

AKTÍVNE HLINKY A ICH VÝZNAM PRE NÁRODNÉ HOSPODÁRSTVO ČESKOSLOVENSKEJ REPUBLIKY*

MIKULÁŠ GREGOR

Laboratórium anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Aktívne hlinky predstavujú skupinu ílovitých zemín, ktoré pre niektoré svoje pozoruhodné vlastnosti nachádzajú stále väčšie uplatnenie v rôznych odvetviach techniky a vedy.

Najstarším domovom aktívnych hliniek je Anglicko, kde sa v prirodzenom stave používali ako tzv. valchárske hlinky (Fullers earth) na odstraňovanie zvyškov olejov z vlnených látok. Už koncom XVIII. storočia označil ich geológ Smith za osobitnú skupinu sedimentárnych hornín. Sídлом anglických hliniek je oblasť okolo Londýna v dištriktoch Kent, Surrey, Bedfordshire, kde tvoria lože 0,2—2,4 m hrubé.

Do r. 1880 ovláda anglická hlinka celosvetový trh; v tomto čase boli objavené severoamerické hlinky v Arkansase (Benton) a na Floride, ďalej v štátoch Nevada, Texas, Illinois, Massachusetts a i., ktoré postupne vytlačili anglické hlinky, najmä z petrolejárskej oblasti, kým pre rafináciu jedlých olejov zachovali si anglické hlinky primát aj naďalej.

Roku 1904 objavili prvé ložiská aktívnych hliniek na európskom kontinente v Bavorsku pri Moosburgu, Mainburgu atď., ktoré sa používali najprv v prirodzenom stave, neskoršie od r. 1908 prichádzajú na trh zušľachtené kyslou aktiváciou pod názvom Terrana, Tonsil a pod.

Z ďalších európskych výskytov treba spomenúť SSSR v oblasti Gluchova a Gumbri na Kaukaze (1916), kde sa zásoby odhadujú na 3 milióny ton; ďalej Rumunsko (Baja Mare), Maďarsko (Budafok-Nagyttény), Francúzsko (departement Rhône), Taliansko (západné Apeniny), Poľsko (Boleslaw), Belgicko, ČSR a i.

V Japonsku v dištrikte Kitakambara a v provincii Ika sú výskytly tzv. kambarskej hlinky, zvanej aj „kyslý íl“.

O ostatných svetových lokalitách aktívnych hliniek v Turecku, v Západnej Indii, severnej Afrike, Austrálii a na Novom Zélande je veľmi málo známe.

Štatistika svetovej ťažby aktívnych hliniek ako takých nejestvuje, súc zahrnutá pod rozličné hlinítokremičité minerály. Ťažba tzv. bieliacich hliniek bola r. 1938 odhadnutá na ca 650 000 ton, z čoho 550 000 ton pripadlo na USA, Anglicko a Nemecko.

* Označené prednášky boli prednesené na celoštátnej konferencii o aktívnych hlinkách, ktorú usporiadalo Laboratórium anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave 29. apríla 1954.

Aplikácia aktívnych hliniek je veľmi mnohostranná, čo vyplýva jednak z ich adsorpčných a tixotropických vlastností, jednak z vlastností povrchovo-aktívnych. Treba pripomenúť, že výskum týchto hliniek skrýva ešte veľké možnosti pre využitie v ďalších a ďalších odvetviach národného hospodárstva, sľubujúc jasnú perspektívu ich ťažbe a rozvoju.

Najstaršie známe upotrebenie aktívnych hliniek ako liečivých zemín našlo uplatnenie v novej forme v galenickej farmácii na prípravu masťí, púdrov a piluliek pre externú, ale aj internú terapiu. Sú podkladom aj niektorých kozmetických preparátov.

Použitie aktívnych hliniek na valchovanie, t. j. odmastenie textílií má dnes už len historický význam, pretože textilný priemysel disponuje dnes prostriedkami oveľa účinnejšími.

Dnes sa aktívne hlinky používajú predovšetkým v rafinériách minerálnych a jedlých olejov, kde pod názvom bieliace hlinky tvoria dôležitú pomôcku technologického procesu, tzv. práškovania. Používajú sa v prirodzenej i v upravenej forme, aktivovanej kyselinami, pričom zvyšková kyslosť aktivovaných hliniek sa dá len ťažko vypierať a je príčinou poškodenia filtračných látok v kalolisoch a chemického rozkladu jedlých a mydlárskych olejov.

Funkcia bieliacich hliniek nie je jednoznačná. Pri minerálnych olejoch a parafíne ide najmä o zachytávanie živičnatých látok v dôsledku filtračného účinku hlinky, teda o číriaci efekt, pričom na farbe oleja toľko nezáleží. Naproti tomu pri jedlých olejoch ide nielen o odstránenie hlienovitých látok, t. j. o číriaci efekt, ale aj o účinok odfarbovací, lebo jasnejšie oleje sú hodnotnejšie ako tmavšie. Všeobecne platí zásada, že pre každý druh oleja treba voliť najvhodnejšiu hlinku, čím sa vysvetľuje veľká rozmanitosť vo výrobných značkách aktívnych hliniek.

Množstvo použitej hlinky kolíše podľa druhu oleja a hlinky od 0,5 až do 15%. obyčajne je 2—6%. Po upotrebení sa hlinky zbavia oleja extrakciou, teplom a pod., načo sa haldujú; ďalej sa už neregenerujú. Neodolejované zvyšky hliniek sú samozápalné.

Druhou význačnou oblasťou použitia aktívnych hliniek bentonitického typu je príprava syntetických zlievárenských pieskov. Podľa J. Vachtla prísada 3% bentonitu k formovacím pieskom dáva až dvakrát vyššiu pevnosť ako päťnásobná prísada kaolinitického ílu, pričom po vysušení sa pevnosť zvýši ešte štyrikrát.

Z ostatných aplikačných oblastí treba vyzdvihnúť najmä injektovanie priepustných pôd pri vodných stavbách, kde sa výhodne uplatňujú tixotropické vlastnosti bentonitov, v dôsledku čoho prijímajú 3 až 6-násobok váhového množstva vody za 15-násobného, ba niekedy až 25-násobného zväčšenia objemu.

Pre svoju značnú plastičnosť pridávajú sa bentonity k obyčajným keramic-
kým ílom, čím sa ich pevnosť v nepálenom stave podľa dr. Vachtla zvýši 50-ná-
sobne, ba až 200-násobne. Podobné účinky má bentonit aj na väznosť cementu,
pričom súčasne zvyšuje spracovateľnosť betónovej zmesi.

Značné množstvá bentonitu sa používajú vo farbiarstve na fixáž zásaditých
farieb, na udržiavanie suspenzií, emulzií, na zhustenie latexu, glazúr a i. Jeho
zeolitický charakter je podkladom pre použitie na zmäkčovanie vôd alebo na
prípravu bentonitov s iným kationom (umelý Na-bentonit pre zlievárne). Na
jeho povrchovej aktivite spočíva použitie ako nosiča katalyzátorov alebo pria-
mo ako katalyzátora.

Veľa bentonitu spotrebuje mydlársky priemysel ako plnivo i ako čistiacu
prísadu, ďalej papiernický priemysel, gumársky priemysel, priemysel plastic-
kých látok, izolátorov, pigmentov a pod.

V potravinárstve sa aktívne hlinky popri aktívnom uhlí uplatňujú na čírenie
šťiav v cukrovarníctve, vinárstve, ovocinárstve a i.

Pomery a význam aktívnych hliniek v ČSR

Po tomto všeobecnom opise a hodnotení aktívnych hliniek podávam pre-
hľad o pomeroch v ťažbe, výskume a ich aplikácii v ČSR.

Aktívne hlinky v širšom slova zmysle ťažili sa u nás už v predmníchovskej
republike. Úpravou karlovarského kaolínu z oblasti Chodova sa vyrábala
bieliaca hlinka značky Carlonit a medicínálna *Bolus alba* značky Osmobol.
Z dúbavického diatomitu pri Banskej Bystrici dodávala letovická firma
Telluria bieliaci a filtračný produkt značky Absorbit, kým kaznějovský závod
J. D. Starcka vyrábal z kaolínovej suroviny hlinku značky Jodasta. Tesne pred
druhou svetovou vojnou začala bratislavská Dynamitka výrobu kyslo aktivo-
vaných hliniek značky NZ₁, NZ₂ a NU z dovážaného bentonitového ílu z ma-
ďarského Nagytéténya a dnes je jediným dodávateľom tejto hlinky v ČSR.
Odbyt spomínanej aktívnej hlinky je takýto:

rafinérie minerálnych olejov	asi 49%
potravinársky priemysel	asi 12%
export	asi 39%
dovedna	100%

Podľa informácií Chemapolu väčšina exportovanej hlinky sa používa v potra-
vinárskom priemysle (rafinácia rybieh olejov). Exportný charakter tejto vý-
roby len podčiarkuje národohospodársky význam aktívnych hliniek.

O rozvinutí domácej ťažby aktívnych hliniek možno však hovoriť až po
oslobodení od r. 1945, keď fyzikálno-chemickým a technologickým výskumom.

ako aj geologickým prieskumom boli rad radom objavené a identifikované ložiská hodnotných aktívnych zemín najprv v okolí Zvolena (Borová Hora, Turová Dolina), neskoršie pri Michalovciach (halozit), pri Kuzmiciach (bentonit) a na Mostecku (braňanský bentonit). K týmto ložiskám sa postupne pridružili výskyt v Skršíne, Židoviciach, Kružine, Vrbičkách, Nižných Hrabovciach, pri Modre a i.

Teraz sú odkryté iba ložiská pri Michalovciach a Braňanoch, kde už aj geologický prieskum pokročil pomerne najďalej a začala sa banícka ťažba. Michalovské ložisko Biela Hora má rozlohu asi $500 \times 300 \times 8$ m so zistenou zásobou halozitického ílu 870 000 ton. Ťaží sa už od r. 1884 ako keramická surovina spočiatku povrchovo a od r. 1952 hlbinne vo dvoch horizontoch. Spodný horizont je dnes už v hĺbke 25 m; sfáranie medzi snehobiele steny tohto vzácneho nerastu je ozajstným pôžitkom, hoci ložisko je značne heterogénne a miestami impregnované najmä pieskom. Jeho jediné použitie na výrobu špeciálneho šamotu, založené na vysokej žiaruvzdornosti až 35 ž., nemožno rozhodne pokladať za uspokojivé a treba urýchlene podniknúť všetky kroky na zaistenie a rozšírenie ťažby, ktorej za danej situácie hrozí zastavenie.

Ostatné slovenské a českomoravské lokality sú len málo alebo ešte vôbec neprebádané a tu čaká našich geológov hodný, ale vďačný kus práce na podchytenie tohto najnovšieho prínosu do národného bohatstva.

Prvý systematický výskum slovenských hliniek sme začali r. 1945 v laboratóriu vtedajšej Dynamitky identifikáciou 9 vzoriek, ktoré dodal prof. dr. Andrusov. Práca bola zameraná na možnosť použiť domácu surovinu namiesto dovážanej hlinky z Maďarska; výsledky najmä z lokality Borová Hora pri Zvolene v laboratórnom i prevádzkovom meradle boli veľmi uspokojivé, o čom som svojho času podal zprávu v odbornej tlači. Zavedeniu tejto hlinky do prevádzky bránili však vtedajšie neurovnané pomery ťažobné, distribučné a kalkulačné, najmä však okolnosť, že táto lokalita dodnes nie je ešte geologicky zmapovaná. Výskum slovenských hliniek sme sledovali aj naďalej, najprv na pôde Slovenskej vysokej školy technickej v rámci študentskej tvorivosti, kde sme vykonali rad aktivačných a odfarbovacích skúšok s kuzmickou a michalovskou hlinkou i s ďalšími hlinkami. Neskoršie od r. 1952 sme výskum definitívne preniesli na pôdu Slovenskej akadémie vied.

Výskum aktívnych hliniek rozvíja sa postupne takmer živelne na najrozmanitejších výskumných a aplikačných pracoviskách v ČSR. O podchytenie geologického prieskumu týchto hliniek na Slovensku má nesporne zásluhu Inšpektorát prieskumu a ťažby keramických surovín v Prešove (na čele s inž. Wurmom), zriadený r. 1948 vtedajším Oblastným riaditeľstvom keramických a sklárskych závodov na Slovensku, ktorý sa neskoršie presťahoval do Brna a ako Nerudný prieskum, n. p., vypracoval niekoľko veľmi cenných elaborátov o doterajšom stave geologickej a technologickej identifikácie bentonitických a halozitických ílov na Slovensku i v Čechách. Zrušením inšpektorátu prevzali iniciatívu v geologickom prieskume hliniek Stredoslovenské keramické závody v Kalinove, ktoré rezortne spravujú halozitovú baňu v Michalovciach a nateraz pod vedením inž. Stachu rozvíjajú plánovitý prieskum lokalít okolo Zvolena. Počnúc týmto rokom prešiel základný

geologický výskum slovenských aktívnych hliniek zásluhou akademika Andrusova na novozriadenu Komisu pre geológiu pri Slovenskej akadémii vied.

Lokality aktívnych hliniek v Čechách, najmä braňanskú lokalitu geologicky značne prebádal dr. Vachtl, kým karlovarské lokality študoval inž. Štacha, ktorý referoval o liečivom účinku chodovskej hlinky (1947).

Morfologický a technologický výskum michalovského halozitu vykonal inž. dr. Kallauner na Ústave keramickom v Brne, kým objav bentonitickej podstaty kuzmickej lokality je zásluhou inž. dr. Kazdu z Ústavu keramického v Brne a Katedry silikátov Vysokej školy chemicko-technologickej v Prahe.

Štúdiom braňanského bentonitu z hľadiska jeho použiteľnosti pre zlievárenské účely sa veľa zaoberal inž. Bichler z Třineckých železiarní, n. p., ktorý za svoje zásluhy na tomto poli bol menovaný laureátom štátnej ceny. Dnes je výskum zlievárenských bentonitov sústredený na Výskumnom ústave materiálov a technológii v Brne pod vedením inž. dr. Petrželu a inž. dr. Dlezeka.

V aplikačnom výskume kuzmického bentonitu pre farmaceutické účely vykonal kus záslužnej práce doc. dr. Zathurecký, prednosta Ústavu galenickej farmácie Slovenskej univerzity.

Inž. Janeček zo Stalinových závodov úspešne sleduje aplikáciu domácich aktívnych hliniek ako nositeľov katalyzátorov pre hydrogenáciu uhlia, kým doc. inž. dr. Tkáč z Katedry fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej dosiahol pozoruhodné výsledky použitím kuzmického bentonitu ako stabilizátora kábelových olejov.

Na Ústave stavebných hmôt a konštrukcií v Bratislave zaoberá sa štúdiom injektovania pôd aktívnymi hlinkami inž. Pavúr. Inž. Mocik a inž. Masár, asistenti Katedry chémie na Prírodovedeckej fakulte Slovenskej univerzity pracujú na elektrodialyzačnej aktivácii hliniek.

O aplikácii michalovského halozitu na výrobu špeciálneho šamotu referoval nedávno v Stavive inž. Janák zo Slovenských keramických závodov v Kalinove. Veľa pozornosti venovala michalovskému ílu z hľadiska ľudovej keramiky s. Kováčiková-Horová.

Aplikácia slovenských aktívnych hliniek na čírenie cukorných štiav bola predmetom dizertačnej práce inž. dr. Rácika z cukrovaru v Sládkovičove, ktorý svoje prekvapujúce výsledky overil počas vlaňajšej kampane priamo v prevádzke a dospel k jednoznačnému záveru, že michalovský halozit, upravený sušením a mletím, úplne nahradí dovezenú filtračnú kremelinu a z 50% nahradí aj aktívne uhlie pri rovnakom odfarbovacom a filtračnom efekte. Zavedením tejto hlinky do všetkých tuzemských cukrovarov by bolo možné spotrebovať asi 60 vagónov a usporiť devízy za kremelinu a aktívne uhlie, pričom zvyšné kaly by sa mohli použiť ako prísada do žiaruvzdorných stavív.

Systematický výskum aktívnych hliniek preniesli sme vlani na pôdu Slovenskej akadémie vied. Za r. 1953 boli zmapované a ovzorkované slovenské lokality a na 17 vzorkách sa vykonali identifikačné skúšky za použitia všetkých moderných fyzikálno-chemických metód. Práca, za ktorú bol inž. dr. Rácik odmenený cenou Slovenskej akadémie vied, práve sa pripravuje do tlače.

Som si vedomý toho, že som nevyčerpал všetky pracoviská, kde sa u nás zaoberajú štúdiom alebo aplikáciou aktívnych hliniek. Uvádzam ešte Vinársky výskumný ústav v Modre, kde za použitia istej hlinky z tamojšej obce dosiahli

pri čírení muštu a vína výsledky, ktoré budú znamenať len pre modranskú oblasť úspory vo výške 3 miliónov Kčs.

Som pevne presvedčený, že systematický základný a aplikačný výskum by odkryl ďalšie nie menej významné možnosti, ako zužitkovať toto driemajúce národné imanie.

LITERATÚRA

1. Vachtl I., *Kameny a zeminy ve službách člověka*, Praha 1946.
2. Šatava V., *O minerálnom složení a sorpční kapacitě keramických zemín*, Zprávy Čs. keramické a sklárské společnosti, 1949.
3. Andrusov D., *Stav geologického výskumu nerastných surovín pre keramický a sklársky priemysel na Slovensku*, Zprávy Čs. keramické a sklárské společnosti, 1948.
4. Matějka J., *Slovenská křemelina*, Zprávy Čs. keramické společnosti, 1935.
5. Bichler A., *Bentonit upravený nebo neupravený?* Hutnické listy, č. 10, 317 (1949).
6. Hamilton G., Wieden P., *Bleicherden in der Erdölindustrie*, Erdöl 66, č. 8 (1950).
7. Vachtl J., *K otázce stáří a genese t. zv. oligocenních křemenců v okolí Mostu*, Sborník Ústředního úřadu geologického, Praha 1952.
8. Jarka J., *O mechanickém zlepšení a výměně basí braňanského bentonitu*, Rozpravy II. tř. Česká akademie 42, č. 11.
9. Zathurecký L., *Kuzmický bentonit, nová farmaceutická surovina domácího původu*, Čs. farmacie, č. 10—11 (1953).
10. Stacha E., *Léčivé zeminy*, Zprávy Čs. keramické a sklárské společnosti, 1947.
11. Endell K., *Postup aktivovania bieliacich hliniek elektrodiálýzou*, USP, č. 2 057 242.
12. *Michalovský halloysit*, Stavivo, č. 12 (1953).
13. Janák P., Zprávy Ústavu pro nerudný průzkum a těžbu keramických surovín, Brno:
 - I. Průzkum bentonitů na Slovensku, 1951.
 - II. Průzkum halloysitických jííl u Michalovců, 1951.
 - III. Průzkum ložisek bentonitů v ČSR, 1952.
 - IV. Průzkum dacitových tufů a tufitů 1952.
 - V. Orientační průzkum křemeliny v ČSR, 1952.
14. Gregor M., *O spôsobilosti niektorých slovenských ílov na odfarbovanie olejov*, Sborník odbornovo-vedeckých prác Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave, č. 1 (1948).
15. Ráčík J., dizertácia, Bratislava 1951.