

K METODIKE STANOVENIA KOEFICIENTA
ADHÉZIE ČASTÍČ SUSPENZIÍ

RUDOLF KOHN

ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Stanovenie reologických vlastností disperzných systémov je jednou zo základných koloidnochemických analýz [1, 2]. Reologické vlastnosti disperzných systémov možno sledovať napríklad pomocou viskozimetrov najrôznejšej konštrukcie, najmä viskozimetrov rotačných [3, 4], metódou S. J. Vejlera a P. A. Rebindera [5], pomocou komplexného elastoviskozimetra A. A. Trapeznikova [6] a pod. V niektorých špeciálnych prípadoch možno adhéziu častíc sledovať Buzághovou metódou na základe merania uhla odtrhnutia [3, 7].

Z priebehu sedimentácie v počiatočnej sedimentačnej zóne je možné podľa F. H. Garnera, C. W. Nutta a M. F. Mohtadiho [8] vypočítať agregáciu konštantu ako mieru tvorby agregátov. Z jej závislosti od teploty sa dá vypočítať energia adhézie častíc. Metódou sa bližšie zapodieva E. Bischoff [9, 10].

E. F. Kurgajev [11, 12] opisuje vo svojej práci metódy stanovenia fyzikálnych parametrov suspenzií, ktoré vznikajú pri úprave vôd. Tu autor navrhuje i novú jednoduchú metódu na stanovenie kvantitatívnej charakteristiky síl väzby medzi časticami v agregátoch.

Stanovenie koeficienta adhézie K_a metódou E. F. Kurgajeva spočíva v sledovaní kinetiky sedimentácie pri rozdielnej počiatočnej výške skúmanej suspenzie. Kinetika zahustenia (sedimentácie) suspenzie sa sleduje v druhej zóne sedimentácie, keď sa už vytvára priestorová sieťová štruktúra kalového podielu a rýchlosť sedimentácie (V) je tu preto funkciou času (τ):

$$V = f(\tau) \quad (1)$$

Strednú rýchlosť zahustenia sedimentu (\bar{V}) možno vypočítať z rovnice (2); integrál sa stanoví graficky:

$$\bar{V} = \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \int_{\tau_1}^{\tau_2} V \, d\tau \quad (2)$$

τ_1 = doba sedimentácie v prvej sedimentačnej zóne, pričom $V = \text{konšt.}$,

τ_2 = celková doba sedimentácie do okamihu, keď sa vytvorí stabilný sediment s homogénnou priestorovou štruktúrou ($V = 0$).

Kurgajev na základe experimentov ukázal, že stredná rýchlosť zahustenia suspenzie (\bar{V}) sa zväčšuje so vzrastajúcou počiatočnou výškou vrstvy skúmanej suspenzie a s tlakom (p), vyvolaným váhou suspendovaných častíc. Pre funkčnú závislosť $\bar{V} = f(p)$ zistil:

$$\bar{V} = ap + b \quad (3)$$

a = konštanta,

b = konštanta.

Táto rovnica ukazuje, že stredná rýchlosť zahustenia suspenzie závisí nielen od tlaku p , ale aj od adhézných síl, pôsobiacich medzi časticami. Veličina b (konštanta) zodpovedá strednej rýchlosti zahusťovania suspenzie \bar{V}_a , vyvolanej iba silami adhézie, pri tlaku $p = 0$. Graficky možno potom vypočítať tlak p_a , charakteristický pre sily väzby medzi časticami, zodpovedajúci rýchlosti zahustenia \bar{V}_a . (Pozri pôvodnú prácu [11].) Tlak p_a vzťahujúci sa na jednotku hmoty suspensoidu označuje sa ako koeficient adhézie K_a .

Pri štúdiu procesov agregácie suspensoidov štiav cukrovarníckej výroby sme si okrem iného overili aj možnosť použitia tejto metódy na stanovenie koeficienta adhézie. Keďže sme nedostali výsledky zhodné s výsledkami autora, urobili sme podrobnejší rozbor metódy.

Teoretická časť

Autor vo svojich prácach [11, 12] nerozobral po teoretickej stránke podrobnejšie základné princípy metódy. Je preto účelné zaoberať sa metódou aj z tejto stránky.

Vychádzame z predpokladov autora metódy. Proces zahusťovania suspenzie možno rozdeliť na dve zložky: zahusťovanie vyvolané váhou suspendovaných častíc so strednou rýchlosťou \bar{V}_p a zahusťovanie vyvolané adhéznymi silami medzi časticami so strednou rýchlosťou \bar{V}_a . Pre úhrnnú strednú rýchlosť zahustenia suspenzie \bar{V} platí:

$$\bar{V} = \bar{V}_p + \bar{V}_a \quad (4)$$

Ak na suspenziu pôsobí konštantný tlak p_0 , stredná rýchlosť zahustenia suspenzie v druhej zóne sedimentácie je priamo úmerná počiatočnej výške suspenzie (H_0):

$$\bar{V}_{p_0} = k_1 H_0 \quad (\text{pre } p_0 = \text{konšt.}) \quad (5)$$

k_1 = konštanta.

Táto funkčná závislosť je zrejma z nasledujúcej analógie: Ak sledujeme napríklad rýchlosť rozťahovania kovovej tyče účinkom tepla pri konštantnom teplotnom gradiente, zmena dĺžky tyče (l) v závislosti od času (τ) je za daných podmienok priamo úmerná jej dĺžke:

$$\frac{dl}{d\tau} = kl$$

k = konštanta.

So zmenou počiatočnej výšky suspenzie (H_0) mení sa však súčasne i tlak na suspenziu (p), vyvolaný váhou sedimentujúcich častíc:

$$\bar{V}_p = f(H_0, p)$$

Pretože podľa predpokladu autora metódy je stredná rýchlosť zahustenia suspenzie \bar{V}_p priamo úmerná tomuto tlaku, možno písať:

$$\bar{V}_p = k_2 H_0 p \quad (6)$$

$k_2 =$ konštanta.

Podobne platí pre \bar{V}_a :

$$\bar{V}_a = k_3 H_0 \quad (\text{pre } p_a = \text{konšt.}) \quad (7)$$

$k_3 =$ konštanta.

Sily adhézie závisia okrem iného aj od vzdialenosti medzi časticami. Ak berieme do úvahy strednú rýchlosť zahustenia suspenzie, môžeme pre skúmaný disperzný systém považovať sily adhézie za konštantné ($p_a = \text{konšt.}$).

Z rovníc (4), (6), (7) dostaneme:

$$\bar{V} = k_2 H_0 p + k_3 H_0 \quad (8)$$

Podľa osobného oznámenia autora metódy [14] rovnica (8) nevysvetľuje celkom mechanizmus procesu zahusťovania sedimentu. Treba vziať do úvahy ešte odpor voči deformácii sedimentujúcej vrstvy v zóne zahusťovania, ktorý sa prejaví stratou tlaku pri vytesňovaní kvapalín z pórov štruktúry. Tento odpor hydrodynamického charakteru, spomaľujúci proces zahusťovania, je úmerný dĺžke kapilár, v ktorých preteká kvapalina, a teda úmerný veličine H_0 .

Závislosť strednej rýchlosti zahusťovania sedimentujúcej vrstvy od síl na ňu pôsobiacich a od odporu voči deformácii je preto opísaná výslednou rovnicou v tvare

$$\bar{V} = \frac{k_2 H_0 p + k_3 H_0}{k_4 H_0} = k_5 p + k_6 \quad (9)$$

$k_5 =$ konštanta,

$k_6 =$ konštanta.

Rovnica (9) je zhodná s rovnicou (3) ($k_5 = a$; $k_6 = b$).

Podmienkou platnosti tejto rovnice, ako vyplynie z ďalšieho, je však správna voľba času τ_1 a τ_2 pri výpočte strednej rýchlosti zahustenia.

Stanovenie strednej rýchlosti zahustenia suspenzie \bar{V}

Stredná rýchlosť zahustenia sa stanoví grafickou integráciou funkčnej

závislosti $V = f(\tau)$. $\bar{V} = \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \int_{\tau_1}^{\tau_2} V d\tau$. Dôležitá je správna voľba sedi-

mentačnej doby τ_1 a τ_2 . Zo sedimentačnej krivky $H = f(\tau)$ sa graficky stanoví okamžité sedimentačné rýchlosti V a zostrojí sa krivka $\bar{V} = f(\tau)$.

Táto funkcia je schematicky znázornená na diagrame 1. Stúpajúca časť krivky opisuje proces vyvločkovania suspenzie ($0 - \tau_0$), vodorovná časť

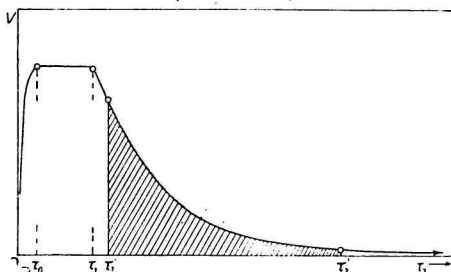


Diagram 1. Schematické znázornenie funkcie $V = f(\tau)$.
na osi úsečiek: doba sedimentácie τ
na osi poradníc: okamžitá rýchlosť sedimentácie V

krivky zónu sedimentácie s konštantnou rýchlosťou ($\tau_0 - \tau_1$) a klesajúca krivka ($\tau_1 - \tau_2$) oblasť zahustenia suspenzie s postupne klesajúcou rýchlosťou.

Z teórie podobnosti kriviek sedimentácie, experimentálne overenej (pozri napríklad [15]), možno ľahko dokázať, že integračné intervaly $\tau_2 - \tau_1$, ktoré vystupujú pri výpočte \bar{V} v menovateli zlomku, sú pri jednotlivých vzorkách

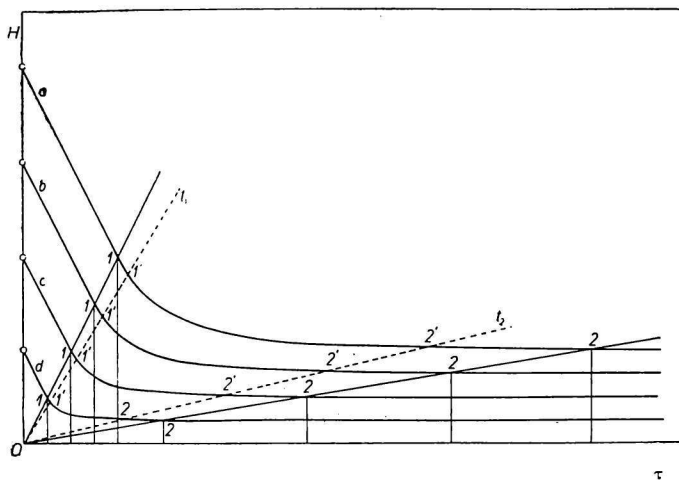


Diagram 2. Podobnosť sedimentačných kriviek.
na osi úsečiek: doba sedimentácie τ
na osi poradníc: výška sedimentu H

- a, b, c, d sedimentačné krivky
- počiatočné výšky suspenzie H_0
- 1 doba τ_1 (začiatok zóny zahusťovania sedimentu)
- 2 doba τ_2 (ukončenie sedimentácie)
- 1' doba τ'_1
- 2' doba τ'_2

priamo úmerné príslušnej počiatkovej výške suspenzie H_0 . Na diagrame 2 sú znázornené sedimentačné krivky s rovnakou počiatkovou sedimentačnou rýchlosťou, ale s rozdielnou počiatkovou výškou H_0 . Z diagramu 2 platí:

$$\tau_{1,a} : \tau_{1,b} : \tau_{1,c} : \tau_{1,d} = H_{0,a} : H_{0,b} : H_{0,c} : H_{0,d} \quad (10)$$

$$\tau_{2,a} : \tau_{2,b} : \tau_{2,c} : \tau_{2,d} = H_{0,a} : H_{0,b} : H_{0,c} : H_{0,d} \quad (11)$$

Z rovníc (10) a (11) vyplýva:

$$(\tau_2 - \tau_1)_a : (\tau_2 - \tau_1)_b : (\tau_2 - \tau_1)_c : (\tau_2 - \tau_1)_d = H_{0,a} : H_{0,b} : H_{0,c} : H_{0,d} \quad (12)$$

Pre jednotlivé vzorky môžeme preto písať:

$$\tau_2 - \tau_1 = k_7 H_0 \quad (13)$$

k_7 = konštanta.

Tým je dokázané, že integračný interval $\tau_2 - \tau_1$ je priamo úmerný počiatkovej výške sedimentujúcej vzorky. Pre strednú rýchlosť zahustenia potom platí:

$$\bar{V} = \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \int_{\tau_1}^{\tau_2} V \, d\tau = \frac{1}{k_7 H_0} \int_{\tau_1}^{\tau_2} V \, d\tau \quad (14)$$

Začiatok zóny zahustenia sedimentu τ_1 , ale najmä ukončenie sedimentácie τ_2 , keď $V = 0$, nemožno vždy stanoviť dostatočne presne. Rýchlosť sedimentácie v konečnej etape sa môže totiž v niektorých prípadoch takmer asymptoticky blížiť nule. Tu je preto výhodnejšie za integračné hranice voliť časy τ'_1 a τ'_2 , ako je znázornené na diagrame 1 a 2. Časy τ'_1 , resp. τ'_2 pre jednotlivé vzorky a, b, c, d sú na diagrame 2 dané priesečníkmi priamky t_1 , resp. t_2 s príslušnými sedimentačnými krivkami. Tieto časy treba pri jednotlivých vzorkách voliť tak, aby pomer výšok $\frac{H}{H_0}$ v časoch τ'_1 , resp. τ'_2 bol pri všetkých vzorkách rovnaký. V tomto prípade sú aj koncentrácie suspenzoidov pri jednotlivých vzorkách rovnaké — suspenzie sú v korešpondujúcich stavoch. Potom opäť platí:

$$(\tau'_2 - \tau'_1)_a : (\tau'_2 - \tau'_1)_b : (\tau'_2 - \tau'_1)_c : (\tau'_2 - \tau'_1)_d = H_{0,a} : H_{0,b} : H_{0,c} : H_{0,d} \quad (15)$$

$$\tau'_2 - \tau'_1 = k_8 H_0 \quad (16)$$

k_8 = konštanta.

Voľbou intervalu $\tau'_2 - \tau'_1$ sa môže síce zmeniť absolútna hodnota \bar{V} , ale vzájomný pomer hodnôt \bar{V} pre jednotlivé vzorky sa nemení, čo je rozhodujúce pre správny výpočet koeficienta adhézie.

Z teórie podobnosti sedimentačných kriviek sme dokázali, že pre výpočet strednej rýchlosti zahustenia \bar{V} treba pri jednotlivých vzorkách dosadiť integračné intervaly $\tau_2 - \tau_1$, resp. $\tau'_2 - \tau'_1$ úmerné počiatkovým výškam H_0 . Tým je podmienená platnosť rovnice (9), resp. (3).

Pri práci so suspenziami v oblasti tlakov $p > p_k$, odporúča autor metódy [11] voliť integračný interval $\tau_2 - \tau_1$ rovnaký pre všetky vzorky bez ohľadu na počiatočnú výšku suspenzie H_0 , a to podľa vzorky s najmenším tlakom p , menším než p_{kr} .

Konštantný časový interval $\tau_2 - \tau_1$ označme $(\tau'_2 - \tau_1)_k$ a príslušnú strednú rýchlosť zahustenia \bar{V}_0 :

$$\bar{V}_0 = \frac{1}{(\tau_2 - \tau_1)_k} \int_{\tau_1}^{\tau'_2} V d\tau = \frac{1}{K} \int_{\tau_1}^{\tau'_2} V d\tau \quad (17)$$

$$(\tau'_2 - \tau_1)_k = K.$$

$K =$ konštanta.

Časy τ'_2 pre jednotlivé vzorky ležia v oblasti sedimentácie, kde sedimentačná rýchlosť je blízka nule. Platí preto v prvom priblížení:

$$\int_{\tau_1}^{\tau'_2} V d\tau \doteq \int_{\tau_1}^{\tau_2} V d\tau \quad (18)$$

Pre správnu hodnotu strednej rýchlosti zahustenia plynie z rovnice (18) a (17):

$$\bar{V} = \frac{1}{H_0} \cdot \frac{1}{K} \int_{\tau_1}^{\tau'_2} V d\tau = \frac{\bar{V}_0}{H_0} \quad (19)$$

$$\bar{V} = \frac{\bar{V}_0}{H_0} = k_s p + k_s \quad (20)$$

Ak sa na výpočet strednej rýchlosti zahustenia jednotlivých vzoriek použije konštantný časový interval, treba vypočítanú hodnotu \bar{V}_0 redukovať na jednotku výšky sedimentujúcej suspenzie. Túto dôležitú okolnosť nebral autor pri výpočte \bar{V} do úvahy [11].

Experimentálna časť

Metóda stanovenia koeficienta adhézie sa aplikovala na týchto disperzných systémoch:

1. vápenné mlieko,
2. suspenzia častíc CaCO_3 v roztoku sacharózy za prísady polyelektrolytu ako flokulantného činidla,
3. progresívne predčerená štava,
4. kalná I. saturovaná štava.

1. *Vápenné mlieko* sa pripravilo z páleného mramoru. Cedením sústavou sít a opakovanou dekantáciou sa oddelili hrubšie disperzné častice. Analyzovaná suspenzia obsahovala 1,06 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 100 ml vápennej vody.

2. *Suspenzia častíc CaCO_3 v roztoku sacharózy* sa pripravila diskontinuitnou saturáciou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v roztoku sacharózy kyslíčnikom uhlíčitým pri 82—85 °C.

Analýza suspenzie:

sacharóza	15,6 g/100 ml
alkalita	0,031 g CaO/100 ml
CaCO ₃	3,75 g/100 ml

Do skúmanej suspenzie ochladenej na laboratórnu teplotu sa pridal roztok polymetakrylátu sodného ako flokulačné činidlo. Jeho výsledná koncentrácia v suspenzii bola 0,7 mg%.

3. *Progressívne predčerená šťava.* Difúzna šťava sa pripravila v laboratóriu z alterovanej repy.

Analýza difúznej šťavy:

sacharizácia °Bg	17,3
čistota Q	86,7
koloidy g/100 P	2,71

Difúzna šťava sa progresívne predčerala vápenným mliekom pri teplote 85 °C za dobu 10 minút. Predčerovacia dávka vápna bola ca 0,4 g CaO/100 ml.

4. *Saturovaná šťava.* I. saturovaná šťava sa pripravila zo šťavy progresívne predčerenej. Šťava sa dočerala pri 85 °C a vysaturovala sa na alkalitu 0,057 g CaO/100 ml. Celková dávka vápna na čerenie bola 1,6 g CaO/100 ml difúznej šťavy.

V prípade vzoriek ad 3 a 4 sa čerilo vápenným mliekom pripraveným z páleného mramoru.

Priebeh sedimentácie sa sledoval vo valcoch o priemere ca 4,7 cm, opatrených stupnicou s milimetrovým delením. Počiatočná výška suspenzie (H_0) sa pohybovala v medziach 5—30 cm.

Sedimentácia suspenzie v prípade vzoriek ad 1 a 2 sa sledovala pri 20 °C, v prípade vzoriek ad 3 a 4 pri 82 °C.

Tlak na sediment (p) vyvolaný váhou častíc suspenzie sa stanovil na základe hustôt skúmanej suspenzie, disperzného prostredia, resp. disperzného podielu, stanovených pyknometricky.

Výsledky a diskusia

1. Kompresibilita sedimentu vyvolaná tlakom

Podľa Kurgajeva treba pri stanovení koeficienta adhézie voliť počiatočné výšky suspenzie v sedimentačných valcoch (H_0) nižšie, než je kritická výška (H_{kr}). Pre túto oblasť platí:

$$\frac{H_\infty}{H_0} = \text{konšt.} \quad (21)$$

H_∞ = výška stabilného sedimentu.

Pri tlaku $p > p_{kr}$ dochádza k postupnej kompresii kyprej štruktúry sedimentu a hodnota výrazu $\frac{H_\infty}{H_0}$ sa znižuje.

Oblasť platnosti rovnice (21) a hodnota kritického tlaku sa sledovala pri disperzných systémoch opísaných ad 1 až 4.

Výsledky meraní opisuje diagram 3 a 4. Vo všetkých skúmaných suspenziách dochádzalo so stúpajúcou počiatočnou výškou H_0 k určitej kompresii sedimentu, a to tým viac, čím výraznejšie sa prejavovala agregácia častíc vo vložky s kyprou štruktúrou.

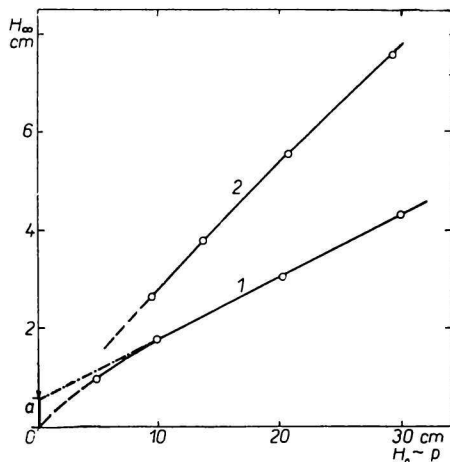


Diagram 3. Kompressibilita sedimentu.

na osi úsečiek: počiatočná výška suspenzie H_0 [cm]; $H_\infty \sim p$
 na osi poradníc: výška stabilného sedimentu H_∞^* [cm]

- 1 vápenné mlieko
 2 progresívne predčerená šťava

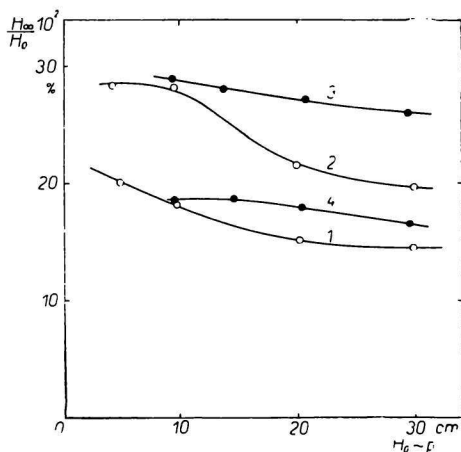


Diagram 4. Kompressibilita sedimentu.

na osi úsečiek: počiatočná výška suspenzie H_0 [cm]; $H_0 \sim p$

na osi poradníc: $\frac{H_\infty}{H_0} \cdot 10^2$ [% obj.]

- 1 vápenné mlieko
 2 suspenzia častíc CaCO_3 v roztoku
 sacharózy za prísady polyelektrolytu ako flokulačného činidla
 3 progresívne predčerená šťava
 4 I. saturovaná šťava

Diagram 3 opisuje závislosť výšky stabilného sedimentu (H_∞) od počiatkovej výšky suspenzie (H_0) pre systém: vápenné mlieko (krivka 1)—progressívne predčerená štava (krivka 2). V prípade progressívne predčerenej štavu sa výsledná krivka blíži priamke, v prípade vápenného mlieka je kompresia väčšia. Pri všetkých skúmaných systémoch možno v oblasti vyšších tlakov závislosť $H_\infty = f(H_0)$ vyjadriť v prvom priblížení rovnicou priamky

$$H_\infty = kH_0 + a,$$

kde a je úsek na osi poradníc (pozri napríklad krivku 1). Rovnakú závislosť zistil N. O. Schmidt [13] v suspenziách rezultujúcich pri koagulácii v štavách cukrovej trstiny, teda pri štruktúrach koagulačného typu.

Uvedenú závislosť lepšie vyjadruje diagram 4, kde na os poradníc sú nanesené hodnoty výrazu $\frac{H_\infty}{H_0} \cdot 10^2$, t. j. objemy stabilných sedimentov, vyjadrené v percentách celkového objemu skúmanej suspenzie.

Príslušné tlaky, zodpovedajúce individuálnym výškam H_0 , možno vyčísliť z údajov v tab. 1.

Tabuľka 1

Disperzný systém	H_0 cm	p mg/cm ²	$(\tau'_2 - \tau_1)k$ min.
vápenné mlieko	4,8—29,8	27—165	114
suspenzia častíc CaCO_3 v roztoku sacharózy s prí- sadou polyelektrolytu	4,2—29,8	95—675	90
progressívne predčerená štava	9,3—29,2	22—69	120
I. saturovaná štava	9,5—29,5	179—556	90

Pri progressívne predčerenej štave a I. saturovanej štave je kompresia sedimentov v závislosti od tlaku len malá; väčšia je vo vápennom mlieku a najvýraznejšia v suspenzii častíc CaCO_3 za prísady polyelektrolytu ako flokulačného činidla. Pri tomto systéme sa najvýraznejšie prejavuje agregácia častíc.

Pri kompresii podobných systémov nejde vždy len o zmenu homogénnej priestorovej štruktúry sedimentu účinkom tlaku, ale adhézia častíc môže byť taká veľká, že pri nízkych tlakoch jednotlivé vločky zachovávajú svoj tvar, nevytvára sa homogénna priestorová štruktúra a objem sedimentu je preto podstatne väčší než v prípade vyšších tlakov.

Túto vlastnosť sme si overili na modelovej sústave: na suspenzii častíc

CaCO_3 v tetrachlórmetáne a v destilovanej vode. Uhličitan vápenatý, ktorý je hydrofilnej povahy, vytvára v nepolárnych rozpúšťadlách (CCl_4) agregáty kyprej štruktúry, značnej pevnosti, zatiaľ čo v destilovanej vode ako polárnom rozpúšťadle je agregácia častíc minimálna.

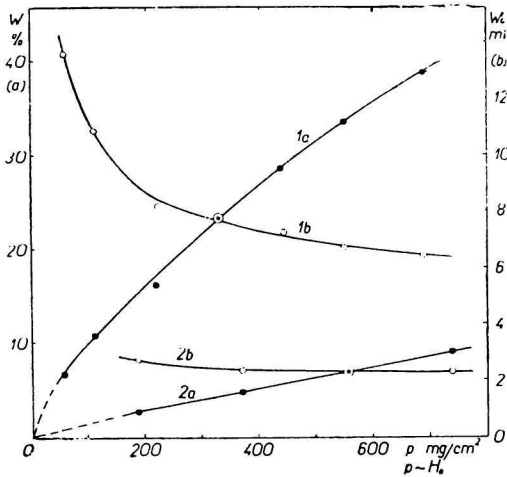


Diagram 5. Kompresibilita sedimentu častíc CaCO_3 v tetrachlórmetáne a v destilovanej vode.

na osi úsečiek: tlak p [mg/cm^2]; $p \sim H_0$
 na osi poradníc: objem sedimentu W [% obj.]; (krivky 1a, 2a)
 objem sedimentu 1 g CaCO_3 ; W_0 [ml]; (krivky 1b, 2b)

1 systém $\text{CaCO}_3/\text{CCl}_4$
 2 systém $\text{CaCO}_3/\text{dest. H}_2\text{O}$

Merania sme vykonali so suspenziami o obsahu 0,5—6,0 g CaCO_3 v 100 ml. Výsledky znázorňuje diagram 5. Krivka 1a opisuje závislosť objemu sedimentu (W) systému $\text{CaCO}_3/\text{CCl}_4$ od obsahu CaCO_3 v suspenzii, resp. od tlaku (p); krivka 1b závislosť objemu sedimentu pre 1 g CaCO_3 (W_0) od tlaku (p). Tie isté závislosti pre systém CaCO_3 —destilovaná voda opisujú krivky 2a a 2b.

Objem sedimentu W_0 značne závisí od tlaku p , ak disperzným prostredím je CCl_4 . Pri tlaku 55 mg/cm^2 $W_0 = 13,6$ ml, pri tlaku 690 mg/cm^2 je W_0 len 6,5 ml. Pokiaľ ide o suspenziu CaCO_3 v destilovanej vode, objem sedimentu je niekoľkokrát menší, pretože tu nedochádza k agregácii častíc. Pre $p > 350$ mg/cm^2 je objem W_0 v medziach pokusných chýb konštantný, nezávisí od tlaku p . Oblasť nižších tlakov nebolo možné spoľahlivo premerať, keďže výška sedimentu tu dosahovala len niekoľko milimetrov.

V prípade systému $\text{CaCO}_3/\text{CCl}_4$ priamo vizuálne badať nehomogénosť sedimentu (tvar vločiek v sedimente). Môžeme preto oprávnene usudzovať, že pri disperzných systémoch, kde dochádza k značnej agregácii častíc, za-

chováva sa pri nízkych tlakoch ešte čiastočne aj tvar vložiek a štruktúra stabilného sedimentu nie je preto homogénna. Z toho dôvodu nie je tu možné ani predpokladať širšiu oblasť tlakov, pre ktoré $\frac{H_\infty}{H_0} = \text{konšt.}$

2. Stanovenie koeficienta adhézie

Experimentálne podmienky pre jednotlivé systémy sú uvedené v tab. 1. Keďže sa meralo v oblasti tlakov $p > p_{kr}$, použil sa na výpočet strednej rýchlosti zahustenia konštantný časový interval $(\tau_2 - \tau_1)_k$. V tomto prípade zodpovedá správnej hodnote strednej rýchlosti zahustenia výraz $\bar{V} = \frac{\bar{V}_0}{H_0}$.

Výsledky vlastného merania sú zhrnuté na diagrame 6 a 7. Diagram 6 opisuje systém: vápenné mlieko (krivka 1a, 1b)—suspenzia častíc CaCO_3 v roztokoch sacharózy za prísady polyelektrolytu (krivka 2a, 2b). Diagram 7 opisuje systém: I. saturovaná štava (krivka 1a, 1b)—progresívne predčerená štava (krivka 2a, 2b). Krivky označené a znázorňujú závislosť strednej rýchlosti zahustenia \bar{V}_0 od tlaku p :

$$\bar{V}_0 = f(p)$$

Krivky označené b opisujú závislosť správnej hodnoty strednej rýchlosti zahustenia od tlaku p :

$$\frac{\bar{V}_0}{H_0} = f(p)$$

Za jednotkovú výšku suspenzie sa volila výška $H_0 = 10$ cm.

Krivky $\bar{V}_0 = f(p)$ sú svojím tvarom veľmi blízke priamkam. Ich priebeh je podobný priebehu priamok, ktoré zistil autor metódy [11, 12]. Podľa jeho pôvodného postupu dal by sa teda koeficient adhézie vyčíslíť aj pri týchto systémoch, najmä pri disperziách koagulačného typu (diagram 7). Hodnota redukovanej strednej rýchlosti zahustenia $\frac{\bar{V}_0}{H_0}$, ktorá v prípade, že $\tau_2 - \tau_1 = \text{konšt.}$, je jedine smerodajná pre výpočet koeficienta adhézie, klesá však mierne so stúpajúcim tlakom a stáva sa pri vyšších tlakoch zhruba konštantnou. Toto experimentálne zistenie protirečí teoretickým úvahám.

Z rozboru experimentálnych údajov vyplýva, že koeficient vzájomnej adhézie častíc suspenzie sa nedal navrhovanou metódou stanoviť. Vo svojich teoretických úvahách autor metódy opomenul pri voľbe integračného intervalu $\tau_2 - \tau_1 = \text{konšt.}$ redukovať stredné rýchlosti zahustenia na jednotkovú výšku suspenzie. Z experimentálne stanoveného priebehu funkcie $\frac{\bar{V}_0}{H_0} = f(p)$ je však zrejmé, že koeficient adhézie sa nedal stanoviť ani vtedy, ak sa počítalo správne s redukovanou strednou rýchlosťou zahustenia $\frac{\bar{V}_0}{H_0}$.

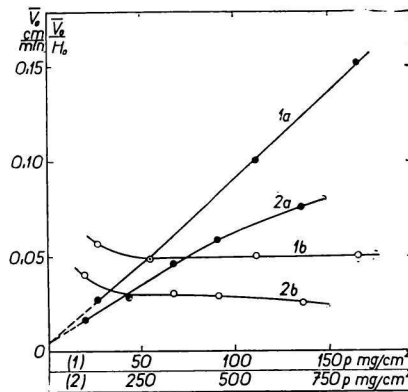


Diagram 6. Závislosť strednej rýchlosti zahustenia suspenzie od tlaku.
 na osi úsečiek: tlak p [mg/cm^2]; $p \sim H_0$
 na osi poradníc: stredná rýchlosť zahustenia \bar{V}_0 [$cm/min.$] (krivky 1a, 2a)
 redukovaná stredná rýchlosť zahustenia $\bar{V} = \frac{\bar{V}_0}{H_0}$ (krivky 1b, 2b)

- 1 vápenné mlieko
 2 suspenzia častíc $CaCO_3$ v roztoku sacharózy za prísady polyelektrolytu

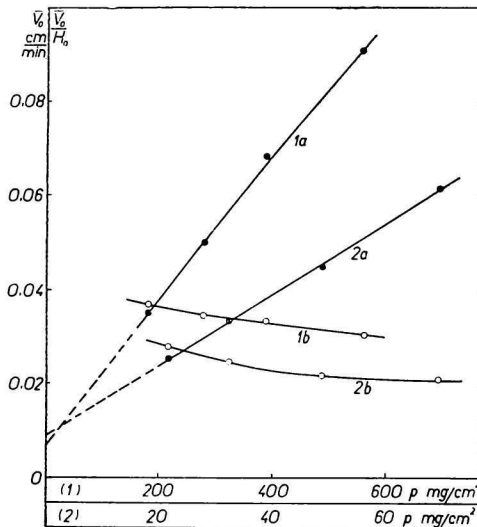


Diagram 7. Závislosť strednej rýchlosti zahustenia suspenzie od tlaku.
 na osi úsečiek: tlak p [mg/cm^2]; $p \sim H_0$
 na osi poradníc: stredná rýchlosť zahustenia \bar{V}_0 [$cm/min.$] (krivky 1a, 2a)
 redukovaná stredná rýchlosť zahustenia $\bar{V} = \frac{\bar{V}_0}{H_0}$ (krivky 1b, 2b)

- 1 I. saturovaná šťava
 2 progresívne predčerená šťava

Súhrn

Experimentálne sa prešetrila možnosť použitia metódy E. F. Kurgajeva na stanovenie koeficienta adhézie. Merania sa vykonali pre suspenzoidy štiav cukrovarníckej výroby a pre niektoré modelové systémy (t. j. pre disperzie koagulačného, ako aj kondenzačného typu).

Hodnotila sa kompresibilita disperzného podielu pri sedimentácii. Merania ukázali, že v prípade systémov, kde sa výrazne prejavuje agregácia častíc, nemusí sa pri nižších tlakoch ešte vytvárať homogénna priestorová štruktúra sedimentu, ale jednotlivé vločky si tu zachovávajú čiastočne svoj tvar.

Podrobnejšie sa rozobrali teoretické základy metódy. Z rozboru vyplynulo, že autor metódy opomenul pri svojich teoretických úvahách pri voľbe integračného intervalu $\tau_2 - \tau_1 = \text{konšt.}$ redukovať strednú rýchlosť zahustenia na jednotkovú výšku suspenzie. Z experimentálne stanoveného priebehu funkcie $\frac{\bar{V}_0}{H_0} = f(p)$ je však zrejmé, že koeficient adhézie sa nedal stanoviť ani vtedy, ak sa správne počítalo s redukovanou strednou rýchlosťou zahustenia $\frac{\bar{V}_0}{H_0}$ teoreticky zdôvodnenou. Nie je preto možné uvedenou metódou stanoviť objektívnu charakteristiku adhézných síl medzi časticami suspenzie.

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФИЦИЕНТА АДГЕЗИИ ЧАСТИЦ СУСПЕНЗИЙ

РУДОЛЬФ КОН

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук в Братиславе

В предлагаемой работе экспериментально исследовалась возможность применения метода Кургаева для определения коэффициента адгезии. Измерения проводились у суспензoidов из соков сахарной промышленности и у некоторых модельных систем (т. е. у дисперсий как коагуляционного так и конденсационного характера).

При том обсуждался вопрос о компрессионной способности диспергированной части при седиментации. Измерения показали, что у систем, у которых явно проявляется агрегация, при низших давлениях еще не должна получаться гомогенная пространственная структура седимента, но одиночные хлопья все же сохраняют частично свою форму.

Подробнее разбирались теоретические основы метода. Из этого исследования выяснилось, что автор метода упустил при своих теоретических соображениях при выборе интегрируемого интервала $\tau_2 - \tau_1 = \text{конст.}$ редуцировать среднюю скорость загущения на единицу высоты суспензии. Из экспериментального определения хода функции $\frac{\bar{V}_0}{H_0} = f(p)$ становится ясным, что коэффициент адгезии нельзя определить и тогда, если бы и правильно считалось с редуцированной средней скоростью загущения $\frac{\bar{V}_0}{H_0}$, под-

ложеной теоретически. Приведенным методом поэтому не представляется возможным определить объективную характеристику адгезных сил между частичками суспензии.

Поступило в редакцию 2. 3. 1962 г.

ZUR METHODIK DER BESTIMMUNG DES ADHÄSIONSKOEFFIZIENTEN DER TEILCHEN VON SUSPENSIONEN

RUDOLF KOHN

ČSAV, Chemisches Institut an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften
in Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird experimentell die Möglichkeit der Heranziehung der Methode von Kurgajev für die Bestimmung des Adhäsionskoeffizienten untersucht. Die Messungen wurden bei Suspensoiden von Säften aus der Zuckerfabrikation und bei einigen Modellsystemen durchgeführt (d. i. bei Dispersionen, sowohl bei solchen des Koagulationstyps, als auch des Kondensationstyps).

Diese Abhandlung befasst sich mit der Kompressibilität des dispersen Anteils bei der Sedimentation. Die Messungen ergaben, dass sich bei Systemen, bei denen eine Teilchenaggregation ausgeprägt zum Ausdruck kam, bei niedrigen Drücken noch keine homogene Raumstruktur des Sediments ausbilden muss, sondern dass die einzelnen Flocken hier teilweise ihre Gestalt bewahren.

Die theoretischen Grundlagen dieser Methode wurden ausführlicher auseinandergesetzt. Aus dieser Analyse ging hervor, dass es der Autor dieser Methode bei seinen theoretischen Erwägungen unterlassen hat, bei der Wahl des Integrationsintervalls $\tau_2 - \tau_1 = \text{konst.}$ die mittlere Eindickungsgeschwindigkeit auf die Einheitshöhe der Suspension zu reduzieren. Aus dem experimentell ermittelten Verlauf der Funktion $\frac{\bar{V}_0}{H_0} = f(p)$ wird jedoch offenbar, dass sich der Adhäsionskoeffizient auch dann nicht bestimmen liess, wenn man richtig mit der reduzierten mittleren theoretisch begründeten Eindickungsgeschwindigkeit $\frac{\bar{V}_0}{H_0}$ die Berechnung durchgeführt hat. Es ist deshalb nicht möglich, unter Zuhilfenahme der angeführten Methode die objektive Charakteristik der adhäsiven Kräfte zwischen den Teilchen der Suspension zu bestimmen.

In die Redaktion eingelangt den 2. 3. 1962

LITERATÚRA

1. Vsesojuznaja konferencija po kolloidnoj chimii, Kijev 1952, Trudy tretej vsesojuznoj konferencii po kolloidnoj chimii. Moskva 1956. — 2. Eirich F. R., *Rheology, Theory and Application I—III*, New York 1958—1959. — 3. Buzágh A., *Praktikum z kolloidiky*, Bratislava 1958 (Budapest 1954). — 4. Kuhn A., *Kolloidchemisches Taschenbuch*, Leipzig 1960. — 5. Vejler S. J., Rebinder P. A., Dokl. Akad. nauk SSSR 4, 354 (1945). — 6. Trapeznikov A. A., Vestnik Akademii nauk SSSR, Nr. 6, 70 (1960). — 7. Buzágh A., Dux K., Kolloid-Z. 83, 279 (1939). — 8. Garner F. H., Nutt C. W., Mohtadi M. F., J. Inst. Petr. 39, 677 (1953). — 9. Bischoff E., Z. physik, Chem. 213, 265 (1960). — 10. Bischoff E., Kolloid-Z. 168, 8 (1960).

11. Kurgajev E. F., *Kolloid. ž.* 19, 73 (1957). — 12. Kurgajev E. F., *Metody opredelenija fizičeskich parametrov kontaktnoj sredy v osvetitele*. VNII Železnodorožnogo transporta, Inform. pismo Nr. 411, Moskva 1957. — 13. Schmidt N. O., *Int. Sugar J.* 61, 263 (1959). — 14. Kurgajev E. F. (osobné oznámenie z decembra 1961). — 15. Yoshioka N., Hotta Y., Tanaka S., *Chem. Eng. (Japan)* 19, 616 (1955).

Do redakcie došlo 2. 3. 1962

Adresa autora:

Dr. inž. Rudolf Kohn, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.