Karakterizacija disperznog sustava metodom laserske difrakcije

Jozić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:557112

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

KARAKTERIZACIJA DISPERZNOG SUSTAVA METODOM LASERSKE DIFRAKCIJE

ZAVRŠNI RAD

ANA JOZIĆ

Matični broj: 1088

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

KARAKTERIZACIJA DISPERZNOG SUSTAVA METODOM LASERSKE DIFRAKCIJE

ZAVRŠNI RAD

ANA JOZIĆ

Matični broj: 1088

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

CHARACTERIZATION OF A DISPERSED SYSTEM BY LASER DIFFRACTION

BACHELOR THESIS

ANA JOZIĆ

Parent number: 1088

Split, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu Kemijsko-tehnološki fakultet
Preddiplomski studij kemijske tehnologije
Smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 23.11.2018.

Mentor: Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić
Pomoć pri izradi: Dr. sc. Antonija Čelan

KARAKTERIZACIJA DISPERZNOG SUSTAVA METODOM LASERSKE DIFRAKCIJE

Ana Jozić, 1088

Sažetak: Definiranje stanja grubodisperznog sustava zahtjeva prikaz sastava tog sustava, homogenost mješavine, kao i granulometrijsko stanje disperzne faze. Određivanje veličine i raspodjele veličina čestica često je ključno pri utvrđivanju ishoda proizvodnog procesa, ali i same kvalitete proizvoda. Različite veličine čestica, kao i različite raspodjele veličina tih čestica mogu značajno utjecati na odvijanje određenog procesa tj. na brzinu kemijske reakcije, sve vrste prijenosnih pojava, na stabilnost suspenzije, poroznost sloja i sl.

U ovom radu karakterizacija grubodisperznog sustava (kristali boraksa) provedena je dvjema metodama čiji se principi mjerenja značajno razlikuju: prosijavanjem i metodom laserske difrakcije. Jedan od zadataka rada bio je i upućivanje u rad uređaja za lasersku difrakciju *Horiba LA-300* pri čemu su istaknute prednosti i nedostaci navedenih metoda.

Ključne riječi: disperzni sustav, laserska difrakcija, prosijavanje, veličina čestica, raspodjela veličina čestica

Rad sadrži: 65 stranica, 36 slika, 6 tablica, 21 literaturnu referencu

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:
1. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – predsjednik
2. Dr. sc. Antonija Čelan – član
3. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić – mentor

Datum obrane: 20. rujan 2019. godine.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate study of Chemical Technology
Orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session no. 19 of November 23, 2018.

Mentor: Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof.
Technical assistance: Antonija Čelan, PhD

CHARACTERIZATION OF A DISPERSED SYSTEM BY LASER DIFFRACTION

Ana Jozić, 1088

Abstract: Characterization of a dispersed system requires information on the composition of a system, the homogeneity of the mixture as well as the granulometric properties of the dispersed phase. Key role in determination of the outcome of the production process, but also of the product quality, lies in the analysis of the particle size. Particle size distribution can have a major influence on the chemical reaction rate, all types of transfer phenomena, the suspension stability, the porosity of the layer etc. In this work, characterization of a dispersed system (borax crystals) was performed by two methods, sieving and laser diffraction, whose measurement principles differ significantly.

In addition, one of the tasks included was to examine the principle of operation of the measuring instrument - *Horiba LA-300* laser diffraction analyzer. In the end, advantages and disadvantages of both methods were discussed in detail.

Keywords: dispersed system, laser diffraction, sieving, particle size, particle size distribution

Thesis contains: 65 pages, 36 figures, 6 tables, 21 references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Miroslav Labor, PhD, Associate prof. chair person
2. Antonija Čelan, PhD member
3. Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof. supervisior

Defence date: November 20, 2019
Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Rad je izrađen u laboratoriju Zavoda za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod vodstvom prof. dr. sc. Nenada Kuzmanića i uz pomoć dr. sc. Antonije Čelan, poslijedoktorandice, u razdoblju od 01. travnja do 21. lipnja 2019. godine.

Najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću na velikoj pomoći i vremenu koje mi je posvetio tijekom izrade ovog rada.

Također zahvaljujem dr. sc. Antoniji Čelan na savjetima i pruženoj pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela te pisanja završnog rada.

Mojoj obitelji

ZADATAK

1. Izvršiti granulometrijsku karakterizaciju zadanog partikulskog sustava (uzorak kristala boraksa) metodom prosijavanja.

2. Prikazati rezultate analize funkcijom gustoće raspodjele i kumulativnom funkcijom te karakterističnim veličinama funkcija raspodjele.

3. Izvršiti granulometrijsku karakterizaciju partikulskog sustava (uzorak kristala boraksa) metodom laserske difrakcije uz uporabu uređaja *Horiba LA-300*.

4. Detaljno razraditi i opisati princip rada uređaja *Horiba LA-300* te prikazati načine prezentacije rezultata ovom metodom.

5. Navesti prednosti i nedostatke korištenih metoda za granulometrijsku karakterizaciju zadanog partikulskog sustava.

SAŽETAK

KARAKTERIZACIJA DISPERZNOG SUSTAVA METODOM LASERSKE DIFRAKCIJE

Definiranje stanja grubodisperznog sustava zahtjeva prikaz sastava tog sustava, homogenost mješavine, kao i granulometrijsko stanje disperzne faze. Određivanje veličine i raspodjele veličina čestica često je ključno pri utvrđivanju ishoda proizvodnog procesa, ali i same kvalitete proizvoda. Različite veličine čestica, kao i različite raspodjele veličina tih čestica mogu značajno utjecati na odvijanje određenog procesa tj. na brzinu kemijske reakcije, sve vrste prijenosnih pojava, na stabilnost suspenzije, poroznost sloja i sl.

U ovom radu karakterizacija grubodisperznog sustava (kristali boraksa) provedena je dvjema metodama čiji se principi mjerenja značajno razlikuju: prosijavanjem i metodom laserske difrakcije. Jedan od zadataka rada bio je i upućivanje u rad uređaja za lasersku difrakciju *Horiba LA-300* pri čemu su istaknute prednosti i nedostaci navedene metode.

Ključne riječi: disperzni sustav, laserska difrakcija, prosijavanje, veličina čestica, raspodjela veličina čestica

SUMMARY

CHARACTERIZATION OF A DISPERSED SYSTEM BY LASER DIFFRACTION

Characterization of a dispersed system requires information on the composition of a system, the homogeneity of the mixture as well as the granulometric properties of the dispersed phase. Key role in determination of the outcome of the production process, but also of the product quality, lies in the analysis of the particle size. Particle size distribution can have a major influence on the chemical reaction rate, all types of transfer phenomena, the suspension stability, the porosity of the layer etc. In this work, characterization of a dispersed system (borax crystals) was performed by two methods, sieving and laser diffraction, whose measurement principles differ significantly.

In addition, one of the tasks included was to examine the principle of operation of the measuring instrument - Horiba LA-300 laser diffraction analyzer. In the end, advantages and disadvantages of both methods were discussed in detail.

Keywords: dispersed system, laser diffraction, sieving, particle size, particle size distribution

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. Disperzni sustavi 3

1.2. Karakterizacija grubodisperznih sustava 4

1.2.1. Sastav grubodisperznog sustava 4

1.2.2. Homogenost mješavine (stanje izmiješanosti) 6

1.2.3. Stanje disperznosti (granulometrijsko stanje) 7

1.2.3.1. Kvantitativno definiranje količinske raspodjele veličina čestica .. 8

1.2.3.2. Prikaz količinske raspodjele veličina čestica (tzv. funkcije raspodjele) 12

1.2.3.3. Karakteristične veličine funkcija raspodjele 16

1.2.4. Kvalitativni opis oblika čestica 21

1.4. Metode određivanja raspodjele veličina čestica 23

1.4.1. Analiza pomoću sita 25

1.4.2. Analiza laserskom difrakcijom 27

2. EKSPERIMENTALNI DIO 31

2.1. Metodologija 32

2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimenta 32

2.1.3. Provedba granulometrijske karakterizacije boraksa prosijavanjem . 34

2.1.3. Provedba granulometrijske karakterizacije boraksa laserskom difrakcijom 34

2.2. Rezultati rada 35

2.2.1. Granulometrijska karakterizacija partikulskog sustava (boraksa) prosijavanjem 35

2.2.2. Granulometrijska karakterizacija partikulskog sustava (boraksa) laserskom difrakcijom uz uporabu uređaja *Horiba LA-300* 41

2.2.2.1. Podešavanje postavki uređaja *Horiba LA-300* za provedbu analize raspodjele veličina čestica laserskom difrakcijom 41

2.2.2.2. Provedba analize raspodjele veličina čestica uređajem *Horiba LA-300* 47

2.2.2.3. Rezultati granulometrijske karakterizacije uzorka boraksa laserskom difrakcijom 50

3. RASPRAVA 54

4. ZAKLJUČCI 64

5. LITERATURA..... 63

UVOD

Tehnologija čestica, koja se naziva i partikulska tehnologija, usmjerena je na analizu disperznih sustava. Čestice u disperznim sustavima mogu biti u bilo kojem agregatnom stanju (čvrsto, kapljevito, plinovito), a dispergirane su unutar određene kontinuirane faze. Kontinuirana faza (kapljevina ili plin) može imati bitan utjecaj na odvijanje cjelokupnog procesa, ali isto tako može biti bez ikakvog značaja. Svojstva disperzne faze usko su povezana s procesnim uvjetima. Mehaničkim makroprocesom može se znatno promijeniti stanje izmiješanosti nazočnih faza, kao i stanje disperznosti. U većini industrijskih procesa nazočne su čestice veličine od 10^{-6} do 10^{-3} m koje su okarakterizirane kao grubodisperzni sustavi. Analiza grubodisperznih sustava zahtjeva opis primarnih svojstava čestica (veličina i raspodjela, oblik, mikrostruktura, osobine površine, itd.) i kontinuirane faze, odnosno fluida (gustoća i viskoznost). Jedno od najvažnijih fizikalnih svojstava čestica je njihova veličina. Određivanje veličine i raspodjele veličina čestica često je ključno pri utvrđivanju ishoda proizvodnog procesa i same kvalitete proizvoda. Različite veličine čestica kao i različita raspodjela tih veličina mogu značajno utjecati na svojstva i pojave u pojedinom procesu. Između ostalog utječu na brzinu kemijske reakcije, sve vrste prijenosnih pojava (posebno prijenos tvari), na stabilnost suspenzije kao i poroznost, odnosno gustoću pakiranja.

U ovom radu izvršena je granulometrijska karakterizacija grubodisperznog sustava tj. kristala boraksa, metodom prosijavanja i metodom laserske difrakcije. Cilj je bio usporediti te dvije metode i istaknuti njihove prednosti i nedostatke, s obzirom na to da se granulometrijsko stanje tim metodama određuje potpuno različitim principima.

1. OPĆI DIO

1.1. Disperzni sustavi

Disperzni sustavi predstavljaju heterogene smjese u kojima je jedna ili više tvari raspršena u nekoj drugoj tvari i to u obliku čestica, kapljica ili mjehurića. Kod dispreznih sustava se razlikuju disperzna faza, koju čini raspršena tvar, i disperzno sredstvo u kojem je ta tvar raspršena tzv. kontinuirana faza. Disperzna faza može biti u bilo kojem agregatnom stanju (čvrste čestice, kapljice i mjehurići), dok je disperzno sredstvo uglavnom u kapljevitom ili plinovitom stanju.

Disperzni sustavi mogu se smatrati:

- *homogenima* (monofaznima) ako između disperzne faze i disperznog sredstva ne postoji granična površina (prave otopine), te
- *heterogenima* (višefaznima) ako između raspršene tvari i disperznog sredstva postoji granična površina.

S obzirom na veličinu elemenata disperzne faze, disperzni sustavi se dodatno dijele na:

- *molekularno disperzne sustave (prave otopine)* čija je veličina elemenata disperzne faze manja od 10^{-8} m,
- *koloidno disperzne sustave (solovi)* čija je veličina elemenata disperzne faze od 10^{-8} do 10^{-6} m,
- *grubodisperzni sustavi (suspenzije)* čija je veličina elemenata disperzne faze iznad 10^{-6} m.

U većini industrijskih procesa nazočne su čestice veličine od 10^{-6} do 10^{-3} m, odnosno 1-1000 μm, što ulazi u kategoriju grubodisperznih sustava. U nastavku ovog rada bit će razmatrani isključivo ti sustavi.[1]

1.2. Karakterizacija grubodisperznih sustava

Karakterizacija grubodisperznih sustava predstavlja opis primarnih svojstava čestica (veličina čestica, raspodjela veličina čestica, osobine površine, oblik čestica, itd.), te opis primarnih svojstava kontinuirane faze (gustoća i viskoznost fluida). Općenito se može reći da definiranje, odnosno potpunija karakterizacija grubodisperznih sustava zahtjeva određivanje[1-3]:

- sastava grubodisperznog sustava,
- homogenost mješavine (stanje izmiješanosti),
- stanje disperznosti (granulometrijsko stanje).

1.2.1. Sastav grubodisperznog sustava

Sastav grubodisperznih sustava definiran je količinom komponenti ili faza prisutnih u promatranom sustavu. Kod sustava s relativno „slobodnom“ disperznom fazom, sastav se izražava masenim ili volumnim udjelom disperzne faze:

$$\varphi = \frac{V_d}{V_d + V_k} \quad (1)$$

gdje je:

V_d – volumen disperzne faze (m^3),

V_k – volumen kontinuirane faze (m^3) .

Za grubodisperzne sustave u kojima je zbog povećanog volumnog udjela disperzne faze, ograničeno kretanje čestica, sastav grubodisperznog sustava izražava se vanjskom volumnom poroznošću, koja se obično naziva samo poroznost, ε:

$$\varepsilon = \frac{V_d}{V_d + V_k} \qquad (2)$$

Ovakvi sustavi nazivaju se još i *pakovanjima*, odnosno *poroznim slojevima*. Vrijednosti proznosti nekog pakovanja ovise o veličini i obliku čestica te o strukturi pakovanja. U realnim sustavima očekuju se tzv. *slučajna pakovanja čestica*. U tablici 1 prikazane su vrijednosti volumne poroznosti za neke partikulske sustave.

Tablica 1. Primjeri vrijednosti poroznosti nekih grubodisperznih sustava.

Sustav	$\boldsymbol{\varepsilon}$
Riječni pijesak	0,39 – 0,40
Ugljena prašina	0,44 – 0,66
Filtarski kolač	0,50 – 0,90
Briketi	0,05 – 0,20

1.2.2. Homogenost mješavine (stanje izmiješanosti)

Homogenost mješavine u uskoj je vezi sa stupnjem izmiješanosti sustava tj. sa kvalitetom miješanja. Karakterizirano je odstupanjima udjela pojedinih komponenata ili faza u odabranim točkama sustava u odnosu na njihov prosječni udjel u cijelom sustavu. Homogenost mješavine definirana je kao odnos standardne devijacije potpuno slučajno izmiješanog uzorka (σ_{min}) i standardne devijacije uzorka nakon nekog vremena miješanja (σ):

$$H = \frac{\sigma_{min}}{\sigma} \tag{3}$$

Standardna devijacija, σ, ili varijanca σ^2, se određuje mjerenjem volumnog udjela uzorka $\varphi_{p,i}$ u raznim segmentima procesnog prostora:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n}(\varphi_{p,i} - \varphi)^2 \tag{4}$$

gdje je:

φ – poznati sastav mješavine,

$\varphi_{p,i}$ – sastav mješavine u uzorku *i*,

N – broj uzoraka.

U slučaju da je sadržaj mješavine, φ nepoznat, određuje se srednja vrijednost volumnog udjela $\varphi_{p,sr}$ pomoću lokalnih volumnih udjela određenih na različitim točkama u sustavu[4]:

$$\varphi_{p,sr} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n}\varphi_{p,i} \quad (5)$$

iz čega proizlazi da je:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{n}(\varphi_{p,i} - \varphi_{p,sr})^2 \quad (6)$$

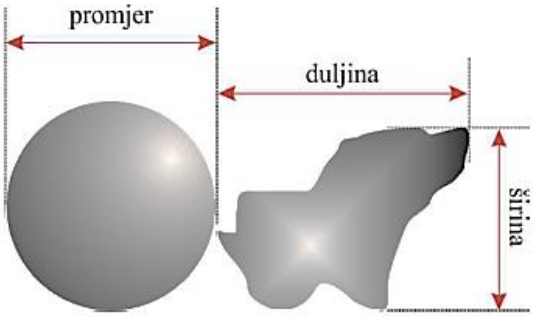
1.2.3. Stanje disperznosti (granulometrijsko stanje)

Određivanje stanja disperznosti, tj. veličine i raspodjele veličina čestica često je ključno pri utvrđivanju ishoda proizvodnog procesa i same kvalitete proizvoda. Različitost u raspodjeli veličina čestica može utjecati na brzinu kemijske reakcije, brzinu otapanja, stabilnost suspenzije, itd. Poznavanje raspodjele veličina čestica ima veliku važnost kod određivanja stanja disperznosti. Definiranje stanja disperznosti obuhvaća:

- kvantitativno definiranje količinske raspodjele finoće grubodisperzne faze te
- kvalitativni opis oblika čestica.

1.2.3.1. Kvantitativno definiranje količinske raspodjele veličina čestica

Kvantitativni opis zahtjeva poznavanje raspodjele veličina čestica koje imaju jednake fizičke karakteristike. U koliko su čestice sferičnog oblika, one se mogu opisati jednom veličinom, tj. njihovim promjerom. Međutim, za opis nepravilnih čestica nužno je koristiti više karakterističnih dimenzija, kao što je to prikazano na slici 1.[1,5]



Slika 1. Sferična čestica i projekcija nepravilne čestice.

Kao deskriptori pri opisu nepravilnih čestica obično se koriste:

- ekvivalentni promjeri kugle,
- ekvivalentni promjeri kruga te
- statistički promjeri.

Ekvivalentni promjeri kugle su:

- **volumni promjer (x_V)** koji predstavlja promjer zamišljene kugle koja ima isti volumen, *V*, kao analizirana nepravilna čestica:

$$V = \frac{x_v^3 \cdot \pi}{6} \rightarrow x_v = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V}{\pi}} \tag{7}$$

- **površinski promjer (x_S)** koji predstavlja promjer zamišljene kugle koja ima istu površinu, *S*, kao analizirana nepravilna čestica:

$$S = x_s^2 \cdot \pi \rightarrow x_s = \sqrt{\frac{S}{\pi}} \tag{8}$$

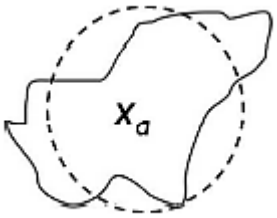
- **Stokesov promjer (x_{St})** koji predstavlja promjer zamišljene kugle koja ima istu brzinu, v_{St}, taloženja kao analizirana nepravilna čestica:

$$v_s = \frac{v_{St}^2(\rho_č - \rho_f) \cdot g}{18\mu} \rightarrow v_{St} = \sqrt{\frac{18 \cdot \mu \cdot v_s}{g \cdot (\rho_č - \rho_f)}} \tag{9}$$

Ekvivalentni promjeri kruga su:

- **promjer projicirane površine (x_a)** koji predstavlja promjer kruga koji ima istu površinu kao i projicirana površina nepravilne čestice (*slika* 2):

$$A = \frac{x_a^2 \cdot \pi}{4} \rightarrow x_a = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}} \quad (10)$$



Slika 2. Usporedba kruga i projekcije nepravilne čestice.

- **promjer sita (x_{sita})** koji predstavlja promjer otvora sita na kojem se zadržava čestica pri određenim uvjetima prosijavanja.

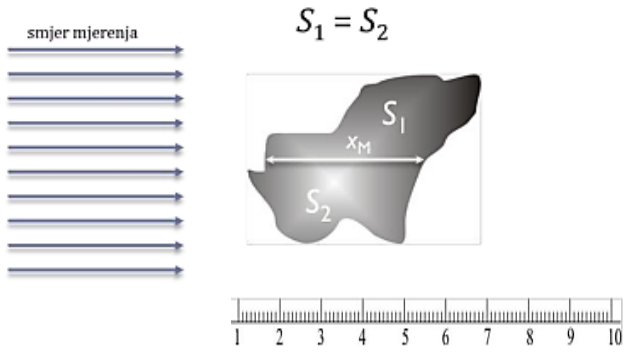
Statistički promjeri

Statistički promjeri koriste se za kvantitativno iskazivanje pripadajućih veličina kada se veličine čestica određuju metodom mikroskopiranja u kombinaciji s analizom mikroskopske slike.

Određivanje veličine čestica statističkim promjerom svodi se na mjerenje linearne dimenzije (geometrijske karakteristike) promatranog sustava paralelne s utvrđenim smjerom mjerenja.

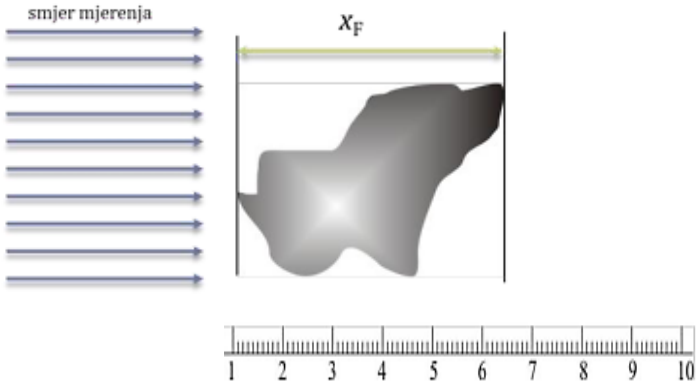
Najčešće korišteni statistički promjeri su:

- **Martinov promjer (x_M)** koji predstavlja duljinu koja raspolovljava sliku čestice, a paralelna je sa smjerom mjerenja.



Slika 3. Martinov promjer.

- **Feretov promjer (x_F)** koji se definira kao udaljenost paralelnih tangenti na suprotnim stranama čestice, okomitih na smjer mjerenja.



Slika 4. Feretov promjer.

1.2.3.2. Prikaz količinske raspodjele veličina čestica (tzv. funkcije raspodjele)

Količinska raspodjela veličina čestica može se prikazati histogramski (diskretizirani oblik) ili pomoću kontinuirane krivulje (ako su veličinski intervali dovoljno mali).

Količinske raspodjele, izražene brojem čestica, masom ili volumenom, moguće je grafički prikazati pomoću funkcije gustoće raspodjele te kumulativne funkcije.

Funkcija gustoće raspodjele prikazuje ovisnost funkcije gustoće raspodjele, $\boldsymbol{q_r(x_i)}$, o srednjoj veličini frakcije, čestica $\bar{x}_i$. Općenito, funkcija $q_r(x_i)$, predstavlja udjel čestica u intervalu veličina od x do $x + dx$ (Δx_i):

$$q_r(x_i) = \frac{\frac{m(x_i)}{m_{uk}}}{\Delta x_i} \tag{11}$$

gdje je:

$m(x_i)$ – masa čestica u intervalu veličina Δx_i (g),

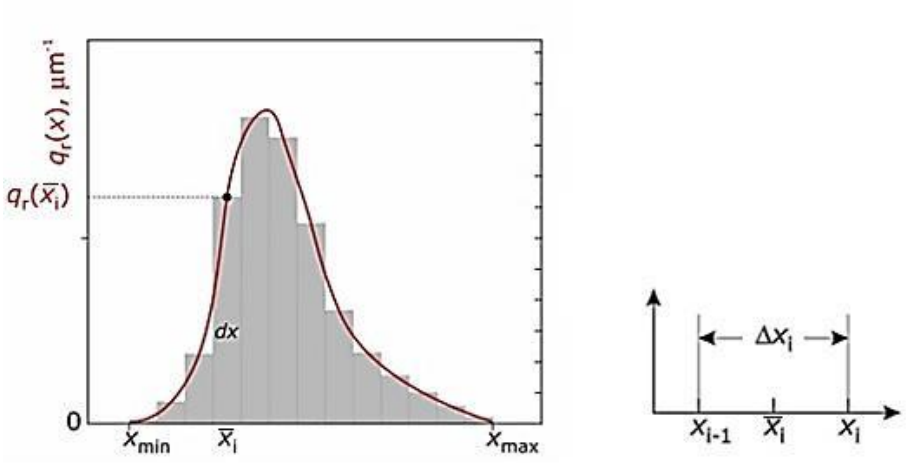
m_{uk}– ukupna masa uzorka (g),

Δx – interval veličina čestica (μm).

Srednja veličina frakcije čestica, $\bar{x}_i$, predstavlja srednju vrijednost intervala veličina dvaju susjednih sita, koji se računa prema izrazu:

$$\overline{x}_i = \frac{x_i + x_{i-1}}{2} \tag{12}$$

Primjer funkcije gustoće raspodjele prikazan je na slici 5.



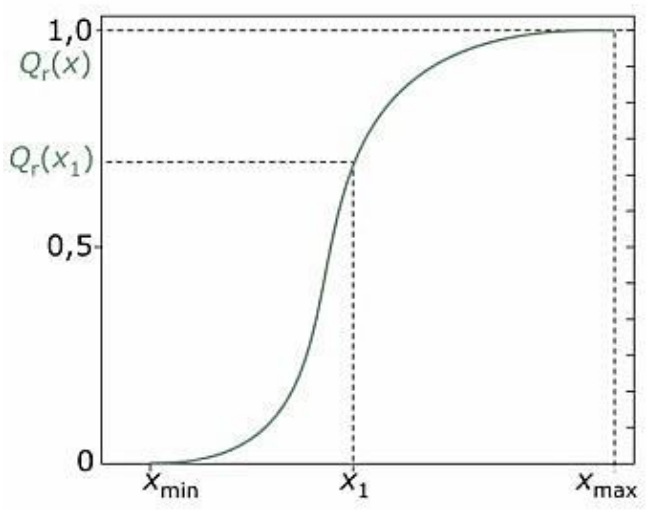
Slika 5. Funkcija gustoće raspodjele.

Kumulativna funkcija raspodjele, $\boldsymbol{Q_r}$ $(\boldsymbol{x_i})$, ukazuje koliki je udjel čestica manjih od oznake finoće (veličine) x_i u analiziranom uzorku.

Određuje se na sljedeći način:

$$Q_r(x_i) = \sum_{i=1}^{n} \frac{m(x_i)}{m_{uk}} \qquad (13)$$

Primjer kumulativne funkcije raspodjele prikazan je na slici *6*.



Slika 6. Kumulativna funkcija raspodjele.

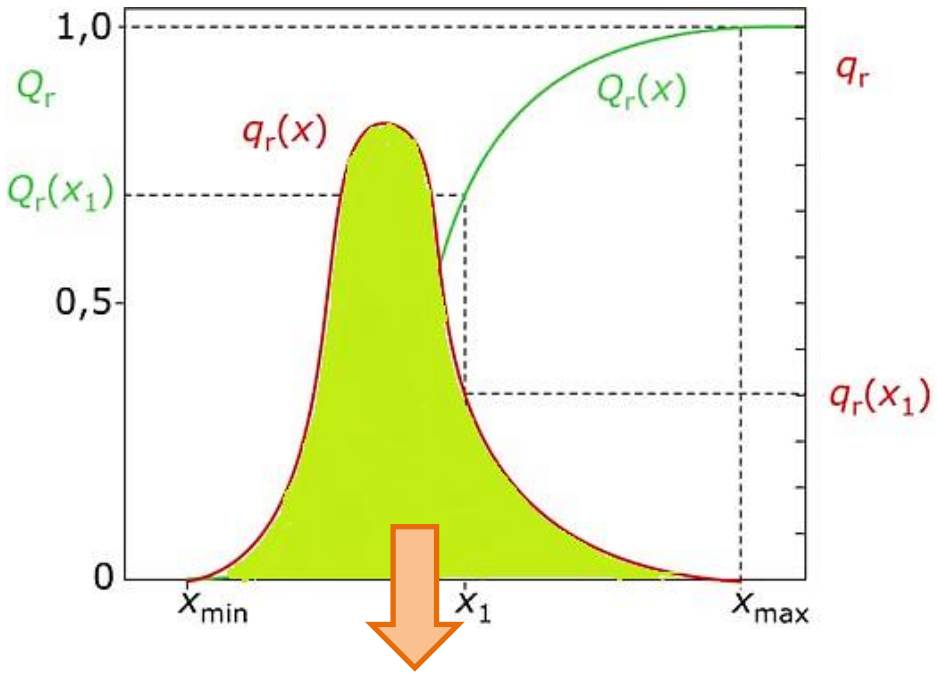
Dvije navedene funkcije raspodjele diferenciranjem i integriranjem se prevode jedna u drugu:

$$q_r(x_i) = \frac{dQ_r(x_i)}{dx} \tag{14}$$

odnosno,

$$Q_r(x) = \int_{x_{min}}^{x_i} q_r(x_i)dx \tag{15}$$

Odnos tih funkcija prikazan je na slici 7.



$$Q_r(x) = \int_{x_{min}}^{x_{max}} q_r(x_i)dx = 1$$

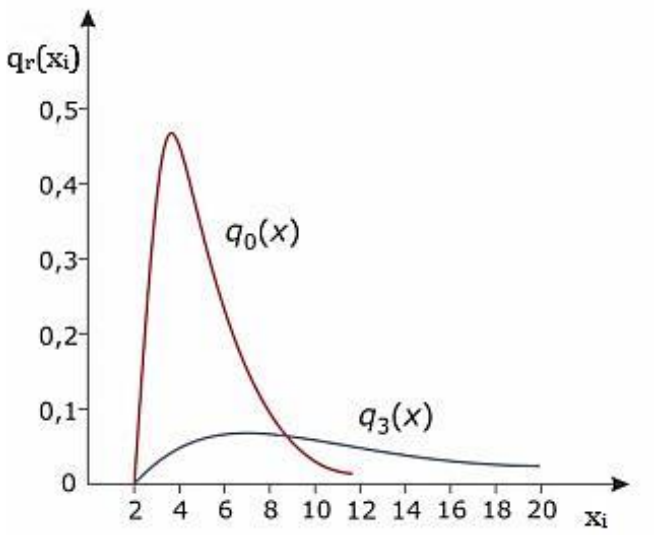
Slika 7. Međusobni odnos funkcije gustoće raspodjele i kumulativne funkcije raspodjele.

U navedenim funkcijama indeks ***r*** označava vrstu raspodjele tj. ***količinsku raspodjelu*** (tablici 2).

Tablica 2. Oznake i značenje količinskih raspodjela.

r	***Vrsta raspodjele***	***Značenje***
0	Brojčana	Brojčani udjel čestica veličine x u nekom intervalu veličina.
1	Duljinska	Omjer sume duljina čestica veličine x i ukupne duljine.
2	Površinska	Omjer sume površina čestica veličine x i ukupne površine svih čestica.
3	Volumna Masena	Volumni (maseni) udjel čestica veličine x u nekom intervalu veličina.

Dakle, raspodjela veličina čestica može biti izražena udjelom broja, volumena, mase, površine ili duljine čestica što dovodi do različitog oblika krivulje raspodjele, te je neophodno kod prikaza funkcije raspodjele navesti i odgovarajući indeks ***r***.[6,7]



Slika 8. Primjer prikaza brojčane i volumne raspodjele veličina čestica istog uzorka.

1.2.3.3. Karakteristične veličine funkcija raspodjele

Iz grafičkih prikaza funkcija raspodjele moguće je odrediti sljedeće veličine, bitne pri opisu stanja disperznosti partikulskog sustava (slika *9*)[8]:

- ***Mod,*** $\boldsymbol{x_{h,r}}$, (*eng.* mode), predstavlja najučestaliju veličinu u analiziranom partikulskom sustavu, a odgovara vrhu krivulje funkcije gustoće raspodjele.

- ***Srednji promjer,*** $\boldsymbol{\overline{x}_r^k}$, (*eng.* mean), definira se ovisno o načinu određivanja i iskazivanja raspodjele te se razlikuje veći broj srednjih promjera, koji će kasnije biti detaljno objašnjeni.

- ***Medijan,*** $\boldsymbol{x_{50,r}}$ ili $\boldsymbol{x_{0.5,r}}$, (*eng.* median), predstavlja veličinu čestica od kojih 50 % čestica ima manji, odnosno veći promjer.

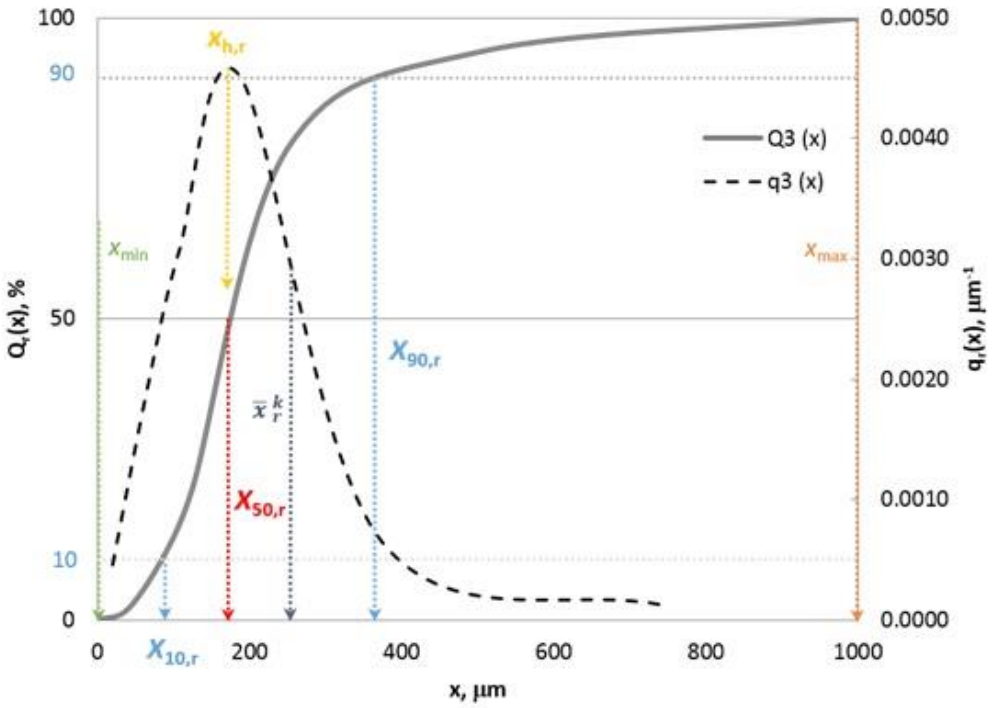
- ***Minimalna veličina čestice,*** $\boldsymbol{x_{min}}$, koja se može pojaviti u analiziranom uzorku.

- ***Maksimalna veličina čestice,*** $\boldsymbol{x_{max}}$, koja se može pojaviti u analiziranom partikulskom sustavu.

- ***Kvantili*** predstavljaju veličine čestica koje odgovaraju odabranom kumulativnom udjelu. Najviše korišteni kvantili su: x_{10}, x_{50} (medijan) i x_{90}. Dakle, x_{10} predstavlja veličinu čestica od koje je 10% čestica u cjelokupnom uzorku manje od te veličine.

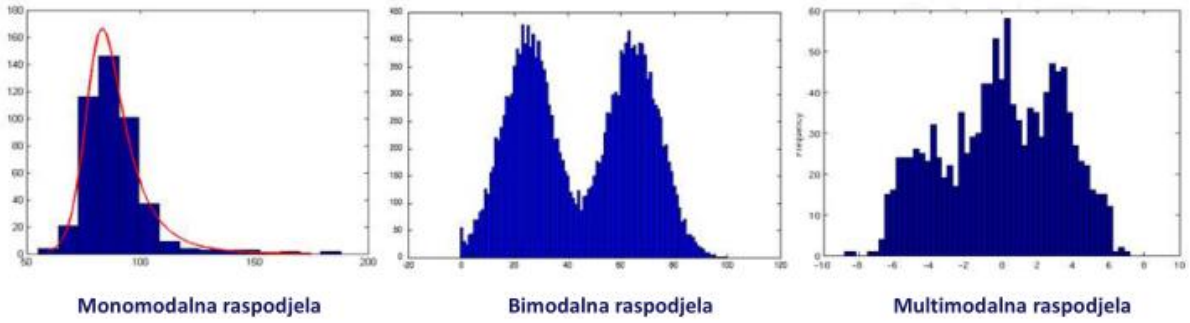
- ***Širina raspodjele*** (*eng.* span) ukazuje na raspon veličina čestica zastupljenih u analiziranom uzorku:

$$Širina\ raspodjele = \frac{x_{90} - x_1}{x_{50}} \tag{16}$$



Slika 9. Karakteristične veličine funkcija raspodjele.

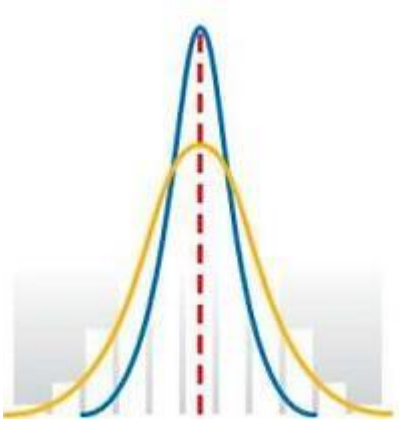
Raspodjele koje imaju samo jednu učestalu veličinu nazivaju se *monomodalne*, one s dvije učestale veličine nazivaju se *bimodalne*, dok se raspodjele s više od dvije učestale veličine nazivaju *multimodalnim raspodjelama*.



Slika 10. Prikaz različitih vrsta raspodjele.

Radi jednostavnosti, raspodjela veličina čestica može se iskazati samo jednom veličinom tj. određenom ***statističkom veličinom*** ili različitim ***srednjim promjerima***. Opisivanje raspodjele na ovaj način za prednost ima jednostavno povezivanje svojstava disperzne faze s procesnim uvjetima, ali ne daje dovoljno podataka o samoj raspodjeli.

Od statističkih veličina najčešće se koristi medijan. Međutim, raspodjele različite širine mogu imati istu vrijednost medijana i moda, što je slučaj kod simetričnih raspodjela (slika *11*).



Slika 11. Primjer moda i medijana kod simetrične raspodjele različite širine.

Srednji promjeri (*eng.* mean) u obzir uzimaju veličinu čestica kao i njihov udjel u analiziranom uzorku, te daju bolji uvid u raspodjelu veličina čestica u odnosu na statističke veličine.[9]

Srednji promjer čestica nekog partikulskog sustava općenito se može iskazati na sljedeći način:

$$\bar{x}_r^k = \int_{x_{min}}^{x_{max}} x_i^k \cdot q_r(x_i) \cdot dx \qquad (17)$$

odnosno,

$$\bar{x}_r^k = \sum_{i=1}^{N} x_i^k \cdot \Delta Q_r(x_i) \qquad (18)$$

gdje je:

k – eksponent koji ukazuje radi li se o aritmetičkom (*k* = 1), površinskom (*k* = 2), ili volumnom (*k* = 3) promjeru,

r – način prikaza količinske raspodjele (*r* = 1–3),

$\Delta Q_r(x_i)$ – kumulativni udjel čestica manjih od veličine x_i.

Tako npr. ukoliko se koristi masena raspodjela (*r*=3), mogu se razlikovati sljedeći srednji promjeri:

- srednji aritmetički promjer:

$$\bar{x}_3 = \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \Delta Q_3(x_i) \qquad (19)$$

(Napomena: Srednji aritmetički promjer odnosi se na srednji promjer čestica u određenom intervalu veličina.)

- srednji površinski promjer:

$$\bar{x}_3^2 = \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot \Delta Q_3(x_i) \qquad (20)$$

- srednji volumni promjer:

$$\bar{x}_3^3 = \sum_{i=1}^{N} x_i^3 \cdot \Delta Q_3(x_i) \tag{21}$$

U statistici, ove srednje vrijednosti nazivaju se momentima i označavaju se kao:

$$M_{k,r} = \bar{x}_r^k \tag{22}$$

Iz podataka za raspodjelu veličine čestica, $q_3(x_i)$, oblik (ψ_{Wa}) i gustoću čestica (ρ) može se izračunati i specifična površina analiziranog uzorka (S_m) partikulskog sustava:

$$S_m = \frac{6}{\psi_{Wa} \cdot \rho} \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{q_3(x)}{x} dx \tag{23}$$

S_m predstavlja specifičnu površinu izraženu po masi uzorka ($m^2 kg^{-1}$).

Specifična površina može biti izražena po masi (*jed.* 24) ili po volumenu (*jed.* 25) uzorka:

$$S_m = \frac{6}{\psi_{Wa} \cdot \rho} \sum_{i=1}^{N} \frac{\Delta Q_3(x_i)}{\bar{x}_i} \tag{24}$$

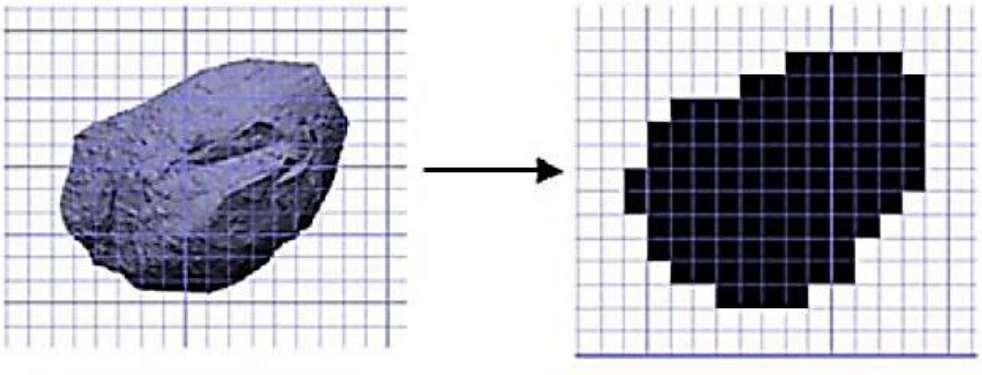
$$S_V = \frac{6}{\psi_{Wa}} \sum_{i=1}^{N} \frac{\Delta Q_3(x_i)}{\bar{x}_i} \quad (25)$$

Značenje veličine ψ_{Wa}bit će podrobnije opisano u sljedećem poglavlju.

1.2.4. Kvalitativni opis oblika čestica

Izraziti oblik čestice znači prikazati obris čestice, koji je rezultanta spojnica svih točaka na njenoj površini i neovisan je o veličini čestica. Izražava se uglavnom odnosom karakterističnih dimenzija i faktorima oblika.

Oblik se najčešće određuje analizom slike pri čemu se trodimenzionalni objekti prevode u dvodimenzionalne projekcije (slika *12*). Najjednostavnije izražavanje oblika je na temelju geometrijskih odnosa čestica. Izometrični oblik čestice podrazumijeva jednako „proširenje“ čestice u svim smjerovima, dok neizometrične čestice imaju bitno različite dimenzije u različitim smjerovima.



Slika 12. Trodimenzionalni objekt i njegova dvodimenzionalna projekcija.

Oblik čestice moguće je izraziti odnosom njezinih karakterističnih duljina i to veličinama poput:

- *izduženosti* koja predstavlja odnos duljine (L) i širine (B),
- *spljoštenosti* koja daje odnos širine (B) i debljine čestice (T),
- *omjera F* tj. omjera minimalne i maksimalne vrijednosti Feretovog promjera (prema ISO 9276-6),
- *inverzne vrijednosti omjera F* te
- *zaobljenosti* koja ukazuje na odstupanje zaobljenosti čestica od sferičnog oblika.

Pri opisu oblika čestica vrlo često se koriste i faktori oblika. To su bezdimenzijske veličine koje se definiraju kao odnos mjerljivih svojstava čestica – geometrijskih ili dinamičkih. Najčešći faktor oblika je *Wadellov faktor sferičnosti*, koji izražava odnos ekvivalentnih promjera:

$$\psi_{Wa} = \left(\frac{x_V}{x_S}\right)^2 \tag{26}$$

Kada se govori o sedimentaciji u gravitacijskom polju, izuzetno je važno definiranje *dinamičkog faktora oblika* koji je izražen odnosom[10-12]:

$$K_\psi = \left(\frac{x_V}{x_{St}}\right)^2 \tag{27}$$

U izrazima 26 i 27, x_V predstavlja volumni promjer, a x_S površinski promjer čestice, dok x_{St} Stokesov promjer.

1.4. Metode određivanja raspodjele veličina čestica

Potreba za određivanjem veličina čvrstih čestica i njihove raspodjele susreće se u nizu tehnologija, budući da su karakteristike finalnog proizvoda determinirane veličinom čestica, njihovi oblikom i raspodjelom pojedinih frakcija čestica.

Za određivanje veličina i raspodijele veličina čestica postoje dva osnovna principa:

- fizička separacija određene količine čestica unutar određenih granica veličina čestica,
- određivanje bez fizičke separacije.

U prvu grupu spadaju *analiza pomoću sita* i *analiza elutrijacijom*, dok u drugu *mikroskopsko određivanje*, *sedimentacijska analiza* i *analiza laserskom difrakcijom*. Kada se za isti uzorak primjenjuju različite metode određivanja raspodjele veličine čestica, dobiju se i različiti rezultati. Razlog tomu je taj što je oblik čestica najnesigurniji čimbenik u ponašanju prilikom razdvajanja čestica na pojedine frakcije pomoću različitih metoda. Zbog toga samo ista metoda za isti materijal, daje reproducibilne vrijednosti.

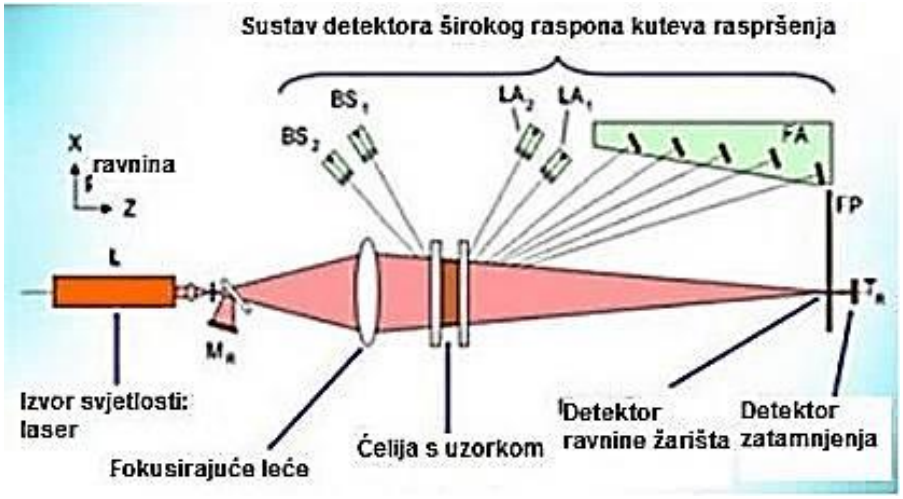
Kao što je prethodno navedeno, analiza pomoću sita i analiza elutrijacijom su metode kod kojih se kolektiv čestica fizički dijeli na niz frakcija približno jednakih veličina pa je tako:

- ***analiza pomoću sita*** je najbrža i najjednostavnija metoda za odjeljivanje čestica unutar uskih granica. Veoma je pogodna za određivanje veličina čestica u granicama od 44 μm do 1000 μm. Serije sita koje se u tu svrhu koriste su strogo standardizirane;

- ***analiza elutrijacijom*** pogodna je za određivanje veličine čestica u granicama od 0,06 do 0,005 mm. Zasniva se na odjeljivanju čestica iste gustoće u grupe jednake veličine u struji fluida konstantne brzine. U fluidu gravitacija djeluje na slobodno suspendirane čestice i daje im ubrzanje, suprotno ovim silama javlja se sila trenja koja usporava pad čestica. Posljedica toga je uspostava konstantne brzine koja je funkcija gustoće i promjera čestica. Najznačajniji uređaj u kojem se provodi ova vrsta analize čestica je Rollerov analizator.

Mikroskopsko određivanja, sedimentacijska analiza i analiza veličine čestica laserskom difrakcijom svrstane su u grupu određivanja veličine čestica bez fizičke separacije pa tako:

- ***mikroskopsko određivanje*** daje rezultate najbliže stvarnima, a pogodno je za određivanje veličine čestica od 0,005 mm uspoređivanjem sa skalom linearne dimenzije čestica ili pak svrstavanjem čestica po veličini na osnovu jedne ili više dimenzija. Obično se izvodi na standardnom optičkom mikroskopu (grublje čestice) ili na elektronskom mikroskopu (finije čestice). Dimenzija čestice ovisi o njenoj orijentaciji na predmetnom stakalcu,
- ***sedimentacijska analiza*** najčešće je korištena metoda za određivanje veličine i raspodjele čestica od 0,001 mm. Temelj ove metode je određivanje veličine čestica po Stokesovom zakonu i mjerenje smanjenja koncentracije u određenoj ravnini ili iznad određene ravnine i to tijekom same sedimentacije,
- ***analiza laserskom difrakcijom*** temelji se na činjenici da čestice prolaskom kroz izvor svjetlosti, odnosno lasersku zraku, raspršuju svjetlo pod kutom koji se logaritamski povećava sa smanjenjem veličine čestica (slika *13*). Pogodna je za vrlo precizno određivanje veličine u rasponu od 0,02 μm do 2000 μm.[6,13]



Slika 13. Prikaz metode laserske difrakcije.

S obzirom na to da su u eksperimentalnom dijelu ovog rada korištene dvije tehnike određivanja raspodjele veličina čestica određenog partikulskog sustava: *prosijavanje* i *analiza laserskom difrakcijom*, one su u daljnjem tekstu podrobnije opisane.

1.4.1. Analiza pomoću sita

Metoda prosijavanja naziva se i direktnom metodom određivanja veličine čestica, iako se čestice fizički separiraju unutar granica određenih veličinom dvaju susjednih sita. Ona je jedna od najjednostavnijih konvencionalnih metoda analize veličine čestica u praksi. Pogodna je za određivanje u granicama od 44 μm do 1000 μm, a serije sita koje se u tu svrhu koriste strogo su standardizirane. Propisana je prosijevna površina sita, gustoća sita, odnosno broj očica i debljina žice, a time i veličina otvora sita. Za prosijavanje se koriste sita poznatog promjera otvora, čije su očice četvrtastog oblika, a mogu biti satkane od mjedi, nehrđajućeg čelika ili svile, te mogu biti bušene ili elektrooblikovane.



Slika 14. Sita različitih veličina očica.

W. S. Tyler (1910.) predlaže sustav serije sita, kojem je osnovica broj jednakih četvrtastih otvora po 1 linearnom inchu. Promjer istkane žice sita jednak je stranici otvora, a modul je $\sqrt{2}$, što znači da slijedeće sito u nizu ima za $\sqrt{2} = 1.414$ veći otvor od prethodnog sita.

Nekoliko godina kasnije ASTM (Američko udruženje za ispitivanje materijala) izradilo je standarde s modulom $\sqrt[4]{2} = 1.189$, a u to vrijeme u Europi se koriste njemačke norme (DIN 1171) temeljene na broju očica po cm^2. U Njemačkoj se 50-ih godina prošlog stoljeća uvode moduli R10 ($\sqrt[10]{10} = 1.259$) i R20 ($\sqrt[20]{10} = 1.122$) koje je tada preporučila i Međunarodna organizacija za standardizaciju (ISO). Danas se u Hrvatskoj koriste sita prema normama ISO 3310, te ASTM E11.

Nakon što se na seriju sita nanese određena količina uzorka (40 do 60 g za finije i 100 do 150 g za grublje čestice), sita se podvrgavaju oscilacijskom djelovanju mehaničke tresilice. Vibracije omogućavaju *horizontalno gibanje* kako bi se čestice oslobodile iz pakiranog oblika praška i *vertikalno gibanje*, odnosno miješanje čestica. Pri tome čestice prolaze kroz otvore na sitima i zaustavljaju se tek kada je njihov promjer veći od otvora određenog sita. Općenito se smatra da ne postoji točno definirano vrijeme potrebno za potpuno prosijavanje, kao ni krajnja točka prosijavanja. Prosijavanje se smatra završenim, kada se masa na bilo kojem od sita ne mijenja za više od 5%.



Slika 15. Uređaj za provedbu analize pomoću sita.

Pogreške koje se javljaju prilikom prosijavanja nastaju uslijed:

- nemogućnosti uspostavljanja potpune disperzije u čvrstom stanju,
- nejednolikost žičanog tkanja,
- nepravilnog orijentiranja čestica te
- nepravilnog uzorkovanja i uporabe različite opreme i metoda izvođenja.

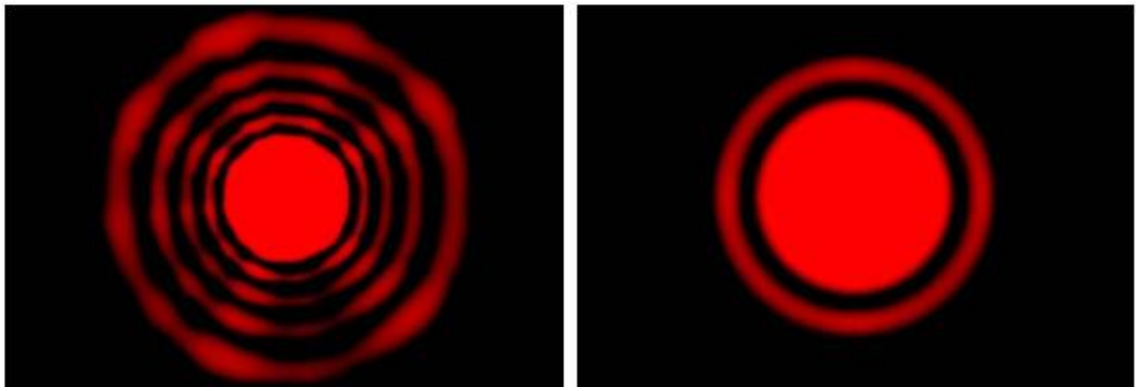
Disperzija čestica se može povećati tzv. „mokrim“ prosijavanjem, odnosno prosijavanjem u struji fluida prema kojem je uzorak potpuno inertan. Kod mokrog prosijavanja primjenjuje se raspršivanje kapljevine na samu površinu prosijavanja i praškaste tvari ili se suspenzija izlijeva izravno na sito. Ova metoda mokrog prosijavanja posebno je pogodna za čestice veličine od 6 μm do 150 μm. Pogreške nastale uslijed nejednolikosti žičanog tkanja pokoravaju se Gaussovom zakonu raspodjele, a za greške nastale uslijed nepravilnog orijentiranja čestica u obzir treba uzeti faktor oblika čestica.[13,14]

1.4.2. Analiza laserskom difrakcijom

Zbog svoje jednostavnosti, kratkog vremena analize, visoke preciznosti, ponovljivosti rezultata, širokog raspona mjerenja (0,02 - 2000 μm) i fleksibilnosti rada ova metoda postala je standardna metoda granulometrijske analize kako u kemijskoj, tako i srodnim industrijama.

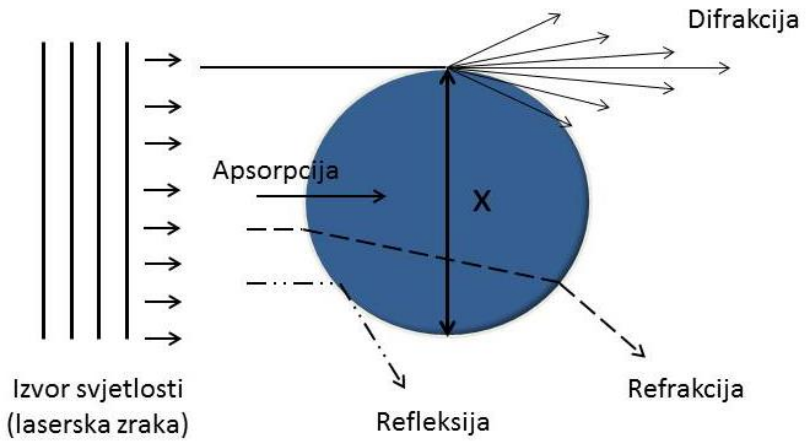
Analiza veličina čestica laserskom difrakcijom temelji se na činjenici da čestice prolaskom kroz izvor svjetlosti, odnosno lasersku zraku, raspršuju svjetlo pod kutom koji se logaritamski povećava sa smanjenjem veličine čestica. O veličini čestica također ovisi i intenzitet raspršenja koji se smanjuje sa smanjenjem volumena čestice. Čestice većih dimenzija raspršuju svjetlost pod oštrim (odnosno malim) kutovima s velikim intenzitetom, dok čestice manjih dimenzija svjetlost raspršuju pod širim kutovima, ali s niskim intenzitetom.

Dakle, laserska difrakciji dovodi u odnos veličinu čestica s kutom i intenzitetom raspršenog (difraktiranog) svjetla, tako da analizator uređaja ne mjeri direktno veličinu čestica već kut i intenzitet svjetlosti koju analizirana čestica raspršuje.



Slika 16. Difrakcijska slika dobivena sa većom česticom (lijevo) u usporedbi sa manjom česticom (desno).

Kada je čestica izložena laserskoj zraci javljaju se, osim *difrakcije*, i *refrakcija* svjetla*, refleksija* te *apsorpcija (*slika *17).*



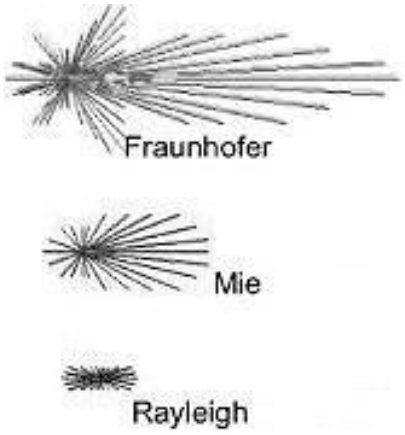
Slika 17. Pojave prilikom obasjavanja čestice snopom svjetlosti.

Informacije o veličini čestice korištenjem ove tehnike dobivaju se isključivo iz podataka o intenzitetu difrakcije i refrakcije. Difrakcija se često još naziva i rubna difrakcija (*eng.* edge diffraction), s obzirom na mjesto gdje se pojavljuje. Refrakcija se pojavljuje zbog promjene smjera svjetlost dok putuje kroz ispitivanu česticu.

Ove pojave, koje se javljaju prilikom obasjavanja čestica snopom svjetlosti, čine fenomen raspršenja svjetlosti. Raspršenje svjetlosti ovisi o veličini čestice koja raspršuje svjetlost i valnoj duljini svjetlosti koja se raspršuje.

S obzirom na odnos veličine čestice (D) i valne duljine (λ), razlikujemo:

- ***Fraunhoferovo raspršenje*** – kada su čestice najmanje 5 do 6 puta veće od λ.
- ***Rayleighovo raspršenje*** – kada je veličina čestice mnogo manja od λ (npr. 10 puta).
- ***Mieovo raspršenje*** – kada je odnos D/λ oko 1.



Slika 18. Načini raspršenja svjetlosti.

Odnos raspršene svjetlosti ispred i iza čestice je puno manji kod Mieovog raspršenja nego kod Fraunhoferovog, dok se kod Rayleighovog raspršenja svjetlost raspršuje gotovo jednako i ispred i iza čestice. Kako detektori ne razlikuju potječe li dospjela svjetlost od difrakcije ili od neke druge pojave, potrebno ih je sve uračunati u analizu. Prikupljene informacije prosljeđuju se algoritmu izvedenom na temelju Mieove teorije raspršenja koja transformira podatke o raspršenju svjetlosti u podatke o veličini čestica. Informacije o veličini čestica dobivaju se isključivo iz podataka o intenzitetu difrakcije i refrakcije. Prilikom određivanja veličine čestica jedan od ključnih čimbenika je odabir vrijednosti refrakcijskog indeksa (RI) koji ovisi o vrsti materijala čestice. Refrakcijski indeks sastoji se od stvarnih i imaginarnih komponenti koje opisuju kako se svjetlost ponaša u interakciji s određenim materijalom. Stvarni dio pokazuje na kojem se prostornom uglu očekuje svjetlost koja ne potječe od difrakcije već od refrakcije. Pomoću imaginarne komponenta refrakcijskog indeksa izračunava se koliko će svjetlosti čestica apsorbirati, na temelju čega se prilikom softwerske obrade snimljenih podataka dobivaju točniji rezultati.[15-17]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Metodologija

2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

Karakterizacija zadanog partikulskog sustava (natrijev tetraborat dekahidrat – boraks) izvršna je dvjema tehnikama, čiji se osnovni principi značajno razlikuju.

U prvom dijelu rada sipki kolektiv kristala boraksa podvrgnut je granulometrijskoj analizi pomoću sita. Korištenjem ove metode ostvaruje se fizička separacija analizirane količine čestica boraksa unutar određenih granica veličina. Prosijavanje je provedeno na seriji od osam standardiziranih sita otvora očica od 45 do 400 μm uz uporabu tresilice tipa *Retsch AS 200*.



Slika 19. Aparatura za provedbu granulometrijske analize pomoću sita.

S ciljem usporedbe različitih metoda karakterizacije partikulskog sustava, granulometrijska analiza kristala boraksa provedena je potom i bez fizičke separacije, metodom laserske difrakcije. Ova metoda temelji se na činjenici da čestice prolaskom kroz izvor svjetlosti, odnosno lasersku zraku raspršuju svjetlo pod kutom koji se logaritamski povećava sa smanjenjem veličine čestica.

U ovom radu korišten je uređaj *Horiba LA-300*, prikazan na slici *20*, čije su tehničke karakteristike dane u tablici *3*.



Slika 20. Uređaj za lasersku difrakciju, *Horiba LA-300*.

Tablica 3. Tehničke karakteristike uređaja za lasersku difrakciju.

Puni naziv uređaja:	*LA-300 laser scattering particle size distribution analyzer*
Princip mjerenja:	*Mieovo raspršenje*
Mjerno područje:	*0.1 - 600 μm*
Trajanje analize:	*20 s od početka mjerenja do prikaza rezultata*
Potrebna količina uzorka za analizu:	*10 mg – 5 g*
Potrebna količina disperznog sredstva za analizu:	*250 mL*
Izvor svjetla:	*650 nm laserska dioda, 5mW*
Optimalni temperaturni uvjeti rada:	*od 15 ℃ do 35 ℃*
Optimalna vlažnost:	*rel. vlažnost < 85%*

2.1.3. Provedba granulometrijske karakterizacije boraksa prosijavanjem

Prije početka provedbe prosijavanja, sita je potrebno očistiti od eventualno zaostalih čestica od prethodnih analiza. Ona se čiste ručno (pomoću kistova) ili propuhivanjem s komprimiranim zrakom, kako bi dobiveni rezultati bili što točniji. Tijekom provedbe eksperimenta korišteno je osam sita, standardiziranih otvora očica, u rasponu od 45 do 400 μm, s tim što su sva sita prethodno izvagana. Sita se postavljaju jedno ispod drugog na način da je svako sljedeće sito s manjom veličinom otvora. Na prvo sito, s najvećim otvorom, nanesena je masa boraksa od 54 grama. Prosijavanje je vršeno tresilicom tipa *Retsch AS 200* uz amplitudu trešnje 3 mm u trajanju od 15 minuta. Prilikom trešnje čestice čiji je promjer manji od otvora sita prolaze kroz pojedino sito, a zaustavljaju tek kada je promjer čestice veći od otvora određenog sita. Nakon završetka prosijavanja svako sito ponovno se važe kako bi se odredila masa zaostalih čestica na pojedinim sitima.

2.1.3. Provedba granulometrijske karakterizacije boraksa laserskom difrakcijom

Provedba granulometrijske karakterizacije kristala boraksa, metodom laserske difrakcije uz uporabu uređaja *Horiba LA-300*, detaljno će biti opisana u *Rezultatima rada* tj. poglavlju *2.2.2*. To je ujedno i jedan od bitnijih zadataka ovog završnog rada.

2.2. Rezultati rada

2.2.1. Granulometrijska karakterizacija partikulskog sustava (boraksa) prosijavanjem

Granulometrijska karakterizacija kristala boraksa, inače dobivenog postupkom šaržne kristalizacije, izvršena je analizom pomoću sita.

Uzorak boraksa mase 57 g podvrgnut je prosijavanju kroz seriju sita, čiji je otvor očica bio u rasponu od 45 do 400 μm. Pri prosijavanju korištena je tresilica tipa *Retsch AS 200* uz amplitudu trešnje 3 mm u trajanju od 15 minuta.

Aparatura za provedbu analize, kao i detaljan postupak provedbe prikazani su u poglavlju *2.1.1.*, dok su rezultati mjerenja prezentirani u tablicama *4* i *5*, odnosno na slikama *21* i *22*, u formama funkcije gustoće raspodjele i kumulativne funkcije. Funkcija gustoća raspodjele određena je korištenjem izraza *11*, dok je kumulativna funkcija određena jednadžbom *13*.

U tablici *4*, srednja veličina frakcije čestica ($\bar{x}_i$) određena je izrazom *12*, dok je masa klase zaostala na situ *i* ($\Delta m(x_i)$) određena iz razlika mase punog i mase praznog sita:

$$\Delta m(x_i) = m_{ps,i} - m_{0,i} \tag{28}$$

Standardna devijacija, odnosno varijanca određena je izrazom:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^{n} (\bar{x}_i - \bar{x}_3)^2 \cdot \omega(x_i) \tag{29}$$

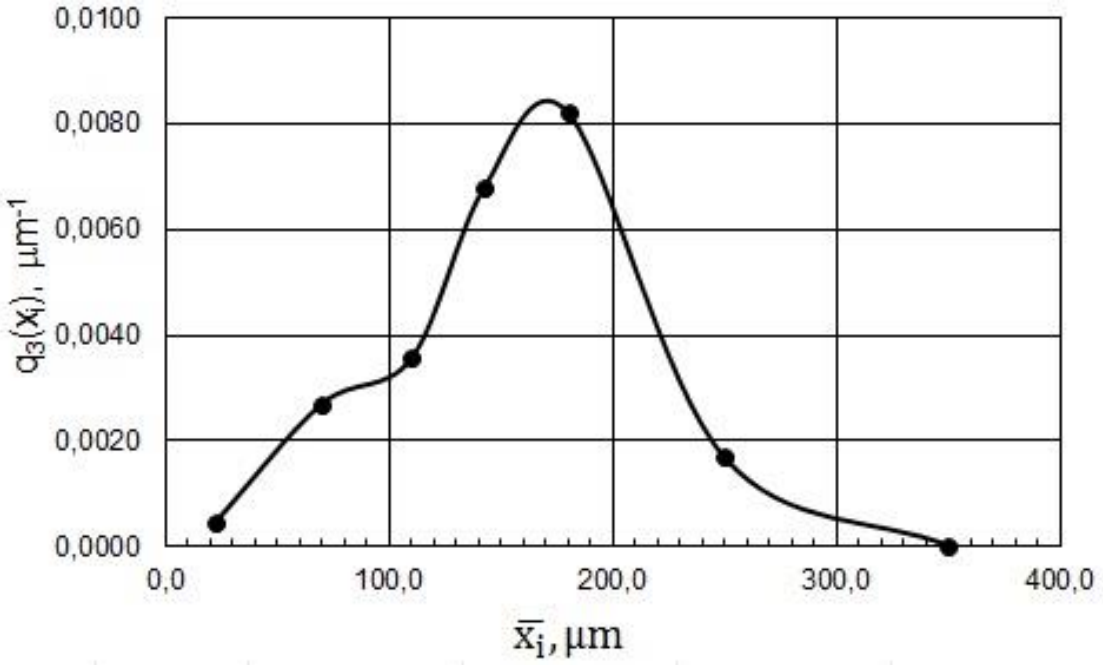
Srednji aritmetički maseni promjer čestica dobiven je uz korištenje *izraza* 18 i 19. Iz prikazanih funkcija raspodjele određene su veličine koje potpunije definiraju analizirani partikulski sustav (tablica *6*).

Tablica 4. Prikaz eksperimentalnih rezultata dobivenih analizom pomoću sita.

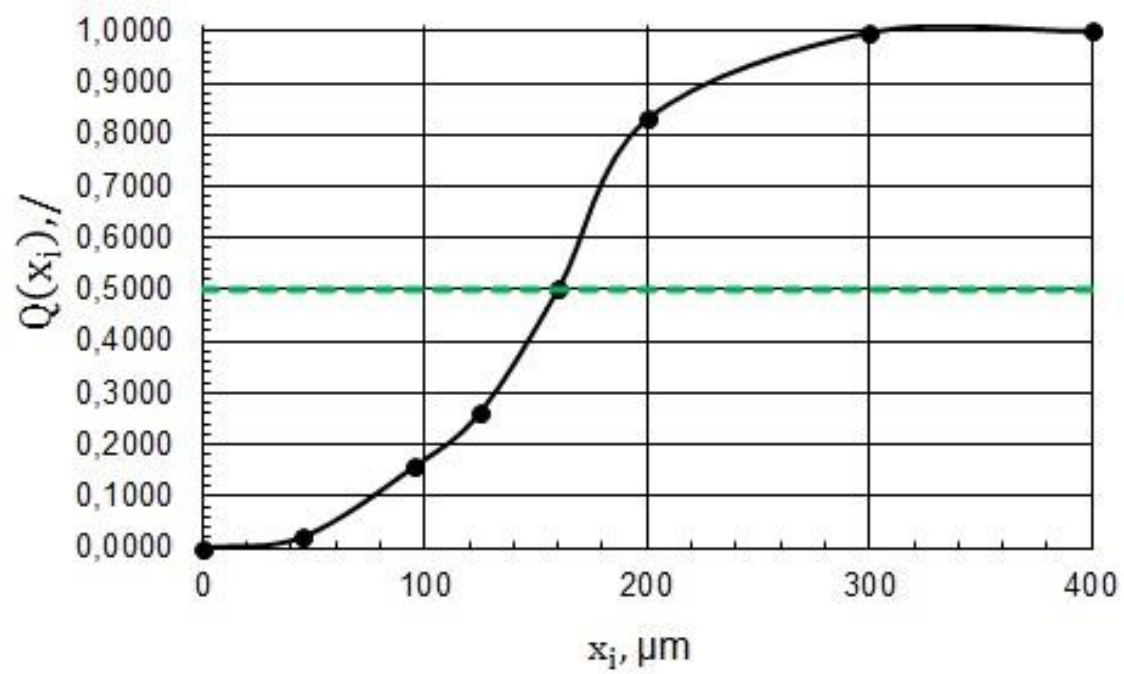
Broj sita *i*	**Otvor sita *i***	**Područje frakcije**	**Širina frakcije**	**Srednja veličina frakcije prosijane kroz sito *i*, a zadržane na situ *i*-1**	**Masa praznog sita *i***	**Masa punog sita *i***	**Masa klase zadržane na situ *i***
	x_i	$x_i - x_{i-1}$	Δx_i	$\bar{x}_i$	$m_{0,i}$	$m_{ps,i}$	$\Delta m\ (x_i)$
	μm	μm	μm	μm	g	g	g
7	400	400-300	100	350	155.25	155.25	0
6	300	300-200	100	250	153.68	153.80	0.12
5	200	200-160	40	180	160.29	169.90	9.61
4	160	160-125	35	142.5	150.42	169.18	18.76
3	125	125-95	30	110	152.77	166.34	13.57
2	95	95-45	50	70	155.47	161.58	6.11
1	45	45-0	45	22.5	148.91	156.63	7.72
	0				135.23	136.44	1.21

Tablica 5. Prikaz izračunatih vrijednosti potrebnih pri karakterizaciji partikulskog sustava (boraksa) prosijavanjem.

Broj sita *i*	**Otvor sita *i***	**Srednja veličina frakcije prosijane kroz sito *i*, a zadržane na situ *i*-1**	**Masa klase prosijane kroz sito *i*, a zadržane na situ *i*-1**	**Maseni udio prosijane kroz sito *i*, a zadržane na situ *i*-1**	**Kumulativna funkcija**		**Funkcija gustoće raspodjele**	**Izračun srednjeg aritmetičkog masenog promjera - $\bar{x}_3$**	**Izračun varijance**
	x_i	$\bar{x}_i$	$\Delta m\ (x_i)$	$\omega(x_i)$	$Q_3(x_i)$	$\Delta Q_3(x_i)$	$q_3(x_i)$	$\bar{x}_i \cdot \Delta Q_3(x_i)$	σ^2
	μm	μm	g	/	/	/	μm^{-1}	μm	μm^2
7	400	350.0	0.12	0.0021	1.0000	0.0021	0.0000	0.74	77.86
6	300	250.0	9.61	0.1683	0.9979	0.1683	0.0017	42.08	1439.21
5	200	180.0	15.76	0.3285	0.8296	0.3285	0.0082	59.14	165.94
4	160	142.5	13.57	0.2377	0.5011	0.2377	0.0068	33.87	53.66
3	125	110.0	6.11	0.1070	0.2634	0.1070	0.0036	11.77	241.70
2	95	70.0	7.72	0.1352	0.1564	0.1352	0.0027	9.46	1035.76
1	45	22.5	1.21	0.0212	0.0212	0.0212	0.0005	0.48	386.35
	0				0.0000				
Σ			**57.10**	**1.0000**				**$\bar{x}_3$=157.53**	**σ^2=3400.47**
								Standardna devijacija:	**σ=58.31 μm**



Slika 21. Prikaz funkcije gustoće raspodjele analiziranog uzorka boraksa.



Slika 22. Prikaz kumulativne funkcije raspodjele analiziranog uzorka boraksa.

Tablica 6. Karakteristične veličine funkcija raspodjele za analizirani uzorak.

Karakteristične veličine funkcija raspodjele	***Vrijednost***
Mod	170 μm
Medijan	160 μm
Srednji aritmetički maseni promjer čestica	157.53 μm
Varijanca	3400.47 μm^2
Standardna devijacija	58.31 μm
Određeni kvantili	x_{10} = 70 μm x_{50} = 160 μm x_{90} = 220 μm
Širina raspodjele	0.9375

2.2.2. Granulometrijska karakterizacija partikulskog sustava (boraksa) laserskom difrakcijom uz uporabu uređaja *Horiba LA-300*

Horiba LA-300 je uređaj kojim se analizirao uzorak kristala boraksa, a koji radi na principu laserske difrakcije. Osnovne tehničke karakteristike ovog uređaja prikazane su u tablici 3. Šest širokokutnih detektora te 36-kanalna mreža foto–diodnih detektora prstenastog oblika služi kao receptor svjetla kojeg raspršuju čestice suspendirane u mjernoj ćeliji. *Horiba LA-300* zbog takve konfiguracije može istovremeno obraditi 42 signala podataka pretvarajući ih u električne signale. Ovi signali odgovaraju intenzitetu raspršenog svjetla, koji se koriste kako bi se odredila raspodjela veličina čestica.

Metoda laserske difrakcije temelji se na Mieovoj teoriji raspršenja svjetlosti koja je detaljnije opisana u poglavlju *1.4.2*. Ova metoda nudi izrazitu ponovljivost rezultata uz visoku preciznost mjerenja.

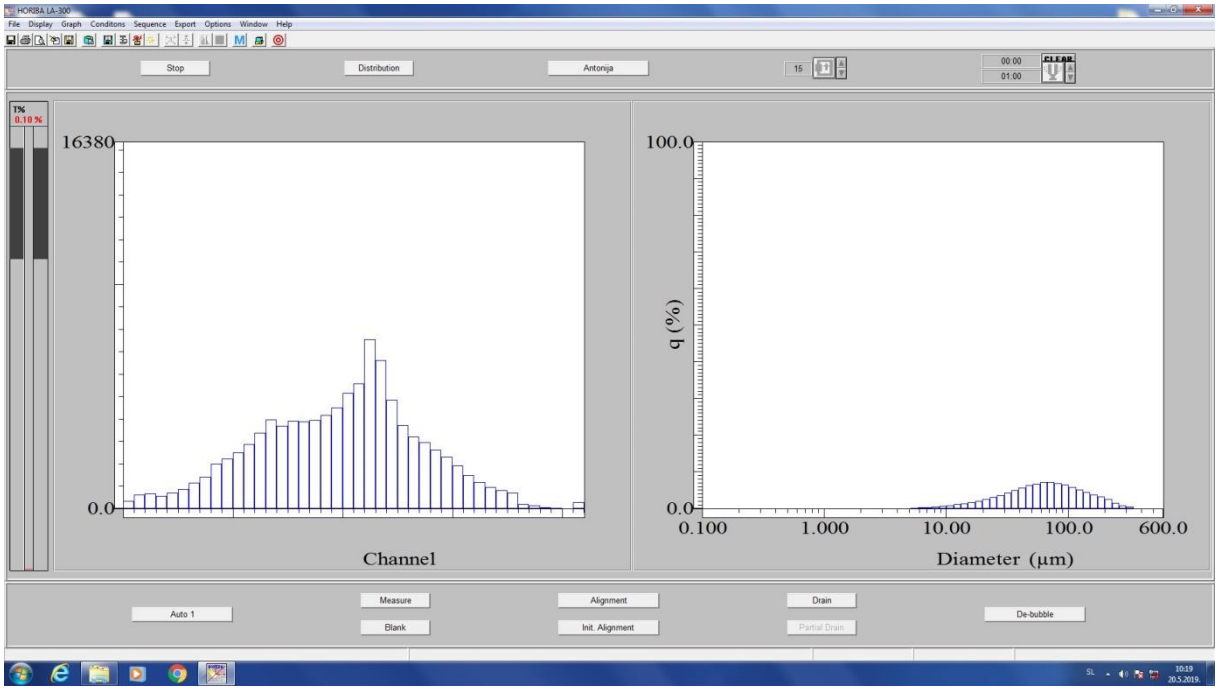
Računalni program pomoću kojeg se upravlja uređajem vrlo je jednostavan i sastavni je dio njegove opreme. Grafičko sučelje je vrlo pregledno čineći odabir odgovarajućih operacija jednostavnim i brzim.

2.2.2.1. Podešavanje postavki uređaja *Horiba LA-300* za provedbu analize raspodjele veličina čestica laserskom difrakcijom

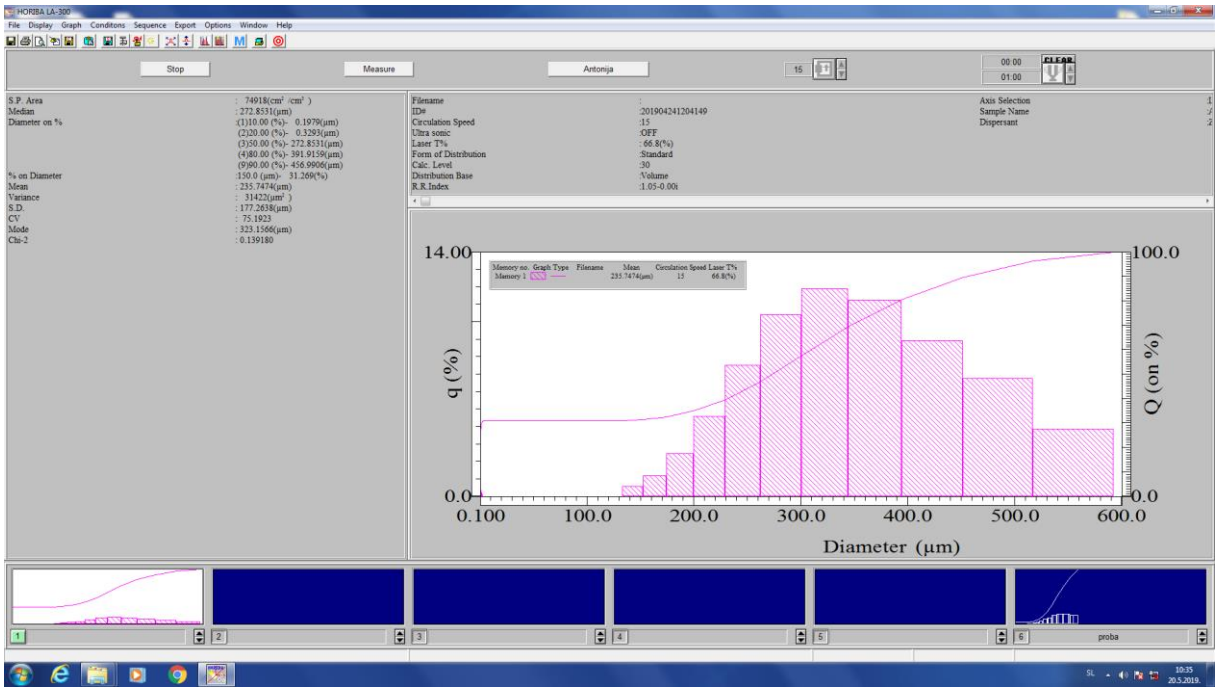
Računalni program uređaja *Horiba LA-300* ima dva tipa zaslona:

- prozor za provedbu mjerenja (*eng.* Measure window),
- prozor rezultata mjerenja (*eng.* Distribution window).

Samo jedan od njih može biti aktivan na ekranu računala, a primjeri tih prozora prikazani su na slikama *23* i *24*.



Slika 23. Prozor za provedbu mjerenja (*eng.* Measure window).

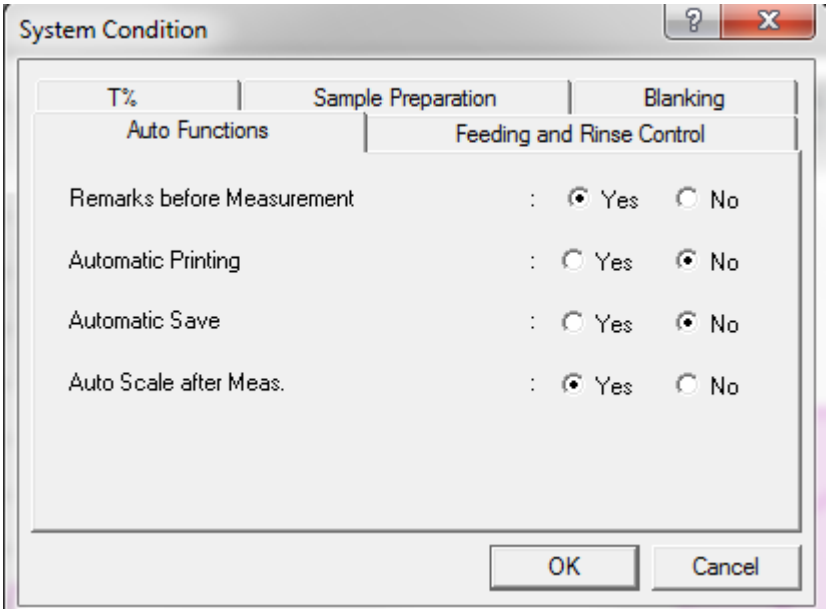


Slika 24. Prozor rezultata mjerenja (*eng.* Distribution Window).

Prije same provedbe mjerenja potrebno je unijeti određene početne postavke. Postavke se podešavaju na alatnoj traci odabirom odgovarajući padajućih izbornika. Podešene postavke je moguće sačuvati u datoteci „*Condition File*“ kako bi se buduća mjerenja mogla provoditi uz te, već definirane uvjete. Početne postavke se odnose na podešavanje uvjeta vezanih uz sami mjerni sustav, provedbu mjerenja, prikaz rezultata mjerenja te prikaz podataka vezanih uz uzorak koji se analizira.

- *Postavke mjernog sustava (eng. System condition)*

Odabirom stavke „*System condition*“ u „*Conditions*“ izborniku otvara se sljedeći prozor:

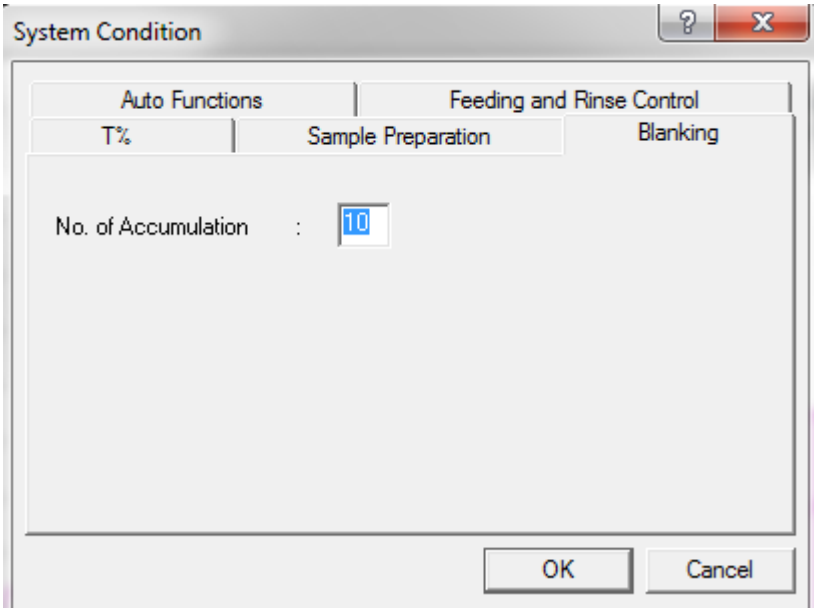


Slika 25. Prozor za podešavanje uvjeta sustava (*eng.* System condition).

U tom prozoru moguće je podesiti osnovne funkcije sustava za mjerenje kao što su:

- automatsko podešavanje mjerenja (*eng.* Automatic functions),
- unošenje uzorka i ispiranje spremnika (*eng.* Feeding and Rinse Control),
- odabir poželjnog raspona transmitancije (*T%*),
- priprema uzorka (*eng.* Sample Preparation) te
- podešavanje nul-točke mjerenja, tj. „slijepe probe“ (*eng.* Blanking).

Najvažnije postavke se odnose na podešavanja vezana uz nul-točku tj. slijepu probu (*eng. Blanking*) te na podešavanja vezana uz samo mjerenje. Uobičajno je da se za podešavanje slijepe probe izvrši 10 setova mjerenja, ali je moguće taj broj i povećati, ukoliko signal transmitancije nije stabilan.

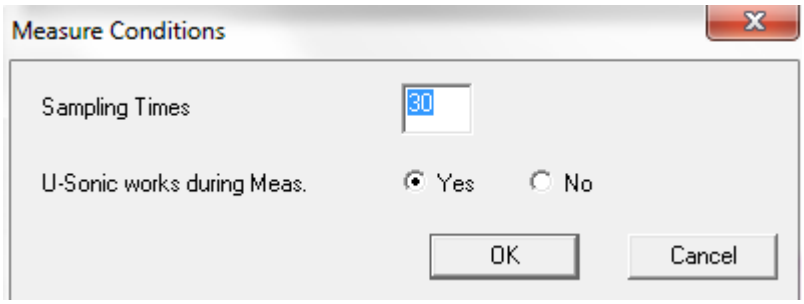


Slika 26. Podešavanje nul-točke mjerenja (*eng.* Blanking).

- Postavke mjernih uvjeta (*eng.* Measure conditions)

Kako bi se dobili reprezentativni rezultati, potrebno je pri unošenju postavki vezanih uz samo mjerenje uzorka odabrati odgovarajući broj mjerenja (*eng.* Sampling times). Ovom postavkom postavlja se željeni broj ponavljanja mjerenja uzorka.

Također je moguće odabrati hoće li miješanje u spremniku biti potpomognuto i ultrazvučnim djelovanjem. Ova postavka se odabire kada miješanje tj. cirkulacija nije dovoljna za osiguravanje odgovarajućeg stupnja dispergiranosti uzorka u disperznom sredstvu.



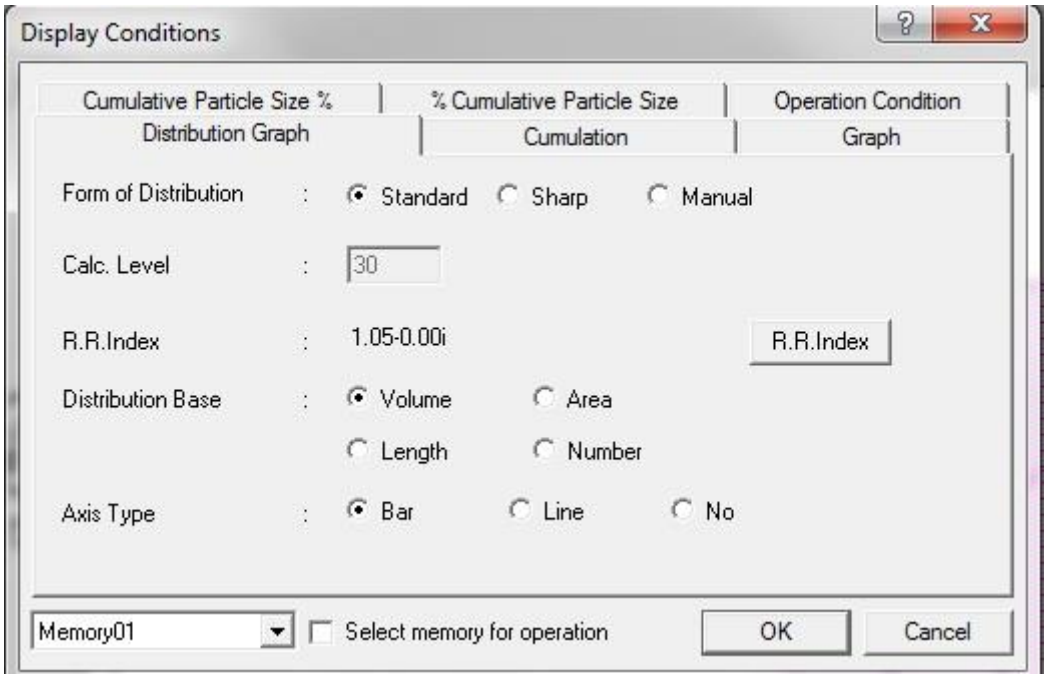
Slika 27. Postavke mjernih uvjeta (*eng.* Measure conditions).

- Postavke prikaza rezultata (*eng.* Display condition)

Ovaj izbornik omogućava odabir tipova proračuna koji će se provesti nakon što su podaci prikupljeni. Tip proračuna može se mijenjati i nakon provedene analize. Ove postavke omogućavaju odabir sljedećih oblika raspodjele:

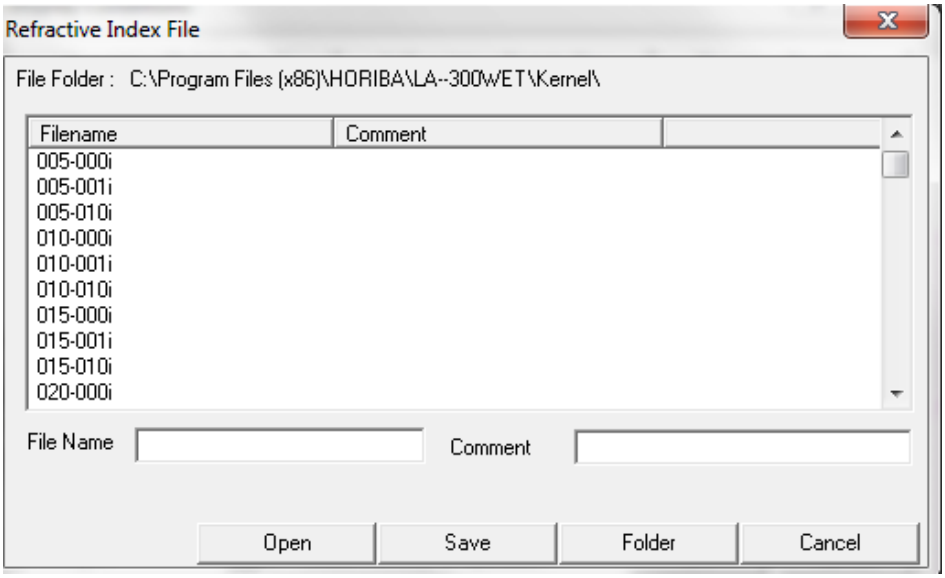
- *Standard* – koristi se za prikaz rezultata polidisperznih sustava (široka raspodjela),
- *Sharp* – koristi se za analizu monodisperznih sustava gdje su sve čestice približno iste veličine (uska raspodjela),
- *Manual* – koristi se za ručno podešavanje oblika raspodjele.

Izbornik „*Display Conditions*“ također omogućava i odabir vrste raspodjele (volumna, površinska, duljinska i brojčana).



Slika 28. Postavke prikaza rezultata (eng. Display condition).

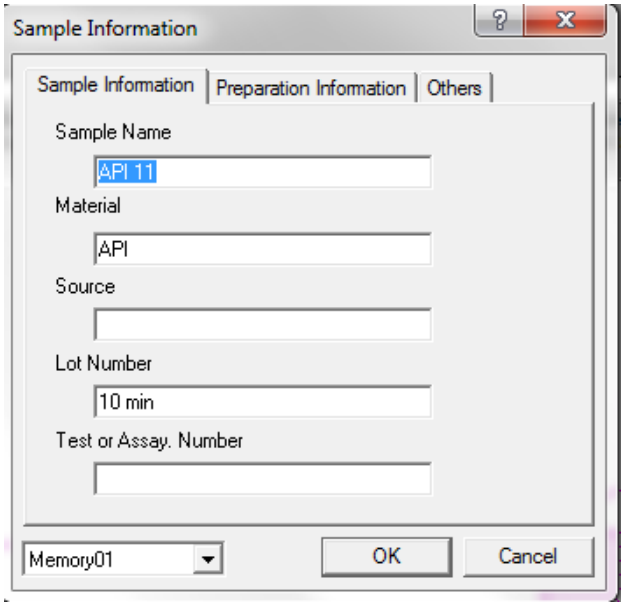
Nakon odabranog oblika raspodjele odabire se refrakcijski indeks pritiskom na „*R.R. Index*“. Ukoliko u mapi nije dostupan odgovarajući dokument za refrakcijski indeks, moguće je kreirati novi dokument za „R.R- Index“.



Slika 29. Izbor refrakcijskog indeksa.

- Postavke prikaza podataka o uzorku *(eng. Sample information*)

Korištenjem opcije „*Sample Information*“ u „*Condition Menu*“ otvara se prozor u koji je moguće upisati informacije o uzorku i disperznom sredstvu. Unesene informacije bit će spremljene zajedno s datumom mjerenja.

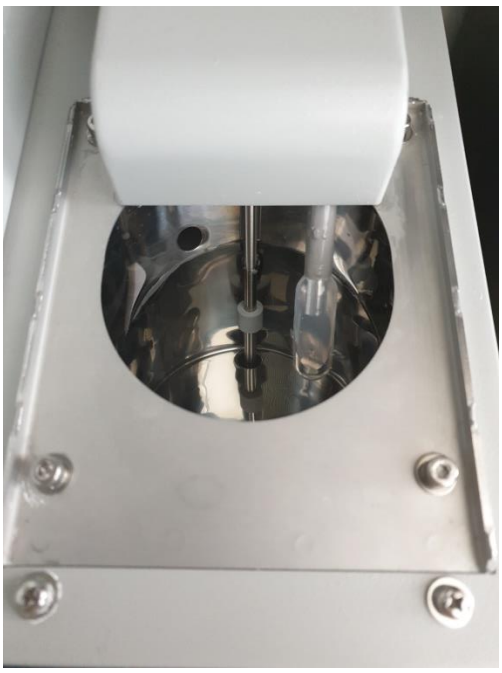


Slika 30. Postavke podataka o uzorku.

2.2.2.2. Provedba analize raspodjele veličina čestica uređajem *Horiba LA-300*

S obzirom na to da se sama provedba mjerenja odvija u optičkom dijelu uređaja, a čiji najvažniji dio čine zrcala o koja se odbija raspršena svjetlost, ta ista zrcala je prije početka mjerenja potrebno poravnati. Razlikuju se dvije vrste poravnavanja – početno poravnavanje (*Init. Alignment*) te tzv. brzo poravnavanje (*Alignment*). Početno poravnanje zrcala se vrši automatski pritiskom funkcije „*Init. Alignment“*, barem jednom dnevno, 20 minuta nakon što je uređaj upaljen. Kada je početno poravnanje završeno, *Horiba LA-300* pohranjuje podatke o položaju

zrcala kako se taj proces ne bi morao ponavljati neposredno prije svakog mjerenja. Stoga se, na temelju tih spremljenih podataka vrši brzo poravnavanje zrcala pritiskom na funkciju „*Alignment*“.



Slika 31. Prikaz spremnika uređaja *Horiba LA-300*.

Prije početka samog mjerenja potrebno je spremnik do oznake napuniti disperznim sredstvom, a zatim u programu odabrati funkciju „*Circulation*“ kako bi disperzno sredstvo cirkuliralo kroz sustav. Brzinu cirkulacije moguće je prilagođavati pritiskom na strelice.



Slika 32. Ikona za cirkulaciju disperznog sredstva (eng. Circulation).

Ukoliko u spremniku nema dovoljno disperznog sredstva, potrebno ga je ručno nadodati još. Ukoliko su u disperznom sustavu prisutni mjehurići zraka, iste je moguće ukloniti pritiskom funkcije u programu pod nazivom „*De-Bubble*“. Sve dok se zrak ne ukloni ta funkcija se može ponavljati.

Nakon završetka navedenih postupaka, a prije dodavanja uzorka u disperzno sredstvo, potrebno je provesti slijepu probu i to pritiskom na funkciju „*Blank*“.

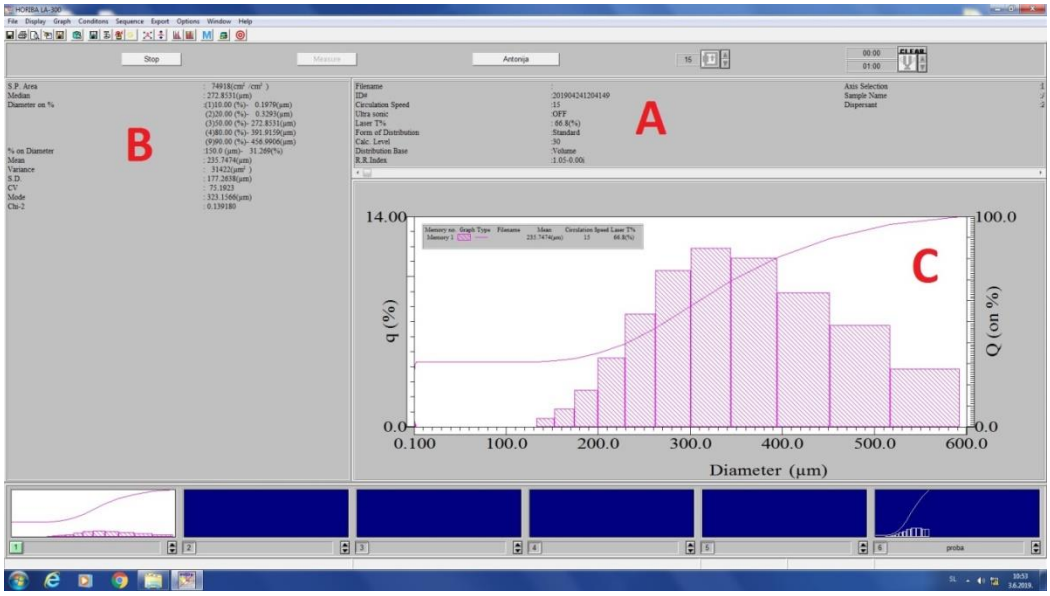
Nakon što je provedena slijepa proba, uzorak se ručno dodaje u spremnik te se vizualno analizira stupanj njegove dispergiranosti u disperznom sredstvu. Ukoliko su vidljive nakupine čestica, odnosno aglomerati, potrebno je ili povećati brzinu cirkulacije (pritom vodeći računa o prisutnosti zraka u uzorku) i/ili uključiti ultrazvučno djelovanje na suspenziju. Ukoliko se uzorak ne može u potpunosti dispergirati uz pomoć ultrazvučnog djelovanja ugrađenog u sami uređaj *Horiba LA-300*, tada je potrebno provesti prethodnu pripremu uzorka korištenjem nekog drugog, snažnijeg ultrazvučnog homogenizatora.

Optimalna količina uzorka ovisi o vrsti materijala i njegovim svojstvima, o raspodjeli veličine čestica i drugim karakteristikama uzorka. Ako koncentracija uzorka nije odgovarajuća u spremnik se dodaje još uzorka ili disperznog sredstva. Općenito je optimalna koncentracija uzorka ona kod koje je vrijednost signala transmitancije između 70% i 95%.

Dakle, nakon što su postignute zadovoljavajuća koncentracija i dispergiranost uzorka mjerenje može započeti pritiskom „*Measure*“ funkcije, a rezultati mjerenja bit će prikazani u „*Distribution window*“.[18]

2.2.2.3. Rezultati granulometrijske karakterizacije uzorka boraksa laserskom difrakcijom

Program uređaja *Horiba LA-300* za prikaz rezultata mjerenja nudi odgovarajući prozor (*eng.* Distribution window) koji se sastoji od 3 dijela, kao što je prikazano na slici *33*.



Slika 33. Prikaz rezultata.

U dijelu prozora označenim slovom ***A*** navedeni su podaci o uzorku (*eng.* Result Data). Ovi podaci obuhvaćaju sljedeće stavke:

- ime dokumenta (*eng.* Filename),
- serijski broj uzorka (*eng.* ID#),
- brzina cirkulacije uzorka u sustavu (*eng.* Circulation speed),
- vrijeme ultrazvučnog djelovanja na uzorak (*eng.* Ultra sonic),
- transmitancija laserske zrake (*eng.* Laser T%),
- vrsta prikaza raspodjele veličina čestica (*eng.* Form of distribution),
- broj ponavljanja proračuna raspodjele veličina čestica (*eng.* Calc. level),

- vrsta raspodjele za rezultate mjerenja (*eng.* Distribution base),
- specifični refrakcijski indeks (*eng.* R. R. Index),
- postavke grafičkog prikaza raspodjele (*eng.* Axis selection),
- naziv uzorka (*eng.* Sample name).

U dijelu prozora označenim s ***B*** prikazani su izračunati podaci (*eng.* Calculated Data). Ovim podacima obuhvaćene su sljedeće stavke:

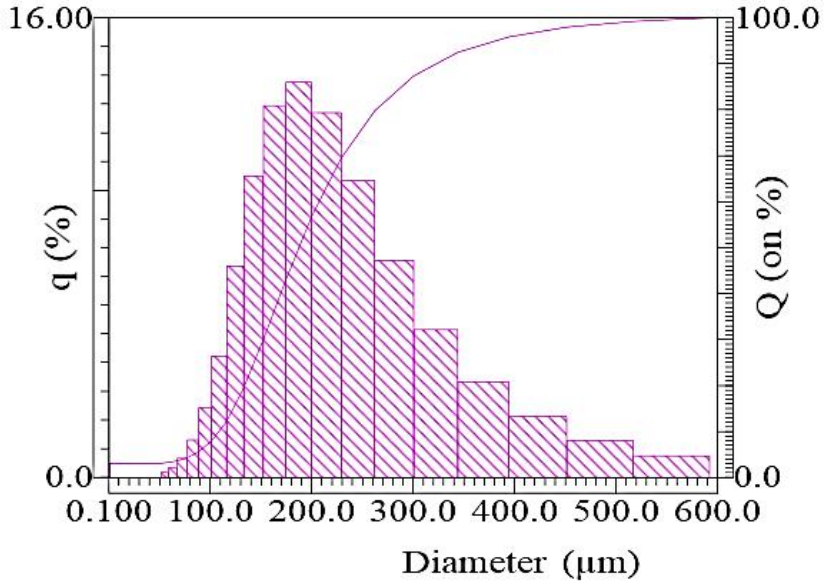
- ukupna površina čestica po jediničnom volumenu (*eng.* S.P. Area),
- medijan (*eng.* Median),
- kvantili (*eng.* Diameter on %),
- udjel čestica manjih od zadane veličine čestica (*eng.* % on Diameter),
- srednja vrijednost promjera čestica (eng. Mean),
- varijanca (*eng.* Variance),
- standardna devijacija (*eng.* S.D.),
- standardna devijacija podijeljena sa srednjom vrijednošću čestica (*eng.* CV),
- mod (*eng.* Mode),
- širina raspodjele (eng. Span),
- R –parametar ukazuje na podudarnost između izračunatih rezultata raspodjele veličine čestica temeljene na refrakcijskom indeksu i stvarnih rezultata izmjerenih na temelju raspršivanja svjetlosti (*eng.* R Parameter).

U dijelu prozora označenim s ***C*** prikazani su grafički rezultati provedene analize.

Rezultati dobiveni laserskom difrakcijom prikazani su na slikama *34* i *35*. Dobivene rezultate moguće je ispisati, odabirom „Print“ funkcije, koja nudi razne mogućnosti dorade dokumenta.

17.6.2019. 12:43

Filename	:
ID#	:201906171243150
Circulation Speed	:15
Ultra sonic	:OFF
Laser T%	: 99.3(%)
Form of Distribution	:Standard
Calc. Level	:30
R.R.Index	:1.05-0.00i
Axis Selection	:LinX-LinY

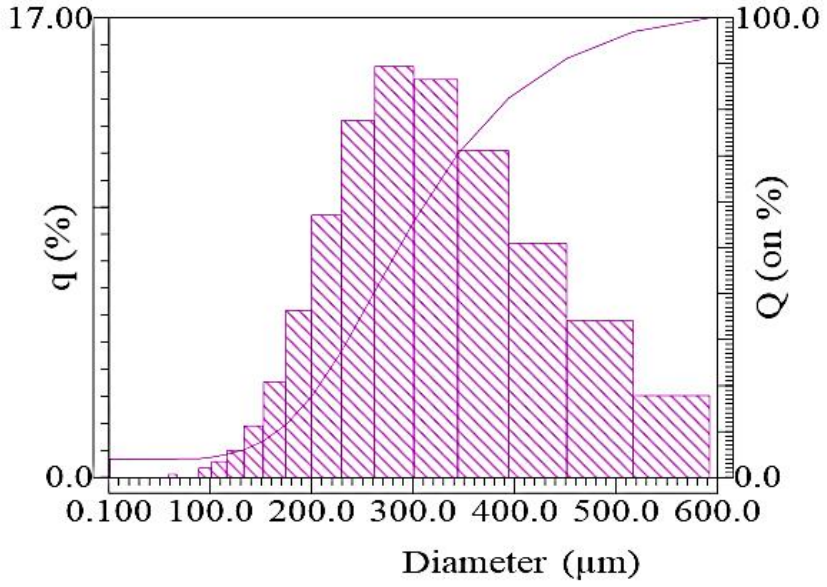


S.P. Area	: 5505.0(cm^2 /cm^3)
Median	: 187.0319(µm)
Diameter on %	:(1)10.00 (%)- 108.1401(µm) (2)20.00 (%)- 133.7828(µm) (3)50.00 (%)- 187.0319(µm) (4)80.00 (%)- 263.2338(µm) (9)90.00 (%)- 322.0709(µm)
% on Diameter	:150.0 (µm)- 28.845(%)
Mean	: 201.5054(µm)
Variance	: 8657.7($µm^2$)
S.D.	: 93.0466(µm)
CV	: 46.1757
Mode	: 186.6574(µm)
Span	: 1.1438

Slika 34. Prikaz rezultata mjerenja masene raspodjele veličina kristala boraksa (*uzorak* 1) uređajem za lasersku difrakciju *Horiba LA-300.*

17.6.2019. 13:07

Filename	:
ID#	:201906171307151
Circulation Speed	:15
Ultra sonic	:OFF
Laser T%	: 99.2(%)
Form of Distribution	:Standard
Calc. Level	:30
R.R.Index	:1.05-0.00i
Axis Selection	:LinX-LinY



S.P. Area	: 6723.5(cm^2 /cm^3)
Median	: 285.5278(µm)
Diameter on %	:(1)10.00 (%)- 165.1355(µm) (2)20.00 (%)- 206.7292(µm) (3)50.00 (%)- 285.5278(µm) (4)80.00 (%)- 383.2041(µm) (9)90.00 (%)- 443.2515(µm)
% on Diameter	:150.0 (µm)- 7.691(%)
Mean	: 291.2184(µm)
Variance	: 13121($µm^2$)
S.D.	: 114.5481(µm)
CV	: 39.3341
Mode	: 282.7098(µm)
Span	: 0.9740

Slika 35. Prikaz rezultata mjerenja masene raspodjele veličina kristala boraksa (*uzorka* 2) uređajem za lasersku difrakciju *Horiba LA-300.*

3. RASPRAVA

Tehnologija čestica, koja se vrlo često naziva i partikulska tehnologija, usmjerena je na analizu disperznih sustava. Čestice u disperznim sustavima mogu biti u bilo kojem agregatnom stanju (čvrsto, kapljevito, plinovito) i one su dispergirane unutar određene kontinuirane faze. Ta kontinuirana faza (kapljevina ili plin) može imati bitan utjecaj na odvijanje cjelokupnog procesa, ali isto tako može biti bez ikakvog značaja.

S obzirom na veličinu čestica disperzne faze, disperzni sustavi dijele se na grubodisperzne sustave, koloidno disperzne sustave i molekularno disperzne sustave. U većini industrijskih procesa nazočne su čestice veličina od 10^{-6} do 10^{-3} m koje su okarakterizirane kao grubodisperzni sustavi. Svojstva disperzne faze usko su povezana s procesnim uvjetima. Naime, mehaničkim makroprocesom može se znatno promijeniti stanje izmiješanosti nazočnih faza, kao i stanje disperznosti.

Analiza grubodisperznih sustava zahtjeva opis primarnih svojstava čestica (veličina i raspodjela, oblik, mikrostruktura, osobine površine, itd.) kao i karakterizaciju kontinuirane faze, odnosno fluida (gustoća i viskoznost). U praksi, definiranje stanja grubodisperznog sustava znači prikazati sastav materijala i homogenost mješavine (tzv. stanje izmiješanosti sustava), kao i granulometrijsko stanje grubodisperzne faze (tzv. stanje disperznosti).

Jedno od najvažnijih fizikalnih svojstava čestica je njihova veličina. Određivanje veličine i raspodjele veličina čestica često je ključno pri utvrđivanju ishoda proizvodnog procesa i same kvalitete proizvoda. Različite veličine čestica kao i različita raspodjela tih veličina mogu značajno utjecati na svojstva i pojave u pojedinom procesu. Između ostalog utječu na brzinu kemijske reakcije, sve vrste prijenosnih pojava (posebno prijenos tvari), na stabilnost suspenzije kao i poroznost, odnosno gustoću pakiranja.

U ovom radu izvršena je granulometrijska karakterizacija grubodisperznog sustava tj. kristala boraksa, metodom prosijavanja i metodom laserske difrakcije uz uporabu uređaja *Horiba LA-300.* Cilj je bio usporediti te dvije metode i istaknuti njihove prednosti i nedostatke, s obzirom na to da se granulometrijsko stanje tim metodama određuje potpuno različitim principima. Pri tome je potrebno naglasiti da je kod metode prosijavanja zastupljena fizička separacija određene količine

čestica unutar određenih granica veličina čestica, dok se metoda laserske difrakcije provodi bez ikakve fizičke separacije.

Natrijev tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), komercijalnog naziva boraks, je sol borne kiseline koja ima veoma široku primjenu u mnogim granama kemijske i srodnih industrija: keramičkoj, staklarskoj, drvnoj, prehrambenoj, kozmetičkoj industriji, itd. Neophodan je sastojak deterdženata, dezinfekcijskih sredstava, herbicida, insekticida, ali isto tako se koristi kao disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti te kao pufer. Za komercijalnu uporabu natrijev tetraborat dekahidrat se dobiva prekristalizacijom iz rude tinkala, pri čemu se zahtjeva točno određena granulacija.[19-21]

U prvom dijelu rada izvršena je granulometrijska karakterizacija kristala boraksa, prethodno dobivenih postupkom šaržne kristalizacije, analizom pomoću sita. Metoda prosijavanja vrlo često se naziva i direktnom metodom određivanja veličina čestica. Pogodna je za određivanje veličina čestica u granicama od 44 μm do 1000 μm, a serije sita koje se u tu svrhu koriste strogo su standardizirane. Djelovanjem mehaničke tresilice čestice prolaze kroz otvore na situ i zaustavljaju se tek kada je njihov promjer veći od otvora određenog sita. Opis aparature za tu metodu, korišten u ovom radu, prikazan je u poglavlju *2.1.1.*, a postupak provedbe eksperimenta detaljno je opisan u poglavlju *2.1.2*. Analizirani uzorak boraksa podvrgnut je prosijavanju kroz seriju sita čiji su otvori očica bili u rasponu od 45 do 400 μm. Prosijavanje je provedeno korištenjem tresilice tipa *Retsch AS 200* uz amplitudu trešnje 3 mm, u trajanju od 15 minuta. Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama *4* i *5*, te funkcijom gustoće raspodjele i kumulativnom funkcijom (*slike 21* i *22*). Iz ovih funkcija bilo je moguće odrediti tj. izračunati karakteristične veličine raspodjele čime se potpunije opisuje analizirani partikulski sustav. Sve te veličine prikazane su u tablici *6*.

Detaljno sagledavajući metodu prosijavanja uočene su njezine prednosti, ali i nedostaci. Izrazita jednostavnost metode (jedna od najjednostavnijih konvencionalnih metoda analize čestica u praksi), relativno niska cijena opreme, te prosijavanje cjelokupnog uzorka (čime se značajno umanjuje mogućnost nastajanja pogreške uslijed nepravilnog uzorkovanja) osnovne su prednosti ove metode. Serije sita koje se koriste strogo su standardizirane, a veličine otvora sita ograničavaju područje ispitivanja, što se odražava na veličinu klasa. Preporučena

masa uzorka koji se analizira je od 40 do 60 g za finije i od 100 do 150 g za grublje čestice, uz vrijeme prosijavanja od 9 do 15 minuta. Uobičajno se smatra kako je prosijavanje završeno kada se masa na bilo kojem od sita ne mijenja za više od 5 %.

Nemogućnost uspostavljanja potpune disperzije u čvrstom stanju (zbog izraženih adhezijskih sila između čestica uzorka), nejednolikost žičanog tkanja te nepravilno orijentiranje čestica ubrajaju se u osnovne nedostatke ove metode. Problem nemogućnosti uspostavljanja disperzije može se riješiti mokrim prosijavanjem, odnosno prosijavanjem u struji fluida prema kojem je uzorak potpuno inertan. Pogreške nastale uslijed nejednolikosti žičanog tkanja pokoravaju se Gausovom zakonu raspodjele, a kod pogrešaka nastalih uslijed nepravilnog orijentiranja čestica u obzir treba uzeti i faktor oblika čestica. Naime, postoji mogućnost da čestica nesferičnog oblika u pogodnom položaju prođe kroz otvor na situ i prema tome stvarni otvor sita nije mjera za prosječnu veličinu čestica koje kroz njega prolaze. Nedostacima ove metode, također se mogu pridodati relativno duga priprema aparature prije početka analize (čišćenje sita, te provedba granulometrijskog testa kojim se određuje vrijeme prosijavanja i amplituda trešnje) te samostalna izrada proračuna u odgovarajućem računalnom programu za određivanja karakterističnih veličina raspodjele.

U drugom dijelu ovog rada granulometrijska karakterizacija provedena je metodom laserske difrakcije korištenjem uređaja *Horiba LA-300*. Kao što je već navedeno, metoda laserske difrakcije se za razliku od metode prosijavanja, provodi bez fizičke separacije. Ona se temelji na činjenici da čestice prolaskom kroz izvor svjetlosti raspršuju svjetlo pod kutom koji se logaritamski povećava sa smanjenjem veličine čestica. Raspršenje svjetlosti ovisi o veličini čestice koja raspršuje svjetlost i valnoj duljini svjetlosti koja se raspršuje. Čestice većih dimenzija raspršuju svjetlost pod oštrim kutovima s velikim intenzitetom, dok čestice manjih dimenzija svjetlost raspršuju pod širim kutovima, ali s niskim intenzitetom.

Uređaj za lasersku difrakciju korišten u ovom radu je *Horiba LA-300*, prikazan na slici 20. Njegove osnovne tehničke karakteristike dane su u tablici 3. Potrebno je napomenuti da ova konfiguracija uređaja nije u mogućnosti analizirati suhi uzorak, već uzorak mora biti suspendiran u određenoj kapljevini tzv. disperznom

sredstvu. Osnovi zahtjev pri odabiru disperznog sredstva je njegova inertnost u odnosu na analizirani uzorku, ali i u odnosu na dijelove uređaja s kojima je u kontaktu. Sam proizvođač sugerira izbor pogodnog disperznog sredstva u priručniku za uporabu uređaja, kako je to prikazano na slici 36.

Meaning of Estimated Mark
○ : Usable, △ : Necessity of Test, × : Nonapproved, — : Untried, RT: Ambient Temperature

Specifications	Standard		○			○		○	○
	Organic solvent/ Viton	○		○	○	○			
	Organic solvent/ EPDM	○		○	○		○		

	[Density: wt%- Temperature: °C]	Teflon	Sillicon	Perfluo-roelas tomer	Karlez	Viton	EPDM	Polyeth ylene	Vinyl chloride (Hard)
312	Silicone greses	○	×	—	—	—	○	△	△
313	Silicone oil	○	×	—	—	○	○	△	△
314	Silver nitrate	○	○	—	—	○	○	○	○
315	Soap solutions	○	○	—	—	○	○	○	○
316	Soda ash	○	○	—	—	○	○	○	○
317	Sodium bicarbonate	○	○	—	—	○	○	○	○
318	Sodium bisulfate	○	○	—	—	○	○	○	○
319	Sodium bisulfite	○	○	—	—	○	○	○	○
320	Sodium borate	○	○	—	—	○	○	○	○
321	Sodium chloride	○	○	—	—	○	○	○	○
322	Sodium cyanide	○	○	—	—	○	○	○	○
323	Sodium hydroxide [10-RT]	○	×	—	—	○	○	○	○
324	Sodium hydroxide [30-RT]	○	×	○	○	○	○	○	○
325	Sodium hydroxide [30-70]	×	×	—	—	—	○	△	×
326	Sodium hypochlorite [5-RT]	○	○	○	—	○	○	○	○
327	Sodium hypochlorite [7-70]	○	○	—	—	—	△	×	△
328	Sodium metaphosphate	○	—	—	—	○	○	○	○

Slika 36. Izbor disperznog sredstva pri radu s *Horiba LA-300*.

Jedan od zadataka ovog rada bio je i upućivanje u rad uređaja za lasersku difrakciju, *Horiba LA-300*, kojeg je Zavod za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu nedavno nabavio.

Kako i prilikom prosijavanja, tako je i u ovom slučaju izvršena analiza kristala boraksa. Uređaj *Horiba LA-300* tj. općenito metoda laserske difrakcije zahtjeva relativno malu količinu uzorka za analizu (10 mg – 5 g). Tako mala količina uzorka predstavlja prednost metode, ali i njen potencijalni nedostatak. Naime, pogreške pri mjerenju mogu nastati uslijed nepravilnog uzorkovanja partikulskog sustava i

upravo tom segmentu reprezentativnog uzorkovanja mora se posvetiti izuzetna pažnja.

Sljedeći korak pri analizi bio je odabir pogodnog disperznog sredstva u kojem će kristali boraksa biti suspendirani, kako bi se mjerenje uopće moglo provesti. S obzirom na to da se u priručniku proizvođača ne precizira disperzno sredstvo za boraks, kristali su se u ovom radu suspendirali u zasićenoj otopini boraksa. Na taj način postignuta je potpuna inertnost tog sredstva prema analiziranim česticama. Iz navedenog proizlazi da i ovaj segment rada predstavlja potencijalni izvor pogreške mjerenja ukoliko se ne bi osigurala potpuna inertnost disperznog sredstva u odnosu na partikulski sustav.

Podešavanje postavki uređaja *Horiba LA-300* za provedbu analize odvija se računalnim programom koji je sastavni dio njegove opreme. Grafičko sučelje je vrlo pregledno, što čini odabir odgovarajućih operacija jednostavnim i brzim. Postavke se podešavaju na alatnoj traci odabirom odgovarajući padajućih izbornika, a podešene postavke je moguće sačuvati u određenoj datoteci kako bi se buduća mjerenja mogla provoditi uz te, već definirane uvjete. Početne postavke se odnose na podešavanje uvjeta vezanih uz sami mjerni sustav, provedbu mjerenja, prikaz rezultata granulometrijske karakterizacije te prikaz podataka vezanih uz uzorak koji se analizira. Podešavanje navedenih postavki detaljno je opisano u poglavlju *2.2.2*. i prikazano na slikama *23-33*.

Kao osnovne prednosti laserske metode tj. uređaja *Horiba LA-300* pri opisu partikulskog sustava mogu se izdvojiti njena jednostavnost provedbe, preciznost i reproducibilnost mjerenja, kratko analitičko vrijeme mjerenja (od 15 do 30 sekundi) te fleksibilnost same metode. Uz navedene karakteristike, potrebno je još istaknuti i mogućnost iskazivanja rezultata na način prilagođen odvijanju procesa (različiti načini iskazivanja količinske raspodjele) te relativno široko područje analize veličina čestica (0,1 do 600 μm). Zbog svega navedenog ne čudi što je upravo ova metoda danas postala standardnom metodom granulometrijske analize kako u kemijskoj, tako i u srodnim industrijama.

4. ZAKLJUČCI

Temeljem provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata koji se odnose na karakterizaciju grubodisperznog sustava (uzorak kristala boraksa) primjenom metode laserske difrakcije mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Osnovna prednost metode laserske difrakcije pri analizi grubodisperznog sustava, u usporedbi sa konvencionalnom metodom prosijavanja, je njena brzina, preciznost mjerenja, kao i izrazita reproducibilnost.
- Za razliku od prosijavanja, kod metode laserske difrakcije nije zastupljena nikakva fizička separacija čestica unutar određenih granica veličina čestica tijekom analize.
- Korišteni uređaj za lasersku difrakciju *Horiba LA-300* ima široko mjerno područje. Moguće je analizirati čestice veličina od 0,1 do 600 μm i to u vrlo kratkom vremenu (trajanje analize 20 s od početka mjerenja do prikaza rezultata). Optimalni temperaturni uvjeti i uvjeti vlažnosti za provedbu analize odgovaraju sobnim uvjetima što značajno olakšava provedbu analize.
- Uređaj *Horiba LA-300* tj. metoda laserske difrakcije zahtjeva malu količinu uzorka za analizu (10 mg – 5 g). Tako mala količina uzorka predstavlja i prednost i nedostatak ove metode. Naime, pogreške pri mjerenju mogu nastati uslijed nepravilnog uzorkovanja partikulskog sustava i upravo tom segmentu reprezentativnog uzorkovanja mora se posvetiti izuzetna pažnja.
- Dodatni nedostatak korištenog modela uređaja *Horiba LA-300* je nemogućnost analize suhog uzorka tj. analiza uz neophodno korištenje disperznog sredstva. Neodgovarajuće disperzno sredstvo može štetno djelovati kako na sam uzorak, tako i na dijelove uređaja s kojima je u kontaktu.

- Računalni program za rad i obradu podataka koji je sastavni dio uređaja *Horiba LA-300* izuzetno je jednostavan te omogućava prikaz velikog broja statističkih veličina vezanih uz analizirani uzorak, kao i mogućnost iskazivanja rezultata na način prilagođen odvijanju procesa.

5. LITERATURA

1. *G. Matijašić*, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu (2. dio); Mehaničke operacije, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2011, str. 2-16.
2. *M. Hraste*, Mehaničko procesno inženjerstvo, Hinus, Zagreb, 2003, str. 11-30.
3. *T. Allen,* Particle Size Measurement, 4.ed., Chapman and Hall, London, 1990, str. 57-86.
4. *R. Weinekotter*, *H. Gericke*, Mixing of Solids, Springer Science - Business Media, B.Y., Dordrecht, Netherlands, 2006, str. 15-33.
5. *K. Kovač*, Osvježimo znanje II, Kem. Ind. **65 (9-10)** (2016) 521–522.
6. *M. Rhodes*, Introduction to Particle Technology, John Wiley, London, 1998, str.1-27.
7. *K. Kovač*, Osvježimo znanje I, Kem. Ind. **65 (7-8)** (2016) 411–412.
8. *W. Pabst*, *E. Gregorová*, Characterization of particles and particle systems, ICT, Prague, 2007, str.10-15.
9. *L.O. Figura*, *A. A. Teixeira*, Food Physics, Physical Properties - Measurement and Applications, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 2007, str. 87-107.
10. *S. J. Blott*, *K. Pye*, Particle shape: A review and new methods of characterization and classification, Sedimentology **55** (2008) 31–63.
11. *C. Polakowski et al.*, Influence of the sand particle shape on particle size distribution measured by laser diffraction method, Int. Agrophys. **28** (2014) 195-200.
12. *J. M. Rodriguez, T. Edeskär S. Knutsson*, Particle Shape Quantities and Measurement Techniques – A Review, EJGE **18** (2013) 169-198.
13. *M. Hraste*, Određivanje veličine i raspodjele čestica, Cement 4 (1967) 181-188.
14. *I. Perković*, *N. Pernar*, *D. Bakšić*, Usporedba dvije metode prosijavanja i sedimentacije za određivanje granulometrijskog sastava tla - mogućnosti i ograničenja interpretacije, Šumarski list, 11–12 (2013) 567–574.
15. *H. G. Merkus*, Particle Size Measurements; Fundamentals, Practice, Springer Science + Business Media B.V., Dordrecht, 2009, str. 259-287.

16. *Z. Stojanović*, *S. Marković*, *D. Uskoković*, Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti, Novi Materijali **19(5)** (2010) 1-15.
17. *B. Y. Shekunov*, *P. Chattopadhyay*, *H. H. Y. Tong*, *A. H. L. Chow*, Particle Size Analysis in Pharmaceutics: Principles, Methods and Applications, Pharm. Res. **24(2)** (2007) 203-227.
18. Horiba Scientific, A Guidebook To Particle Size Analysis, Horiba Instruments Inc., Irvine, USA, 2016.
19. *M. Akrap*, Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja, Doktorska disertacija, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2010, str. 5-9.
20. *I. Filipović*, *S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991, str. 875.
21. *J. Wisniak*, Borax, Boric Acid, and Boron-From Exotic to Commodity, Indian J. Chem. Technol. **12** (2005) 488-500.