

MOŽNOSTI STANOVENÍ VELIKOSTI TUHÝCH ČÁSTIC

Michaela Zárybnická, Jiří Pospíšil

VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav, Technická 2, Brno 616 69,
email: zarybnicka@fme.vutbr.cz, pospisl.j@fme.vutbr.cz

Příspěvek se zabývá možnými způsoby určování velikostní distribuce jemných částic tuhých popelovin. V článku jsou uvedeny a vysvětleny dnes nejvíce využívané způsoby pro velikostní analýzu. Konkrétně jsou pak prezentovány výsledky z vybraných způsobů a porovnány jsou jejich výhody a nevýhody.

Klíčová slova: laserová difrakce, síťová analýza, popelovina,

ÚVOD

Určení velikosti částic je důležitým parametrem nejenom v energetice, konkrétně při spalování paliv, ale také v medicíně, biologii a v dalších oborech. Při spalování paliv vznikají tuhé znečišťující látky (tuhé částice ve spalinách). Tuhé částice se dostávají do ovzduší jako emise jednak z paliv, která obsahují popeloviny, jednak jako saze u spalovacích procesů, u kterých dochází k tvorbě amorfního uhlíku. Dnešní moderní energetické zdroje musí respektovat stále se zpřisňující požadavky na energetické zdroje z hlediska vlivu na životní prostředí, tzn. na zatížení ovzduší emisemi, které tyto zdroje produkují.

Velikostí částic se rozumí lineární rozměr, čili délka. Velikost částic je jednoznačně identifikovatelná pouze pro kulové částice, jejichž velikost odpovídá průměru. Pro všechny jiné tvary, je nutné převést nekulové částice na kulové částice odpovídajícího průměru. Konkrétně mluvíme o ekvivalentních průměrech, což jsou průměry koulí, jež musí korektně a fyzikálně charakterizovat původní nekulovou částici.

METODY PRO CHARAKTERIZACI ČÁSTIC

Metody měření velikosti částic lze rozdělit na *ensemblové metody* a *čítací metody*. Ensemblové metody mají obvykle nízké rozlišení a nízkou citlivost, ale široký dynamický rozsah velikostí a vysokou statickou přesnost. Takovými konkrétními zástupci jsou síťování, sedimentace, laserová difrakce a dynamický rozptyl světla. Čítací techniky se hodí spíše k zjištění malého počtu malých nebo velkých částic ležících mimo dané meze. Tyto metody mají vysoké rozlišení a citlivost, úzký dynamický rozsah velikostí a nízkou statickou přesnost. Příklady jsou mikroskopická obrazová analýza, Coulterův princip a optické čítání částic. Těchto metod se především využívá v lékařství a farmaceutickém průmyslu.

ENSEMBLOVÉ METODY

Sedimentace

Sedimentační metody patří k nejtradičnějším metodám pro analýzu velikosti částic. K hlavním výhodám patří jasný princip měření, jednoduchá proveditelnost, nevyžadující komplikované zařízení a poskytují fyzikálně jednoznačnou interpretaci výsledků. Nevýhody jsou časová náročnost, poměrně úzký rozsah měření a závislost výsledků na správné přípravě vzorků, především citlivost výsledků na optimální stupeň deaglomerace. Sedimentační metody se používají pro určování velikosti částic u materiálu s částicemi pod 60 μm .

Pro sedimentaci se nejčastěji využívá Andreasenův přístroj (válec a pipeta s trojcestným kohoutkem). Sedimentační metody určují velikost částic nepřímo z pádové rychlosti v kapalném nebo plynném prostředí, v gravitačním nebo odstředivém poli.

Suspenze je připravována podle normovaného postupu, je nutné provést dostatečnou dispergaci vzorků pomocí třepání, míchání, ultrazvuku. Poté se nechá suspenze stát a v předem stanovených časových intervalech se sleduje koncentrace suspenze v určitém místě, tj. v určité výšce sedimentačního sloupce. Určení koncentrací probíhá odebráním malého množství (10ml) suspenze pipetou přes stavení hmotnosti sušiny a udává tedy kumulativní obsah všech velikostních frakcí, které byly v okamžiku odběru vzorku ve vztahu. Z hlediska neoptimálnějšího měření by měly časové intervaly mezi odběrem jednotlivých vzorků růst geometrickou řadou.

Stokesův zákon určuje rychlost pádu částice z výšky h v prostředí o určitém ρ_1 a η . Pro možnost výpočtu se předpokládá, že částice mají kulovitý tvar o průměru d a hustotě ρ_s .

$$d = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta}{g \cdot (\rho_s - \rho_l)} \cdot v} \quad v = \frac{h}{t} \quad t = \frac{h}{d^2} \cdot k \quad k = 1,08 \cdot 10^{-6}$$

η – viskozita (čistého kapalného média bez částic)

ρ_s – hustota pevných částic

ρ_l – hustota čistého kapalného média

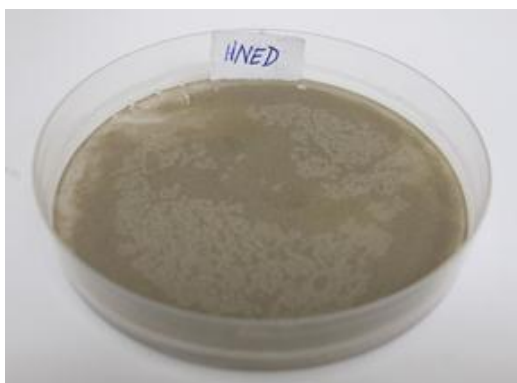
g – gravitační zrychlení

h – sedimentační dráha

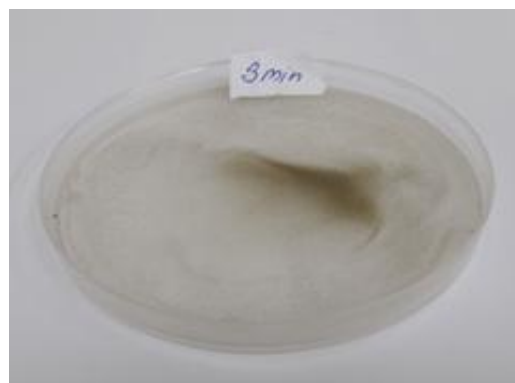
t – sedimentační doba

Tab 1. Výsledky sedimentační analýzy

63 μm > zbytek				
čas [s]	váha misky [g]	miska + vzorek (m) [g]	miska + vzorek (s) [g]	suchý vzorek [g]
hned	7,0397	21,6951	7,2386	0,1989
30	5,9985	19,5496	6,1553	0,1568
60	5,9971	19,8476	6,1198	0,1227
120	6,0031	19,8472	6,0443	0,0412
150	6,0103	19,1608	6,0279	0,0176
180	6,002	19,3112	6,0152	0,0132



Obr. 1 Množství odebraného vzorku (hned)



Obr. 2 Množství odebraného vzorku (180s)

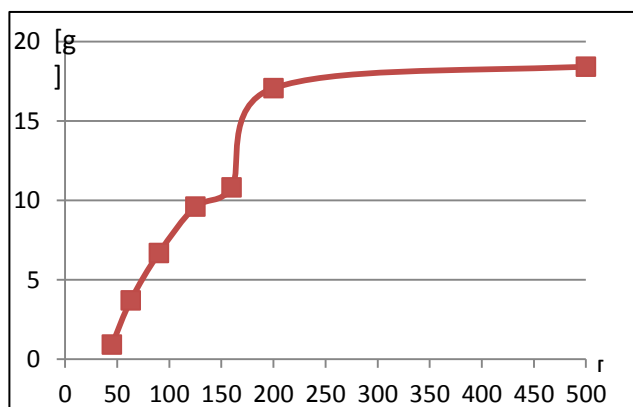
Sítová analýza

Sítová analýza je založena na využití sady sít se známou velikostí otvorů. Slouží k rozdělení hrubé frakce. K výhodám patří, že je známo rozmezí velikosti částic na jednotlivých sítích. Největší nevýhodou je časová náročnost a destruktivita vzhledem k zrnitosti vzorku, to se týká převážně látek s nízkou mechanickou pevností. U těchto částic se předpokládá, že během prosévání dochází díky otěru zrn k výraznému zmenšování velikosti částic.

Pro měření se síta sestavují ve směru gravitačního transportu do bloku s postupně se zmenšujícími oky na sítích. Kovová drátová síta se používají v rozmezích od 40 μm do 4 mm. Na následujícím grafu jsou zobrazeny rozseovy, jedná se o závislost zachyceného množství v jednotlivém patře a na velikosti ok síta a tím i velikosti zrna.

Tab. 2 Kumulativní hmotnost vzorku ze síťového analyzátoru

μm	2000	1000	500	200	160	125	90	63	45	zbytek
g	19,06	18,88	18,40	17,06	10,82	2,92	9,60	3,71	0,92	0,45
%	95,33	94,43	92,04	85,30	54,09	48,02	33,41	13,94	4,60	2,275



Obr. 3 Rozséova křivka

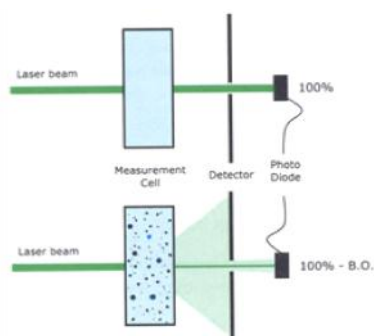


Obr. 4 Síťový analyzátor

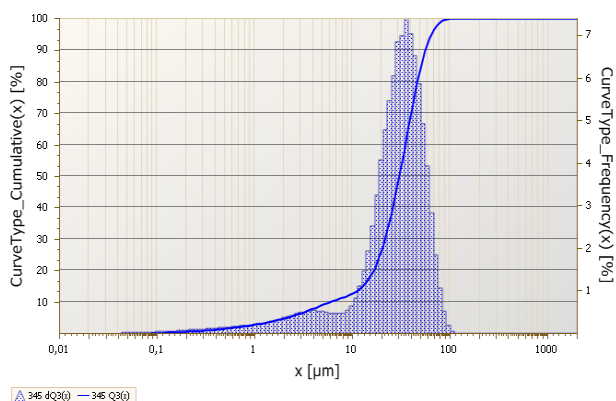
Laserová difrakce

Laserová difrakce je v dnešní době nejvíce rozšířená metoda pro analýzu velikosti částic, pro svou rychlost a flexibilitu měření nahrazuje postupně ostatní metody analýzy velikosti částic. Teorie laserové difrakce je speciální částí elektromagnetické teorie rozptylu. Klasická teorie, která se zabývá rozptylem světla na malých částicích, se nazývá Mieova teorie. Když je velikost částice mnohem větší než vlnová délka světla, využívá se Fraunhoferovy aproximace, kdy částice pohlcuje množství světelné energie, která odpovídá dvojnásobku jejího průřezu.

Přístroj, který pracuje na tomto principu je ANALYSETTE 22 MicroTec plus. Přístroj se skládá z centrální měřicí jednotky a dispergačního modulu. Celkový rozsah měření velikosti částic se pohybuje v rozmezí 0,08 – 2000 μm . Laserová difrakce, pracuje s laserovým světlem, které dopadá na částice a je vychýleno za svého původního směru. V závislosti na velikosti a optických vlastnostech částice se světlo rozptyluje do jistého prostorového úhlu. Z takto získaného spektra se poté pomocí zpětné metody vypočítá rozdělení částic dle velikosti. Na Obr. 5 je vidět koncept zastíněného paprsku. V horní části obrázku není přítomen žádný vzorek, proto je intenzita fotodiódou 100 %. Po přidání vzorku je intenzita snížena o zmíněné zastínění paprsku.



Obr. 5 Koncept zastínění paprsku

Obr. 6 Popel, 45 μm

Laserový analyzátor zobrazuje výsledky v datových tabulkách, kde k příslušnému rozsahu velikosti částice je uvedeno procentuální zastoupení dané velikosti v celém měřeném vzorku. Všechny výsledky jsou zpracovávány i do podoby grafů. Na obrázku 6, jsou k vidění výsledky z laserové analýzy, a to popela, který byl odebrán na síť s velikostí oka 45 μm ze síťové analýzy. Z grafu jasně vyplývá, že se ve vzorku nacházel o velké množství menších částic než 45 μm .

Dynamický rozptyl světla

Dynamický rozptyl světla neboli fotonová korelační spektroskopie je metoda, která se používá pro měření submikronových částic, jejichž velikost je $< 1\mu\text{m}$. Existují přístroje, které využívají dynamický rozptyl světla, měří Brownův pohyb a uvádí jej do vztahu s velikostí částic. To se provádí osvětlením částic laserem a analyzováním fluktuací intenzity v rozptýleném světle.

ČÍTACÍ METODY**Mikroskopická obrazová analýza**

Cílem obrazové analýzy je redukce množství vizuálních informací obsažených v obraze na lehce interpretovatelné kvantitativní informace ve tvaru jednoduchých grafů nebo dokonce pouze několika hodnot. Pomocí optické mikroskopie lze spolehlivě změřit pouze rozměry větší než několik μm , a to vzhledem k difrakci okrajů vyskytující se u malých částic. Obrazová analýza se tradičně provádí se statickými mikrosnímky, ale dnes je již možné vyhodnocovat i dynamicky v reálném čase nebo v měřicích systémech. Obrazová analýza může být prováděna manuálně nebo automaticky

Coulterův princip

Coulterův princip měření byl vynalezen v 50. letech 20. stol. a v dnešní době je jednou z nejvíce rozšířených metod, které se využívají v lékařství a farmaceutickém odvětví. Tento princip je realizován v přístrojích, který se skládá z trubky s otvorem ponořeného do roztoku elektrolytu s nízkou koncentrací částic. Přístroj má dvě elektrody, jednu uvnitř a jednu vně otvoru a elektrický proud pak protéká mezi nimi přes elektrolytický roztok. Pokud nevodivá částice prochází otvorem, objem elektrolytu je nahrazen odpovídajícím objemem částice a vodivost pravděpodobně klesá. Počet vytvořených elektrických impulsů odpovídá počtu částic a amplituda impulsu objemu částice. Elektrická odezva je závislá na tvaru částice. Dolní limit velikosti je $0,4\ \mu\text{m}$ a je určen poměrem signálu a šumu, horní limit velikosti (stovky μm) sedimentací.

Optické čítání částic

Optické čítání částic je jedna z hlavních metod pro monitorování prostředí (vnější atmosféra, čisté prostory, kontrola čistoty atd.) a při kontrole jakosti určitých průmyslových výrobků v práškové formě. Pro tento způsob existují lehké přístroje.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] HEMERKA, Jiří a František HRDLIČKA. Emise z kotelen a ochrana ovzduš I. In: *Tzb info* [online]. 2004 [cit. 2012-12-12]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/2294-emise-z-kotelen-a-ochrana-ovzdusi-i>
- [2] PABST, W., GREGOROVÁ, E. Charakterizace částic a částicových soustav. Praha: Vysoká škola chemicko technologicka, 2007. s. 1-22
- [3] Firemní podklady firmy Fritsch k přístroji „ANALYSETTE 22“ MicroTec plus
- [4] ZÁRYBNICKÁ, Michaela. *Comparison of sieve analysis and laser diffraction fr size distribution of fine ash particles*. Brno: Vladislav Pokorný Litera, 2012. ISBN 978-80-214-4529-1.