

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

VISKOZITA SUSPENZÍ

JAROSLAV NÝVL

*Ustav anorganické chemie, Akademie věd České republiky,
250 68 Řež u Prahy*

Došlo dne 13 IV. 1999

Klíčová slova. viskozita, suspenze, dusičnan vápenatý

Úvod

Z technické praxe je známo, že viskozita kapalin je významně ovlivňována přítomností tuhé fáze. Při tom velmi záleží na koncentraci suspenze. Zatímco ve zředěných suspenzích probíhá míchání v režimu hydraulického toku a viskozita narůstá s koncentrací tuhé fáze poměrně pozvolna, v oblasti koncentrovaných suspenzí přechází na tok plastický a zdánlivá viskozita narůstá velmi strmě. Přejít mezi oběma oblastmi závisí na velikosti a tvaru tuhých částic a na hustotě kapaliny i tuhé fáze, ale obecně lze pozorovat^{1,2}, že ke zlomu dochází při hodnotách poměru hmotností tuhé a kapalné fáze s/l v rozmezí 0,45 až 1,0.

Při výrobě kombinovaných hnojiv se přírodní fosfát rozkládá kyselinou dusičnou, při čemž vzniká roztok obsahující jako hlavní složky dusičnan vápenatý, kyselinu fosforečnou a přebytek kyseliny dusičné. Ochlazením tohoto roztoku na teploty blízké k 0°C dojde k vyloučení převážně části tetrahydrátu dusičnanu vápenatého (THDV) a roztok získaný jeho separací se potom používá v dalším technologickém stupni. Míchatelnost suspenze THDV závisí na hodnotě s/l a tedy na teplotě vymražení.

Cílem této práce je odvození vztahů pro popis zdánlivé viskozity suspenze v oblasti hydraulického a plastického toku a ověření platnosti těchto vztahů na datech o viskozitě suspenzí THDV v roztocích získaných rozkladem fosfátu kyselinou dusičnou.

Teoretická část

Pro viskozitu suspenzí v oblasti nízkých koncentrací je uváděn³ Einsteinův vztah

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi) \quad (1)$$

který vyhovuje lépe v modifikovaném tvaru⁴

$$\eta = \eta_0 (1 + 4,5\varphi) \quad (2)$$

V těchto vztazích značí η a η_0 zdánlivou dynamickou viskozitu suspenze (dále jen viskozita) a dynamickou visko-

zitu čirého roztoku (mPa.s) a φ objemový zlomek tuhé fáze v systému

$$\varphi = \frac{V_s}{V_s + V_l} = \frac{\frac{s}{\rho_s}}{\frac{s}{\rho_s} + \frac{l}{\rho_l}} = \frac{S}{S + R} \quad (3)$$

kde $S = s/l$ je hmotový poměr hmotností tuhé a kapalné fáze a $R = \rho_s/\rho_l$ je poměr hustot tuhé fáze a kapaliny. Obdobně můžeme pro maximální koncentraci suspenze psát

$$\varphi_{\max} = \frac{S_{\max}}{R + S_{\max}} \quad (4)$$

a odtud

$$S_{\max} = R \frac{\varphi_{\max}}{1 - \varphi_{\max}} \quad (5)$$

Pro těsně uložené kulovité částice je $\varphi_{\max} = 0,6$ a tedy platí

$$S_{\max} = 1,5 R \quad (6)$$

Dále lze odvodit vztah

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\max}} = \frac{S}{S + R} \quad (7)$$

Pro zředěné suspenze lze upravit modifikovanou Einsteinovu rovnici (2) na tvar

$$\eta = \eta_0 (1 + 4,5\varphi) = \eta_0 \frac{R + 5,5S}{R + S} \quad (8)$$

uvedený již v dřívějších pracích^{1,2,4}

Pro koncentrované suspenze platí Frankelova-Acnvosova rovnice⁵

$$\eta = \frac{9}{8} \left(\frac{\varphi / \varphi_{\max}}{1 - \varphi / \varphi_{\max}} \right)^{1/3} = \frac{9}{8} \eta_0 \left(\frac{\frac{5}{3}S}{R - \frac{2}{3}S} \right)^3 \quad (9)$$

Protože tato rovnice platí až v oblasti plastického toku, tj. při vyšších hodnotách S , je vhodné ji upravit na obecnější tvar

$$\eta = \frac{9}{8} \eta_+ \left(\frac{aS}{R + (-a)S} \right)^3 \quad (10)$$

kde η je zdánlivá viskozita suspenze na přechodu mezi oblastmi režimu toku. Pro hmotnost krystalů vyloučených z roztoku při jeho ochlazení platí⁶

$$s = m_0 \frac{w_0 - w_t}{w_0 + 1} \quad (11)$$

Zbývající hmotnost roztoku tedy je

$$l = n u - s = m_0 \left[1 - \frac{w_0 - w_t}{w_0 + 1} \right] = m_0 \frac{w_t + 1}{w_0 + 1} \quad (12)$$

a tedy

$$S = \frac{s}{l} = \frac{w_0 - w_t}{w_t + 1} \quad (13)$$

Rozpustnost w (kg hydrátu/kg volné vody) lze vypočítat ze vztahů

$$\log x = A + B/T + C \log T \quad (14)$$

a

$$w = \frac{x M_{\text{hyd}}}{M_0 - x(M_0 - M_{\text{anh}} + M_{\text{hyd}})} \quad (15)$$

Konstanty rovnice (14) lze pro velké množství roztoků anorganických látek ve vodě nalézt v tabulkách⁷.

Pokusná část

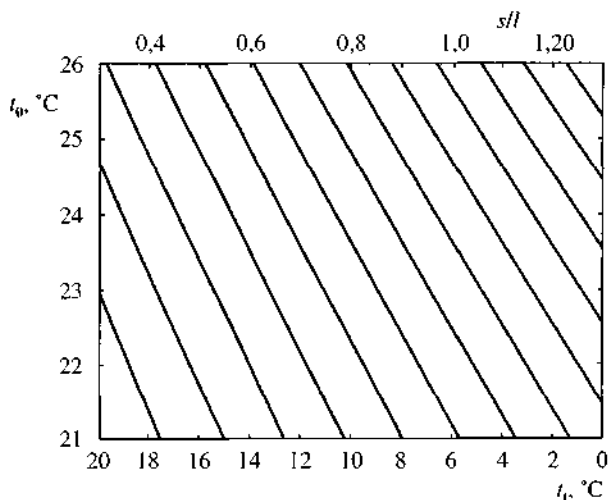
V dřívější práci² jsou uvedena experimentální data o zdánlivé viskozitě suspenzí THDV v roztocích získaných rozkladem apatitu kyselinou dusičnou o koncentraci 55 % v 5%ním stechiometrickém přebytku. Údaje odečtené z publikovaného grafu jsou:

s/l	0	0,455	0,794	1,07	1,29	1,63
η [mPa.s]	40	90	110	150	325	600

Měření byla provedena na viskozimetru s rotujícím válcem.

Rozpustnost THDV v odpovídajících roztocích^{2,8} byla korelována pomocí vztahů (14) a (15) s konstantami $A = 25,86602$, $B = -1759,825$, $C = -8,420321$ a výsledné hodnoty jsou následující:

t [°C]	-10	-5	0	5	10
w	1,2066	1,4648	1,7814	2,1747	2,6717
t [°C]	15	20	25	30	35
w	3,3142	4,1697	5,3564	7,0995	9,8900



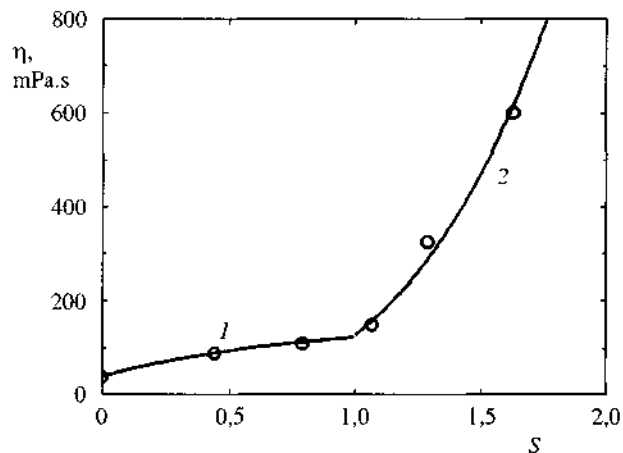
Obr. 1. Poměr hmotností tuhé a kapalné fáze v systému THDV jako funkce výchozí (t_0) a konečné teploty (t_f)

Pomocí vztahu (13) pak byly pro různé výchozí a konečné teploty vypočteny hodnoty $S = s/l$, uvedené na obr. 1.

Zdánlivou viskozitu suspenze v oblasti nízkých koncentrací lze vypočítat z rovnice (8). Pro hustotu krystalů $\rho_k = 1720 \text{ kg.m}^{-3}$ a hustotu kapaliny $\rho_l = 1500 \text{ kg.m}^{-3}$ dostáváme $R = 1,15$ a pro hodnoty ϕ vypočtené ze vztahu (3) pak můžeme vypočítat zdánlivou viskozitu suspenze jako funkci poměru hmotností koexistujících fází S . Jako mezní hodnota oblasti hydraulického toku je v práci² uvedeno $S = s/l \approx 1,0$, čemuž podle vztahu (2) odpovídá v daném případě zdánlivá viskozita $\eta = \eta_+ \approx 120 \text{ mPa.s}$. Po dosazení této hodnoty do rovnice (10) můžeme z experimentálních dat vyhodnotit konstantu $a = 1,064$ a z rovnice pak vypočítat závislost zdánlivé viskozity koncentrované suspenze jako funkci S .

Diskuse výsledků

Experimentálně stanovené hodnoty zdánlivé viskozity suspenzí THDV v rozkladném roztoku jsou vyneseny na obr. 2.



Obr. 2. Zdánlivá dynamická viskozita suspenze THDV jako funkce poměru hmotností tuhé a kapalné fáze ($S = s/l$); 1 – oblast řídkých suspenzí, rov. (8), 2 – oblast koncentrovaných suspenzí, rov. (10)

Těmito body jsou pak proloženy křivky vypočtené z rovnice (8) pro oblast zředěných suspenzí (tj pro oblast hydraulického toku) a z rovnice (70) pro oblast koncentrovaných suspenzí (tj pro oblast plastického toku). Z obr. 2 je patrné, že navržené vztahy vystihují experimentální data s uspokojivou přesností a tak umožňují pro daný systém stanovení maximálně přípustného stupně vymrazení a volbu typu a výpočet vhodného míchadla.

Seznam symbolů

A	konstanta v rovnici (14)
a	konstanta v rovnici (70)
B, C	konstanty v rovnici (14)
l	hmotnost kapalné fáze, kg
M_{anh}	molekulová hmotnost bezvodé látky, kg kmol ⁻¹
M_{hyd}	molekulová hmotnost hydrátu, kg kmol ⁻¹
M_0	molekulová hmotnost vody, kg kmol ⁻¹
m_0	hmotnost vchozího roztoku, kg
R	podíl hustot tuhé a kapalné fáze
S	podíl hmotnosti tuhé a kapalné fáze
S_{max}	podíl hmotnosti tuhé a kapalné fáze na přechodu režimu toků
s	hmotnost tuhé fáze, kg
T	teplota, K
t	teplota, °C
V_l	objem kapalné fáze, m ³
V_s	objem tuhé fáze, m ³
w	koncentrace, kg hydrátu/kg volného rozpouštědla
w_0	vychozí koncentrace roztoku, kg hydrátu/kg volného rozpouštědla
w_f	konečná koncentrace roztoku, kg hydrátu/kg volného rozpouštědla
x	mólový zlomek rozpustené látky
η	zdanlivá dynamická viskozita suspenze, mPa s
η_0	dynamická viskozita roztoku, mPa s
η_+	zdanlivá dynamická viskozita suspenze na přechodu mezi oblastmi režimů toku, mPa s

φ	objemový zlomek tuhé fáze v suspenzi
φ_{max}	objemový zlomek tuhé fáze v suspenzi o koncentraci na rozhraní režimů toku
P	hustota kapaliny, kg m ⁻³
P_s	hustota tuhé fáze, kg m ⁻³

Za podporu této práce děkuji Grantové agentuře České republiky grant č. 203/99/1222

LITERATURA

- 1 Nyvlt J. *Kryštalizace roztoků*, str. 38. SVTL, Bratysłava 1967
- 2 Nyvlt J., Miček F., Haas K. *Zh. Prikl. Khim.* 35, 1424 (1962)
- 3 Mullin J. W. *Crystallization*, 3. vyd., str. 35. Butterworth-Heinemann, Oxford 1993
- 4 Nyvlt J. *Chem. Prům.* 72, 440 (1962)
- 5 Frankel N. A., Acrivos A. *Chem. Eng. Sci.* 22, 847 (1967)
- 6 Nyvlt J. *Vypočty krystalizátorů*, str. 33. Academia, Praha 1991
- 7 Broul M., Nyvlt J., Sohnel O. *Tabulky rozpustnosti anorganických látek ve vodě*. Academia, Praha 1979
- 8 Nyvlt J. *Chem. Listy* 93, 32 (1999)

J. Nyvlt (*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež near Prague, Czech Republic*) **Viscosity of Suspensions**

Relations for calculation of apparent viscosity of suspensions valid up to high concentrations of the solid phase were derived. The relations were verified using data on viscosity of suspensions of calcium nitrate tetrahydrate in solutions obtained by decomposition of phosphates with nitric acid. The applicability of the derived relations was proved in the whole range of suspension concentrations. The obtained data are important both for assessment of the ability of suspensions to be stirred and for selection of a suitable stirrer type.