

# Izrada uređaja za mjerenje raspodjele veličina čestica cementa

---

**Kocijan, Sara**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:741034>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

SARA KOCIJAN

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

SARA KOCIJAN

IZRADA UREĐAJA ZA MJERENJE RASPODJELE VELIČINA ČESTICA  
CEMENTA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Zagreb, rujan 2020.

*Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Juraju Šipušiću na savjetima, pomoći i strpljenju, te također životnom partneru na podršci pri izradi ovog završnog rada.*

## SAŽETAK

Napravljena je aparatura za određivanje raspodjele veličine čestica na temelju mjerenja mase sedimentiranih čestica u stupcu suspenzije. Tijekom eksperimenta ispitivane su tri vrste uzoraka: kalcit  $\text{CaCO}_3$ , gipsit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i talk  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , pripremljenih kao vodene suspenzije masene koncentracije čestica do  $12 \text{ g/dm}^3$ . Analitičkom vagom povezanom s računalom mjeri se povećanje mase na tanjuriću istaloženih čestica u ovisnosti o vremenu. Stokesov zakon primjenjiv je samo za niske vrijednosti Reynoldsove značajke ( $Re < 0.25$ ) i određuje brzinu nesmetane sedimentacije čestica. Za obradu rezultata (krivulja ovisnosti mase istaloženih čestica o vremenu) koriste se dvije matematičke metode: numerička aproksimacija prve derivacije diskretnih podataka i analitička derivacija pretpostavljenog matematičkog modela. Obradom rezultata eksperimenta (kumulativna taložna krivulja) određuje se veličina čestica veća od ekvivalentnog Stokesovog promjera.

**Ključne riječi:** raspodjela veličine čestica, matematički model, numerička aproksimacija derivacija, Stokesov zakon, Stokesov promjer, sedimentacija, kumulativna krivulja, gravitacijska sedimentacijska metoda, cement

## SUMMARY

Laboratory apparatus for determination of the particle size distribution was made based on the measurement of the mass of sedimented particles in the suspension column. During the experiment, three types of samples were tested: calcite  $\text{CaCO}_3$ , gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and talc  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , prepared as aqueous suspensions with a mass concentration of particles up to  $12 \text{ gdm}^{-3}$ . A computer-connected analytical balance measures the increase in mass on a balancing pan of precipitated particles as a function of time. Stokes' law is applicable only to low values of the Reynolds number ( $Re < 0.25$ ) and determines the rate of undisturbed sedimentation of particles. Two mathematical methods are used to process the results (mass of precipitated particles in time): numerical approximation of the first derivation of discrete data and analytical derivation of the assumed mathematical model. By processing the results of the experiment (cumulative sediment curve), the particle size larger than the equivalent Stokes diameter are determined.

**Keywords:** particle size distribution, mathematical model, numerical approximation of derivatives, Stokes law, Stokes diameter, sedimentation, cumulative curve, gravitational sedimentation method, cement

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. ODREĐIVANJE RASPODJELE VELIČINE ČESTICA.....	2
2.1.1. UZROKOVANJE .....	2
2.1. 2 DISPERZIJA.....	3
2.2 TEHNIKE ZA ODREĐIVANJE RASPODJELE VELIČINE ČESTICA.....	4
2.2.1. ANALIZA PROSIJAVANJEM .....	4
2.2.2 ISPITIVANJE PROPUSNOSTI ZRAKA (BLAINE) .....	4
2.2.3 ANALIZA POVRŠINE BRUNAUERA, EMETTA I TELLERA (BET) .....	5
2.2.4 LASERSKA DIFRAKCIJA .....	5
2.2.5 ANALIZA SLIKE .....	7
2.2.6 POROZIMETRIJA UTISKIVANJEM ŽIVE (MIP) .....	7
2.3 GRAVITACIJSKE METODE SEDIMENTACIJE.....	8
2.3.1 STOKESOVA JEDNADŽBA.....	8
2.3.2 OGRANIČENJA STOEKSOVOG ZAKONA .....	11
2.3.3 HOMOGENA KUMULTIVNA GRAVITACIJSKA SEDIMENTACIJA.....	12
2.4 MODELI SEDIMENTACIJSKE GRAVITACIJSKE METODE .....	14
2.4.1 GALLENKAMPOVA TORZIONA VAGA .....	14
2.4.2 SARTORIUSOVA VAGA.....	14
2.4.3 LESCHONSKIJEV MODEL.....	15
3.0 EKSPERIMENTALNI DIO .....	17
3.1 APARATURA .....	17
3.2 UZORCI ZA ISPITIVANJE .....	23
3.3 IZVEDBA EKSPERIMENTA .....	25
4.0 REZULTATI MJERENJA .....	25
4.1 OBRADA REZULTATA DOBIVENIH MJERENJEM.....	25
4.1.1 OBRADA REZULTATA NUMERIČKOM APROKSIMACIJOM DERIVACIJE.....	25
4.1.1.1 OBRAĐENI REZULTATI ZA ISPITIVANI UZORAK KALCIJEVOG KARBONATA, $\gamma(\text{CaCO}_3) = 10 \text{ g/L}$ ...	27
4.1.1.1 OBRAĐENI REZULTATI ZA ISPITIVANI UZORAK ALUMINIJEVA HIDRATA, $\gamma(\text{Al}(\text{OH})_3) = 12 \text{ g/L}$ .....	29
4.1.1.1 OBRAĐENI REZULTATI ZA ISPITIVANI UZORAK TALKA .....	31
$\gamma(\text{talk}) = 1.20 \text{ g/L}$ .....	31

4.1.2 OBRADA REZULTATA MATEMATIČKIM MODELOM .....	33
4.1.2.1 OBRADENI REZULTATI MATEMATIČKIM MODELOM ZA UZORAK TALKA $\gamma(\text{talk}) = 1.20 \text{ g/L}$ .....	35
5.0 RASPRAVA .....	37
5.1 OBRADA REZULTATA NUMERIČKOM APROKSIMACIJOM DERIVACIJE.....	37
5.1.1 UZROCI NASTAJANJA ŠUMOVA TIJEKOM EKSPERIMENTA .....	38
5.2 OBRADA REZULTATA MATEMATIČKIM MODELOM .....	39
5.2.1 UTJECAJ DISPERZIJE.....	40
6.0 ZAKLJUČAK .....	41
7.0 POPIS SIMBOLA.....	42
8.0 LITERATURA .....	43



## 1. UVOD

Cement je mineralno vezivo koje se primjenjuje u građevinarstvu kao vezivo prirodnih ili umjetnih agregata za proizvodnju mortova i betona. Cement je zajednički naziv za sva veziva s izrazitim hidrauličkim/hidratnim svojstvima koja vežu i stvrdnjavaju dodatkom vode, neovisno da li se nalaze na zraku ili pod vodom.[6] Riječ cement dolazi od latinskih riječi *caedere* = lomiti i *lapidem* = kamen.[7] To je najvažnije mineralno vezivo, koje pomiješano s vodom i agregatom daje beton. Sirovine za proizvodnju cementa su: vapnenac (izvor kalcija), pijesak i glina (izvor silicija), boksit (izvor aluminija) i željezna ruda (izvor željeza), a može uključivati školjke, kredu, lapor, škriljevac i glinu. Raspodjela veličine čestica i specifična površina važni su fizički parametri koji utječu na primjenska svojstva cementa. Ovi parametri definiraju omjer sitnih i krupnih čestica u cementu. Veličina čestica cementa izravno utječe na hidrataciju, vezanje i stvrdnjavanje, čvrstoću i toplinu hidratacije. Što su čestice cementa sitnije, veća je ukupna površina, stoga je veće područje u kontaktu s vodom. Samim time hidratacija će biti brza, vezanje i stvrdnjavanje će se ubrzati, te će rana čvrstoća biti velika. Međutim, ako su čestice cementa premale, mogu reagirati s vodom i kalcijevim dioksidom u zraku i na taj način oslabiti svojstva cementa.[1] Obično je veličina zrna cementnih čestica unutar  $7 \sim 200 \mu\text{m}$  ( $0,007 \sim 0,2 \text{ mm}$ ). Dodatkom vode cementu nastaje lako deformabilna smjesa krutih čestica (cementa) suspendiranih u vodi. Fizikalnokemijskim procesima, reakcijom s vodom cementna pasta očvrstne i postaje otporna na djelovanje sile (tzv. cementni kamen). Raspodjela veličina čestica značajno utječe na svojstva paste kao što su konzistencija i reološka svojstva, te cementnog kamena kao što su čvrstoća, postojanost volumena i trajnost. Kao rezultat tisuća testova, pokazano je da na čvrstoću cementnog materijala značajno utječe finoća čestica. Visoke čvrstoće uglavnom ima cement koji se sastoji od velike količine sitnih čestica, ima široku raspodjelu veličina čestica i zahtijeva relativno nizak omjer vode i cementa kako bi se postigla zadovoljavajuća konzistencija. U većini cementnih pasti brzina hidratacije mnogo je veća za sitne nego za grube čestice. Na temelju ovih činjenica može se zaključiti kako je određivanje raspodjele veličine čestica cementa od iznimne važnosti za određivanje, racionalno tumačenje i modificiranje svojstva cementa i poboljšanje svojstava betonske mješavine.[2]

## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. ODREĐIVANJE RASPODJELE VELIČINE ČESTICA**

Raspodjela veličine čestica i specifična površina važni su fizički parametri koji utječu na svojstva cementa. Ovi parametri definiraju omjer sitnih i grubih čestica u cementu. Veličina čestica cementa izravno utječe na hidrataciju, vrijeme vezanja i stvrdnjavanje, čvrstoću i toplinu hidratacije. Što su čestice cementa sitnije, veća je specifična površina, te je stoga više krutine u doticaju s vodom. Samim time hidratacija će biti brža, vezanje i stvrdnjavanje će se ubrzati, te će rana čvrstoća biti velika. Međutim, ako su čestice cementa premale, mogu reagirati s vodenom parom i ugljikovim dioksidom iz zraka i na taj način oslabiti svojstva cementa. Obično je veličina zrna čestica cementa unutar  $7 \sim 200 \mu\text{m}$  ( $0,007 \sim 0,2 \text{ mm}$ ). Metode koje se trenutno koriste za karakterizaciju cementnih materijala uključuju prosijavanje, ispitivanje propusnosti zraka (Baline), adsorpciju plina (BET), lasersko raspršivanje svjetla i analizu slike, te jedna od rjeđih je i metoda porozimetrije utiskivanjem žive (MIP).[4] Odstupanja rezultata tijekom fizikalne karakterizacije prašaka povezana su s ograničenjima instrumenta, nepravilnim postupcima pripreme uzoraka (neadekvatnom disperzijom), pogreškama operatera (nepravilnim postavljanjem instrumenta ili lošim umjeravanjem) ili nepravilnim uzorkovanjem. Iako su razvijene brojne tehnike za mjerenje fizičkih svojstava praha, većina tehnika je u određenom smislu nezadovoljavajuća, te ne postoji općenita metoda koja bi se mogla primijeniti na širokom rasponu materijala koji imaju široku raspodjelu veličine čestica i različite oblike čestica. Ispravno i točno određivanje raspodjele veličine čestica ovisi o odabiru odgovarajućih instrumenata i metoda.[3]

#### **2.1.1. UZROKOVANJE**

Uzorkovanje je vrlo važan korak u karakterizaciji bilo kojeg materijala i jedan je od čimbenika koji može dovesti do najveće pogreške u mjerenju veličine čestica, oblika i gustoće praškastog materijala. Kad god se prašak ili neki materijal analizira, bilo da se radi o fizikalnom ili

kemijskom ispitivanju, kvaliteta mjerenja, te i sami rezultati mjerenja ovise o tome koliko je uzorak reprezentativan u matici/glavnini iz koje je uzorkovan/izvučen. Moguće su dvije pogreške uzorkovanja. Prva pogreška uzorkovanja su statističke pogreške koje proizlaze iz heterogenosti uzorka i ne mogu se spriječiti, ali se zato mogu unaprijed procijeniti i umanjiti povećanjem veličine uzorka. Za slučaj idealne smjese, kvantitativni uzorci raspodjele određene veličine čestica nisu stalni, nego podliježu slučajnim promjenama. Druga vrsta pogreške su one koje se javljaju zbog razdvajanja/segregacije mase i ovise o prethodnom stanju u kojem se praškasti uzorak nalazi. Do odvajanja mase praška može doći ako se čuvaju neko vrijeme ili ako vibriraju tijekom skladištenja i transporta.

## **2.1. 2 DISPERZIJA**

Izraz "disperzija" ima razna značenja, ali kada se govori o raspodjeli veličine čestica označava postupak odvajanja čvrstih čestica jedna od druge u svrhu mjerenja fizičkih svojstava određenog praška. Za karakterizaciju cementa, disperzija je posebno važna u preciznom određivanju veličine čestica, ali ako je prirodno aglomerirano stanje od interesa, to treba uzeti u obzir tijekom pripreme uzorka kako bi se izbjeglo raspadanje aglomeriranih čestica. U oba slučaja, medij za dispergiranje, bilo da je riječ o zraku ili kapljevinu, ne bi trebao uzrokovati nepovratne promjene veličine čestica procesima poput otapanja, mljevenja ili združivanja. Disperzibilnost se može definirati kao lakoća s kojom se suhi prah može dispergirati u određenom tekućem mediju, a ovisi o liofilnosti, veličini čestica, specifičnoj težini i ionskim nabojima na površini (zeta potencijal) materijala. Disperzibilnost je posebno važna pri karakterizaciji cementa, jer postoje situacije kada su čestice visoko aglomerirane u suhom stanju i zbog toga se moraju pravilno raspršiti kako bi se utvrdila "prava" raspodjela veličine čestica.

## **2.2 TEHNIKE ZA ODREĐIVANJE RASPODJELE VELIČINE ČESTICA**

### **2.2.1. ANALIZA PROSIJAVANJEM**

Raspodjela veličina čestica određuje se prosijavanjem pomoću niza sita. Tzv. sito-analiza je relativno jednostavna jer ne zahtijeva specijalizirane instrumente koji se koriste u drugim metodama. Međutim, podaci dobiveni analizom sitnog praha su ograničeni u usporedbi s podacima dobivenim sofisticiranijim metodama jer se najčešće za prosijavanje koristi svega nekoliko veličina sita. Prosijavanje se sastoji od stavljanja uzorka praha na sito s otvorima fiksne veličine i gibanja/vibriranja sita na takav način da čestice koje mogu proći kroz otvore sita doista i prođu. Kako bi se ubrzala analiza, nekoliko sita je složeno jedno na drugo, gornje sito ima otvore najveće veličine, a na dnu nema otvora kako bi se "uhvatio" i najsitniji dio uzorka. Ovaj niz sita vibrira dok ostatak na svakom situ sadrži čestice koje mogu proći kroz gornje sito, ali ne mogu proći kroz donje sito. Veličina sita  $d_A$  definirana je za pletena žičana sita kao najmanji kvadratni otvor kroz koji čestica može proći. Površina sita sastoji se od prepreke kojom se ide: čestice mnogo manje od otvora prolaze brzo, a veće čestice prolaze sporije. Budući da otvori imaju određeni raspon veličina, konačna čestica koja može proći će proći kroz najveći otvor. Budući da će ovo trajati jako dugo, prosijavanje se obično smatra završenim kad ne prođe više od 0,2% izvorne mase uzorka tijekom 2 minute prosijavanja. Tijekom analize prosijavanjem javljaju se sljedeće tri teškoće. Kod sita od tkanih žica postupak tkanja proizvodi trodimenzionalne otvore sa znatnim odstupanjima, posebno za fino tkanu mrežicu. Mreža se tijekom uporabe lako oštećuje. Analize sita mogu biti vrlo ponovljive čak i kada se koriste različiti skupovi sita. Iako je većina problema povezanih s prosijavanjem poznata već duži niz godina, te su i poznata/predložena rješenja, obnovljivost se rijetko postiže u praksi zbog neprihvatanja tih problema.[12]

### **2.2.2 ISPITIVANJE PROPUSNOSTI ZRAKA (BLAINE)**

Metode određivanja propusnosti zraka kroz nabijeni sloj cementa (poznatih dimenzija i poroznosti) mjere vrijeme potrebno da fiksna količina zraka prođe kroz zbijeni i kompaktni sloj čestica materijala. U standardiziranim uvjetima, specifična površina materijala, koja se obično

naziva Blaine-ova površinska finoća, je proporcionalna  $\sqrt{t}$ , gdje je  $t$  vrijeme potrebno da određena količina zraka prođe kroz zbijeni i kompaktni sloj. Raspodjela veličine pora u određenom sloju određena je raspodjelom veličine čestica, što utječe na vrijeme potrebno da zrak prođe kroz sloj. Jednostavniju, metodu konstantnog volumena koja se široko koristi u SAD-u, Velikoj Britaniji i mnogim drugim zemljama razvio je Niesel. Uređaj sastoji se od manometra U-cijevi, klipa, ćelije za propusnost i perforiranog diska. Kalibrira se prema metodi Lea i Nurse, a rezultati se analiziraju pomoću Carman-Kozenyjeve jednadžbe za protok viskozno fluida kroz sloj, s time da je potrebno poznavati gustoću cementa. Međutim, ova metoda zahtijeva da zbijeni sloj bude ujednačen i uniforman što je vrlo teško postići budući da je velika većina čestica nepravilnog oblika.

### **2.2.3 ANALIZA POVRŠINE BRUNAUERA, EMETTA I TELLERA (BET)**

BET metoda temelji se na adsorpciji plina (dušika pri 77 K) na površini krute tvari, uključujući sve površinske pore i pukotine do kojih molekule plina mogu pristupiti. Specifična površina se *izračunava* na temelju pretpostavljenog modela ovisnosti količine adsorbiranog plina o tlaku, i to količine koja odgovara monomolekularnom sloju na površini. Dušik je najčešće korišten plin, ali u principu se može koristiti bilo koji drugi inertni plin. Fizička adsorpcija plina rezultat je Van der Waalsovih sila između molekula plina i površine praha. Mjerenja se provode pri niskoj temperaturi (vrelšte dušika pri atmosferskom tlaku iznosi  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a količina adsorbiranog plina može se mjeriti volumetrijskim ili kontinuiranim postupkom. Prije BET analize potrebno je ukloniti plinove i pare adsorbirane na površini čestica. Važno je imati na umu da BET analiza ima određena ograničenja, jer mogućnost ispunjavanja šupljina i mikro pora molekulama plina se ne uzima u obzir što može dovesti do pogrešnih rezultata.

### **2.2.4 LASERSKA DIFRAKCIJA**

Laserska difrakcija (LD) brzo postaje najpopularnija metoda za određivanje veličine čestica. Tehnologija i karakteristike instrumenata naglo su se počeli razvijati u posljednjim desetljećima.

LD smatra se brzom, jednostavnom i reproducibilnom metodom karakterizacije veličine čestica, jer pruža cjelovitu sliku distribucije u širokom rasponu veličina. Međutim, pri laserskoj difrakciji korišteni matematički modeli pretpostavljaju da je materijal izotropan i da se sastoji se od čestica koje se mogu aproksimirati kao sfere, što znači da je veličina čestice određena kao promjer asferične čestice s jednakim volumenom. Te pretpostavke nisu primjenjive za cimente i cementne materijale. Laserski difrakcijski instrumenti ne mjere raspodjelu veličine čestica. Ono što se mjeri jest svjetlost raspršena česticama. Kako bi odredili raspodjelu veličina čestica, daju se kritične pretpostavke o optičkim svojstvima ispitivanog materijala. Za pretvaranje podataka raspršenja svjetlosti u raspodjelu veličine čestica potreban je matematički model. Za računanje RVČ-a najčešće se koriste dva optička modela, Fraunhoferov difrakcijski model i Mie teorija.

Fraunhoferova aproksimacija pretpostavlja da:

- (1) je mjerena čestica mnogo veća od valne duljine upotrijebljene svjetlosti
- (2) čestice svih veličina jednako raspršuju svjetlost
- (3) čestice su neprozirne i ne propuštaju svjetlost.

Fraunhoferov model ne uzima u obzir optička svojstva uzorka, a za izračunavanje projicirane površine uzorka smatra se samo rasipanje po konturi čestica (tj. difraktirane svjetlosti), s time da je difrakcija neovisna o sastavu čestica, budući  $d$  ne uzima u obzir refleksiju i refrakciju.

Mieova teorija više je prihvaćena teorija korištena u LD mjerenjima. Najnoviji laserski difrakcijski instrumenti koriste Mie teoriju, koja u potpunosti rješava jednadžbe za interakciju svjetlosti s materijom (uključujući difrakciju, refleksiju i refrakciju (lom) svjetlosti). Zato ova metoda daje precizne rezultate u velikom rasponu veličina (obično 0,02-2000  $\mu\text{m}$ ), sve dok su poznata optička svojstva (indeksi loma i apsorpcije) materijala i medija. Mieova teorija određuje volumen čestice, za razliku od Fraunhofer-ovog modela koji predviđa veličinu na temelju projicirane površine. Fraunhoferova aproksimacija nije prikladna za uzorke koji su prozirni ili poluprozirni, a za male čestice (tj. manje od 50  $\mu\text{m}$ ) Mie teorija se može primijeniti u tim uvjetima. Za primjenu Mie teorije potrebni su optički parametri ispitivanih čestica. Optička svojstva određuju interakciju svjetlosti i materijala. Realni dio,  $n$ , naziva se indeks loma, a  $k$  je koeficijent apsorpcije. Oba koeficijenta ovisna su o frekvenciji svjetlosti.

### 2.2.5 ANALIZA SLIKE

Analiza veličine čestica na temelju slike oslanja se na princip koji je razvio Medalia. Moderna analiza slike koristi kamere za dobivanje digitalnih slika niskog izobličenja koje se programski obrađuju kako bi se odredila veličina i oblik čestica. Postavke za snimanje slika trebaju biti kalibrirane u smislu osvjetljenja i prostorne rezolucije. Osvjetljenje se obično podešava kroz niz pokušaja kako bi se optimizirao kontrast između pozadine i objekata koji se mjere. Ukupne postavke slike obično se svrstavaju u dvije glavne kategorije: dinamičke ili statičke. U postavkama za dinamičku analizu slike, čestice se kreću ili slobodno padaju u vidnom polju fotoaparata što izaziva određene nesigurnosti u vezi s položajem i orijentacijom čestica. Učinak na mjerenje posebno je osjetljiv u slučaju izduženih čestica. U statičkim postavkama čestice se zadržavaju u ravnini, tako da se onda može puno bolje izmjeriti izdužene čestice.

### 2.2.6 POROZIMETRIJA UTISKIVANJEM ŽIVE (MIP)

MIP metoda se općenito koristi za proučavanje volumena, raspodjele i međusobne povezanosti pora unutar poroznih čvrstih i zrnatih uzoraka. Pod pretpostavkom da je za određeni polumjer pora potreban i određeni tlak da bi se utisnuo fluid (živa ne kvasi materijal, kontaktni kut je oko  $140^\circ$ ) i praćenjem povećanja utisnutog volumena s porastom tlaka može se odrediti radijus pora prema Washburnovoj jednadžbi:

$$P = -2\gamma\cos(\theta)/r$$

$p$  - tlak / Pa

$\gamma$  - površinska napetost fluida /  $\text{Nm}^{-1}$

$\theta$  - kontaktni kut između fluida i površine materijala /  $^\circ$

$r$  - radijus pora / m

Washburnov model pretpostavlja cilindrične pore, a MIP tehnika nadalje pretpostavlja da ti s porastom tlaka živa utiskuje u sve manje pore. Kako se pritisak povećava, povećava se i volumen žive utisnut u materijal. Ove pretpostavke rijetko su ispunjene za porozne materijale koji se koriste u praksi, međutim, podatke za niz materijala moguće je međusobno usporediti. Reprezentativnost rezultata ovisi o tome koliko je ispunjena pretpostavka modela pora.

## 2.3 GRAVITACIJSKE METODE SEDIMENTACIJE

Gravitacijske metode sedimentacije za određivanje veličine čestica temelje se na modelu taloženja jedne sferične čestice u beskonačnom fluidu u polju sile teže. Provedeno je mnogo eksperimenata kako bi se utvrdio odnos brzine taloženja veličine čestica i jedinstven odnos između faktora otpora ( $C_D$ ) i Reynoldsovog broja ( $Re$ ). Taj se odnos svodi na Stokesovu jednadžbu, koja se primjenjuje na niske Reynoldsove brojeve (laminarni režim). Kod malog Reynoldsovog broja, protok je laminaran, tj. linije protoka tekućine oko čestice su neprekinute. Kako se Reynoldsov broj povećava, turbulencija dovodi do povećanja sile otpora na česticu, tako da čestica ima manju brzinu od brzine predviđene Stokesovom jednadžbom. Iz toga slijedi da, ako je poznata brzina taloženja homogene, sferične čestice, može se odrediti veličina čestice. Vrijedi i obrnuto, ako je poznata veličina čestice, može se odrediti brzina taloženja. Faktor otpora čestice ovisi o njenoj orijentaciji, pa će se nesferične čestice spontano orijentirati najvećom površinom presjeka okomito na smjer toka i sedimentirati sporije od sličnih čestica koje se orijentiraju minimalnom površinom okomitom na protok. Iz toga slijedi da će brzina taloženja skupa identičnih nesferičnih čestica u uvjetima laminarnog toka biti određena i orijentacijom nesferičnih čestica.[9]

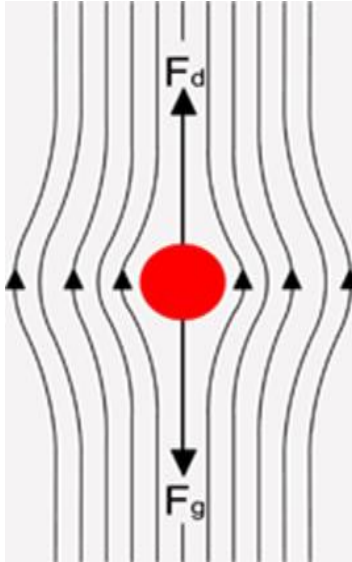
### 2.3.1 STOKESOVA JEDNADŽBA

Jednadžbu je Stokes izveo još 1845. godine, a govori o sili koja djeluje na sferičnu česticu u viskoznom fluidu. Kada čestica pada pod utjecajem gravitacijske sile u viskoznoj tekućini, na nju djeluju tri sile: gravitacijska sila  $W$  koja djeluje prema dolje, sila uzgona  $U$  prema gore i sila otpora sredstva/medija,  $F_D$  koja djeluju prema gore. Rezultantna jednadžba gibanja je:



$$W - U - F_D = m \frac{du}{dt} \quad (1)$$

$$mg - m'g - F_D = m \frac{du}{dt} \quad (2)$$



gdje je:

$m$  - masa čestice / kg

$m'$  - masa fluida / kg

$g$  - ubrzanje sile teže /  $\text{ms}^{-2}$

$u$  - brzina čestice /  $\text{ms}^{-1}$

Male čestice brzo postižu krajnju brzinu, kada je dalje  $du/dt = 0$ . Za sferu promjera  $D$  i gustoće  $\rho_s$  koja pada u fluidu gustoće  $\rho_f$ , jednačba gibanja postaje:

$$F_D = mg - m'g \quad (3)$$

$$F_D = \frac{\pi}{6} (\rho_s - \rho_f) g D^3 \quad (4)$$

Faktor otpora  $C_D$  jednak je:

$$C_D = \frac{\text{silna povlačenja}}{\text{površinski presjek sferne čestice} * \text{dinamički tlak čestice}} \quad (5)$$

$$F_D = C_D \frac{\pi D^2}{4} * \frac{\rho_f u^2}{2} \quad (6)$$

$$C_D = \frac{4}{3} \frac{(\rho_f - \rho_s)}{\rho_f} * \frac{gD}{u^2} \quad (7)$$

$$Re = \frac{\rho_f u D}{\eta} \quad (8)$$

$\eta$  – dinamička viskoznost fluida / Pas

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad (9)$$

$$F_D = 3\pi D \eta u_{st} \quad (10)$$

$$D = \sqrt{\frac{18\eta u_{st}}{(\rho_s - \rho_f)g}} \quad (11)$$

gdje je  $u_{st}$  krajnja brzina, u području laminarnog toka, za sferu promjera  $D$ . Dakle, za male Reynoldsove brojeve, ako je promjer sferične čestice poznat, tada se brzina čestice može predvidjeti i obrnuto. Ova jednadžba poznata je kao Stokesova jednadžba.[11]

Pretpostavke pri izvedu Stokesovog zakona su:

- čestica mora biti sferična, glatka i kruta i ne smije biti klizanja između nje i tekućine
- čestica se kreće u beskonačnom fluidu
- krajnja brzina mora biti postignuta
- brzina taloženja je mala tako da su inercijski učinci zanemarivi
- tekućina mora biti homogena u usporedbi s veličinom čestice (čestica je veća od srednjeg slobodnog puta molekula fluida)

### 2.3.2 OGRANIČENJA STOEKSOVOG ZAKONA

Pri velikim brzinama, zbog nastajanja turbulencija dolazi do povećanja faktora otpora iznad vrijednosti koje predviđa Stokesova jednadžba i čestice se talože sporije. Stokesova jednadžba, zbog turbulencija, vrijedi za Reynoldsov broj manji od 0.25 ( $Re < 0.25$ ). Kombiniranjem jednadžbi i uvrštavanjem da vrijednosti  $Re$  značajke manje od 0.25 dobiva se **gornja granica primjenjivosti Stokesovog zakona**

$$D_{uc} = \left( \frac{4.5\eta^2}{\varphi f g(\varphi_s - \varphi_f)} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Poteškoće nastaju kod nesferičnih čestica koje imaju nasumičnu orijentaciju i sedimentiraju u području laminarnog toka, ali se orijentiraju tako da pružaju maksimalni otpor u turbulentnom području. Dakle, u području laminarnog toka jedna čestica će imati uski raspon sedimentacijske brzine koja ovisi o orijentaciji čestice, te kada se prekorači gornja granica ograničenja, promjer čestice se teško može odrediti. Gornja granica veličine gravitacijskog taloženja uzrokovana je nepouzdanosti mjerenja provedenih u prvih 30 s, interakcijom između čestica i fluida, te nastalim turbulencijama. Stokesov zakon ne vrijedi za vrlo sitne čestice koje se talože pod utjecajem gravitacijske sile zbog Brownovog gibanja. Ta vrijednost se naziva **donja granica valjanosti Stokesove jednadžbe**. Kada je čestica izuzetno malena do izražaja dolaze sudari između čestica i molekula fluida, a srednja vrijednost pomaka čestice tijekom Brownovog (nasumičnog) gibanja može se izraziti kao:

$$\bar{x} = \frac{4RTK_m t}{3\pi^2 \eta N d}$$

$\bar{x}$  – prosječan (statistički) linearni pomak čestice u određenom vremenskom razdoblju  $t$

$R$  - opća plinska konstanta /  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$T$  - apsolutna temperatura / K

$N$  - Avogadrov broj /  $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

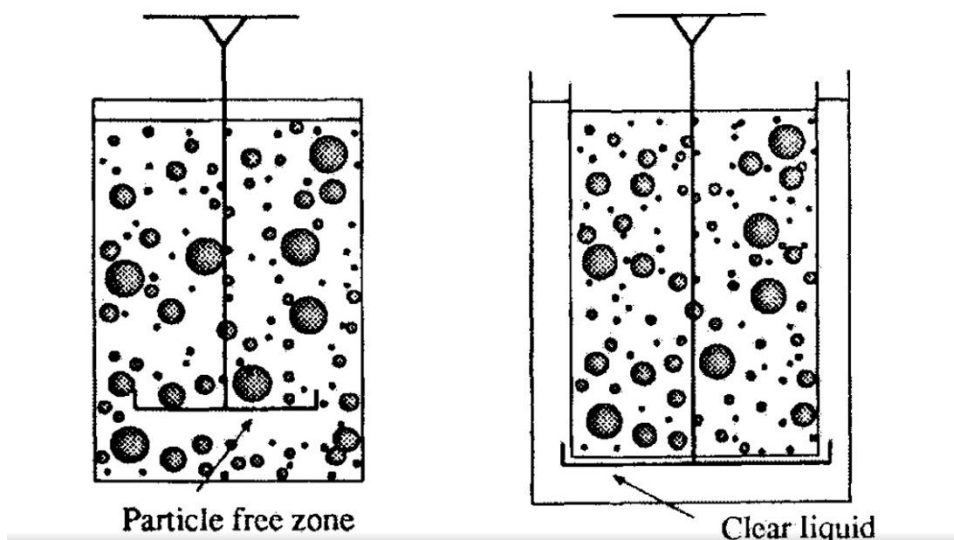
$K_m$  - korekcija za diskontinuitet fluida

Dakle, donja granica veličine ovisi također o prirodi sustava taloženja, npr. gustoća, temperatura itd. Povećava se i ako se smanji vrijeme analize ili ako se smanji visina mjerenja. Za procjenu

donje granice veličine, pomak najmanje čestice Brownovom difuzijom treba biti najmanje deset puta manji od njene prvobitne udaljenosti. Zbog jednostavnosti, ako je više od 10% čestica manje od donje granice veličine, ne smije se više koristiti gravitacijsko taloženje.

### 2.3.3 HOMOGENA KUMULTIVNA GRAVITACIJSKA SEDIMENTACIJA

U homogenoj kumulativnoj gravitacijskoj metodi, brzina kojom se kruta tvar taloži iz suspenzije određuje se za početnu homogenu suspenziju koja se taloži pod utjecajem sile gravitacije (slika 1).



Slika 1: Shematski prikaz homogene kumulativne gravitacijske sedimentacije

Za ovu tehniku je tipična sedimentacijska vaga, u kojoj se podloga za sedimentaciju nalazi u suspenziji ili u bistroj tekućini (slika 1). Prije provođenja eksperimenta potrebno je izvršiti korekciju za masu čestica koje ne padaju na pliticu/tanjurić jer je manjeg promjera od promjera plitice. Također, zbog područja/zone bez čestica ispod plitice/tanjurića dolazi do konvekcije fluida. Zbog razlike u tlakovima iznad i ispod plitice dolazi do stvaranja toka fluida što ometa sedimentaciju čestica. Problem se također javlja uslijed gibanja tave zbog taloženja čestica (starije izvedbe metode) jer dolazi do dinamičkog trenja koje utječe na očitavanje mase taloga, što

daje nepravilan rezultat. Poželjno je da je sustav zatvoren kako bi se spriječilo hlapljenje vode, budući da hlapljenje uzrokuje smanjenje mase (tipični eksperiment traje nekoliko sati). U ovom se sustavu čestice u trenutku vremena  $t$ , dijele na dva dijela, sve čestice veće od Stokesovog promjera (koje su do tog trenutka sigurno istaložene u stupcu suspenzije visine  $h$ ) i dijela čestica manjih od Stokesovog promjera. Krivulja sedimentacije izmjerene količine ( $P$ ) u odnosu na vrijeme ( $t$ ) se mora derivirati da bi se dobila težina čestica ( $W$ ) veća od Stokesovog promjera. Teoriju je razvio Oden (1913) [15], a modificirali su je Coutts i Crowthers i Bostock.

$$W = \int_{d=ds_t}^{dmax} f(d) dd$$

$W$  je maseni postotak čestica promjera većeg od Stokesovog promjera. Maseni postotak  $P$ , koji se taloži u vremenu  $t$ , sastoji se od dva dijela. Jedan dio se sastoji od svih čestica brzine pada jednake ili veće od  $u_{st}$ , a drugi dio se sastoji od čestica s manjom brzinom pada koje sedimentiraju jer su započele sedimentaciju na nekom srednjem položaju u stupcu tekućine. Ako je brzina pada jedne od tih čestica  $u$ , udio čestica ove veličine koji će otpasti u trenutku  $t$  je  $ut/h$ , gdje je  $h$  visina suspenzije. Slijedi:

$$P = \int_{d_{st}}^{d_{max}} f(d) dd + \int_{d_{min}}^{d_{st}} \frac{ut}{h} f(d) dd \tag{12}$$

Nakon deriviranja s obzirom na  $t$  i množenja s  $t$ :

$$t \frac{dP}{dt} = \int_{d_{min}}^{d_{st}} \frac{ut}{h} f(d) dd \tag{13}$$

$$P = W + t \frac{dP}{dt} \tag{14}$$

Jednadžba se obično koristi u sljedećem obliku:

$$P = w + \frac{dP}{d \ln t} \tag{15}$$

## **2.4 MODELI SEDIMENTACIJSKE GRAVITACIJSKE METODE**

Najpopularnija metoda određivanja raspodjele veličine čestica kumulativnom sedimentacijom je ravnotežna metoda, gdje se mjeri masa praškastog uzorka koja se sedimentira (taloži) na pliticu tijekom određenog vremena. Oden je prvi proučavao ovu metodu, te navodi rad Svedberg i Rinde [15]. U praktičnoj izvedbi kako se čestice talože na plitici, dolazi do signala pogreške koja se kompenzira porastom jakosti struje kroz motor koji održava potrebnu ravnotežu. Graf ovisnosti jakosti struje o vremenu automatski je pretvoren u graf ovisnosti mase o vremenu. U idealnom sustavu praškasti uzorak u suspenziji će s vremenom kompletno sedimentirati na pliticu, ukoliko se plitica nalazi u suspenziji. Međutim potrebno je napraviti korekcije za čestice koje prolaze uz stijenu kolone i ne padaju na pliticu, te razlika gustoća suspenzije iznad i ispod plitice, što uzrokuje da čestice prelaze jedna preko druge i ometaju sedimentaciju. U komercijalnim modelima proizvođača Shimadzu i Sartorius taj efekt je još i veći zbog koračnog pomaka plitice u suspenziji.

### **2.4.1 GALLENKAMPOVA TORZIONA VAGA**

U komercijalnoj izvedbi tzv. Gallenkampovoj vagi, posuda se postavi ispod sedimentacijske komore s otvorenim dnom i cijeli sklop se stavi u drugu komoru napunjenu disperznim sredstvom (sedimentacijska tekućina), tako da sav prah padne na tavu. Istaložena masa određena je zakretanjem torzijske žice, sve do kraja mjerenja (dok sav prah ne sedimentira). Problemi nastaju tijekom punjenja (zbog istjecanja u rezervoar bistre vode) i zbog adhezije čestica na cijev.

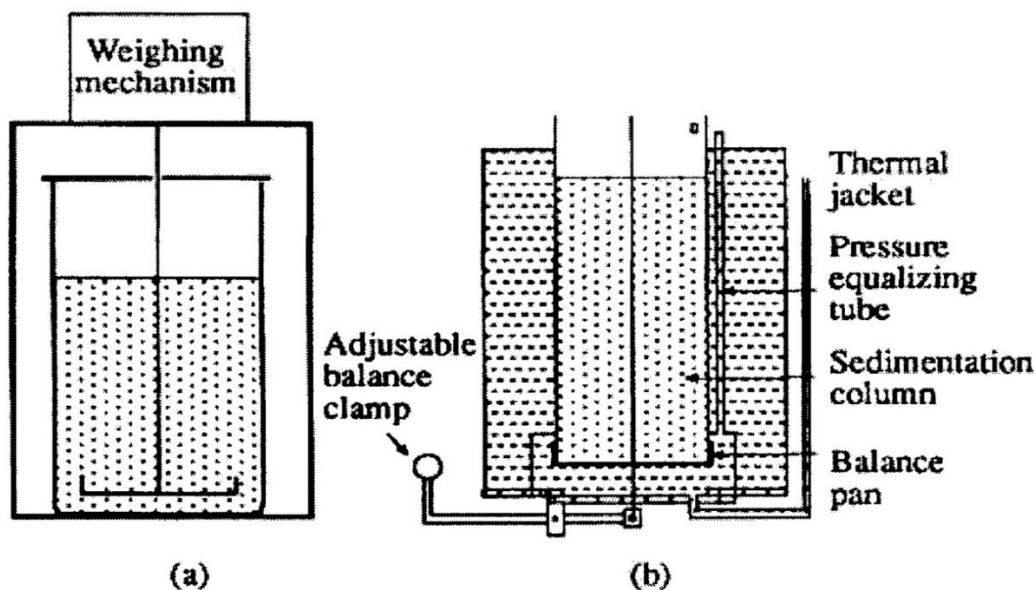
### **2.4.2 SARTORIUSOVA VAGA**

U komercijalnoj izvedbi, tzv. Sartoriusovoj vagi plitica se stavlja u tekućinu u kojoj se nalazi suspenzija i mora se primijeniti korekcija za čestice koje padaju između ruba posude i sedimentacijske posude. Kad se taloži 2 mg sedimenta, elektronički sklop aktivira motor, korak

po korak, koji okreće torzijsku žicu kako bi krak vage vratio u prvobitni položaj. Olovkom se bilježi svaki korak na grafikonu. Ovom metodom oko 8% praha se nije taložilo na plitici.

### 2.4.3 LESCHONSKIJEV MODEL

Leschonski je modificirao izvedbu uređaja tako da se plitica nalazi na dnu sedimentacijske kolone i okružena je drugim stupcem bistrine tekućine. Na taj način je smanjio gubitak praškastog uzorka što rezultira preciznijim analizama. Ovom metodom nije moguće ponavljati analizu za isti uzorak, a za grube praškaste uzorke gubitak iznosi do 8%. Stoga slijedi da ovu kompliciraniju Leschonskijevu modifikaciju nije potrebno koristiti za svaki praškasti uzorak gdje je opravdano uporabiti jednostavniju standardnu metodu.



Slika 2: Prikaz modificiranog Leschonskijevog modela

Danas se proizvodi aparatura pod nazivom Cahn micro-balance koja ima dodatak za mjerenje sedimentacijske ravnoteže. Dodatak se nalazi odmah ispod sedimentacijske kolone kako bi se uklonilo konvekcijsko strujanje. Shimadzu također izrađuje uređaje za ravnotežnu sedimentaciju koji djeluje koristeći jednostavan kompenzacijski sustav sklon značajnim pogreškama.



*Slika 3: Shimadzu AP serija, uređaj za ravnotežnu sedimentaciju*



*Slika 4: Cahn C- microbalance uređaj*



### 3.0 EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu određivana je raspodjela veličine čestica triju uzoraka: aluminijeva hidrata  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , kalcijevog karbonata  $\text{CaCO}_3$  i talka pomoću aparature koja je napravljene na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

### 3.1 APARATURA

Aparatura je napravljena po uzoru na već postojeće modele koji uključuju metodu gravitacijske sedimentacijske analize. Sastoji se od ćelije u kojoj se nalazi suspenzija i taložne plitice/tanjurića na koji se talože čestice, sljedećih dimenzija:

$$m_{\text{ćelije}} = 1216.58 \text{ g}$$

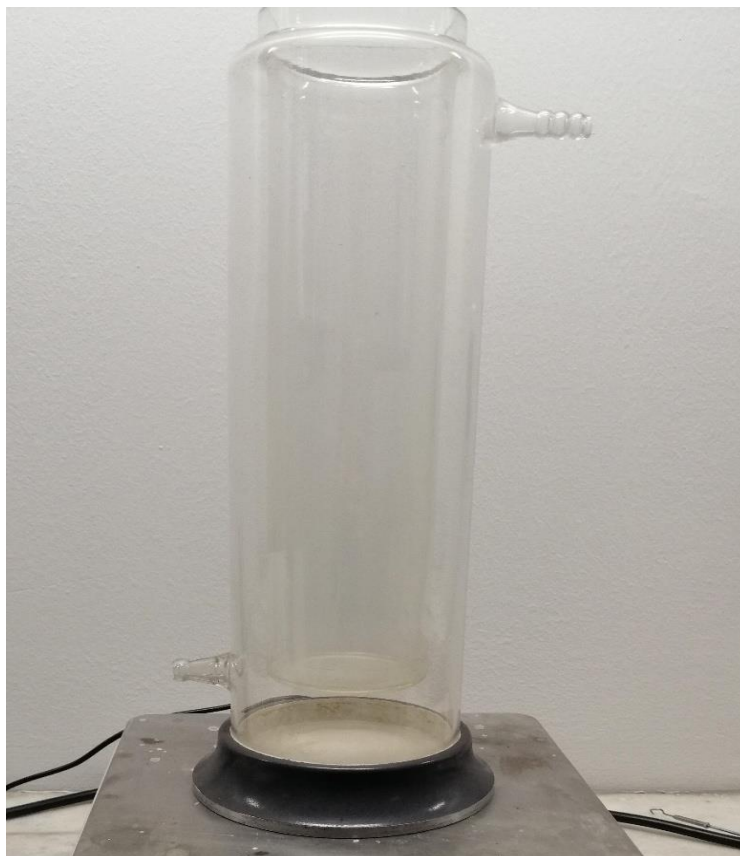
$$r_1 = 65 \text{ mm}$$

$$r_2 = 90 \text{ mm}$$

$$d_1 = 35 \text{ mm}$$

$$d_2 = 280 \text{ mm}$$

$$L_{\text{ćelije}} = 276 \text{ mm}$$



*Slika 5: Prikaz mjerne ćelije sa zadanim dimenzijama*



*Slika 6: Prikaz originalne aparature za određivanje mase u ovisnosti o vremenu sedimentacije.*

Mjerna ćelija uzeta je iz aparature koja je služila za određivanje mase, te je dobivene rezultate u obliku krivulje ispisivala na papir. U sklopu mjerne ćelije nalazi se plitica/tanjurić na koji se taloži sediment (čestice), sljedećih dimenzija:

$$m_{\text{tanjurića}} = 15.38 \text{ g}$$

$$r_{\text{šipke/nosača}} = 2.0 \text{ mm}$$

$$r_{\text{tanjurića}} = 56.0 \text{ mm}$$

$$d_{\text{tanjurića}} = 2.46 \text{ mm}$$

$$l_{\text{šipke}} = 330 \text{ mm}$$



*Slika 7: Prikaz metalnog tanjurića sa zadanim dimenzijama*

Za potrebe mjerenja korištena je analitička vaga, KERN 220-04. Analitička vaga spojena je na laptop kabelom gdje se softverski očitava i bilježi vrijednost mase nakon svake jedne ili dvije sekunde.



*Slika 8: Analitička vaga KERN 220-04 (Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale)*



*Slika 9: Laptop sa sučeljem za očitavanje i bilježenje podataka (ovisnosti mase o vremenu)*

Ispod analitičke vage nalazi se mala kukica na koju se pomoću napravljene tanke žice zakvači/objesi metalni tanjurić, kako bi vaga mogla mjeriti masu istaloženih čestica. U početku je uzeta žica s izolacijom koja je zatim zamijenjena tanjom žicom koja ima manji opseg čime se smanjuje utjecaj površinske napetosti fluida. Također je lakše postaviti tanjurić u centar kolone za sedimentaciju i manje su oscilacije tanjurića. Budući da se mjerna ćelija mora postaviti ispod vage napravljena je aparatura koja drži posudu u točno određenom vodoravnom položaju.



*Slika 10: Prikaz žice sa izolacijom i tanke metalne žice*

Aparatura je napravljena od dvije drvene daske povezane metalnim šipkama koje su odrezane po mjeri kako bi kompletno postolje bilo fiksirano i čvrsto. Na drvenim daskama izbušene su rupe odgovarajućih mjera, te su kroz te rupe provučene metalne šipke, te su za dodatnu stabilizaciju postavljene matice na šipkama ispod i iznad drvenih dasaka. Ispod vage postavljene su gumice za dodatnu fiksaciju i prigušenje vibracija. Tanjurić je potrebno centrirati unutar mjerne ćelije, kako ne bi bilo doticaja i trenja sa stjenkom mjerne ćelije. Centriranje je postignuto na način da se na drvenoj podlozi na kojoj se nalazi mjerna ćelija, markerom označio rub posude te su uz rub posude pomoću vrućeg ljepila napravljeni graničnici koji fiksiraju mjernu ćeliju. Kompletan sustav postavljen je na radnu površinu, gdje se na gornju drvenu dasku postavlja analitička vaga a na donju mjerna ćelija. Mjerenja su izvršena u vagoni zbog stabilnijih uvjeta okoliša, budući da se mjeri masa, smanjen je utjecaj protoka zraka i fluktuacija temperature.



*Slika 11: Prikaz drvene daske s rupama za metalne šipke*



*Slika 12: Postavljanje metalnih matica za fiksacijo drvenih podloga*



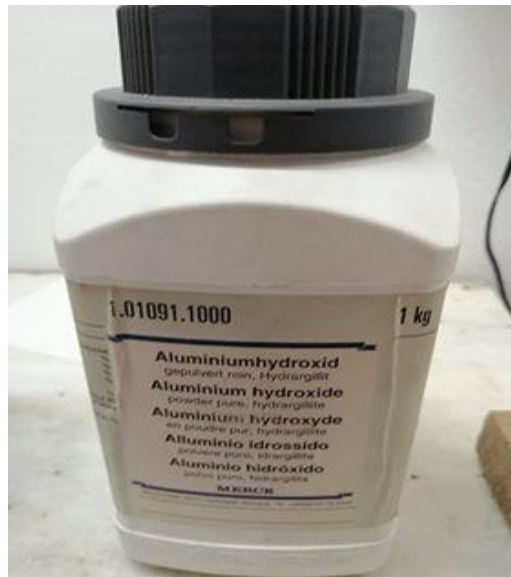
Slika 13: Prikaz aparature za mjerenje raspodjele veličine čestica

### 3.2 UZORCI ZA ISPITIVANJE

U eksperimentu su korištene tri vrste uzorka:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  i talk.



Slika 14: Kalcijev karbonat korišten u ispitivanju



Slika 15: Aluminijev hidroksid korišten u ispitivanju

$$m(\text{CaCO}_3) = 5.00 \text{ g}$$

$$m(\text{vode}) = 494,98 \text{ g}$$

$$w(\text{CaCO}_3) = \frac{5.00 \text{ g}}{494.98\text{g}+5.00 \text{ g}} * 100 \%$$

$$w(\text{CaCO}_3) = 1.00\%$$

$$w(\text{Al}(\text{OH})_3) = \frac{6.00 \text{ g}}{494.00\text{g}+6.00 \text{ g}} * 100 \%$$

$$w(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1.2\%$$

$$w(\text{talka}) = \frac{6.00 \text{ g}}{494.00\text{g}+6.00 \text{ g}} * 100 \%$$

$$w(\text{talka}) = 1.2\%$$



### 3.3 IZVEDBA EKSPERIMENTA

Nakon izrade aparature, analitička vaga se kalibrira kako bi započelo mjerenje. Kako bi vaga mogla mjeriti nestabilne vrijednosti (koje se brzo mijenjaju zbog taloženja čestica) promijenjene su postavke vage: uvjet za izlaz na sučelju-izlaz i kod nestabilne vrijednosti vaganja [10]. Pripremaju se suspenzije sa zadanim masenim udjelom i pomoću metalnog tanjurića se miješaju za postizanje što homogenije suspenzije. Uzmiješana suspenzija se postavlja na izrađeno postolje i taložni tanjurić se zakvači na vagu. Postavljeni uvjeti mjerenja na laptopu su:

PORT: Com1

BRZINA: 9600 bps

VRIJEME: 2 h

INTERVAL: 2 s

## 4.0 REZULTATI MJERENJA

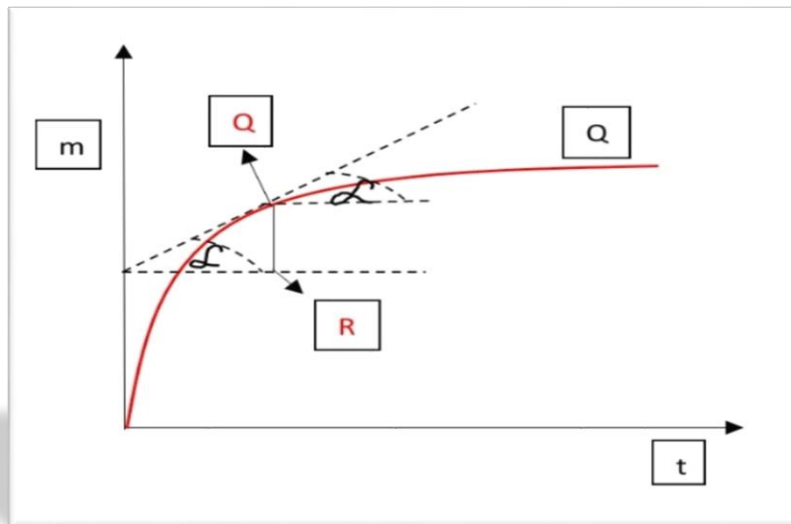
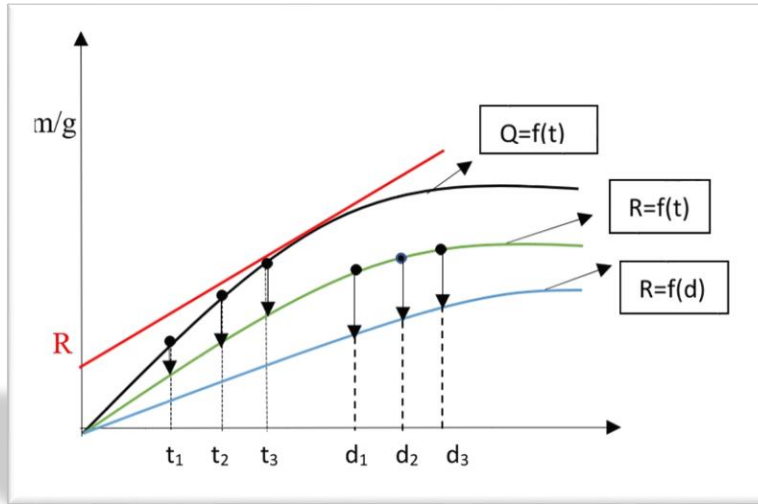
### 4.1 OBRADA REZULTATA DOBIVENIH MJERENJEM

Na temelju provedenih mjerenja dobiveni su rezultati mase sedimenta u ovisnosti o vremenu. Dobiveni sediment sastoji se od dva dijela: jedan dio sadrži čestice koje imaju brzinu sedimentacije jednaku ili veću od  $u_{St}$ , a drugi dio se sastoji od čestica s manjom brzinom sedimentacije. Kako bi se dobila raspodjela veličine čestica, mjerne je rezultate potrebno derivirati, što je određeno matematičkom metodom numeričke aproksimacija derivacije. Rezultati dobiveni numeričkom aproksimacijom sadrže šumove koji se jasno mogu uočiti na grafičkom prikazu (pogotovo tijekom spore promjene mase taložne plitice), odnosno taložnoj krivulji, te je u svrhu otklanjanja šumova napravljen odgovarajući matematički model.

#### 4.1.1 OBRADA REZULTATA NUMERIČKOM APROKSIMACIJOM DERIVACIJE

Grafičkim prikazom ovisnosti mase o vremenu dobiva se taložna krivulja  $Q(t)$ . Tangenta povučena na taložnu krivulju  $Q(t)$ , daje odsječak na ordinati (y-osi) koji se označava s  $R$ . Fizičko

značenje vrijednosti  $R$  predstavlja masu čestica koje su veće od ekvivalentnog Stokesovog promjera. Čestice veće od Stokesovog promjera prikazuju se u ovisnosti s vremenom  $R=f(t)$  i u ovisnosti sa Stokesovim promjerom ( $d_{St}$ ) čime se dobiva kumulativna krivulja,  $R=f(d_{St})$ . Postupak je zorno prikazan na sljedećim slikama.[13][14]



$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{dm}{dt} = \frac{Q-R}{t}$$

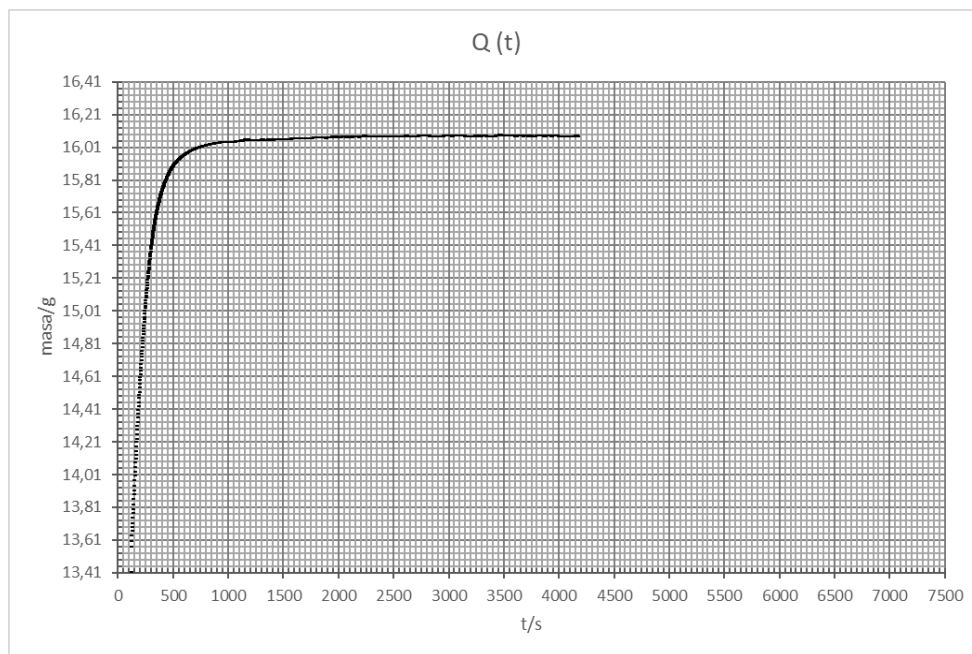
$$R = Q - \frac{dm}{dt} * t$$

$$d = \sqrt{\frac{18 * \eta * h}{g * t * (\varphi_k - \varphi_f)}}$$

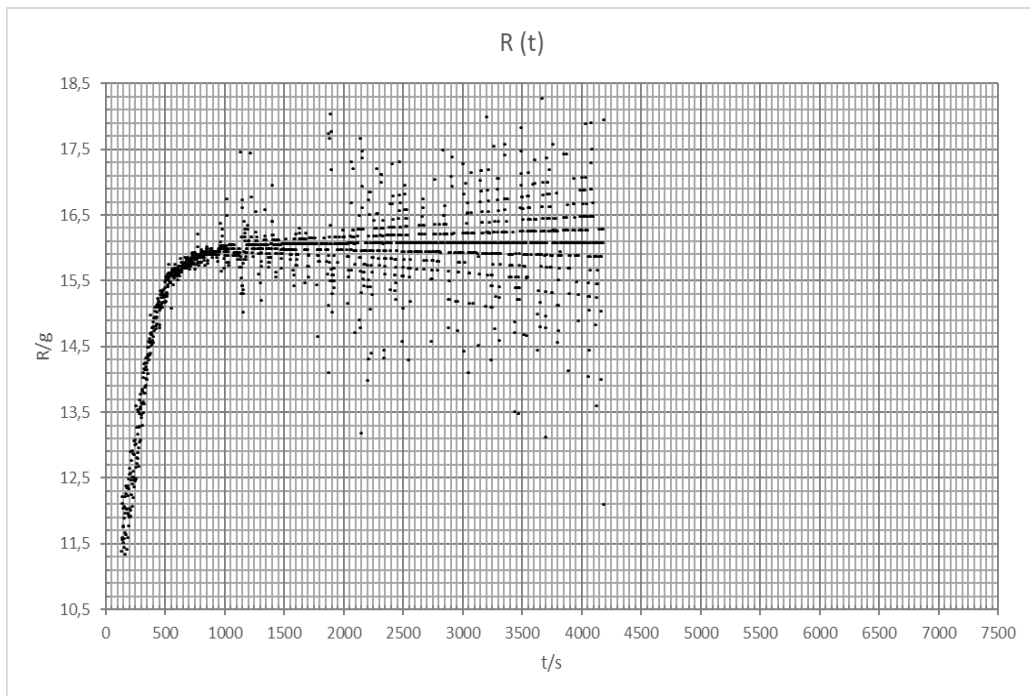
### 4.1.1.1 OBRAĐENI REZULTATI ZA ISPITIVANI UZORAK KALCIJEVOG KARBONATA, $\gamma(\text{CaCO}_3) = 10 \text{ g/L}$

Tablica 1: Fizička svojstva suspenzije ( $\text{CaCO}_3$  suspendiran u vodi), na temperaturi  $T=24 \text{ }^\circ\text{C}$

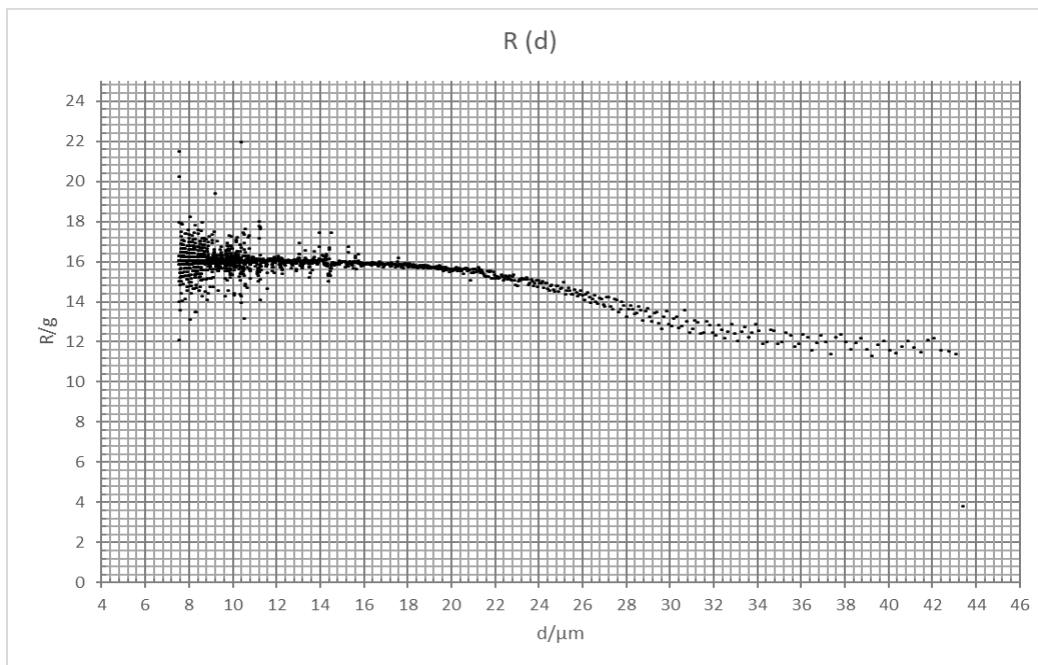
$T/^\circ\text{C}$	24
$\eta (\text{H}_2\text{O}, 24 \text{ }^\circ\text{C})^{[5]} / \text{Pas}$	$9.11 \cdot 10^{-4}$
$\rho (\text{H}_2\text{O}, 24 \text{ }^\circ\text{C}) / \text{kgm}^{-3}$	997.32
$\rho (\text{CaCO}_3, 24 \text{ }^\circ\text{C}) / \text{kgm}^{-3}$	2710
$h$ (suspenzije) /m	0,200
$g / \text{ms}^{-2}$	9.81



Slika 16: Istaložena masa  $\text{CaCO}_3$  na taložni tanjurić u ovisnosti o vremenu-taložna krivulja  $Q(t)$ .



Slika 17: Grafički prikaz čestica  $\text{CaCO}_3$  koje su veće od Stokesovog promjera u ovisnosti o vremenu sedimentacije.

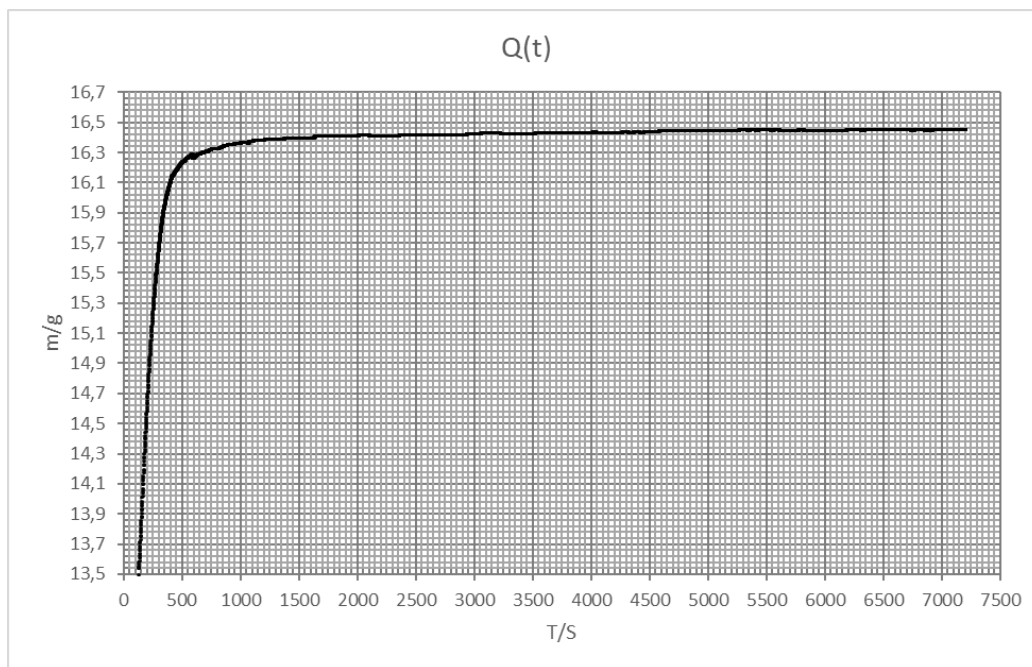


Slika 18: Grafički prikaz čestica  $\text{CaCO}_3$  koje su veće od Stokesovog promjera u ovisnosti o promjeru čestica - kumulativna krivulja.

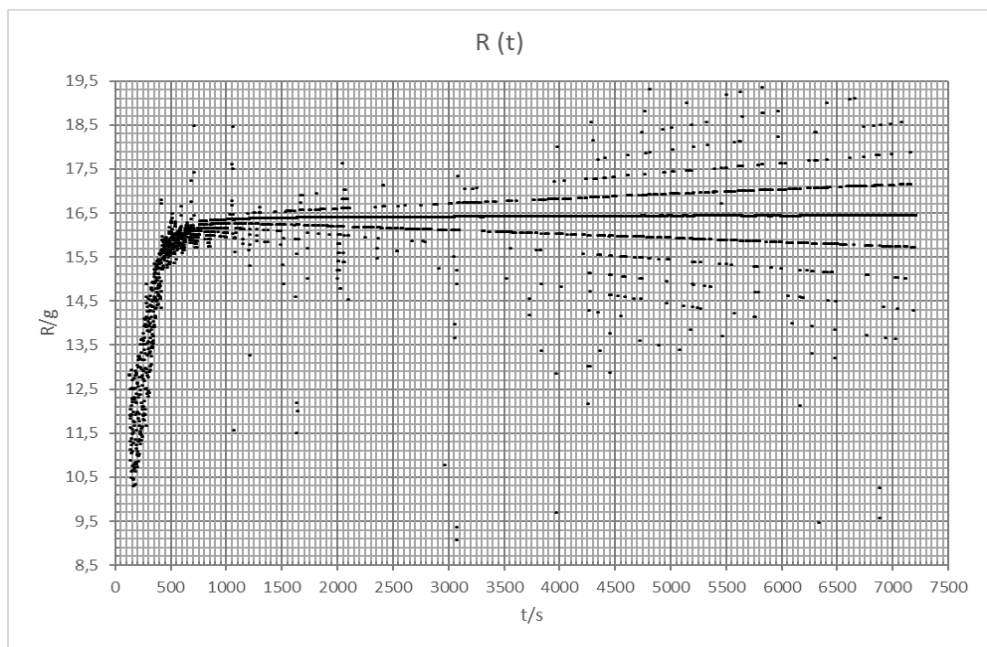
#### 4.1.1.1 OBRAĐENI REZULTATI ZA ISPITIVANI UZORAK ALUMINIJEVA HIDRATA, $\gamma(\text{Al}(\text{OH})_3) = 12 \text{ g/L}$

Tablica 2: Fizička svojstva suspenzije ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  suspendiran u vodi), na temperaturi  $T=24 \text{ °C}$

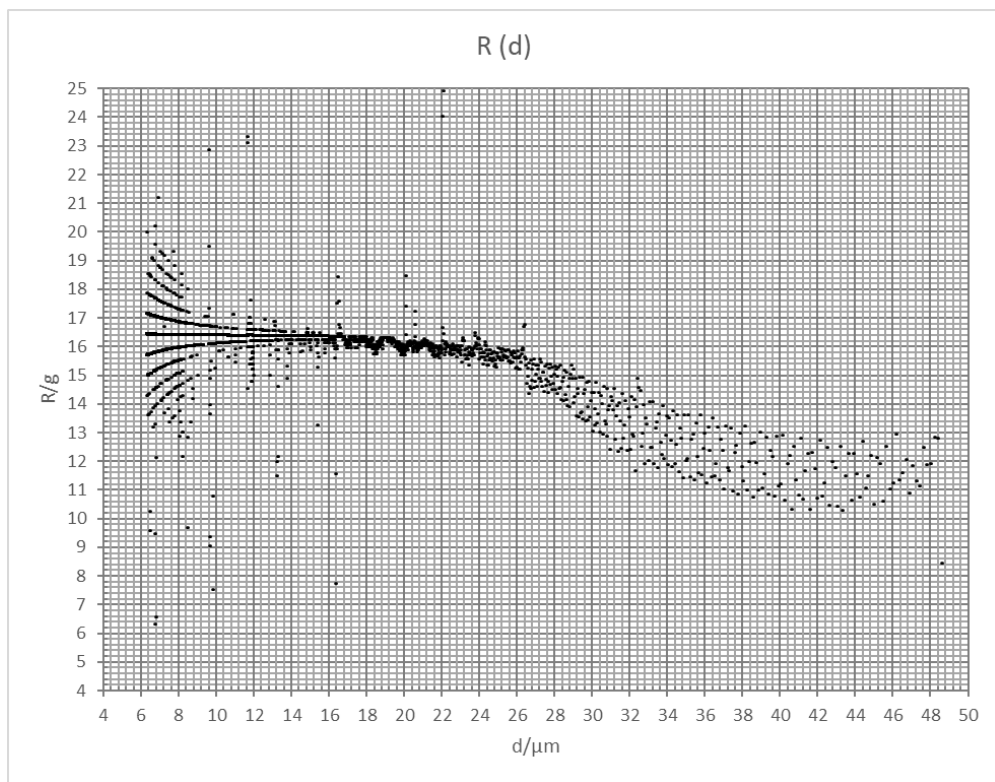
$T / \text{°C}$	24
$\eta (\text{H}_2\text{O}, 24 \text{ °C})^{[5]} / \text{Pas}$	$9.11 \cdot 10^{-4}$
$\rho (\text{H}_2\text{O}, 24 \text{ °C}) / \text{kgm}^{-3}$	997.3
$\rho (\text{Al}(\text{OH})_3, 24 \text{ °C}) / \text{kgm}^{-3}$	2480
$h$ (suspenzije) /m	0,200
$g / \text{ms}^{-2}$	9.81



Slika 19: Istaložena masa  $\text{Al}(\text{OH})_3$  na taložni tanjurić u ovisnosti o vremenu-taložna krivulja.



Slika 20: Grafički prikaz čestica  $Al(OH)_3$  koje su veće od Stokesovog promjera u ovisnosti o vremenu taloženja.



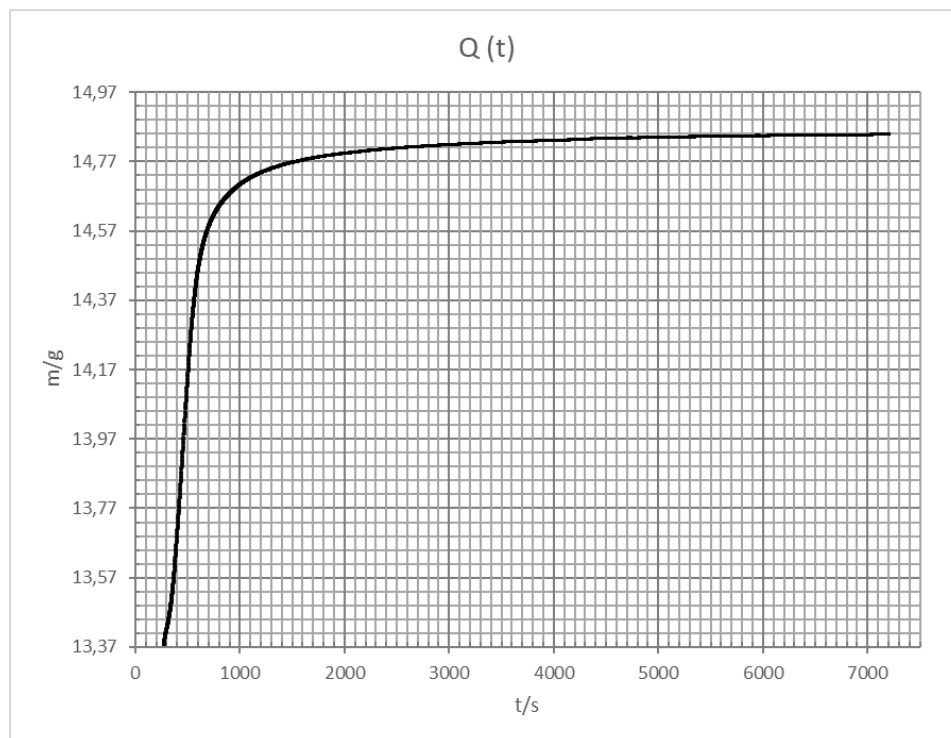
Slika 21: Grafički prikaz čestica  $Al(OH)_3$  koje su veće od Stokesovog promjera u ovisnosti o promjeru čestica - kumulativna krivulja.

#### 4.1.1.1 OBRADENI REZULTATI ZA ISPITIVANI UZORAK TALKA

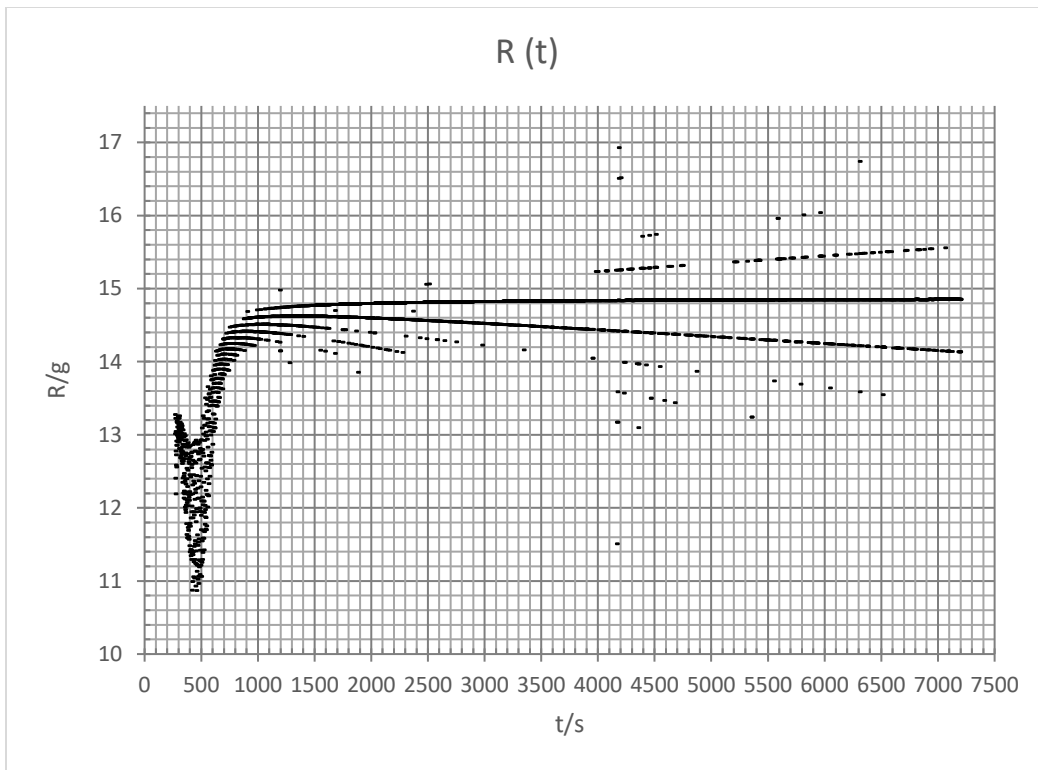
$$\gamma(\text{talk}) = 1.20 \text{ g/L}$$

Tablica 3: Fizička svojstva suspenzije (talk suspendiran u vodi), na temperaturi  $T=24 \text{ }^\circ\text{C}$

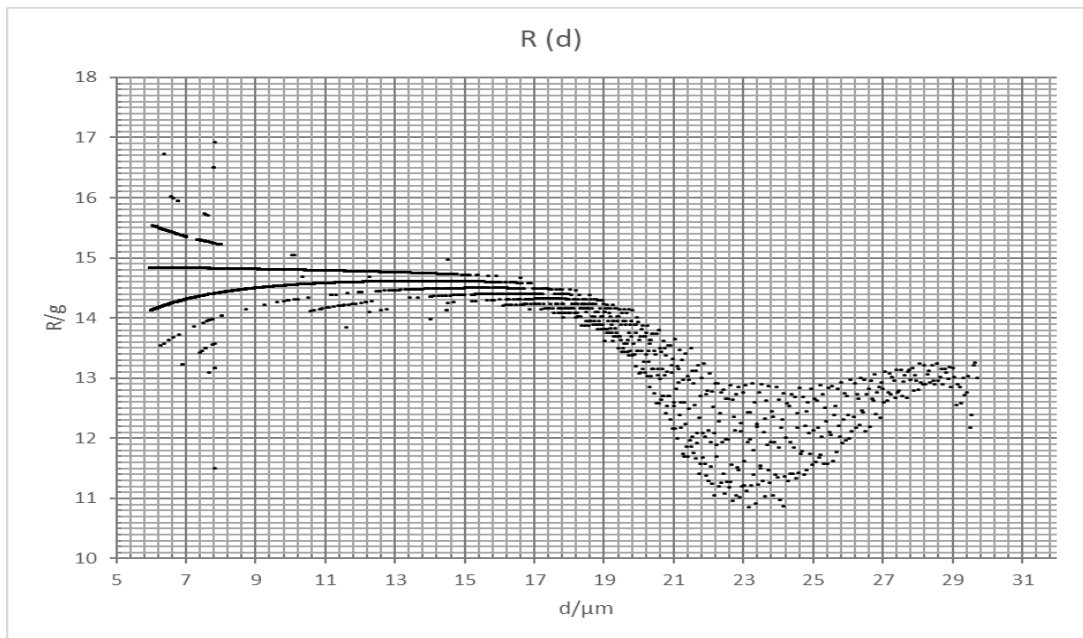
$T / \text{ }^\circ\text{C}$	24
$\eta (\text{H}_2\text{O}, 24 \text{ }^\circ\text{C})^{[5]} / \text{Pas}$	$9.11 \cdot 10^{-4}$
$\rho (\text{H}_2\text{O}, 24 \text{ }^\circ\text{C}) / \text{kgm}^{-3}$	997.32
$\rho (\text{talk}, 24 \text{ }^\circ\text{C}) / \text{kgm}^{-3}$	2580
$h (\text{suspenzije}) / \text{m}$	0,200
$g / \text{ms}^{-2}$	9.81



Slika 22: Istaložena masa talka na taložni tanjurić u ovisnosti o vremenu-taložna krivulja.



Slika 23: Grafički prikaz čestica talka koje su veće od Stokesovog promjera u ovisnosti o vremenu taloženja.



Slika 24: Grafički prikaz čestice talka koje su veće od Stoeksovog promjera u ovisnosti o promjeru čestica - kumulativna krivulja.



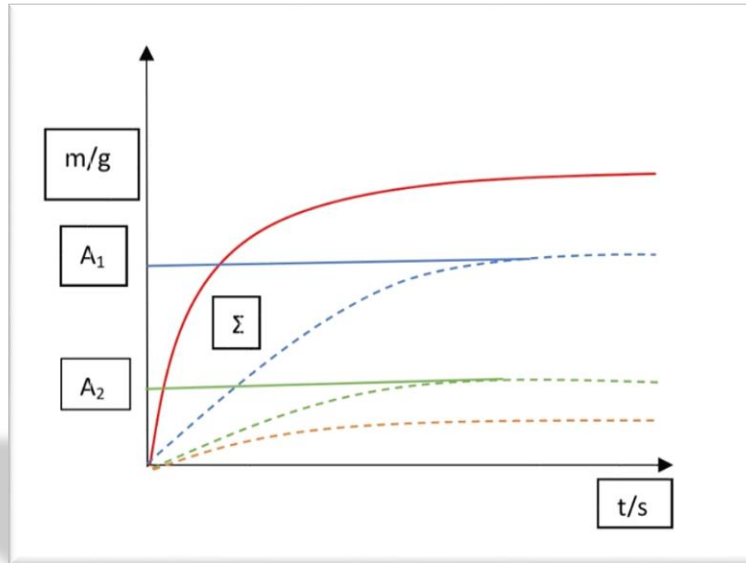
#### 4.1.2 OBRADA REZULTATA MATEMATIČKIM MODELOM

Budući da podaci dobiveni eksperimentom su diskretni, u ovom slučaju numerička aproksimacija derivacije nije se pokazala kao najbolja metoda. Za određene podatke derivacija postaje negativna, što u fizičkom smislu znači da nakon što talog sedimentira na taložni tanjurić u nekom trenutku istaložene čestice nestaju s ravnotežnog tanjurića, međutim u stvarnosti to se ne događa. Derivacija ne raste kontinuirano, nego pokazuje određena odstupanja koja uzrokuju šumove, te su jasno vidljivi na grafičkim prikazima. U tu svrhu definira se formula koja daje vrijednost derivacije na temelju više točaka, odnosno uzima u obzir više točaka oko derivacije (prije, poslije, jednaki broj prije i poslije). Dio poteškoće u primjeni je različito vrijeme uzorkovanja (primjerice uzorkovanje svake dvije sekunde ponekad rezultira s vremenom uzorkovanja od tri sekunde), te nije moguće primijeniti ovakvu aproksimaciju prve derivacije. Definiranjem matematičkog modela ukloniti će se šumovi koji se pojavljuju prilikom obrade rezultata numeričkom aproksimacijom derivacije. Kako bi eksperimentalni podaci u grafičkom prikazu bili pregledniji, odabrana početna točka (trenutak vješanja taložnog tanjurića na vagu) se postavlja u ishodište, odnosno u ovom slučaju promatra se razlika istaloženih masa u zadanom vremenskom intervalu (interval u kojem se razlika masa istaložila). Stoga funkcija  $Q(t)$  postaje  $Q_0(t)$ . Na temelju prikazane taložne krivulje odabire se funkcija koja najbolje opisuje zadanu taložnu krivulju.

Eksponecijalna funkcija može proći kroz ishodište i monotono mijenja svoju derivaciju, te je odabrana za opis eksperimentalnih podataka. Eksperimentalni podaci se vjerojatno mogu *bolje opisati sa više eksponencijalnih funkcija*, s time da suma kvadrata odstupanja za dobivene vrijednosti parametara bude minimalna.

Odabran je sljedeći oblik eksponencijalnih funkcija za opis taložne krivulje:

$$Q_0(t) = A * (1 - e^{-t/\tau})$$



Za određeni broj funkcija  $N$

$$Q_0(t) = \sum_{i=1}^N A_i * (1 - e^{-t/\tau_i})$$

Za  $N=3$

$$Q_0(t) = A_1 * (1 - e^{-t/\tau_1}) + A_2 * (1 - e^{-t/\tau_2}) + A_3 * (1 - e^{-t/\tau_3})$$

$A$  - amplituda, predstavlja masu taloga / g

$\tau$  – vremenska konstanta / s

$R(t)$  dobiva se deriviranjem  $Q_0(t)$  po vremenu  $t$ :

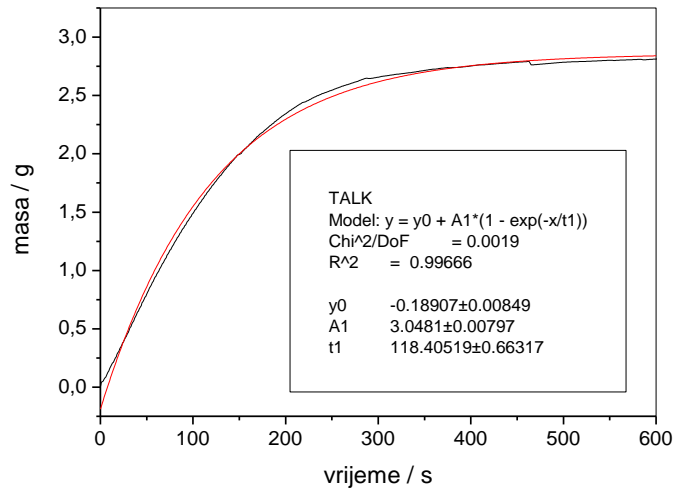
$$\frac{dQ_0}{dt} = \frac{A_1}{\tau_1} * e^{-t/\tau_1} + \frac{A_2}{\tau_2} * e^{-t/\tau_2} + \frac{A_3}{\tau_3} * e^{-t/\tau_3}$$

Suma kvadrata odstupanja:

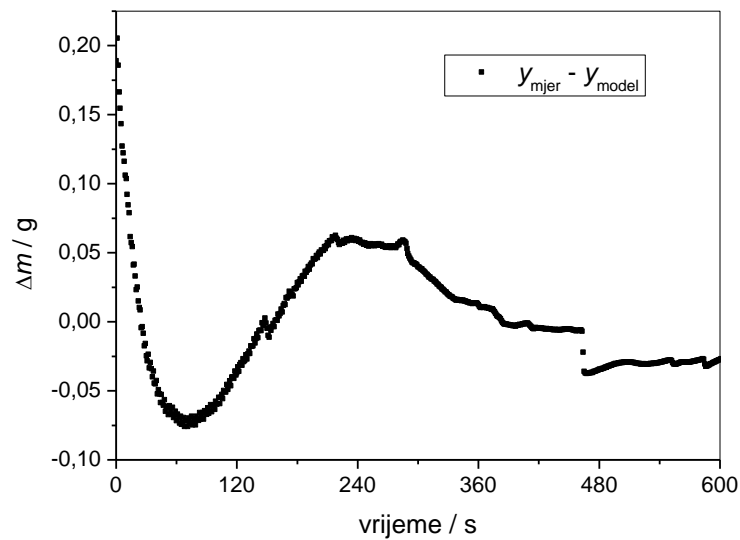
$$\sum_{i=1}^{N_{\text{točaka}}} \left( \frac{y_{\text{mjer}} - y_{\text{model}}}{N} \right)^2$$

$N$  - stupnjevi slobode (broj eksperimentalnih podataka umanjeno za broj parametara modela)

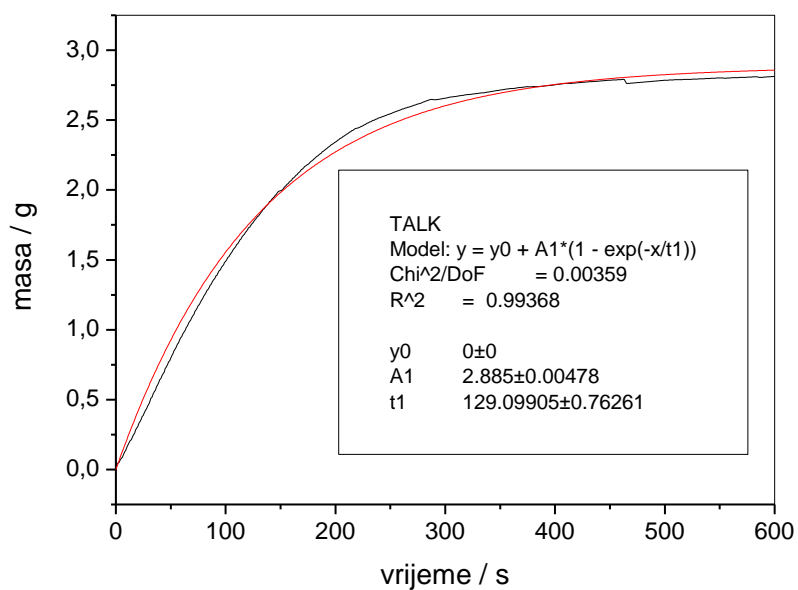
#### 4.1.2.1 OBRADENI REZULTATI MATEMATIČKIM MODELOM ZA UZORAK TALKA $\gamma(\text{talk}) = 1.20 \text{ g/L}$



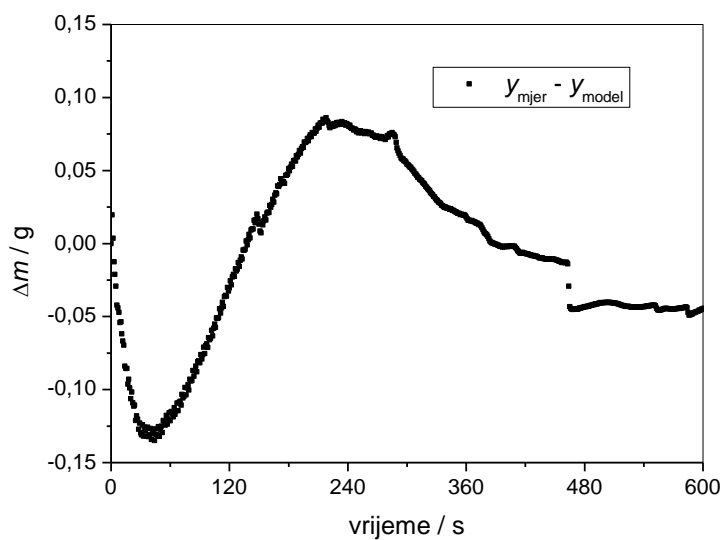
Slika 25: Detalj  $Q_0(t)$  krivulje aproksimirane s jednim eksponencijalnim članom, uz parameter  $y_0 \neq 0$ .



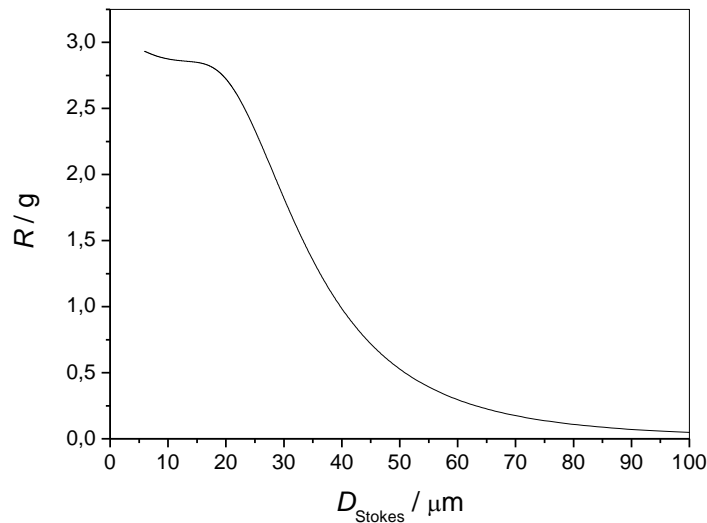
Slika 26: Prikaz odstupanja podataka dobivenih matematičkim modelom od eksperimentalnih podataka, uz parameter  $y_0 \neq 0$ .



Slika 27: Grafički prikaz  $Q_0(t)$  krivulje dobivena aproksimiranjem funkcije s dva člana, uz parameter  $y_0 = 0$ . Bolje slaganje se postiže samo sa jednim eksponencijalnim članom.



Slika 28: Prikaz odstupanja podataka dobivenih matematičkim modelom od eksperimentalnih podataka, uz parameter  $y_0 = 0$ .



Slika 29: Kumulativna krivulja dobivena matematičkim modelom,  $R(d_{St})$

## 5.0 RASPRAVA

### 5.1 OBRADA REZULTATA NUMERIČKOM APROKSIMACIJOM DERIVACIJE

Sedimentacijska krivulja pokazuje ovisnost istaložene mase na taložnom tanjuriću koja s vremenom raste, do određene maksimalne vrijednosti što ukazuje na (praktično) završetak sedimentacije. Za svaki uzorak definira se početna točka sedimentacije, odnosno vrijeme u kojem počinje mjerenje nakon miješanja suspenzije. Iako graf pokazuje konstantnu vrijednost mase, nakon određenog vremena to nije pokazatelj da se kompletna masa uzorka dispergirana u mediju (voda), istaložila na tanjuriću. Promatrajući taložne krivulje može se povući analogija s procesom prvog reda. Nagib funkcije predstavlja brzinu odziva procesa, stoga uzorci  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Al(OH)}_3$  imaju približno jednake odzive, dok za uzorak talka je odziv sporiji. To ukazuje na činjenicu da čestice talka sporije sedimentiraju u usporedbi s ostalim uzorcima jer su manje veličine. Izračunati Stokesovi promjeri za čestice talka dobiveni eksperimentalnim podacima, potvrđuju da imaju najmanji promjer čestica u usporedbi s ostala dva uzorka.

Čestice koje su male neće se istaložiti jer u tom slučaju dolazi do izražaja Brownovo gibanje. Čestice koje su veće od graničnog Stokesovog promjera odstupaju od Stokesovog zakona. Veće čestice imaju veću brzinu taloženja, stoga u tom slučaju Stokesov zakon ne vrijedi, uzimajući u obzir da vrijedi samo za  $Re < 0.25$ . Stoga se talog sedimentiranih čestica sastoji od čestica koje imaju promjer u intervalu veličina:  $4 \mu\text{m} < d < 100 \mu\text{m}$

Usprkos tome što je promjer čestica koje se talože definiran za određeni interval, suspenzija može sadržavati čestice izvan tog intervala:  $d < 4 \mu\text{m}$  i  $d > 100 \mu\text{m}$ .

Kumulativna krivulja za sva tri uzorka sadrži šumove koji su jasno uočljivi. Općenito sve vrste mjerenja imaju taj problem, stoga se različitim metodama šumovi pokušavaju ukloniti. Mjerenja koja su dobivena su diskretna, te je razlučivost dobivene mase u vremenu izričito mala. U teoriji masa konstanto raste, stoga će promjena mase biti uvijek pozitivna. Međutim podaci dobiveni eksperimentom ne podudaraju se sa teorijom, te kao rezultat dobiva se derivacija mase koja u određenim točkama daje negativne vrijednosti koje u realnom sustavu nemaju fizičko značenje/smisao. Niz čimbenika utječe na kvalitetu mjerenja i nastanak šuma. Numeričkom aproksimacijom derivacije dobivaju se za svaki uzorak/mjerenje (taložnu krivulju  $Q(t)$ ) još dvije karakteristične krivulje:  $R(t)$  i kumulativna krivulja  $R(d_{St})$ . Numerička derivacija neizbježno pojačava šum, a potrebno je osigurati jednaki vremenski interval između mjerenja kako bi se mogle uporabiti numeričke aproksimacije na temelju više mjernih točaka.

### **5.1.1 UZROCI NASTAJANJA ŠUMOVA TIJEKOM EKSPERIMENTA**

Mjerenja su provedena u vagoni kako bi se smanjio utjecaj okoline na mjerenje. Međutim, budući da suspenzija nije termostatirana, dolazi od promjene temperature, odnosno sitnih odstupanja viskoznosti i gustoće kapljevine, te potencijalno i pojave konvekcije. Viskoznost kapljevine ovisi o temperaturi, te za kapljevine povećanjem temperature viskoznost se smanjuje. Povećanje temperature uzrokuje smanjenje gustoće kapljevine, a gubitak kapljevine hlapljenjem dovodi do povećanja masene koncentracije suspenzije. Povećanje temperature smanjiti će viskoznost vodenog medija, međutim čestice suspenzije se u tom slučaju mogu gibati brže, te je

povećana vjerojatnost za sudar molekula što će otežati sedimentaciju. Osjetljivost taložnog tanjurića uronjenog u fluid je velika, stoga bilo kakvo strujanje zraka, kao što je propuh, utječe na mjerenje. Mjernu ćeliju u kojoj se provodi mjerenje potrebno je izolirati kako bi se izbjegao utjecaj strujanja zraka. Sustav u kojem se provodi mjerenje potrebno je konstruirati kao zatvoreni sustav, jer treba imati na umu hlapljenje vode kao proces koji se događa tijekom cijelog mjerenja. Promjer ravnotežnog tanjurića manji je od promjera mjerne ćelije, što znači da neće sve čestice pasti na ravnotežni tanjurić nego neke padaju i ispod tanjurića. Dolazi do stvaranja suspenzije različitih gustoća ispod i iznad tanjurića, što uzrokuje stvaranje koncentracijskog gradijenta, a samim time stvaranje konvekcijskih struja koje ometaju taloženje čestica. Točan položaj taložnog tanjurića u mjernoj ćeliji je od iznimne važnosti. Trenje tanjurića s rubom stijenke u fluidu mjerne ćelije, uzrokuje nepredvidive promjene i oscilacije (titranje) koje imaju značajan utjecaj na sedimentiranje čestica. Iako se mjeri masa sedimentiranih čestica, to nije kompletno stvarna masa, jer treba imati na umu i djelovanje uzgona.

## 5.2 OBRADA REZULTATA MATEMATIČKIM MODELOM

Kako bi se uklonili poteškoće u primjeni numeričke derivacije, koristi se metoda aproksimacije taložne krivulje matematičkim modelom. U programu Origin izvedena je eksponencijalna funkcija koja sadrži dva člana kojom se najbolje mogu opisati eksperimentalni podaci funkcija za uzorak talka. Za početnu točku uzima se  $t=0$ , jer tada nema još sedimentiranih čestica, stoga je cilj da funkcija dobivena matematičkim modelom prolazi kroz nulu što znači da je vrijednost slobodnog parametra (odsječak na ordinati)  $y=0$ . Slika 27 prikazuje taložnu krivulju  $Q_0(t)$ , sa slobodnom vrijednosti  $y=0$ . Time je postignuto da model prolazi kroz nulu, što je poželjno i dobro za interpretaciju  $R(t)$  krivulje. Međutim može se uočiti da se krivulja predloženog matematičkog modela uz taj uvjet ne poklapa dovoljno dobro s eksperimentalnom krivuljom, što je i uočljivo na slici 28. gdje su prikazana su odstupanja eksperimentalnih i računskih vrijednosti u ovisnosti o vremenu. Odstupanje se računa kao:

$$\text{Odstupanje} = (Y_{mjer} - Y_{model})$$

Ukoliko se odsječak, slobodna vrijednost, postavi da se ona slobodna mijenja,  $y \neq 0$ , slika 25, dobiva se bolje podudaranje eksperimenta s matematičkim modelom. Odstupanja su manja (slika 26), a to potvrđuje i  $R^2$  koji za slobodnu vrijednost  $y$ ,  $y \neq 0$ , je puno bliži broju jedan, ( $R^2=0,99666$ ). Daljnjim poboljšavanjem i ručnim namještanjem može se drugačija funkcija (matematički model), gdje se postiže bolje podudaranje s eksperimentom, ali takva obrada rezultata je zahtjevnija, složenija i iziskuje više vremena.

Kao konačan rezultat dobivena je glatka, kumulativna krivulja za uzorak talka. Treba obratiti pozornost da dobiveni promjer čestica nije stvarni promjer čestica nego je Stokesov promjer. Stokesov promjer je *ekvivalentni promjer* kojim se iskazuje promjer čestica nepravilnog oblika, a ekvivalentno svojstvo je brzina sedimentacije. Određena funkcija  $R$  izražena je u gramima (g), predstavlja masu čestica koje su *veće od Stokesovog promjera*, stoga se na kumulativnoj krivulji može očitati masa čestica veća od  $d_{St}$ .

### 5.2.1 UTJECAJ DISPERZIJE

Rezultati su obrađeni pomoću dviju metoda s time da niti jedna od metoda ne daje podatke vezane za disperziju. Na temelju taložnih i sedimentacijskih krivulja ne može se zaključiti koliko su uzorci dobro dispergirani. Dobiveni rezultati ne daju informaciju dali se uzorak dobro dispergirao u vodenom mediju. Ukoliko disperzija nije zadovoljavajuća postoji mogućnost stvaranja aglomerata-nakupine čestica povezane jakim međumolekulskim silama ili agregata-nakupine čestica povezane slabim međumolekulskim silama. Ukoliko se dvije čestice povežu međumolekulskim silama, brzina sedimentacije te „čestice“ će biti veća, budući da je teža od jedne čestice. *Pomoćne tvari za dispergiranje* se adsorbiraju na površinu čestice da bi se promijenile interakcije između čestica. Na disperziju utječu koncentracija čestica, viskoznost i temperatura. Kao što je navedeno, mjerna ćelija nije termostatirana, stoga se pretpostavlja da su se uzorci podjednako dispergirali, međutim treba imati na umu utjecaj disperzije.



## 6.0 ZAKLJUČAK

Kumulativna gravitacijska sedimentacijska metoda ima određene prednosti i mane. Prednost metode je što jeftina, relativno brza i jednostavna, odnosno ne zahtijeva kompliciranu izvedbu eksperimenta. Osnova za određivanje raspodjele veličine čestica temelji se na Stokesovom zakonu, koji ima određena ograničenja. Određeni interval veličine čestica se može izmjeriti, s time da se velike i male čestice ne mogu izmjeriti ovom metodom. Međutim da bi se  $R$  izrazio u postocima (%), potrebno je odrediti masu čestica koja nije sedimentirala (one najsitnije i one koje su pale sa strane tanjurića), te masu čestica veću od 100  $\mu\text{m}$ .

Ovakav problem može se riješiti kombiniranjem s drugim vrstama metoda za raspodjelu veličina čestica. Raspodjela velikih čestica može se odrediti prosijavanjem, dok raspodjela malih čestica, postaje zahtjevnija, ali jedna od mogućih metoda je centrifugalna sedimentacija, i uzimanje alikvota suspenzije iznad sedimentiranog taloga kako bi se odredila masena koncentracija, a time i masa najsitnijih čestica ( $d < 6 \mu\text{m}$ ).

U eksperimentu su korišteni praškasti uzorci koji nisu, odnosno u vrlo su maloj mjeri topljivi u vodenom mediju. Rezultati su obrađeni dvjema matematičkim metodama koje se koriste jednako za bilo koji drugi praškasti uzorak. Čestice cementa su topljive u vodi, reagiraju s vodom i daju vrlo alkalnu reakciju te stoga treba promijeniti fluid za pripremu suspenzije te se umjesto vodenog medija može upotrijebiti parafinsko ulje. Kako bi se osigurala što bolja disperzija cementa dodaju se i pomoćne tvari za dispergiranje.

Izrađena aparatura iziskuje određena poboljšanja kao što su termostatiranje, izolacija aparature i učinkovitu disperziju. S obzirom na jednostavnost metode i poznavanje osnovnih podataka, može se reći da je konačni rezultat prilično zadovoljavajući. Na temelju kumulativne krivulje, dobiva se određena predodžba o raspodjeli veličine čestica u zadanom uzorku.

## 7.0 POPIS SIMBOLA

$A$	amplituda / g
$C_d$	faktor povlačenja
$d$	promjer čestice / $\mu\text{m}$
$d_{St}$	Stokesov promjer / $\mu\text{m}$
$F$	sila otpora / N
$g$	akceleracija sile teže / $\text{ms}^{-2}$
$h$	visina suspenzije/ m
$m$	masa / g
$p$	tlak/ Pa
$Q$	kumulativni udio čestica manjih od određene veličine $d$
$R$	masa čestica manja od $d_{St}$
$R$	radijus pora / m
$Re$	Reynolds bezdimenzijska značajka
$u$	terminalna brina / $\text{ms}^{-1}$
$\gamma$	površinska napetost fluida / $\text{Jm}^{-2}$
$\eta$	viskoznost /Pas
$\tau$	vremenska konstanta /s
$\varphi$	gustoća / $\text{kgm}^{-3}$

## 8.0 LITERATURA

- [1] D. L. Bishop; A sedimentation method for the determination of the particle size of finely divided materials (such as hydrated lime); *Part of Bureau of Standards Journal of Research*, February, 1934.
- [2] H. E. Vivian; Effect of Particle Size on the Properties of Cement Paste; Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Applied Mineralogy, Fishermen's Bend, Melbourne
- [3] D.P. Bentz, E.J. Garboczi, C.J. Haecker, and O.M. Jensen; effects of cement particle size distribution on performance properties of portland cement-based materials ; *Cement and Concrete Research*; 1999.
- [4] E. C. Arvaniti, M. C. G. Juenger, S. A. Bernal, J. Duchesne, L. Courard, S. Leroy, J. L. Provis, A. Klemm, N. de Belie; Physical characterization methods for supplementary cementitious materials; *Materials and Structures*, (2015) 48:3687–3701.
- [5] Anton Paar; *Viscosity of Water*; <https://wiki.anton-paar.com/hr-hr/voda/>
- [6] *Civil Engineering*; <https://civiltoday.com/civil-engineering-materials/cement/81-cement-definition-and-full-details> ;pristupljeno 7.08.2020.
- [7] D. Vrkljan, M. Klanfar; Cement; Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina; RGN-fakultet Zagreb; lipanj 2010.
- [9] Interaction between particles and fluids in gravitational field; Particle size measurement; T.Allen; London Chapman and Hall; Second edition 1975; pp. 154-176.
- [10] KERN PLS/PLJ/ALS/ALJ; Elektroničke precizne i analitičke vage; Uputa za rukovanje; Ru-Ve; Zagreb, 2004
- [11] Particle size, shape and distribution; Particle size measurement; T.Allen; London Chapman and Hall; Second edition 1975; pp. 74-110.
- [12] Sieving; Particle size measurement; T.Allen; London Chapman and Hall; Second edition 1975; pp. 113-125.
- [13] W.Batel; Korngrößenmeßtechnik; Springer-Verlag; 1960.
- [14] П.А. Коузов, Основы анализа дисперсного состава, Химия, Москва, 1974.

[15] S. Odén, Eine neue Methode zur Bestimmung der Körnerverteilung in Suspensionen, *Kolloid-Zeitschrift* 18, (1916) 33–48.