



# Praktikum Verfahrenstechnik VT I

- Filtration
- Granulometrie I
- Granulometrie II
- Rheologie
- Standardrührwerk
- Wirbelschicht

## Granulometrie II

Technische Universität Dresden  
 Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik  
 Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik  
 Zentrum für Partikeltechnik/Granulometrie

## **Anleitung zum Praktikum "Granulometrie II"**

Betreuer: Dipl.-Ing. P. Fiala, Herr A. Kupka, Prof. Dr.-Ing. habil. M. Stintz

### **Ziel des Praktikums**

Gegenstand des Praktikums ist die Messung der Größenverteilung und integraler Eigenschaften von Partikelsystemen. Dabei werden Kenntnisse zu drei verschiedenen Messtechniken vermittelt und experimentelle Fähigkeiten für die granulometrische Analyse trainiert. Im Mittelpunkt stehen folgende analysentechnische Problemstellungen:

- Auswahl geeigneter Methoden zur Probenahme und Probenpräparation,
- Ermittlung von Messunsicherheiten sowie Bewertung von Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit
- Vergleichbarkeit von integralen Kenngrößen, die mittels unterschiedlicher Messmethoden bestimmt wurden.

Ziel des Praktikums die granulometrische Charakterisierung eines gegebenen Stoffsystems mit Hilfe von drei Messtechniken – Laserbeugungsspektroskopie, optischer Partikelzählung und Photometrie, was den Vergleich der Ergebnisse und eine Bewertung der jeweiligen Messunsicherheiten beinhaltet.

Die im Praktikum "Granulometrie I" vermittelten grundlegenden Fähigkeiten zur experimentellen Bestimmung des granulometrischen Zustandes werden vorausgesetzt.

### **Hinweise zur Vorbereitung**

Das Praktikum baut auf den Vorlesungen "Grundlagen der Verfahrenstechnik und Naturstofftechnik" und "Grundprozesse der Mechanischen Verfahrenstechnik" auf, benötigt aber auch Grundkenntnisse über die drei im Praktikum genutzten Messtechniken. Folgende Schwerpunkte, die auch Gegenstand des schriftlichen Kolloquiums sind, gilt es zu beachten:

- Darstellung und Kenngrößen von Partikelgrößenverteilungen,
- Messabweichungen (zufällig/systematisch; Ursachen/Erkennung; Bewertung)
- Präparation von Suspensionsproben (Dispergieren/Stabilisieren)
- Optische Partikelmesstechniken

### *empfohlene Literatur:*

- /1/ F. Babick; B. Wessely: Skript zu den angegebenen Vorlesungen
- /2/ H. Schubert u. a.: *Mechanische Verfahrenstechnik*. Dtsch. V. für Grundstoffind., **1990**.
- /3/ F. Löffler, J. Raasch: *Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Vieweg-Verlag, **1992**.
- /4/ M. Stieß: *Mechanische Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag, **1994**.
- /5/ Dialer/Onken/ Leschonski: *Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik*. Carl Hanser Verlag München Wien **1986**.
- /6/ DIN-Taschenbuch 133: Partikelmesstechnik. Beuth-Verlag 1997

## Ablauf des Praktikums

Das Praktikum gliedert sich in folgende Abschnitte:

- kurze Erläuterung der aktuellen Problemstellung durch die Betreuer
- Kolloquium mit schriftlicher Beantwortung von ca. 5 Fragen durch die Teilnehmer
- Durchführung des experimentellen Teils mit folgenden Geräten:

Laserbeugungsspektrometer HELOS (Verteilungsmessmethode):

Messung der volumengewichteten Größenverteilung; Variation der Dispergierbedingungen für Partikel in einer Suspension durch Zugabe von Peptisatoren bzw. durch Ultraschallbehandlung

Einzelpartikelextinktionssensor PARTIKELANALYSATOR (Verteilungsmessmethode):

Hochauflösende Bestimmung der anzahlgewichteten Größenverteilung; Ermittlung der Reproduzierbarkeit für jede einzelne Größenklasse durch Wiederholung der Messungen

Trübungsphotometer SPEKOL (integrale Messmethode):

Messung der photometrischen volumenspezifischen Oberfläche eines suspendierten Pulvers; Vergleich dieses Messwertes mit den volumenspezifischen Oberflächen, die aus den Größenverteilungen des HELOS und des PARTIKELANALYSATORS berechnet werden

- Versuchsauswertung tabellarisch und grafisch, Fehlerdiskussion

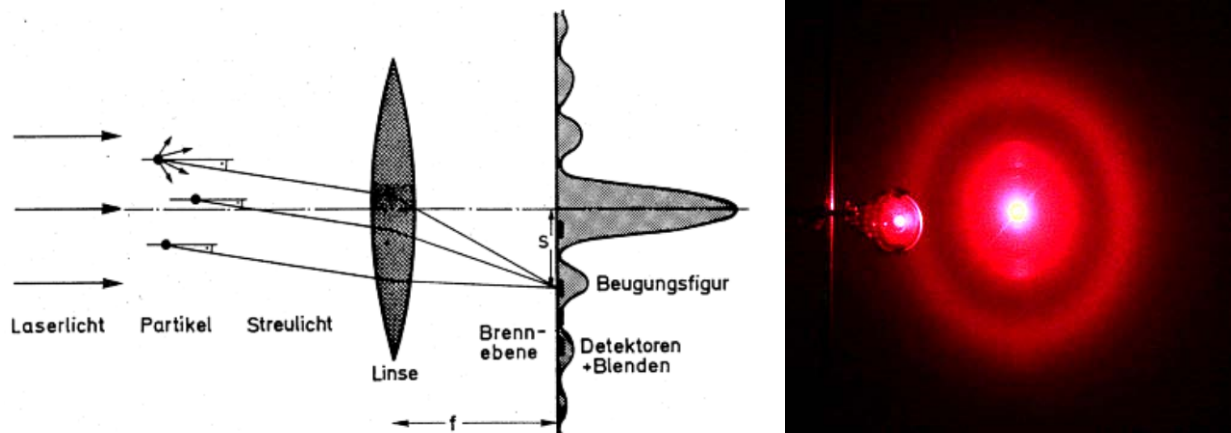
Ausführliche Bedienungsanleitungen der Geräte liegen an den Versuchsständen aus.

## Anlagen

Kurzbeschreibungen HELOS,  
Partikelanalysator,  
SPEKOL

## Auswertung von Laserbeugungsspektren zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Trifft ein Laserstrahl auf ein Partikelsystem, das in einem Gas oder in einer Flüssigkeit suspendiert ist, so wird ein Teil der Strahlung durch Lichtbeugung bzw. -streuung zur Seite abgelenkt. Wird diese Strahlung mit Hilfe einer Sammellinse auf einem flachen Schirm projiziert erhält man radialsymmetrisches Beugungsbild.



Für gleichgroße, kugelförmige Partikeln besteht dieses Bild aus konzentrischen hellen Ringen um einen sehr hellen zentralen Kreis. Der Radius der Ringe ist dabei umso größer, je kleiner die Partikel sind. Sind die Partikel sehr viel größer als die Wellenlänge des Lichtes ( $\lambda \ll x$ ) lässt sich die radiale Verteilung der Lichtintensität  $I(s,x)$  mit Hilfe der Fraunhofer'schen Näherung berechnen:

$$\frac{I(\theta)}{I_0} = \frac{(ka)^4}{(kr)^2} \cdot \left( \frac{J_1(ka \sin \theta)}{ka \sin \theta} \right)^2 \approx \frac{(\frac{1}{2}kx)^4}{(kf)^2} \cdot \left( \frac{J_1(\frac{1}{2}kxs/f)}{\frac{1}{2}kxs/f} \right)^2,$$

mit

$\theta$  = Beugungswinkel,

$k$  = Wellenzahl ( $k = 2\pi/\lambda$ )

$a$  = Partikelradius

$f$  = Brennweite der Linse

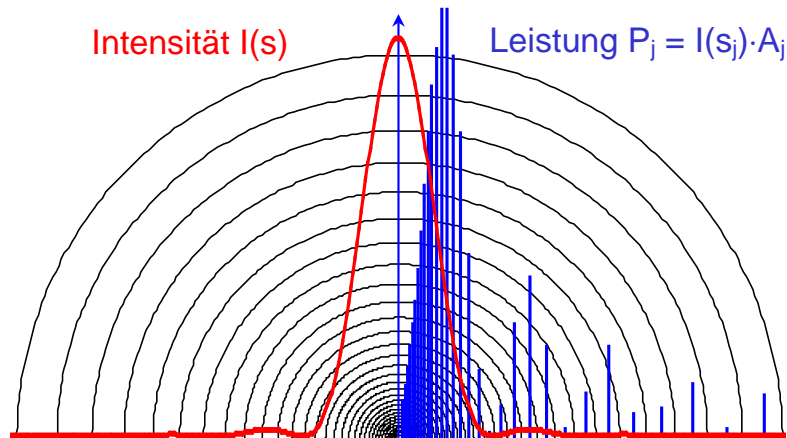
$r$  = Abstand Linsenzentrum zum Messort

$J_1$  = Besselfunktion erster Art erster Ordnung

$I_0$  = Intensität des einfallenden Lichtes

Für den Radius  $s_0$  des ersten dunklen Ringes gilt:  $s_0 = \frac{1.22\lambda}{x} \cdot f$ .

Die Intensität des gebeugten Lichtes erreicht in Vorwärtsrichtung ( $0^\circ$ ) ihr Maximum und ist dort um ein Vielfaches höher als beim ersten hellen Ring; zudem überlagert sich dieses Licht mit dem nicht gebeugten Licht des anregenden Laserstrahls. Um die ringförmige Struktur des Beugungslichtes messtechnisch besser aufzulösen, werden so genannte Ringdetektoren eingesetzt, die die schwachen Signale bei höheren Beugungswinkeln durch größere Detektorflächen verstärken. Statt eines kontinuierlichen Intensitätsverlaufes  $I(s)$  misst man also eine diskrete Signalspektrum  $P_j(s_j)$ .



Sind die Partikel im Laserstrahl nicht monodispers, so überlagern sich die charakteristischen Beugungsbilder der einzelnen Größenklassen zu einem diffusen Beugungsbild. Für die Intensitätsverteilung  $I(s)$  bzw. für das Signalspektrum  $P_j$  gilt dann:

$$I(s) = N_{\text{ges}} \int_{x_{\text{min}}}^{x_{\text{max}}} I(s, x) q_0 dx$$

$$P_j = N_{\text{ges}} \int_{x_{\text{min}}}^{x_{\text{max}}} P_j(x) q_0 dx \sim V_{\text{ges}} \int_{x_{\text{min}}}^{x_{\text{max}}} P_j(x) q_3 dx$$

Diese Art linearer Integralgleichung nennt man auch dieser FREDHOLMSchen Integralgleichung 1. Art. Um sie nach den Dichtefunktionen  $q_0(x)$  bzw.  $q_3(x)$  der Partikelgrößenverteilung aufzulösen, bedarf es spezieller numerischer Verfahren und vereinfachenden Annahmen. Im Regelfall berechnet man aus den Laserbeugungsspektren eine diskrete Form der volumengewichteten Größenverteilung  $(\Delta Q_{3,i})^1$ .

Im Zentrum für Partikeltechnik/ Granulometrie kommt das Laserbeugungsspektrometer HELOS (**H**elium-**N**eon-**L**aser zur **o**ptischen **S**pektroskopie) zum Einsatz, dessen Messbereich von  $0,2 \mu\text{m}$  bis  $3,5 \text{ mm}$  reicht. Es lässt sich mit unterschiedlichen Dispergier- und Probenzufuhreinrichtung für nass (SUCCELL, CUVETTE) oder trocken (RODOS oder GRADIS) dispergierte Partikel kombinieren.

<sup>1</sup> Aus mathematischer Sicht ist es unerheblich, ob aus den Laserbeugungsspektren anzahl- oder volumengewichtete Verteilungen berechnet werden. Physikalisch handelt es sich um eine Flächenwichtung ( $q_2$ ); d. h., einzelne grobe Partikel tragen stärker zum Signal bei als viele feine – ähnlich wie bei  $q_3(x)$ .

Technische Universität Dresden  
 Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik  
 Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik  
 Zentrum für Partikeltechnik/Granulometrie

## Optische Einzelpartikelmessung mit dem Partikelanalysator der TU Dresden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Der Partikelanalysator der TU Dresden arbeitet nach dem Prinzip eines optischen Partikel-ZÄHLERS, der die Extinktion der einzelnen Partikel bewertet. Das Messgerät wertet die Extinktion von Einzelpartikeln in einer Durchflussküvette aus. Die Durchführung einer Einzelpartikelanalyse erfordert eine Vereinzelung der Partikel im Messraum; es befindet sich pro Messung idealerweise nur ein Partikel im Messraum (Lichtstrahl). Folglich ist dieses Messverfahren nur für sehr geringe Partikelkonzentrationen geeignet (max. 8000 P/ml). Wählt man die Partikelkonzentration zu hoch, kommt es zu Überlagerungen der Partikelsignale (Koinzidenz), was zu einer fehlerhaften Größenbestimmung führt.

Befindet sich ein Partikel in diesem Messraum, wird der Lichtstrahl entsprechend der wirksamen Partikelprojektionsfläche geschwächt. Infolge der Partikelbewegung in der Durchflussküvette entsteht ein Signalimpuls, dessen Höhe zur Partikelgrößenbestimmung ausgewertet wird. Die Zuordnung der Impulshöhe zu einer Partikelgröße erfolgt anhand einer Kalibrierfunktion, die durch Messungen mit Partikeln bekannter Größe erstellt wurde. Die während einer Analyse gezählte Impulszahl kann zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden.

Als Vorteil für dieses Verfahren wäre zu nennen, dass aufgrund der Vereinzelung des Partikelsystems die Partikelgrößenverteilung mit sehr hoher Auflösung gemessen werden kann und dass zusätzlich zur Größenanalyse eine Konzentrationsbestimmung erfolgt.

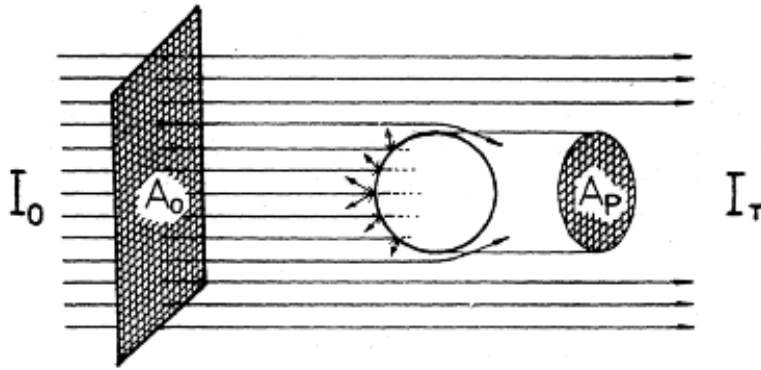
Nachteilig ist die geringe Messkonzentration, die hohe Anforderungen an die Probenentnahme und Probenvorbereitung stellt. Weiterhin nachteilig wirken sich die hohen Analysenzeiten aus, die für die Erfassung einer repräsentativen Probenmenge erforderlich sind.

Das unmittelbare Ergebnis des Einzelpartikelextinktionssensor ist die anzahlgewichtete Größenverteilung  $q_0$  bzw.  $\Delta Q_0$  der projektionsflächenäquivalenten Durchmessers  $x_{proj}$ , die für konvexe Partikel mit den oberflächenäquivalenten Durchmessern  $x_S$  übereinstimmen. Die Umrechnung in volumengewichtete Verteilungen erfolgt mit:

$$\Delta Q_{3,i} = \frac{\bar{x}_i^3 \Delta Q_{0,i}}{\sum_k \bar{x}_k^3 \Delta Q_{0,k}}$$

Dadurch werden statistische Unsicherheiten in groben Größenklassen stärker gewichtet als in feinen Größenklassen. Als Folge sind die berechneten volumengewichteten Größenverteilungen wenig aussagekräftig über die tatsächlichen Volumenanteile grober Partikel. Dies gilt es beim Vergleich mit anderen Messmethoden wie der Laserbeugungsspektroskopie zu berücksichtigen.

## Optische Situation der Einzelpartikel-Extinktionsmessung



Während der Aufenthaltszeit eines Partikels fällt die Lichtintensität  $I_0$  auf  $I_T$  ab. Dieser Abfall ist proportional zur Projektionsfläche  $A_{\text{proj}}$  des Partikels bzw. zum Extinktionsquerschnitt  $C_{\text{ext}}$ . Für grobdisperse Partikel ( $x \gg 1 \mu\text{m}$ ) gilt:

$$C_{\text{ext}} \sim A_{\text{proj}},$$

wobei der Proportionalitätskoeffizient von der Detektoroptik bestimmt wird; für den Einzelpartikelextinktionssensor beträgt er ungefähr 1.

Für feindisperse Partikel ( $x \leq 20 \mu\text{m}$ ) weicht der Extinktionsquerschnitt deutlich von der Projektionsfläche ab, wobei die Abweichung zunimmt, je feiner die Partikel werden:

$$C_{\text{ext}} = Q_{\text{ext}}(x) \cdot A_{\text{proj}}.$$

Die so genannte Extinktionseffizienz  $Q_{\text{ext}}$  ist nicht allein eine Funktion der Partikelgröße  $x$ , sondern wird auch von den Materialeigenschaften bestimmt. Die Kalibrierung des Einzelpartikelextinktionssensors gilt also streng genommen nur für Materialien mit ähnlichem Brechungsindex wie die Kalibrierpartikel (i. d. R. Polystyren-Latex).

### Aufbau des Sensors

Der Sensor besteht aus einer Durchflussküvette, die die Suspension durch die Messzone leitet.

Der Querschnitt der Küvette beträgt etwa  $0,5 \times 0,5 \text{ mm}$ . Eine Halogenlampe leuchtet einen Messraum aus, der den gesamten Küvettenquerschnitt abdeckt, wodurch alle durch die Küvette geleiteten Partikel erfasst werden. Eine Detektoroptik erfasst die Partikelsignale und leitet diese an die Signalverarbeitungseinheit weiter.

Die Arbeitsschritte zur Analysendurchführung sind der Bedienungsanleitung zu entnehmen.

## Trübungsphotometer SPEKOL 11

Das Trübungsphotometer Spekol 11 ermittelt die optische Transmission  $T$  von Flüssigkeiten oder Suspensionen bei zuvor eingestellten Wellenlängen. Aus der Transmission berechnet man die Trübung  $\tau$ :

$$\tau = E/L = -\ln(T)/L, \text{ mit } T = I/I_0.$$

Die Trübung von Partikelsystemen hängt von der Größe aller Partikel ab. Sie ist folglich eine integrale Kenngröße des gesamten Partikelsystems. Für grobdisperse, konvexe Partikel ( $x \gg 1 \mu\text{m}$ ) ist die Trübung proportional zu deren spezifischer Oberfläche ( $S_V$  bzw.  $S_m$ ). Die photometrisch definierte spezifische Oberfläche berechnet man wie folgt:

$$S_{V,\text{ph}} = 4 \cdot \tau / c_V.$$

Diese Definition setzt die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes voraus, dass von einem linearen Einfluss zwischen der Trübung und der Partikelkonzentration ausgeht:

$$\tau = c_N \bar{C}_{\text{ext}} = c_V \bar{A}_V$$

$$\text{mit } \bar{C}_{\text{ext}} = \int C_{\text{ext}}(x) q_0(x) dx \text{ und } \bar{A}_V = \int A_V(x) q_3(x) dx.$$

Im Allgemeinen hängen die optischen Partikeleigenschaften – der Extinktionsquerschnitt  $C_{\text{ext}}$  und der volumenspezifische Extinktionsquerschnitt  $A_V$  – von den Materialeigenschaften (Brechungsindex), von der Partikelgröße  $x$  und vom optischen Messsystem ab. Für grobdisperse Partikel gilt jedoch näherungsweise:

$$\text{Kleinwinkeldetektor: } C_{\text{ext}} = 2 \cdot A_{\text{proj,mitt}}$$

$$\text{Weitwinkeldetektor: } C_{\text{ext}} \approx A_{\text{proj,mitt}}$$

Dabei entspricht die mittlere Projektionsfläche  $A_{\text{proj,mitt}}$  eines konvexen Partikels exakt einem Viertel seiner Oberfläche  $S$ . Für handelsübliche Trübungsphotometer (Weitwinkeldetektor) gilt also im grobdispersen Bereich:

$$\tau = c_N \bar{C}_{\text{ext}} \approx \frac{1}{4} c_N \bar{S} = \frac{1}{4} c_V S_V.$$

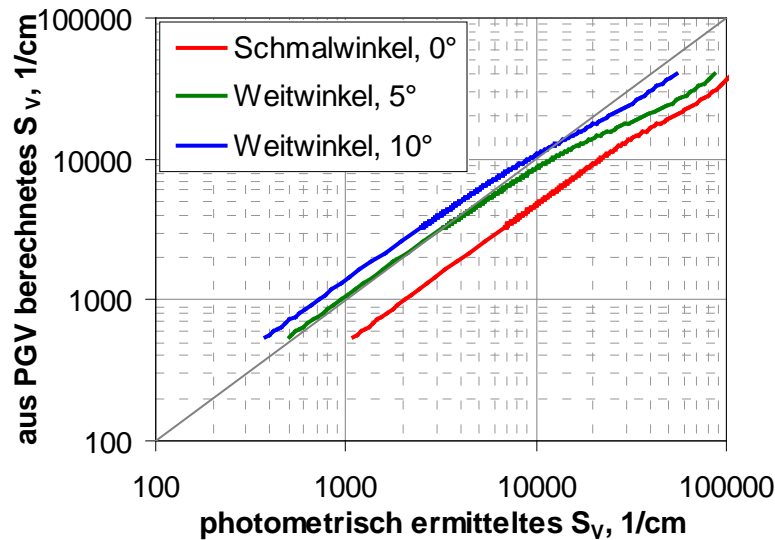
Alternativ zur Trübungsphotometrie lässt sich die spezifische Oberfläche von Partikelsystemen auch mittels Durchströmung (BLAINE) und Gasadsorption (BET) messen oder aus der Verteilung der volumen- bzw. oberflächenäquivalenten Durchmesser ( $x_V$  bzw.  $x_S$ ) berechnen:

$$S_V = \frac{\bar{S}}{\bar{V}} = \frac{6}{\Psi} \cdot \frac{\int x_V^2 dQ_0}{\int x_V^3 dQ_0} = \frac{6}{\Psi \cdot x_{ST}} = \frac{6}{\Psi^{3/2}} \cdot \frac{\int x_S^2 dQ_0}{\int x_S^3 dQ_0}$$

$$\text{bzw. } S_V = \int S_V dQ_3 = \frac{6}{\Psi} \int x_V^{-1} dQ_3 = \frac{6}{\Psi^{3/2}} \int x_S^{-1} dQ_3 \text{ mit } \Psi = (x_V/x_S)^2.$$

Die photometrisch ermittelte spezifische Oberfläche weicht i. d. R von der tatsächlichen ab; oft besteht nicht einmal ein proportionaler Zusammenhang. Für gegebene Photometer und Produktgruppen (definiert durch Material & Partikelform) können dann empirische Korrelationen genutzt werden, z. B.:

$$S_V = K \cdot S_{V,ph}^n$$



Das oben genannte LAMBERT-BEERSche Gesetz gilt nur für ausreichend große Abstände zwischen den Partikeln – also für geringe Partikelkonzentrationen – bei denen eine gegenseitige optische Beeinflussung, wie Mehrfachstreuung, ausgeschlossen ist. Andererseits führt eine zu geringe Konzentration zu hohen Messunsicherheiten. Deshalb muss eine stets optimale Konzentration bestimmt werden. Sie wurde für das Spekol 11 mit dem Messansatz EK 1 und einer Küvette mit der Schichtdicke 1 cm experimentell ermittelt und beträgt ca.  $50 \% < T < 55 \%$ .

### Versuchsdurchführung

Die Messungen erfolgen am Spekol 11 mit dem Messansatz EK 1 für suspendierte Pulverproben. Während der Messung müssen die Partikel homogen in der Messküvette verteilt bleiben, was den Partikelgrößenbereich nach oben und den Messbereich nach unten ( $S_m > 2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) beschränkt. Der Versuch umfasst folgende Schritte

- Vorbereitung des Spekols (Wellenlänge auf 600 nm, Messansatz EK 1)
- Probenvorbereitung:
  - 0,5 g Feststoff auf der Analysenwaage mittels Wägeschiffchen einwiegen
  - Feststoff verlustfrei (mittels Spritzflasche) in einem 100 ml Maßkolben mit destilliertem Wasser suspendieren
  - Suspension 5 Minuten mit Ultraschall behandeln
- Messung
  - Messküvette mit homogener Suspension füllen und putzen
  - Suspension in Küvette nochmals homogenisieren, mit Deckel verschließen und in den Strahlengang bringen
  - Transmissionswert  $T$  ablesen
  - falls  $T < 50 \%$ : Suspension definiert verdünnen
  - falls  $T = 50 \%$ ...55 %: Messung beenden und auswerten

## Versuchsauswertung

Berechnung der Extinktion: 
$$E = \ln \frac{100\%}{T}$$

Berechnung der Massekonzentration: 
$$c_m = \frac{m_{\text{Pulver}}}{V_{\text{Sus}}} \cdot \frac{V_{\text{Probe}}}{V_{\text{Probe}} + V_{\text{Verd}}}$$

fotometrisch massenspezifische Oberfläche: 
$$S_{m,\text{ph}} = \frac{S_{V,\text{ph}}}{\rho_s} = 4 \cdot \frac{E}{c_m \cdot L}$$

## Symbole und Abkürzungen

$\square A_V$	volumenspezifischer Extinktionsquerschnitt, in $1/\mu\text{m}$
$C_{\text{ext}}$	Extinktionsquerschnitt, in $\mu\text{m}^2$
$c_m$	Massenkonzentration, in $\text{g}/\text{cm}^3$
$c_V$	Volumenkonzentration, in $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ bzw. Vol.-%
$E$	(natürliche) Extinktion
$L$	Schichtdicke der Küvette, in cm
$m_{\text{Pulver}}$	Feststoffeinwaage der gesamten Suspension, in g
$S_m$	fotometrische massenspezifische Oberfläche, in $\text{cm}^2/\text{g}$
$S_V$	fotometrische volumenspezifische Oberfläche, in $\text{cm}^2/\text{cm}^3$
$T$	Transmission (Lichtdurchlässigkeit), dimensionslos bzw. als %
$V_{\text{Sus}}$	Ausgangsvolumen der gesamten Suspension, in ml
$V_{\text{Probe}}$	Volumen der zur Messung genommenen Suspensionsprobe, ml
$V_{\text{Verd}}$	Volumen des zur Verdünnung eingesetzten Lösemittels, in ml
$x_{\text{ST}}$	Sauterdurchmesser, $\mu\text{m}$
$\rho_s$	Feststoffdichte, in $\text{g}/\text{cm}^3$
$\tau$	photometrische Trübung, in $1/\text{cm}$
$\Psi$	Sphärizität nach WADELL, dimensionslos