

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA



Hydromechanické vlastnosti jílových suspensí

Markéta Petrová

Praha, září 2008

GEOTECHNIKA
KOLIMOVÁ SUKOVINA
KOLÍM
DISPERZNÍ SOUSTAVY
ZHUŠŤOVÁNÍ SUSPENZE

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky



Hydromechanické vlastnosti jílových suspensí

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Markéta Petrová

Vedoucí: Doc. RNDr. Jiří Mls, CSc.

Praha, září 2008

OBSAH

1. ÚVOD	5
2. JÍL	6
2.1. Fylosilikáty	6
2.2. Planární fylosilikáty	6
2.2.a. Tetraedrická síť	7
2.2.b. Oktaedrická síť.....	7
2.3. Rozdělení fylosilikátů dle obsazení centrálních pozic oktaedrů	8
2.4. Varianty spojení tetraedrických a oktaedrických sítí	8
3. CHARAKTERISTIKA PEVNÉ FÁZE	9
3.1. Ložiska kaolinu v Sokolovské pánvi	9
3.2. Chemická, technologická a mineralogická charakteristika kaolinu Sedlec Ia	10
4. PRINCIP KOAGULACE A PEPTIZACE	10
4.1. Elektrický náboj na povrchu kaolinitové částičky	10
4.2. Příčiny různého chování disperzních soustav	11
4.3. Částice mající elektrickou dvojvrstvu dispergované ve vodním prostředí	12
4.4. Adsorbovatelnost iontu a vliv jeho mocnosti na chování jílové suspence	12
4.5. Vliv šířky iontové atmosféry a koncentrace elektrolytu na koagulaci	13
4.6. Kaolinitová suspence jejíž pH << 7	13
4.7. „Ztekucení“ kalinové suspence	13
5. REOLOGICKÉ VLASTNOSTI JÍLOVÉ SUSPENCE	14
6. HODNOTA pH NULOVÉHO NÁBOJE	15
7. HYDROMECHANICKÉ CHARAKTERISTIKY SUSPENCE (Mls 1995)	16
7.1. Řídící rovnice	16
7.2. Monotónní děj	17
7.3. Stanovení počátečních podmínek zhušťování suspence z experimentálních dat ..	18
7.4. Pohyblivá hranice	18
7.5. Charakteristika zóny sedimentace	19
7.6. Charakteristika zóny komprese	20
8. NUMERICKÁ SIMULACE PLYNULÉHO ZAHUŠTĚNÍ FLOKULOVANÉ KAOLINITOVÉ SUSPENCE (Nasser, James, 2007)	21
8.1. Rovnovážný stav ideálně plynulého zhuštění	22
8.2. Modelové předpoklady	23
8.3. Sedimentačně konsolidační rovnice	23
8.4. Experimentální metody	26
8.4.1. Bod zgelovatění a nulový tlak pevné fáze	27
8.4.2. Tlak trvalé deformace $P_y(\phi)$	28

	8.5.Výsledky	30
	8.5.1.Vliv pH a elektrolytické koncentrace na ϕ_g	30
30	8.5.2.Vliv elektrolytické koncentrace a pH na $P_y(\phi)$	
	8.5.3.Vliv elektrolytické koncentrace a pH na efektivitu zhušťování	30
	8.5.4. Vliv změny faktoru α	31
	9. DISKUSE A ZÁVĚR	31

1. ÚVOD

Předkládaná práce je rešerší dostupného odborného textu zaměřeného na problematiku disperzních soustav a charakteristiku kaolinové suroviny.

V průmyslu je častým problémem rozřídění nehomogenního materiálu obsahujícího částice od štěrkové do jílové frakce. Technologové rádi volí metodu plavení, která jim skýtá mnohé výhody, jako například možnost vést suspensi získanou rozplavením původní suroviny přes magnetická síta, snadnější přidávání nejrůznějších příměsí, snadno dosažitelná homogenizace, efektivní vnitropodniková přeprava. Snadnost manipulace se suspensí je dána její hustotou, čím je suspence řidší tím méně se zanášejí síta a rovněž opotřebením strojů s nimiž přijde suspence do styku je nižší. V konečné fázi technologického zpracování je však nezbytné vodu z rozplavovaného materiálu odstranit. Zde se jako energeticky nejvýhodnější jeví gravitační zhušťování, které umožňuje několikanásobné zvýšení koncentrace pevné fáze.

Obtíže s nimiž se použití této metody v praxi setkává, spočívají v prostorových a časových nárocích zhušťovacího procesu, které jsou odvislé od požadavků na stupeň zahuštění a získaný objem. Obecně lze říci, že požadovaný objem zahušťované suspence lze zajistit použitím nádrže s dostatečně velkým průřezem a pro dosažení vyšší hustoty postačí navrhnout nádrž jejíž výška by uvedené zaručila. Cena nádrže by se tak ale mohla vyšplhat na příliš vysokou hodnotu.

Je proto žádoucí co nejpřesněji kvantitativně vyhodnotit proces zahušťování a následně optimalizovat technologii.

Hlavní cíle této práce lze shrnout do třech bodů.

1. Vytvoření co nejucelenějšího přehledu vnějších i vnitřních činitelů ovlivňujících proces sedimentace či komprese a nebo obou.
2. Co nejrozměšší vysvětlení mechanismů jimiž uvedení činitelé působí na proces zhušťování suspence.
3. Vybrat nejvhodnější matematický aparát, schopný co nejpřesněji určit hydromechanické vlastnosti suspence.

2. JÍL

Nomenklaturní komise AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles) a CMS (Clay Minerals Society) se, jak vyplývá z práce Guggeheima a Martina (1995), shodly na tom, že jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých materiálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení.

(Kužvart 2005)

Uvedená definice je velmi obecná. Termín „jemně zrnitý materiál,“ je například mineralogem chápán jako hmota s částicemi menšími než $2\ \mu$, sedimentolog však termínu užije i pro částice do velikosti $4\ \mu$ a pro koloidního chemika bude limitní hodnotou $1\ \mu$.

Jíly jsou složeny především z fylosilikátů, v menší míře pak z jiných minerálů (krystalické i nekystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofánu, živce zeolity, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku) a často obsahují nezanedbatelné procento organické hmoty.

2.1. Fylosilikáty

Fylosilikáty lze nejobecněji charakterizovat jako silikáty s vrstevnatou strukturou.

Struktura fylosilikátů je budována tetraedry $[\text{TO}_4]^{m-}$ a oktaedry $[\text{MA}_6]^{n-}$. Jako T je označen centrální kationt tetraedru, nejčastěji jím bývá Si^{4+} , ten však mohou za určitých podmínek zastoupit například Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} . Centrální kationt oktaedru je označen písmenem M a může jím být Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ . Označení aniontů A je použito proto, že ve fylosilikátech vystupují jako některé anionty oktaedrů nejen O^{2-} , ale také OH^- , či F^- .

V minulosti se předpokládalo, že tetraedry i oktaedry jsou ve fylosilikátech pravidelné, což bylo vyvráceno měřením meziatomárních vzdáleností tetraedrický kationt-kyslík, oktaedrický kationt-aniont. Měření prokázala že vzdálenosti oscilují kolem určité střední hodnoty.

(Kužvart 2005)

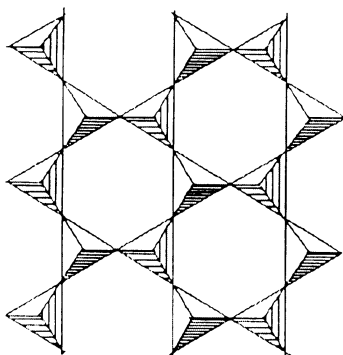
Problematika fylosilikátů je velmi zajímavá, není však nosným tématem této práce. V následujícím textu je tedy věnována pozornost pouze té části, která přímo souvisí s kaolinitem, jenž dále celou práci prostupuje.

2.2. Planární fylosilikáty

Planární fylosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů se složením $[\text{T}_2\text{O}_5]$, kde jsou tetraedry vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Sítě tetraedrů jsou spojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů a vytvářejí tak vrstvy. Vrstvy mohou být mezi sebou spojeny například systémem vodíkových vazeb, nebo skupinami kationtů, či jednotlivými kationty, vytváří se tak základní jednotka struktury. (Kužvart 2005)

2.2.a. Tetraedrická síť

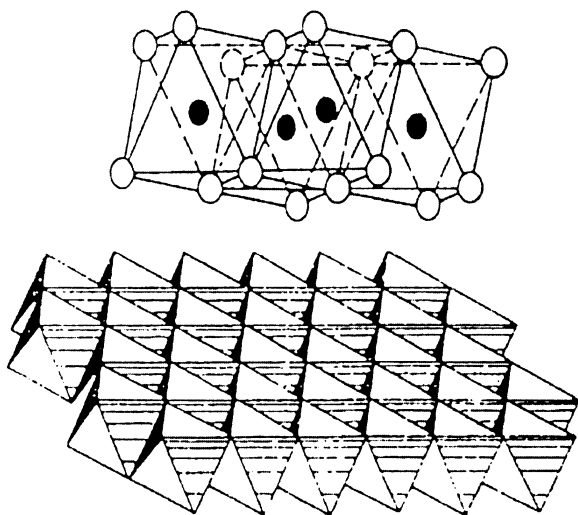
Tetraedrická síť je dvojrozměrná periodická síť tetraedrů v níž jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu, kolmo na rovinu sítě tetraedrů, má v idealizovaném případě hexagonální symetrii. V tetraedrických sítích jsou přítomny nejen tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ale i $[\text{AlO}_4]^{5-}$, $[\text{FeO}_4]^{5-}$. Vzhledem k velkým rozdílům ve velikosti těchto tetraedrů bude substituce v tetraedrech vyvolávat jisté pnutí. (Kužvart 2005)



Obr. 1. Schéma tetraedrické sítě složené z tetraedrů SiO_4 . Symetrie sítě je hexagonální. (Moor, Reynolds, 1997). http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_13_fylosil/obrazek713_1.htm

2.2.b. Oktaedrická síť

Druhým základním stavebním prvkem struktury fylosilikátů je síť oktaedrů $[\text{MA}_6]^{n-}$, které spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran. Společná hrana je vždy tvořena sousedními anionty oktaedru, z nichž jeden patří dolní a jeden horní trojici. Vzdálenost mezi dolní a horní rovinou aniontů je výška oktaedrické sítě. (Kužvart 2005)

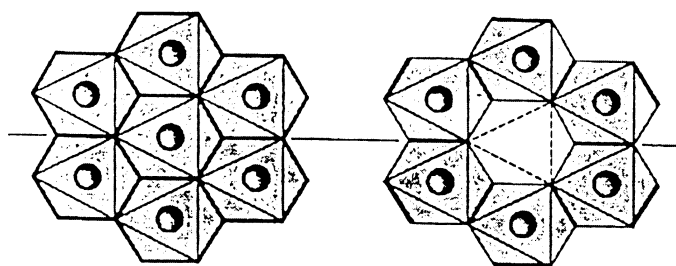


Obr. 2. Dvě schémata zobrazující uspořádání koordinačních polyedrů v oktaedrické síti. Ve struktuře fylosilikátů je tato síť vždy kolmá na směr $[001]$. (Kužvart 2005). http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_13_fylosil/obrazek713_3.htm

2.3. Rozdělení fylosilikátů dle obsazení centrálních pozic oktaedrů

Centrální pozice oktaedrů v síti mohou být v konkrétním fylosilikátu obsazeny nejen stejnými nebo různými kationty, ale mohou také zůstat neobsazené. Zvolíme-li jako kritérium pouze obsazení či neobsazení centrálních pozic kationty, lze oktaedrické sítě rozdělit do tří skupin:

1. Trioktaedrické, všechny centrální pozice obsazené kationty
2. Dioktaedrické, dvě ze tří centrálních pozic obsazené kationty a třetí vakantní
3. Monoktaedrické, dvě ze tří centrálních pozic jsou vakantní třetí je obsazena kationtem.



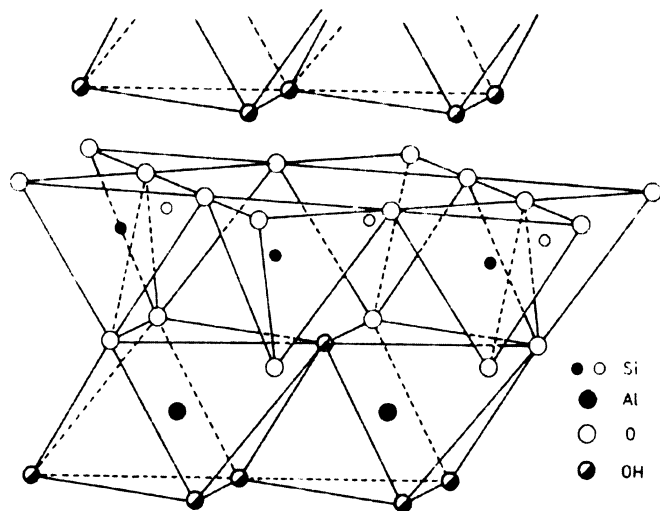
Obr. 3. Vlevo je trioktaedrická síť, ve které jsou obsazeny všechny pozice dvojmocným kationtem. Vpravo je síť dioktaedrická, kde jedna ze tří pozic zůstává vakantní. (Kužvart 2005). http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_13_fylosil/obrazek713_5.htm

2.4. Varianty spojení tetraedrických a oktaedrických sítí

Z hlediska typu spojení tetraedrických a oktaedrických sítí ve strukturách fylosilikátů lze rozlišit několik variant:

1. Spojení dvou tetraedrických sítí realizované mezi bazálními kyslíky těchto sítí.
2. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů. Vazby které takto vznikají sdílením kyslíkových atomů mají charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Vznikají tak dva typy strukturních jednotek, označované jako:
 - a) Vrstvy 1:1, které vznikají jestliže má oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. Nesdílené kyslíkové atomy tetraedrů vytváří rovinu bazálních kyslíků. U vrstev 1:1 jde tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě.
 - b) Vrstvy 2:1, vznikají jestliže mají oktaedrická síť a k ní přiléhající tetraedrické sítě společně dvě roviny kyslíkových atomů. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou.
3. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě a to mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě a rovinou aniónů OH^- sítě oktaedrické. Toto spojení je realizováno pomocí vodíkových vazeb.

Ve druhé variantě spojení sítí jsou definovány dva typy vyšších strukturních jednotek, nežli jsou sítě, a to vrstvy 1:1 a 2:1. Toho se využívá při klasifikaci fylosilikátů. U 1:1 fylosilikátů je realizováno spojení mezi vrstvami variantou (3) zatímco u 2:1 fylosilikátů především variantou (1). Prostor mezi vrstvami ve struktuře fylosilikátu vybudovaného z jednoho či druhého typu vrstev je označován jako mezivrsteví. Jedna vrstva a jedno k ní náležející mezivrsteví vytváří základní strukturní jednotku fylosilikátu, která představuje jeho úplné složení. (Kužvart 2005)



Obr. 4. Vrstevnatá struktura kaolinitu. Tetraedrické sítě jsou propojeny s dioktaedrickou sítí do vrstvy 1:1. Řez podle roviny (100). (Kühn, Zamarský, 1984).

http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_13_fylosil/obrazek713_26.htm

3. CHARAKTERISTIKA PEVNÉ FÁZE

Z dostupných jílových surovin, byla pro své fyzikální a chemické vlastnosti zvolena jako modelová pevná fáze plavená směs Sedleckého kaolinitu, dodávaná pod obchodním názvem Sedlec Ia., která je již od roku 1924 uznaným kaolinitovým standardem.

3.1. Ložiska kaolinitu v Sokolovské pánvi

Sedlecký kaolinit je těžen v Sokolovské pánvi, kde jsou zachovány relikty kůry zvětrávání v pokleslých žulových krátech na ploše zhruba 85km². Jsou pokryty terciárními sedimenty a vulkanity. Kaolinizace sahá do hloubky 50m vyjíměčně až 100m (ložisko Otovice), ale je využívána jen přípovrchová část, 20 až 30 m mocná zóna ve které jsou všechna živcová zrna přetvořena na kaolinit.

Vlastnosti kaolinitu závisí na minerálním složení matečné horniny, kterou tvoří žuly tří základních typů. Autometamorfovaná žula jemnozrná až středně zrnitá s výskytem pneumatolytických minerálů (cinvaldit, turmalín topaz) je matečnou horninou v sedlecké kaolinitové oblasti s ložisky Sedlec, Podlesí, Ruprechtov. Středně zrnitá muskoviticko-biotitická facie horské žuly, často s turmalínem je matečnou horninou ložisek v božičanské oblasti, ložiska Božičany, Jimlíkov, Mírová a Osmosa. Třetí žulový typ představuje biotitická horská žula, ze které však nevzniká příliš kvalitní kaolinit.

Hlavními minerály karlovarského kaolinitu v jílové frakci jsou: kaolinit, illit, křemen a muskovit. Akcesorické jsou: turmalín, zirkon, rutil, anatas, hematit, magnetit a pyrit. (Kužvart 2005)

3.2. Cemická a technologická charakteristika kaolinu Sedlec Ia.

Tab. 1. Standardizované složení kaolinu Sedlec Ia (hmotnostní %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	zž
47,40	37,00	0,89	0,18	0,20	0,24	0,97	0,02	12,98

Tab. 2. Měření standardu Sedlec Ia. Na rentgenfluorescenčním spektrometru ARL 1086, kalibrovaném mezinárodními standardy (hmotnostní %).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	zž
47,34	36,84	0,89	0,19	0,20	0,25	1,00	0,02	13,18

Tab. 3. Měření vzorku kaolinu jež byl při experimentech použit (hmotnostní %).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	zž
47,28	35,78	0,97	0,26	0,29	0,23	1,05	0,03	14,02

Pevnost v ohybu po vysušení: 1,6 (MPa).

Měřeno na tělískách, odlitých do sádrové formy ze ztekucené suspenze, tělíška 12*25*250mm po vysušení při 105 °C lámána na rozteči 200mm.

Viskozita: průtoková doba 100ml ztekucené suspenze je 15-30 (s).

Suspenze s 50% vody byla ztekucena přidávkem 0,15% Na₂CO₃, a při měření byl použit průtokový viskozimetr s otvorem o průměru 4,5mm.

Mineralogie: kaolinit 91(%)

křemen 2(%)

slídy 7(%)

4. PRINCIP KOAGULACE A PEPTIZACE

4.1. Elektrický náboj na povrchu kaolinitové částičky

Krystal kaolinitu si lze představit jako balíček karet (Searle, Grimshav, 1959), přičemž každá karta představuje útvar složený vždy ze dvou stavebních jednotek. Z vrstvy vytvořené z tetraedrů (SiO₄) a z vrstvy vytvořené z oktaedrů (Al(OH)₆) vzájemně spojených kovalentními vazbami.

Karty na sobě vždy leží rovnoběžně, v jejich uspořádání však může mýt větší nebo menší pravidelnost, podle níž lze pak rozlišit kaolinity s různou dokonalostí krystalové mřížky (Brindley g. W., Robinson K., 1947), která ovlivňuje vnější tvar krystalků a tím i vlastnosti suroviny, kterou tyto krystalky tvoří.

Kromě této nepravidelnosti vyskytují se, podobně jako u většiny silikátů, v mřížce kaolinitu poruchy vznikající izomorfní substitucí křemíku železem nebo hliníkem. V důsledku takové substituce, není kaolinitová vrstva elektroneutrální a v místech, kde nastala substituce, je nevysycený záporný náboj, který má rozhodující vliv na chování kaolinitových suspenzí (Van Olphen 1963).

Krystalky kaolinitu nejsou dokonalé ani z makroskopického hlediska. Jejich hrany jsou otlučeny a krystalky jsou často přelámány.

Přelomení krystalku představuje zlomení vazeb Si-O-Si popřípadě Al-O-Al v krystalové mřížce. Stýkají-li se tyto nově vytvořené povrchy s vodou, která je vždy z části disociována na

H^+ a OH^- ionty vznikají adicí na povrchu skupiny Si-OH případně Al-OH. Skupiny Si-OH se chovají jako slabá kyselina, tj. v prostředí, kde pH je nízké, zůstávají nedisociovány, při vysokém pH oddisociují naopak vodíkový kationt do roztoku a na pevném povrchu zůstává záporný náboj.

Skupiny Al-OH při nízkém pH oddisociují OH^- aniont, čímž se pak pevný povrch nabíjí kladně, při vysokém pH se oddisociuje H^+ kationt a povrch se nabíjí záporně stejně jako v důsledku disociace Si-OH skupin (Šatava 1973).

Existenci kladných nábojů na hranách a rozích krystalků kaolinitu při nízkém pH prokázal adsorpcí záporně nabitých částic sólu zlata Thiessen (Thiessen 1942). Ke stejnému závěru dospěli i Schoffield a Samson (Schoffield, Samson, 1954), kteří zjistili, že při nízkém pH adsorbují kaolinit anionty, při vysokém pH však taková adsorpce nenastává.

4.2. Příčiny různého chování disperzních soustav

Příčiny peptizace či v technologické terminologii stabilizace koloidní soustavy lze vysvětlovat dvěma odlišnými principy, mechanickým a elektrickým. Zdá se nepravděpodobné, že by existovaly přírodní disperzní soustavy v nichž by se uplatňoval pouze jeden z těchto principů. Řada autorů se přiklání k názoru, že v jílových suspensích převládá vliv elektrických nábojů na povrchích dispergovaných částic, nad mechanickou bariérou vytvářenou tenkou vrstvičkou adsorbované vody.

Náboj částice je příčinou adsorpce vodních molekul, které vytvářejí kolem částice vodní film. (Šatava 1973)

Kapalina adsorbovaná na částicích s dostatečně lyofilním povrchem vytváří pevně vázanou vrstvičku – lyosféru. Kapalina vázaná v této vrstvičce ztrácí své viskózní vlastnosti a chová se pružně, jako pevná látka. Mechanická pevnost lyosféry pak zabraňuje úplnému přiblížení částic. Je-li lyosféra dostatečně pevná a tlustá, takže přesáhne působení Van der Waalsových sil, vede její vznik k potlačení koagulace (Vycudilík 1975).

Uvažujeme-li vzájemné působení elektricky nabitých dispergovaných částic a uvědomíme-li si, že na povrchu jílové částice je řada záporných nábojů, vzniklých buď disociací Si-OH případně Al-OH skupin nebo substitucí v mřížce, nepodivíme se zjištění, že náboj částice kaolinitu je vyrovnán ionty opačného náboje v disperzním prostředí (vodě), takže soustava jako celek je elektroneutrální.

Na kationt v disperzním prostředí působí elektrická přitažlivá síla, snažící se náboj přiblížit k povrchu částice, avšak tepelný pohyb kationtů, který se snaží o vyrovnání koncentrace v celém systému působí proti této přitažlivosti. Je to zcela podobný případ jako v zemské atmosféře, kde na molekulu plynu působí gravitace, která se snaží molekuly přiblížit k povrchu Země a naopak snaha molekuly uniknout z této přitažlivosti je důsledkem jejího tepelného pohybu.

Kolem nabitě částice se vytvoří tedy vrstva podobná „atmosféře“ kationtů, ve které je koncentrace kationtů velká v blízkosti povrchu a klesá postupně směrem od povrchu.

Tato „atmosféra“ tvoří s nábojem povrchu tzv. difúzní elektrickou dvojevrstvu (Verset, Overbeck,

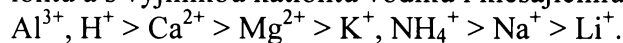
4.3. Částice mající elektrickou dvojvrstvu dispergované ve vodním prostředí

Koloidní částice jsou ve stálém Brownově pohybu, který je způsoben nárazy molekul vody. Částice se shlukují ve větší agregáty, poněvadž shlukováním klesá celkový povrch fázového rozhraní a tím i energie celého systému. Disperzní systém je tedy vždy systémem nestálým, rychlost shlukování částic však záleží na pravděpodobnosti vzájemné srážky dvou částic, při které se částice přiblíží do sféry působnosti molekulárních přitažlivých sil. Tato pravděpodobnost klesá, mají-li částice stejný elektrický náboj. Přiblíží-li se dvě částice k sobě tak, že se jejich iontové „atmosféry“ pronikají, dochází k jejich elektrickému odpuzování a je-li tato odpuzivá síla větší než je molekulární přitažlivost mezi částicemi, nedojde ke vzniku shluku. Obě částice se znovu vzdálí a zůstávají samostatnými.

Uvažujme nyní případ kaolinitové suspence, kde $\text{pH} \gg 7$ a na hranách i plochách částice jsou pouze záporné náboje. Stabilita systému částic záleží tedy především na velikosti iontových atmosfér. Tato atmosféra bude zřejmě tím větší, čím větší bude náboj částice. Záleží však také na druhu a koncentraci kationtů, které náboj povrchu vyrovnávají. Čím větší je náboj a koncentrace těchto kationtů a čím menší je jejich velikost, v tím tenčí „atmosféře“ bude náboj povrchu vyrovnán. Velké hydratované kationty (Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, apod.) s malým specifickým nábojem vytváří tlustou iontovou „atmosféru“, vápenaté a hořečnaté kationty tenčí. Ještě tenčí atmosféra vznikne v případě, že náboj povrchu vyrovnávají Al^{3+} kationty (Šatava 1973).

4.4. Adsorbovatelnost iontu a vliv jeho mocenství na chování jílové suspence

Pořadí adsorbovatelnosti iónů 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 kationtu vodíku i klesajícímu mocenství (Remy 1961):



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 suspensi stabilisují, dvojmocné ionty ve stejné koncentraci koagulují, u vícemocných iontů stačí ke koagulaci velmi malá koncentrace (Vycudilík 1975).

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 (Vycudilík 1975).

4.5. Vliv šířky iontové atmosféry a koncentrace elektrolytu na koagulaci, případně peptizaci suspence

Čím tenčí bude iontová atmosféra, tím více se mohou částice k sobě přiblížit, aniž by došlo ke vzájemnému odpuzování. Stane-li se tato vzdálenost kratší než je dosah působnosti přitažlivých molekulárních sil, spojují se částice ve shluky a dojde ke koagulaci suspence. Částice se mohou nejvíce přiblížit plochami, na kterých je nejmenší koncentrace elektrického náboje a destičkovité krystalky kaolinitu se proto spojují (koagulují) v balíčky při kládání plochy na plochu.

Jsou-li naopak iontové atmosféry dostatečně široké, nemohou se částice normálním tepelným pohybem přiblížit do dosahu přitažlivých sil, zůstávají volné a říkáme, že suspence je stabilizovaná.

Roste-li koncentrace elektrolytu v disperzním prostředí (např. přidavkem NaCl), zmenšuje se rovněž poloměr iontových atmosfér kolem částic, snižuje se tedy stabilita suspence a může dojít až ke koagulaci částic plocha na plochu (Šatava 1973).

4.6. Kaolinitová suspence jejíž $\text{pH} \ll 7$

Na ulámaných hranách a rozích krystalků budou nyní kladné náboje, na plochách destiček však existují náboje záporné způsobené substitucí v krystalové mříži. Na plochách a hranách krystalků se vytvoří „atmosféry“ s opačným nábojem ionů. V důsledku Brownova pohybu se částice orientují vzájemně tak, aby se tyto náboje kompenzovaly a vzniknou shluky částic se strukturou podobnou domku z karet. Je-li podíl pevné fáze v suspensi dostatečně vysoký, vyplní taková struktura celý objem, v prostorách mezi částicemi je uzavřena voda, systém se chová jako pevný a podobá se gelu.

Mechanickým působením, mícháním, třepáním apod. se shluky částic rozruší, systém se ztekutí, avšak v klidu se Brownovým pohybem částice znovu orientují do energeticky příznivých poloh a vzniká gelová struktura. Takové chování označujeme jako tixotropní a je zřejmě podmíněno nerovnoměrným rozložením náboje, koloidním rozměrem a anizometrickým tvarem koloidních částic (Šatava 1973).

4.7. „Ztekucení“ kalinové suspence

„Ztekucení,, suspence znamená z hlediska koloidně chemického peptisaci koagulované hmoty, z hlediska reologického převod binghamovské hmoty na newtonskou (Šatava V., 1973).

Vodní suspence přírodního kaolinu nebo jílu je obvykle koagulovaná a chová se jako Binghamova hmota. Příčinou je především nízké pH systému (obvykle kolem čtyř) způsobující koagulaci částic hrana-plocha (Van Olphen H., 1963, Schofield R.K., and Samson H.R., 1954). Zvýšení pH např. Přidavkem NaOH nestačí k rozrušení takové struktury. Odstraní sice kladné náboje z hran částic, záporný náboj částic je však v přírodních kaolinech vyrovnán vápenatými případně hořečnatými kationty v krátké vzdálenosti od povrchu částic, kde ještě převažují přitažlivé síly. Přídavek NaOH způsobí jen nepatrnou výměnu těchto vápenatých kationtů za sodné kationty ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ je značně rozpustný) a suspence zůstává proto koagulovaná. Malé snížení zdánlivé viskozity může způsobit pouze částečná koagulace plocha na plochu, kterou vznikají izometričtější částice.

Použijeme-li na místo NaOH sodu, zvýší se rovněž pH a současně se vysráží vápenaté kationty přítomné v systému jako uhličitan. Náboj povrchu je nyní kompensován Na^+ kationty, které

vytvářejí široké iontové „atmosféry“, kolem částic, nedovolující přiblížení částic do dosahu přitažlivých sil. Takto stabilisované suspence ztrácí mez toku a blíží se newtonské hmotě. Přidáme-li do takto ztekucené suspence další sodu, roste poněkud její viskozita vlivem tzv. elektroviskózního efektu. Zvětšující se iontové „atmosféry“ si vzájemně překážejí při pohybu. Velký přebytek sody, podobně jako jiného elektrolytu, stlačuje iontové „atmosféry“ a může vést až ke koagulaci systému. (Vycudilík J., 1974)

5. REOLOGICKÉ VLASTNOSTI JÍLOVÉ SUSPENSE

Velmi citlivým ukazatelem změn agregace částic je reologické chování suspence (Reiner, 1971, Moore, 1966), které je nejlépe charakterizováno závislostí rychlosti deformace (D) na smykovém napětí (τ).

Stálé suspence s izometrickými částicemi (koule, krychle) se chovají jako hmoty newtonské.

Tj. tekutiny splňující vztah:
$$\tau = \mu \cdot dv/dx \quad (1)$$

kde μ je dynamická viskozita konstantní vzhledem k parametrům ve vztahu (1), v vektor rychlosti proudění a x označuje souřadnou osu kolmou na směr proudění.

Ze vztahu (1) plyne, že newtonské tekutiny tekou při sebemenším působení smykového napětí (τ).

Anizometrický tvar částic způsobuje obvykle kladné odchylky (τ) od newtonského chování, tj. viskozita roste s rychlostí deformace a je vždy vyšší než u suspence s izometrickými částicemi při stejném objemovém podílu pevné fáze (Šatava 1973), Takové látky jsou však dosti vzácné a popis změn jejich viskozity není tak jednoznačný.

Dochází-li k agregaci anizometrických částic v izometričtější shluky, např. spojují-li se destičky ve větší balíčky koagulací plocha-na plochu, pak zdánlivá viskozita suspence klesá. Vzniká-li však agregací částic voluminózní souvislá struktura např. agregací destičkovitých částic hrana-na plochu, chová se systém jako pevný a deformuje se až při překročení jistého napětí tzv. meze toku. Taková hmota se označuje jako Binghamova.

V případě, že „struktura“ obsahuje celé spektrum vazeb různé pevnosti je závislost D na τ nelineární a u tixotropních jíílů lze po přerušení mechanického namáhání sledovat opětovné vytvoření původní struktury (Šatava 1973).

6. HODNOTA pH NULOVÉHO NÁBOJE

Jílové minerály mají často nevyrovnaný elektrický náboj, příčinou tohoto jevu je substituce centrálního kationu v základních stavebních jednotkách silikátů, v tetraedrech a oktaedrech. Například, substitucí Al^{3+} za Si^{4+} se zmenší kladný náboj o jednotku. Vzhledem k tomu, že Al^{3+} a Si^{4+} mají podobný rozměr, nedojde k deformaci struktury krystalové mřížky.

Substituce centrálních kationtů nejsou zcela náhodné, řídí se Pauliho pravidly pro stavbu krystalových struktur, ta říkají, že pro zaplnění místa centrálního kationtu v základních stavebních jednotkách silikátů je vzdálenost vazby mezi kationtem a kyslíkem důležitějším kritériem než samotný náboj kationtu a dále, že tetraedrická či oktaedrická konstrukce je nejstabilnější, je-li její celkový náboj nulový.

V tetraedrickém uspořádání je centrální kationt obklopen čtyřmi kyslíky a v oktaedrickém uspořádání šesti kyslíky.

Kyslíky je možné si představit jako kuličky o průměru přibližně 1 Å, které se mohou nejdříve dotýkat. V tetraedrech jsou proto jako centrální kationty využívány menší kovové ionty, Si a Al, a v oktaedrech se uplatní i větší ionty Mg, Fe, Mn. Veliké jednomocné kationty Na^+ a K^+ vytváří koordinační polyedry.

Pro jílové minerály je typické velké množství vrstev tvořených tetraedry a oktaedry. Například v kaolinitu se opakují spojené dvojice tetraedr-oktaedr. Síť tetraedru je silná přibližně 3 Å a síť oktaedrů dosahuje 4 Å, spojením těchto dvou sítí vznikne tedy tělísko o mocnosti asi 7 Å.

Spojení je charakterizováno (001) reflexí pozorovatelnou při X-ray difrakční analýze.

U smektitu a montmorillonitu je oktaedrická síť vložena mezi dvě tetraedrické sítě vzniká tak stavební jednotka mající asi 10 Å.

Centrální kationty mohou přecházet do roztoku vymění-li se za jiný iont v roztoku přítomný.

Náboj kaolinitu je silně ovlivněn povrchovými reakcemi. Příkladem běžné povrchové výměnné reakce je doplnění nevysycených povrchových kyslíků vodíkovými kationty jak ukazuje vztah:



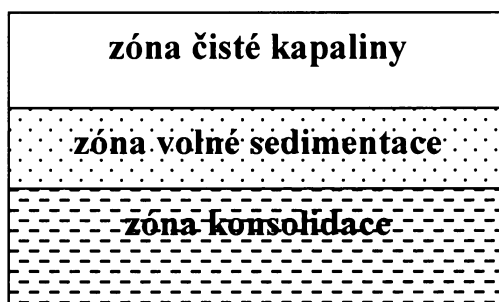
kde $\equiv\text{SO}^-$ značí povrchové kyslíky. Právě ve vodném prostředí často dochází k adsorpci iontu na povrch částice, čímž je silně ovlivňován její celkový náboj. Povrchový náboj závisí na pH roztoku a je nulový při pH za kterého jsou povrchové kyslíky dostatečně kompenzovány vnitřním nábojem a přelomením vazeb. Toto pH při kterém je celkový náboj částice nulový se označuje jako pH_{PZC} kde index PZC je zkratkou anglického „Point Zero Charge“.

Další zajímavostí související s pH_{PZC} je vliv na to, zda bude pevná částice uvolňovat kationty či anionty. Jako dobrý příklad může posloužit adsorpce Na^+ a Cl^- na oxid SnO_2 u něhož byla hodnota pH_{PZC} nalezena na hodnotě $\text{pH} = 4,8$. V prostředí jež vykazovalo pH nižší než 4,8, se na povrch oxidu sorboval Cl^- a při pH nad 4,8 se naopak na povrch sorboval Na^+ .

Pro kaolinit má pH_{PZC} $\text{pH} = 6,5$ a to je hodnota běžně se vyskytující v podzemní vodě, proto je v přírodních podmínkách běžnější setkat se u kaolinitu s kationtovou než aniontovou výměnou. A naopak s aniontovou výměnou se v přírodních podzemních vodách setkáme častěji u oxidů Fe a Al jejichž pH_{PZC} je přibližně na pH 8,5. (Appelo, Postma, 1993)

7. HYDROMECHANICKÉ CHARAKTERISTIKY SUSPENSE (Mls 1995)

Ve sloupci sedimentující suspenze se s měnícím se časem vytváří komplikovaný koncentrační profil. Koncentračních profilů vzniká řada typů v závislosti na široké škále vnějších i vnitřních činitelů. V této práci se autor zabývá suspenzí, která při sedimentaci vytváří tři rozlišitelné zóny oddělené dvěma rozhraními.



V různých odvětvích je důležité určit co nejpřesněji výšku konsolidační zóny, ta byla minulosti hledána semi-empirickými metodami, jejichž přesnost výsledků je v době charakteristické zvyšujícími se nároky na přesnost mnohdy nedostatečná.

Krok směrem k rozřešení problému přesnějšího určení výšky zóny konsolidace učinili Mls, Koniček a Handová v roce 1992, když navrhli řešení problému prostředky parciálních diferenciálních rovnic odvozených z Darcyho mechaniky dvoufázových systémů. To však vyžaduje znalost základních hydromechanických charakteristik zhušťované hmoty, hydraulickou vodivost, která je funkcí koncentrace, či stlačitelnost, která je nejen funkcí koncentrace ale i efektivního napětí. Obtížnost úkolu spočívá v tom, že tyto charakteristiky nelze přímo změřit.

7.1. Řídící rovnice

Darcyovskou mechaniku izotermických pochodů v suspensích matematicky formuloval Mls (1991). Řídící rovnice pro děje odehrávající se v jednom rozměru s osou x orientovanou svisle vzhůru mají tvar

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x,t) + \frac{\partial w}{\partial x}(x,t) = 0 \quad , \quad (1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x,t) - \frac{\partial v}{\partial x}(x,t) = 0 \quad , \quad (2)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t}(x,t) + gn(x,t) \left(\frac{u(x,t)}{k(n)} + \frac{\partial H_w}{\partial x}(x,t) \right) = 0 \quad , \quad (3)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t}(x,t) - g \frac{\rho_w}{\rho_s} \frac{u(x,t)}{k(n)} n(x,t) + (1 - n(x,t))g \frac{\partial H_s}{\partial x}(x,t) + \frac{1}{\rho_s} \frac{\partial \tau}{\partial x}(n) = 0 \quad , \quad (4)$$

kde t je čas, n porozita, w a v jsou vektory objemové hustoty toku v kapalně a pevné fáze, u je relativní hustota toku kapalně fáze a lze ji vyjádřit jako

$$u = w - \frac{n}{1-n} v \quad , \quad (5)$$

g gravitační zrychlení, k hydraulická vodivost, ρ_w a ρ_s jsou hustoty kapalně a pevně fáze, H je hydraulická výška, p tlak v kapalně fázi, τ efektivní napětí pevně fáze,

$$H_s = x + \frac{p}{\rho_s g}$$

Uvažujme sedimentaci a následnou kompresi suspence ve svislém válci s nepropustným dnem. Na počátku je suspence homogenně rozložena ve válci a hustoty toku v a w jsou nulové. Označme počáteční hodnotu porosity n_p a předpokládejme, že je tato hodnota natolik vysoká, že zaručuje, že se jednotlivé částičky pevně fáze nebudou dotýkat. A z tohoto důvodu bude počáteční hodnota efektivního napětí nulová.

$$m(x, t) = \int_0^x c(\xi; t) d\xi \quad ,$$

Funkce m je materiálová souřadnice, kde $c = \rho_s(1-n)$ je koncentrace pevně fáze.

Jestliže je $m(.,t)$ pro každé t monotónní funkcí, tak existuje inverzní funkce

$$x(m, t) = \int_0^m \frac{d\mu}{c(\mu, t)} \quad , \quad (6)$$

7.2. Monotónní děj

Nechť nerovnost $\frac{\partial n}{\partial t}(m_1, t_1) \frac{\partial n}{\partial t}(m_2, t_2) \geq 0$, platí pro každé dvě hodnoty materiálových souřadnic m_1 a m_2 a pro každé dvě hodnoty t_1 a t_2 v čase od počátku do konce pokusu (jímž je nastolení rovnovážného stavu), potom bude zkoumaný proces nazván monotóním. Dále budeme předpokládat, že pro každý monotónní proces je efektivní tlak τ diferencovatelnou funkcí porosity což lze zapsat jako

$$\eta(n) = -\frac{d\tau}{dn}(n) \quad ,$$

Potom mohou být rovnice (1) až (4) nahrazeny rovnicí (1) a rovnicí

$$n\eta \frac{\partial n}{\partial x} + ((\rho_s - \rho_w)n + \rho_w) \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{g\rho_w n w}{k(1-n)} - gn(1-n)(\rho_s - \rho_w) = 0, \quad (7)$$

kde jsou neznámými funkcemi n a w .

7.3. Stanovení počátečních podmínek zhušťování suspence z experimentálních dat

Autor použil výsledky 38 sedimentačně konsolidačních pokusů prováděných ve vertikálních válkách s nepropustným dnem, které poskytla katedra zdravotního inženýrství ČVUT.

Nejdříve byly stanoveny počáteční podmínky

$$\begin{aligned} n(x;0) &= n_p \\ w(x;0) &= 0 \\ t(x;0) &= 0 \end{aligned} \quad x \in (0;L)$$

Měřené suspence byly tvořeny směsí kaolinu a vody. U každého pokusu byla zaznamenána hodnota počáteční porosity a výchozí výška L sloupce suspence, dále byla v čase sledována výška rozhraní mezi zhuštěnou hmotou a čistou vodou.

7.4. Pohyblivá hranice

V průběhu popisovaných pokusů se vytvořila dvě rozhraní:

1. Horní rozhraní mezi suspensí a nadložní vrstvou čisté vody které označme jako $Z(t)$ a upřesněme, že se jedná o výšku uvedeného rozhraní nade dnem v čase t

$$Z(t) = \int_0^M \frac{d\mu}{c(\mu,t)},$$

$$\text{kde } M = \rho_s(1 - n_p)L \quad (8)$$

2. Spodní rozhraní, je přechod mezi zónou komprese ve spodní části válce a zónou sedimentace, která leží nad ní. Jedná se opět o výšku nade dnem v čase t a je zastupováno označením $Y(t)$

$$Y(t) = \sup\{x; \tau(x,t) > 0\}$$

Tato dvě rozhraní se setkají se v čase T_1

$$T_1 = \sup\{t; t > 0, Z(t) > Y(t)\},$$

Označme dále oblast sedimentace jako Ω_s a oblast komprese jako Ω_k a přesně je charakterizujeme

$$\Omega_s = \{(x,t); t \in (0, T_1), x \in (Y(t), Z(t))\}$$

$$\Omega_k = \{(x,t); t \in (0, T), x \in (0, Y(t))\},$$

kde T je doba trvání experimentu ; $T > T_1$.

7.5. Charakteristika zóny sedimentace

Zopakujme, že v zóně sedimentace, která je vymezena oblastí Ω_s , je efektivní napětí pevné fáze nulové, $\tau = 0$.

Řídícími rovnicemi v této zóně budou rovnice (1) a rovnice

$$\left((\rho_s - \rho_w)n + \rho_w \right) \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{g\rho_w n w}{k(1-n)} - gn(1-n)(\rho_s - \rho_w) = 0 \quad (9)$$

Vzhledem k tomu, že nad pohyblivou hranicí $Z(t)$ není žádná pevná fáze, platí

$$\frac{dZ}{dt}(t) = -u(Z(t), t), \quad t \in (0, T_1). \quad (10)$$

Z rovnic (1) a (2) vyplývá

$$v(x, t) + w(x, t) = 0, \quad \text{pro } (x, t) \in \Omega_s \cup \Omega_k.$$

$$\text{Funkce } n(x, t) = n_p; \quad (11)$$

a funkce

$$w(x, t) = k \frac{\rho_s - \rho_w}{\rho_w} (1 - n_p)^2 \left(1 - \exp \left(\frac{-g\rho_w n_p t}{k(n_p(\rho_s - \rho_w) + \rho_w)(1 - n_p)} \right) \right), \quad (12)$$

vyhovují rovnicím (1) a (9) a zavádějí homogenní podmínky v Ω_s .

Z rovnic (5), (10), (11), (12) a z počáteční podmínky $Z(0) = L$ dostaneme funkci

$$Z(t) = L - (\rho_s - \rho_w) \left[\frac{k(1 - n_p)t}{\rho_w} + \frac{(n_p(\rho_s - \rho_w) + \rho_w)(1 - n_p)^2}{gn_p \rho_w^2} k^2 \left(1 - \exp \left(\frac{-g\rho_w n_p t}{k(n_p(\rho_s - \rho_w) + \rho_w)(1 - n_p)} \right) \right) \right]$$

Určení výsledků uvedené funkce vyžaduje řešit nelineární rovnici (druhou neznámou je k) což je odstraněno porovnáním naměřených a vypočtených výsledků funkce $Z(t)$ metodou nejmenších čtverců.

Je-li $[k] = \text{m/s}$ a $[c] = \text{kg/m}^3$, je $k(c) = Ac^B$; kde $A = 18,6$ a $B = 2,468$.

7.6. Charakteristika zóny komprese

Ve sloupci suspense se po dostatečně dlouhém čase ustaví rovnováha a komprese zanikne. Lze předpokládat že pro $T \rightarrow \infty$; vznikne rovnovážný stav v každém sloupci suspense.

$$Y = \lim_{\rightarrow \infty} Y(t)$$

Z rovnice (6) vyplývá

$$Y = \int_0^M \frac{d\mu}{c(\mu)} \quad (13)$$

kde M známe z počátečních podmínek a funkce $c(\cdot)$ je koncentrace v rovnovážném stavu. Za rovnovážného stavu je veškerá pevná fáze obsažená uvnitř vrstvy do hloubky λ pod povrchem. Určena jednoznačně hodnotou λ a nezávisí na počátečních podmínkách pokusu. Pro dva pokusy specifikované indexy 1 a 2 to lze přesněji zapsat takto

$$M_1 - m_1(Y_1 - \lambda) = M_2 - m_2(Y_2 - \lambda)$$

kde m je materiálová souřadnice definovaná výše.

Z těchto předpokladů vyplývá, že existuje funkce $\Phi(\lambda)$; taková, že rovnost

$$\Phi(\lambda) = \int_{Y-\lambda}^Y c(x) dx ,$$

platí pro rovnovážný stav každého jednotlivého pokusu.

Vzhledem k tomu, že za rovnovážného stavu je $w = 0$; lze rovnici (7) upravit na tvar

$$\frac{d\tau}{dx} = -g \frac{\rho_s - \rho_w}{\rho_s} c(x) , \quad (14)$$

S využitím hraniční podmínky $\tau(y) = 0$; dostáváme uspokojující řešení této rovnice, které má tvar

$$\tau(x) = g \frac{\rho_s - \rho_w}{\rho_s} \int_x^y c(\xi) d\xi , \quad (15)$$

Z definice funkce Φ ; dále plyne že pro všechna y a M definovaná pro každý pokus rovnicemi (13) a (8) vyhovují rovnici $M = \Phi(y)$.

Předpokládejme, že funkce Φ se dá zapsat ve tvaru

$$\Phi(\lambda) = a\lambda + b(\exp(\lambda) - 1), \quad (16)$$

kde a, b jsou konstanty závislé pouze na použitém materiálu. Potom můžeme nalézt jejich hodnoty z provedených pokusů.

Tento výrok umožňuje nalézt konstanty $a; b$.

Ve shodě s rovnicemi (14); (15) a (16) je funkce $\tau(c)$ charakterizující suspensi v konsolidační zóně stanovena takto

$$\tau(c) = g \frac{\rho_s - \rho_w}{\rho_s} \left(c + a \ln \left(\frac{c - a}{b} \right) - a - b \right)$$

pro $c \geq a + b$

a $\tau(c) = 0$ pro $c \in (0, a + b)$

8. NUMERICKÁ SIMULACE PLYNULÉHO ZAHUŠTĚNÍ FLOKULOVANÉ KAOLINITOVÉ SUSPENSE (Nasser, James, 2007)

Autoři se ve své práci zabývají činiteli majícími vliv na efektivitu zahuštění kaolinitové suspence. S touto problematikou úzce souvisí stanovení tlaku trvalé deformace $P_y(\phi)$, určení citlivosti $P_y(\phi)$ na pH a elektrolytickou koncentraci. Protože právě změny pH a elektrolytické koncentrace často vyvolávají vznik síťového či vločkového systému, což se významně projevuje v efektivitě zahuštění suspence. Například vločky padají ke dnu rychleji než individuální částičky, protože mají veliký poměr mezi hmotou a plochou povrchu.

Jako Representativní koloidní hmota byla zvolena kaolinitová suspence, protože povrchové charakteristiky kaolinitu jsou dostatečně známé, aby bylo možné uspokojivě vyhodnocovat sedimentační data i v případě částicových interakcí.

Autoři pracují s upraveným numerickým modelem jenž navrhl Landman ve své práci z roku 1988. Landmannův model však bylo nutné upravit, protože vzali v potaz účinek tlaku trvalé deformace $P_y(\phi)$, bodu zgelovatění a sedimentačního odporu. Vytvořili model pro plánování optimálního zhuštění, založeného na rovnováze sil ve flokulované suspensi.

V porovnání s prací Landmana jsou ve studii pánů Nassera a Jamese tři odchylky:

1. Landman (1988) řešil předpověď konečné výšky sedliny h , s využitím toho, že položil hodnotu odtokové koncentrace na dně sedimentačního tanku ϕ_u , jako specifickou vstupní hodnotu ϕ_0 . Nasser a James si však všimají toho, že ϕ_u , (maximální objemový zlomek) je možné dosáhnout, za různých hodnot ϕ_0 , ϕ_g a $P_y(\phi)$, kde ϕ_g je kritický objemový zlomek bodu zgelovatění, tj. nejnižší možný objemový zlomek, při kterém dojde k propojení všech elementárních kaolinitových vloček, a to v celém prostoru sedimentačního tanku. Landman (1988) sice navrhl optimální plán zhušťování i s těmito vlivy, neurčil však jejich hodnoty přesně.
2. Landman (1988) uvádí, že průměrné rychlosti částic a fluida se přibližně rovnají hraničním podmínkám na dně sedimentačního koláče a je možné je získat ze vztahu:

$$Q_w = \left(\frac{1 - \phi_u}{\phi_u} \right) q_p, \quad (1)$$

kde Q_w je objemová rychlost fluida v odtoku na dně sedimentační nádrže, v $[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$,
 Q_p je objemová rychlost částice rovněž v odtoku na dně sedimentačního tanku a udává se
v týchž jednotkách.

Hodnoty se považují za dané v souladu s odhadem Q_w a Q_p je vypočítán z modelové rovnice.

Úkolem je nalézt hodnotu ϕ_u pro odlišné podmínky, proto je přijato, že objemová rychlost
proudění fluida Q_w v místě odtoku, může být definována jako

$$Q_w = \alpha Q_p, \text{ přičemž, } \alpha > 0. \quad (2)$$

α je funkce odtokové rychlosti a koncentrace. Je-li α právě rovna nule, nic neodtéká a

$$Q_w = Q_p = 0.$$

V počátečním stádiu analyzování je hodnota α odhadnuta manipulací poměru Q_w a Q_p ,
v experimentální úrovni je pak správnost určení α dodatečně ověřeno, změřením odtokové
koncentrace, a jejím dosazením do vztahu (1), čímž je získána Q_w , které po dosazení do vztahu
(2) ukáže, zda bylo α na teoretické úrovni správně určeno.

3. Nově je sledována efektivita zhušťování v závislosti na elektrolytické koncentraci a na
hodnotě pH. K čemuž je zapotřebí co nejpřesněji stanovit hodnoty ϕ_g a $P_y(\phi)$ pro odlišné
hodnoty pH a elektrolytické koncentrace.

8.1. Rovnovážný stav ideálně plynulého zhuštění

Zhušťování se používá pro zvyšování koncentrace suspense. Sedimentační nádrže jsou obvykle
široké a relativně mělké, čistá voda je z nich odváděna přetokem v nejvyšší části a zahuštěnou
suspensi odvádí odtok v nejnižším bodě nádrže.

Nasser a James, ve své práci uvažují suspensi a nádrž, jež umožňují ideálně plynulé zhuštění
(IPZ). To představuje sedimentaci probíhající ve válcové nádobě s dokonale hladkými stěnami
které nevyvolávají stěnový efekt, a to že každému měnícímu se poli je možno přiřadit
konstantu, která závisí pouze na výšce zhuštění (Bürger a Concha, 1998, Garrido, 2004).

8.2. Modelové předpoklady

Pro řešení modelu, je požadováno několik předpokladů: volba materiálu, volba flokulantu, plán sérií sedimentací a volba provozní metodiky (Bürger a Concha, 1998).

1. Částice jsou malé, s ohledem na rozměry sedimentačního sloupce, a všechny mají stejnou hustotu.
2. Tuhou i kapalnou fází lze považovat za nestlačitelnou a nedochází mezi nimi k žádné výměně hmoty.
3. Rychlosti pevné i kapalně fáze a koncentrace jsou v horizontále jednotné.
4. Pevná i kapalná fáze se chová elasticky.

8.3. Sedimentačně konsolidační rovnice

Rovnováha sil v síťové konstrukci částic v elementárním objemu suspence která je v rovnovážném stavu, je dána vztahem (Landman 1988)

$$-\frac{\Delta\rho g \phi r(\phi)}{u_{st}} \cdot (v - w) - \frac{\partial p}{\partial z} + \Delta\rho g z = 0 \quad , \quad (3)$$

První člen je hydraulický odpor kladený sedimentujícím částicím. Funkce $r(\phi)$ je brzdný sedimentační faktor s vlastnostmi:

$$r(\phi) \rightarrow 1, \text{ tak } \phi \rightarrow 0 \quad (4a)$$

$$r(\phi) \rightarrow \infty, \text{ tak } \phi \rightarrow 1 \quad (4b)$$

Richardson a Zaki (1954), pozorovali, že brzdný sedimentační faktor $r(\phi)$ může být pro sférické částice odhadnut aplikováním rovnice

$$r(\phi) = (1 - \phi)^{1-m} \quad (5)$$

kde exponent může být složenou funkcí. Batchelor (1972) počítal $r(\phi)$ do prvního řádu ϕ a Buscall (1982) z experimentálních měření odhadl empirický vzorec pro sférické částice

$$r(\phi) = (1 - \phi)^{-4,5} \quad (6)$$

Druhý člen v rovnici (3) je změna tlaku ve směru osy z . Jedná se o tlak jenž je vyvolán hmotou částic propojených v síťové struktuře, tzn. za předpokladu, že $\phi > \phi_g$.

Třetí člen v rovnici (3) je síťová gravitační síla uplatňovaná na částici, přičemž, stěnový efekt setrvačné a střížné síly působící ve fluidu jsou zanedbány. Proudový odpor je přijat jako $\phi(z,x)$ a je v horizontále neměnný podobně, jako průměrná rychlost a tlak. (Landman 1988)

$$v_z = \bar{v}_z = \frac{1}{\phi_z} \cdot \left(\frac{Q_p}{A} \right) , \quad (7)$$

$$w_z = \bar{w}_z = \frac{1}{1-\phi_z} \left(\frac{Q_w}{A} \right) , \quad (8)$$

v_z je rychlost částice a w_z je rychlost fluida.

Vertikální komponenta v rovnici (3) je získána ze vztahu

$$-\frac{\Delta\rho g r(\phi)}{u_{st}} \cdot (\bar{v}_z - \bar{w}_z) - \frac{dp}{dz} + \Delta\rho g = 0 , \quad (9)$$

Objemová proudová rychlost fluida v oblasti odtoku může být definována jako

$$Q_w = \alpha Q_p; \alpha > 0 \quad (10)$$

Rovnici (9) je možné s využitím rovnic (7), (8) a (10) zapsat ve tvaru

$$-\frac{\Delta\rho g r(\phi)}{u_{st}} \left[\frac{1}{\phi_z} \left(\frac{Q_p}{A} \right) - \frac{1}{1-\phi_z} \left(\frac{\alpha \cdot Q_p}{A} \right) \right] - \frac{dp}{dz} + \Delta\rho g = 0 , \quad (11)$$

Vertikální komponentu z rovnice (11) je možno vyjádřit zápisem

$$\frac{dp}{dz} = \Delta\rho g \phi \left[1 - \frac{r(\phi) \left(\frac{Q_p}{A} \right)}{u_{st}} \left(\frac{1}{\phi_z} - \frac{\alpha}{1-\phi_z} \right) \right] , \quad (12)$$

Zachování hmoty částic i fluida vyjadřuje rovnice kontinuity

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi v) = 0 , \quad (13)$$

$$\frac{\partial (1-\phi)}{\partial t} + \nabla \cdot \{(1-\phi)w\} = 0 , \quad (14)$$

Landman (1988) navrhl pro odezvu konsolidované síťové struktury flokulované suspense rovnici:

$$\frac{D\phi}{Dt} = \begin{cases} 0 & p < P_y(\phi) \\ k(\phi)[p - P_y(\phi)] & p \geq P_y(\phi) \end{cases}, \quad (15)$$

Kde $\frac{D\phi}{Dt}$ je materiálová derivace a $P_y(\phi)$ reprezentuje tlak v tzv. limitu elasticity, a je určen tlakem při němž se začne síťová struktura ireverzibilně deformovat. Ke konsolidaci tedy nemůže dojít, pokud není síťový tlak p , vyšší než je $P_y(\phi)$.

Landman (1988) ukazuje, že v případě kdy je zhroucení determinováno vazkostí a rychlostí ze systému unikajícího fluida, pak se dynamická stlačitelnost $k(\phi)$ může určit jako

$$k(\phi) \approx \frac{9\phi \left[1 - \left(\frac{6\phi}{\pi} \right)^{1/3} \right]^2}{\eta(1-\phi)}, \quad (16)$$

Pro rozšiřující se materiál s kterým pracuje rovnice (15) a s užitím rovnice kontinuity (13), je možné zapsat základní rovnici ve tvaru:

$$\frac{d\phi}{dz} = 0; p < P_y(\phi), \quad (17)$$

$$\frac{d\phi}{dz} = \frac{k(\phi)\phi}{Q_p / A} [p - P_y(\phi)]; p \geq P_y(\phi), \quad (18)$$

Mnozí badatelé modelují plynulé zhušťování pro suspense ve kterých předpokládají vytvoření dokonalé síťové struktury v celém jejich objemu, tedy za stavu kdy je $\phi_0 \geq \phi_g$. Několik badatelů se domnívá, že právě přitékající suspense v níž ještě není síťová struktura plně vyvinutá, tj. ta u které je $\phi_0 < \phi_g$ je v reálných případech velmi důležitá. U suspense, která splňuje $\phi_0 < \phi_g$, nedojde k vytvoření mechanismu sítě a váha každé volné částice bude v suspensi intenzivně vnímána, částice budou padat ke dnu a jediné co je bude brzdit je hydrodynamický odpor. Síťový tlak v této zóně bude nulový a objemový zlomek se zvýší jen nepatrně. Proto, tlaková rovnovážná rovnice (12) poskytuje proudovou objemovou rychlost Q_p lokální částice, určenou explicitně v ustáleném stavu jako:

$$0 = \Delta \rho g \phi_z \left[1 - \frac{r(\phi)(Q_p / A)}{u_{st}} \left(\frac{1}{\phi_z} - \frac{\alpha}{1 - \phi_z} \right) \right], \quad (19)$$

Což se dá pro Q_p řešit, dosazením známého $\phi(z)$ a postaví-li se $\phi = \phi_0$ v $z = 0$, je objemová proudová rychlost částice dána vztahem:

$$\frac{Q_p}{A} = \frac{u_{st}}{r(\phi_0) \left(\frac{1}{\phi_0} - \frac{\alpha}{1 - \phi_0} \right)}, \quad (20)$$

Ve zhušťované hmotě, je možno nalézt prudký přechod mezi oblastí volně sedimentujících částic a propojených částic. Tuto hranici charakterizuje kritický objemový zlomek ϕ_g při kterém je síťový tlak p stále ještě roven nule, teprve pod tímto bodem se může začít projevovat konsolidace a síťový tlak nabývá hodnot vyšších než nula.

Přechod z ϕ do ϕ_g je pro potřebu výpočtů považován za počátek a je označen jako $0'$. Existence sedimentační zóny nad úrovní $z = 0'$ není pro výpočet konsolidace důležitá. Je potřeba pouze pro určení Q_p (Landman 1988).

Proto, je pro nalezení hodnoty ϕ_u pro konkrétní hodnotu H potřeba rozřešit rovnice (12), (17) a (18) do které se dosazuje Q_p z rovnice (20) a počáteční podmínky

$$\begin{aligned} z &= 0' \\ \phi &= \phi_g \\ p(z) &= 0. \end{aligned}$$

8.4. Experimentální metody

Odporový sedimentační faktor $r(\phi)$ je odhadován s použitím Richardson a Zaki (1954) rovnice (6) s využitím předpokladu, že kaolinitové flokule jsou sférické. V předchozím publikovaném článku Nasser a James (2007), je uvedeno, že kaolinitové destičky mohou dosahovat sféricity až 95%. V následném článku je k rozřešení modelu plynulé sedimentace použito přesné určení hodnot $P_y(\phi)$ a ϕ_g .

8.4.1. Bod zgelovatění a nulový tlak pevné fáze

Přímé určení bodu zgelovatění se příliš často nedělá, protože je velmi obtížně měřitelný (Tiller a Khatib, 1983, De Kretser 2003).

Jak již bylo uvedeno bod zgelovatění je možné charakterizovat pomocí ϕ_g , což je nejnižší možná koncentrace za které jsou flokule schopné vytvořit plně propojenou síťovou strukturu. Vliv síťové struktury, která se v zhušťované hmotě vyskytuje pod hranicí bodu zgelovatění, nemůže být zanedbávána, protože v této struktuře je váha každé individuální částice, nebo flokule přenášena v celé síti, což se ve výsledku projeví tím, že na částici v síti působí nejen její vlastní váha, ale i váha částic, které leží v síti nad ní. Projevuje se tedy pouze hmotový účinek částic zapojených v síti, fluidum (voda) které celou síť obklopuje žádný hmotový vklad nepřináší (Landman 1988).

Proto je v oblasti volně sedimentujících částic síťový tlak nulový, na hranici bodu zgelovatění „právě“, rovný nule a pod touto hranicí se zvyšuje s narůstající hloubkou.

Nepřímá metoda pro určení bodu zgelovatění je založena na určení objemu pevné fáze v jednotkovém objemu, jako funkce konečné výšky sedimentu. Což vyjadřuje vztah

$$\omega_c = \int_0^h \phi dx \quad , \quad (21)$$

Za předpokladu, že ϕ je funkce vzdálenosti x pod povrchem. Upravením rovnice (21) dostaneme

$$\phi(h) = \frac{d\omega_c}{dh} \quad , \quad (22)$$

Kde $\phi(h)$ je objemový zlomek pevné fáze v distanci (h). Uvedený vztah dovoluje určení koncentrace pevné fáze v dané hloubce pod povrchem, s využitím sérií sedimentačních pokusů, ve kterých je použita tatáž suspence, a mění se pouze výška sedimentačního sloupce. Tento vztah může být užit pro určování bodu zgelovatění, tedy ϕ_g rovnice (22), může být zapsána (De Kretser 2003)

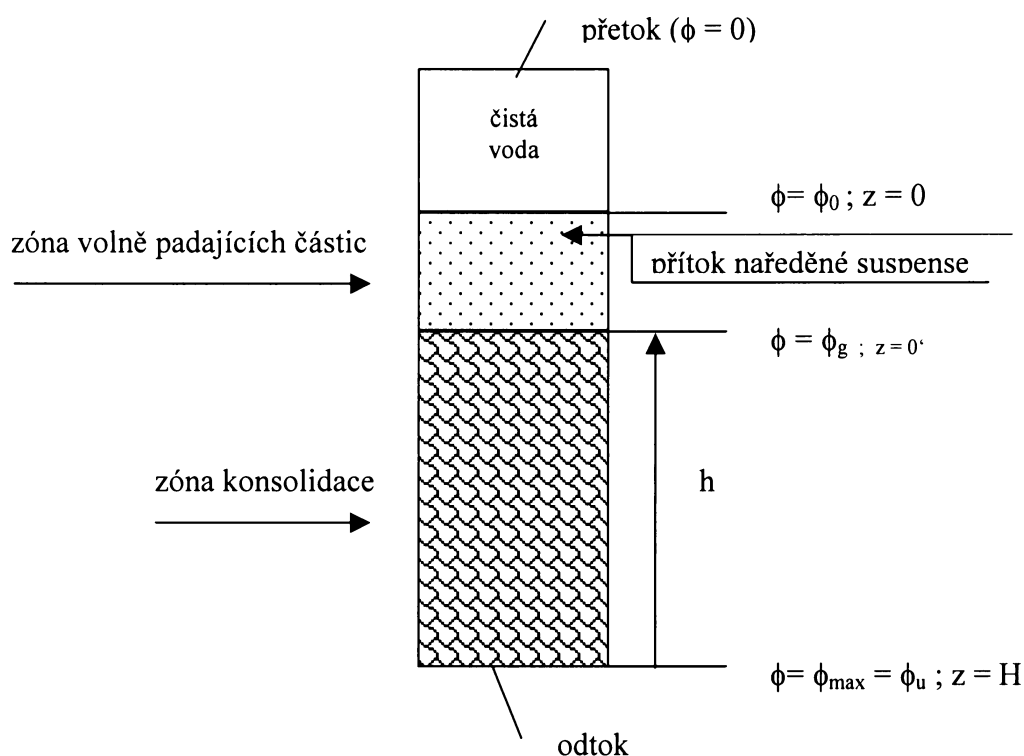
$$\phi_g(h_\infty) = \frac{d(\phi_0 h_0)}{dh_\infty} \quad , \quad (23)$$

kde ϕ_0 , a h_0 , jsou počáteční objemový zlomek pevné fáze a počáteční výška suspence, h_∞ je výška sedimentačního koláče v rovnovážném stavu.

Z rovnice (23) je patrné, že odlišné h_∞ je možné dosáhnout měnícím se h_0 a pevným ϕ_0 nebo, h_0 konstantním a ϕ_0 pohyblivým, pochopitelně se h_∞ změní i současným pohybem obou hodnot. Toho Nasser a James využili ke stanovení bodu zgelovatění.

Bod zgelovatění se najde ze (sklonu / směrnice křivky) ($h_\infty \rightarrow 0$), kde h_∞ je funkcí ϕ_0 a h_0 a ze série sedimentačních testů.

Autoři článku v této části své práce použili k měření odměrné válce o objemu 100ml, kaolinitovou suspensi o čtyřech různých koncentracích v rozmezí od 0,25 do 1% objemu, pro každou počáteční koncentraci byly použity čtyři odlišné výšky h_0 , a to v rozmezí od 39 do 185mm. Elektrolytická složka byla ovlivňována přidavky roztoku NaCl v rozmezí od 0,001M do 1,0M a pH bylo v rozmezí od 2 do 7. Suspense byly ponechány sedimentovat a byla zaznamenána výška h , v době kdy se stala konstantní. Následně byl z rovnice (23) určen bod zgelovatění a byla zaznačena kvantita hodnot ϕ_0 a h_0 jako hodnot rovnovážné výšky h_∞ .



Obr. 6. Schéma ideálně plynulého, (stacionárního) zhušťování flokulované suspence.

8.4.2. Tlak trvalé deformace $P_y(\phi)$

Buscall (1987) odhadl $P_y(\phi)$ latexu a bentonitu ze série centrifugových experimentů. Centrifuga byla využita ke zvýšení gravitační síly a tedy k zintenzivnění konsolidace, která byla prováděna až do rovnovážného stavu.

$P_y(\phi)$, bylo určeno pomocí vztahů

$$P_y(\phi) = \Delta\rho g \phi_0 h_0 \left(1 - \frac{h_\infty}{2R} \right) , \quad (24)$$

$$\phi = \frac{\phi_0 h_0 \left[1 - \left(\frac{h_\infty + s}{2R} \right) \right]}{\left[(h_\infty + s) \left(1 - \frac{h_\infty}{R} \right) + \frac{h_\infty^2}{2R} \right]}, \quad (25)$$

Kde g je zrychlení odstředování ($g = \omega^2 R$) a R je poloměr působnosti rotace ve spodní části sedimentu..

$P_y(\phi)$ bylo měřeno systémem, který lze schematizovat takto:

1. Umístění vzorku do centrifugy, definování h_0 a volba experimentálního času na přibližně šedesát minut.
2. Volba rotační rychlosti a následné odstředování.
3. Zastavení odstředování a zaznamenání rovnovážné výšky sedimentu h_∞ jako funkce počáteční výšky h_0 a zrychlení (g).
4. Zvýšení rotační rychlosti a opětovné odstředování.
5. Odhad směrnice (s) užitím vztahu

$$s = \frac{dh_\infty}{d \ln g}$$

6. $P_y(\phi)$, se nalezne užitím vztahů (24) a (25)

Buscall a White (1987), navrhli, že $P_y(\phi)$, je funkce objemového zlomku ϕ a pro flokulované koloidní suspenze může být definován vztahem:

$$P_y(\phi) = c \left[\left(\frac{\phi}{\phi_g} \right)^n - 1 \right], \quad (26)$$

Kde, c a n jsou parametry závislé na vlastnostech materiálu a chemii flokulované suspenze. Byla použita centrifuga (Mistral 1000, UK), trubička v centrifuze použitá k měření měla obsah 50ml a průměr 28mm, odchylka rotační rychlosti je v rozmezí 200 až 1000rpm, zrychlení bylo použito v mezích 7 až 180g.

Tato metoda určení $P_y(\phi)$ byla využita i jinými vědci, a pro odlišné materiály, např. Cementovou pastu (Miler 1995), jílový základ s uhelným přídatkem (De Kretser 1997), Al-suspensi (Channel a Zukosky, 1997), a Zirkonovou suspensi (Green a Boger, 1997). Z naměřených dat je patrné, že odchylka mezi daty získanými touto rovnovážnou sedimentační metodou a daty získanými jinými technikami je malá.

8.5. Výsledky

8.5.1. Vliv pH a elektrolytické koncentrace na ϕ_g .

Elektrolytická koncentrace	ϕ_g	ϕ_g
	pH 2	pH 7
1.0 M	0.0346	0.044
0.1 M	0.0297	0.035
0.01 M	0.0272	0.034
0.001 M	0.0254	0.019

Tab. 1. Závislost ϕ_g , na elektrolytické koncentraci a pH.

Bod zgelovatění je velice citlivý na elektrolytickou koncentraci.

Za vysoké elektrolytické koncentrace jsou kaolinitové destičky propojeny systémem plocha na plochu, tyto těsné balíčky pak vytvářejí vločkovitou strukturu, tím dojde k rychlé sedimentaci. Za nízké elektrolytické koncentrace a pH, jsou částice propojeny systémem hrana na plochu, a tato interakce vytváří objemnou třídímenzionální strukturu, vyplňující celý prostor, jenž má k dispozici. Takto vzniklá struktura obsahuje vysoké procento volných skulinek vyplněných fluidem. Proto byla suspence využita při stanovení bodu zgelovatění záměrně ponechána v nízké elektrolytické koncentraci .

Za vysoké elektrolytické koncentrace, v rozsahu 0,01-1,0 M NaCl se objemový zlomek bodu zgelovatění zvyšoval spolu s narůstajícím pH, to bylo pozorováno u částic propojených systémem plocha na plochu, u nichž je známo, že jejich vytvoření je s narůstajícím pH pravděpodobnější a vzniklé balíčky kompaktnější. Oproti tomu je při nízké elektrolytické koncentraci ϕ_g , snižován s narůstajícím pH, protože většina kaolinitových destiček je propojena systémem hrana na plochu a přitažlivá síla tohoto spojení se s narůstajícím pH snižuje.

8.5.2. Vliv elektrolytické koncentrace a pH na $P_y(\phi)$

Pro pH 2, měl $P_y(\phi)$ následující trend: 0,001M > 0,01M > 0,1M > 1,0M.

Rovněž je zřejmé, že $P_y(\phi)$ objemné třídímenzionální struktury tvořené spojením typu hrana na plochu je vždy větší než pro těsné balíčky jež vznikají spojením typu plocha na plochu.

Při měřeních bylo zjištěno, že spojení typu plocha na plochu vykazuje vyšší hodnotu ϕ_g , při pH 7 než při pH 2.

8.5.3. Vliv elektrolytické koncentrace a pH na efektivitu zhušťování

Efektivita separace tuhé a kapalné fáze je silně ovlivňována chemickým přídatkem. Jak již bylo uvedeno, zvyšováním elektrolytické koncentrace jsou elektrostatické interakce mezi kaolinitovými částicemi redukovány, protože elektrická dvojvrstva, nebo iontová atmosféra je stlačena, a destičky se propojí systémem plocha na plochu, tak je na dně získána hustá hmota. To je patrné u modelové suspence, kde byly zjištěny rozdíly v zahuštění u maximální odtokové

koncentrace ϕ_u z 0,061 na 0,081 pro pH 2. A pro pH 7 byl zjištěn přechod z 0,059 na 0,095, za zvyšování koncentrace NaCl z 0,001M na 1,0 M

Za vysoké elektrolytické koncentrace tj. v rozmezí 0,01 M až 1,0M bylo ϕ_u zvyšováno spolu s pH. Z toho se zdá, že 0,001M koncentrace NaCl nestlačila elektrickou dvojrivrstvu dostatečně.

8.5.4. Vliv změny faktoru α

Nasser a James při tvorbě modelu nejprve stanovili proudovou objemovou rychlost fluida vztahem

$Q_w = \alpha Q_p$; a pro parametr α zvolili hodnotu 0,5. Později když testovali citlivost svého modelu právě na tento parametr, zjistil, že změni-li α v intervalu $< 0,5; 10 >$ neshledají významnější změnu síťového tlaku p a ani v koncentračním profilu nebude účinek změny příliš patrný. Rovněž částicová proudová rychlost v jednotkové ploše (Q_p/A) určená rovnicí (20) se změni jen nepatrně, z $1,345 \cdot 10^{-7} [\text{ms}^{-1}]$ pro $\alpha = 0,5$; na $1,48 \cdot 10^{-7} [\text{ms}^{-1}]$ pro $\alpha = 10$;

Z uvedeného plyne, že model není příliš citlivý na hodnotu parametru α , a pro suspense s nízkými částicovými rychlostmi není nutné α , stanovit přesně.

9. DISKUSE A ZÁVĚR

Cíle které byly vytyčeny v úvodu se z podstatné části podařilo splnit. Byly rozpoznány činitele, které mohou významně ovlivnit zhušťování kaolinové suspense jsou to: pH, elektrolytická koncentrace, složení elektrolytu a mechanické poškození destiček kaolinitu. Rozdíly v průběhu zhuštění jsou podmíněny především tím zda je suspense peptizovaná nebo koagulovaná. U koagulovaných suspensí dále velmi záleží na typu spojení destiček kaolinitu. Typ spojení destiček je silně ovlivňován elektrolytickou koncentrací a pH.

Při hledání vhodného způsobu určení hydromechanických charakteristiky suspense, se zdá nejvhodnější věnovat nejprve pozornost určení charakteru procesu zhušťování a jedná-li se například o systém v němž vznikne oblast volně sedimentujících částic a oblast propojených částic, tak zvolit pro každou oblast příslušné určující rovnice. Pro oblast sedimentace je to určení hydraulické vodivosti, která je funkcí koncentrace. Pro oblast propojených částic, tedy pro oblast komprese je to určení stlačitelnosti, která je funkcí koncentrace a efektivního napětí.

Poznatky, které tato práce shrnuje, skýtají výchozí zdroj informací pro přípravu série zhušťovacích experimentů, jejichž cílem je získání dat, které budou následně využity pro ověření a eventuální upřesnění vztahů popisujících průběh zhušťování.

Literatura:

Appelo, C. A. J., Postma D., 1993. *Geochemistry, groundwater and Pollution*. Balkema, A. A., Rotterdam, 150-155.

Batchelor, G. K., 1972, *Sedimentation in dilute suspensions of spheres*. *Journal of Fluid Mechanics* 52, 245.

Beazey, K. M., *Viscosity-Concentration Relations in deflocculated Kaolin Suspensions*. *J. Colloid Interfac. Sci.* 1972, 41, s. 105 až 115.

Berger, R., Concha, F., 1998. *Mathematical model and numerical solution of the settling of flocculated suspensions*. *International journal of multiphase Flow* 24, 1005-1023.

Brindley G. W., Robinson K., *The structure of kaolinite*. *Trans. Farad. Soc.* 1947, 46, s. 242.

Buscall, R., White, L. R., 1987, *On the consolidation of concentrated suspensions. I: The Theory of sedimentation*. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions I* 83, 873-892

Buscall, R., McGowan, I.J., Mills, P.D.A., Stewart, R.F., Sotton, D., White, L.R., Yates, G.E., 1987. *The Rheology of strongly flocculated suspensions*. *Journal Non-Newtonian Fluid Mechanics* 24, 183-202.

Channell, G.M., Zukoski, C.F., 1997. *Shear and compressive rheology of aggregated alumina suspension*. *AIChE Journal* 43, 1700-1708.

De Kretser, R.G., Boger, D.V., Scales, P.J., 2003. *Compressive rheology: an overview*. *Rheology Reviews 2003. British Society of Rheology*, pp. 125-165.

Garrido, P., Burgas, R., Concha, F., Burger, R., 2004. *Settling velocities of particulate systems: 13. A Simulator for batch and continuous sedimentation of flocculated suspensions*. *International Journal of Mineral Processing* 73, 131-144.

Green, M.D., Boger, D.V., 1997. *Yielding of suspensions in compression*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, 4984-4992.

Handová, Z., Sladká, A., *Evaluation of Sedimentation Characteristics of Activated sludges (Proceedings of Sludge and Waste , 88, ČSVTS, Brno 1988)*

Koniček, Z., Burdych, J., *Effect of activated sludge processes on the secondary settling tank efficiencies (in Design and Operation of Large Wastewater Treatment Plants, IAWPRC, Pergamon Press, Oxford, 1988, in Czech)*

Kužvart, M., Weis, Z., 2005. *Jílové minerály jejich struktura a využití*. Univerzita Karlova v Praze, Karolinum.

Landman, K.A., White, L.R., Buscall, R., 1988. *The continuous flow gravity thickeners: steady state behaviour.* *AIChE* 34, 239-252.

Landman, K.A., White, L.R., Buscall, R., 1994. *Solid/Liquid separation of flocculated suspension.* *Advance in Colloidal and Interface Science* 51, 175-246.

Miller, F.M., Khatib, Z., 1983. *The Tudory of sediment volumes of compressible, particulate structures.* *Journal of Colloidal and Interface Science* 100, 56-67.

Miller, K.T., 1995. *Compessive Zeld stress of cement paste.* *Materiál Research Society* 41, 285-291.

Mls, J., Koniček, Z., Handová, Z., *Mathematical Formulation of Two-Phase Systém Mechanics (Workshop ČVUT Praha, 1992)*

Mls, J., 1991. *A Contribution to Mechanics of Two-Phase Systems, Acta Technica*, 46-63

Mls, J., 1995, *Determination of hydromechanical characteristics of a suspension. Computational Modelling of Free and Moving Boundary Problems III. Computational Mechanics Poblkations southampton Boston*, 237-244,.

Moore F. (1966), *Rheology of Ceramic Systéme, 1. vyd., McLaren & Sons, London, 1965, 1. svazek, s. 250.*

Nasser M. S., James A. E., 2007. *Effect of polyacrylamide polymers on floc size and rheological behaviour of kaolinite suspensions. Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects* 301, 311-322.

Nasser M. S., James A. E., 2007, *Numerical simulation of the continuous thickening of flocculated kaolinite suspensions, International Journal of Mineral Processing*, 84, 144-156.

Reiner M., *Advenced Rheology 1. vyd., H. K. Lewis, London, 1971, 1. svazek, s. 350.*

Remy H., *Anorganická chemie, I. Díl, s. 101. SNTL, Praha 1961*

Richardson, J.F., Zaki, W.N., 1954. *Sedimentation and fluidization: Part I. Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 32, 35-53.

Schofield R. K., Samson H. R. (1954), *Flocculation of kaolinite due to the attraction of opositely charged crystal faces. Discussions Faraday Soc., 18. (Coagulation and Flocculation) s. 135 až 145.*

Searle A. B., Grimshaw R. W., 1959 *The Chemistry and Physics of Clay and other Ceramic Materiále 1. vyd. Interscience Publ. New York, 1963, 1. svazek, s. 950.*

Šatava V., *Teorie ztekucování keramických licích břecěk a optimalizace procesu lití, Sklář a keramik* 1973, XXIII, s.195 až 199.

Thiessen P. A., *Wechselseitige Adsorption von Kolloiden, Z. Elektrochem.* 1942, 48, s.

675 až 681.

Tuček, F., Koniček, Z., Estimation of the Area of secondary Settler and Degree of Thickening in Biological Stage of Waste Water Plant (vodní hospodářství, 8, 1989, in Czech)

Van Olphen H., (1963) An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 1. vyd. Interscience Publisher New York, 1962, 1. svazek, s. 350.

Verset E. J. W., Overbeck J. TH. G., Theory of the Stability of Liophobic Colloids, 1. vyd. Elsevier, Amsterdam, 1948, 1. svazek, s. 180.

Vycudilík P., Ztekucování a ztekucování v keramických suspenzích. Sklář a keramik. 1974, XXIV, s. 201 až 208.

Vycudilík P., Mechanismus peptizace koncentrovaných jílových suspenzí. Silikáty. 1975, 2, s. 137 až 156.

Vycudilík P., Jedlička P., Filtrační vlastnosti keramické suspenze, Sklář a keramik, 1977, roč. 27, s. 264.