

MECHANISMUS PEPTIZACE KONCENTROVANÝCH JÍLOVÝCH SUSPENZÍ

PAVEL VYČUDILÍK

Výzkumný ústav, nové keramiky, 360 08 Karlovy Vary-Březová

Došlo 19. 4. 1974

Suspenze kaolínů „ztekutitelných“ a „neztekutitelných“, peptizované různými elektrolyty, byly měřeny rotačním viskozimetrem. Podle průběhu deformačních křivek bylo usuzováno na stav koagulace—peptizace v suspenzi. Porovnání normálních koncentrací kationtů při dosažení optimální peptizace ukázalo, že tyto hodnoty jsou blízké pro základní elektrolyty (Na_2CO_3 , NaOH , NaF) a přitom mnohem nižší než výměnná kapacita suroviny. Se skupinou elektrolytů, obsahujících koloidní anion, bylo dosaženo dokonalejší peptizace při ještě menší iontové výměně. Velmi zřetelné rozdíly mezi oběma skupinami elektrolytů se projevily na „neztekutitelných“ surovinách. Rozbor těchto skutečností ukazuje, že při stabilizaci jílových suspenzí se uplatňují dva pochody současně:

1. vznik elektrostatických odpulivých sil kationtovou výměnou,
2. vznik pevné lyosféry při adsorpci ochranného koloidního aniontu.

ÚVOD

Vodné disperze, obsahující v pevné fázi jílové minerály, jsou důležitým meziproduktem v keramickém průmyslu i mnoha dalších odvětvích.

Stabilizace koloidních suspenzí o nízké koncentraci je předmětem zkoumání víceméně pouze na poli fyzikální chemie. Při přechodu k vyšším koncentracím pevné fáze je stabilizace spojena s výraznými změnami vnějších mechanických vlastností. Přechod od koagulované soustavy k peptizované-stabilizované soustavě znamená nejen kvantitativní, ale především kvalitativní změnu vlastností, rozhodujících v technologickém procesu. Poznání mechanismu stabilizace je proto nezbytným předpokladem pro řízení tohoto procesu a v provozních aplikacích má značné ekonomické důsledky.

TEORETICKÁ ČÁST

Teorie stabilizace

Částice látky jsou k sobě vázány silami fyzikálně chemického charakteru. Tyto přitažlivé síly jsou velké u pevných látek, malé u plynů. Jejich účinek je prostorový, a proto na povrchu pevné látky jsou vyrovnány jen částečně. Nenasycená část vytváří silové pole, které v koloidní soustavě přitahuje ostatní částice. Touto zjednodušenou představou si můžeme vysvětlit existenci přitažlivých Van der Waalsových sil v suspenzích. Van der Wallsovy síly jsou sice relativně malé ve srovnání s iontovou nebo kovalentní vazbou, ale jejich dosah je největší, a proto se nejvíce v suspenzích při agregaci částic uplatní [1].

Pokud by mezi částicemi v suspenzi působily pouze přitažlivé síly, došlo by k úplné koagulaci a sedimentaci. Pouze současná existence odpulivých sil

mezi částicemi umožňuje stabilizovat suspenzi do té míry, že v ní zůstanou pouze izolované částice. Mechanismus vzniku odpudivých sil vysvětlují dvě základní teorie. Silové pole na povrchu pevné fáze přitahuje i molekuly disperzní kapaliny. Je-li povrch dostatečně lyofilní, vzniká na něm adsorpce kapaliny pevně vázaná vrstvička — lyosféra. Kapalina v této vrstvičce ztrácí své viskózní vlastnosti a chová se pružně — jako pevná látka. Mechanická pevnost lyosféry zabraňuje úplnému přiblížení částic. Je-li lyosféra dostatečně pevná a tlustá, takže přesáhne působení Van der Waalsových sil, vede její vznik k potlačení koagulace. Z těchto představ — na vzniku lyosféry a jejich vlastnostech — je založena teorie stabilizace koloidních soustav podle Derjagina a Landaua [2]. Ionty přítomnými v roztoku se ovlivňuje lyofilizace nebo lyofobizace povrchu, a tím i kvalita a tloušťka lyosféry.

Druhá teorie vychází z předpokladu, že hlavní příčinou odpudivých sil je elektrický náboj částic, které mohou mít zcela lyofobní povrch. Působí-li náboj na dosti velké vzdálenosti, aby překonal působení přitažlivých Van der Waalsových sil, potom jsou částice se stejným nábojem odpuzovány elektrostatickými silami. Suspenze je tak stabilizována vůči koagulaci. Teorii stabilizace koloidních suspenzí detailně matematicky zpracovali Verwey a Overbeek [3].

Elektrická dvojvrstva

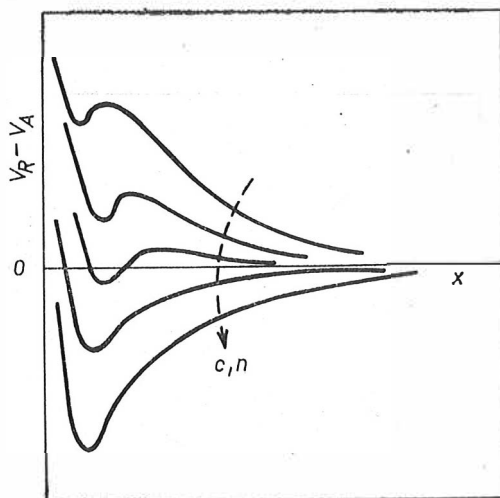
Stabilizace elektrostatickými odpudivými silami nejlépe vysvětluje mechanismus ztekucování jílových suspenzí. Má-li částice v suspenzi elektrický náboj, přitahuje z roztoku (disperzního prostředí) ionty s opačným nábojem a na povrchu částice se vytvoří elektrická dvojvrstva. Strukturu elektrické dvojvrstvy popisují různé modely. Mezi nabitým povrchem částice a roztokem je elektrický potenciál, klesající od maxima na pevném povrchu do minima v roztoku. Jednotlivé modely se liší v představě charakteru vnější vrstvy, obsahující protiionty [4]. Ve všech případech je druhem, valencí a koncentrací přítomných iontů určen charakter elektrické dvojvrstvy a průběh elektrického potenciálu. S rostoucí koncentrací a mocenstvím iontů se elektrická dvojvrstva stlačuje k oblasti působení přitažlivých sil, takže se může uplatňovat koagulace. Chování soustavy je určeno výsledným průběhem přitažlivých a odpudivých sil mezi částicemi. Obecný průběh výsledného potenciálu mezi dvěma deskovitými částicemi je na obr. 1 (podle [3]).

Soustava přechází do stavu s minimálním potenciálem. Proto soustavy, jejichž závislost $V(x)$ leží nad osou x , budou peptizovat. Soustavy, jejichž závislost $V(x)$ leží pod osou x , budou stabilní v koagulovaném stavu, kdy vzdálenost mezi částicemi odpovídá minimální energii soustavy.

Velikost přitažlivých sil je určena charakterem pevné a kapalně fáze. Volbou vhodných iontů v příhodné koncentraci lze dosáhnout toho, že mezi částicemi převládou elektrostatické odpudivé síly. Elektrický náboj povrchu částic je podmínkou vzniku elektrostatických odpudivých sil. Dlouho se předpokládalo, že záporný náboj jílových částic vzniká prostou adsorpcí OH^- iontů. Přítomnost OH^- iontů v suspenzi byla proto dlouho považována za nezbytnou při ztekucování [5] a jako vhodná ztekucovaadla připadaly v úvahu pouze uhličitany a hydroxidy (6). Předpoklad nezbytnosti OH^- iontů při ztekucování byl vyvrácen ztekucovacím účinkem řady látek nevnášejících OH^- ionty.

Vznik záporného náboje částic byl později vysvětlen izomorfními substitu-

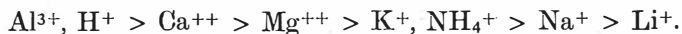
cemi v mřížce trojvrstevných minerálů [7] a hydrolyzou přerušených vazeb Si—O—Si, Al—O—Al na olámaných hranách destiček v kaolinitu [8].



Obr. 1. Závislost výsledného potenciálu mezi dvěma částicemi na jejich vzdálenosti x při koncentraci iontů v roztoku c a mocenství n . V_R — potenciál odpuzivých sil, V_A — potenciál přitažlivých sil.

Výměnná adsorpce

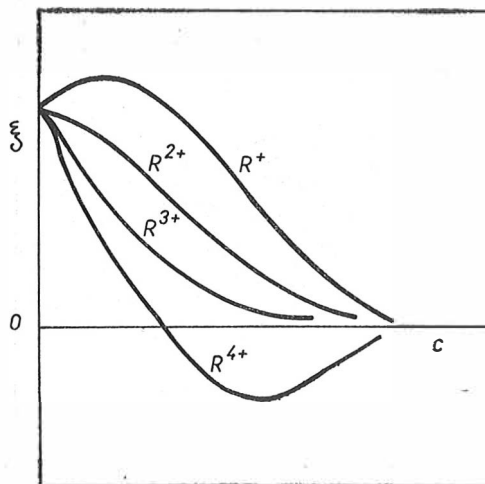
Jílové minerály obsahují adsorbované ionty i v suchém stavu. Ve styku s kapalnou fází tyto ionty vytvářejí vnější část elektrické dvojvrstvy, jejíž vlastnosti jsou však ovlivněny také ionty přidanými do roztoku. Ve vnější části elektrické dvojvrstvy jsou všechny ionty vyměnitelné. V iontové výměnné adsorpci spočívá obecně uznávaný mechanismus ztekucování. Pořadí adsorbovatelnosti iontů je určeno lyotropními řadami — podle velikosti iontu a náboje. Hofmeisterova řada udává pořadí adsorbovatelnosti kationtů, zejména se uplatňujících u jílových minerálů. Pořadí odpovídá rostoucím hydratačním teplům, velikosti hydratovaného iontu a s výjimkou H^+ iontu i klesajícímu mocenství [9]:



Podle řady klesá pevnost vazby kationtu k jílové částici, tím se současně roztahuje elektrická dvojvrstva a prostorově rozšiřuje účinek elektrostatických odpuzivých sil. Vliv mocenství iontů je velmi výrazný — jednomocné ionty ve vhodné koncentraci suspenzi stabilizují, dvojmocné ionty ve stejné koncentraci koagulují, u vícemocných iontů stačí ke koagulaci velmi malá koncentrace. Tento vliv je patrný ze závislosti zeta-potenciálu na koncentraci a mocenství iontů. Zeta-potenciál představuje elektrický náboj částice vůči roztoku na pohybovém rozhraní — mezi vrstvičkou pevně vázané kapaliny a volnou kapalinou. Jednomocnými ionty lze v určité koncentraci dosáhnout maximálního

elektrického potenciálu, kdežto další přídavek či přítomnost jiných iontů způsobí pokles zeta-potenciálu [4], viz. obr. 2.

Na původním jílovém minerálu jsou zpravidla adsorbovány vícemocné kationty Ca^{2+} , Mg^{2+} , v menší míře Na^+ . Proto dispergací jílu v destilované vodě dostáváme koagulovanou suspenzi. Přídavek jednomocných kationtů ke sta-



Obr. 2. Závislost zeta-potenciálu částice (ξ) na koncentraci c a valenci kationtů v roztoku.

bilizaci suspenze nestačí. Je nutno uvolnit vazbu původního adsorbovaného iontu k jílu, a to přídavkem aniontu, který tvoří s původním kationtem málo disociovanou sloučeninu — sraženinu, komplex. Proto pro Ca-jíl je vhodné ztekucovadlo Na_2CO_3 , vytvářející nerozpustný CaCO_3 , pro H-jíl je nejvhodnější NaOH , vytvářející málo disociovanou vodu. Tento mechanismus byl experimentálně ověřen i na netypických příkladech. Uměle připravený Ba-kaolinit se nejlépe ztekutil s Na_2SO_4 [10] — vznikl nerozpustný BaSO_4 ; pokud bychom měli Ag-jíl, potom by bylo možno ke ztekucení použít i NaCl .

Účinnost iontové výměny

Platnost uvedeného mechanismu byla mnohokrát ověřena přidáním různých kationtů k různým surovinám. Existuje však řada surovin, u nichž tento mechanismus selhává. Přídavkem ztekucovadla se sice dosáhne snížení viskozity suspenze, ale ani při optimální peptizaci (minimální viskozitě) se nepodaří odstranit mez toku. Potlačení meze toku, tedy skutečné peptizace suspenze, se dosáhne pouze přídavkem látek, kde vedle stabilizujícího kationtu působí i anion.

V tomto směru je velmi názorná práce Kvjatkovské a Černova [11]. Tito autoři ztekucovali různými ztekucovadly řadu surovin, z nichž část byla ztekutitelná pouze elektrolyty s koloidním aniontem (křemičitany a fosforečnany).

Analytickým sledováním jednoznačně prokázali, že při ztekucování došlo k adsorpci aniontu na pevnou fázi. Dodatečným přídatkem koloidního aniontu (H_2SiO_3) se podařilo dosáhnout peptizace i ztekucovadlem jinak neúčinným ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Takovými účinky se vyznačují nejen fosforečnany a křemičitany, ale i řada dalších látek.

Z přírodních jsou neznámější humináty, ze syntetických se průmyslově uplatňují polyakryláty.

Kvalitativně odlišný charakter ztekucovadel s koloidním aniontem se projevuje i na surovinách jinak dobře ztekutitelných. Odstraněním organického podílu z kaolínu přestávají být účinné klasické peptizátory (Na_2CO_3 , NaOH) a peptizace se dosáhne pouze opětovným přidáváním ochranného koloidu — účinného makromolekulárního aniontu.

To prokázali např. Pospíšil a Mangel na sedleckém kaolínu [12]. Vliv nepřítomnosti organického podílu je zvláště zřejmý ze skutečnosti, že i suspenze čistého Na-kaolinitu, připraveného ze sedleckého kaolínu, zbaveného organického podílu, má značnou mez toku [13] — není tedy peptizovaná.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Metodika měření

U koncentrovaných suspenzí kaolínů, peptizovaných různými elektrolyty, byly měřeny závislosti tečného napětí τ na rychlosti deformace D — visko-metrické deformační křivky $\tau(D)$. Měření bylo prováděno na rotačním viskozimetru typu Rheotest 2, výroby Medingen-Werke (NDR). Suspenze byly měřeny soustavou pouzdro—válec s poměrem $r/R = 0,981$. Přístroj má různé přepínání rychlostí, ručně byly odečítány hodnoty τ . Hodnoty D byly vypočteny z otáček rotujícího válce za předpokladu newtonského chování suspenze. Ukázalo se, že při dané hodnotě r/R se na deformačních křivkách mnohem více uplatňují vlivy vnitřní struktury suspenze, než zanedbání složité a obtížné korekce na nelineární průběh rychlosti v mezeře mezi válci [14]. Odečtené hodnoty byly vyneseny jako grafická závislost $\tau(D)$. Z průběhu této závislosti bylo usuzováno na průběh a stav stabilizace suspenze, přechod koagulace—peptizace.

Měřené suspenze

Suspenze byly připravovány ze tří odlišných typů kaolínů:

1. kaolín Sedlec, reprezentující surovinu dobře ztekutitelnou všemi ztekucovadly — označen K 1;
2. cizozemský kaolín, označovaný jako „neztekutitelný“, přítom s malým podílem jemných částic a nízkou mechanickou pevností — K 2;
3. cizozemský kaolín „neztekutitelný“, s vyšší jemností, vysokou pevností — K 3.

V tabulce I jsou tyto materiály charakterizovány některými vlastnostmi, které jsou ve vztahu k deformačním vlastnostem jejich suspenzí.

Tabulka I

Vlastnosti měřených kaolínů

Surovina	cec	S	P	F	Sl	S	M
K 1	9,1	20,0	52	25	10	—	—
K 2	5,15	13,0	35	5,1	8	15	—
K 3	15,1	35	17	66	13	10	20

cec — výměnná kapacita kationtů (mekv/100 g) sušiny), stanovená adsorpcí metylénové modře

S — měrný povrch (m^2/g) stanovený adsorpcí etylenglykolmonoethyléteru

P — podíl částic (%) pod $2 \mu m$, určený sedimentací

F — pevnost v lomu po vysušení (kp/cm^2) na $105^\circ C$, litá tělíska

P — podíl částic (%) pod $2 \mu m$, určený sedimentací

Sl — slídový minerál

S — minerál se smíšenou strukturou

M — trojvrstevný minerál typu montmorillonitu

Sl, S, M — zastoupení mineralogických příměsí vedle kaolinitu, hodnoty jsou pouze poměrné, odpovídající výše maxim na difraktogramu

Navážka vysušeného materiálu byla rozplavována rotační míchačkou v destilované vodě, k níž byl předem pipetován roztok elektrolytu. Suspenze byla měřena po 24 hodinách po rozplavení. U viskózních suspenzí byla koncentrace kontrolována měřením objemové hmotnosti.

Deformační křivky suspenzí kaolínu K 1

Průběh deformačních křivek v průběhu ztekucování běžnými elektrolyty je známý: Suspenze přechází z koagulovaného stavu, kdy se chová jako pseudoplastická hmota, do peptizovaného stavu, kdy se blíží k newtonské kapalině. Přitom se zmenšuje plocha hysterezní smyčky a řádově klesá viskozita. Na obr. 3 je znázorněn tento průběh pro suspenze s 50 % vody a různým přídatkem Na_2CO_3 .

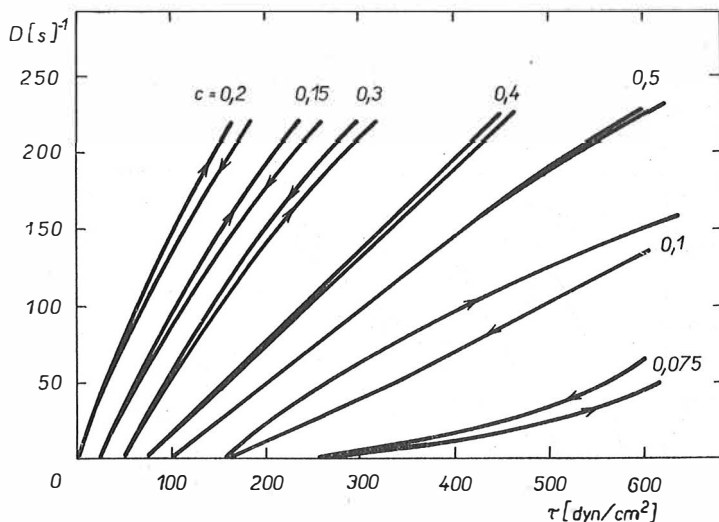
Tyto suspenze představují částečně až úplně peptizovanou soustavu. Při přechodu ke koagulované struktuře odpor vůči toku rychle roste a pro měření je nutno užít méně citlivou soustavu válců. Suspenze s 50 % vody bez elektrolytu má při $D = 10s^{-1} \tau > 3000 \text{ dyn/cm}^2$.

Z grafu na obr. 3 si můžeme vyjádřit ztekucovací křivku — závislost zdánlivé viskozity η na přídatku ztekucovadla c . Na obr. 4 je průběh $\eta(c)$ pro $D = 50 s^{-1}$.

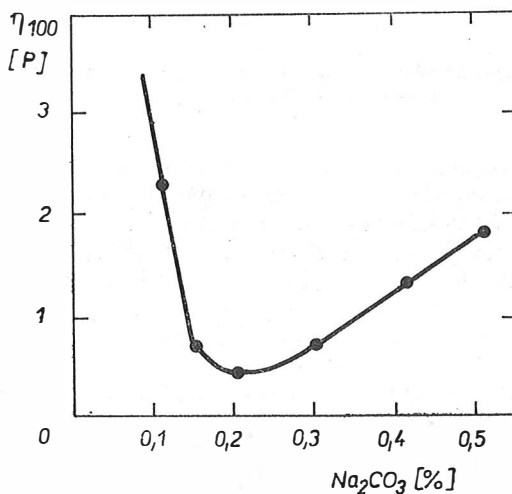
Na ztekucovací křivce je vidět, že před optimem dochází k velkému poklesu viskozity, po prodlevě v minimu viskozita zase pomalu roste. Je nutno si povšimnout, že množství elektrolytu v minimu zdaleka neodpovídá výměnné kapacitě surovina:

Suspenze byly připraveny z navážky 60 g sušiny, k vlastnímu měření bylo použito 25 ml suspenze.

0,18 % Na_2CO_3 odpovídá 3,4 mekv Na^+ /100 g, kdežto cec je 9 mekv/100 g:
 1 mekv Na^+ ... 23 mg, 0,1 % Na_2CO_3 ... 100 mg Na_2CO_3 /100 g... $100 \cdot \frac{46}{106} =$
 43,3 mg Na^+ /100 g..... $43,3/23 = 1,9$ mekv Na^+ /100 g optimum 0,18 %
 Na_2CO_3 $0,18 \cdot 1,9 = 3,4$ mekv Na^+ /100 g.



Obr. 3. Deformační křivky 50 % suspenzí K 1 s různým přídatkem Na_2CO_3 .
 c — obsah Na_2CO_3 (%|sušina), D — deformační rychlost, τ — tečné napětí.

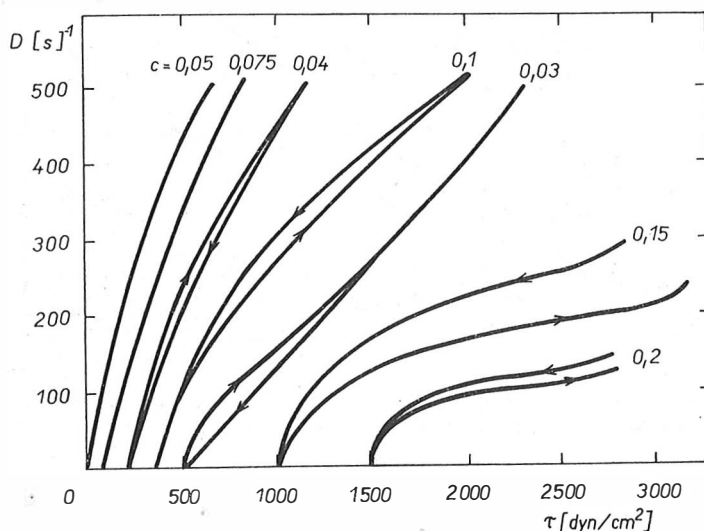


Obr. 4. Závislost zdánlivé viskozity 50 % suspenze K 1 na přídatku Na_2CO_3 .
 η_{100} — zdánlivá viskozita při $D = 100\text{s}^{-1}$

Charakter deformačních křivek suspenzí s dalšími elektrolyty je stejný, liší se pouze dosažené hodnoty viskozity a potřebné koncentrace elektrolytu:

NaOH $\eta_{100} = 1,3$ P při $c = 0,1$ %...2,2 mekv Na⁺/100 g
 NaF $\eta_{100} = 0,55$ P při $c = 0,14$ %...3,2 mekv Na⁺/100 g
 Li₂CO₃ $\eta_{100} = 0,85$ P při $c = 0,11$ %...3,0 mekv Na⁺/100 g
 LiF $\eta_{100} = 0,7$ P při $c = 0,075$ %...3,0 mekv Na⁺/100 g
 η_{100} — zdánlivá viskozita suspenze při $D = 100$ s⁻¹.

Kvalitativně jsou odlišné deformační křivky s elektrolyty, jejichž anion má koloidní vlastnosti. Zejména markantní je to na suspenzi, peptizované vodním sklem, viz. obr. 5.



Obr. 5. Deformační křivky 50 % suspenze K 1 s různým přidavkem vodního skla. c — obsah vodního skla (%/sušina).

Proti běžným suspenzím je průběh komplikovanější. Před dosažením i po dosažení optimální peptizace se na deformačních křivkách projevují výrazné dilatantní efekty ($d^2\tau/dD^2 > 0$) už při nízkých deformačních rychlostech. Z toho vyplývá různý průběh ztekucovacích křivek podle toho, za jakých podmínek (hodnotách. D) si vyjádříme zdánlivou viskozitu, jak je zřejmé z obr. 6.

U vodního skla je proti předchozím látkám pozoruhodná poloha optima peptizace:

$$\eta_{100} = 0,3 \text{ P při } c = 0,06 \text{ \%...1,0 mekv Na/100 g}$$

(vypočteno z obsahu Na₂O ve vodním skle).

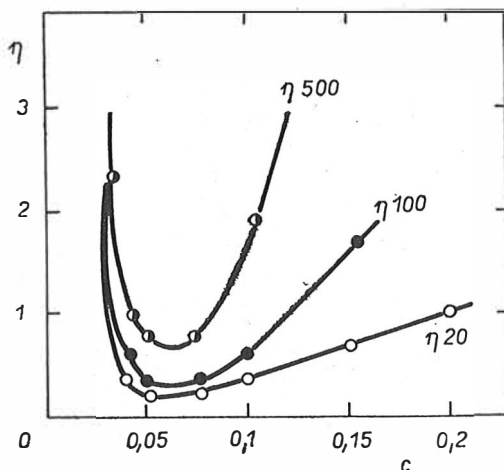
Podobný charakter má peptizace suspenzí i s jinými elektrolyty, i když dilatantní efekt není vždy tolik markantní:

Na-sůl s huminátovým aniontem $\eta_{100} = 0,4$ P při 1,0 mekv Na⁺/100 g,

Na-sůl s polykrylátovým aniontem $\eta_{100} = 0,3$ P při 0,8 mekv Na⁺/100 g.

Rozdíly mezi oběma skupinami elektrolytů se více projeví při měření suspenzí se 45 % vody. Poloha optima je prakticky stejná, zdánlivé viskozity rostou o jeden řád:

- Na_2CO_3 η_{20} (při $D = 20 \text{ s}^{-1}$) = 3,5 P
 NaOH $\eta_{20} = 18 \text{ P}$ vodní sklo $\eta_{20} = 2,3 \text{ P}$
 NaF $\eta_{20} = 3,5 \text{ P}$ Na^+ + huminát $\eta_{20} = 1,7 \text{ P}$
 Li_2CO_3 $\eta_{20} = 7,1 \text{ P}$ Na^+ + syntetická tříslovina $\eta_{20} = 1,9 \text{ P}$
 LiF $\eta_{20} = 5,2 \text{ P}$ Na^+ + polyakrylát $\eta_{20} = 1,25 \text{ P}$



Obr. 6. Závislost zdánlivé viskozity η (Poise) 50 % suspenze K 1 na přidavku vodního skla při různé deformační rychlosti.
 c — obsah vodního skla (%sušina).

Při této koncentraci jsou na deformačních křivkách mnohem výraznější různé projevy newtonského chování, zásadní charakter však zůstává. Ještě v suspenzi se 40 % vody je možno určovat tyto defekty, ale praktické měření je obtížnější.

Deformační křivky suspenzí kaolínu K 2

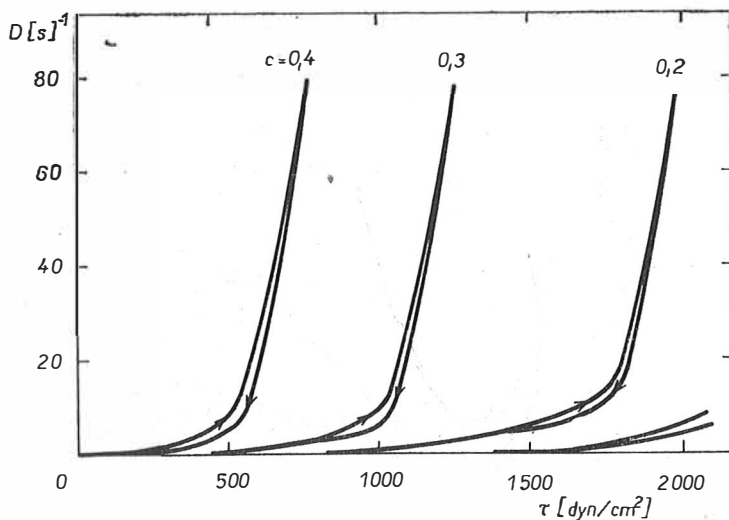
Suspenze se sodou zůstávají prakticky v koagulovaném stavu, vesměs mají Binghamovský charakter, jak je zřejmé z obr. 7.

Nejnižší mez toku suspenze byla nalezena při 7,6 mekv Na^+ /100 g kaolínu, což zřejmě není v relaci s výměnnou kapacitou (5,15 mekv/100 g). Přitom ve všech případech zůstává mez toku natolik vysoká, že o peptizaci nelze mluvit.

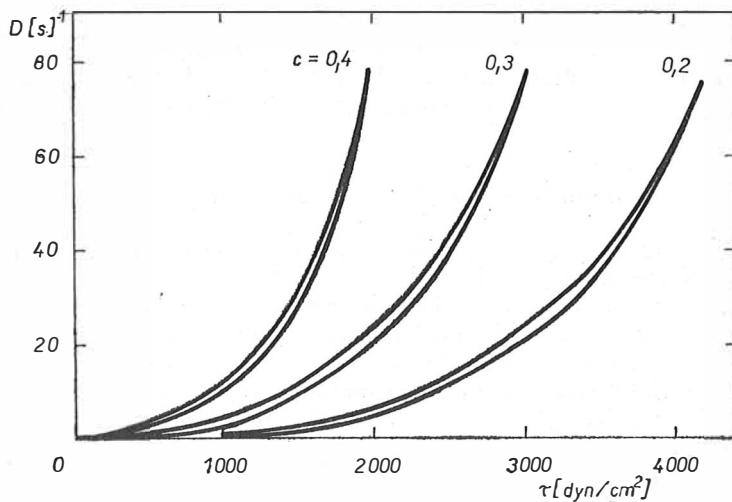
S přidavkem NaOH byla mez toku suspenze ještě vyšší. U suspenze s 0,08 % NaOH (2 mekv Na^+ /100 g), kdy byla mez toku nejnižší (při 45 % vody 1200 dyn/cm²), se charakter deformační křivky blížil téměř St. Venantově hmotě. Použitím Na -huminátu (se 3,5 % Na_2O) bylo dosaženo již při velmi malém přidavku potlačení meze toku, viz. obr. 8.

Vzhledem k malému obsahu Na^+ iontů by k úplné peptizaci bylo třeba podstatně více látky.

Použitím vodního skla se u suspenzí podařilo zcela odstranit mez toku. Křivky vykazují zejména při vyšším D anomální efekty, při nižších deformačních rychlostech klesá zdánlivá viskozita suspenze s 45 % vody pod 5 Poise, přitom přírůstek odpovídá 2,5 mekv $\text{Na}^+ / 100 \text{ g}$. Na obr. 9 jsou znázorněny deformační křivky těchto suspenzí.

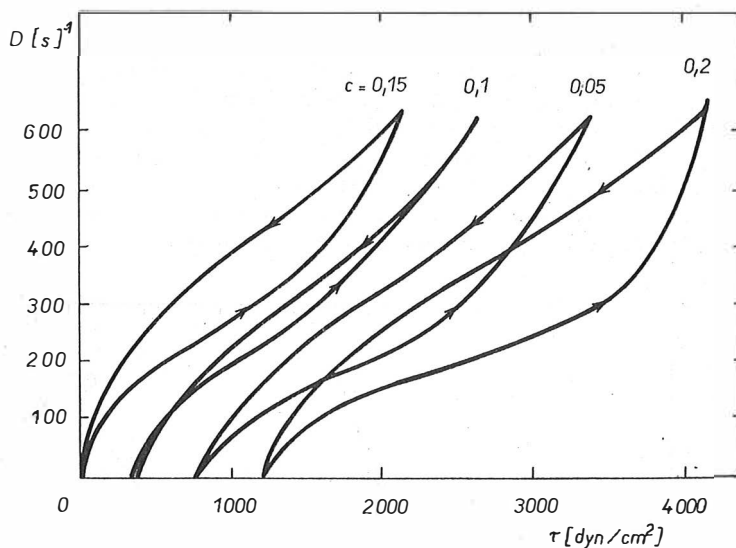


Obr. 7. Deformační křivky suspenze K 2 se 45 % vody a různým přírůstkem Na_2CO_3 .

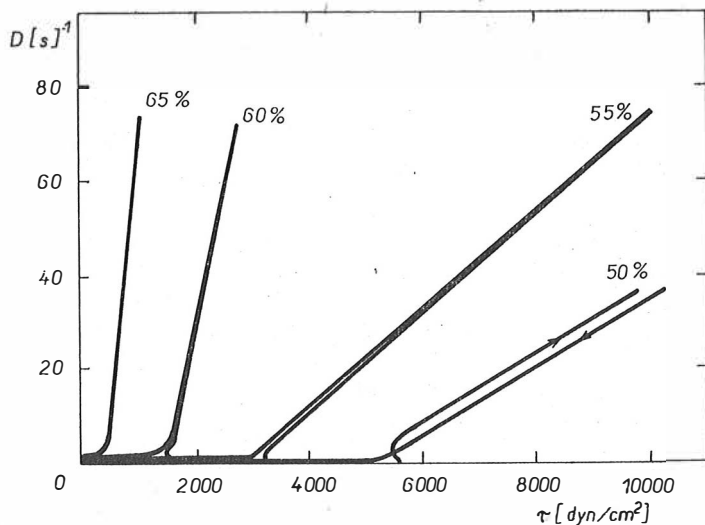


Obr. 8. Deformační křivky suspenze K 2 se 45 % vody s různým přírůstkem Na-huminátu.
 c — obsah Na-huminátu (%/sušina).

Nejdokonalejší peptizace suspenze se podařilo docílit účinkem $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, kdy byla nejen odstraněna mez toku, ale η_{100} poklesla pod 1 Poise. Na tento kaolín má pyrofosfát zřejmě velmi specifický účinek. U K 1 nebyl nalezen nijak výrazný efekt proti ostatním elektrolytům.



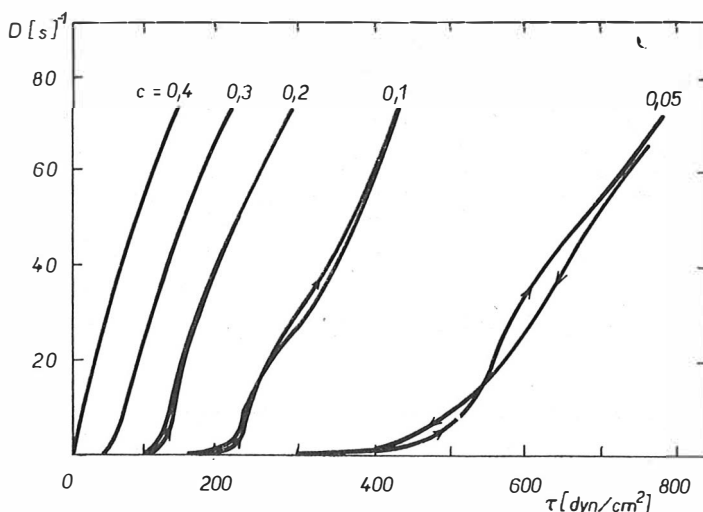
Obr. 9. Deformační křivky suspenze K 2 se 45 % vody a různým přidavkem vodního skla. c — obsah vodního skla (% sušina).



Obr. 10. Deformační křivky suspenze K 3 s různým obsahem vody.

Deformační křivky suspenzí kaolínu K 3

Suspenze tohoto kaolínu v destilované vodě se vyznačuje Binghamovým chováním se zcela vyhraněnou mezí toku, jak je vidět na obr. 10. Počátky deformačních křivek nejsou na něm posunuty. U tohoto kaolínu byly pokusy o peptizaci působením jednoduchých elektrolytů zcela bezvýsledné. Teprve působením Na^+ soli s koloidním aniontem se podařilo potlačit mez toku. Samotným Na-huminátem bylo dosaženo maximální peptizace při 2 % přídávku (3 mekv Na^+ /100 g), v 50 % suspenzi dosáhla viskozita $\eta_{20} = 9$ Poise. Podstatně menšího přídávku (ve váhové koncentraci) bylo zapotřebí při použití Na^+ soli s polyakrylátovým aniontem, jak je vidět na obr. 11. Na grafu není znázorněn průběh křivek po dosažení minimální viskozity. Je však velmi zřetelně vidět, jak suspenze přechází z koagulovaného stavu, Binghamovy hmoty, až k téměř newtonské kapalině. Srovnáme-li tyto suspenze se suspenzí K 1, je zřetelná i vyšší viskozita peptizované suspenze.



Obr. 11. Deformační křivky suspenze K 3 s 60 % vody a různým obsahem elektrolytu s polyakrylátovým aniontem.
c — přídavek (%/sušina).

DISKUSE A ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Vztah iontové výměny k výměnné kapacitě

Při peptizaci „ztekutitelného“ kaolínu K 1 anorganickými elektrolyty je vidět, že optima je prakticky dosaženo téměř při stejné koncentraci kationtu, vyjádříme-li si množství iontů modifikovanou normální koncentrací — v rozměrech výměnné kapacity. Fakticky bychom měli množství elektrolytu vyjadřovat ve vztahu k množství kapalné fáze, protože průběh iontové výměny v elektrické dvojvrstvě je určen koncentrací iontů v roztoku. Protože pracujeme ve srovnatelných koncentracích pevné fáze, nemůže dojít k velké chybě.

Výměnná kapacita kationtů v kaolínu K 1 je 9 mekv/100 g, z čehož je více než 80 % kationtů Ca^{++} . Teoreticky by mělo dojít k optimální peptizaci suspenze při úplné výměně Ca^{++} iontů za jednomocné ionty Li^+ nebo Na^+ . Ve skutečnosti optima bylo dosaženo přidavkem kolem 3 mekv kationtu, další přidavek vedl k růstu viskozity — zmenšování odpudivých sil mezi částicemi. Na tom se zřejmě podílí určitá disociace produktu, který vzniká z přidávaného aniontu a vytěšňovaného kationtu (CaCO_3 , CaF_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ apod.). Třebaže koncentrace iontů Ca^{++} , CO_3^{--} , HCO_3^- , OH^- je nízká, uplatňují se všechny na iontové síle roztoku — dochází ke stlačování elektrické dvojvrstvy a poklesu zeta-potenciálu, jak bylo znázorněno na obr. 2. Protože na iontové síle roztoku se podílí všechny ionty, tedy i ionty adsorbované na kaolín a jím vnesené, znamená to, že dosažitelná peptizace a potřebné množství stabilizujícího elektrolytu je ovlivněno výměnnou kapacitou kaolínu i koncentrací suspenze. Prakticky to znamená, že při nižších koncentracích suspenze se optimum ztekucení bude posunovat k vyšším dávkám elektrolytu. Ke zjištění zřetelného rozdílu by však bylo třeba dostatečně odlišných koncentrací.

V užitých skupině elektrolytů bylo podstatně horších výsledků dosaženo s NaOH. To si snadno vysvětlíme, porovnáme-li rozpustnost $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s CaF_2 a CaCO_3 . Vzhledem k vyšší koncentraci iontů v roztoku se dříve dosáhne maxima peptizace a současně s tím je peptizace menší. Situace by se samozřejmě změnila, pokud bychom porovnávali účinek elektrolytů na kaolín s hlavním zastoupením H_3^+O kationtu. Potom by bylo právě s NaOH dosaženo nejlepších výsledků.

Použití Li^+ kationtu nepřineslo v tomto případě lepší výsledky než s Na^+ kationty.

Pokud bychom pracovali ve zředěné suspenzi a s čistým Na-jílem a Li-jílem, byly by výsledky asi zřetelnější.

Průběh deformačních křivek s postupem peptizace není obtížné vyložit: Lineární průběh, newtonské chování odpovídá stavu, kdy se částice chovají navzájem nezávisle, popř. přitažlivé síly mezi nimi jsou menší než síla, která je rozrušuje při měření. S klesající velikostí odpudivých sil se posunuje oblast D , kdy se pohybem podaří přerušit přitažlivé síly částic — z toho vyplývá pseudo-plastické chování. Binghamovský charakter odpovídá stavu, kdy pevná fáze tvoří téměř spojitou strukturu rozrušující se skokem.

Uplatnění aniontu při peptizaci

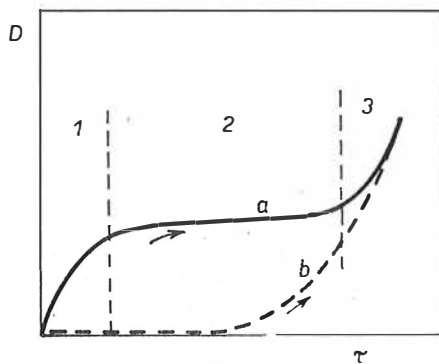
Poněkud odlišné výsledky dává druhá skupina elektrolytů — Na^+ kationt + makromolekulární koloidní anion. Vesměs bylo dosaženo dokonalejší peptizace — nižší viskozity suspenze v minimu. Přitom je dosažená kationtová výměna mnohem nižší než v prvním případě — kolem 1 mekv Na^+ proti 3 mekv Na^+ u první skupiny. Z toho nezbytně plyne, že na dosažení stabilizace soustavy, tj. na peptizaci suspenze, se podílí současně přidávaný anion. Že se tento anion adsorbuje na částice, bylo v případě křemičitanu analytickou cestou přímo dokázáno [11]. Adsorpci tohoto koloidního aniontu vedle iontové výměny dochází k ochraně povrchu částice před koagulací. Tento efekt je znám v mnoha jiných případech jako působení „ochranného koloidu“.

Že podíl aniontu na dosažené peptizaci není vedle iontové výměny malý, o tom svědčí porovnání stupně iontové výměny u první a druhé skupiny

elektrolytů. Působení koloidního aniontu má další efekt, který se u první skupiny nevyskytuje: při vzdalování na obě strany od optimální peptizace se na deformačních křivkách projevují výrazné dilatantní efekty — rychlý růst viskozity (zdánlivé) s rostoucí deformační rychlostí (viz. obr. 5). Dilatance v suspenzích je vysvětlována vzrůstem odporu vůči toku, vlivem porušení optimálního uspořádání částice při vysoké rychlosti pohybu. Takové vysvětlení v tomto případě nestačí, protože efekt se projevuje i při nízkých rychlostech toku.

Vysvětlení se nabízí z průběhu delaminace destičkovitých částic — rozrušují se balíčky částic, navzájem orientovaných systémem „plocha—plocha“, jak vysvětluje některé projevy dilatance např. Beazley [15]. Tyto suspenze však prošly před měření rotačním viskozimetrem dosti intenzívním mícháním a není pravděpodobné, že by k delaminaci došlo až působením relativně malých sil při nízkých rychlostech toku.

Pravděpodobnější vysvětlení nabízí předpoklad, že tloušťka a pevnost vrstvičky kolem částice (lyosféry) závisí i na množství a kvalitě adsorbovaných kationtů. Ionty v roztoku i v lyosféře vystupují vesměs v hydratovaném stavu, stupeň hydratace iontů odpovídá Hofmeisterově řadě — nejlépe hydratované jsou jednomocné ionty směrem od Rb^+ k Li^+ . Jejich adsorpce vede k rozšiřování lyosféry — oblasti nepohyblivé kapaliny. Přitom můžeme uvažovat, že i kladný náboj částice s adsorbovanými kationty navenek hraje určitou roli ve vztahu k adsorpci koloidního aniontu.



Obr. 12. Schematická deformační křivka suspenze neúplně stabilizované s ochranným koloidem.

a — křivka suspenze s koloidem, *b* — křivka suspenze bez koloidu;

1 — oblast stabilizace koloidním aniontem,

2 — oblast koagulace — přerušování vazby koloidního aniontu k částici,

3 — oblast rovnovážné křivky.

Při nedostatku kationtů, které by umožnily dostatečně pevnou vazbu aniontu, dojde při určité rychlosti pohybu v suspenzi k přerušování vazby s ochranným koloidem a mezi pevnými částicemi se začnou uplatňovat přitažlivé síly — viskozita roste. Tento předpoklad je podpořen faktem, že viskozita se zvětšuje velmi rychle a po dosažení rovnoměrného stavu deformační křivka opět probíhá normálně. Schematicky je tento průběh znázorněn na obr. 12.

Je-li vazba koloidního aniontu příliš slabá, potom tento efekt ani nepozorujeme pro nedostatečnou citlivost viskozimetru při malých hodnotách D a křivky mají pseudoplastický charakter. Projeví se to častěji při použití ochranných koloidních látek s malým obsahem stabilizujícího kationtu.

Vliv elektrolytů na „neztekutitelné“ suroviny

Kvalitativní rozdíl mezi oběma skupinami elektrolytů se projevuje zřetelně na vlastnostech suspenzí „neztekutitelných“ surovin, v tomto případě kaolínů K 2 a K 3. Použití běžných anorganických elektrolytů neumožní suspenzi stabilizovat do takové míry, aby byla odstraněna mez toku. V nejlepším případě se pouze sníží — přitažlivé síly mezi částicemi se zmenší, ale o peptizaci nelze mluvit. Teprve použití látky s koloidním aniontem vede k takové peptizaci, že je potlačena mez toku suspenze.

Jestliže u kaolínu K 1 nebyla přítomnost koloidního aniontu nutná, u K 2 a K 3 je peptizace bez jeho přítomnosti nemožná. U těchto suspenzí je viditelný zřetelný dilatantní efekt na deformačních křivkách, spojený se vznikem S -křivky.

U kaolínu K 3 bychom si obtížnou peptizaci mohli vysvětlit vyšší jemností částic, větším specifickým povrchem. Toto vysvětlení však nemůže platit u kaolínu K 2. Zkoušky provedené na ztekutitelném kaolínu, zbaveném organických látek [12], [13], však dokazují, že to je přítomnost přírodních ochranných koloidů, která umožní docílit úplné peptizace suspenze. Pokud tyto látky nejsou v kaolínu přítomny, nestačí iontová výměna k dosažení dokonalé peptizace. Analytické stanovení těchto látek je však dosti obtížné a porovnání podílu oxidovatelných látek ve třech zkoumaných kaolínech nedalo prokazatelnou souvislost s průběhem peptizace.

Na druhé straně samotná přítomnost ochranných koloidních látek nestačí k peptizaci, což bylo prokázáno experimentálně [11], [16]. V takovém případě by suspenze K 1 musela být peptizovatelná i v destilované vodě.

Rozdíly v citlivosti surovin k peptizaci různými elektrolyty je nutno hledat i ve struktuře obsažených jílových minerálů. Dosavadní hodnocení vycházelo z předpokladu, že peptizace suspenze je provázána poklesem viskozity. Tak tomu není v případě třívrstvých minerálů s roztažitelnou strukturou — např. typu montmorillonitu. Iontová výměna za jednomocné kationty zde vede k uvolňování hutné struktury, zvyšování podílu adsorbované kapaliny a růstu viskozity. Zjednodušeně můžeme říci, že dochází k opaku ztekucování — v optimu peptizace má suspenze maximální viskozitu. Takový průběh byl u montmorillonitových suspenzí i experimentálně prokázán [17]. V případě kaolínů K 2 a K 3 jde o menší množství příměsí minerálů typu montmorillonitu a minerálu se smíšenou strukturou. U smíšené struktury může mít iontová výměna obojí efekt. V každém případě přítomnost třívrstvých a smíšených struktur v obsažených jílových minerálech znamená, že se více na peptizaci uplatní vliv koloidního aniontu. Průběh deformačních křivek zkoumaných suspenzí napovídá spíše tomu, že u kaolínů K 2 a K 3 se více uplatňuje nedostatek ochranného koloidu. U suspenzí K 2 není mez toku tak ostře vymezena jako u K 3, který je v destilované vodě zcela koagulovaný. Měření velikosti částic u K 3 sedimentací dalo tak zkrácené výsledky proto, že k jeho peptizaci nebylo užito vhodných elektrolytů.

Vlastnosti koloidního aniontu

Studium látek, které se chovají v jílových suspenzích jako ochranné koloidy, ukázalo, že jde o makromolekulární sloučeniny, jejichž velikost je v koloidní oblasti. Přírodní látky mají poměrně komplikovanou stavbu, jejich účinnost je dána jednak velikostí molekuly, jednak počtem aktivních lyofilních skupin, např. —CHO, =CO, =NH₂, —OH, —SO₃H, =O apod. [18]. Na podobném principu byly připraveny syntetické látky s podobnými účinky [19], [20], v současnosti se řada těchto látek vyrábí průmyslově.

Obecné vysvětlení mechanismu stabilizace jílových suspenzí koloidními látkami můžeme hledat v teorii micelárních koloidů na půdě koloidní chemie.

Micelární koloidy jsou makromolekulární látky, jejichž molekula obsahuje jak lyofilní, tak hydrofobní skupiny. Jejich disperze v kapalině je na přechodu mezi roztokem a suspenzí. Jestliže se adsorbují na částice tak, že do disperzního prostředí směřují lyofilní skupiny, potom je částice chráněna zachycenými molekulami kapaliny proti koagulaci. Jestliže adsorpce probíhá tak, že do roztoku směřují hydrofobní skupiny, odpuzující molekuly kapaliny, dochází mezi obalenými částicemi ke koagulaci. O tom, jakým způsobem bude koloid na suspenzi pevných částic působit, rozhoduje více faktorů: vzájemná afinita koloidní molekuly a pevného povrchu, pH prostředí, relace vzájemné velikosti koloidní molekuly a pevné částice. To má důležitost při průmyslové výrobě těchto látek. Podle stupně polymerace se látka se stejným chemickým složením chová jako peptizační nebo koagulační činidlo.

Konkrétní mechanismus vazby koloidního aniontu k jílové částici je vysvětlován různými způsoby, např. vazbou přes vodíkový můstek, vazbou přes oxihydrát vícemocného kationtu [18], [21], vesměs však musí být splněn předpoklad dostatečné afinity aktivních skupin v koloidním aniontu k povrchu pevné částice.

Z Á V Ě R

Provedená měření na suspenzích surovin „ztekutitelných“ a „neztekutitelných“ se dvěma skupinami elektrolytů dokazují, že při stabilizaci koncentrovaných jílových suspenzí se současně uplatňují dva základní mechanismy:

1. Stabilizace elektrostatickými odpuzivými silami, které přesáhnou působení přitažlivých sil mezi částicemi, jestliže dosáhneme vhodné stavby elektrické dvojvrstvy (provedením iontové výměny v suspenzi, zavedením stabilizujících jednomocných kationtů).

2. Vytvoření ochranné lyosféry kolem částice, jejíž pevnost brání takovému přiblížení částic, které by vedlo ke koagulaci.

Lyosféra je vytvořena koloidními anionty, které dostatečně pevně vážou i vrstvičku disperzní kapaliny.

Oba mechanismy se uplatňují současně; aby vytvořená lyosféra byla dostatečně pevná, musí být současně přítomny stabilizující kationty na pevné částici.

V teorii stabilizace koloidních suspenzí nebyla dosud věnována taková pozornost druhému mechanismu. Ve zředěných suspenzích, jež byly převážně studovány v koloidní chemii, se efekty spojené s nedostatkem ochranného koloidu jen málo projevují. Teprve dokonalejší technika umožňuje hlubší studium v koncentrovaných suspenzích. Pokud bychom přešli k ještě koncen-

trovanějším suspenzím, při bližším zkoumání bychom zjistili, že zdánlivě stabilizované disperze se při nízkých deformačních rychlostech dosti odlišují od newtonské kapaliny. S rostoucí koncentrací pevné fáze se stále více uplatňují mechanické vlastnosti lyosféry, a tím i uplatnění druhého mechanismu.

V této práci nebyla věnována pozornost některým faktorům, které se uplatňují na procesu stabilizace jílových suspenzí, a to zejména vlivu velikosti částic a otázkám spojeným s aniontovou výměnou na jílech a struktuře obsažených jílových minerálů. Zejména u třívrstvených jílových minerálů typu montmorillonitu je třeba počítat s podstatně odlišnými závislostmi ve srovnání s kaolinitovými surovinami.

Literatura

- [1] Kellö V., Tkáč A.: *Fyzikálná chémia*, str. 750, Naklad. Alfa, Bratislava 1969.
- [2] Děrjagin B. V., Malkova A. D.: Kol. žurnal 12, 431 (1950).
- [3] Verwey E. J. W., Overbeek J. T. G.: *Theory of the stability of colloids* (str. 164). Elsevier Pub. Co., Amsterdam 1948.
- [4] Pouchlý J., Vavruch I.: *Fyzikální chemie koloïdních soustav*, (str. 162), SNTL, Praha 1960.
- [5] Johnson A. L., Norton F. H.: J. Am. Cer. Soc. 24, 189 (1941).
- [6] Linseis M.: Ber. Deut. Keram. Ges. 29, 226 (1952).
- [7] Marshall C. E.: *The colloid chemistry of the silicate minerals*. Acad. Press, 3. vydán. (str. 52), New York 1957.
- [8] Weiss A.: Zeit. anorg. allg. Chemie 299, 92 (1959).
- [9] Remy H.: *Anorganická chemie*. I. díl, (str. 101), SNTL, Praha 1961.
- [10] Czerch W. et al.: Ber. Deut. Keram. Ges. 37, 255 (1960).
- [11] Kvjatkovskaja K. K., Černov V. A.: Steklo i keramika 18, 29 (1961).
- [12] Pospíšil Z., Mangel A.: Silikáty 7, 135 (1963).
- [13] Hofmann U.: Ber. Deut. Keram. Ges. 41, 680 (1964).
- [14] Ulbrecht J., Mitschka P.: *Inženýrství neneutonských kapalin*, (str. 131), Naklad. ČSAV, Praha 1965.
- [15] Beazley K. M.: Trans. Brit. Cer. Soc. 64, 167 (1965).
- [16] Zimmermann K.: Ber. Deut. Keram. Ges. 37, 237 (1960).
- [17] Packter A.: Koll. Zeit. 149, 109 (1956).
- [18] Schwiete H. E. et al.: *Untersuchungen über der Aufbau und den Einfluss organischen Substanzen*. Westdeut. Verlag, Köln und Opladen 1968.
- [19] Esterka F.: Silikáty 2, 24 (1958).
- [20] Gauglitz R.: Sprechsaal 92, 490 (1959).
- [21] Schwiete H. E., Pohl K. B.: Ber. Deut. Keram. Ges. 46, 587 (1969).

К МЕХАНИЗМУ ПЕПТИЗАЦИИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ИЛИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ

Павел Выцудилик

Научно-исследовательский институт тонкой керамики, Карловы Вары-Бржезова

Исследовались три отличающиеся друг от друга вида каолина с разными электролитами с помощью вращающегося вискозиметра. На основании хода кривых деформации τ (D)—зависимости напряжения течения от скорости деформации рассматривался ход коагуляции и пептизации в системе. Обрабатывая зависимости кажущейся вязкости суспензии от количества электролита установили, что количество ионов, действующих при обменной адсорбции на илстых частицах при оптимальной пептизации, имеется у группы неорганических электролитов почти всегда одинаково, если его выражают посредством модифицированной нормальной концентрации. В общем такой обмен гораздо меньше, чем обменная емкость илстого материала.

С группой электролитов, анион которых имеет защитные коллоидные свойства, получалась существенно лучшая пептизация, чем с классическими электролитами (Na_2CO_3 , NaOH). Таким образом полученный ионный обмен существенно меньше по сравнению с первым случаем. Качественно отличающееся взаимодействие электролитов с коллоидным анионом проявлялось именно в „несжижающемся“ сырье, у которого обычными электролитами не удалось достичь пептизации. Однако такое поведение встречается даже у „сжижающегося“ сырья, из которого удалили природный защитный коллоид. Из анализа приведенных фактов следует, что при стабилизации илстых суспензий действуют два основных механизма:

1. возникновение электростатических отталкивающих сил в результате обменной ионной адсорбции,
2. образование крепкой лиосферы, механически мешающей коагуляции частиц. Образованию добавочной крепкой лиосферы содействуют именно присутствующие коллоидные анионы. Свойства этого тонкого слоя проявляются прежде всего в концентрированных суспензиях, в то время как в разбавленных суспензиях решающим образом проявляется структура электрического двойного слоя. В концентрированной суспензии только оба процесса одновременно вызывают полную пептизацию, подавление предела ползучести и перехода суспензии к ньютоновской жидкости.

На основании полученных результатов можно выводить, что обе основные теории стабилизации, т. е. стабилизация электростатическими отталкивающими силами (согласно Вервею и Овербеку) и стабилизации образованием крепкой лиосферы (согласно Дерягину), справедливы одновременно.

- Рис. 1. Зависимость результирующего потенциала между двумя частицами от их расстояния x при концентрации ионов в растворе c и валентности n ; V_R — потенциала отталкивающих сил, V_A — потенциала сил притяжения.
- Рис. 2. Зависимость зета-потенциала частицы (ξ) от концентрации и валентности катионов в растворе.
- Рис. 3. Кривые деформации 50 %-ной суспензий K 1 с разной добавкой Na_2CO_3 , c — содержание Na_2CO_3 (% сухое вещество), D — скорость деформации, τ — напряжение ползучести.
- Рис. 4. Зависимость кажущейся вязкости 50 %-ной суспензии K 1 от добавки Na_2CO_3 , $\eta_{\text{пов}}$ — кажущаяся вязкость при $D = 100 \text{ сек.}^{-1}$
- Рис. 5. Кривые деформации 50 %-ной суспензии K 1 с разной добавкой жидкого стекла, c — содержание жидкого стекла (%/сухое вещество).
- Рис. 6. Зависимость кажущейся вязкости η (пуаз) 50 %-ной суспензии K 1 от добавки жидкого стекла при разной скорости деформации D , c — содержание жидкого стекла (%/сухое вещество).
- Рис. 7. Кривые деформации суспензии K 2 с 45 % воды и разной добавкой Na_2CO_3 , c — содержание Na_2CO_3 (%/сухое вещество).
- Рис. 8. Кривые деформации суспензии K 2 с 45 % воды и разной добавкой Na-гумината, c — содержание Na-гумината (%/сухое вещество).
- Рис. 9. Кривые деформации суспензии K 2 с 45 % воды и разной добавкой жидкого стекла, c — содержание жидкого стекла (%/сухое вещество).
- Рис. 10. Кривые деформации суспензии K 3 с разным содержанием воды.
- Рис. 11. Кривые деформации суспензии K 3 с 60 % воды и разным содержанием электролита с полиакрилатным анионом, c — добавка (%/сухое вещество).
- Рис. 12. Схематическая кривая деформации суспензии, не вполне стабилизированной с защитным коллоидом, а — кривая суспензии с коллоидом, б — кривая суспензии без коллоида; 1 — область стабилизации коллоидным анионом, 2 — область коагуляции — нарушение связи коллоидного аниона с частицей, 3 — область кривой равновесия.

A CONTRIBUTION TO THE MECHANISM OF PEPTIZATION
OF CONCENTRATED CLAY SUSPENSIONS

Pavel Vycudilík

Research Institute of Fine Ceramics, Karlovy Vary—Březová

Suspensions of three different kaolins containing various electrolytes were investigated by means of a rotary viscometer. The course of coagulation and peptization in the system was assessed on the basis of flow curves $\tau(D)$ — the dependence of tangential stress on strain rate. Evaluation of the relation of apparent suspension viscosity to the amount of electrolyte showed that the quantity of ions taking part on exchange adsorption on clay particles at optimum peptization was almost always identical when expressed as modified normal concentration. The exchange is generally much less extensive than the exchange capacity of the clay material.

Substantially better peptization was achieved with the group of electrolytes the anion of which exhibited protective-colloidal properties than with the classical ones (Na_2CO_3 , NaOH). The ion exchange achieved was substantially poorer than in the former case. The qualitatively different effects of electrolytes comprising a protective-colloidal anion were found to take place in particular in the case of 'non-liquefiable' raw materials where usual electrolytes do not bring about any peptization. The same behaviour is exhibited by "liquefiable" raw materials from which the natural protective colloid has been removed. An analysis of these findings has indicated that the following two simultaneous mechanisms take part during stabilization of clay suspensions:

- (1) creation of electrostatic repulsive forces by exchange ionic adsorption,
- (2) formation of a rigid lysosphere preventing mechanically the particles from coagulating.

Formation of a lysosphere of satisfactory strength is contributed to above to the colloidal anions present. The effects of this layer are marked in particular in concentrated suspensions whereas the structure of electric double-layer has the decisive influence in diluted suspensions. Both processes result in total peptization, suppression of yield value and transition of the suspension to a Newtonian liquid in the case of concentrated suspensions.

These results show that the two fundamental stabilization theories, one based on electrostatic repulsive forces (after Verwey and Overbeck) and the other on the formation of a solid lysosphere (after Deryagin), hold simultaneously.

Fig. 1. Resulting potential between two particles vs. their distance x at concentration c of ions on solution and valency n .

V_R — potential of repulsive forces, V_A — potential of attractive forces.

Fig. 2. Particle zeta-potential (ξ) vs. concentration c and valence of cations in solution.

Fig. 3. Flow curves of 50 % suspensions K 1 with various additions of Na_2CO_3 . c — Na_2CO_3 content (percent dry matter), D — strain rate, τ — tangential stress.

Fig. 4. Apparent viscosity of 50 % K 1 suspension vs. addition of Na_2CO_3 . η_{100} — apparent viscosity at $D = 100\text{s}^{-1}$.

Fig. 5. Flow curves of 50 % K 1 suspension with various additions of water glass. c — water glass content (%|dry matter).

Fig. 6. Apparent viscosity η (Poise) of 50 % Kl suspension vs. water glass additions at various strain rates D . c — water glass content (%|dry matter).

Fig. 7. Flow curves of K 2 suspension containing 45 % water and various additions of Na_2CO_3 . c — Na_2CO_3 content (%|dry matter).

Fig. 8. Flow curves of K 2 suspension containing 45 % water and various additions of Na-huminate. c — Na-huminate content (%|dry matter).

Fig. 9. Flow curves of K 2 suspension containing 45 % water and various additions of water glass. c — water glass content (%|dry matter).

Fig. 10. Flow curves of K 3 suspension with various water contents.

Fig. 11. Flow curves of K 3 suspension containing 60 % water and various amounts of polyacrylate anion electrolyte. c — addition (% dry matter).

Fig. 12. Schematic flow curve of incompletely stabilized suspension containing a protective colloid. a — suspension + colloid curve, b — suspension without colloid curve; 1 — region of stabilization by colloidal anion, 2 — coagulation region — breaking of bonds between colloidal anion and particle, 3 — equilibrium curve region.
