

MERANIE ZRNITOSTI SADRY METÓDOU COULTER—COUNTER

JÚLIUS KAZIMÍR

Výskumný ústav inžinierskych stavieb, Lamačská 8, 894 13 Bratislava

Došlo 1. 7. 1980

Bola odskúšaná metóda merania zrnitosti polhydrátovej sadry na prístroji Coulter—Counter v rozsahu ekvivalentného priemeru zrna 0,6 až 63 μm . Táto metóda sa ukázala vhodná aj pre sadru. Je spoľahlivá a rýchla. Presnosť a zhodnosť výsledkov je lepšia ako u sedimentačného rozboru podľa Andreasena a výsledky dobre súhlasia s výsledkami mokrého ultrazvukového sitového rozboru na mikrositách. Kombináciou mokrého sitového rozboru a metódy Coulter—Counter je možné zmerať s malou chybou celkovú zrnitosť sadry.

ÚVOD

Je známe, že zrnitosť sadry v značnej miere ovplyvňuje reologické vlastnosti čerstvej i zatvrdnutej sadrovej suspenzie [1] až [3]. Meranie zrnitosti sadry od zrna 90 μm nahor sa robí výlučne sitovým rozborom. V rozsahu veľkosti zrna 2 až 63 μm sa najčastejšie používa sedimentačný rozbor podľa Andreasena [4].

Sitový rozbor

Meranie zrnitosti sadry ručným alebo mechanickým presievaním na kontrolných sitách je zdlhavé a dáva skreslené výsledky následkom zhlukovania zrn a oteru [5]. Presné a zhodné výsledky možno získať mokrým sitovým rozborom za použitia etylalkoholu napr. podľa ČSN 01 5030 alebo ASTM C 472 [6]. Presnosť a zhodnosť možno zlepšiť použitím kalibrovaných mikrosít s otvormi 5 až 100 μm [7], [23], [27]. Ultrazvukovým sitovým prístrojom je možné merať zrnitosť sadry za použitia etylalkoholu mikrositami s otvormi 5 μm nahor ako u iných práškových látok [8], [9].

Sedimentačný rozbor podľa Andreasena

Meranie zrnitosti sadry v rozsahu Stokesovho priemeru zrna $d_{st} = 2$ až 63 μm je možné napr. podľa ČSN 72 1127 za použitia bezvodého etylalkoholu a účinného dispergátora s chybou ± 2 až 3 % [10] až [12], [25]. Menšie zrná nie je možné z dôsledku Brownovho pohybu spoľahlivo stanovovať a to ani u automatizovaných prístrojov pracujúcich na základe Stokesovho zákona (rentgenový sedimentačný analyzátor a sedimentačná váha) [13], [14].

Meranie zrnitosti sadry s menšou chybou a to aj množstva zrn pod 2 μm je možné len modernejšími metódami. Jednou z nich je metóda Coulter—Counter.

METÓDA COULTER—COUNTER

Táto metóda merania zrnitosti disperzných látok je vhodná pre meranie množstva zrn v rozsahu 0,6 až 800 μm [15]. Princíp metódy bol v našej literatúre popísaný a preto ho neuvádzam [16].

Výhody tejto metódy sú:

možnosť merania obsahu zŕn s ekvivalentným priemerom $d_v = 0,6$ až $800 \mu\text{m}$,
malý vplyv tvaru zŕn,
malý vplyv teploty,
nezávislosť na mernej hmote vzorky,
malé množstvo vzorky potrebné k meraniu,
vysoký stupeň automatizácie so súčasným číselným a grafickým vyhodnotením
výsledku,
krátky čas merania,
malé chyby (± 1 až 2%).

Prístroje pracujúce metódou Coulter—Counter vykazujú aj niektoré nedostatky, z ktorých môžu vzniknúť chybné výsledky. Je to koincidencia a sedimentácia. Koincidencia nastáva vtedy, ak sa počíta viacej menších zŕn ako jedno väčšie. Možno jej zabrániť malou koncentráciou meranej suspenzie a použitím viacerých meracích trubíc s vhodne volenými otvormi. Sedimentácia spôsobuje chyby pri registrácii hrubších zŕn. Možno jej zabrániť použitím elektrolytu s vyššou viskozitou, úpravou miešadla alebo odstránením hrubších zŕn pomocou sita [18]. Spoľahlivé výsledky vyžadujú kalibráciu prístroja guľovými časticami o známej veľkosti pre zvolený elektrolyt a použité meracie trubice.

Metóda Coulter—Counter sa používa na meranie zrnitosti disperzných hmôt v najrôznejších odboroch. Použila sa aj pre meranie zrnitosti cementu [17] až [21]. Pre sadru ju prvý raz navrhol Sautin [22].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Vzorky

Použili sa predajné, veľmi čisté technické polhydrátové sadry.

β -sadra: Superfine Casting Plaster (British Gypsum Lim.).

α -sadra: Crystacal R (British Gypsum Lim.).

Sadry boli vysušené pri 50°C do ustálenej hmotnosti.

Prístroje

Použili sme prístroj Coulter—Counter Model TA II (Coulter Electronics Limited) a meracie trubice s otvorom 30 a $140 \mu\text{m}$.

Elektrolyt

Použili sme elektrolyt pozostávajúci z 5% roztoku rodanidu amonného v bezvodom isopropylalkohole (Uvasol, Merck). Stopy vody sa doporučuje odstrániť molekulovým sitom $0,3 \mu\text{m}$. Tento elektrolyt dáva pre svoju väčšiu viskozitu lepšie výsledky ako často používaný chlorid lítny v bezvodom metylalkohole [18] až [21].

Meranie

Prístrojom možno s malou chybou zmerať množstvo zŕn sadry v rozsahu $0,6$ až $63 \mu\text{m}$. Hrubšie zrná treba pred meraním odstrániť sitom. Za tým účelom sa zmenšená vzorka (cca 50 až 80mg) premyje na site s otvormi 40 až $63 \mu\text{m}$ 100ml isopropylalkoholu a prepad zo sita sa zriedí 100ml 10% -ného roztoku rodanidu amonného v isopropylalkohole. Túto suspenziu treba pred meraním ultrazvukovo dispergovať 3min .

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Presnosť metódy

Presnosť merania zrnitosti oboch vzoriek sadry sme vyhodnotili z výsledkov 3 meraní v 2 laboratóriách ako strednú chybu jednotlivého merania množstva zŕn \bar{s} do zvoleného d_v :

$$\bar{s} = \pm 1,2533 \frac{\sum v}{\sqrt{n(n-1)}}, \quad (1)$$

kde: \bar{s} je stredná chyba jednotlivého merania množstva zŕn do d_v v % obj.,

$\sum v$ — súčet odchýliek jednotlivých absolútnych hodnôt množstva zŕn do d_v od aritmetického priemeru v % obj.,

n — počet nameraných hodnôt.

 β -sadra

V rozsahu $d_v = 0,6$ až $40 \mu\text{m}$ (19 veľkostí zrna) vykazuje laboratórium *H* pri použití oboch meracích trubíc strednú chybu $\bar{s} = \pm 2,63$ %.

 α -sadra

V rozsahu $d_v = 0,8$ až $40 \mu\text{m}$ (18 veľkostí zrna) vykazuje laboratórium *H* pri použití oboch meracích trubíc $\bar{s} = \pm 0,78$ %, kým laboratórium *B* pri použití trubice s otvorom $140 \mu\text{m}$ vykazuje $\bar{s} = \pm 1,11$ % v rozsahu $d_v = 3,6$ až $45 \mu\text{m}$ (12 veľkostí zrna).

V porovnaní so sedimentačným rozborom sú chyby metódy Coulter—Counter menšie [11], [25].

Zhodnosť metódy

Zhodnosť výsledkov merania zrnitosti oboch vzoriek sadry v 2 laboratóriách sme vyhodnotili taktiež výpočtom strednej chyby jednotlivého merania zŕn do zvoleného d_v z priemeru 3 meraní. Interpolácia priemeru zrna a množstva zŕn bola robená graficky v sieti RRSB podľa ČSN 01 5181. Výsledky sú v tabuľke I a II.

Pre β -sadru vychádza $\bar{s} = \pm 2,21$ % a pre α -sadru $\bar{s} = \pm 0,95$ %. Chyba u β -sady by bola menšia, ak by aj laboratórium *B* použilo 2 meracie trubice. Zhodnosť výsledkov u metódy Coulter—Counter je lepšia, než sme zvyklí u sedimentačného rozboru [11].

Meranie zrnitosti hrubších druhov stavebnej sadry, ktoré okrem $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ obsahujú aj kalcit a ílové minerály bude možné popísanou metódou zhruba s tými istými chybami, pretože rozdiely medzi mernými hmotami týchto minerálov a $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ sú malé. Väčšiu chybu možno očakávať za prítomnosti prírodného anhydritu s väčšou mernou hmotou. Metóda Coulter—Counter udáva totiž vždy len objemové percento zŕn.

Porovnanie so sitovým rozborom

Vyhodnotenie celkovej zrnitosti sadry z výsledkov mokrého sitového rozboru a metódy Coulter—Counter je zafaržené určitou chybou, pretože definícia veľkostí zrna je u oboch metód rozdielna. Veľkosť zrna u sitového rozboru d_0 je charakterizovaná veľkosťou otvoru sita cez ktorý zrno prepadá [23]. Metóda Coulter—Counter definuje

Tabuľka I

Porovnanie výsledkov merania zrnitosti β -sadry metódou Coulter—Counter v laboratóriu H a B

Ekv. priemer zrna d_v (μm)	Množstvo zrn do d_v (%)		Priemer	Rozdiel
	Lab. H	Lab. B		
63,0	100,0	100,0	100,0	0,0
46,0	93,5	92,5	93,0	1,0
36,0	81,0	83,0	82,0	2,0
28,5	70,5	71,2	70,8	0,7
22,5	60,5	61,3	60,9	0,8
18,0	52,5	51,6	52,0	0,9
14,0	44,0	42,4	43,2	1,6
11,0	37,0	34,5	35,7	2,5
8,8	31,0	27,2	29,1	3,8
7,0	25,5	20,9	23,2	4,6
5,5	20,5	15,9	18,2	4,6
4,3	16,0	11,3	13,6	4,7
3,4	12,5	7,3	9,9	5,2

Tabuľka II

Porovnanie výsledkov merania zrnitosti α -sadry metódou Coulter—Counter v laboratóriu H a B

Ekv. priemer zrna d_v (μm)	Množstvo zrn do d_v (%)		Priemer	Rozdiel
	Lab. H	Lab. B		
40,0	100,0	100,0	100,0	0,0
35,0	99,5	98,8	99,1	0,7
30,0	97,2	97,0	97,1	0,2
25,0	91,5	92,0	91,7	0,5
20,0	80,0	81,0	80,5	1,0
15,0	60,0	61,0	60,5	1,0
10,0	30,5	32,0	31,2	1,5
5,0	10,0	9,0	9,5	1,0
3,5	6,3	2,6	4,4	3,7

veľkosť zrna ekvivalentným priemerom d_v . Jedine v prípade guľových častíc, ktorých sfericita $\Psi = 1$ [24], platí:

$$d_0 = d_v. \quad (2)$$

Pri vyhodnotení celkovej zrnitosti sadry z výsledku sitového rozboru a metódou Coulter—Counter by bolo potrebné na miesto d_0 zaviesť menšiu hodnotu d_0 , ktorú možno nazvať „predel zrna“ (Kornscheide) ekvivalentnú d_v . Výpočet, alebo experi-

mentálne zistenie d_0 je však obťažné, pretože táto hodnota je pre každú látku a každé sito iná [26].

Výsledky merania zrnitosti vzoriek sadry získané metódou Coulter—Counter sme porovnávali s výsledkami merania zrnitosti sitovým rozborom na ultrazvukovom sitovom prístroji USG (Retsch) s mikrositami. Výsledky získané metódou Coulter—Counter boli prepočítané na pôvodnú vzorku zo zbytku zisteného sitovaním na mikrosite s otvormi 40 μm za predpokladu platnosti vzťahu (2). Interpolácia priemeru zrna a množstva zrn bola robená graficky v sieti RRSB podľa ČSN 01 5181. Výsledky získané ako priemer troch meraní sú v tabuľke III a IV.

Tabuľka III

Zrnitosť β -sadry meraná mokrým sitovým rozborom a metódou Coulter—Counter

Priemer zrna $d_v = d_0$ (μm)	Množstvo zrn do d_v (%)		Priemer	Rozdiel
	Ultra-zvukový sitový rozbor	Metóda Coulter—Counter		
40	62,5	62,5	62,5	0,0
30	54,1	56,3	55,2	2,2
20	43,5	46,5	45,0	3,0
10	31,9	28,9	30,4	3,0
5	22,8	17,0	19,9	5,8

Tabuľka IV

Zrnitosť α -sadry meraná mokrým sitovým rozborom a metódou Coulter—Counter

Priemer zrna $d_v = d_0$ (μm)	Množstvo zrn do d_v (%)		Priemer	Rozdiel
	Ultra-zvukový sitový rozbor	Metóda Coulter—Counter		
40	93,0	93,0	93,0	0,0
30	90,9	91,1	91,0	0,2
20	72,3	74,4	73,3	2,1
10	37,4	28,5	32,9	8,9
5	17,8	9,3	13,5	8,5

Medzi výsledkami merania zrnitosti sadier sitovým rozborom a metódou Coulter—Counter je prekvapivo dobrá shoda. Rozdiel nad 3 % je u β -sadry s väčšou hodnotou Ψ do veľkosti zrna 5 μm , kým u α -sadry s menšou Ψ do veľkosti zrna 10 μm . Rozdiel je z väčšej časti zapríčinený značnou odchýlkou skutočnej veľkosti otvorov týchto mikrosít od ich nominálnych hodnôt. Táto odchýlka môže robiť až $\pm 2 \mu\text{m}$ [27]. Ďalšou príčinou odchýlky môže byť aj použitie hodnôt d_0 na miesto hodnôt predelu zrna d_0 u týchto sít.

ZÁVER

Výsledky merania zrnitosti sadry v rozsahu ekvivalentného priemeru zrna 0,6 až 63 μm metódou Coulter—Counter dokazujú, že táto metóda je spolahlivá a rýchla. Jej prednosť a zhodnosť leží v rozsahu $\pm 0,8$ až 2,6 % a je lepšia ako sa udáva u sedimentačného rozboru podľa Andreasena. Výsledky získané metódou Coulter—Counter dobre súhlasia s výsledkami mokrého ultrazvukového sitového rozboru na mikrositách.

Poďakovanie

Ďakujem R. Crouchovi od firmy Coulter Electronics Limited za výber elektrolytu a merania, Dr. F. Pospíšilovi z VUSH Brno za spoluprácu pri overovaní metódy a firme K. Retsch za vykonanie ultrazvukových sitových rozborov.

Literatúra

- [1] Lehmann H., Mathiak H., Kurpiers P.: *Tonind. Zeit.* 94, 100 (1970).
- [2] Škvara F.: *Silikáty* 25, 51 (1974).
- [3] Lelong B.: *Ind. Ceram.* č. 714, 99 (1978).
- [4] Venuat M.: *Proc. Internat. RILEM Symp. Saint-Remy-Les-Chevreuse*, máj 1977. Ed. Murat M., Foucault M., s. 299. INSA, Lyon 1977.
- [5] Albrecht W.: *Stuckgips und Putzgips*. Fortschritt und Forschung im Bauwesen, Rh. D. H. 14. Franckh'sche Verl. W. Keller et Co. Stuttgart 1953.
- [6] Ridge M. J., Boell G. R.: *J. appl. Chem.* 12, 437 (1962).
- [7] Daescher M. W., Siebert E. E., Peters E. D.: *ASTM STP* č. 234, 26 (1958).
- [8] Schejbal F., Heinz J.: *Sprechsaal* 110, 552 (1977).
- [9] Emmerichs M., Ioos E.: *Glückauf* 113, 339 (1977).
- [10] Riddel W. C.: *Rock Prod.* 36, [10], 30 (1933).
- [11] Lehmann H.: *Tonind. Zeit.* 78, 326 (1954).
- [12] Lochte H. J., Hakim A. K., Hohlwein H. R.: *Tonind. Zeit.* 90, 359 (1966).
- [13] Hendrix W. P., Orr C.: *Proc. Conf. Particle Size Analysis Soc. Analytical Chem.* 133 (1970).
- [14] Bachmann D., Gerstenberg H.: *Chem. Ing. Techn.* 29, 589 (1957).
- [15] Coulter W. H.: *Proc. Nat. Elect. Conf.* 12, 1034 (1956).
- [16] Landsperský H.: *Měření povrchu a velikosti částic práškových materiálů*. SNTL, Praha 1967.
- [17] Brown O. E.: *Cement Lime Gravel* apríl, 99 (1962); *ASTM STP* č. 473, 82 (1970).
- [18] Eckhoff R. K., Soelberg P.: *Betontekniske Publ.* č. 7, 1 (1967).
- [19] Breuse J., Fierens P., Lambin G.: *Silicates ind.* 38, 263 (1973).
- [20] Pring R. W., Blezard R. G.: *6 Coulter Counter Users Conference* marec, 1 (1968).
- [21] Pring R. W., Blezard R. G.: *Minerals Process* jún, 31 (1969).
- [22] Sautin A.: *Proc. Internat. RILEM Symp. Saint-Remy-Les-Chevreuse*, máj 1977. Ed. Murat M., Foucault M., s. 253. INSA, Lyon 1977.
- [23] Lauer O.: *Verfahrenstechnik* 3, 99 (1968).
- [24] Wadell H.: *Physics* 5, 281 (1934).
- [25] Nový L.: *Silikáty* 14, 58 (1963).
- [26] Heidenreich E.: *Tonind. Zeit.* 102, 572 (1978).
- [27] ASTM E 161—60T. Precision micromesh sieves.

ИЗМЕРЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ГИПСА
С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА COULTER—COUNTER

Юлиус Казмир

Научно-исследовательский институт инженерных сооружений, Братислава

Проверяли метод измерения гранулометрического состава полуводного гипса с помощью прибора Coulter—Counter в пределах эквивалентного диаметра 0,6—63 μm . Метод оказывается пригодным даже для гипса, так как он является достаточно надежным

и быстрым. Точность и совпадение результатов лучше, чем у седиментационного анализа согласно Андреасену и результаты находятся в согласии с результатами мокрого ультразвукового ситового анализа на микроситах. Комбинируя мокрый ситовой анализ с методом Coulter—Counter, можно измерять с небольшой погрешностью общий гранулометрический состав гипса.

MEASURING THE GRAIN SIZE DISTRIBUTION OF PLASTER BY THE
COULTER—COUNTER METHOD

Július Kazimír

Research Institute of Civil Engineering, Bratislava

A method for measuring the grain size distribution of plaster using the Coulter—Counter apparatus in the equivalent grain diameter range of 0.6 to 63 μm was found to be reliable and rapid. The accuracy and reproducibility of the results was found to be superior to that of sedimentation analysis after Andreasen; the results are in a satisfactory agreement with the results of ultrasonic screening analysis using microsieves. The total grain size distribution of plaster can be measured with a very small error by a combination of wet screening analysis with the Coulter—Counter method.