



Turbidymetryczna metoda oznaczania średnicy zastępczej ziarn mikronowych

Turbidimetric method for determination of mean diameter of micron particles

Andrzej ŚLĄCZKA¹⁾

¹⁾Dr. hab. inż., prof. Pol. Śl.; Politechnika Śląska, Katedra Przeróbki Kopalni i Utylizacji Odpadów; ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice; tel. (+48-32) 237 11 35; fax. (+48-32) 237 15 10; e-mail: andrzej.slaczka@polsl.pl

RECENZENCI: Prof. Ing. Jiří ŠKVARLA; Prof. dr hab. inż. Piotr WODZIŃSKI

Streszczenie

Metoda oparta jest na pomiarze ekstynkcji zawiesin badanych ziarn w przezroczystej i dobrze zwilżającej cieczy, w której badane ziarna wolno opadają. Założono, że ziarna są kuliste, nieprzeźroczyste i nie zastaniają się wzajemnie w zawieszynie.

Średnicę zastępczą wylicza się z wyprowadzonego matematycznie wzoru:

$$D_z = \frac{0,652ac}{Ed}$$

gdzie:

a – grubość warstwy absorbującej światło

c – stężenie zawiesiny,

E – ekstynkcja zawiesiny,

d – gęstość ziarn.

Metoda może być stosowana gdy zawiesina spełnia prawo Lamberta-Beera i posiada pewne ograniczenia w przypadku ziarn białych i przezroczystych.

Summary

The method is based on measurements of extinction of particles suspended in transparent and well-wetting liquid in which the tested particles fall slowly. It has been assumed that the particles are spherical, opaque and do not cover one another in the suspension.

The mean diameter is calculated using the mathematically derived formula:

$$D_z = \frac{0,652ac}{Ed}$$

where:

a – the thickness of light absorbing layer

c – the concentration of suspension

E – the extinction of suspension

d – the density of particles

This method can be used when the suspension fulfils the Lambert – Beer's law and has some limitations in its application in the case of measurement white or transparent particles.

1. Wstęp

Znajomość wymiarów ziarn w procesach przerobczych ma duże znaczenia. Wiele minerałów, zwłaszcza ilastych, występuje w postaci bardzo drobnych ziarn, których rozluźowanie konieczne jest do przeprowadzenia procesów rozdziału. Śledząc zmiany wymiarów ziarn można sądzić o zachodzących procesach dyspersji czy koagulacji. W innych gałęziach nauki i techniki na przykład przy produkcji pigmentów, farb, wypełniaczy itp. znajomość wymiarów ziarn ma również bardzo duże znaczenie.

Bardzo wiele jest metod wyznaczania wymiarów drobnych ziarn. Opierają się one głównie na pomiarach mikroskopowych i sedymentacyjnych [1, 2, 3], na pomiarach rozpraszania i przechodzenia światła laserowego [4] czy na pomiarze oporu stawianego przepływowi gazu przez warstwę proszku [5] a także na propagacji fal ultradźwiękowych [6]. Metody te są dość pracochłonne, wymagają często dużej ilości próbek względnie bardzo drogiej specjalistycznej aparatury.

W niniejszej pracy przedstawiono prostą metodę oznaczania zastępczej średnicy ziarn substancji proszkowych.

1. Introduction

Knowledge of particles dimensions is very important in mineral processing technology. Many, especially silty minerals appear in the form of very fine particles which have to be loosened in order to make possible their separation. Beside these observing the changes in particles dimensions one can deduce about dispersion or flocculation processes. In the pigments, paints or fillers industry knowledge of particles dimensions is also very important.

There are many methods for fine particles size determination. They are based mainly on microscopic and sedimentation measurements [1, 2, 3], measurements of laser light transmitting or scattering [4], on the resistance to gas flow through a layer of powder [5] or on ultrasound waves propagation as well [6]. These methods are rather labor-consuming, troublesome and often require a large sample quantity or very expensive equipment.

This work presents a simple method for determination of mean diameter of fine powder particles.

2. Zasada pomiaru

Zasada pomiaru oparta jest na zmierzeniu ilości pochłoniętego światła przez zawiesinę badanej substancji w jakiejś przezroczystej i dobrze zwilżającej ją cieczy, w której badane ziarna wolno opadają. Przy wyprowadzaniu wzoru założono, że ziarna są kuliste, nieprzeźroczyste i w zawiesinie nie zasłaniają się wzajemnie.

3. Wyprowadzenie wzoru

Jeżeli przekrój poprzeczny, przez który przechodzi wiązka światła wynosi „F” a grubość warstwy absorbującej światło „a” to objętość cieczy w warstwie wynosi:

$$V = Fa \quad (1)$$

Jeżeli masa ziarn w jednostce objętości zawiesiny wynosi „c” to masę substancji proszkowej w warstwie absorbującej światło można wyliczyć ze wzoru:

$$m = Fac \quad (2)$$

Całkowitą objętość wszystkich ziarn w zawiesinie „Sv” przy znanej gęstości substancji proszkowej „d” można wyrazić wzorem:

$$\sum v = \frac{m}{d} = \frac{Fac}{d} \quad (3)$$

Z drugiej strony:

$$\sum v = n \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (4)$$

gdzie:

n – ilość ziarn w zawiesinie w objętości V ,
 r – promień ziarna w zawiesinie.

Powierzchnia przekroju poprzecznego wszystkich ziarn wynosi:

$$f = n\pi r^2 \quad (5)$$

Jeżeli więc spełnione są warunki założenia, że ziarna nie zasłaniają się wzajemnie i są nieprzeźroczyste, to powierzchnia „F”, przez którą przechodzi wiązka światła, zostaje zmniejszona o powierzchnię „f”. Natężenie przechodzącego światła zmniejszy się wskutek tego „F/(F-f)” razy, zaś przepuszczalność światła takiej zawiesiny będzie równa:

$$p = \frac{F-f}{F} 100\% \quad (6)$$

Stąd całkowita powierzchnia zasłaniająca:

$$f = F \left(1 - \frac{p}{100}\right) \quad (7)$$

2. Principle of measurement

The principle of measurement consists in measuring the amount of light absorbed by suspension of tested substance in any transparent and well wetting liquid in which the tested particles fall slowly. It has been assumed that the particles are spherical, opaque and do not cover one another in the suspension.

3. Derivation of the formula

When the light beam passes through the cross section of the area “F” and the thickness of the absorbing layer is “a” then the liquid volume in the layer is:

If the mass of particles in the unit volume of suspension is „c”, then the mass of powder in the absorbing layer can be calculated from the formula:

When the powder density “d” is known the total volume of all suspended particles „Sv” can be calculated from the formula:

Otherwise:

gdzie:

n – the number of suspended particles in the volume V ,
 r – the radius of suspended particles.

The cross section area of all particles in the suspension accounts to:

If the assumption conditions are fulfilled, i.e. the particles do not cover one another and they are opaque, then the area “F” through which the light beam passes is decreased by area “f”. Therefore the light intensity will be reduced “F/(F-f)” times, and the light transmittance of the suspension will be:

Consequently, the total intercepted area amounts to:

Z równania (4) wynika, że:

It results from the equation (4) that:

$$n = \frac{3 \sum v}{4 \pi r^3}$$

Podstawiając tę wartość do równania (5) otrzymujemy:

Substituting this value into the equation (5) it gives:

$$f = \frac{3 \sum v}{4 r}$$

co w połączeniu z równaniem (3) daje zależność:

which in connection with the equation (3) yields:

$$f = \frac{3 Fac}{4 rd}$$

stąd:

Because:

$$r = \frac{3 Fac}{4 fd} \quad (8)$$

Podstawiając do równania (8) wartość „f” z równania (7), otrzymujemy:

Substituting „f” from the equation (7) into the equation (8) yields:

$$r = 75 \frac{ac}{d(100-p)} \quad (9)$$

lub:

or:

$$\Phi_Z = \frac{150 ac}{d(100-p)} \quad (10)$$

gdzie:

Φ_Z – średnica zastępcza ziarna.

where:

Φ_Z – the particle mean diameter.

Jeżeli badana suspensja spełnia prawo Lamberta – Beera, wówczas:

If the tested suspension fulfills the Lambert-Beer law then:

$$p = 10^{-kac} 100\% \quad (11)$$

gdzie:

k – współczynnik ekstynkcji.

where:

k – specific absorbance.

Podstawiając powyższą wartość do równania (10) otrzymujemy zależność:

And substitute this into the equation (10) it gives the expression:

$$\Phi_Z = 1,50 \frac{ac}{d(1-10^{-kac})} \quad (12)$$

Wartość średnicy zastępczej „ Φ_Z ” obliczona według wzoru (12) będzie prawdziwa, gdy wyeliminuje się błąd wzajemnego zasłaniania się ziarn. Błąd ten będzie równy zero gdy przy stałej grubości warstwy absorbującej światło „ a ” zagęszczenie zawiesiny będzie nieskończenie małe.

Φ_Z value which is calculated according to the formula (12) is real when particle mutual covering error is eliminated. This error is equal to zero when the absorbing layer thickness „ a ” is constant and the suspension concentration is infinitely small.

Granica funkcji $\Phi_Z = \psi(c)$ przy „ c ” dążącym do zera będzie więc rzeczywistą średnicą zastępczą ziarna „ D_z ”.

The limit of the function $\Phi_Z = \psi(c)$ if $c \rightarrow 0$ is thus the real mean diameter of the particles D_z .

$$D_z = \lim_{c \rightarrow 0} \Phi_Z = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1,50 ac}{dk \ln 10}$$

$$D_z = \frac{0,652}{kd} \quad (13)$$

Jeżeli za „ k ” przyjmujemy zgodnie z prawem Lamberta – Beera wartość:

According to the Lambert-Beer law:

$$k = \frac{E}{ac}$$

i podstawimy ją do równania (13), to otrzymamy wyrażenie:

$$D_z = \frac{0,652 ac}{dE} \quad (14)$$

gdzie:

E – zamierzona ekstynkcja badanej suspensji.

4. Doświadczalne sprawdzenie wyprowadzonych równań

Doświadczenie miało wykazać słuszność wyprowadzonych wzorów przez porównanie uzyskanych za ich pomocą wyników z wartościami średnich wymiarów ziarn uzyskanych na drodze pomiarów granulometrem laserowym. Pomiary wykonano używając następujących substancji proszkowych: chalkozynu, grafitu, dwutlenku manganu i tlenku glinu. Dla wszystkich proszków oznaczono gęstość metodą piknometryczną. Zawiesiny otrzymywano mieszając tlenek glinu i dwutlenek manganu z wodą a chalkozyn i grafit z benzenem. Do zawiesin wodnych w celu zdyspergowania ziarn dodawano sześciome-taforanu sodu w ilości 30 mg/dm³ zawiesiny.

Przed pomiarem ekstynkcji zawiesiny wytrząsa-no na wytrząsarce przez dwie godziny. Pomiary ekstynkcji przeprowadzono za pomocą fotometru Spekol używając kuwety 0,5 cm. W celu zmniejszenia wpływu sedymentacji ziarn czas pomiaru ekstynkcji ograniczony został do jednej minuty. W tym czasie wykonano dwa odczyty w odstępach 10-cio sekundowych. Różnice w odczytach były bardzo małe wobec czego uznano, że nie ma wpływu sedymentacji. Wyniki pomiarów zestawiono w tablicach 1 i 2 oraz na rysunkach 1 i 2.

Substituting it into the equation (13), one obtains the expression:

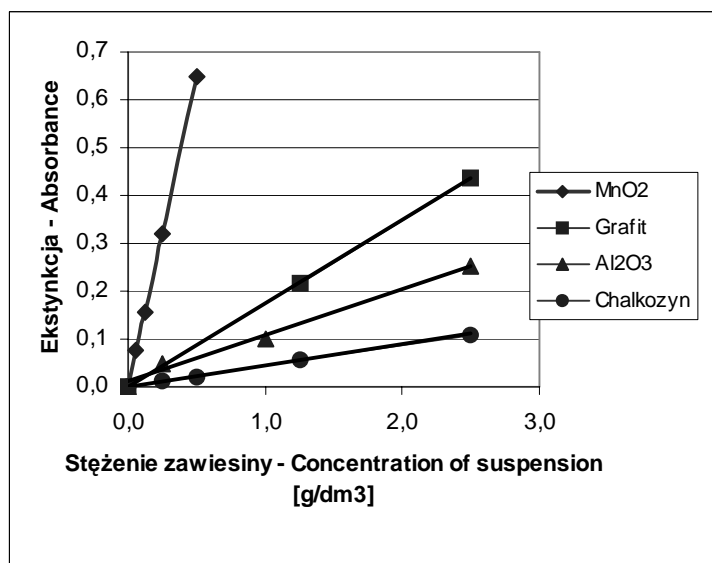
where:

E – suspension absorbance.

4. Experimental verification of the derived formula

The aim of the experiment was to verify the derived formula. So, the results obtained by means of the described method were compared with those got using the laser particle seizer. The following powder substances were used in the experiment: chalkocite, graphite, manganese dioxide and alumina. The density of these substances were determined by pycnometric method. Suspensions were prepared by mixing alumina and manganese dioxide with water while chalkocite and graphite with benzene. In order to avoid agglomeration of particles, 30 mg/dm³ sodium hexametaphosphate was added to the water suspension as a peptizing agent.

Suspensions were shaken for two hours before measurements of absorbance using the Spekol photometer. The 0,5 cm absorbing cell was used To diminish the effect of sedimentation the time of absorbance measurement was limited to 1 minute. In this time two consecutive readings of absorbance in ten second intervals were done. The differences were very small so the sedimentation effect was neglected.. The results are presented in Tables 1 and 2 and in Fig. 1 and 2.



Rys.1
Zależność ekstynkcji zawiesin od ich stężenia

Fig.1
Absorbance of suspensions as a function of their concentration

Tablica 1
Wartości ekstynkcji zmierzone przy użyciu różnych filtrów barwnych

Table 1
The absorbance of suspensions measured using different color filters

Substancja Substance		MnO ₂	Al ₂ O ₃	Chalkozyn Chalkocite	Grafit Graphite
Stężenie [g/dm ³] Concentration [g/dm ³]		0,25	1,0	2,5	1,25
Filtr barwny Color filter	Czerwony Red	0,320	0,102	0,110	0,215
	Żółto-zielony Yellow-green	0,310	0,105	0,110	0,210
	Zielony Green	0,310	0,105	0,100	0,213
	Niebieski Blue	0,300	0,102	0,110	0,215

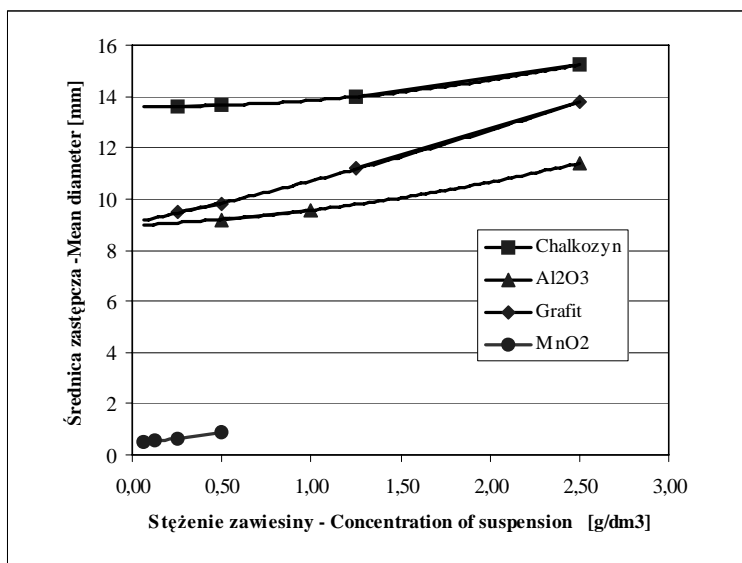
Jak widać z rysunku 1 wszystkie badane zawiesiny spełniają prawo Lamberta – Beera. Z tablicy 1 wynika również, że wartość ekstynkcji suspensji nie zależy od rodzaju użytego barwnego filtra a tym samym ziarna zawiesiny można uważać za nieprzezroczyste.

As it is seen from Fig. 1 all tested suspensions meet the Lambert-Beer law. The results listed in Table 1 also show that the suspension absorbance value does not depend on the color of filter used and therefore the suspension particles can be regarded as opaque.

Tablica 2
Wartości średnic zastępczych ziarn badanych substancji

Table 2
The mean diameters of measured grains

Stężenie zawiesiny Concentration [g/cm ³]	Chalkozyn Chalkocite				Grafit Graphite				MnO ₂				Al ₂ O ₃			
	E	F _Z [mm]	D _Z [mm]	D _{laser} [mm]	E	F _Z [mm]	D _Z [mm]	D _{laser} [mm]	E	F _Z [mm]	D _Z [mm]	D _{laser} [mm]	E	F _Z [mm]	D _Z [mm]	D _{laser} [mm]
2,5	0,110	15,24	13,47	13,0	0,435	13,9	8,71	9,2				0,55		11,4	8,86	9,1
1,25	0,0565	13,97	13,11		0,215	11,2	8,82						0,251			
1,0														9,6	8,52	
0,5	0,022	13,68	13,35		0,085	9,8	9,92		0,650	0,88	0,57		0,102	9,2	8,69	
0,25	0,011	13,58	13,43		0,042	9,5	9,03		0,320	0,65	0,57		0,050			
0,13									0,157	0,56	0,59					
0,06									0,078	0,52	0,59					



Rys. 2
Średnica zastępcza „F_Z” obliczona wg. równania (10) jako funkcja stężenia zawiesiny

Fig. 2
Mean diameter F_Z obtained from equation (10) as the function of suspension concentration

5. Omówienie wyników

Jak widać z wykresu na rys 2 obliczona według wzoru (10) średnica zastępcza „ F_z ” rośnie wraz ze wzrostem stężenia zawiesiny. Spowodowane jest to zwiększeniem się błędu wynikającego ze wzajemnego zasłaniania się ziarn w zawieszynie. Ekstrapolując jednak „ F_z ” do wartości stężenia $c = 0$, otrzymuje się wielkości zgodne z wartościami „ D_z ” obliczonymi za pomocą równania (14) jak również zgodne z wynikami pomiarów granulometrem laserowym.

Na tej podstawie można stwierdzić, że opisaną metodą można z powodzeniem oznaczać średnice zastępcze ziarn drobnych nieprzeźroczystych proszków.

6. Wnioski ogólne o warunkach stosowania metody

Opisaną metodę można stosować gdy ziarna zawiesiny są nieprzeźroczyste i gdy zawieszina spełnia prawo Lamberta – Beera. O spełnieniu warunku nieprzeźroczystości ziarn w zawieszynie należy przekonać się przeprowadzając pomiary ekstynkcji przy użyciu różnych filtrów barwnych (światła o różnej długości fali). Jeżeli uzyska się (w granicach błędu) jednakowe wartości ekstynkcji można uznać, że ziarna są nieprzeźroczyste.

Może się zdarzyć, że ziarna zawiesiny są częściowo przeźroczyste. Jeżeli w tym przypadku użyje się cieczy dyspersyjnej, różniącej się znacznie współczynnikiem załamania światła od substancji rozproszonej, to kąt załamania przechodzącego przez ziarno światła będzie duży i ugięte promienie ominą fotokomórkę umieszczoną w osi optycznej aparatu. Ziarna zachowują się wtedy jak nieprzeźroczyste.

Zastosowanie fotometru posiadającego mały kąt bryłowy zwiększa możliwość ominięcia przez załamane na ziarnach promienie światła, płaszczyzny fotokomórki.

O tym, czy zawieszina spełnia prawo Lamberta – Beera należy przekonać się doświadczalnie i pomiar wykonać dla takiego stężenia zawiesiny, które mieści się w obszarze zgodności z prawem Lamberta – Beera.

Górna granica wielkości ziarn, którą można wyznaczać tą metodą zależna jest od stabilności sedymentacyjnej zawiesiny. Dla większych ziarn można użyć cieczy o większej lepkości.

5. Discussion

As it is seen from the diagram in Fig. 2 the mean diameter „ F_z ” calculating according to the formula (10) grows with the increases in the suspension concentration. This is caused by the increase in the particle covering error. Extrapolation however of „ F_z ” to suspension concentration $c = 0$ yields values compatible with „ D_z ” calculated with the formula (14) and laser particle seizer as well.

So, the described method can be successfully used to determine the mean diameters for fine opaque powders.

6. General conditions for application of the method

The described method can be used when particles in suspension are opaque and the suspension fulfills the Lambert-Beer law. In order to be sure that particles are opaque, absorbance measurements with various color filters (light of different wave length) should be carried out. If absorbance values are the same (in the limits of error) one can assume that particles in suspension are opaque.

It may happen, however, that particles may be partly transparent. In this case the dispersion liquid of refractive index considerably different from this of measured substance should be used. Than the refraction angle of light beam passing through a particle is large and the diffracted rays can omit a photocell, which is positioned in the optic axis of the instrument and particles can be regarded as opaque.

Using a photometer with a small solid angle augments possibility that refracted on the particles light omits the photocell area.

Whether the suspension meets the Lambert-Beer law one should check experimentally. The concentration of suspension prepared for the mean diameter measurement should be in the range in which the Lambert - Beer law is met.

The upper limit of the particle size, which can be measured using this method depends on the suspension stability. For bigger particles to avoid sedimentation one can use a liquid of higher viscosity.

Literatura — References

1. Yoshida H., Masuda H., Fukui K., Tokunaga Y.: *Particle size measurement with an improved sedimentation balance method and microscopic method together with computer simulation of necessary sample size* *Advanced Powder Technology* 12, (1) 79–94 (2001).
2. Kowalski W.P.: *Investigation of fine grains distribution using the sedimentation analysis*. *Journal of Materials Processing Technology* 157–158, 561–565 (2004).

3. Fukui K., Yoshida H., Higashiguchi T.: *Effects of initial slurry concentration distribution on the particle size distribution measured with a sedimentation balance method. Advanced Powder Technology* 15, 2, 181–200 (2004).
4. Black D.L., McQuay M.Q., Bonin M.P.: *TI - Laser-based techniques for particle-size measurement: A review of sizing methods and their industrial applications, Progress in Energy and Combustion Science*, 22, (3), 267–306 (1996).
5. Endo Y., Chen D.R., Pui D.Y.H.: *Theoretical consideration of permeation resistance of fluid through a particle packed layer. Powder Technology* 124, 1–2, 119–126 (2002).
6. Riebel U., Loeffler F.: *On-line measurement of particle size distribution and particle concentration in suspensions by ultrasonic spectrometry. Chemical Engineering & Technology*, 12, (6), 433–438 (1989).