

TEHNOLOŠKI ČLANCI

Viskositätsmessungen an Rotschlamm als Hilfsmittel seiner physikalisch-chemischen Kennzeichnung

E. HERRMANN, S. MARIČIĆ und V. MATKOVIĆ

Es wurden Viskositätsmessungen an dem dispersen System Rotschlamm in Aluminatlösung, unter Anlehnung an die praktischen Verhältnisse beim Bayer-Verfahren, durchgeführt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach dem Bingham'schen Reibungsgesetz. Das verschiedenartige Verhalten des Rotschlammes in verdünnten und konzentrierten Aluminatlösungen kann aus den Resultaten der Viskositätsmessungen gut gedeutet werden. Im Zusammenhang mit dem Problem der Klärung des Rotschlammes wurde gezeigt, dass die Adsorption von Natriumaluminiumsilikat in kolloiden Dimensionen am Rotschlammgel den scheinbaren Viskositätskoeffizienten bedeutend erhöht. Viskositäts-Konzentrationskurven von gut und schlecht dekantierbarem Rotschlamm zeigen einen sehr verschiedenartigen Verlauf. Daher lassen sich die Zustandseigenschaften des Rotschlammes durch Viskositätsmessungen gut kennzeichnen.

EINFÜHRUNG

Untersuchungen über den Dekantationsprozess von Rotschlamm aus Drniš-Bauxit im Rahmen des Bayer-Verfahrens führten zum Ergebnis, dass die zeitweise auftretenden Störungen in der Klärung des Rotschlammes auf eine Zustandseigenschaft zurückzuführen sind¹⁾. Das Problem der Dekantation ist mit dem Reaktionsmechanismus beim Aufschluss des Bauxits eng verbunden. Von den einzelnen mineralogischen Komponenten des Bauxits zeigt besonders die Kieselsäure, die in gebundener Form als Kaolinit²⁾ vorliegt, einen komplizierten Reaktionsverlauf. Bei der Umwandlung des Kaolinites in Natriumaluminiumsilikat findet eine topochemische und eine Fällungsreaktion statt. Da es sich bei der letztgenannten Reaktion um keine Fällung im freien Raum handelt, sondern die gleichzeitig stattfindenden topochemischen Umsetzungen anderer mineralogischer Komponenten berücksichtigt werden müssen, so können kolloiddisperse Zwischenzustände des sich auf dem Wege der Fällungsreaktion bildenden Natriumaluminiumsilikats durch Adsorption am Rotschlammgel »abgefangen« bzw. »festgehalten« werden. Andererseits hat man durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen die Möglichkeit eine Koagulation des Natriumaluminiumsilikats weitgehend zu erreichen.

Man hat es daher grundsätzlich mit zwei Reaktionsmöglichkeiten zu tun, die wir der Einfachheit halber mit A und B bezeichnet haben¹⁾:

Reaktionsmöglichkeit A: Koagulation des bei der Fällungsreaktion entstehenden Natriumaluminiumsilikats.

¹⁾ Vgl. dazu E. Herrmann, I. Dvornik, O. Korelić und V. Matković, Arhiv kem. 23 (1951) 82.

²⁾ Vgl. dazu die Strukturuntersuchungen an jugoslawischen Bauxiten von M. Karšulin, A. Tomić und A. Lahodny, Rad jugosl. akad. 276, (1949) 1.

Reaktionsmöglichkeit B: Adsorption des Natriumaluminiumsilikats in kolloiden Dimensionen am Rotschlammgel. Zwischen A und B gibt es natürlich kontinuierliche Übergänge, mit denen praktisch eigentlich nur zu rechnen ist. Die Zustandseigenschaften des Rotschlammes gemäss den Möglichkeiten A. u. B. zeigen in ihrem Verhalten grosse Unterschiede. Auf ihre Bedeutung für den Dekantationsprozess im Rahmen des Bayer-Verfahrens wurde bereits ausführlich hingewiesen ¹⁾. Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Zustandseigenschaften des Rotschlammes gemäss den beiden Möglichkeiten A u. B durch Viskositätsmessungen zu kennzeichnen.

Bekanntlich zeigen Lösungen von Kolloiden, sowie Suspensionen in vielen Fällen Fliesseigenschaften die dem Newton'schen Reibungsgesetz über den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle (Schergeschwindigkeit) abweichen. Ganz allgemein tritt an Stelle des Newton'schen Ansatzes ein nichtlineares Reibungsgesetz. Bei sehr vielen Suspensionen ist ein Unterschied im Flissverhalten gegenüber

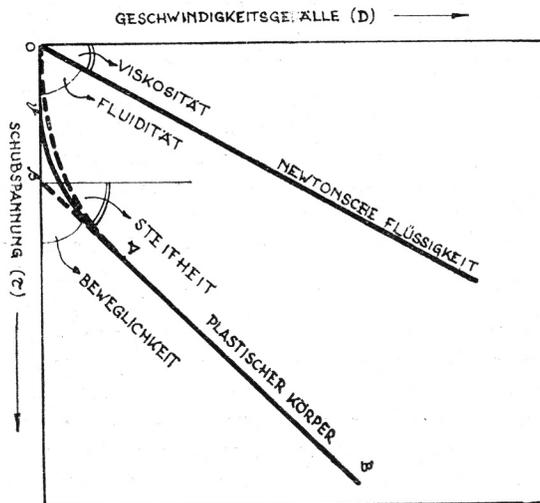


Abb. 1. — Das Fließverhalten Newton'scher Flüssigkeiten und plastischer Körper.

echten Flüssigkeiten (Newton'sche Flüssigkeiten) durch das Vorhandensein einer gewissen Verschiebungselastizität gegeben, was erstmalig von Bingham³⁾ bei Untersuchungen über Ölfarben erkannt wurde. Nach den Überlegungen des genannten Autors ist der Newton'sche Ansatz in der Weise abzuändern, dass man eine Zusatzgrösse, die sogenannte Fließgrenze (yield value, Fließgrösse, Anlasswert) berücksichtigt. Solche Stoffe sind also dadurch charakterisiert, dass sie sich bei sehr geringer mechanischer Beanspruchung wie ein fester Körper verhalten, also Formelastizität zeigen.

³⁾ E. C. Bingham, Bur. Standards Sci. Papers, 278 (1916) 309.

⁴⁾ R. Houwink, Kolloid-Z., 77 (1936) 183.

Trägt man die Messwerte von Viskositätsmessungen in ein Koordinatensystem (Abszisse: Schubspannung, Ordinate: Geschwindigkeitsgefälle) ein (vgl. dazu Figur 1.), so wird bei einer echten Flüssigkeit eine Gerade erhalten, welche durch den Nullpunkt geht. Für Stoffe mit sogenannter Fließelastizität (plastische Körper) schlägt nun Bingham vor, den geraden Teil der experimentell erhaltenen Kurve nach der Abszisse hin zu verlängern, wodurch 2 charakteristische Konstanten, der Achsenabschnitt und der Neigungswinkel erhalten werden. Der Achsenabschnitt β wird meist als Bingham-Fließgrenze bezeichnet⁴⁾, während der Neigungswinkel als Beweglichkeit ($= \mu$, mobility) definiert wird.

Ein solches Verhalten lässt sich im geradlinigen Teil der Fließkurve (von A bis B) durch die Bingham'sche Gleichung

$$\frac{dv}{dn} = \mu (\tau - \beta) \quad \dots \dots \dots (1)$$

darstellen, wobei dv/dn das Geschwindigkeitsgefälle und τ die Schubspannung bedeutet. Die Bingham'sche Darstellungsweise hat in der Literatur vielfach Zustimmung, teilweise jedoch Ablehnung erfahren. Bingham und seine Mitarbeiter⁵⁾ haben die Darstellbarkeit der Messwerte nach Gl. (1) an Ölfarben gezeigt, ferner fanden Riecke und Tscheischwili⁶⁾, sowie Wolarović und Tolstoi⁷⁾ an Kaolinsuspensionen gute Anwendbarkeit.

Setzt man eine Allgemeingültigkeit von Gl. (1) voraus, (d. h. auch bei sehr kleinen Schubspannung) so führt das zum Schluss, dass bei plastischen Körpern⁸⁾ die Voraussetzung einer endlichen Anfangsviskosität nicht erfüllt ist. Denn bis zu einer gewissen Schubspannung $\tau = \beta$ (Bingham-Fließgrenze) ist überhaupt keine Strömung vorhanden, also $\eta = \infty$. Diese Schlussfolgerung steht im Widerspruch zur Erfahrung. Es fließen feste Körper selbst unter kleinsten Schubspannungen, wenn auch mitunter recht langsam. Als Beispiel sei nur an das Durchbiegen von langen Glasröhren erinnert, die längere Zeit gelagert haben. Diese Überlegung führt dazu, dass es ideale Bingham-Körper nicht gibt. Die Fließkurve eines plastischen Körpers muss daher auf Grund dieser Überlegungen in den Nullpunkt des Koordinatensystems gehen. (vgl. dazu Houwink⁹⁾). Aus diesem Grunde verliert der Ausdruck Fließgrenze seinen eigentlichen physikalischen Sinn¹⁰⁾.

Da jedoch andererseits bei stationären Fließvorgängen vielfach eine sogenannte »Fließgrenze« beobachtet wird, so ist es für die meisten plastischen Körper vorteilhaft und nützlich, die sogenannte »Bingham-Fließgrenze« als praktische Bezugsgrösse zu verwenden, wobei jedoch die Versuchsbedingungen Berücksichtigung finden müssen.

⁵⁾ E. C. Bingham und H. Green, Proc. Amer. Soc. Test. Mater., **19** II, (1919) 640; E. C. Bingham und A. G. Jacques, Ind. Chem., **15** (1923) 1033.

⁶⁾ R. Riecke und L. Tscheischwili, Ber. deut. keram. Ges., **17** (1396) 1.

⁷⁾ M. Wolarović, und D. Tolstoi, Kolloid-Z., **73** (1935) 92.

⁸⁾ Vgl. dazu W. Philippoff, Viskosität der Kolloide, Leipzig 1942.

⁹⁾ R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, Dresden und Leipzig 1938.

¹⁰⁾ E. Hatschek, The Viscosity of Liquids, London 1928, s. 204.

Die Anwendung des Newton'schen Reibungsgesetzes auf kapillares Fliessen führt bekanntlich zum Hagen-Poiseuille'schen Gesetz. Buckingham¹¹⁾ und Reiner¹²⁾ haben unabhängig voneinander die Integration der Bingham'schen Gleichung in der Form

$$\frac{dv}{dr} = \frac{1}{\eta_0} (\tau - \vartheta) \quad \dots \dots \dots (2)$$

(η_0 = Steifheit, ϑ = Fliessgrösse/nicht zu verwechseln mit der Bingham-Fliessgrenze) durchgeführt und erhalten für das mittlere Geschwindigkeitsgefälle (D) den Ausdruck

$$D = \frac{1}{\eta_0} \left(\tau_R - \frac{4}{3} \vartheta + \frac{1}{3} \frac{\vartheta^4}{\tau_R^3} \right) \quad \dots \dots \dots (3)$$

wobei τ_R die am Kapillarrande wirkende Schubspannung bedeutet. Bei grösser werdenden Schubspannungen wird der dritte Summand in der Klammer immer kleiner, sodass er schliesslich bei genügend grossem τ_R gegenüber den beiden anderen Summanden vernachlässigt werden kann. Aus Gleichung (3) resultiert daher für grosse Randschubspannungen die Beziehung:

$$D = \frac{1}{\eta_0} \left(\tau_R - \frac{4}{3} \vartheta \right) \quad \dots \dots \dots (4)$$

Gleichung (4) ist die Gleichung einer Geraden, welche die τ -Achse im Punkt $4/3 \vartheta$ schneidet, ($4/3 \vartheta \approx \beta$ = Bingham-Fliessgrenze). Ferner kann man die Bingham-Gleichung folgendermassen umformen:

$$\eta_0 = \frac{1}{\frac{dv}{dr}} (\tau - \beta) \quad \text{bzw.} \quad \eta' = \eta_0 + \frac{\beta}{\frac{dv}{dr}} \quad \dots \dots (5)$$

wenn man $\eta' = \tau$ (dv/dr setzt¹³⁾ Dabei bedeutet η' den scheinbaren Viskositätskoeffizienten, welcher sich aus zwei Summanden zusammensetzt. In dem Wert η' kommt also sowohl die Steifheit des Systems (definiert als $1/\mu = \eta_0$) als auch die Bingham-Fliessgrenze zum Ausdruck.

Zur Kennzeichnung plastischer Körper wird, gemäss dem Vorschlage von Bingham, meist die Beweglichkeit (μ) und die Bingham-Fliessgrenze (β) gewählt, wobei gewöhnlich beide Grössen zusammengefasst als $\mu + \beta$ bezeichnet werden.

BESCHREIBUNG DER UNTERSUCHUNGSMETHODIK

Über die Versuchsbedingungen beim Aufschluss der Bauxits im Autoklaven wurde bereits in einer früheren Arbeit¹⁾ ausführlich berichtet. Für die Untersuchungen kam Drniš-Bauxit zur Anwendung. Um einen Vergleich mit einem anderen Bauxit zu haben, wurde auch Bosanska Krupa - Bauxit für die Untersuchungen verwendet. Beim Aufschluss wurden stets solche Bedingungen eingehalten, dass das Endmolverhältnis $Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 1,9$ betrug.

a) *Beschreibung des Viskosimeters und dessen Eichung.* Für die Messungen diente das Überlaufviskosimeter nach Ostwald und Auerbach¹⁴⁾, welches bekanntlich gestattet, durch eine einzige Ablesung den Druck und das durchgeflossene Volumen zu bestimmen, da der hydrostatische Druck vom Überlauf bis zum Meniskus in dem Fallrohr gemessen wird. Das Fallrohr, die Kapillare, sowie das Überlaufrohr sind durch Glasschliffe miteinander verbunden, sodass es möglich ist mit Kapillaren verschiedener Länge und verschiedenem Durchmesser zu arbeiten.

Auf Grund des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes ergibt sich die Viskosität einer Flüssigkeit aus der Gleichung

$$\eta = \frac{R^4}{8Lr^2} \cdot \rho \cdot 981 \frac{t}{\ln \frac{a}{e}} \quad (6)$$

wobei R den Radius der Kapillare, r den Radius des Fallrohres, L die Länge der Kapillare, ρ die Dichte der Flüssigkeit, a das Anfangs- und e das Endflüssigkeitsniveau nach der Zeit t über dem Überlaufmeniskus bedeutet.

Die Eichung der Kapillaren erfolgte mit einem Transformatorenöl, dessen Viskosität in einem Viskosimeter nach Höppler¹⁵⁾ bestimmt wurde. Die Ergebnisse der Eichung sind in Tabelle 1. enthalten.

Tabelle 1

	Kapillare		
	A-4	B-4	A-3
L (cm)	5,5	2,7	5,3
Zahl der gemessenen Intervalle	11	7	11
Zahl der Parallelmessungen	4	3	4
Mittlerer Fehler der Einzelmessung (cm)	0,04781	0,04490	0,07091
R (cm)	$1,28 \times 10^{-4}$	$2,14 \times 10^{-4}$	$2,86 \times 10^{-4}$
Mittlerer Fehler des Mittelwertes (cm)	$0,38 \times 10^{-4}$	$0,79 \times 10^{-4}$	$0,86 \times 10^{-4}$

¹⁴⁾ W. Ostwald und R. Auerbach, Koloid-Z., 41 (1927) 56.

¹⁵⁾ F. Höppler, Z. tech. Physik, 14 (1933) 165.

Zur Darstellung der Flieseigenschaften wird meist das Geschwindigkeitsgefälle (D) in Abhängigkeit von der Schubspannung (τ_R) graphisch dargestellt. Bei Verwendung des Viskosimeters nach Ostwald und Auerbach lassen sich beiden Grössen aus den Gleichungen

$$\tau_R = \frac{Rp}{2L} = \frac{R(a-e) \cdot \rho \cdot 981}{2L \ln(a/e)} \dots \dots \dots (7)$$

$$D = \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{4(a-e) \cdot r^2}{R^3 t} \dots \dots \dots (8)$$

berechnen.

Die Tabelle 1 zeigt, dass der Radius der Kapillaren mit einer Genauigkeit bis zur vierten Dezimale bestimmt wurde. Der Nachweis der laminaren Strömung bei der Messung ist aus Abbildung 2 zu ersehen. Die Messpunkte für die einzelnen Kapillaren fallen alle auf eine Gerade, die mit dem Neigungswinkel (η) aus dem Nullpunkt geht.

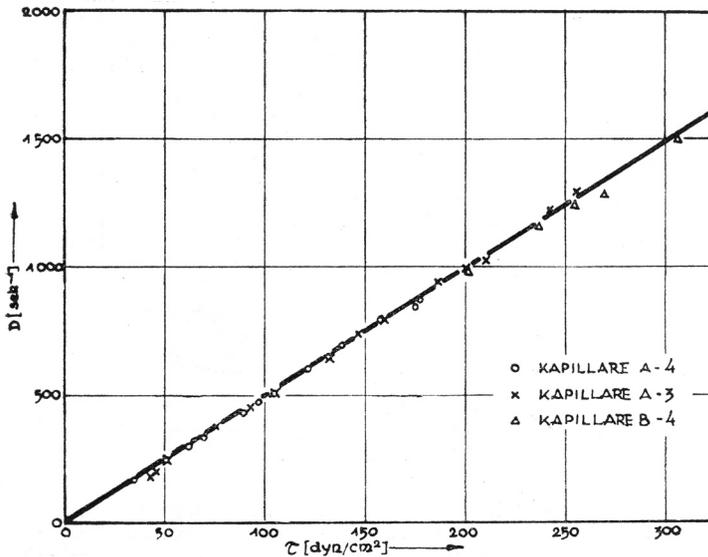


Abb. 2. — Nachweis der laminaren Strömung bei der Eichung der Kapillaren. Abszisse: τ_R = maximale Schubspannung am Rande der Kapillare (dyn/cm²); Ordinate: D = mittleres Geschwindigkeitsgefälle (sek⁻¹).

b) Die Messung der Viskosität des Rotschlammes in Aluminatlösung.

Der Hauptzweck der Viskositätsmessungen des dispersen Systems Rotschlamm in Aluminatlösung bestand darin, die Zustandseigenschaften des Rotschlammes in Abhängigkeit von seinen Entstehungsbedingungen (Überwiegen der Reaktionsmöglichkeit A oder B) zu kennzeichnen. Bekanntlich erfolgt der Aufschluss des Bauxits nach Bayer bei Konzentrationen, die zwischen 250—300 g Na₂O per Liter liegen. Nach dem Aufschluss resultiert ein Reaktionsgemisch, aus welchem eine Abtrennung des

Messungen wurden bei einer Temperatur von 50°C durchgeführt. Die Kapillare des Viskosimeters tauchte in einen Thermostaten, welcher auf die genannte Temperatur angeheizt war. Da bei dieser Temperatur eine Aluminatlösung vom Molverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2 = 1 : 1,9$ bereits instabil ist¹⁶⁾ so wurden die Laugen erst unmittelbar vor der Messung auf diese Temperatur abgekühlt und in das Viskosimeter eingefüllt. Bei diesem Viskosimeter sind Fehler in der Temperaturkonstanz von $\pm 1^\circ$ unvermeidlich. Die Abweichung der Messung ist demnach

Fliesskurve in den Nullpunkt einmündet, lässt sich mit dem zur Messung verwendeten Viskosimeter nicht entscheiden. Für das Gebiet sehr kleiner Drucke wurde daher die experimentell erhaltene Fliesskurve bis zur Abszisse verlängert und auf diese Weise die Bingham-Fliessgrenze erhalten.

Aus Abbildung 4 lässt sich auch die Existenz des sogenannten » σ -Phänomens« entnehmen. Es zeigt sich nämlich, dass das gleiche Material mit Kapillaren verschiedenen Durchmessers verschiedene Beweglichkeiten ergibt. Diese von Schoefield und Scott Blair¹⁷⁾ erstmalig gefundene und gedeutete Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass bei konzentrierteren Suspensionen eine Annahme für die Anwendung des Reibungsgesetzes auf kapillares Fliessen nicht mehr vollkommen zutrifft. Bekanntlich setzen die verschiedenen Reibungsgesetze das Haften an der Wand und die laminare stationäre Strömung isotroper Körper voraus. Demgegenüber wird bei konzentrierten Suspensionen eine Gleitung beobachtet. Der plastische Körper wird in der Kapillare längs verschoben, wobei er auf einer Lösungsmittelschicht gleitet. Der Körper wird unter dem Einfluss der Wand anisotrop. Diese Erscheinung lässt eine Darstellung der Fliess-eigenschaften im $D - \tau$ Diagramm bei Verwendung verschiedener Kapillaren nicht zu.

Um den Einfluss des σ -Phänomens klein zu halten, wurden alle Messungen mit der gleichen Kapillare durchgeführt. Bei den Versuchen kam es in erster Linie darauf an, Vergleichszahlen über die Zustandseigenschaften des Rotschlammes zu erhalten. Auf die Bingham-Fliessgrenze hat das σ -Phänomen keinen Einfluss (vgl. dazu Abb. 4.).

Die experimentelle Methodik bei den Messungen kompliziert sich durch den Umstand, dass beim Verdünnen des dispersen Systems mit Wasser, sowohl die Konzentration der Aluminatlösung, als auch diejenige des Rotschlammes, verändert wird. Diese sogenannte »proportionale Verdünnung« entspricht den praktischen Verhältnissen beim Bayer-Prozess. Das Reaktionsgemisch, welches den Autoklaven verlässt, wird mit Waschwasser von der Rotschlammwäsche auf eine Konzentration von etwa 100 g Al_2O_3 /l verdünnt, wodurch eine Klärung des Rotschlammes im technischen Masstabe erst ermöglicht wird.

Bei der vorliegenden Fragestellung interessierte jedoch auch das Fliessverhalten von Rotschlamm wechselnder Konzentration an Trockensubstanz und konstanter Konzentration an Aluminatlösung. Um solche Messungen durchführen zu können, wurde auf folgende Weise vorgegangen: Von dem nach dem Aufschluss resultierenden Reaktionsgemisch, bestehend aus Rotschlamm und Aluminatlösung von der Konzentration von ca. 230 g Al_2O_3 /l, (Molverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1,9$) wurden 4 bis 5 proportionale Verdünnungen auf verschiedene Al_2O_3 - Konzentrationen durchgeführt. Von jeder Probe wurde 500 cm³ durch ein Metallsieb in ein verschliessbares graduiertes Messgefäss filtriert, um grobe, nicht aufgeschlossene Bauxitteilchen zurückzuhalten. Das Gefäss mit der Probe wurde in einen Thermostaten von 90°C gestellt, wo ein Absetzen des Rotschlammes von der Lösung beginnt. Während dieser Zeit wurde die

¹⁷⁾ R. K. Schoefield und G. W. Scott Blair, J. Phys. Chem., 34 (1930) 248, 1505; 35 (1931) 1212; 39 (1935) 973.

Viskosität der durch »proportionale Verdünnung« erhaltene Proben gemessen. Nach einer bestimmten Klärzeit konnte sowohl die Konzentration der Aluminatlösung durch Titration mit Tropäolin und Phenolphthalein¹⁸⁾ als auch die Viskosität der reinen Aluminatlösung bestimmt werden¹⁹⁾. Die geklärte Aluminatlösung wurde in bestimmten Mengen mit einer Pipette entfernt und aus dem Verhältnis von Gesamtvolumen zum abpipettierten Anteil konnte dann die Konzentrationserhöhung des Rotschlammes berechnet werden. Der auf diese Weise konzentrierte Schlamm wurde vor der Messung durchgemischt, schnell auf 50°C abkühlen gelassen, mit dem Areometer die Dichte bestimmt und die Viskosität gemessen.

Um von Proben, welche bei hohen Al_2O_3 -Konzentrationen nicht klären, Messungen für niedrigere Rotschlammkonzentrationen durchführen zu können, wurde die abpipettierte Aluminatlösung auf eine entsprechende Konzentration eingedampft, zu einer Schlammprobe (von gleicher Al_2O_3 -Konzentration) zugegeben und die Viskositätsmessung durchgeführt. Die Bestimmung der Konzentration an Rotschlamm (Trockensubstanz) erfolgte auf folgende Weise: Von den Ausgangspräparaten wurde 50 cm³ abpipettiert, eine kleine Menge Mehl zugegeben, mit Wasser verdünnt, gewaschen, filtriert, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Bei den eingedickten, beziehungsweise verdünnten Proben konnte die Konzentration des Rotschlammes leicht aus dem Eindickungs-, beziehungsweise Verdünnungsfaktoren, berechnet werden.

DARSTELLUNG DER RESULTATE

Zur Darstellung des Ergebnisse wählten wir die »scheinbare Viskosität« (η) des Systems Rotschlamm in Aluminatlösung, wobei diese Werte noch auf den scheinbaren relativen Viskositätskoeffizienten umgerechnet wurden. Nach Gleichung (5) kommt in dieser Grösse sowohl die Steifheit als auch (besonders bei kleineren Schubspannungen) die Bingham-Fliessgrenze zum Ausdruck. Das Zusammenwirken dieser beiden Faktoren, welches den allgemeinen Eindruck eines Widerstandes gegen das Fliesen hervorruft, bezeichnet man als »Konsistenz«²⁰⁾.

Jedes Ergebnis der Messung wurde zuerst in das $D - \tau$ -Diagramm eingetragen, um die Steifheit und Bingham-Fliessgrenze zu ermitteln. Zur Berechnung des scheinbaren Viskositätskoeffizienten wurde als Grundlage für alle Messungen $\tau = 100 \text{ dyn/cm}^2$ gewählt. Die Berechnung erfolgte nach

¹⁸⁾ E. Herrmann, Archiv kem., 21 (1949) 218.

¹⁹⁾ Da beim Aufschluss des Bauxits, selbst bei gleichen Reaktionsbedingungen, die Ausbeute an Al_2O_3 stets etwas schwankt, was sich in der Zusammensetzung der Aluminatlösung bemerkbar macht und dementsprechend auch die Viskosität der Lösung beeinflusst, (vgl. dazu Abbildung 5.) so wurde von jeder geklärten Aluminatlösung auch die Viskosität bestimmt.

²⁰⁾ Vgl. dazu G. W. Scott Blair, Einführung in die technische Fließkunde, Leipzig und Dresden, Seite 20: »Diese wird beschrieben als die Eigenschaft eines Stoffes, einer dauernden Formänderung Widerstand entgegenzusetzen, welche durch die vollständige Kraft / Strömungsbeziehung definiert ist.« (Diese Definition wurde von der Society of Rheology vorgeschlagen.) Die Konsistenz wurde von einigen Autoren fälschlicherweise als Mass der Plastizität angesehen.

der Gleichung (5). Einen Vergleich mit der Genauigkeit von Gleichung (3) ergibt folgende Rechnung:

$\tau_R = 2\beta$; in Gleichung (3) eingesetzt erhält man: $\vartheta (2 - 4/3 + 1/24)$; der dritte Summand beträgt ein 1/16 des restlichen Summanden.

$\tau_R = 3\beta$; $\vartheta (3 - 4/3 + 1/81)$; der dritte Summand beträgt 1/135 der restlichen Summanden. Da bei unseren Resultaten als Höchstwert $\tau_R \approx 4\beta$ betrug, so war Gleichung (5) zu Berechnung des scheinbaren Viskositätskoeffizienten ausreichend genau.

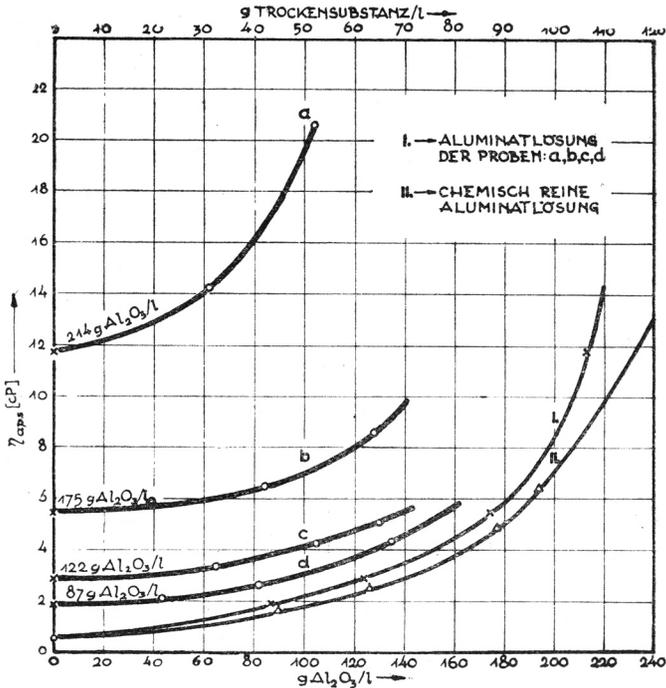


Abb. 5. — Die scheinbare Viskosität des dispersen Systems Rotschlamm in Aluminatlösung in Abhängigkeit von der Konzentration an Rotschlammfestsubstanz für verschiedene Konzentrationen der Aluminatlösung. Im gleichen Masstab ist auch die Abhängigkeit der Viskosität reiner Aluminatlösung von der Konzentration für ein Molverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1,9$ eingetragen.

Die berechneten Werte wurden in Abhängigkeit von der Konzentration an Rotschlammfestsubstanz in ein Koordinatensystem eingetragen²¹⁾ (vgl. dazu Abbildung 5.)

²¹⁾ Die Angabe der scheinbaren Viskosität η' in Centi-Poise ist nicht ganz korrekt, da ihr wegen der Abhängigkeit von der Schubspannung nicht die gleichen Dimensionen wie der Viskositätskonstanten η zukommen. Andererseits ist es aus praktischen Gründen vorteilhaft auch für strukturviskose Stoffe eine »Viskositätszahl« zu verwenden, um das Flussverhalten zu kennzeichnen. vgl. dazu auch F. Höppler, Kolloid-Z., 97 (1941) 61.

Die so erhaltenen Resultate auf die scheinbare relative Viskosität, definiert als η_{rel} = scheinbare Viskosität des Rotschlammes in Aluminatlösung / Viskosität der Aluminatlösung, umgerechnet, ergeben erst die Möglichkeit die Zustandseigenschaften des Rotschlammes viskosimetrisch zu kennzeichnen (vgl. dazu Abbildung 6.).

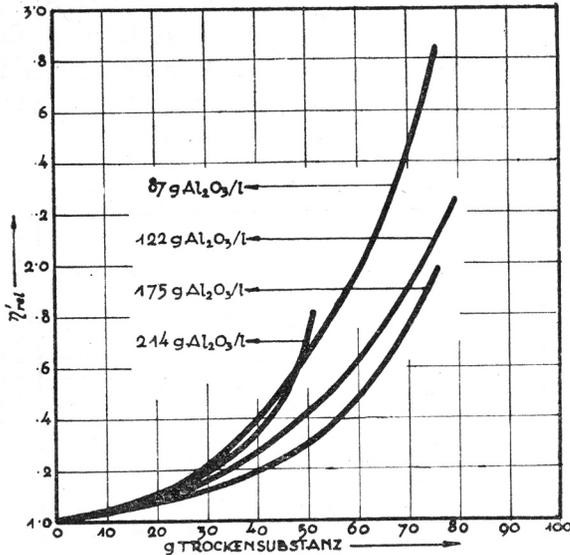


Abb. 6. — Die Abhängigkeit der scheinbaren relativen Viskosität des Rotschlammes von der Konzentration der Rotschlammfestsubstanz für verschiedene Konzentrationen der Aluminatlösung.

Praktisches Interesse besitzt besonders die scheinbare Viskosität des dispersen Systems bei der proportionalen Verdünnung (im Rahmen des Bayerverfahrens). Diese Werte lassen sich aus den Resultaten in Abbildung 6 entnehmen. Gleichfalls lässt sich aus dem gleichen Diagramm der Einfluss der Konzentration an Aluminatlösung bei konstanter Menge Rotschlamm darstellen.

So enthält Abbildung 7, Feld a, die Abhängigkeit der scheinbaren relativen Viskosität von der Konzentration an Aluminatlösung bei der proportionalen Verdünnung (gleichzeitige Änderung der Konzentration an Rotschlammfestsubstanz und Aluminatlösung). Die gestrichelt gezeichneten Kurven beziehen sich auf einen Rotschlamm mit schlechter Klärfähigkeit (Überwiegen der Reaktionsmöglichkeit B), die voll ausgezogenen Kurven dagegen auf ein Präparat mit guter Absetzbarkeit. Die Zahlen 100/230 und 65/230 bedeuten, dass bei der Darstellung eine Anfangskonzentration von 100, beziehungsweise 65 g Rotschlammfestsubstanz per Liter, bei einer Anfangskonzentration der Aluminatlösung von 230 g Al₂O₃/l gewählt wurde. Das Feld b und c enthält den Einfluss der Konzentration an Alu-

minatlösung bei konstanter Menge Rotschlammfestsubstanz. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Anzahl Gramme Rotschlamm per Liter Aluminatlösung an. (Feld *b* gut klärbarer, Feld *c* schlecht klärbarer Rotschlamm.) Die Ergebnisse beziehen sich auf Rotschlamm aus Drniš-Bauxit. Durch Variierung der Verarbeitungsbedingungen konnte gute und schlechte Klärbarkeit erreicht werden.

Aus Abbildung 7 lässt sich der starke Einfluss der Zustandseigenschaften des Rotschlammes auf die Viskosität feststellen. Bei Rotschlamm mit schlechter Klärbarkeit tritt nach anfänglich linearer Abhängigkeit ein starker Knick in der Konzentrationskurve ein, der besonders bei grösseren Rotschlammkonzentrationen sehr ausgeprägt ist.

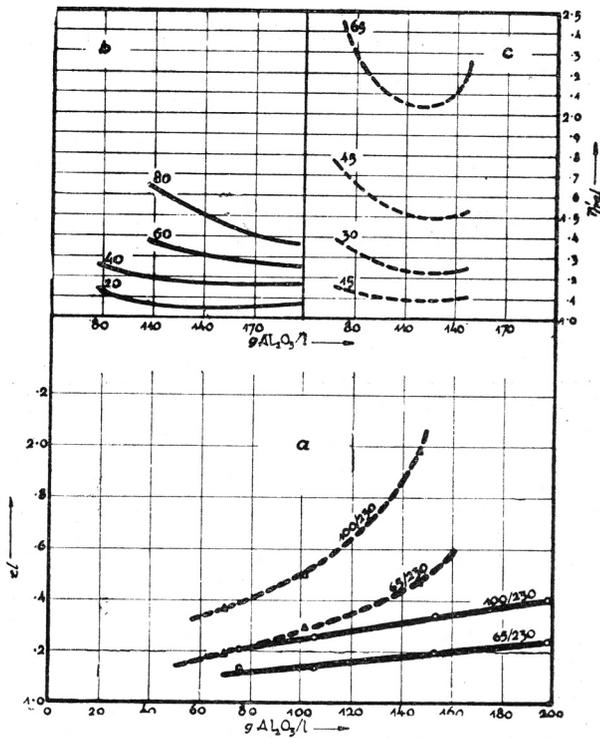


Abb. 7. — Das Fließverhalten von Rotschlamm aus Drniš-Bauxit, dargestellt durch die scheinbare relative Viskosität, in Abhängigkeit von der Konzentration der Aluminatlösung bei der proportionalen Verdünnung für gut und schlecht klärbare Präparate (Feld *a*). Feld *b* u. *c*: Der Einfluss der Konzentration der Aluminatlösung (bei konstanter Menge Rotschlamm) auf die scheinbare relative Viskosität.

In gleicher Weise sind auch die Ergebnisse der Viskositätsmessungen für Rotschlamm aus Bosanska Krupa-Bauxit in Abbildung 8. dargestellt.

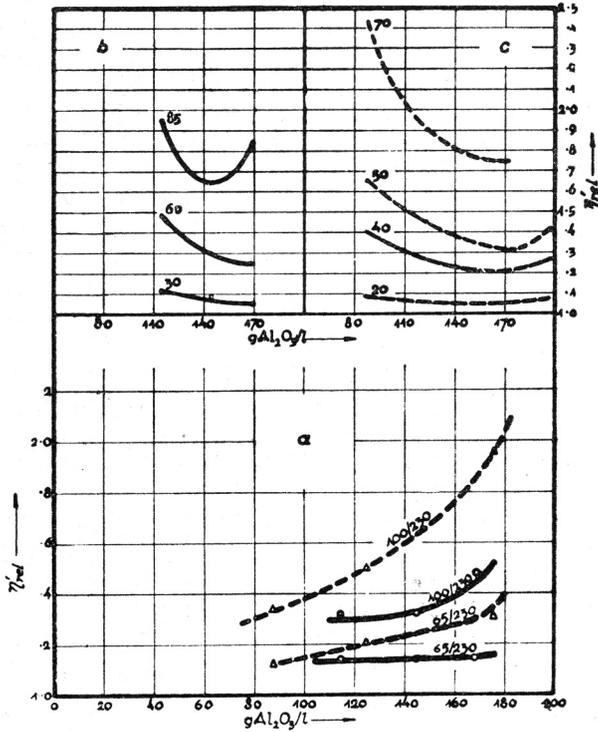


Abb. 8. — Das Fließverhalten von Rotschlamm aus Bosanska Krupa-Bauxit (Bezüglich der Darstellung vgl. Abbildung 7).

DISKUSSION UND AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE

Suspendierter Rotschlamm in Aluminatlösung stellt ein disperses System dar, in welchem der disperse Anteil und das Dispersionsmittel starken gegenseitigen Wechselwirkungen unterliegen, wobei die Konzentrationsverhältnisse beider Komponenten eine entscheidende Rolle spielen. Die Viskositäts-Konzentrationskurve der reinen Aluminatlösung, die einen starken Elektrolyten darstellt, zeigt charakteristische Eigentümlichkeiten. Infolge starker Solvatation des Gelösten mit dem Lösungsmittel gibt es im Gebiet kleiner Konzentrationen nur einen kleinen Bereich linearer Abhängigkeit der Viskosität mit der Konzentration. Nach den bestehenden Anschauungen ergibt jedes solvatisierte Ion eine gewisse Störung der Strömung und somit eine Viskositäts-erhöhung. Die Viskositäts-erhöhung wird solange proportional der Ionen-Zahl ansteigen, als die einzelnen Störungsgebiete sich nicht gegenseitig beeinflussen, das heisst ihre kinetische Unabhängigkeit bewahren. Bei grösserer Konzentration kommt es jedoch auch noch zu einer gegenseitigen Wechselwirkung ganzer solvatisierter Komplexe, die eine stärker als lineare Abhängigkeit hervorrufen.

Das Postkornosterben Wechselwirkungsfunktion 1. Band 11

Mengen Flüssigkeit immobilisiert, wodurch der lyophile Charakter des Rotschlammgels stärker zum Ausdruck kommt, und dieser Zustand auch bei niedrigeren Al_2O_3 -Konzentrationen erhalten bleibt. Alle diese Faktoren wirken im Sinne einer Viskositätserhöhung.

Die Kurven der proportionalen Verdünnung (Abb. 7 u. 8) entsprechen den praktischen Verhältnissen beim Bayer-Prozess. Sie zeigen, dass die