

Partikelgrößenanalyse
Sedimentationsanalyse
Grundlagen

DIN
66 111

Particle size analysis; sedimentation analysis; principles
Granulométrie; analyse granulométrique par sédimentation; bases

Ersatz für Ausgabe 11.73

Inhalt

	Seite		Seite
1 Anwendungsbereich	1	6 Anwendungsgrenzen	3
2 Zweck	1	7 Sedimentationsflüssigkeit	4
3 Begriffe und Formelzeichen	1	8 Analysenbedingungen	5
4 Beschreibung der Verfahren	1	9 Probenvorbereitung	5
5 Berechnung des Sinkgeschwindigkeits-Äquivalent- durchmessers	3	10 Darstellung der Meßergebnisse	5
		11 Analysenbericht	5
		Anhang A Stofftabellen	6

1 Anwendungsbereich

Diese Norm behandelt die Grundlagen der Messung von Partikelgrößenverteilungen durch die Verfahren der Sedimentationsanalyse. Sie gilt für den Bereich der Sinkgeschwindigkeits-Äquivalentdurchmesser

- von etwa 1 bis 65 μm bei der Analyse im Schwerefeld und
- von etwa 0,05 bis 5 μm bei der Analyse im Zentrifugalfeld, bezogen auf die Dichte von Quarz und bei der Sedimentation in Wasser.

2 Zweck

Zweck der Sedimentationsanalyse ist die Ermittlung von quantitativen Angaben über die Sinkgeschwindigkeits-Verteilung eines dispersen Feststoffes in einer Flüssigkeit. Dabei sind die zu untersuchenden Stoffe immer Kollektive, deren Einzelpartikel sich nach bestimmten physikalischen Eigenschaften, dem Feinheitsmerkmal (Dispersitätsgröße) [1], ordnen lassen. Unter dem Begriff Einzelpartikel können je nach Art der Fragestellung mitunter auch Agglomerate verstanden werden.

3 Begriffe und Formelzeichen

Für die Definition von Begriffen gilt DIN 66 160.

Wegen der Bedeutung von Formelzeichen, die nicht in Tabelle 1 enthalten sind, siehe DIN 66 161.

4 Beschreibung der Verfahren

4.1 Allgemeines

Das gemeinsame Feinheitsmerkmal aller Sedimentationsverfahren ist die Sinkgeschwindigkeit. Zur Durchführung der Sedimentationsverfahren benötigt man eine Suspension mit bestimmter Feststoffvolumenkonzentration (im folgenden kurz Feststoffkonzentration genannt), die in ein Sedimenta-

Tabelle 1. **Formelzeichen**

Zeichen	Bedeutung	SI-Einheit 1)
H, h	Sedimentationshöhe	m
r_a	Außenradius des Zentrifugenrotors	m
r_i	Innenradius des Zentrifugenrotors	m
R	Rückstand	kg
μ	Feststoff-Massenverhältnis	1
ϑ_E	Erstarrungstemperatur	°C
ϑ_S	Siedetemperatur	°C
η_{20}	Dynamische Viskosität bei 20 °C	Pa · s
ϱ_{20}	Flüssigkeitsdichte bei 20 °C	g/m ³
φ	Suspensionsdichte	g/m ³

1) Die 1 steht für das Verhältnis zweier gleicher SI-Einheiten oder für das logarithmische Verhältnis zweier in der gleichen SI-Einheit angegebenen Größen.

tionsgefäß eingefüllt oder über eine feststofffreie Flüssigkeit überschichtet wird. Infolge der unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeiten der einzelnen Partikel ändert sich die Feststoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit und dem Ort. Die Art der Messung der zeit- bzw. höhenabhängigen Konzentrationsabnahme unterscheidet die verschiedenen Verfahren [2].

Die prinzipiell möglichen Arten der Messung lassen sich wie in dem Bild dargestellt in zwei Gruppen einteilen:

- Suspensionsverfahren, bei denen zu Beginn der Messung die Partikel über die Höhe der Flüssigkeitssäule, d. h. im gesamten Flüssigkeitsvolumen gleichmäßig verteilt sind.
- Überschichtungsverfahren, bei denen zu Beginn der Messung einer feststofffreien Flüssigkeitssäule eine, im Verhältnis zu deren Höhe niedrige Suspensionssäule überschichtet wird.

Fortsetzung Seite 2 bis 8

Normenausschuß Siebböden und Kornmessung (NASK) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN

Jede Art der Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, gestattet.

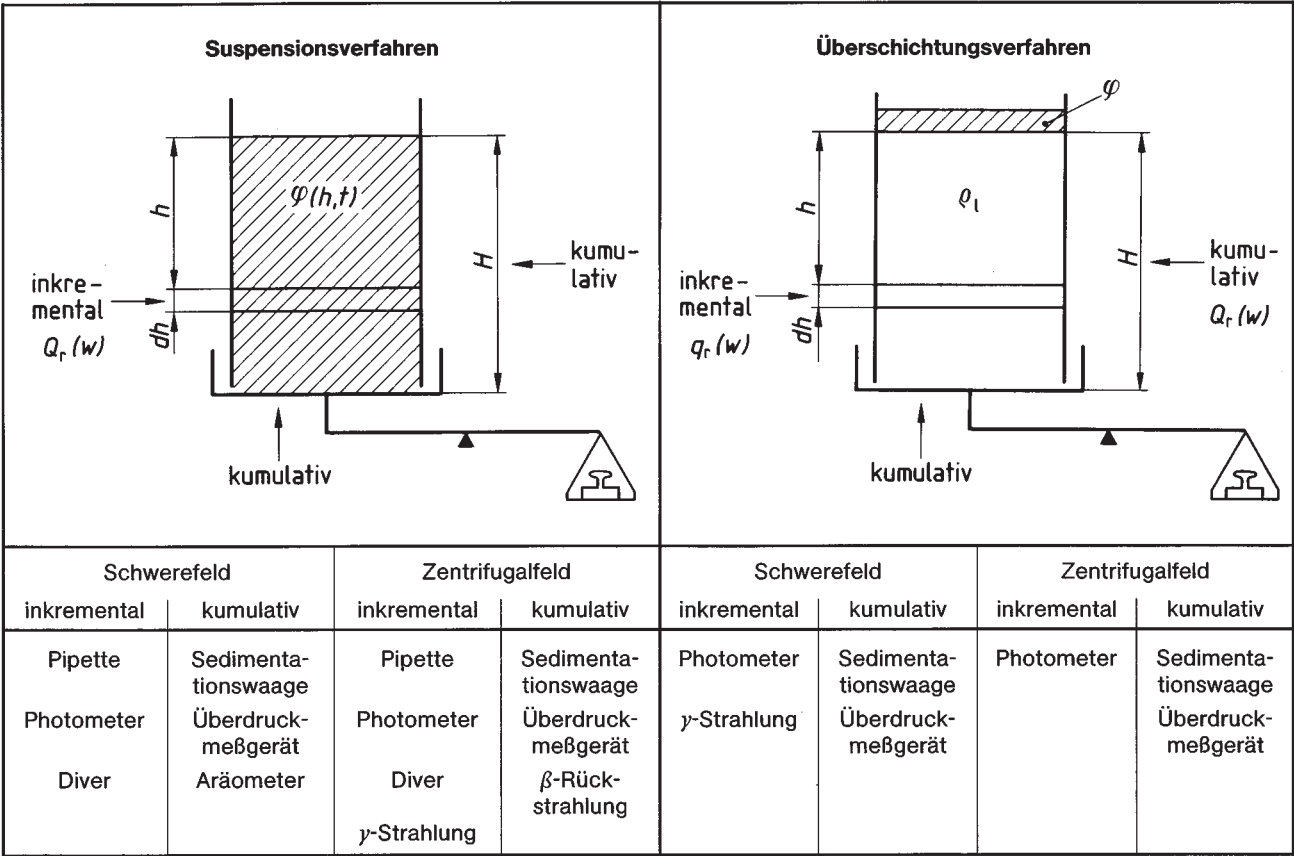


Bild. Sedimentationsverfahren

4.2 Suspensionsverfahren

4.2.1 Grundlage des Verfahrens

Die Analyse wird an einer Suspension vorgenommen, in der eine vorbereitete, repräsentative Probe des dispersen Feststoffes ursprünglich gleichmäßig über der gesamten Sedimentationshöhe verteilt ist.

Nach dem Abklingen der durch das Dispergieren des Feststoffes erzeugten Strömung beginnen die einzelnen Partikel in der Flüssigkeit zu sedimentieren. Sie nehmen nach einer vernachlässigbaren Beschleunigungsstrecke unterschiedliche Sinkgeschwindigkeiten an, die jeweils von der Größe, der Dichte und der Form der Partikel sowie von der Dichte und Viskosität der Flüssigkeit abhängen. Daher ändert sich die zu Beginn über der Höhe der Suspensionssäule konstante Feststoffkonzentration in Abhängigkeit von der Analysenzeit. Die Feststoffkonzentration nimmt nach einer hinreichend langen Zeit nicht nur zur Flüssigkeitsoberfläche hin stetig ab, sie ist auch in jeder Ebene unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche einer stetigen zeitlichen Abnahme unterworfen. Die Feststoffkonzentration kann deshalb zur Bestimmung der Mengenanteile benutzt werden, für die es mehrere Möglichkeiten gibt [1], [3], [4], [5].

4.2.2 Mengenmessung in einer dünnen Schicht über dem Boden des Sedimentationsgefäßes (inkrementale Verfahren)

Partikel einer bestimmten Sinkgeschwindigkeit sedimentieren so lange in gleicher Menge aus höheren Schichten in eine Meßebe­ne hinein wie aus ihr heraus, bis diejenigen Partikel, die sich zu Beginn der Sedimentation an der Oberfläche der Suspension befanden, die Meßebe­ne passiert haben. In der Meßebe­ne sind dann nur noch feinere Partikel in der anfänglichen Konzentration enthalten. Man ermittelt deshalb mit

jedem Verfahren, das die augenblickliche Feststoffkonzentration in einer dünnen Schicht mißt, den Mengenanteil aller Partikel, deren Sinkgeschwindigkeiten kleiner sind als die aus Sedimentationshöhe und jeweiliger Sedimentationszeit errechnete Sinkgeschwindigkeit. Dieser Mengenanteil wird Durchgang genannt, sofern Massenanteile gemessen werden.

Die Ermittlung der Mengen in der Meßebe­ne kann z.B. vorgenommen werden durch

- a) Wägung (Pipetteverfahren),
- b) Absorption elektromagnetischer Strahlung (Photosedi-
mentometer, Gammastrahlen-Sedimentometer),
- c) Dichtemessung (Tauchkörper, Diver).

4.2.3 Messung der in eine Meßebe­ne hinein- oder aus ihr heraussedimentierten Mengenanteile (kumulative Verfahren)

Nach einer bestimmten Sedimentationszeit setzt sich der aus einer Meßebe­ne heraussedimentierte Mengenanteil aus Partikeln zusammen, deren Sinkgeschwindigkeit größer ist als die aus Sedimentationshöhe und -zeit errechnete, sowie zusätzlich aus einem von der jeweiligen Sinkgeschwindigkeit abhängenden Anteil der feineren Partikel.

Der Durchgang wird, z.B. bei der Sedimentationswaage, durch Differenzieren der als Funktion der Zeit aufgezeich-
neten Massenwerte ermittelt.

Die Ermittlung der in die Meßebe­ne hinein- oder aus ihr her-
aussedimentierten Mengen kann z.B. vorgenommen werden durch

- a) Wägung (Sedimentationswaage),
- b) Druckmessung,
- c) Dichtemessung (Aräometer, Tauchkörper),
- d) Rückstreuung von Betastrahlen.

4.3 Überschichtungsverfahren

Breitet man eine Suspension in einer dünnen Schicht auf einer feststofffreien Flüssigkeit aus, so sedimentieren die Partikel, nach abnehmender Sinkgeschwindigkeit geordnet, durch die Flüssigkeit und erreichen nacheinander eine Meßebe. Befindet sich die Meßebe oberhalb des Bodens des Sedimentationsgefäßes, so wird die Konzentration jeder Sinkgeschwindigkeitsklasse für sich gemessen. Ist die Meßebe der Boden selbst, so ermittelt man den Mengenanteil aller Partikel, deren Sinkgeschwindigkeit größer ist als die aus Sedimentationshöhe und jeweiliger Sedimentationszeit errechnete. Dieser Mengenanteil wird Rückstand genannt, sofern Massenanteile gemessen werden.

Für die Ermittlung der Mengen kommen nahezu alle bereits genannten Verfahren in Frage. Wegen Instabilitäten in der Grenzfläche zwischen Suspension und feststofffreier Flüssigkeit werden diese Verfahren vorzugsweise in Zentrifugen angewendet [6].

5 Berechnung des Sinkgeschwindigkeits-Äquivalentdurchmessers

5.1 Schwerefeld

Bei der Sedimentationsanalyse im Schwerefeld werden die gemessenen Mengenanteile entweder direkt in Abhängigkeit von der Sinkgeschwindigkeit w

$$w = h/t \quad (1)$$

oder in Abhängigkeit von einem daraus berechneten Äquivalentdurchmesser x_w dargestellt. Im allgemeinen berechnet man aus der gemessenen Sinkgeschwindigkeit den sogenannten Sinkgeschwindigkeits-Äquivalentdurchmesser x_w des kugelförmigen Partikels gleicher Sinkgeschwindigkeit und gleicher Dichte. Im Gültigkeitsbereich des Stokesschen Widerstandsgesetzes, d. h. bei Reynolds-Zahlen $Re \leq 0,25$ wird x_w auch kurz Stokes-Durchmesser x_{St} genannt. x_{St} ist bei unregelmäßig geformten Partikeln eine reine Rechengröße, die anhand folgender Größengleichung aus der Sinkgeschwindigkeit im Schwerefeld w_g berechnet wird:

$$x_{St}^2 = \frac{18}{g} \cdot \frac{\eta}{\rho_s - \rho_l} \cdot w_g \quad (2)$$

Voraussetzung ist dabei:

$$Re = \frac{w \cdot x_{St} \cdot \rho_l}{\eta} \leq 0,25 \quad (3)$$

Aus dieser Bedingung folgt für den größten Stokes-Durchmesser:

$$\begin{aligned} x_{St, \max} &= \sqrt[3]{\frac{18 Re_{\max}}{g} \cdot \frac{\eta^2}{\rho_l (\rho_s - \rho_l)}} \\ &= \sqrt[3]{\frac{4,5}{g} \cdot \frac{\eta^2}{\rho_l (\rho_s - \rho_l)}} \end{aligned} \quad (4)$$

Statt Gleichung (2) wird vielfach folgende Zahlenwertgleichung verwendet:

$$x_{St} = 17,5 \sqrt{\frac{\eta}{\rho_s - \rho_l} \cdot \frac{h}{t}} \quad (5)$$

Hierbei sind die einzelnen Größen mit folgenden Einheiten einzusetzen:

$$\begin{array}{ll} x_{St} & \text{in } \mu\text{m}, \\ \eta & \text{in mPa} \cdot \text{s}, \\ \rho_s & \text{in g/cm}^2, \end{array} \quad \begin{array}{ll} \rho_l & \text{in g/cm}^2, \\ h & \text{in cm}, \\ t & \text{in min.} \end{array}$$

Wird als Feinheitsmerkmal die Sinkgeschwindigkeit selbst verwendet, so sind die Feststoffdichte, die Dichte und Viskosität der Sedimentationsflüssigkeit und die Analysentemperatur anzugeben.

5.2 Zentrifugalfeld

Im Gegensatz zur Sedimentation im Schwerefeld wächst bei der Sedimentation im Zentrifugalfeld infolge der mit dem Radius zunehmenden Beschleunigung

$$a = r \cdot \omega^2 \quad (6)$$

die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels mit dem Sedimentationsweg r , so daß die Sinkgeschwindigkeit

$$w_a = dr/dt = w_g \cdot \frac{a}{g} = w_g \cdot \frac{r \cdot \omega^2}{g} \quad (7)$$

ist.

Nach Trennung der Variablen und Integration der Differentialgleichung zwischen den Grenzen für

- die Zeit $\tau = 0$ und den Radius $r = r_i$ sowie
- die Zeit $\tau = t$ und den Radius $r = r$

erhält man bei konstanter Winkelgeschwindigkeit ω :

$$w_g = \frac{(\rho_s - \rho_l) \cdot g \cdot x_{St}^2}{18 \eta} = \frac{g}{\omega^2 \cdot t} \cdot \ln \frac{r}{r_i} \quad (8)$$

oder

$$x_{St}^2 = \frac{18 \eta}{(\rho_s - \rho_l) \cdot \omega^2 \cdot t} \cdot \ln \frac{r}{r_i} \quad (9)$$

Anmerkung: Für die Verfahren im Zentrifugalfeld sind die Ableitungen der Grundgleichungen und Lösungsmöglichkeiten in Beiblatt 1 zu DIN 66 111 angegeben.

6 Anwendungsgrenzen

6.1 Bei niedrigen Sinkgeschwindigkeiten

Bei niedrigen Sinkgeschwindigkeiten treten folgende Anwendungsgrenzen auf:

- a) Die lange Sedimentationszeit feiner Partikel. Z. B. besitzt im Schwerefeld ein Partikel von 1 μm Durchmesser in Wasser bei $\rho_s - \rho_l = 1,65 \text{ g/cm}^3$ und $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ eine Sinkgeschwindigkeit von $w_g = 0,9 \mu\text{m/s}$. Für eine Strecke von 10 cm benötigt es 1853 min bzw. etwa 31 h. Durch Sedimentation im Zentrifugalfeld und Wahl einer entsprechenden Zentrifuge läßt sich nach Gleichung (7) die Sinkgeschwindigkeit w_a um den Faktor a/g erhöhen und damit die Anwendungsgrenze für die Sedimentationsanalyse bis hin zu Partikeln von molekularen Abmessungen verschieben.
- b) Konvektionsströmungen. Sie werden durch die instabile Schichtung einer spezifisch schwereren oberhalb oder neben einer leichteren Suspension hervorgerufen. Derartige Dichteunterschiede werden durch Konzentrations- oder Temperaturunterschiede verursacht. Konzentrationsunterschiede entstehen immer dann, wenn der Sedimentationsraum (außer am Boden) durch nicht senkrechte Wände begrenzt ist, z. B. wenn er Einbauten erhält oder wenn er nicht senkrecht aufgestellt ist. Temperaturunterschiede treten infolge ungleichmäßiger Erwärmung oder Abkühlung der Suspension auf. Die Anforderungen an die Gleichmäßigkeit der Temperatur wachsen mit der Feinheit der Partikel. Bei dem Einsatz von Zentrifugenrotoren ist zu beachten, daß sie sich nur mit einem größeren Aufwand als ein ruhendes System thermostatisieren lassen. Durch Anwendung der Gradiententechnik lassen sich jedoch Konvektionsströmungen bei Zentrifugen vermeiden.