

$$v_{max} = A \frac{\Phi_f - \Phi}{\Phi - \Phi_o}$$

5.

A térfogatkoncentráció növekedésével maximum görbe szerint változik a szuszpendálás hatásfoka, ill. az üledéktérfogat elméleti egyenestől való eltérése.

6.

Az üledéktérfogat értékek diszkussziója során három effektust vettem figyelembe. Ezek :

a/ a szuszpendálás hatásfoka / Φ és η függő, v_{sz}/v_{cs} szolvatáció függő/

b/ ülepedési sebesség / Φ, η, hatásfok, szolvatáció, v_{sz}/v_{cs} függő/

c/ a dezaggregálódás körülményei

7.

A különböző polaritásu homogenizált rendszerekben mért üledéktérfogat értékek Φ függésére érvényesnek találtam a

$$V_{\ddot{u}} = + \frac{A\Phi}{B + \Phi}$$

összefüggést.

8.

A különböző magasságu, de azonos térfogatkoncentrációju rendszerekben meghatároztam a maximális ülepedési sebesség értékeket , s elvégeztem ezek Michaels-Bolger /39/ szerinti kiértékelését a (3) összefüggés segitségével. Ennek alapján megállapitottam, hogy az általam vizsgált rendszerekben az ülepitőcső falánál fellépő surlódási és nyiró erők jelentéktelenek.

9.

A kaolin által szorbeált viz mind poláris mind apoláris közegben növeli a szuszpendálás hatásfokát.Kisebb méretü,de nagyobb számu részecskét tartalmazó rendszerekben megnő a részecske-részecske kölcsönhatás. Ennek következtében csökken az ülepedési sebesség,s nő az üledéktérfogat szorbeált viz hatására. Ez a dezaggregáció acetonos közegekben az állásidő növekedésével különösen száritott vagy csekély vizet tartalmazó rendszerekben fokozatosan,s jelentős mértékben halad előre. Benzolban viszont az állásidő az aggregációnak kedvez,s különösen nagy viztartalmu rendszerekben jelentős.

lo.

Különböző viztartalmu rendszerek közül a "monomolekuláris" boritottsághoz közel álló 1,4% vizet tartalmazó kaolin-aceton, kaolin-benzol rendszerekben a hőmérséklet növekedésével csökken ,csökkenésével növekszik az aggregátumok mérete. Ez a jelenség a szorbeált viz hőmérséklet hatására bekövetkező deszorpciójával ill. szorpciójával magyarázható.

IRODALOM:

1. Buzágh A. Kolloidika II.k.1.rész 26.o.(E.Ny.N.V.Bp.1949)
   2.rész 13.o.(E.Ny.N.V.Bp.1952)

2. Deryaguin,B.V.: Trans.Faraday Soc.36,2o3 (194o)

3. Deryaguin,B.V.-Landau,L.D.: Zh.Fiz.Khim.14,633 (1941)

4. Verwey,E.J.W.-Overbeek,J.Th.G.: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.Elsevier,Amsterdam(1948)

5. Lyklema,J.: Adv.in Colloid and Interface Science 2,65 (1968)

6. Koelmans,H.-Overbeek,J.Th.G.: Disc.Faraday Soc. 18,52 (1954)

7. Horkay,F.-Szántó,F.-Fraknóy-Kőrös,V.-Udvarhelyi,K.: Farbe und Lack 72,(1966)

8. Griot,O.: Trans.Faraday Soc. 62,2o94 (1966)

9. Fraknóy-Kőrös,V.-Szabó,J.: Proceeding of the IV. Internacionál Congress on Surface Active Substances Vol.2. Gordon and Breach,London 1243.o.(1967)

1o. McGown,D.N.L.-Parfitt,G.D.: Disc.Faraday Soc. 42,225 (1966)

11. Kitahara,A.-Karasawa,S.-Yamada,H.: J.Colloid and Interface Sci. 25,(1968)

12. Kitahara,A.-Yamada,H.-Kobayashi,Y.-Ikeda,H.-Koshinuma M.:Kogyo Kagaku Zasshi 7o,2222 (1968)

13. van der Waarden,M.J.: J.Colloid Sci. 5,317 (195o)

14. Mackor,E.L.: J.Colloid Sci. 6,492 (1951)

15. Mackor,E.L.-van der Waals,J.H.: J.Colloid Sci. 7,535 (1952)

16. Várkonyi,B.-Szántó,F.: Kolloid-Z.u.Z.Polimere 2o1,143 (1965)

17. Dispersion of Powders in Liquids,Ed.Parfitt,G.D. Elsevier Amsterdam(1969)

18. van der Minne,J.L. Hermanie,P.H.J.: J.Colloid Sci.8,38 (1953)

19. Romo,L.A.: Disc.Faraday Soc. 42,3o1 (1966)

2o. Krowl,V.T.-Malati,M.A.: Disc.Faraday Soc. 42,3o1(1966)

21. Rehbinder,P.: Z.Physikal Chem. 146,63(193o)

22. Talmud,D.: Z. für Phys.Chem. 146,315(193o)

23. Bloomquist,C.R.-Shutt.R.S.: Ing.Chem. 32,827(194o)

24. Kruyt,H.R.-van Selms,F.G.: Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 62, 4o7(1943)

25. Gallay,W.-Puddington,I.E.: Can.J.Research 21/b,171 (1943)

26. Eggleton,A.E.J.-Puddington,I.E.: Can.J.Chem.32,86(1954)

27.BBuzágh,A.-Szántó,F.: Kolloid Z. 141, 1(1955)

28. Wolff,R.: Koll.Z. 15o,(1957)

29. Wolf,K.L.-Bischoff,E.: Pros.of the sec.intern.Cong. of Surface Activity,S.p.252(London 1957/58)

3o. Bischoff,E.: Kolloid Z. 168,8(196o)

31. Garner,F.H.,C.W. Nutt und M.P. Mohtadi: J.Inst.Petr. 39,677 (1953)

32. Szántó,F.-Veres,S.: Acta Phys.et Chem.Szeged 8,151-159 (1962)
9,157-167 (1963)

33. Hofmann,U.,A.Hausdorf: Kolloid Z. 11o, 1(1945)

34. Szántó,F. Proceedings of the IV.Internacional Congress on Surface Active Substances Vol.2.1243.o. Gordon and Breach London(1967)

35. Szántó,F.-Horkay F.-Czakó-Nagy,I. Kolloid Z. 2o1,136 (1965)

36. Mason,S.G.: Pulp and Paper Mag.Can.49,13(1948)

37. Reich,I.,Vold,R.D. : J.Phys.Chem. 63, 1947 (1957)

38. Smellie,R.H.-La Mer,V.K.: J.Colloid Sci. 11,7o4(1956)

39. Michaels,A.S.-Bolger,J.C.: Ing.Eng.Chem.Fundamentals 1,24(1962)

4o. Richardson,J.F.-Zaki,W.N.: Trans.Imst.Chem.Eng.32,35 (1954)

41. Gaudin,A.M. Fuerstenau,M.C.: Eng.Mining.J.1959,11o (1958)

Gaudin,A.M. Fuerstenau,M.C. Michell S.R.:Eng.Mining 11,613-6 (1959)

Gaudin A.M.,Fuerstenau M.C.: Preprint Intern.Mining Proc.Cong.London April(196o)

42. Buzágh,A.: Kolloid Z. 76,2(1936)

43. Buzágh,A.:Kolloid Z. 79,156(1937)

44. Buzágh,A.: Acta Chim.Hung. 1,(1951)

45. Blom,A.V.: Kolloid Z. 51,186(193o)

46. Ostwald,Wo.-Haller,W.: Kolloidchem.Beich.29,354(1929)

47. Granquist,W.T.-McAtee,J.L.: J.Colloid Sci.18,4o9(1963)

48. Buzágh,A.: Annales Univ.R.Eötvös Sect.Chim.1,32(1959)

49. Georgiev,G.I.: Dokl.Bolg.Akad.Nauk 22(3) ,3o9(1969)

5o. Buzágh,A.: Kolloidchem.Beich. 32,114(193o)

51. Mack,Ch.: Ind.Eng.Chem.27,15oo(1935)

52. Sullivan,I.D.:Trans.Elektrochem.Soc. 75,71(1939)

53. Hendricks,S.B.,R.A.Nelson and L.T.Alexander: J.Amer. Chem.Soc. 62,1457(194o)

54. Mackenzie,R.C.: Clay Minerals Bull.1,115(195o)

55. Forslind,E.: Trans 4th Intern.Cong.Soil Sci.1,11o(195o)

56. Mering,J.: Trans.Faraday Soc. 42B,2o5(1946)

57. Grim,R.E.: Clay Minerology New York(1953)p.161.

58. Várkonyi,B.-Szántó,F.: Kolloid Z. 191, 123-13o(1963)
199, 52-56 (1964)
2o1, 143-147(1965)

59. Wolf,K.L.-Wolff,R.: Kolloid Z. 138, 1o8 (1954)

6o. Buzágh,A.-Szántó,F.: Kolloid Z. 141,1-4.(1955)

61. Pauling,L.: Proc.Natl.Acad.Sci. U.S. 16,578-582(193o)

62. Gruner,J.: Z.Krist. 83,75-88(1932)

63. Brindley,G.W.-Robinson,K.: Min.Mag.27,242-253(1946)

64. Siffert,B.:Mémoires du service de la carte géologique d Alsace et de Lorraine,No.21.

65. LykoW,A.W. Experimentelle und theoretische Grundlágen der Trockerung 1o2-1o8 VEB.Verlag Technik Berlin(1955)

66. Thiessen,P.A.Z.Z. Elektrochem 48,675-681(1942)

67. Schofield,R.K.-Samson,H.R.: Disc.Faraday Soc.Vol. 18 135-145,22o(1954)

68. Van Olphen,H.: An Introduction to Clay Colloid Chemistry New York,London 89.p.(1963)

69. Steinour,H.A.: Ind.Eng.Chem. 36,618,84o,9o1(1944)

7o. Hawkesley,P.G.W. Some aspects of Fluid Flow.Chap.J. Arnold & Co. London(1951)

71. Kyuck,G.J.: Trans.Faraday Soc. 48,166(1952)

72. Andreason,A.M.H.: Kolloid Z. 48,175(1929)

73. Burgers,J.M. Second Report on Viscosity and Plasticity Academy of Sciences Amsterdam V.A. 51.113-84(1938)

74. Szántó,F.,F.Gilde,Emese Sipos: Kolloid-Z. u.Z.Polymere 25o,683(1972)