

AGYAGOK VÍZGŐZ SZORPCIÓJÁNAK ÉS DESZORPCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA

BÁLINT PÁL,—BAKOS JÓZSEF*

(8 ábrával, 4 táblázzal)

Összefoglalás: Szerzők a különféle agyagok szorpciós és deszorpciós tulajdonságait tanulmányozták. A kapott eredmények alapján vizsgálták az agyagok szorpciós és deszorpciós görbéinek ábrázolt egyensúlyi nedvességtartalmának az ásványi összetétellel, valamint a kerámiai tulajdonságokkal való összefüggését.

Megállapították, hogy a szorpciós és deszorpciós izotermák szoros összefüggést mutatnak az agyagok ásványi összetételével, főként a bennük levő agyagásványok minőségével és mennyiségével.

A felvett izotermák alapján meghatározható, hogy az agyagok ásványi tartalom szempontjából kaolinit, illit vagy montmorillonit típusba sorolhatók.

Azonos agyagásvány típus esetén mennyiségi következtetések is levonhatók.

Az agyagok szorpciós vízfeivétele

Az agyagok, melyek túlnyomórészt kettős, hármas vagy négyes rétegkomplexumokat tartalmazó agyagásványokból és emellett esetenként kvarc, kalcit, földpát, limonit stb. kísérő alkotórészekből épülnek fel, az agyagásványok szerkezeti víztartalma mellett nedvességet többféle módon képesek felvenni. Vízfelvételüket ásványtani, kémiai és morfológiai felépítésükből kifolyólag leggyakrabban kapilláris, ozmotikus és adszorpciós erők idézik elő.

L y k o v (1955) szerint valamely agyagból formázott test összes nedvességtartalma (W) egy meghatározott légállapotnál, az ún. szabad, vagy eltávolítható nedvességből (We) és az ún. kötött vagy egyensúlyi nedvességtartalomból (Wg) áll. Egyenlettel kifejezve:

$$W = We + Wg$$

A szabad vagy eltávolítható nedvesség főleg mechanikai erők útján kapcsolódik az agyaghoz, az ún. egyensúlyi nedvességtartalom viszont nem egyetlen, hanem többféle erőhatás (adszorpció, kapillárkondenzáció stb.) eredménye.

Valamely agyag a környező levegő-vízgőz keverékből vizet képes felvenni, melyet szorpciós, vagy egyensúlyi nedvességnek nevezünk. Minden légállapothoz, tehát meghatározott hőmérséklethez és vízgőznyomáshoz az agyag minőségétől függően meghatározott szorpciós, azaz egyensúlyi nedvességtartalom tartozik.

Valamely agyag egyensúlyi nedvességtartalmának alakulását konstans hőmérséklet és változó relatív légnedvesség tartalom mellett az ún. szorpciós görbék ábrázolják. A fordított folyamatnál, tehát a vízleadásnál felvett görbét deszorpciós görbének nevezük.

A kolloid kapilláris, porusos testek, így például az agyagok szorpciós és deszorpciós görbéinek elemzése során megállapították (L y k o v, 1955), hogy a 0–10% relatív

* Előadta a MFT Agyagásványtani Szakosztályának 1968. IV. hó 1-i szakülésén. Készült a Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézetben

légnedvesség tartományban az izoterma az abszcisszához hajlik. Ez a görbeszakasz monomolekuláris adszorpcióra jellemző. A nedvesség felvétele ebben a szakaszban hőfejlődéssel, vagyis adszorpciós hő keletkezésével jár.

A 10–90% relatív légnedvességnek megfelelő tartományban az izoterma az ordináthoz hajlik, s polimolekuláris adszorpcióra jellemző. A nedvesség felvétele itt már egyre csökkenő mértékű hőfejlődéssel jár, s végül az adszorpciós hő nullára csökken.

Az izoterma 90–100% relatív légnedvességnek megfelelő tartományában a nedvesség felvétele már hőfejlődés nélkül megy végbe. A görbe ezen szakasza egyenesbe hajló. Az agyaghoz a nedvesség főleg kapilláris erők, elsősorban a mikrokapillárisokban végbemenő kapilláriskondenzáció útján kapcsolódik.

A 100% relatív légnedvesség tartalom közelében L, y k o v [1955] szerint a vízgőz további felvétele útján már a makrokapillárisok telítődése is végbemegy. Ezenkívül a hidrofíli gél zárt celláinak belsejébe ozmózis útján folyadék hatol.

Az agyag nedvességet szorpciós úton csak az ún. higroszkópos nedvességtartalom eléréséig képes felvenni, másszóval a szorpciós úton felvett nedvesség maximumát higroszkópos nedvességnek nevezik.

Hőmérséklet emelésével a szorpciós, deszorpciós izothermák lefelé, vagyis a kisebb egyensúlyi nedvességeknek megfelelő tartomány irányába tolnak el.

Bizonyos anyagoknál, így például az agyagoknál is a szorpciós és deszorpciós izothermák részben vagy egészben nem esnek egybe. A deszorpciós görbe rendszerint magasabban fut. Ezen ún. hiszterézis jelenség a kapilláris kondenzációra jellemző (F i l o - n e n k o — L e b e d e w, 1960).

Az agyagok egyensúlyi nedvességtartalma elsősorban azok agyagásvány-tartalmával, továbbá fajlagos felületükkel, valamint a cserélhető kationok minőségével és mennyiségével van összefüggésben.

Az agyagásványok mennyiségének növekedésével az egyensúlyi nedvességtartalom nő. Emellett azonban döntő szerepe van az agyagásványok minőségének is. Azonos %-os agyagásványtartalom mellett legkisebb vízmegkötő képessége a kaolinitnak van. Az illit közepes, a montmorillonit viszont valamennyi agyagásvány között a legnagyobb vízmegkötő képességgel rendelkezik.

Ezen megállapításokat A l v i s e t (1964), valamint a T. N. O. Holland Kerámiai Kutató Intézet (1963) vizsgálatai igazolják. Ezek eredményei világosan arra mutatnak, hogy szoros összefüggés állapítható meg az agyagok szorpciós nedvességtartalma és ásványi összetétele, valamint fajlagos felülete, ioncserélő képessége, száradási érzékenysége és valamennyi kerámiai tulajdonsága között.

Az agyagok szorpciós és deszorpciós izothermái tehát számos kérdésben igen értékes felvilágosításokat nyújtanak s ezek segítségével az agyagokra vonatkozóan az eddigieknél teljesebb képet nyerhetünk.

A kísérleti agyagok oxidos és ásványi összetétele

Kísérleteket folytattunk az agyagok szorpciójának és deszorpciójának tanulmányozására. A kapott eredmények alapján összefüggéseket állapítottunk meg a vizsgált agyagok ásványi összetétele és kerámiai tulajdonságai, valamint szorpciós és deszorpciós nedvességtartalma között.

Vizsgálatra olyan ismert ásványi összetételű (van der V e l d e n, 1963; Z e ö l d I., 1967) nyersanyagokat választottunk ki, amelyek kaolinit, illit és montmorillonit agyagásványokat külön-külön, és együtt is tartalmaznak. A kísérleteinknél felhasznált két hazai és egy külföldi kaolinit, egy illit, két bentonit, valamint öt téglagyag oxidos és ásványi összetételét az I. és II. táblázatok tartalmazzák.

A kísérleti agyagok oxidos összetétele %
Oxide composition of the studied clays %

I. táblázat — Table I.

Megnevezés	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Izz. veszt.
Zettiltzi kaolin	46,7	0,2	38,6	0,9	nyom.	nyom.	nyom.	0,5	0,6	12,5
Királyhegyi sovány kaolin	57,1	0,2	30,5	0,7	0,1	0,1	nyom.	nyom.	—	11,3
Rátkai kaolin	67,5	0,2	21,2	1,5	0,8	1,2	0,2	1,4	0,4	7,4
Füzérradványi illit	55,8	0,1	30,2	0,7	1,5	0,6	0,1	5,7	0,2	5,1
Istenmezejei bentonit	59,6	0,1	15,7	0,3	3,0	1,6	0,2	0,4	—	19,1
Tiszaberceli téglagyag	60,2	1,0	18,4	8,6	nyom.	0,4	—	4,3	—	7,0
Csillaghegyi téglagyag	50,8	1,2	17,1	5,2	3,3	8,9	—	2,9	—	10,6
Debreceni téglagyag	68,9	—	12,3	5,9	nyom.	2,5	—	3,1	—	7,3
Kerámia téglagyag	52,8	0,7	11,8	4,9	2,9	11,2	—	1,9	—	13,8

A kísérleti agyagok ásványi összetétele*
Mineralogical composition of the studied clays

II. táblázat — Table II.

Megnevezés	Kao-linit	Illit	Mont-morillonit	Klorit	Kvarc	Kalcit	Föld-pát	Egyéb
Zettiltzi kaolin	90	8	—	—	2	—	—	—
Királyhegyi sovány kaolin	77	—	—	—	21	—	—	2
Rátkai kaolin	45	—	25	—	25	—	3	2
Füzérradványi illit	—	75	—	—	10	—	15	—
Rátka-hercegekővesi bentonit	—	—	51**	—	—	—	—	—
Istenmezejei bentonit	—	2	58	—	2	—	2	36
Tiszaberceli téglagyag	13	26	23	1	29	—	8	—
Csillaghegyi téglagyag	21	33	3	5	20	10	6	2
Debreceni téglagyag	—	19	6	2	41	3	17	12
Kerámia téglagyag	5	20	7	—	33	23	4	8

A kísérleti agyagok szemösszetétele és néhány kerámiai tulajdonsága

Kísérleti agyagoknál nedves szítással és ülepítéssel meghatároztuk az egyes szemcsefrakciók százalékos mennyiségét. Ezek eredményeit a III. táblázat tartalmazza.

A kerámiai jellemzők közül a kísérleti agyagok Atterberg-féle képlékenységi számát, az agyagokból kiformázott próbatestek megmunkálási víztartalmát és lineáris száradási zsugorodását határoztuk meg. Ezen adatokat a IV. táblázatban adjuk meg.

A szorpciós és deszorpciós vizsgálatok és görbék ismertetése

Az egyes agyagok szorpciós és deszorpciós izotermáinak meghatározását a következő vizsgálati módszerrel végeztük el.

A vizsgálandó agyagot kiszárítottuk, majd finomra őröltük, közelítőleg 60 μ m szemcseméret alá. Az agyagörleményt 105 \pm 2 C° hőmérsékleten tömegállandóságig kiszárítottuk. Ezután 50–50 g súlyú mintákat kimértünk, és nagyméretű óraüvegen szétterítettünk. A bemért vizsgálati agyagmintákat

* Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében és a Szilikátipari Központi Kutató Intézetben röntgendiffrakciós mérések adatai alapján.

** A peptizálható rész mennyisége.

exszikkátorokba helyeztük, amelyeknek alsó terét a kívánt relatív légnedvességtartalmat biztosító feltett sóoldatokkal előzőleg megtöltöttük. A vizsgálati agyagmintákat tartalmazó különböző relatív légnedvességű tereket biztosító exszikkátorokat termosztált helyiségbe helyeztük el, ahol az izotermikus körülmények biztosítása érdekében a mérés időtartama alatt $20 \pm 0,1$ C° hőmérsékletet tartottuk. A vizsgálati agyagminták súlyának mérését 6 naponként végeztük a súlyállandósági állapot eléréséig. Ennek elérése után az agyagminták szorpciós nedvességfelvételét tömeg mérésel meghatároztuk. Az így kapott mérési eredmények alapján — a 20–90% relatív légnedvességű terekre vonatkozóan — a szorpciós nedvességfelvétel és a relatív légnedvességtartalom alapján hálós diagramon grafikusán ábrázoltuk a szorpciós izotermát.

A kísérleti agyakok szemcseösszetétele
Grain composition of the studied clays

III. táblázat — Table III.

Az anyag megnevezése	A szemcsefrakciók megoszlása					
	> 60 μ m	60–20 μ m	20–10 μ m	10–5 μ m	5–2 μ m	< 2 μ m
Zettiltzi kaolin	—	2	7	16	21	54
Királyhegyi sovány kaolin	3	19	7	8	18	45
Rátkai kaolin	1	6	7	17	14	55
Füzérradványi illit	1	2	12	11	12	62
Rátka-hercegekővesi bentonit	3	12	15	3	1	66
Karcagi téglagyag	3	7	16	8	15	51
Tiszaberceli téglagyag	5	10	13	11	13	48
Csillaghegyi téglagyag	8	17	11	19	13	32
Debreceni téglagyag	11	24	23	11	10	21
Kerámia téglagyag	21	21	18	7	9	24

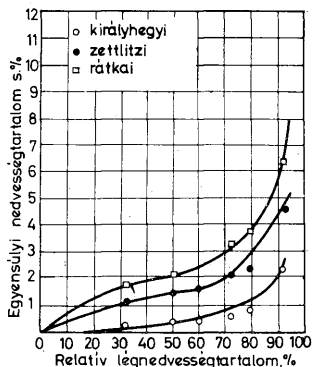
A deszorpciós izotermák felvételéhez az előzőekben ismertetett módon előkészített és meghatározott tömegű vizsgálati agyagmintákat 100% relatív légnedvességű térben izotermikus körülmények között tároltuk az egyensúlyi nedvességtartalom eléréséig. Ezután 90–20%-ig terjedő különböző relatív légnedvesség tartalmú terekbe helyeztük az egyensúlyi állapot eléréséig. Majd meghatároztuk a vizsgált agyagminták nedvességtartalmát és a szorpciós izotermák felvételéhez hasonlóan a kapott eredményeket hálós diagramban deszorpciós görbék formájában ábrázoltuk.

A kísérleti agyakok fontosabb kerámiai jellemzői
Major ceramic characteristics of the studied clays

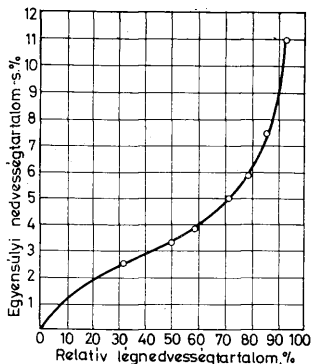
IV. táblázat — Table IV.

Megnevezés	Atterberg f. képlékenységi szám	Az agyagból formázott próbatetek	
		megmunkálási víztartalma %	Lineáris száradási zslugorodása %
Zettiltzi kaolin	13	26,6	5,0
Királyhegyi sovány kaolin	9	26,2	1,1
Rátkai kaolin	35	36,1	10,3
Füzérradványi illit	32	33,8	7,2
Rátka-hercegekővesi bentonit	—	46,8	—
Istenmezejei bentonit	—	48,5	13,8
Karcagi téglagyag	35	34,5	9,5
Tiszaberceli téglagyag	33	34,1	9,2
Csillaghegyi téglagyag	20	23,6	3,8
Debreceni téglagyag	13	22,8	3,4
Kerámia téglagyag	12	21,7	3,0

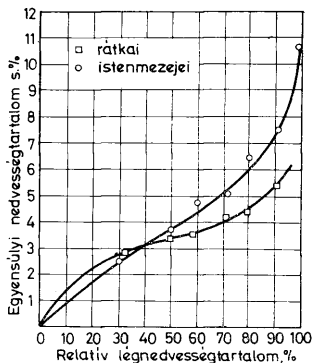
Az ílymódon felvett szorpciós és deszorpciós görbéket az 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. és 8. ábrákon tüntettük fel.



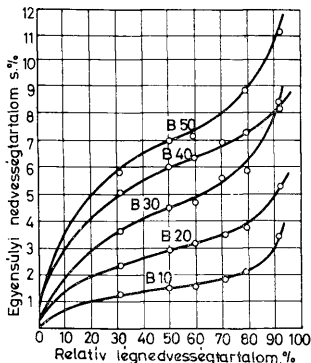
1. ábra. A királyhegyi sovány, a zettlitz és a rátkai kaolin deszorpciós izotermája 20 C°-on
Fig. 1. Desorption isotherm at 20° C of the Királyhegy meagre kaolin and of the Zettlitz and Rátka kaolins



2. ábra. A füzerradványi illit deszorpciós izotermája 20 C°-on
Fig. 2. Desorption isotherm at 20° C of the Füzerradványi illite

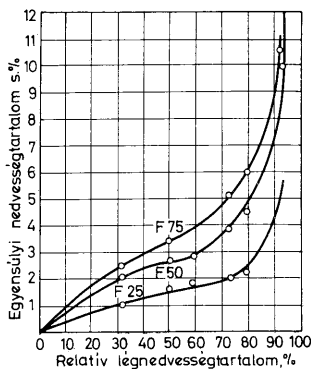


3. ábra. A rátkai és az istenmezejei bentonit deszorpciós izotermája 20 C°-on
Fig. 3. Desorption isotherm at 20° C of the Rátka and Istenmezeje bentonites



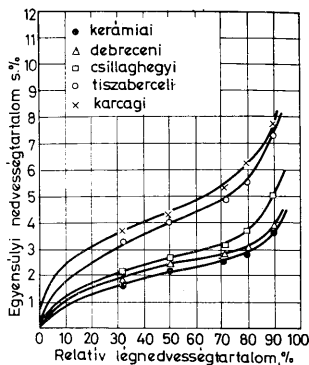
4. ábra. Az eredeti rátkai bentonit (B 50) és a kvarchomok hozzáadásával előállított 40, 30, 20 és 10% montmorillonittartalmú nyersanyag keverékek (B 40, B 30, B 20, B 10) deszorpciós izotermái 20 C°-on

Fig. 4. Desorption isotherms at 20° C, as plotted for the original Rátka bentonite (B 50) and for the bentonite and quartzose sand mixtures of a montmorillonite content of 40, 30, 20 and 10 respectively (B 40, B 30, B 20, B 10), produced by the admixture of quartzose sand to the original bentonite



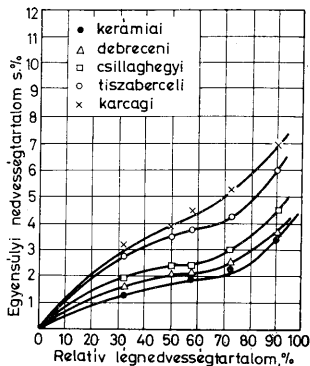
5. ábra. Az eredeti füzérradványi illit (F 75) és a kvarchomok hozzáadásával előállított 50 és 25% illittartalmú nyersanyag keverékek (F 50, F 25) deszorpció izotermái 20 C°-on

Fig. 5. Desorption isotherms at 20° C, as plotted for the original Füzérradvány illite (F 75) and for the illite and quartzose sand mixtures of an illite content of 50 and 25% respectively (F 50, F 25), produced by the admixture of quartzose sand to the original illite



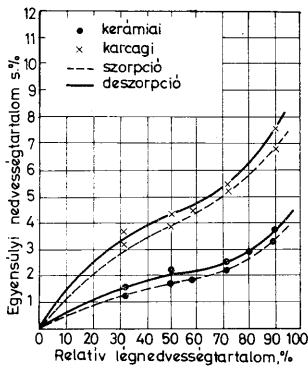
6. ábra. Téglagyagok szorpció izotermái 20 C°-on

Fig. 6. Sorption isotherms of brick-clays at 20° C



7. ábra. Téglagyagok deszorpció izotermái 20 C°-on

Fig. 7. Desorption isotherms of brick-clays at 20° C



8. ábra. A kerámiai és karcagi agyag szorpció és deszorpció izotermái 20 C°-on

Fig. 8. Sorption and desorption isotherms of ceramic and Karcag clays at 20° C

A szorpciós és deszorpciós görbék értékelése

Az 1—8. ábrák alapján megállapítható, hogy a szorpciós és deszorpciós izotermák szoros összefüggésben vannak az agyagok ásványi összetételével és kerámiai tulajdonságaival.

A túlnyomórésben egyfajta agyagásványt tartalmazó nyersanyagok tanulmányozása céljából két kaolint, egy illitet és két bentonitot vizsgáltunk.

Ezek közül a legkisebb képlékenységgel és lineáris száradási zsugorodással, valamint ennek megfelelően a legkisebb egyensúlyi nedvességtartalom értékekkel a 77—90% kaolinitet tartalmazó királyhegyi és zettlitzi nyersanyagok jellemezhetők. Deszorpciós izotermáik végig a legalacsonyabban futnak.

A 75% illit tartalmú Füzérradványi nyersanyag a kaolinok és bentonitok sorában közepes képlékenységgel és lineáris száradási zsugorodással, valamint ezzel összefüggően közepes egyensúlyi nedvességtartalom értékekkel rendelkezik. Deszorpciós görbéje, mely a kaolinok és bentonitok között helyezkedik el, jól tükrözi az összefüggést.

A vizsgált nyersanyagok között a legnagyobb képlékenységi és lineáris száradási zsugorodási, továbbá ezzel összefüggésben a legnagyobb egyensúlyi nedvességtartalom értékek az 50—58% montmorillonit tartalmú rátkai és istenmezejei bentonitokhoz tartoznak. Deszorpciós görbék a vizsgált nyersanyagok között a legmagasabban futnak.

Kísérleteink során tanulmányoztuk az agyagásványok mennyiségének hatását az egyensúlyi nedvességtartalom, illetve a szorpciós görbék alakulására. Ebből a célból az 50% montmorillonit tartalmú rátkai bentonitból kvarchomok hozzáadásával 40, 30, 20 és 10% montmorillonit tartalmú nyersanyag keveréket állítottunk elő. Hasonló módon a 75% illitet tartalmazó füzérradványi nyersanyagból 50 és 25% agyagásvány tartalmú nyersanyag keveréket készítettünk.

A 4. és 5. ábrák tanúsága szerint a nyersanyagkeverékek egyensúlyi nedvességtartalma az agyagásványtartalom csökkenésével egyre kisebb lesz. Ennek megfelelően a deszorpciós görbék egyre alacsonyabban futnak.

A téглаagyagoknál a kerámiai tulajdonságok és az egyensúlyi nedvességtartalom kialakításában általában három agyagásvány, a kaolinit, illit és a montmorillonit játsza a legfontosabb szerepet.

Az öt vizsgált téглаagyag esetében a képlékenységi sorrendet az összes agyagásványtartalom határozza meg, és az egyéb kerámiai tulajdonságok, valamint az egyensúlyi nedvességtartalom ezzel szoros összefüggésben vannak.

A 6. és 7. ábrák mutatják, hogy a téглаagyagok szorpciós és deszorpciós görbéinek helyzetét az agyagásványtartalom határozza meg. Legmagasabban a nagyképlékenyséű és viszonylag sok agyagásványt tartalmazó karcagi és tiszaberceli agyagok izotermái futnak, a legalacsonyabban pedig a kis képlékenyséű és — agyagásványtartalmú kerámia agyagé.

A téглаagyagok szorpciós és deszorpciós izotermái, — mint a 8. ábra is szemlélteti — nem esnek egybe. A szorpciós görbék minden esetben alacsonyabban futnak, mint a deszorpciósak, de az izotermák sorrendisége és egymáshoz viszonyított helyzete közelítőleg változatlan marad.

IRODALOM — REFERENCES

- Albert J. (1967): Téglaagyagok és felhasználásuk a durvakéramiáiparban. 54—61. Akadémiai Kiadó, Budapest. — Alviset L. (1964): Módszer a téglá és cserépiparban hasznosított agyagok osztályozására száradási képességük alapján. 85—100. Egyetemi doktori disszertáció, Párizs. — Filonenko — Lebedew (1960): Einführung in die Trockentechnik. 73—75. VEB. Fachbuchverlag, Leipzig. — Lykows, A. W. (1955): Experimentelle und theoretische Grundlagen der Trocknung. 102—108. VEB. Verlag Technik Berlin. — Velden, van der (1963): Die Ziegelindustrie 4. 109—114. — Zöld I. (1967): A Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet 1963—1965. évi tudományos működése. 161—178. ÉVM. ÉTK. Budapest, 1967.

Vapour Sorption and Desorption of Clays

P. BÁLINT AND J. BAKOS

In the course of the authors' experiments the sorption and desorption characteristics of various clays (kaolin, illite, bentonite, brick-clays, etc.) were examined.

The following method was applied: the properly ground clay samples were dried at a temperature of $105 \pm 2^\circ\text{C}$ till mass constancy was attained; after that samples of known quantity were put into closed rooms of a temperature of 20°C and 20 to 90% air moisture, where their equilibrium moisture, i. e. their sorption capacity, was determined.

For the determination of moisture losses due to desorption, the clay samples were stored in closed spaces of 100% relative air moisture till their equilibrium moisture was attained. Afterwards in closed spaces of different relative air moisture, varying between 90% and 20%, the desorptional moisture losses were determined.

The variation of the equilibrium moisture of the individual clays studied is shown, as found at constant temperature (20°C) and varying relative air moisture, by the so-called sorption isotherms. The reverse process i. e. the desorption process appears in form of desorption isotherms.

On the basis of the experiments it can be concluded that the plotted sorption and desorption isotherms are closely related to the mineralogical composition and the ceramic properties of the clays.

Among the clay samples those containing 77 to 90% kaolinite have given isotherms lying within the lowest equilibrium moisture range. Consequently, they are characterized by a lower plasticity and by a lower linear desiccation shrinkage.

The Füzéradvány clay containing 76% illite has yielded both sorption and desorption isotherms within the medium equilibrium moisture range, and is characterized adequately by a medium plasticity index and a medium linear desiccation shrinkage.

The sorption and desorption isotherms of the bentonites containing 50 to 58% montmorillonite are found within the highest equilibrium moisture range, and are consequently, characterized by the highest plasticity and desiccation shrinkage.

The authors studied the influence of the amount of clay minerals on the variation of the equilibrium moisture and sorption and desorption curves, respectively. To this end they added some quartzose sand to the clay and plotted the desorption curves of clay- and quartzose sand mixtures of 10 to 50% montmorillonite and 25 to 75% illite content. With a decreasing percentage of clay minerals the desorption isotherms lay in lower and lower ranges of values.

In the case of the brick-clays three clay minerals, i. e. kaolinite, illite and montmorillonite, played the most important role in controlling the equilibrium moisture. Also the development of the sorption and desorption isotherms of the examined brick-clays was, in all cases, determined by the total clay mineral content.

It was concluded that the sorption and desorption isotherms of ceramic raw materials may be readily used for the qualitative and quantitative characterization of their clay mineral content.