

KAOLINIT SZUSZPENZIÓK ÜLEPEDÉSI ÉS REOLÓGIAI SAJÁTSÁGAI

DR. GILDÉNÉ, DR. FARKAS MÁRIA—DR. SZÁNTÓ FERENC*

(4 ábrával, 1 táblázzal)

Összefoglalás: Vizes közegű kaolinit szuszpenziók reológiai és üledései sajátosságait döntően a részecskék strukturaképzése, vagyis végső fokon adhéziója szabja meg. A kaolinit-részecskék közti kölcsönhatás változik a disszociálási kation, valamint a koaguláltató kation értékűségével. A jól disszociáló Na-kaolinitből már viszonylag kis töménységű kalcium-kloridoldatban él-lap kapcsolódással laza, nagy folyadékartalmú aggregátumok képződnek, ami megmutatkozik a szuszpenzió relatív belső sűrűdésében, valamint üledésében. Az egyértékű nátrium-ionok hatása csak nagyobb töménységben jelentkezik és jóval kisebb mértékű. A Ca-kaolinit-suszpenziók a részecskék közötti lap-lap illeszkedés miatt eleve aggregáltabb szerkezetűek és így kevésbé mutatkozik meg a koagulálás hatása.

Bevezetés

Vizes közegű agyagásvány szuszpenziók üledései és reológiai sajátosságait döntően a szerkezetképzési hajlam szabja meg. Ez pedig főképpen az adhéziós erők nagyságától függ, amit jelentősen befolyásol a részecskék töltése. B u z á g h A. (1942) vizes közegű bentonit szuszpenziókat vizsgálva megállapítja, hogy az izoelektromos állapotú, vagyis nagyobb adhéziójú rendszer relatív belső sűrűdése nagyobb, mint a töltéssel rendelkező részecskéket tartalmazó szuszpenzióé. Van O l p h e n H. (1963) valamint S c h o f i e l d R. K. és S a m s o n H. R. (1954) szerint a kaolinit részecskék megfelelő körülmények között a bázislapokon negatív, a rétegrácsok szélein pozitív töltésű kettős-réteggel rendelkeznek. A szerkezetképzést minden olyan tényező befolyásolja, amely a részecskék töltésállapotát megváltoztatja. Van O l p h e n a negatív és pozitív töltésű kettős-rétegek közötti kölcsönhatás nagyságának változásával magyarázza a töményebb agyagásvány szuszpenziók reológiai viselkedését különböző töménységű elektrolitoldatokban. M i c h a e l s A. S. és B o l g e r J. C. (1962) a részecskék közti kölcsönhatás és az üledései sajátosságok között állapít meg összefüggést. Szerzők szerint a primer részecskékből az előkezeléstől függően különböző méretű ún. flokkulumok, ezekből pedig nagyobb aggregátumok jönnek létre. A híg szuszpenziók üledésének kvantitatív jellemzésére felhasználják R i c h a r d s o n J. F. és Z a k i W. N. (1954) egyenletét: $Q = V_S \epsilon^{4/65}$, ahol Q a szuszpenzió mért üledései sebessége, V_S a határesetben végtelenül híg szuszpenzió S t o k e s szerinti üledései sebessége, ϵ a hézagterefogat. Szerzők ϵ -t a következő formában fejezik ki: $\epsilon = 1 - C_A \Phi$, ahol Φ a kaolinit terfogatkoncentrációja, C_A pedig az aggregátumok terfogata a szilárd anyag terfogatához viszonyítva. Az utóbbi érték jellemző az aggregátumok lazaságára, folyadékartalmára. Az egyenlet felhasználásával kiszámítható az aggregátumok átlagos átmérője is. M i c h a e l s és B o l g e r (1964) vizsgálta a kaolinit szuszpenziók pszeudoplasztikus viselkedése és a szuszpenzió p_H -ja közötti összefüggést. Savas közegben az ellentétes töltésű kettős-rétegek közötti kölcsönhatás eredményeképpen kártyavázszerkezet jön létre, a szuszpenzió jelentős

* Előadva a MFT Agyagásványtani Szakosztályának 1967. I. 3.-i előadó ülésén. Készült a JATE Kolloidkémiai Tanszékén, Szeged

folyáshatárral rendelkezik. A közeg p_H -jának emelésével a rétegrácsok széleinek pozitív töltése csökken, a flokkulumok sűrűsége nő, ugyanakkor mérete csökken és csökken a szuszpenziók folyáshatára, valamint viszkozitása.

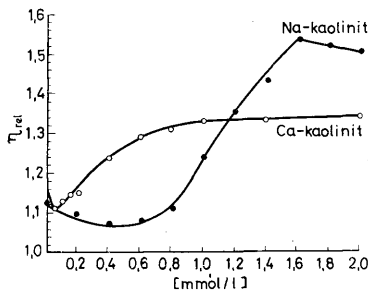
A kaolinit kicserélhető kationjának minősége, valamint az oldatban levő elektrolit minősége és töménysége a fenti értékeket várhatóan jelentősen befolyásolja. Ezért vizsgáltuk a Na- és Ca-kaolinit szuszpenziók ülepedését és belső sűrűlódását különböző töménységű nátrium-klorid és kalcium-klorid oldatokban.

Kísérleti anyagok és módszerek

Méréseinkhez zettlitzai kaolin 0,2—2 μm részecskeméret közötti frakcióját használtuk, amit nátrium-karbonátos kezelés után ülepítéssel és szupercentrifugálással nyertünk ki. Sósavval $p_H = 5$ -ig történő savanyítás, majd dialízis után ismételt nátrium-kloridos ill. kalcium-kloridos kezeléssel nyertük a Na- ill. Ca-ásványt. Az elektrolitfelesleget centrifugálásos dekantálással távolítottuk el. Az ülepítési vizsgálatokat 20 ml-es, azonos belső átmérőjű, kalibrált, osztott kémcsövekben, a reológiai méréseket Ostwald viszkoziméterben 22°-on végeztük. A relatív belső sűrűlódást minden esetben 3%-os szuszpenziótöménységnél mértük.

Kísérleti eredmények

1. A szuszpenziók belső sűrűlódásának vizsgálata. A relatív belső sűrűlódás mind a Na-, mind a Ca-kaolinit esetében növekvő koncentrációjú kalcium-klorid jelenlétében kismértékben csökken, majd nagyobb mértékben emelkedik (1. ábra). Míg azonban Ca-kaolinitnál a csökkenés csak nagyon szűk elektrolitkoncentrá



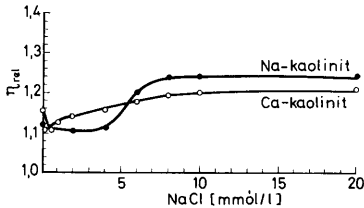
1. ábra. A szuszpenzió belső sűrűlódásának változása a koagulátor (CaCl₂) töménységével
Fig. 1. Variation of the internal friction of the suspension with concentration of the coagulator (CaCl₂)

ción határok közt tapasztalható, addig Na-kaolinitnál a minimum elhúzódottabb. Különbség van a maximális η_{rel} értékekben is. A relatív belső sűrűlódás legnagyobb növekedése — a tiszta vizes közegben kapott értékhez képest — Na-kaolinitnál 0,41, Ca-kaolinitnál ugyanakkor csak 0,18.

Vizsgáltuk a nátrium-klorid hatását is mindkét kaolinit belső sűrűlódására. Mint várható, az egyértékű nátrium-ionok jóval kisebb mértékben befolyásolják η_{rel} értékét,

mint a kétértékű kalcium-ionok. Így a belső sűrűlőds növekedése csak nagyobb nátrium-klorid töménységnél lép fel és jóval kisebb mértékű, mint kalcium-klorid jelenlétében (2. ábra).

A relatív belső sűrűlőds változása a kalcium-klorid-koncentráció növekedésével, az aggregáció mértékében beállt változással értelmezhető. Az η_{rel} értékek kezdeti, kis-mértékű csökkenése arra utal, hogy a tiszta vízben kialakult laza, labilis szerkezet már kis mennyiségű elektrolit hatására megbomlik. A szerkezet felbomlása értelmezhető a van Olphen elmélet alapján, amely a pozitív és negatív töltésű kettősrétegek szerkezetének megváltozását tételezi fel elektrolit hatására. A kalcium-klorid-koncentráció további növelésével nagyobb adhéziójú aggregált szerkezet jön létre, a viszkozitás emelkedik.



2. ábra. A szuszpenzió belső sűrűlődsének változása a koagulátor (NaCl) töménységével

Fig. 2. Variation of the internal friction of the suspension with concentration of the coagulator (NaCl)

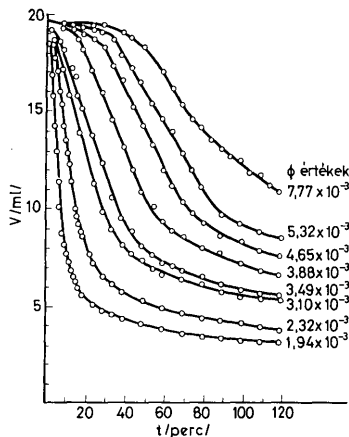
A Na- és Ca-kaolinit viselkedése közötti eltérés különböző disszociációképességük alapján magyarázható. A jobban disszociáló Na-kaolinit-részecskék között kisebb mértékű a lap-lap orientált aggregáció, nagyobb az él-lap kapcsolódás valószínűsége. Így a nagyobb elektrolittöménységnél kialakuló aggregátumszerkezet lazább, a viszonylagos térbetöltés nagyobb és a viszkozitás ezzel párhuzamosan nő.

2. Üledékesi vizsgálatok. Az üledékesi vizsgálatokat 50 mmól/liter koncentrációjú nátrium-klorid-, ill. 10 mmól/liter koncentrációjú kalcium-klorid-oldatban végeztük 0,5—2% szuszpenziótöménység között. Ilyen oldatokban ugyanis rövid idő alatt kialakul az éles határfelület mindegyik szuszpenziótöménységnél és így az üledés jól követhető. Ábrázolva a határfelület helyzetét az üledékesi idő függvényében az ún. üledékesi görbéket kapjuk.

Az üledékesi görbék jellege nagymértékben függ — adott disszociábilis kationt tartalmazó kaolinit és közeg esetében — a szuszpenzió töménységétől (3. ábra). Kis töménységnél (a kaolinit térfogatkoncentrációja, $\Phi < 0,004$) az üledékesi görbék meredeken csökkenő lineáris szakasszal indulnak. Az üledés — az első néhány perctől eltekintve — jól követhető. Nagyobb töménységnél az éles határfelület gyorsan kialakul, egy ideig azonban alig süllyed, a görbe meredeksége nagyon kicsi. Hosszabb-rövidebb idő után az üledékesi sebesség hirtelen megnő, a határfelület gyorsan süllyed mindaddig, amíg ki nem alakul egy tömörebb szerkezetű üledék a rendszerben. A kezdeti, kis meredekségű szakasz utáni változás azt mutatja, hogy kezdetben egy labilis szerkezet alakul ki, ami belső átrendeződés, az aggregátumok méretének növekedése, vagy az aggregátumok tömörödése miatt időben változik.

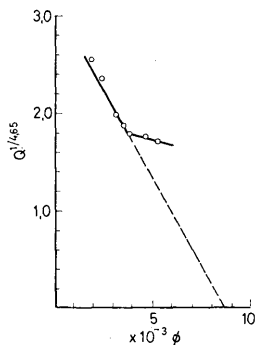
A híg szuszpenziók üledékesére alkalmazható a Michaels- és Bolger-féle összefüggés, ha feltételezzük, hogy az aggregátumok mérete független a szuszpenziótöménységtől és nem változik az üledés megindulása után. A gyakorlatilag lineáris, meredekszakasszal induló üledékesi görbék első szakaszából — konstans differenciálhányadosuk révén —

Q , az aggregátumok ülepedési sebessége kiszámítható. Az irodalmi adatoknak megfelelően a $Q^{1/4}$,⁶⁵ értékeit a kaolinit térfogatkoncentrációjának függvényében ábrázolva jó közelítéssel egyenest kapunk. Ebből az egyenesből grafikus extrapolációval a C_A meghatározható (4. ábra).



3. ábra. Különböző töménységű szuszpenziók ülepedési görbéi (Na-kaolinit, 10 mmól/liter CaCl_2)

Fig. 3. Depositional curves of suspensions of different concentration (Na-kaolinite, 10 mmole/litre of CaCl_2)



4. ábra. Az ülepedési sebesség függése a szuszpenzió töménységétől a Michaels-Bolger-féle ábrázolásban

Fig. 4. Variation of the rate of deposition as a function of suspension concentration as plotted by the Michaels-Bolger method

Az aggregátumok szerkezetének változása
a cserélhető és a koagulálható ion minőségével

Variation of the structure of the aggregates as a function
of the quality of exchangeable and coagulable ions

I. táblázat — Table I.

Kaolinit	Elektrolit	C_A
Na-kaolinit	CaCl_2 (10 mmól/liter)	115
	NaCl (50 mmól/liter)	83
Ca-kaolinit	CaCl_2 (10 mmól/liter)	79
	NaCl (50 mmól/liter)	76

Megállapítható, hogy az aggregátumok lazasága, folyadéktartalma függ a disszociálható kation és a koagulálható ion értékűségétől (I. táblázat). A legvoluminózusabb aggregátumok Na-kaolinit esetében jönnek létre, ha a koagulátató elektrolit kalcium-klorid. Ez azzal magyarázható, hogy a kalcium-ionok gyors koagulálást okoznak a nagy diszperzitásfokú hidrofíl Na-kaolinit szuszpenzióban. A nátrium-ionok kisebb mértékű és lassúbb

koagulátató hatása tömörebb aggregátumokat eredményez. Ca-kaolinitből mind nátrium-, mind kalcium-klorid jelenlétében viszonylag tömör aggregátumok képződnek. Ennek oka feltehetően az, hogy a Ca-kaolinitben elég nagymértékű a lap-lap orientált aggregáció, ami eleve tömörebb aggregátum szerkezetéhez vezet.

Az ülepedési és reológiai vizsgálatok egyaránt azt igazolják, hogy a kaolinit szuszpenziók szerkezetképzését egyfelől a felületi disszociáció és a részecskék dezaggregációja, másfelől a koagulátató kation értékűsége szabja meg, ugyanakkor a szerkezetképzés, az él-lap illetve lap-lap illeszkedés döntően meghatározza mind a szuszpenzió ülepedését mind a belső sűrűlódását.

IRODALOM—REFERENCES

Buzágh A. (1942): A szuszpenziók belső sűrűlódásáról. Matematikai és Természettudományi Értesítő, 61. k., 89. — Michaels, A. S. — Bolger, J. C. (1962): Settling rates and sediment volumes of flocculated kaolin suspensions. Ind. Eng. Chem. Fundamentals Vol. 1., 24 — Michaels, A. S. Bolger, J. C. (1964): Particle interactions in aqueous kaolinite dispersions. Ind. Eng. Chem. Fundamentals Vol. 3., 14. — Van Olphen, H. (1963): An Introduction to Clay Colloid Chemistry. New York, London, 89. p. — Richardson, J. F. — Zaki, W. N. lásd Michaels, A. S. és Bolger, J. C. loc. cit. — Schofield, R. K. and Samson, H. R. (1954): Flocculation of Kaolinite due to the attraction of oppositely charged crystal faces, Discussions. Faraday Soc., Vol. 18. (Coagulation and Flocculation) 135—145, 220.

Rheological characteristics and deposition of kaolinite suspensions

DR. M. GILDE-FARKAS AND DR. F. SZÁNTÓ

The rheological and depositional characteristics of Na- and Ca-kaolinites obtained from fractions of 0.2 to 2 μm of Zettlitz kaolin have been examined in sodiumchloride and calciumchloride solutions of different concentration.

Relative internal friction decreases with low electrolyte concentration, while it increases with higher concentration, finally becoming nearly stable (Figs. 1, 2). The greatest increase of internal friction takes place in Na-kaolinite as a result of treatment in calciumchloride. The least increase has been observed in Ca-kaolinite treated by sodiumchloride.

The variation of relative internal friction with increasing electrolyte concentration may be interpreted as due to change of the degree of aggregation. The initial slight decrease of η_{rel} values relates to the fact that the loose, unstable structure of kaolin formed in pure water disintegrates whatever low amount of electrolyte may enter the system.

Disintegration of structure can be explained by the van Olphen-theory assuming a change in the structure of the positively and negatively charged double layers under the effect of electrolyte. With a further increase of the electrolyte concentration an aggregated structure of higher adhesion is produced, while viscosity increases.

Differences of behaviour between Na- and Ca-kaolinites may be explained by their different dissociative power. Among the Na-kaolinite particles, more liable to dissociation, the aggregation of face-to-face orientation attains a lesser degree, while edge-to-face aggregation is more probable. Consequently, the aggregate structure associated with higher electrolyte concentration is looser, the relative void ratio greater, while viscosity increases with electrolyte concentration. The different effects of sodium and calcium ions may be explained by their different coagulative power. The bivalent calcium ions induce rapid coagulation even at low concentration; the resultant aggregates are of a looser structure, while viscosity of the suspension increases at a higher rate.

Deposition tests support the various aggregate structures presumed on the base of rheological characteristics.

The measurements were carried out in sodiumchloride solutions of 50 mmole/litre concentration and in calciumchloride solutions of 10 mmole/litre concentration, respectively. The concentration of the suspension has been changed within the range of 0.5 to 2%. In case of low suspension concentration (volume concentration of kaolin being $\Phi < 0.004$) the interface developing within a few minutes will sink at a quick pace, while the direction tangent of the curve is constant (Fig. 3). Assuming that the size of the aggregates is independent of the concentration of the suspension and does not change after

the beginning of deposition, the relationship of Michaels and Bolger (1963) can be applied: $Q = V_s(l - C_A \Phi)^{1/4.65}$. Q is the rate of deposition of aggregates, which can be calculated from the initial stretch of the curve.

On the basis of the above equation the determination of C_A i.e. the characteristic value of the liquid content of the aggregates i.e. of their looseness becomes possible (Fig. 4).

The most voluminous aggregates are associated with Na-kaolinites coagulated by calcium ions, whereas sodium ions give rise to development of a more compact aggregate structure (Table I).

Ca-kaolinite yields comparatively compact aggregates in the presence of both sodium and calcium chloride. This seems to be the result of the rather marked face-to-face oriented aggregation in Ca-kaolinite, a phenomenon resulting in a more compact aggregate structure.

Both depositional and rheological investigations confirm the structure formation of kaolinite suspension to be controlled by surficial dissociation and disintegration of the particles on the one hand and by the valency of the coagulant cation, on the other. At the same time they prove that it is the structural pattern, the edge-to-face and face-to-face orientation which control both the rate of deposition and the internal friction of the suspension.