

Problematika določevanja velikosti delcev finih materialov

Particle Size Measurement in Fine Granulation Range

A. Sešelj¹, J. Stražišar, NTF Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Za določevanje velikosti delcev poznamo veliko metod, ki se med seboj razlikujejo po principu določevanja in s tem tudi po dobljenih rezultatih. V zadnjem času je razvoj na tem področju zelo napredoval, tako da lahko danes hitro in rutinsko določujemo velikosti zelo finih delcev, tako z mokrim kot suhim načinom določevanja. Fini delci pa so za merjenje velikosti zelo težavni, saj se s finočo povečuje sposobnost aglomeriranja. Posebej so problematični fini magnetni delci, ker pri teh poleg navadnih privlačnih sil, deluje še magnetna privlačna sila zaradi magnetnih lastnosti, ki jih ti delci imajo in zato imajo še večjo težnjo do nastajanja aglomeratov. Z izbiro različnih materialov z različno specifično magnetno masno susceptibilnostjo ter s primerjavo analiz, narejenih na napravah, ki delujejo po različnih principih smo ugotovili, da lahko s pravilno izbiro pogojev merjenja ter pripravo vzorcev dobimo zelo dobre in ponovljive rezultate.

Ključne besede: velikost delcev, aglomeracija, magnetizem, fini prahovi, dispergiranje, metode določevanja velikosti delcev

Many different methods for size measurement are known and since they differ in their physical principle, also different results are obtained. In recent past, there was a rapid development in new measurement techniques and at the present we can quickly and routine determine particle sizes in the very fine range by wet - as well as dry measurement technique. The smaller particle size, on the other side tends to increase the probability of agglomeration. The measurement of the particle sizes for magnetic materials is not very well understood and in this paper we would like to present our research results regarding the size determination of very fine magnetic materials. Because of their magnetic dipole moment these particles tend to agglomerate even more which in turn causes certain difficulties during the measurements. Therefore it is important to know under what measurement conditions the actual particle size and not the size of the agglomerates is obtained. By choosing various materials with different specific magnetic susceptibility and by comparison of the analyses, carried out in various analyzers operating in different principles, we have found that by correct selection of measuring conditions and sample preparation, we are able to obtain very good results.

Key words: particle size, agglomeration, magnetism, fine powder, dispersion, methods for particle size determination

1 Uvod

Disperzni sistemi (trdni delci, kapljice, mehurčki) so zaradi svojih specifičnih lastnosti eden od najbolj vplivnih parametrov pri proizvodnji in uporabi produktov. Zaradi tega je karakteriziranje lastnosti disperznih sistemov nujno potrebno za razumevanje industrijskih procesov, za izboljšanje učinkovitosti in njihove kontrole. Uporaba vse finejših prahov v različnih tehnologijah povečuje tudi potrebo po kakovostnih granulometričnih analizah. Velikost delcev lahko vpliva na disperzni sistem na različne načine. Za določevanje velikosti delcev

poznamo veliko metod, ki se med seboj razlikujejo po principu določevanja in s tem tudi po dobljenih rezultatih. V zadnjem času so se zelo razvili laserski aparati za določevanje velikosti, s katerimi lahko danes že hitro in rutinsko določujemo velikosti tudi v zelo finem območju, tako na moker kot na suh način. Vemo pa, da so fini delci težavni za merjenje, saj se s finočo povečuje sposobnost aglomeriranja. Zato je pomembno tako pri suhem kot pri mokrem načinu določevanja, da je vzorec pravilno pripravljen oziroma dispergiran. Pri finih magnetnih delcih pa imamo še dodatno privlačno magnetno silo med delci, ki še povečuje sposobnost aglomeriranja, zato te delce težje ustrezno dispergiramo.

Velik pomen pri karakteriziranju finih delcev imajo laserski analizatorji velikosti delcev, ki delujejo po principu Fraunhoferjevega zakona o uklonu svetlobe. Zaradi kratkih časov

¹ Mag. Andreja SEŠELJ
Univerza v Ljubljani NTF
Odd. za geotehnologijo in rudarstvo
1000 Ljubljana, Aškerčeva 12

meritev imajo laserski analizatorji veliko prednost pred drugimi metodami. Zanimanje za te instrumente je povzročilo hiter razvoj, zato so se razširila območja delovanja, kakor tudi izvedbe za merjenje v suhem in analize aerosolov. Posebno področje je določevanje velikosti v suhem. Fizikalno gledano je princip merjenja enak pri suhem kot pri mokrem, vendar je razlika pri obnašanju disperznega sistema vzorca. Veliko tehnoloških procesov pa poteka v plinski fazi in je zato za ugotavljanje poteka procesa zelo ugodno, če je tudi analiza izvedena v tem mediju.

Vendar pa obstajajo določeni materiali, ki se radi aglomerirajo, kar predstavlja težave pri merjenju tudi s sodobnimi metodami. Obravnavali smo nekaj takšnih materialov in jih analizirali na različnih napravah za določevanje velikosti delcev. Pri tem smo ugotavljali vpliv lastnosti posameznih materialov na meritve in ustrezne pogoje za pravilne analize. V članku smo podali nekaj primerov primerjave različnih metod določevanja velikosti delcev za nekatere od teh materialov.

2 Uporabljeni materiali in oprema

Meritve velikosti delcev so bile narejene na naslednjih laserskih analizatorjih:

- a) SPA Small Particle Analyser (LEEDS&NORTHROP)
 - mokra tehnika merjenja
 - območje merjenja 0,1 μm - 59,69 μm
- b) SRA Standard Range Analyser (LEEDS&NORTHROP)
 - mokra in suha tehnika merjenja
 - območje merjenja 0,7 μm - 704 μm

Primerjalne meritve (mokra tehnika) so bile narejene še z laserskima analizatorjema Mastersizer (MALVERN) in Particle Size Analysette (FRITSCH). Določena je bila tudi karakteristična zrnatost z Fisher Subsieve Sizerjem, ki deluje po principu permeabilnosti. Specifična površina vzorcev je bila določena po BET metodi (princip adsorpcije plinov). Magnetnim materialom je bila določena specifična magnetna masna susceptibilnost z magnetno tehtnico SATMAGAN.

Za meritve velikosti delcev smo uporabili naslednje magnetne materiale¹:

- Fe_2O_3 s spec. mag. susceptibilnostjo $\chi = 8,09 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$;
- zmes Fe_2O_3 , Mn_3O_4 in Ni s spec. mag. susceptibilnostjo $\chi = 6,54 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$;
- Fe_3O_4 s spec. mag. susceptibilnostjo $\chi = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$.

V članku smo podali rezultate za dva od naštetih materialov, drugi rezultati pa so navedeni v literaturi¹.

Mokre analize so bile narejene v različnih disperzijskih sredstvih po priporočilih proizvajalcev instrumentov. Ugotovili pa smo, da je za vse tri uporabljene materiale najprimernejše disperzijsko sredstvo: 2% raztopnina amonijevega rodonita (NH_4SCN). Potrebni čas dispergiranja v ultrazvočni kopeli je bil 2 minuti pred meritvijo¹. Suhe analize so bile narejene brez aditivov na analizatorju SRA s spremenjeno obliko vstopa plinske suspenzije v merilno celico¹. Tako mokre kot suhe analize so bile zelo dobro ponovljive.

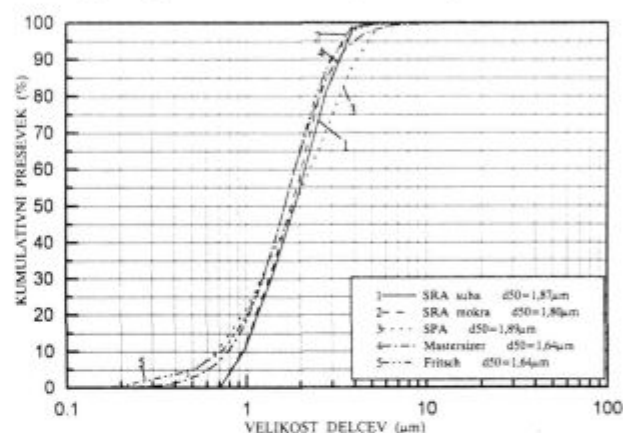
Rezultati analiz so interpretirani z diagrami krivulj kumulativnega presevka. Za posamezne krivulje je podana še srednja zrnatost d_{50} (zrnatost pri 50% presevku). Izračunana je tudi stopnja disperznosti, ki je razmerje med specifično površino SRA suhe analize in specifično površino mokre analize oziroma med specifično površino SRA mokre in suhe analize¹.

3 Rezultati in razprava

Razlike med rezultati analiz različnih metod so pri magnetnih materialih relativno majhne¹. Zelo je zanimiva primerjava med suhim in mokrim načinom določevanja na istem instrumentu, ki kaže na dobro skladnost med obema načinoma pri magnetnih materialih², kar prikazuje **slika 1**. S suhim načinom smo pri določenih materialih (npr. Fe_2O_3 , Fe_3O_4) dosegli celo boljše dispergiranost vzorca kot pri mokrem².

Slika 1 prikazuje primerjavo rezultatov analiz narejenih z različnimi laserskimi analizatorji z vzorcem zmesi Fe_2O_3 , Mn_3O_4 in Ni z gostoto $\rho = 5,23 \text{ g/cm}^3$ ter specifično magnetno masno susceptibilnostjo $\chi = 6,54 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$. Specifična površina, določena po BET metodi, je $2,03 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ in iz nje izračunan statističen premer $d'_{\text{BET}} = 0,9 \mu\text{m}$. Povprečna velikost po permeabilnostni metodi Fisherja je $d'_{\text{FSS}} = 1,20 \mu\text{m}$ pri poroznosti vzorca $\epsilon = 0,72$.

Stopnja disperznosti med krivuljo 1 in 2 je 0,96



Slika 1: Porazdelitev velikosti delcev zmesi Fe_2O_3 , Mn_3O_4 in Ni
Figure 1: Particle size analyses of mixture Fe_2O_3 , Mn_3O_4 and Ni

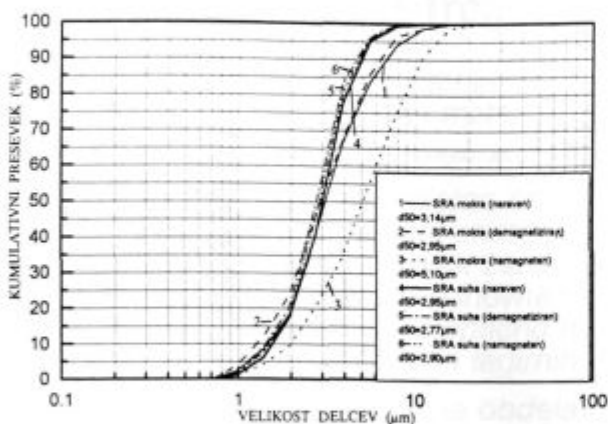
Diagram (**slika 1**) prikazuje zelo dobro skladnost krivulj 1 in 2, zaradi tega tudi zelo visoka stopnja disperznosti, kar pomeni, da sta suhi in mokri analizi SRA v tem primeru skoraj enakovredni. Zaradi precejšnje finoče in magnetičnosti tega materiala je tudi skladnost med posameznimi metodami izredno dobra. V spodnjem delu pokaže suha, kakor tudi mokra analiza SRA, bolj grobo porazdelitev kot druge metode. Vzrok je v merilnem območju analizatorja SRA, ki ima spodnjo mejo določevanja pri 0,7 μm .

S suhim načinom določevanja smo pri določenih materialih dosegli boljše dispergiranost vzorca kot z mokrim. To lahko vidimo tudi pri magnetitu Fe_3O_4 , ki je zaradi svojih lastnosti precej nagnjen k aglomeriranju (gostota $\rho = 4,74 \text{ g/cm}^3$; specifična magnetna masna susceptibilnost $\chi = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$; specifična površina določena po BET metodi je $1,3 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ in iz nje izračunan statističen premer $d'_{\text{BET}} = 1,32 \mu\text{m}$; povprečna velikost po permeabilnostni metodi Fisherja je $d'_{\text{FSS}} = 2,35 \mu\text{m}$ pri poroznosti vzorca $\epsilon = 0,71$).

Magnetit smo analizirali v treh paralelkih na suh in moker način z analizatorjem SRA. Kot prvi vzorec smo vzeli magnetit v naravni obliki, ki je bil analiziran tudi z drugimi instrumenti². Drugi vzorec je bil magnetit v demagnetiziranem stanju in sicer smo naraven magnetit žarili do Curiejeve temperature (578°C), pri kateri je le-ta izgubil magnetne lastnosti³. Tretji vzorec pa je bil magnetit, katerega smo izpostavili vplivu

močnega magnetnega polja in s tem so se povečale privlačne sile med delci. **Slika 2** prikazuje porazdelitev velikosti delcev magnetita v vseh treh oblikah, analiziranega na suh in moker način z analizatorjem SRA.

Stopnja disperznosti med krivuljo 4 in 1 je 0,98



Slika 2: Porazdelitev velikosti delcev magnetita v naravni obliki, demagnetiziranega in namagnetnega magnetita na suh in moker način z analizatorjem SRA

Figure 2: Particle size analyses of magnetite in its original form, demagnetized and magnetized with SRA wet and dry technique

Diagram (**slika 2**) prikazuje zelo dobro skladnost med suhimi analizami vzorca, analiziranega v vseh treh oblikah. Iz skladnosti analiz naravnega in demagnetiziranega magnetita lahko sklenemo, da smo pri naravni obliki magnetita merili dejansko velikost delcev in ne velikost aglomeratov. Enako velja za mokre analize, saj se obe zelo dobro skladata. Primerjava suhe in mokre analize z demagnetiziranim magnetitom pokaže, da smo pri suhi dobili finejšo porazdelitev delcev kot pri mokri, kar se ujema z analizama z naravnim magnetitom. Pri namagnetnem vzorcu pa je mokra analiza dala precej bolj

grobo porazdelitev kot suha. Tudi iz primerjave mokrih analiz je razvidno, da je analiza tega vzorca bolj groba od analiz naravnega in demagnetiziranega magnetita. To pa pomeni, da nam je pri suhem načinu uspelo bolje dispergirati namagnetnen magnetit, kot pa pri mokrem načinu, saj se vse tri suhe analize magnetita zelo dobro skladajo.

4 Sklep

- Z ustrezno pripravo, tudi zelo problematičnih materialov, lahko dosežemo dobro dispergiranost vzorcev, tako da dobimo kvalitetne in ustrezne granulacijske analize.
- Med posameznimi metodami merjenja oziroma instrumenti prihaja do razlik pri rezultatih meritev, vendar moramo upoštevati, da se posamezne metode razlikujejo v principu merjenja in s tem tudi v dobljenih rezultatih.
- Iz primerjave suhih in mokrih analiz SRA, lahko sklenemo, da smo s suho tehniko dosegli zelo dobro dispergiranost vzorcev, pri določenih materialih celo boljše kot z mokro tehniko.
- Problem pri analizatorju SRA je v merilnem območju, pravzaprav v spodnji meji določevanja, ki je pri 0,7 μm, in zato ni najbolj primeren za zelo fine materiale.
- Primer magnetita je pokazal, da smo merili dejansko velikost delcev in ne aglomeratov, kakor tudi boljše dispergiranost vzorca pri suhem načinu kot pri mokrem. Delujoče strižne sile so bile pri suhem dispergiranju očitno večje od disperzijskih sil pri mokrem načinu.

5 Literatura

- ¹ A. Sešelj: Določevanje velikosti finih magnetnih in nemagnetnih delcev, *Magistrsko delo*, Univerza v Ljubljani, 1995
- ² A. Sešelj: Size Measurement of Small Magnetic Particles, *6th European Symposium Particle Characterization*, Nürnberg, 1995, 183-193
- ³ J. Svoboda: *Magnetic Methods for the Treatment of Minerals*, Elsevier, Amsterdam, 1987