

MASTER

De beheersing van de deeltjesgrootte bij de bereiding van basisch yttrium carbonaat . De uitvoering van het coagulatieproces in batch- en doorstroomde reactoren

Hofland, O.P.

Award date:
1990

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Eindhoven, augustus 1990

- deel 1 : 'De beheersing van de deeltjesgrootte bij de bereiding van
basisch yttrium carbonaat'
- deel 2 : 'De uitvoering van het coagulatieproces in batch- en
doorstroomde reactoren'

afstudeerverslag van O.P. Hofland

afstudeerhoogleraar : Prof. Dr ir. D. Thoenes
afstudeerbegeleiders : dr. A. Eshuis
ir. H.J. Leendertse

Faculteit der Scheikundige Technologie
Vakgroep Fysische Technologie
Technische Universiteit Eindhoven

INTRODUCTIE

Dit afstudeerverslag bestaat uit 2 delen. Overeenkomst tussen de delen is dat colloïdale deeltjes een belangrijke rol spelen in het onderwerp van beide delen. Het eerste deel handelt over de bereiding van een colloïdaal modelsysteem. Het tweede deel gaat in op coagulatiewerschijselen. In dit onderzoek zijn de resultaten verkregen door gebruik te maken van een ander colloïdaal modelsysteem.

De afstudeerperiode van 17 maanden is als volgt verdeeld over beide onderwerpen :
10 maanden (april 1989 - januari 1990) is er gewerkt aan de coagulatiewerschijselen
en 7 maanden (februari - augustus 1990) zijn er besteed aan de bereiding van het
colloïdale modelsysteem.

§ 0 Samenvatting

In dit deel van het verslag wordt ingegaan op de vorming van monodisperse deeltjes. Er is getracht, om deeltjes met een gemiddelde diameter van $\pm 1 \mu\text{m}$ te prepareren. Deze deeltjes kunnen goed als modelsysteem dienen zonder last te hebben van de Brownse beweging.

Voor we komen aan de voorwaarden, om de vorming van monodisperse deeltjes gerealiseerd te krijgen, zullen we zien, dat zowel precipitatie als kristallisatie onderverdeeld kunnen worden in kiemvorming en deeltjesgroei. Bij de kiemvorming ligt het probleem voor de faseverandering bij de vorming van een nieuw grensvlak. De energie die daar voor nodig is, komt tot stand in zogenaamde fluctuaties. De deeltjesgroei is afhankelijk van het groeimechanisme. Zo komen we tot de samenstelling van het diagram van La Mer. De voorwaarden voor het bereiden van monodisperse systemen kunnen we aan de hand van dit diagram verklaren. Na enkele voorbeelden van monodisperse systemen genoemd te hebben, bekijken we de precipitatiereactie, die in dit onderzoek van toepassing is. Daarna zullen we zien, dat de resultaten mede met behulp van een elektronenmicroscop zijn verkregen. De uitgevoerde experimenten kunnen onderscheiden worden naar het vooraf al of niet toevoegen van externe kiemen. De externe kiemen zijn altijd bereid met behulp van de genoemde precipitatiereactie vanuit een homogene fase. De resultaten van de experimenten leiden tot de volgende conclusies :

1. Kiemvorming, met behulp van de genoemde precipitatiereactie vanuit een homogene fase, is een reproduceerbaar proces.
2. De tijdschaal, waarin een deeltje met externe kiemen gevormd wordt, is ongeveer 15 minuten.
3. De precipitatie van YOHCO_3 lijkt een diffusie gecontroleerd proces te zijn.
4. Experimenten, met verschillende moederoplossingen uitgevoerd, mogen niet vergeleken worden.
5. Het ophogen van de yttrium-ionen concentratie in de precipitatiereactie, vanuit een homogene fase heeft geen zin voor het verkrijgen van grotere deeltjes.

6. Het uiteindelijke doel, deeltjes bereiden met een diameter van $1 \mu\text{m}$, is niet bereikt.

Inhoudsopgave

DEEL 1	2
§ 0 Samenvatting	2
Inhoudsopgave	4
Hoofdstuk 1 Theorie	5
§ 1.1 Inleiding	5
§ 1.2 Precipitatie	6
§ 1.2.1 Kiemvorming	6
§ 1.2.2 Deeltjesgroei	12
§ 1.2.3 Deeltjesvorming	16
§ 1.3 Voorwaarden voor de vorming van monodisperse deeltjes	17
§ 1.3.1 Scheiding kiemgroei en deeltjesgroei	18
§ 1.3.2 Inhibitie van coagulatie	19
§ 1.3.3 Keuze van groeimechanisme	19
§ 1.3.4 Reservoir aan bouwstenen	20
§ 1.4 Typisch monodisperse systemen	20
§ 1.5 De reactie	21
§ 1.6 De analysemethode	22
Hoofdstuk 2 Experimentele gedeelte	24
§ 2.1 Materialen	24
§ 2.2 Precipitatie	24
§ 2.3 De procesvariabelen	25
§ 2.4 De tijdschaal, waarbinnen de deeltjes gevormd worden	29
§ 2.5 De grootte van de afzonderlijke deeltjes in het precipitaat	29
Hoofdstuk 3 Resultaten	31
Hoofdstuk 4 Conclusies	38
Hoofdstuk 5 Aanbevelingen voor verder onderzoek	39
Literatuur	40

Hoofdstuk 1 Theorie

§ 1.1 Inleiding

Het onderzoek van colloïdchemici naar methodes om deeltjes te prepareren van uniforme samenstelling en grootte is net zo oud als de colloïdchemie zelf. De interesse om monodisperse suspensies te maken is niet alleen gebaseerd op esthetische normen, alhoewel dat vaak een sterke motivatie is geweest in het menselijk streven. Goed gedefinieerde dispersies zijn essentieel voor de evaluatie van optische, magnetische, elektrokinetische en adsorptieve eigenschappen van colloïdale aard evenals voor de theoretische interpretatie van de interactie tussen de deeltjes. Denk aan de theorie van coagulatie tussen deeltjes. Solen, die uniforme bolvormige deeltjes bevatten, bieden de mogelijkheid in situ de deeltjesgrootteverdeling, de concentratie en de optische eigenschappen te bepalen. Theoretische benaderingen zijn goed los te laten op heterogene systemen wanneer er sprake is van bolvormige symmetrie. Solen van monodisperse, bolvormige systemen doen dus dienst als bruikbare modelsystemen.

Voor een systematisch onderzoek van coagulatieverschijnselen is het van belang te beschikken over meerdere colloïdale modelsystemen. Meerdere modelsystemen, met ieder een specifieke eigenschap, bieden de mogelijkheid meerdere variabelen te onderzoeken. Wanneer systemen bolvormig en monodispers zijn kan de variabele dichtheid van het coagulerend medium onderzocht worden met behulp van modelsystemen met een verschillende dichtheid. Bekend is dat polystyreenlatex een geschikt modelsysteem is met een dichtheid van 1050 kg/m^3 . Een materiaal dat als modelsysteem kan dienen met een andere dichtheid is basisch yttriumcarbonaat (YOHCO_3). YOHCO_3 heeft een geschatte dichtheid van ongeveer 2500 kg/m^3 en wordt bereid met behulp van een precipitatieproces.

Het doel van dit deel van het afstudeerverslag is het ontwikkelen van een eenvoudige bereidingswijze voor basisch yttrium carbonaat deeltjes wat als modelsysteem kan dienen bij coagulatieexperimenten. Daarom is het wenselijk de deeltjes met een grootte, die in dezelfde orde ligt, als de grootte van de deeltjes in een polystyreen-

latex ($\pm 1 \mu\text{m}$) te bereiden. De grootte van de deeltjes is ingesteld op $1 \mu\text{m}$ om invloeden van de Brownse beweging op het coagulatiegedrag te kunnen verwaarlozen.

§ 1.2 Precipitatie

Precipitatie is het proces van neerslagvorming in een oplossing, dat optreedt, wanneer componenten in een oplosmiddel slecht oplosbaar zijn. De vorming van zo'n neerslag vertoont grote overeenkomst met het kristallisatie proces. Er wordt over kristallisatie gesproken, wanneer de temperatuur van een vloeibare component zo ver daalt dat de component stolt. In beide processen hebben we te maken met oververzadigde oplossingen. Thermodynamisch zijn dergelijke systemen niet stabiel, maar kunnen toch vaak gedurende lange tijd bestaan. Onder extreme condities is water zelfs af te koelen tot -41°C zonder dat er ijs ontstaat. Het bestaan van dit soort systemen wordt veroorzaakt door het feit dat in dergelijke gevallen een nieuwe fase gevormd moet worden. De vorming van een nieuw grensvlak gaat gepaard met een verhoging van de Gibbs vrije energie. Thermodynamisch is de afscheiding van de nieuwe fase dus ongunstig (zie § 1.2.1) en wordt zodoende afgeremd. In zowel het precipitatie- als het kristallisatieproces worden de fasen kiemvorming en deeltjesgroei onderscheiden.

§ 1.2.1 Kiemvorming

Kiemvorming is het proces, waarin initiële fragmenten van een nieuwe en meer stabiele fase worden voortgebracht in een metastabiele moederfase. Die fragmenten zijn in staat om spontaan grotere fragmenten van die stabiele fase te ontwikkelen (deeltjesgroei). Daarom houdt kiemvorming niets anders in dan de beginstappen van de kinetiek van faseveranderingen.

Kiemvorming bestaat net als andere chemische kinetiek uit een activeringsproces, die leidt tot de formatie van een onstabiel intermediair, welke we embryo noemen. De

kritische snelheidsbepalende embryo noemen we nucleus. Een nucleus verschilt van de normale moleculen, doordat het in bezit is van een overmaat oppervlakte-energie. Die energie is genoeg om een aggregaat te produceren als nieuwe fase naast de bestaande moederfase. Het grensvlak, dat de twee fasen scheidt, is niet een geometrisch oppervlak maar een zogenaamde transition-laag, waarin de eigenschappen van de vloeibare fase continu overgaan in de eigenschappen van de vaste fase. De dikte van deze laag is relatief klein ten opzichte van de straal van een vaste stof deeltje.

De oververzadigde oplossingen verdeelde Ostwald [2] in twee groepen. Onder de oververzadigde oplossingen zijn er sommige die, wanneer de nucleï worden buitengesloten, onder bepaalde omstandigheden oneindig lang blijven bestaan zonder spontaan een vaste stof fase te vormen. Deze oplossingen noemen we metastabiel. Daarentegen zijn er ook oververzadigde oplossingen die, wanneer de nucleï worden buitengesloten, spontaan na verloop van tijd een vaste stof fase vormen. Dit zijn de onstabiele oplossingen.

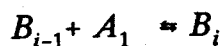
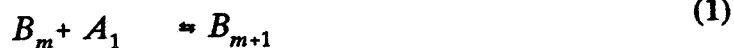
Een metastabiele oplossing, die altijd een lagere concentratie heeft, is altijd te veranderen in een onstabiele oplossing door verhoging van de concentratie van de te precipiteren stof. De specifieke concentratie waar deze verandering in toestand zich voordoet noemen we de metastabiele limietwaarde en hangt af van de aard van de te precipiteren stof, temperatuur en druk. Wanneer de concentratie van een oververzadigde oplossing in de buurt is van zijn metastabiele limietwaarde zal deze spontaan gaan precipiteren wanneer de oplossing bloot gesteld wordt aan storende effecten zoals verandering in druk, temperatuur, trillingen etc. Omdat iedere overschrijding van de limietwaarde van de concentratie het neerslagproces in gang zet met onmiddellijke verspreiding door de hele moederfase is het bestaan van een oververzadigde oplossing niet afhankelijk van de gemiddelde waarde van de conditie-variabelen zoals die opgemeten worden. De kleine afwijkingen van de conditie-variabelen in de richting van de limietwaarde bepalen het bestaan van oververzadigde oplossingen. Door dit feit plus de extreem kleine hoeveelheden, waarin nucleï al effectief zijn, kunnen we zeggen dat veel onbekende en oncontroleerbare factoren neerslagvorming kunnen veroorzaken, vaak lang voordat de metastabiele limietwaarde bij de heer-

sende druk en temperatuur is bereikt. De deeltjes, die onder de externe nucleï verstaan worden kunnen, zijn stof of andere vaste stof deeltjes.

Wanneer binnen een moederfase er een nieuwe fase verschijnt kost dat energie. De benodigde hoeveelheid is gelijk aan de vereiste hoeveelheid energie om een bolvormig deeltje van een nieuwe fase te vormen. Dit gebeurt in de moederfase, waarin de componenten dezelfde chemische potentiaal hebben. De benodigde hoeveelheid energie bepaalt ook de energie die over is (de exces energie) om de nieuwe fase te vormen en bepaalt dus de straal van de deeltjes die gevormd gaan worden. Nu is de vraag hoe het mogelijk is dat een systeem z'n energie ergens vandaan haalt bij constante temperatuur en druk en dus spontaan een faseverandering ondergaat . Het antwoord ligt opgesloten in het begrip fluctuatie.

Wanneer men met behulp van een supermicroscop de dichtheden en energie-inhouden van ontzettend kleine volume-elementjes zou kunnen observeren zou men vinden, dat deze niet constant zijn, alhoewel het volume-elementje zich bevindt in een fase die in complete thermodynamisch evenwicht is. De energie-inhoud en dichtheid van de volume-elementjes fluctueren snel in de tijd. Alleen de tijdgemiddelde waarden van de energie-inhoud en dichtheid van de volume-elementjes, die corresponderen met de macroscopische waarden, zijn constant.

De reactieve nucleus ontstaat niet door een gelijktijdige botsing van alle individuele moleculen, waaruit de nucleus uiteindelijk bestaat. In plaats daarvan ontstaat de nucleus door een stapsgewijze bimoleculaire additie van moleculen volgens het schema :

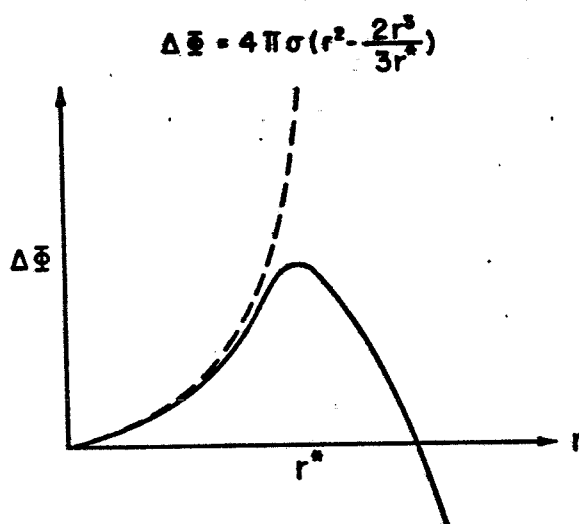


A_1 is hierin een kinetisch onafhankelijke eenheid van fase A ; B_i is een embryo van fase B die i eenheden bevat. Het proces is kinetisch bimoleculair in het mechanisme, terwijl de reactieorde i is in concentratieafhankelijkheid. Dit is zo, omdat de voorgaande stappen in evenwicht zijn. m is gewoonlijk 2, terwijl i in het geval van waterdampcondensatie, dat vergelijkbaar is met het precipitatieproces, ongeveer 80 is.

De embryo's van het type B_i worden constant gevormd en verdwijnen weer door de tegengestelde reactie (as- en dissociatie). De concentratie embryo's van een gegeven grootte is gerelateerd aan de corresponderende energie door de uitdrukking:

$$n(B_i) = C \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{kT}\right) \quad (2)$$

waarin ΔG_i de energie is, die nodig is voor de formatie van B_i , C een constante, k de constante van Boltzmann en T de absolute temperatuur. Dit betekent, dat de concentratie snel afneemt met toenemende grootte van het deeltje. De energie van de embryo's kan gerepresenteerd worden door de punten op de stijgende energiecurve (zie figuur 3).



Figuur I.1 : De totale vrije energie als functie van de straal van het deeltje
 ----- de energie van een deeltje, zolang deze bestaat uit fase A
 _____ de energie van een deeltje, wanneer deze verandert in de stabielere fase B

Embryo's hebben een kortstondig bestaan in homogene fasen door het bestaan van fluctuaties in dichtheid, waarmee stapsgewijze fluctuaties in energie corresponderen en gerelateerd zijn. Deze fluctuaties komen constant voor, maar onder erg speciale, bijna kritische condities veroorzaken deze fluctuaties voldoende intensiteit om, de fase te vormen die stabiel is.

Wanneer een fase gecreëerd wordt in een moederfase A, zal de vrije energie ($\Delta G = N_b \cdot \mu_b$) verhoogd worden met de energie nodig om het oppervlak te creëren, nl. $4 \pi r^2 K_s$ (K_s is het oplosbaarheidsprodukt van de slecht oplosbare stof) plus de verandering in energie tussen de deeltjes. De totale toename in vrije energie per deeltje is gegeven in figuur 3 als functie van straal r van het deeltje. De vergelijking voor de totale energie kan als volgt worden afgeleid :

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= G_{\text{eind}} - G_{\text{initieel}} = G - G_0 \\
 &= (N_A \mu_A + N_B \mu_B + 4\pi r^2 K_s) - (N_A + N_B) \mu_A \\
 &= -(\mu_A - \mu_B) N_B + 4\pi r^2 K_s = -\frac{\mu_A - \mu_B}{V_B} \frac{4\pi}{3} r^3 + 4\pi r^2 K_s \\
 &= -(\mu_A - \mu_B) N_B + 4\pi r^2 K_s = -\frac{\mu_A - \mu_B}{V_B} \frac{4\pi}{3} r^3 + 4\pi r^2 K_s \tag{3}
 \end{aligned}$$

Hierin geldt

$$\frac{\mu_A - \mu_B}{V_B} = \frac{2K_s}{r_c} \tag{4}$$

Daarmee wordt voor de Gibbs vrije energie gevonden :

$$\Delta G = 4\pi K_s \left(r^2 - \frac{2r^3}{3r_c} \right) \quad (5)$$

Hierin is r_c de kritische straal die de deeltjes aan zullen nemen indien ze energie ΔG bezitten.

De gestippelde curve in figuur 3 correspondeert met de eerste term in bovenstaande vergelijking en re presenteert de verhoging van A met vergroting van het oppervlak wanneer het systeem blijft zoals het blijft, dat wil zeggen in fase A. De doorgetrokken curve correspondeert met de som van de twee termen in bovenstaande vergelijking en is de ΔG wanneer een stabielere fase B wordt gecreëerd in de aanwezigheid van fase A. Omdat ΔG voor alle waarden van $r > r_c$ monotoon daalt, is verdere groei van de nieuwe fase spontaan. De spontane omzetting van fase A in fase B houdt aan tot de chemische potentiaal van A zoals die is bepaald door zijn evenwichtsconcentratie gelijk is geworden aan die van fase B.

Heterogene kiemvorming

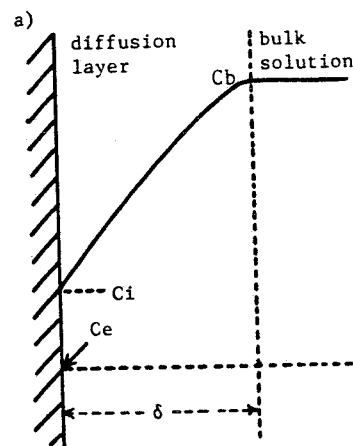
Kiemvorming die is geïnitieerd door externe nucleï (heterogene kiemvorming) komt voort uit het katalytisch effect van de oppervlakken van die externe nucleï. De wanden van het vat, grensvlakken met kerven of poriën, kunnen allen een katalytisch effect hebben. Volmer [2] heeft het geval bekeken van een vlak oppervlak, waarop een embryo van fase B wordt gevormd met een contacthoek θ tussen de 2 fasen. De oppervlakte-energievergelijking luidt :

$$\sigma_{A,s} = \sigma_{B,s} + \sigma_{B,A} \cos\theta \quad (6)$$

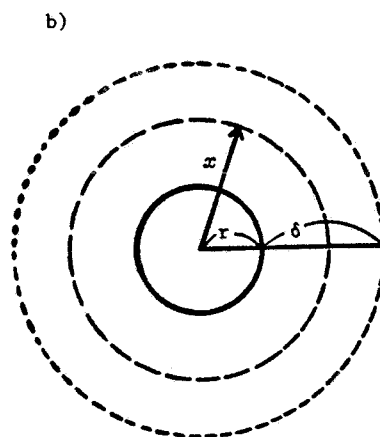
Wanneer θ daalt tot 0, daalt ook de tweede factor rechts monotoon naar de limiet 0. Dit betekent dat voor een nieuwe fase die zich afzet op een externe nucleus, geen activeringsenergie nodig is. Deze contacthoek benadering geeft verklaring voor de verminderde oververzadiging, die nodig is voor kiemgroei in de aanwezigheid van externe kiemen.

§ 1.2.2 Deeltjesgroei

Een colloïdaal deeltje groeit door een opeenvolging van diffusie van de bouwstenen naar het oppervlak van het deeltje en de reactie van de bouwstenen op het oppervlak, zoals getoond in figuur 2.a. Hierin is C_b de bulkconcentratie van de bouwstenen, C_i is de bouwsteenconcentratie aan het oppervlak, C_e is de oplosbaarheid als functie van zijn straal en δ is de dikte van de diffusielaag als een functie van de hydrodynamische afschuifspanning.



Figuur I.2 : Het profiel van de bouwstenenconcentratie in een diffusielaag



figuur I.3 : De diffusielaag rond een bolvormig deeltje

Figuur I.3 is de schematische weergave van de diffusielaag rond een bolvormig deeltje geschetst, vanuit een meer macroscopisch oogpunt. Hierin is r de deeltjesstraal en x de afstand van het centrum van het deeltje. De totale flux aan bouwstenen, J , die het bolvormige oppervlak met straal x in de diffusielaag doorstroomt, wordt gegeven door de eerste wet van Fick :

$$J=4\pi x^2 \frac{dC}{dx} \quad (7)$$

Hierin is D de diffusiecoëfficiënt van de bouwstenen in de oplossing en C de concentratie van de bouwstenen ter plekke x .

J is constant ongeacht de grootte van x , als we aannemen, dat de diffusie van bouwstenen naar het deeltje in een steady state is. Integratie van $r + \delta$ tot r ten aanzien van x geeft :

$$J=4\pi D r(r+\delta) \quad (8)$$

Het diffusieproces wordt gevolgd door de oppervlakteractie, waarvoor we kunnen schrijven :

$$J=4\pi r^2 k_r (C_i - C_e) \quad (9)$$

Hierin is een simpele eerste orde reactie verondersteld aan het oppervlak van het deeltje en k_r is hierin de reactiesnelheidsconstante. Gelijk stellen van (8) en (9) geeft :

$$\frac{(C_i - C_e)}{(C_b - C_i)} = \frac{D}{k_r * r} (1+r) \quad (10)$$

§ 1.2.1 Diffusie gecontroleerde groei

Wanneer in vergelijking (10) $D \ll k_r \cdot r$, is $C_i = C_e$. In dat geval wordt de deeltjesgroei gecontroleerd door de diffusie van bouwstenen. Verwisselen we C_i in vergelijking (8) met C_e , dan houden we over :

$$J = 4\pi D r (r + \delta) (C_b - C_e) \quad (11)$$

J is gerelateerd aan de verandering van de straal van het deeltje met de tijd volgens :

$$J = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{dr}{dt} \quad (12)$$

waarin V_m het molair volume van de vaste stof is. De verandering van de straal met de tijd kan daarom als volgt beschreven worden :

$$\frac{dr}{dt} = DV_m \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\delta} \right) (C_b - C_e) \quad (13)$$

Vergelijking (13) brengt tot uitdrukking, dat de verandering van de straal in de tijd kleiner wordt bij grotere straal. In andere woorden : de deeltjesgrootteverdeling wordt smaller met deeltjesgroei, wanneer we $(C_b - C_e)$ constant mogen veronderstellen. Scheiding van variabelen levert ons :

$$\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\delta} \right)^{-1} dr = DV_m (C_b - C_e) dt \quad (14)$$

Integreren geeft een verband tussen straal r en de tijd:

$$r = c\sqrt{Dt} \quad (15)$$

Uit (13) kan de volgende relatie afgeleid worden :

$$\Delta r \sim 1 + \frac{\delta}{r} \quad (16)$$

Hierin is \bar{r} de gemiddelde straal van het deeltje en Δr de standaarddeviatie van de deeltjesgrootteverdeling.

§ 1.2.2 Reactie gecontroleerde groei

Wanneer in vergelijking (10) $D \gg k \cdot r$ wordt $C_b = C_i$. De snelheid van de groei is gelimiteerd door de oppervlakteractie van de bouwstenen. We krijgen door combinatie van vergelijking (9) en (12) :

$$\frac{dr}{dt} = k_r V_m (C_b - C_e) \quad (17)$$

Vergelijking (17) zegt, dat de verandering van de straal met de tijd onafhankelijk is van de deeltjesgrootte en dat Δr constant blijft gedurende de groei. Als consequentie zal de relatieve standaarddeviatie ($\Delta r / \bar{r}$) gereduceerd worden in het verloop van de groei. Dit is het geval, wanneer bouwstenen eenvoudig neerslaan op het deeltjesoppervlak zonder enige 2-dimensionale diffusie om een amorfe vaste stof te vormen. Ook wanneer het bereik van de 2-dimensionale groei van iedere nucleaire stap op een microkristal wordt gelimiteerd door een snelle nucleatie op het oppervlak, wordt de relatieve standaarddeviatie gereduceerd. In het laatste geval spreken we van "polynucleaire laaggroei".

Wanneer de 2-dimensionale groei van de nucleï op het oppervlak van een deeltje extreem snel is vergeleken met de 2-dimensionale nucleatiesnelheid, zal het hele oppervlak van het deeltje bedekt worden met een nieuwe vaste stof laag geïnitieerd door één enkele nucleus. Dit reactiemechanisme heet "de mononucleaire laaggroei". In dit geval is dr/dt evenredig met het oppervlak van het deeltje volgens :

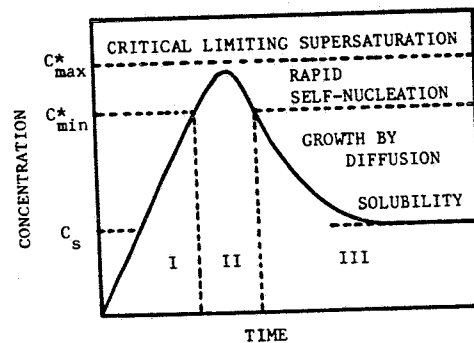
$$\frac{dr}{dt} = k' r^2 \quad (18)$$

De deeltjesgrootteverdeling zal breder worden met de voortgang van de deeltjesgroei.

Uit vergelijking (18) zien we dat dit mechanisme alleen mogelijk is in het vroege begin van de periode van de deeltjesgroei omdat anders r oneindig groot wordt in een eindige tijd.

§ 1.2.3 Deeltjesvorming

Met zijn theorie over faseovergangen heeft La Mer [2] gezorgd voor een helder beeld over, hoe de situatie bij neerslagvorming in de tijd beschreven kan worden. Figuur 1.a is het La Mer diagram, waarin de tijd en de concentratie van het produkt, dat gaat neerslaan tegen elkaar uitgezet staan. We zien, dat er 3 periodes te onderscheiden zijn :



Figuur I.4 : Het La Mer diagram.

- I : de prekiemvormingsperiode. De concentratie van het produkt dat neerslaat wordt opgebouwd van 0 tot C_{min} . Door bijvoorbeeld langzame decompositie van een inerte stof of vorming van een moeilijk oplosbaar complex als precursor van de precipitaten kan de concentratie opgebouwd worden. Gedurende deze periode vindt geen precipitatie plaats.
- II : de kiemvormingsperiode. Deze periode begint, wanneer de concentratie C_{min} bereikt is. In deze periode worden de kiemen gevormd, zoals hiervoor besproken is. Door de vorming van de moeilijk oplosbare component

stijgt de concentratie hiervan in het begin van deze periode nog steeds. De concentratie C_{\max} zal echter niet bereikt worden. C_{\max} is de concentratie slecht oplosbare stof, waarbij oneindig snelle precipitatie zal plaats vinden. Na verloop van tijd daalt de concentratie weer, als resultaat van consumptie van de slecht oplosbare stof door de op gang gekomen kiemgroei.

III: de groeiperiode. In deze periode groeien de deeltjes en wordt de concentratie verminderd door consumptie van de slecht oplosbare stof. Deze periode eindigt, wanneer het oplosbaarheidsniveau (C_s) van de slecht oplosbare stof in de oplossing bereikt is.

Deze paragraaf is begonnen met het noemen van de overeenkomsten tussen precipitatie en kristallisatie, en ik eindig met het noemen van diens verschillen. De verschillen liggen enerzijds in de grotere vormingssnelheid van de vaste stof fase bij precipitatie. Anderzijds is de oplosbaarheid van het gevormde produkt bij kristallisatie veel groter dan bij precipitatie.

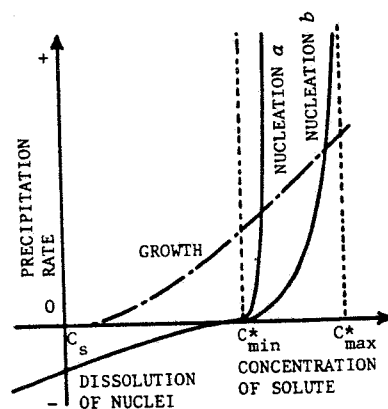
§ 1.3 Voorwaarden voor de bereiding van monodisperse colloïdale systemen

Er zijn een paar algemene condities - tijdens de bereiding van monodisperse systemen- waaraan voldaan moet zijn. Deze zijn:

- Scheiding tussen kiemvorming en deeltjesgroei.
- Inhibitie van coagulatie.
- Het gekozen groeimechanisme.
- Reserve aan bouwstenen.

§ 1.3.1 Scheiding tussen kiemvorming en deeltjesgroei

Wanneer de kiemvormingssnelheid niet groot genoeg is (dat wil zeggen, dat de concentratie van de te precipiteren stof C zich bevindt tussen C_{\min} en C_{\max}), vindt er tegelijkertijd deeltjesgroei en kiemvorming plaats. In zo'n geval zullen geen monodisperse systemen verkregen worden. Een strikte scheiding tussen kiemvorming en deeltjesgroei is de eerste vereiste voor de vorming van uniforme deeltjes. Het vereiste ideaal beeld wordt benaderd, wanneer de kiemgroeisnelheid onmiddellijk stijgt, nadat de concentratie C C_{\min} is gepasseerd, zoals curve a in figuur I.5. Figuur I.4 is een diagram, waarin de concentratie slecht oplosbare component uitgezet is tegen de precipitatiesnelheid.



Figuur I.5 : De precipitatiesnelheid als functie van de concentratie slecht oplosbare stof

Meestal is de kiemvormingssnelheid sterk afhankelijk van de oververzadiging. Deze snelheid is net boven C_{\min} laag. Daarom is de groeisnelheid van monodisperse deeltjes juist laag.

Curve b laat een algemeen realistisch beeld zien. De voorwaarde van oververzadiging tot net boven C_{\min} is mogelijk, wanneer de concentratie slecht oplosbare stof gelimiteerd is, zodat C weer snel kan dalen tot onder C_{\min} . Dit betekent een korte kiemvormingsperiode.

Eén van de maatregelen, om kiemvorming en deeltjesgroei te scheiden, is het toevoegen van externe kiemen, waarop de slecht oplosbare stof makkelijk neerslaat.

§ 1.3.2 Inhibitie van coagulatie

Wanneer deeltjes eenmaal met elkaar in contact zijn gekomen, kleven ze vaak irreversibel aan elkaar vast. We spreken van coagulatie. Om monodisperse deeltjes te verkrijgen, moeten we coagulatie uitsluiten. Dit kan op de volgende manieren :

- 1 : Gebruik van de elektrische dubbellaag. Door de elektrische dubbellaag van geladen deeltjes oefenen deze afstotende krachten op elkaar uit. Deze krachten zijn een functie van onder andere de zêtapotentiaal (zie deel 2). Precipitatie wordt in homogene oplossingen uitgevoerd ver van het ladingsnulpunt en in een oplossing van lage ionische sterkte om coagulatie te voorkomen.
- 2 : Gebruik van een gel-netwerk. Wanneer een gelachtige precursor ontleend, wat gevolgd wordt door het vormen van een produkt, voorkomt dit coagulatie.
- 3 : Gebruik van contaminanten.

§ 1.3.3 Keuze van het groeimechanisme (zie § 1.2.2)

Omdat bij de keuze van een reactie gecontroleerd mechanisme alleen in het vroege begin van de periode van deeltjesgroei uniforme deeltjes te verkrijgen zijn, valt de keuze niet op dit mechanisme voor de bereiding van monodisperse deeltjes. Bij een diffusie gecontroleerd mechanisme wordt de deeltjesgrootteverdeling smaller met de deeltjesgroei. Dit mechanisme moeten we hebben voor de bereiding van een monodispers systeem.

§ 1.3.4 Reservoir aan bouwstenen

Er bestaan tegenstrijdige eisen wat betreft de oververzadiging aan slecht oplosbaar produkt. Enerzijds moet de oververzadiging groot zijn om een hoge opbrengst van het produkt te verkrijgen. Anderzijds mag de oververzadiging niet te groot zijn om een korte kiemgroeiperiode te hebben. Het reservoir aan bouwstenen moet daarom bestaan uit een individueel systeem.

Complexerende stoffen schermen een grote hoeveelheid van multivalente kationen af. Wanneer één van deze kationen is betrokken in de slecht oplosbare component, zal een te hoge oververzadiging en een te sterke ionische kracht met multivalente kationen tegelijkertijd worden afgezwakt. Deze effecten voorkomen, zowel concurrerende kiemgroei, als coagulatie in de groeiperiode zonder de produktopbrengst te verminderen door het constante vrijkomen van metaalionen. Op dezelfde manier werkt ureum, in combinatie met water, als een reservoir van carbonaat-ionen bij de bereiding van basisch yttrium carbonaat. Het oplosmiddel, zijnde water, zorgt hier voor het reservoir van hydroxide ionen.

§ 1.4 Typisch monodisperse systemen

Monodisperse systemen kunnen worden geclassificeerd in homogene en heterogene systemen al naar gelang het aantal fasen, dat voorkomt in het totale systeem.

Een homogeen systeem bestaat uit 1 fase, waaruit het bouwstenenreservoir is opgebouwd. Precipitatie van het produkt vindt plaats vanuit de homogene oplossing.

Een groot aantal reacties behoort tot deze categorie :

- 1 : redoxreacties;
- 2 : precipitatie door verarming van het oplosmiddel;
- 3 : directe reactie van ionen;
- 4 : decompositie van stoffen;
- 5 : hydrolyse in organische media;
- 6 : hydrolyse in waterige media.

Een heterogeen systeem bestaat uit meer dan 1 fase (meestal 2) voorafgaand aan de precipitatie van het produkt. De bouwstenen bevinden zich in 1 van deze fasen, waar de precipitatie van het produkt plaats vindt. Verschillende karakteristieke systemen behoren tot deze categorie :

- 1 : faseverandering door waterige media;
- 2 : rekristallisatie uit waterige media;
- 3 : emulsiopolymerisatie;
- 4 : reactie in micro-emulsies;
- 5 : reactie in aerosolen.

§ 1.5 De reactie

In dit onderzoek is sprake van de volgende precipitatiereactie :



Het basisch yttrium carbonaat ($YOHC O_3$) is hierin het slecht oplosbaar produkt. Deze overall reactie tussen yttrium-ionen en een oplossing van ureum is opgebouwd uit de volgende reacties :

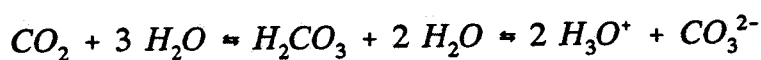
- 1 : de yttrium-ionen worden geprepareerd door yttriumoxide en het sterke zuur salpeterzuur te laten reageren volgens :



- 2 : Ureum dissocieert in water



Ammoniak geeft in water ammonium-ionen samen met het hydroxide, terwijl water met kooldioxide het zwakke zuur carbonzuur geeft, hetgeen verder dissocieert in carbonaat en hydronium-ionen.



§ 1.6 Analysemethode

In deze paragraaf zullen we zien, hoe de grootte van de gevormde deeltjes te karakteriseren is. De bepaling ervan komt daarna aan bod. Het precipitaat bestaat uit deeltjes met een deeltjesgrootteverdeling. De gemiddelde diameter van de deeltjes is op verschillende manieren te bepalen. We kunnen spreken over de volgende gemiddelde diameters :

$$D_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (19)$$

$$D_w = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i} \quad (20)$$

$$D_a = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (21)$$

$$D_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (22)$$

Hierin is D_n de aantal gemiddelde-, D_w de gewichts gemiddelde-, D_a de oppervlakte gemiddelde- en D_v de volume gemiddelde diameter.

De dispersiteit van een monster is het quotiënt van twee aflopende gemiddelde diameters, bijvoorbeeld het quotiënt van de volume en oppervlakte gemiddelde diameter. Is er een brede deeltjesgrootteverdeling, dan is de dispersiteit hoog, zijn alle deeltjes even groot en dan is de dispersiteit gelijk aan 1 .

De grootte van de deeltjes liggen in een dusdanig bereik (0,25 - 0,60 μm) dat de bepaling ervan als volgt moet gebeuren. Van een monster van de precipitaten wordt met behulp van de elektronenmicroscop (Scanning Electron Microscope) foto's gemaakt. De deeltjesgrootteverdeling is te bepalen op grond van de SEM-foto's met behulp van het atari-prikbord. Het atari-prikbord werkt als volgt : een SEM-foto wordt op het prikbord gelegd. Op de foto worden 3 punten van de omtrek van ieder deeltje aangestipt. De ataricomputer trekt een cirkel door de 3 punten en bepaalt van iedere cirkel de diameter. Wanneer van een representatief gedeelte van de deeltjes op de foto een diameter is bepaald, kunnen de gemiddelde diameters berekend worden.

Hoofdstuk 2 Experimentele gedeelte

§ 2.1 Materialen

De yttriumbron, die in dit onderzoek is gebruikt, bestaat uit 99,99% oxide van Janssen Chimica (Geel, België). De salpeterzuur, nodig om de moederoplossing van yttrium-ionen te prepareren, is 65%-ig van Merck (Darmstadt, West Duitsland) voor de experimenten 1 tot en met 14. De experimenten 15 tot en met 29 zijn bereid met 60%-ig salpeterzuur van Schott (West Duitsland). Het ureum (Merck, West Duitsland) is net als de andere reagentia gebruikt zonder verdere zuivering.

§ 2.2 Precipitatie

Een yttrium-ionen moederoplossing wordt als volgt bereid : 22,5 g yttriumoxide wordt opgelost in een stoëchiometrische hoeveelheid salpeterzuur (58,15 g 65%-ig of 63 g 60%-ig) en aangevuld met gedestilleerd water tot 0.5 liter. De moederoplossing, die dan 0,4 M in yttrium-ionen is, heeft een pH tussen 1 en 1,5.

Voorgaand werk van Burkhart en Verlinden [5] wordt gebruikt als leidraad voor het experimentele werk tijdens dit onderzoek. Burkhart en Verlinden gingen uit van een standaard experiment. Het standaard experiment houdt in het toevoegen van 50 ml van de moederoplossing aan een ureumoplossing van 60 gram ureum. Het geheel wordt aangevuld met gedestilleerd water tot 800 ml. Het reactiemengsel laten we gedurende een bepaalde tijd koken. Gedurende een kooktijd van 90 minuten vermindert het volume van het reactiemengsel met 56%. 350 ml water wordt tijdens het koken in kleine hoeveelheden toegevoegd. Zo blijft enerzijds de concentratie van de aanwezige componenten min of meer constant en anderzijds treden er geen drastische veranderingen van de reactieomstandigheden op. Na de reactie wordt het neerslag geïsoleerd door het ureum uit de suspensie te halen met behulp van drie maal extraheren met water, vervolgens drie maal centrifugeren en dan het neerslag drogen in een droogstoof (temperaturen tot 90° C).

§ 2.3 De procesvariabelen tijdens het precipitatieproces

Tijdens het precipitatieproces kunnen als procesvariabelen optreden :

- de yttrium-ionen concentratie;
- de ureumconcentratie;
- de tijd, waarin deeltjesgroei plaats vindt;
- het begeleidende anion.

Om deze te bepalen grijp ik terug naar de leidraad, het onderzoek van Sordelet en Akinc. Sordelet en Akinc bekeken in hun studie van homogene precipitatie, wat de invloeden zijn van de afzonderlijke procesvariabelen. Zij hebben dit gedaan aan de hand van de neerslagreactie beschreven in 1.5, die ook wij in dit onderzoek bekijken.

1 : de yttrium-ionen concentratie

In tabel I.1 zien we de uitkomsten van de effecten van de yttrium-ionen concentratie op de opbrengst en de morfologie van het precipitaat. Om ronde deeltjes te verkrijgen, is de yttrium-ionen concentratie gekozen in het gebied, waar we monodisperse, bolvormige deeltjes krijgen. Dit betekent dat de yttrium-ionen concentratie gelijk aan 0,025 mol/l is.

Sample	[Y ³⁺] ₀	% I.OI	% Yield	Comments
Y-7	0.005	37.1	99.2	Spherical, nearly monosized
Y-8	0.010	38.0	95.7	Spherical, monosized
Y-9*	0.025	37.0	72.3	Spherical, monosized
Y-10	0.050	36.2	40.4	Spherical, monosized
Y-11	0.075	34.8	31.4	Nearly spherical, agglomerated
Y-12	0.100	37.1	23.2	Irregularly shaped, agglomerated

Note. Initial [urea], 0.27 M. Aging time, 60 min. Powder recovered by centrifuging.

* Standard process precipitate.

tabel I.1 : Effect van de initiële yttrium-ionen concentratie op de opbrengst en micromorfologie van het YOHCO₃-precipitaat [5].

2: de ureum concentratie

De invloed van de ureum concentratie op de opbrengst en morfologie is gegeven in tabel I.2. We zien, dat grotere concentraties ureum naast de gewenste morfologische eigenschappen (monodispers, bolvormig) een hoge opbrengst geven. De opbrengst bereikt theoretische waarden bij een ureum concentratie van 0,5 M. De ureum concentratie = 1,25 M is dan ook voor het standaard experiment gekozen, om een extra zekerheid in te bouwen voor een hoge opbrengst.

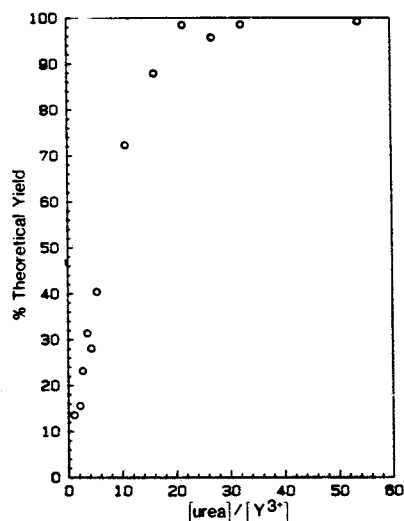
Sample	[Urea] ₀	% LOI	% Yield	Comments
Y-13	0.027	36.5	13.6	Plate-like
Y-14	0.054	33.8	15.6	Spherical, monosized
Y-15	0.108	34.6	28.1	Spherical, monosized
Y-9 ^a	0.270	37.0	72.3	Spherical, monosized
Y-16	0.405	37.4	87.9	Spherical, monosized
Y-17	0.540	34.9	98.4	Spherical, monosized
Y-18	0.810	35.5	98.4	Spherical, monosized

Note. Initial [Y³⁺], 0.025 M. Aging time, 60 min. Powder recovered by centrifuging.

^a Standard process precipitate.

tabel I.2 : Effect van de initiële ureum concentratie op de opbrengst en micromorfologie van het YO₂CO₃-precipitaat [5].

De procesvariabelen 1. en 2. (yttrium-ionen en ureum concentratie) spelen niet afzonderlijk een rol in het precipitatieproces. We moeten ze gecombineerd in het precipitatieproces betrekken. Dit hebben Sordelet en Akinc gedaan en de resultaten hiervan zien we in figuur 2.2. Hierin staat de verhouding van ureum en yttrium-ionen concentratie uitgezet tegen het percentage van de theoretische opbrengst. We zien dat theoretische waarden worden bereikt bij een verhouding van 30. De gekozen ureum en yttrium-ionen concentratie hebben een verhouding van 40.



figuur I.6 : Plot van de verhouding ureum en yttrium-ionen concentratie tegen de percentage van de theoretische opbrengst [5]

3 : De tijd, waarin deeltjesgroei plaats vindt.

De tijd, waarin deeltjesgroei plaats heeft ('aging time' genoemd), heeft invloed op het YOHCO_3 -precipitaat, zoals staat vermeld in tabel 3.3. We zien dat deeltjesgroei gedurende 90 minuten een hoge opbrengst geeft. Deeltjesgroei gedurende 360 minuten geeft weliswaar een hogere opbrengst, maar vraagt ook een onevenredig langere reactietijd.

Sample	Aging time (min)	% Yield	
		(a)	(b)
Y-19	10	18.0	—
Y-20	30	40.2	—
Y-9 ^a	60	72.8	—
Y-21	90	92.1	95.6
Y-22	120	80.2	97.8
Y-23	240	72.6	98.1
Y-24	360	99.2	99.7

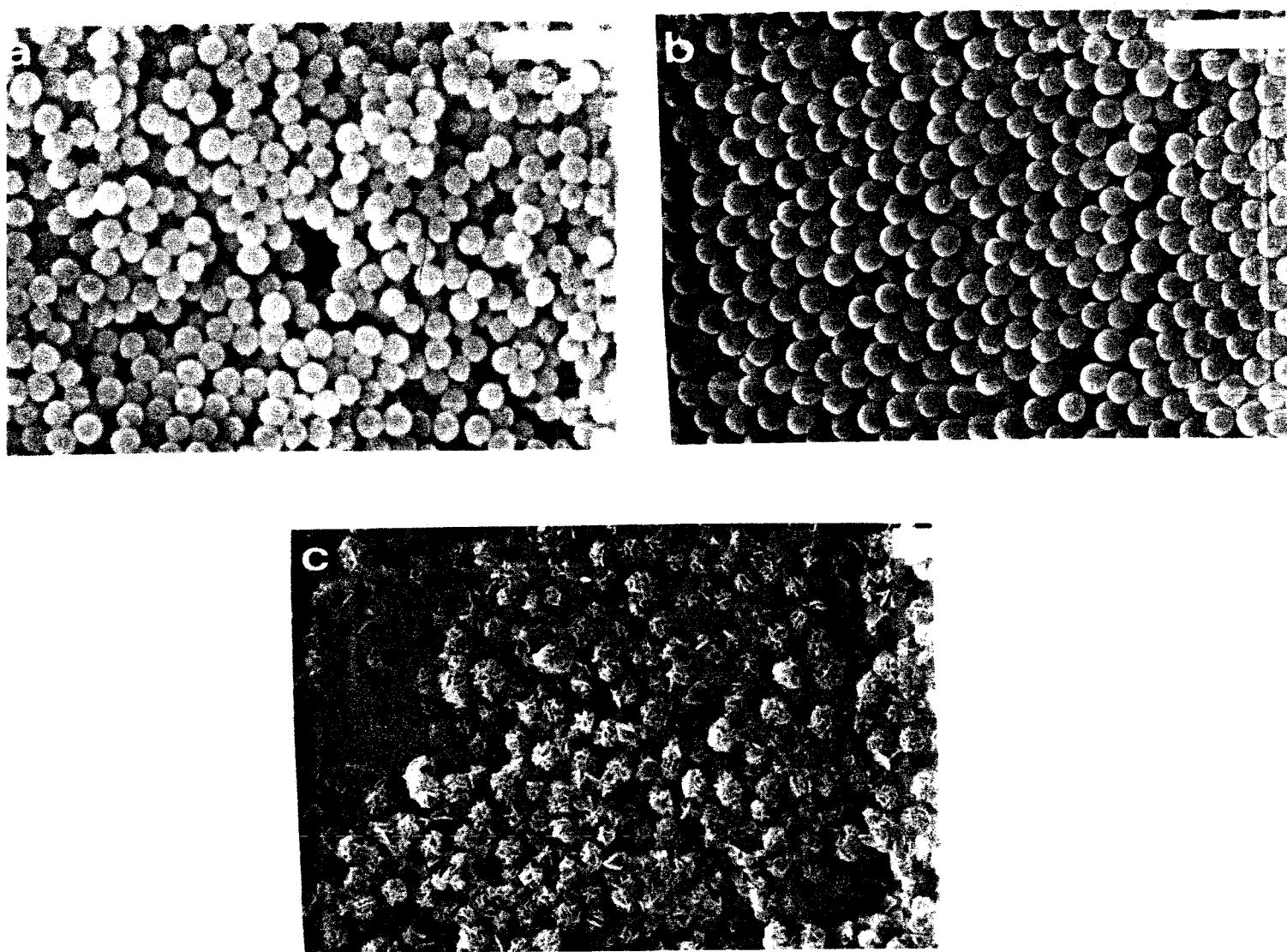
Note. Initial $[\text{Y}^{3+}]$, 0.025 M. Initial [urea], (a) 0.27 M and (b) 0.54 M. Powder recovered by centrifuging.

^a Standard process precipitate.

tabel I.3 : Effect van de tijd, waarin deeltjesgroei plaats heeft op de precipitaat opbrengst [5]

4 : Het begeleidende anion

Het begeleidende anion heeft vooral invloed op de morfologie van het deeltje. In figuur 3.4 zien we op SEM-foto's van YOHCO_3 -precipitaten, die zijn bereid met yttrium-ionen met (a) nitraat, (b) chloride en (c) acetaat als begeleidend anion. We zien, dat de deeltjes, bereid met nitraat, mooi rond zijn en een goede morfologie bezitten.



Figuur I.7 Foto's gemaakt met de elektronenmicroscop van YOHCO_3 -precipitaten bereid met respectievelijk (a) nitraat, (b) chloride en (c) acetaat [5]

Samenvattend kunnen we zeggen, dat de procesvariabelen in het standaard experiment als volgt gekozen zijn :

- yttrium-ionen concentratie = 0,025 M;
- ureum concentratie = 1,25 M;
- de tijd waarin deeltjesgroei plaats vindt wordt gesteld op 90 minuten;
- het begeleidend anion is nitraat.

§ 2.4 De tijdschaal, waarbinnen de deeltjes gevormd worden

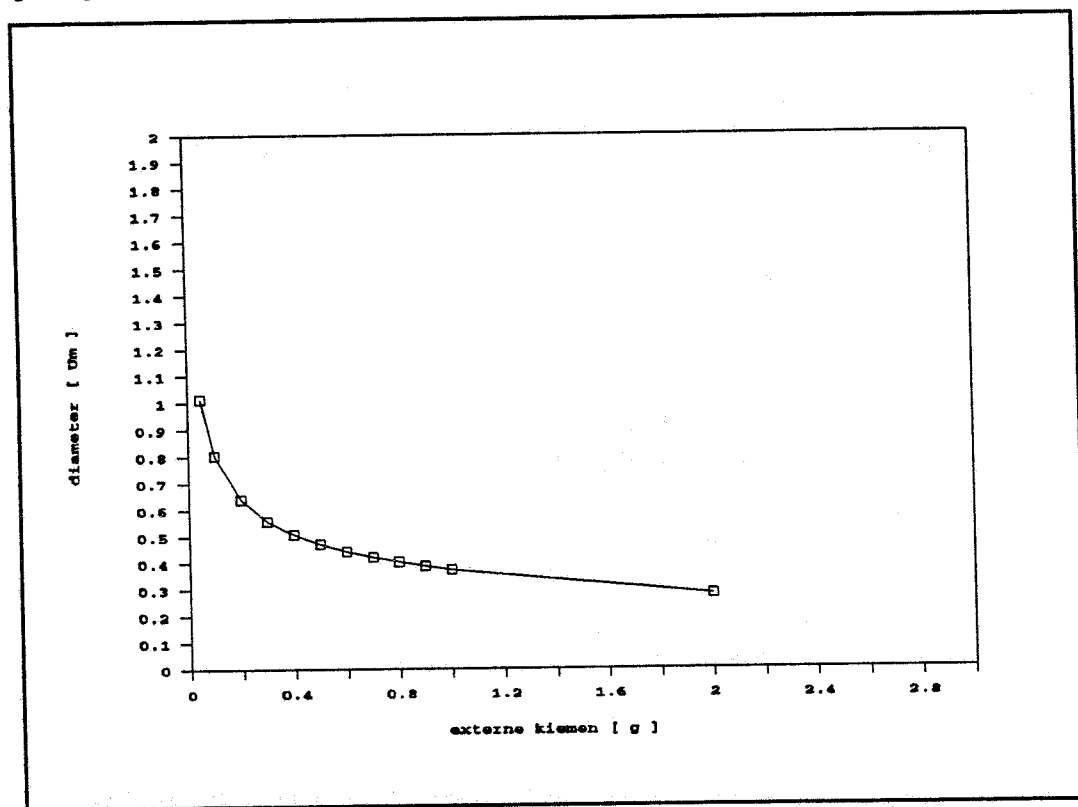
Bij het standaard experiment is vast gehouden aan de tijdschaal, waarin de deeltjes gevormd, worden zoals die is aangegeven door Sordelet en Akinc. Bekeken is ook binnen welke tijd de deeltjes hier gevormd worden door, tijdens het standaard experiment, monsters te nemen uit het reactiemengsel op bepaalde tijdstippen (zie experiment 28 en 29).

§ 2.5 De grootte van de afzonderlijke deeltjes in het precipitaat

De grootte van de deeltjes is beïnvloed op de volgende manieren :

- 1 : De yttrium-ionen concentratie is verhoogd ten opzichte van wat normaal is in het standaardproces (experimenten 2 en 3).
- 2 : Het toevoegen van basisch yttrium carbonaat als kiemen in verschillende concentraties (experiment 5 tot en met 29). De grootte van de gevormde deeltjes moeten volgens de massabalans een waarde krijgen, zoals aangegeven in figuur I.8 . De curve is berekend met de concentratie yttrium-ionen (de concentratie yttrium-ionen is de limiterende factor hier bij de vorming van YOHCO_3), zoals die in § 2.3 bepaald zijn. Hierbij

nemen we aan, dat alle YOHCO_3 , dat gevormd kan worden, in het precipitaat zit.



Figuur I.8 : De grootte van de basisch yttrium carbonaat deeltjes, zoals die volgt uit de massabalans

3 : De zure yttrium-ionen concentratie is vooraf geneutraliseerd met NaOH (experiment 13).

Hoofdstuk 3 Resultaten

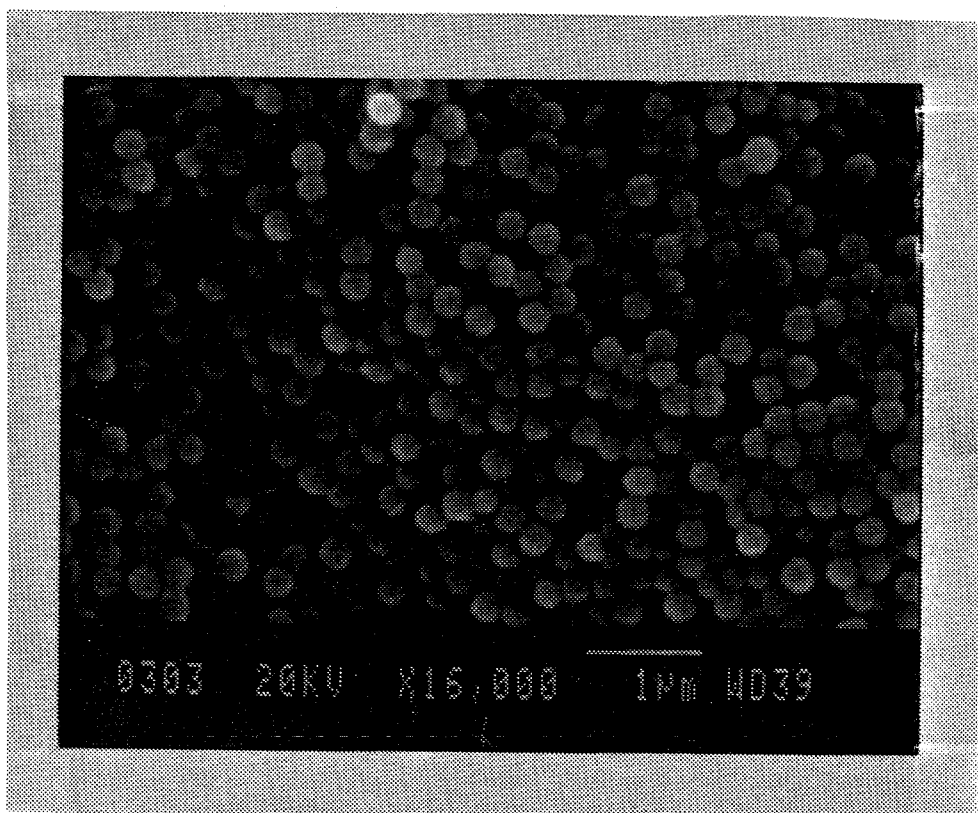
Als eerste bekijken we de moederoplossingen, die we gebruikt hebben voor de experimenten. In tabel I.4 worden de pH's van de moederoplossingen gegeven.

Moederoplossingen		
nr.	bereid met	pH
1	58,2047 g 65%-ig HNO ₃	1,3
2	58,1500 g 65%-ig HNO ₃	1,5
3	63,0002 g 60%-ig HNO ₃	1,0
4	62,4316 g 60%-ig HNO ₃	1,4

tabel I.4 : De moederoplossingen, waaruit ze gemaakt zijn en de pH's die ze hebben

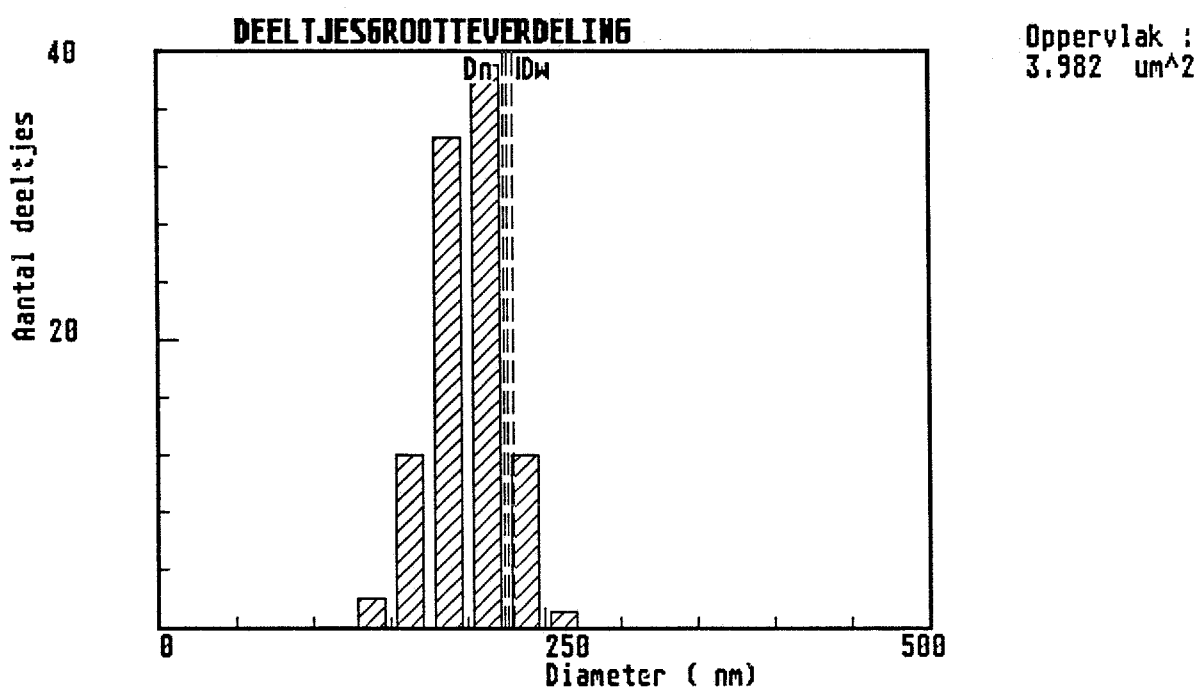
SEM- foto's van deeltjes, die tijdens de precipitatiereactie gevormd zijn, zien we in de figuren I.9 en I.11 . Figuur I.9 is een foto van de deeltjes die gevormd zijn bij experiment 1. Figuur I.10 is het diagram, dat we verkrijgen met behulp van de atari computer na analyse van deze foto. Bij dit experiment zijn kiemen gevormd vanuit een homogene fase.

Bij experiment 5 zijn kiemen aan het reactiemengsel toegevoegd, om grotere deeltjes te verkrijgen. Figuur I.9 is de SEM-foto van de deeltjes, die hierbij gevormd zijn. Figuur I.10 is het diagram van de deeltjesgrootteverdeling, verkregen na analyse van figuur I.9 met de atari computer.

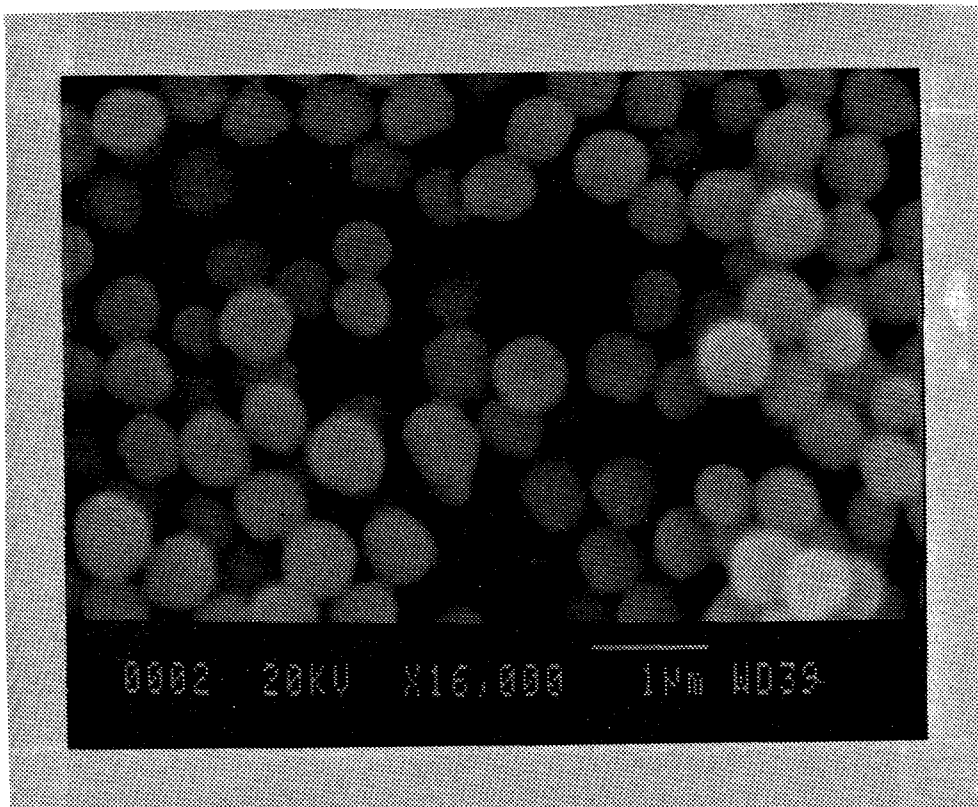


Figuur I.9 : SEM-foto van de deeltjes gevormd bij experiment 1

Dn: 224.85 nm, sd: 22.5, Dv: 225.26, Dw: 230.53, aantal: 100, buiten gebied: 0

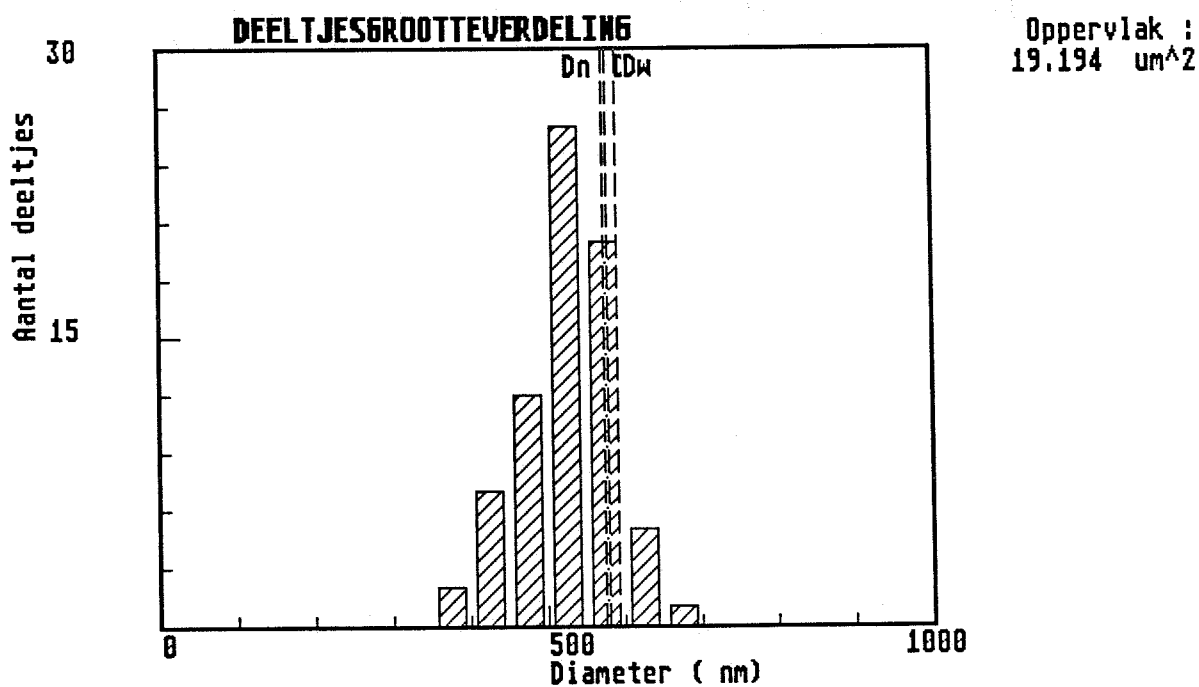


Figuur I.10 : Diagram van de deeltjesgrootteverdeling van de deeltjes op figuur I.9



Figuur I.11 : SEM-foto van de deeltjes gevormd bij experiment 5

Dn: 575.42 nm, sd: 60.9, Dv: 581.64, Dw: 593.44, aantal: 73, buiten gebied: 0



Figuur I.12 : Diagram van de deeltjesgrootteverdeling van de deeltjes op figuur I.11

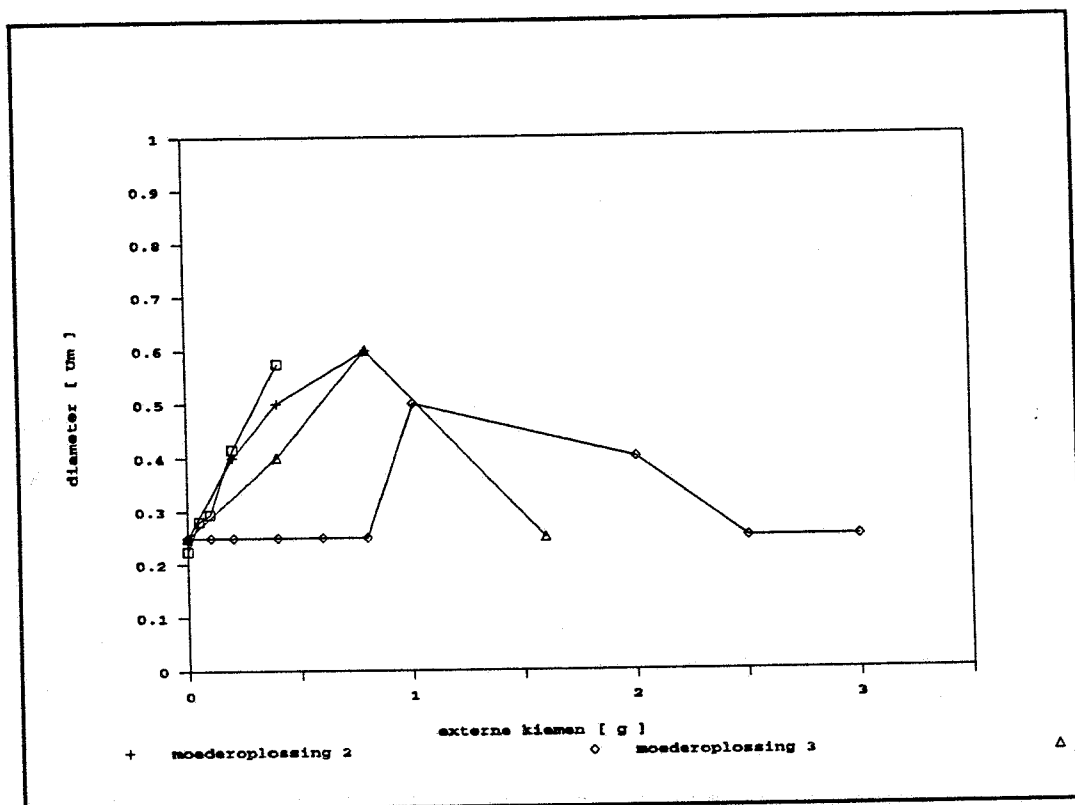
nr moederoplossing			externe kiemen	diameter	bijzonderheden
nr hoeveelh.			[g]	[μm]	
[ml]					
1	1	50	0	0,224	
2	1	100	0	0,25	
3	1	75	0	0,25	
4	1	50	0	0,250	
5	1	50	0,4093	0,575	
6	1	50	0,2027	0,415	
7	1	50	0,1013	0,294	
8	1	50	0,0508	0,281	
9	2	50	0,4024	0,50	
10	2	50	0,2030	0,40	
11	2	50	0,8035	0,60	
12	2	50	0	0,25	
13	2	50	0,2031	0,25 0,80	pH(begin) = 6,2
14	2	150	0	0,25	
15	3	50	0,1021	0,25	
16	3	50	0,2038	0,25	
17	3	50	1,0108	0,50	
18	3	50	0,8012	0,25	
19	3	50	0,6010	0,25	
20	3	50	0,4016	0,25	
21	3	50	2,0085	0,40	
22	3	50	2,5054	0,25 0,80	
23	3	50	3,0002	0,25 0,80	
24	4	50	0	0,25	
25	4	50	0,8000	0,60	
26	4	50	0,4006	0,40	
27	4	50	1,6000	0,25 0,80	
28	4	50	0,8002	0,60	na 15 minuten
				0,60	na 30 minuten
				0,60	na 45 minuten
				0,60	na 60 minuten
				0,60	na 75 minuten
				0,60	na 90 minuten
29	4	50	0,8004	0,25	op kookpunt (t=0)
				0,30	na 2 minuten
				0,40	na 4 minuten
				0,50	na 8 minuten
				0,60	na 16 minuten

Tabel I.5 : De resultaten van dit onderzoek

De resultaten van de experimenten, zoals die in dit onderzoek gedaan zijn, zijn weergegeven in tabel 3.2. Daarin staan respectievelijk vermeld : het experimentnummer, het nummer van de gebruikte moederoplossing, de hoeveelheid moederoplossing, de hoeveelheid kiemen, de diameter van de gevormde deeltjes en eventuele bijzonderheden.

Schematisch kunnen we uit tabel I.5 de afhankelijkheid van de grootte van de gevormde deeltjes van de hoeveelheid kiemen, die aan het reactiemengsel worden toegevoegd, bezien. In figuur I.13 zien we, dat deze afhankelijkheid sterk afhankelijk is van de moederoplossing, die gebruikt is : iedere curve ligt anders ten opzichte van een ander. We nemen aan, dat de kiemen in de zuurdere moederoplossingen sterker aangetast worden dan in de moederoplossingen met een hogere pH.

Uit tabel I.5 halen we, dat de pH van moederoplossing 3 lager is dan iedere andere moederoplossing. We zien ook, dat deeltjes, die gevormd zijn in een reactiemengsel met externe kiemen, kleiner zijn dan de andere gevormde deeltjes onder dezelfde omstandigheden. In de experimenten 18 en 25 is het standaard experiment uitgevoerd met de moederoplossingen 3 en 4 met 0,8 gram externe kiemen. In experiment 18 worden deeltjes gevormd met een kleinere diameter, omdat het experiment is uitgevoerd met moederoplossing 3.



□ moederoplossing 1 Δ moederoplossing 4

Figuur I.13 : De diameter van de gevormde deeltjes als functie van de hoeveelheid kiemen in het reactiemengsel

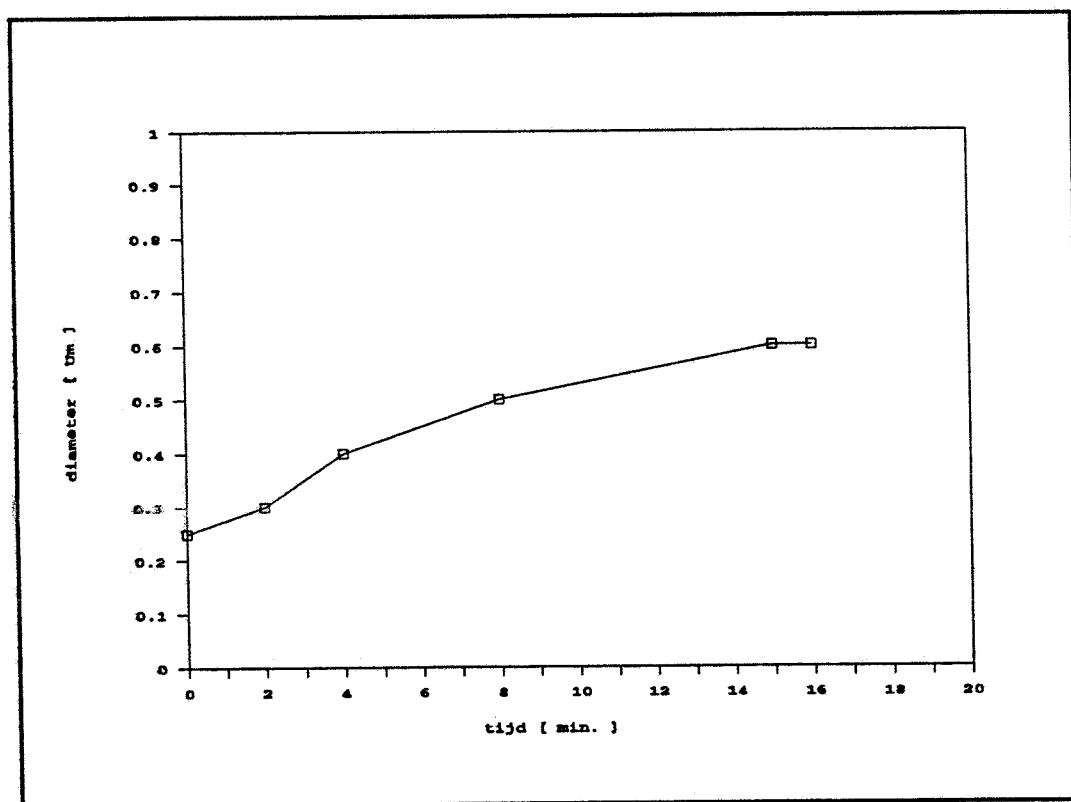
Ook al zijn de afzonderlijke waarden van de metingen verschillend, toch kunnen we iets over de trend van de curven in figuur I.13 zeggen omdat deze steeds hetzelfde is. De diameter van de gevormde deeltjes loopt op met toenemend aantal kiemen. Bij een gering hoeveelheid kiemen ligt de verklaring in het oplossen in het zuur van de kiemen. Bij een toenemende hoeveelheid kiemen neemt de diameter eerst toe en vervolgens groeien enkele kiemen nog sterk, terwijl de meesten zo groot blijven als ze als kiem al waren. Dat wil zeggen dat de Gibbs vrije energie bij de precipitatie op de deeltjes, die groeien, 0 of negatief is, terwijl de Gibbs vrije energie bij afzetting op de andere deeltjes positief is.

Hetzelfde verhaal als hierboven geldt voor een geneutraliseerde moederoplossing waarmee het standaard experiment is uitgevoerd. Ook hier krijgen we een bimodale verdeling in de deeltjesgrootteverdeling van de gevormde deeltjes.

Uit figuur I.13 zien we, dat de experimenten uitgevoerd met verschillende moederoplossingen niet met elkaar vergeleken mogen worden. Behalve aan verschillende pH's, ligt dat ook aan de hoeveelheid externe nucleï, die in iedere moederoplossing verschillend is. We zijn niet in staat, om de hoeveelheid externe nucleï op macroscopische wijze te meten of te berekenen, laat staan in de hand te hebben.

In de experimenten 28 en 29 is getracht te bekijken in welke tijd de deeltjesvorming plaats vindt. We zien, dat binnen ongeveer 15 minuten de deeltjesvorming beëindigd is.

Figuur I.14 laat de grootte van de gevormde deeltjes zien, uitgezet tegen de tijd, waarin de vorming heeft plaats gevonden. Daaruit kan men ruwweg een lineair verband waarnemen tussen de diameter van het gevormde deeltje en de tijd. Dit zou wijzen op een diffusie gecontroleerd proces.



Figuur I.14 : De diameter van de gevormde deeltjes als functie van de tijd in een reactiemengsel met externe kiemen met een diameter van $0,25 \mu\text{m}$

Hoofdstuk 4 Conclusies

Op basis van de experimenten, die gedaan zijn kunnen we de volgende conclusies trekken :

- 1 : Kiemvorming met behulp van de de genoemde precipitatiereactie vanuit een homogene fase is een reproduceerbaar proces.
- 2 : De tijdschaal, waarin een deeltje gevormd wordt, is ongeveer 15 minuten.
- 3 : De precipitatie van YOHCO_3 lijkt een diffusie gecontroleerd proces te zijn.
- 4 : Experimenten met verschillende moederoplossingen uitgevoerd mogen niet vergeleken worden.
- 5 : Het ophogen van de yttrium-ionen concentratie in de precipitatiereactie vanuit een homogene fase heeft geen zin voor het verkrijgen van grotere deeltjes.
- 6 : Het uiteindelijke doel, deeltjes bereiden met een diameter van ongeveer 1 μm , is niet bereikt.

Hoofdstuk 5 Aanbevelingen voor verder onderzoek

We hebben gezien, dat de oplossing voor het verkrijgen van grotere deeltjes niet gezocht moet worden in het verhogen van de yttrium-ionen concentratie. Ook het toevoegen van externe kiemen vergroot de gevormde deeltjes tot en bepaalde limiet. Neutraliseren van de moederoplossing geeft eenzelfde beeld te zien: een deel van de gevormde deeltjes is groot, maar een groter deel heeft de grootte van de oorspronkelijke kiemen. Het bereiken van het gestelde doel moet gezocht worden in een combinatie van de mogelijkheden, die geprobeerd zijn. Dat wil zeggen, dat getracht moet worden de deeltjes met een diameter van circa $1 \mu\text{m}$ te verkrijgen door de deeltjes te prepareren in een geneutraliseerde moederoplossing met een verhoogde yttrium-ionen concentratie en met externe kiemen.

Literatuur

1. dr. A. Eshuis
Modelsysteem voor coagulatie
p 1 - 16
(1989)

2. V. K. La Mer
Industrial and engineering Chemistry, 44
p 1270 - 1277
(1952)

3. E. Matijevec
Langmuir, 2
p 12 - 20
(1986)

4. T. Sugimoto
Advances in Colloid and Interface Science, 28
p 65 - 108
(1987)

5. D. Sordelet, M. Akinc
Journal of Colloid and Interface Science, 122
p 47 - 59
(1988)

6. R. Snoeren
De beheersing van de deeltjesgrootte bij de bereiding van colloïdaal zinksulfide
afstudeerverslag
(1989)

§ 0 Samenvatting

Dit verslag bespreekt de veranderingen, die optreden in het coagulatieproces, wanneer dit in een doorstroomde reactor plaats vindt in plaats van in een batchreactor.

Als eerste wordt ingegaan op de stabiliteit van suspensies. Vervolgens bekijken we het coagulatieproces, wanneer dit zich in een batchreactor afspeelt. We zien, dat het coagulatieproces zeer complex is. Bij de totstandkoming van een gecoaguleerd deeltje spelen teveel onbekende factoren een rol, om de gemiddelde diameter van de gecoaguleerde deeltjes te kunnen berekenen. Over die factoren spreken we daarna, met name de aggregaatstructuur, de porositeit van de deeltjes, energiedissipatiezônes in het reactorvat en oppervlaktelading van de latex. De complexiteit van het coagulatieproces wordt nog vergroot, als we overstappen van een batch- naar een doorstroomde reactor.

De invloed van beide reactoren op het coagulatieproces is beproefd met coagulatie-experimenten in de genoemde reactoren. Voor het volgen van het coagulatieproces in de tijd wordt de volume gemiddelde deeltjesdiameter gemeten met de 'Malvern particle sizer'.

De resultaten van de experimenten, die tot nu toe zijn uitgevoerd, leiden tot de volgende conclusies :

- 1: Experimenten die met verschillende latices zijn uitgevoerd mogen niet vergeleken worden.
- 2: Coagulatie-experimenten in batchreactoren verlopen sneller dan in de doorstroomreactoren. De eindgrootte van de gecoaguleerde deeltjes is van gelijke orde in batch- en doorstroomde reactoren.

Inhoudsopgave

§ 0	Samenvatting	41
	Inhoudsopgave	42
Hoofdstuk 1	Theorie	43
§ 1.1	Inleiding	43
§ 1.2	De stabiliteit van suspensies	43
§ 1.3	Coagulatiekinetiek	48
§ 1.4	Het zônemodel voor coagulatie	53
§ 1.5	Aggregaatstructuur	54
§ 1.6	Het colloïdale modelsysteem	55
§ 1.7	Meetmethode	56
§ 1.8	Batch- versus doorstroomde reactor	58
Hoofdstuk 2	Experimentele gedeelte	60
§ 2.1	Opstelling	60
§ 2.2	Werkwijze	62
Hoofdstuk 3	Resultaten	64
Hoofdstuk 4	Conclusies	73
Hoofdstuk 5	Aanbevelingen voor verder onderzoek	74
	Literatuur	75
	Bijlage	77

Hoofdstuk 1 Theorie

§ 1.1 Inleiding

Er bestaan vele processen, die gebruik maken van coagulatie. Het coagulatieproces wordt onder andere toegepast in de afscheiding van colloïdale en het opwerken van polymeerlatices. In de vakgroep Chemische Proceskunde wordt het verschijnsel coagulatie onderzocht. De invloeden van enkele variabelen op het coagulatieproces zijn o.a. bepaald. Tot nu toe is dit onderzoek verricht in batchreactoren. Uiteindelijk willen we het coagulatieproces beheersen in toepassingsmogelijkheden, die geschikt zijn voor de industrie. Doorstroomde reactoren genieten in de industrie voorkeur boven batchreactoren, gezien het feit, dat deze continu in bedrijf kunnen zijn. Dit betekent, dat we het coagulatieproces willen beheersen in doorstroomde reactoren. Als eerste moet bezien worden, wat de veranderingen zijn van het coagulatieproces in een doorstroomde reactor ten opzichte van het coagulatieproces in een batchreactor. Dit deel van het verslag geeft een eerste aanzet richting doorstroomde reactor. Doel van dit deel van het verslag is dan ook verschillen aan te geven tussen het coagulatieproces, dat plaats gevonden heeft in batch- en doorstroomde reactoren.

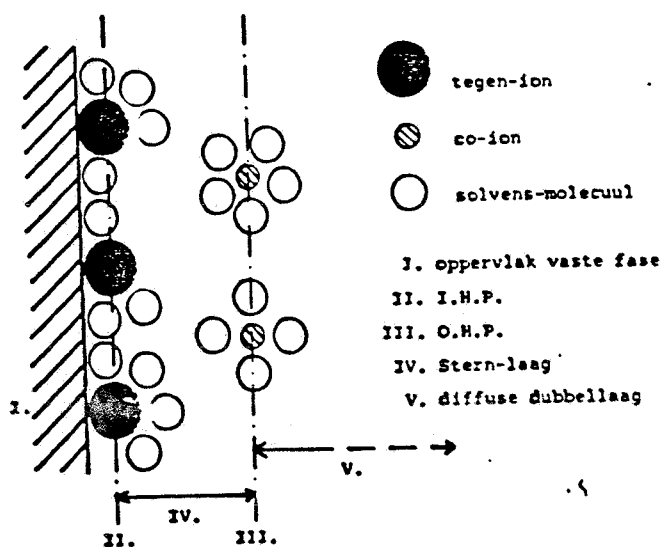
§ 1.2 De stabiliteit van suspensies

Na de botsing van deeltjes kunnen twee dingen gebeuren. De deeltjes vervolgen ieder gescheiden hun weg of ze hechten zich aan elkaar. In dit geval hebben we te maken met coagulatie. De deeltjes zijn gecoaguleerd. De grootte van de deeltjes, waar hierover gesproken wordt, is ongeveer 10^{-6} meter (colloïdale deeltjes). Het coaguleren wordt voor een belangrijk deel bepaald door de ladingen, die in een suspensie aanwezig zijn. Bij de vorming van de latexdeeltjes, die als modelsysteem gebruikt worden, wordt een oppervlaktelading ingebracht door de emulsiepolymerisatie. De oppervlaktelading wordt gecompenseerd door een equivalente hoeveelheid ionen met tegengestelde lading (counterionen). De counterionen

accumuleren in de oplossing dichtbij het oppervlak. De oppervlaktelading en de counterionenlading vormen samen de elektrische dubbellaag. De lading wordt homogeen verdeeld verondersteld over het oppervlak van de vaste stof.

De counterionen worden aangetrokken naar het oppervlak door de aldaar aanwezige oppervlaktelading. Tegelijkertijd diffunderen ze de oplossing in van het oppervlak af, omdat de concentratie in de bulkfase anders te laag wordt. Daarom spreken we van een diffuse elektrische dubbellaag. Deze voorstelling van zaken werd onafhankelijk van elkaar gegeven door Gouy en Chapman [1].

In de theorieën van Gouy en Chapman worden de ionen beschouwd als puntladingen. Effecten van aspecten zoals grootte van de ionen en ion-oppervlak-oplosmiddel-interacties worden niet bekeken. De belangrijkste modellen, die dit wel doen, beschouwen het neerslaan van moleculen op het oppervlak. Hierdoor doet zich een terugval van de potentiële energie voor op molecuulafstand. Deze modellen van Stern en Grahame [2] worden het meest toegepast.

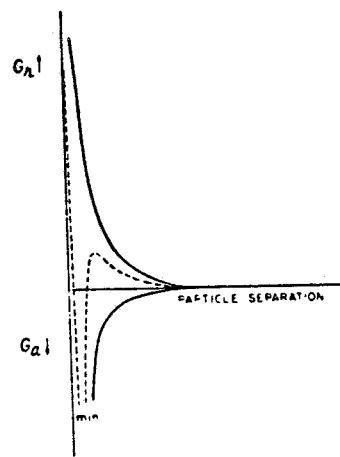


Figuur II.1 : De opbouw van de elektrische dubbellaag

Door de aanwezige ladingen oefenen de deeltjes krachten op elkaar uit. Enerzijds zijn er de repulsiekrachten. Dit zijn de afstotingskrachten, die de gelijk geladen oppervlakteladingen op elkaar uitoefenen. Elektrostatich stabiele suspensies zijn suspensies,

waarin de deeltjes door de aanwezige repulsiekrachten niet kunnen coaguleren. Anderzijds zijn er de attractiekrachten, veroorzaakt door fluctuerende, wederzijds geïnduceerde dipolen. Deze zijn op atomaire schaal actief en verminderen snel met de afstand. Sommatie van al deze attractiekrachten tussen de individuele atoomparen in de deeltjes laat zien dat ze van gelijke orde van grootte kunnen zijn als de dubbellaagrepulsiekrachten.

Kwantificering van al deze krachten is mogelijk door de potentiële energie van een deeltje als functie van de afstand tot een ander deeltje te beschouwen. De repulsiekrachten komen dan tot uitdrukking in een positieve potentiële energie-waarde. Attractiekrachten uiteten zich in een negatieve potentiële energie-waarde.



figuur II.2 : Het verloop van de potentiële energiecurven voor interactie tussen twee colloïdale deeltjes.

Voor de repulsieenergie tussen twee geladen bolvormige deeltjes geldt :

$$V_{rep} = \frac{64\pi CkTa_1}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa H) \quad (23)$$

waarin C = electrolytconcentratie [mol/m^3]

k = Boltzmannconstante [J/K]

T = temperatuur [K]

- a_1 = straal primair deeltje [m]
 H = afstand tussen 2 boloppervlakken [m]
 e = elementaire lading [C]
 z = lading tegenion [-]
 ψ_0 = oppervlaktepotentiaal [V]
 ϵ = diëlectrische constante [C Nm]

$$\kappa = \sqrt{\left[\frac{8\pi eCz}{\epsilon kT} \right]}$$

$$\gamma = \frac{\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) + 1}$$

Voor de attractie-energie tussen twee geladen bolvormige colloïdale deeltjes leidde Hamaker [3] af:

$$V_{att} = \frac{-A_1(2)}{6} \left(\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln\left(\frac{s^2-4}{s^2}\right) \right) \quad (24)$$

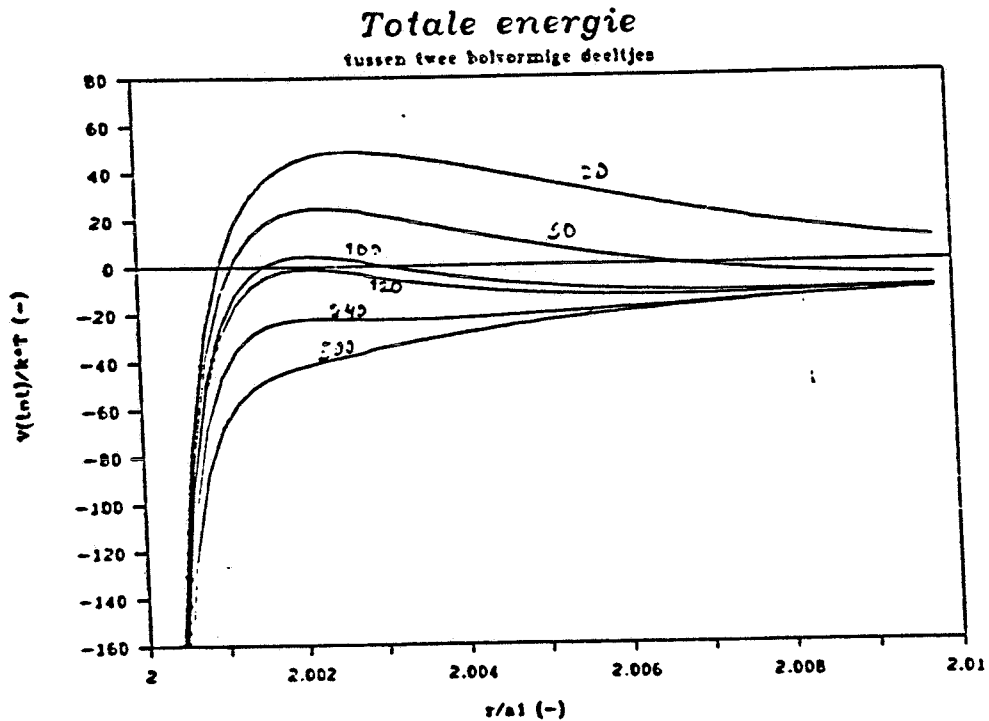
waarin $A(2)$ = Hamakerconstante [J]

$$s = r / a_1 \quad [-]$$

r = afstand tussen de deeltjesmiddelpunten [m]

De totale potentiële energie van een geladen bolvormig deeltje, als functie van de afstand tot een ander deeltje, is de som van repulsie- en attractie-energie. In de aanwezigheid van een electrolyt wordt de dubbellaag op het deeltjesoppervlak ingedrukt. De repulsie-energie wordt verlaagd. De attractie-energie is nagenoeg onafhankelijk van de electrolyt-concentratie. De attractie-energie is dus constant. De totale energie van een deeltje daalt bij toevoegen van een electrolyt. Bij een bepaalde electrolytconcentratie is de totale energie gedurende het hele traject van een deeltje tot aan het oppervlak van het andere deeltje nul. Deze bepaalde

electrolytconcentratie wordt de kritische coagulatie concentratie genoemd. Wanneer coagulatieexperimenten worden uitgevoerd in oplossingen met concentraties electrolyt hoger dan de kritische coagulatie concentratie spreken we van snelle coagulatie. Vanaf hier bedoelen we deze vorm van coagulatie, wanneer over coagulatie gesproken wordt, tenzij anders vermeld.



Figuur II.3 : Invloed van electrolytconcentratie op de potentiële energie-curve tussen twee bolvormige colloïdale deeltjes.

Deze theorie over de stabiliteit van colloïdale suspensies is onafhankelijk van elkaar ontwikkeld door Dergajin en Landau in de U.S.S.R. en door Verwey en Overbeek in Nederland. Hij staat dan ook bekend onder de naam D.L.V.O.-theorie.

§ 1.3 Coagulatiekinetiek

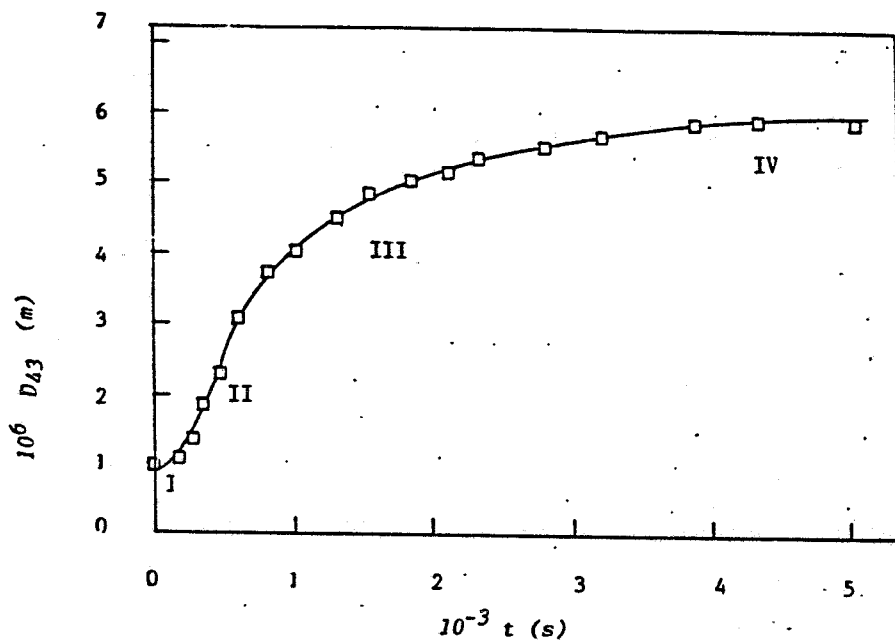
Er moet onderscheid gemaakt worden tussen bewegingen op micro- en macroniveau.

1. Op microniveau verplaatsen de deeltjes zich door de Brownse beweging. De coagulatie die hiervan het gevolg is wordt perikinetische coagulatie genoemd.
2. Op macroniveau verplaatsen de deeltjes zich onder invloed van de stroming in het vat. De coagulatie die hiervan het gevolg is noemt men orthokinetische coagulatie.

De begingrootte van de deeltjes, die gebruikt zijn, is ongeveer $1 \mu\text{m}$. Dit is groot genoeg, om de Brownse beweging van de deeltjes te verwaarlozen. Coagulatie ten gevolge van de Brownse beweging kan dan ook verwaarloosd worden. De orthokinetische coagulatie zal besproken worden in dit gedeelte.

Met behulp van de coagulatiekinetiek wil ik onder andere een voorspelling doen over de deeltjesgrootteverdeling in de stationaire toestand. Wanneer we de deeltjesgrootteverdeling in één parameter willen uitdrukken, is de volume gemiddelde diameter daarvoor de aangewezen grootte. De volume gemiddelde diameter kent, gedurende de tijd, een karakteristiek verloop tijdens batchexperimenten. De Boer [4] onderscheidde tijdens dit verloop vier fasen:

- I Het beginstadium, waarin doubletten worden gevormd.
- II Stadium van versnelde groei, waarin kleine aggregaten worden gevormd.
- III Stadium, waarin kleinere aggregaten uitgroeien tot grotere. Deze grotere aggregaten beginnen op te breken in de roerder- en roerdertipzone (zie § 1.4). Dit zijn gebieden, waarin de energiedissipatie hoog is.
- IV Stadium waarin er een dynamisch evenwicht heerst tussen de vorming en afbraak van aggregaten. Nu is de volume gemiddelde diameter nagenoeg constant. Dit stadium noemen we de stationaire toestand.



Figuur II.4 : De volume gemiddelde diameter, als functie van de tijd, gedurende een coagulatie-experiment in een batchreactor

Voor het berekenen van de volume gemiddelde diameter gaat men uit van een populatiebalans van deeltjes ter grootte k :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^{i=k-1} \dot{\gamma} R_{ij}^3 n_i n_j - \frac{4}{3} \sum_{i=1}^{\infty} \dot{\gamma} R_{ik} n_i n_k \quad (25)$$

waarin:

- n_k, n_i, n_j = aantal deeltjesconcentratie [m_3]
- t = tijd [s]
- $\dot{\gamma}$ = gemiddelde snelheidsgradiënt [1/s]
- R_{ij}, R_{ik} = botsingsstraal tussen deeltjes [m]
- indexen i, j, k = aantal primaire deeltjes in een aggregaat [-]

Deze vergelijking bevat in woorden het volgende : Het aantal deeltjes, dat er per tijdsinterval bijkomt (term links) is gelijk aan het aantal deeltjes, dat samen tot die grootte coaguleert (1e term rechts) minus het aantal deeltjes, dat al bestaat uit k primaire deeltjes en verder coaguleert tot een aantal nog grotere deeltjes (2e term rechts).

In deze vergelijking gaat men er vanuit dat deeltjes coaguleren, als ze alleen al botsen. De term, die de aangroei beschrijft is n.l. de botsingsfrequentie bij orthokinetische coagulatie. Von Smoluchowski [5] leidde in 1917 de botsingsfrequentie van een binaire botsing af :

$$J_{ij}^0 = \frac{4}{3} \dot{\gamma} R_{ij} n_i n_j \quad (26)$$

waarin : $\dot{\gamma}$ = snelheidsgradiënt [1/s]
 R_{ij} = botsingsstraal [m]
 n_i, n_j = aantal deeltjesconcentratie [m³]

Omdat bij de botsing van twee deeltjes slechts één gecoaguleerd deeltje overblijft, is de constante in de aangroei-term van de populatiebalans gehalveerd. Von Smoluchowski maakte bij zijn afleiding gebruik van enkele veronderstellingen. Zo is er in het model geen sprake van onderlinge krachten tussen de deeltjes, wordt er geen rekening gehouden met stroming door poreuze deeltjes en botsen de aggregaten met elkaar volgens rechte banen. Deze laatste veronderstelling houdt in, dat een aggregaat tijdens de botsing geen invloed ondervindt van het aggregaat, waarmee wordt gebotst. Verder mag er geen dichtheidsverschil tussen continue en disperse fase bestaan, moeten de primaire deeltjes monodispers zijn en wordt de Brownse beweging verwaarloosd.

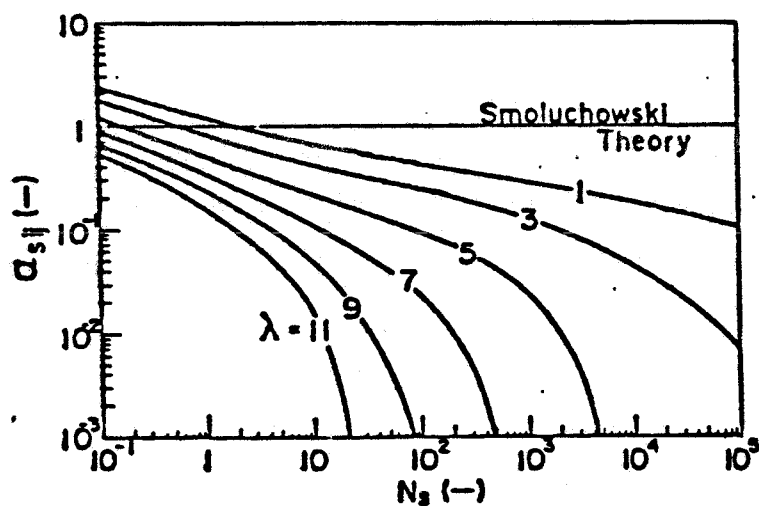
Aangezien niet iedere botsing tot coagulatie leidt, wordt de coagulatiecoëfficiënt ingevoerd. De coagulatiecoëfficiënt is de verhouding tussen het aantal effectieve botsingen (J_{ij}) en het totaal aantal botsingen (J_{ij}^0):

$$\alpha = \frac{J_{ij}}{J_{ij}^0} \quad (27)$$

Waarin J_{ij} = aantal effectieve botsingen [-]
 J_{ij}^0 = totaal aantal botsingen volgens Von Smoluchowski

Volgens Higashitani [6] is de coagulatiecoëfficiënt afhankelijk van de gemiddelde snelheidsgradiënt en van de verhouding van de grootte van de deeltjes λ ($\lambda = a_i / a_j$). Dit zien we in figuur II.5 waarin α_{sij} voor diverse waarden van λ als functie van N_s is uitgezet).

$$(N_s = \frac{6\pi\mu\dot{\gamma}}{A})$$



Figuur II.5 : Invloed van λ en $\dot{\gamma}$ op α_{sij}

Verandert een shear-stromingsveld in een turbulente stroming, dan kan de coagulatiecoëfficiënt α_{sij} gemodificeerd worden in een α_{tij} . In een turbulente stroming is deze nieuwe α_{tij} van toepassing. Voor turbulente stroming is de gemiddelde snelheidsgradient op zijn beurt weer afhankelijk van de gemiddelde energiedissipatie per massa-eenheid (ϵ). Higashitani [6] vond de volgende relatie tussen $\dot{\gamma}$ en ϵ .

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\left(\frac{2}{15} \frac{\epsilon}{\nu}\right)} \quad (28)$$

waarin $\dot{\gamma}$ = gemiddelde snelheidsgradiënt [1/s]
 ϵ = energiedissipatie [W/kg]
 ν = kinematische viscositeit [m²]

Wanneer we deze verfijningen aanbrengen in de populatiebalans en deze bovendien nog dimensieloos maken, houden we de volgende vergelijking over :

$$\frac{dn_k^*}{dt^*} = \frac{16}{3} \sum_{i=1, i+j=k}^{i=k-1} \alpha_{sij} \left(\frac{R_{ij}}{2a_1}\right)^3 n_i^* n_j^* - \frac{32}{3} \sum_{i=1}^{\circ} \alpha_{sik} \left(\frac{R_{ik}}{a_1}\right) n_i^* n_k^* \quad (29)$$

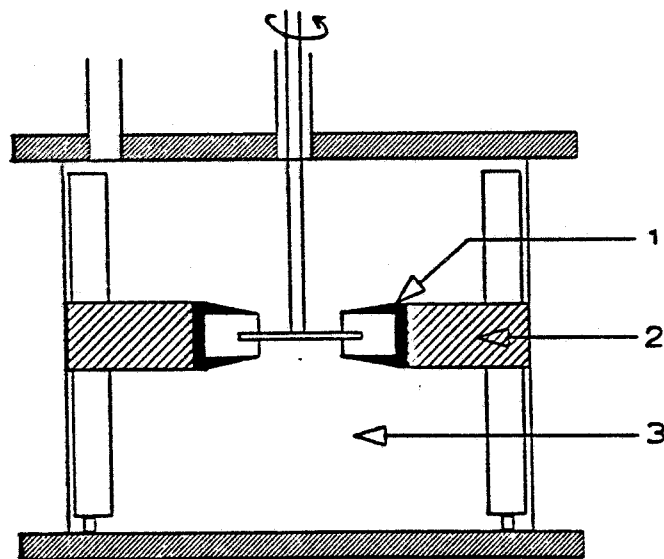
waarin n_k^*, n_i^*, n_j^* = dimensieloze concentratie = n/n_0 [-]
 N_0 = aantal deeltjesconcentratie op $t=0$ [m⁻³]
 t^* = dimensieloze tijd = $\gamma a_1^3 N_0 t$ [-]
 α_{sij} = coagulatiecoëfficiënt voor coagulatie in een shear stroming [-]
 R_{ij}, R_{ik} = botsingsstraal tussen 2 deeltjes [m]
 a_1 = straal primair deeltje [m]
 indexen i, j, k = aantal primaire deeltjes in een aggregaat [-]

Het vinden van de deeltjesdiameter, als functie van de tijd, is hiermee herleid tot het oplossen van een dimensieloos stelsel differentiaalvergelijkingen. Deze oplossing kan na transformatie naar de logaritmische vorm en gebruik van startwaarden, die klein zijn, maar net iets boven nul liggen ($t=0 : n = 1, n = 10^{-10}, k=2... \infty$), gevonden worden. Er blijkt, dat de vergelijking instabiel is. Het vinden van de gemiddelde diameter in de stationaire toestand is door de complexiteit van het coagulatieproces tot op heden niet mogelijk. In de volgende paragrafen zal uitgeweid worden over aspecten, die de complexiteit van het coagulatieproces in doorstroomde reactoren nog vergroten.

§ 1.4 Het zônemodel voor coagulatie

Bij de berekeningen in de vorige paragraaf is aangenomen, dat de energiedissipatie per massa-eenheid een constante waarde heeft. In vaten met een standaard configuratie (zie § 2.1) zijn zônes aanwezig, waarin de energiedissipatie zeer verschillend is. In het vat zijn de volgende zônes te onderscheiden :

1. de roerdertipzône;
2. de roerderzône;
3. de bulkzône.

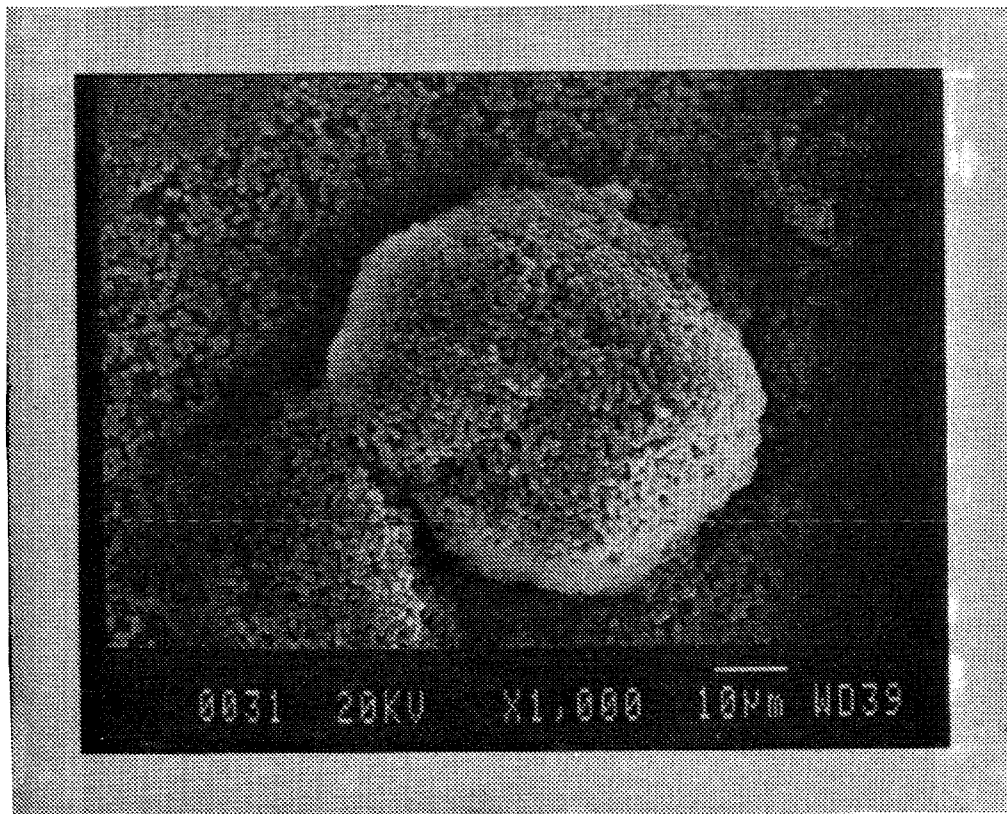


figuur II.6 : Het zônemodel voor coagulatie in een vat met standaard configuratie

De energiedissipatie neemt ongeveer met een factor 10 af in de volgorde van de gegeven zônes. In gebieden met hoge energie-dissipatie heersen grote afschuifspanningen. Afbraak van aggregaten gebeurt onder invloed van grotere afschuifspanningen. We zien dat afbraak vooral voorkomt in de roerdertip- en in mindere mate in de roerderzône. Daarentegen speelt de aangroei van aggregaten zich voornamelijk af in de bulkzône.

§ 1.5 Aggregaatstructuur

Hoewel tot nu toe weinig aandacht is besteed aan de structuur van de coagulerende deeltjes is deze wel erg belangrijk voor het coagulatieproces. In de berekeningen van de deeltjesdiameter in de stationaire fase (zie § 1.3) is aangenomen, dat de deeltjes niet poreus en bolvormig zijn. De deeltjes zijn echter wel poreus en niet bolvormig. De vorm van een deeltje is grillig (zie figuur II.7).



figuur 1.7 : SEM-foto van een deeltje

Over het kwalitatieve aspect van de invloed van de porositeit en de grillige vorm van het deeltje op het coagulatieproces kan het volgende gezegd worden. De van der Waalskrachten van een poreus deeltje zijn kleiner dan van een bolvormig niet poreus deeltje. Het aantal botsingen van het deeltje neemt echter toe omdat het tentakelachtige aggregaat een groter volume bestrijkt, waarin botsingen voorkomen. De botsingsefficiency neemt door de tentakelachtige vorm van het deeltje toe. Verstremelingen, waarin de aggregaten zich zullen bevinden, geven eerder aanleiding tot coagulatie dan botsingen van deeltjes met ondoordringbare vaste oppervlakken. De coagulatiecoëfficiënt neemt door de poreuze aggregaatstructuur dus toe.

Aan het kwantitatieve gedeelte van dit aspect heeft Adler [7] werk verricht. Hij berekende de stroomlijnen, om deeltjes met een uniforme porositeit in simple shear flow en kwam tot het volgende empirische resultaat :

$$\xi_1 = \sqrt{\left(\frac{R}{k}\right)} \quad (30)$$

waarin ξ_1 = dimensieloze straal [-]
 R = bolstraal [m]
 k = permeabiliteit [m]

Voor $\xi_1 < 10,89$ wordt het deeltje gedeeltelijk doorstroomd. Zoals kwalitatief al aangegeven is, vergroot deze doorstroming de botsingsefficiency. Bij $\xi_1 \gg 1$ treedt alleen nog vloeistofpenetratie aan het oppervlak van het aggregaat op. Dan kan het deeltje gezien worden als een deeltje met een vast oppervlak. De theorie van Von Smoluchowski (zie § 1.3) kan dan weer gebruikt worden.

§ 1.6 Het colloïdale modelsysteem

De bestudering van het coagulatieproces wordt bemoeilijkt door de beperking, die het modelsysteem ons oplegt. Het modelsysteem bestaat uit een polystyreenlatex, bereid met behulp van een zeepvrije emulsiepolymerisatie met gecrosslinkte styreen-divinylbenzeen deeltjes als kiemen. Volgens Eshuis en Leendertse [8] kent het gebruik van de latex via deze bereiding de volgende voordelen :

1. Het proces leidt tot monodisperse deeltjes welke instelbaar in grootte zijn.
2. Het proces is erg reproduceerbaar.
3. De conversie van styreen tot polystyreen in de deeltjes is groter dan 95% .
4. De deeltjes hebben geen zeepmoleculen aan het oppervlak.

Door de grootte van de latexdeeltjes op $1 \mu\text{m}$ in te stellen is tijdens het coagulatieproces de Brownse beweging van de deeltjes te verwaarlozen.

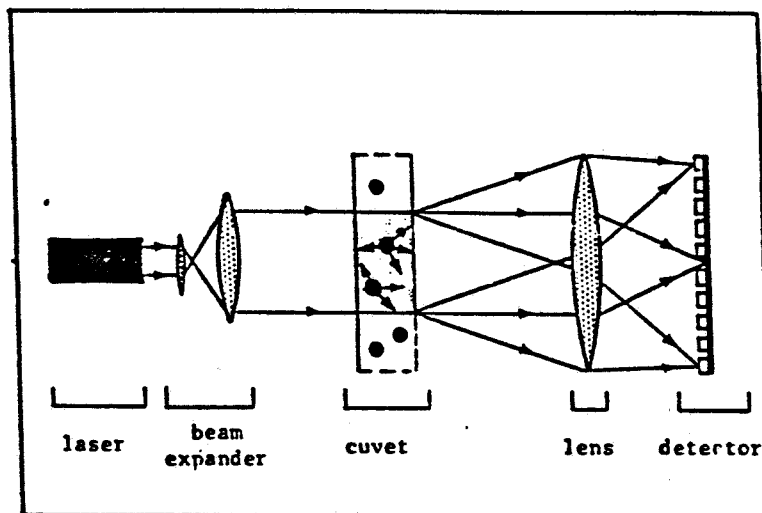
Bovendien is de dichtheid van polystyreen ($\rho = 1050 \text{ kg/m}^3$) praktisch gelijk aan die van de electrolytoplossing ($\rho = 1030 \text{ kg/m}^3$), dat als oplosmiddel gebruikt wordt. Sedimentatie van latexdeeltjes kan in de turbulente oplossing geheel verwaarloosd worden.

De beperking, waarmee het modelsysteem ons confronteert, is, dat niet bekend is, hoe groot de oppervlaktelading is, die zich op het oppervlak van de deeltjes bevindt. De oppervlaktelading bij een latex bestaat voornamelijk uit sulfaatgroepen. Deze oppervlaktegroepen kunnen volgens Jayasuriya [9] al bij kamertemperatuur gemakkelijk worden omgezet in OH-groepen. Deze omzetting van de oppervlaktegroepen wordt veroudering van de latex genoemd.

De beschrijving en beheersbaarheid van de oppervlaktelading, betrokken op het coagulatieproces, is tot op heden niet volledig. Specifieke plaats in de beschrijving en beheersbaarheid van de oppervlaktelading zal de veroudering van de latex in moeten nemen.

§ 1.7 Meetmethode

Voor de bepaling van de volume gemiddelde deeltjesdiameter van een monster wordt gebruik gemaakt van de Malvern particlesizer. De Malvern particlesizer meet op basis van laserdiffractiespectrometrie. Laserdiffractiespectrometrie gaat uit van de voorwaartse verstrooiing van een bundel ongepolariseerd licht met intensiteit I_0 door gesuspendeerde deeltjes. Na de verstrooiing is de intensiteit van de lichtbundel nog I . Het principe van de Malvern is weergegeven in figuur II.8 .



Figuur II.8 : Het principe van de Malvern

De Malvern particlesizer verdeelt de groottes van de deeltjes in een monster in zestien deeltjesgrootteklassen. De transmissie van ieder van die grootteklassen wordt bepaald.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (31)$$

$$OB = \frac{(I_0 - I)}{I_0} = 1 - T$$

- waarin
- T = transmissie
 - I = intensiteit verstrooid licht
 - I_0 = intensiteit intredend licht
 - OB = absorptie

Op grond van de bepalingen van de transmissie van de deeltjesgrootteklassen kunnen de volgende afgeleide grootheden berekend worden, hetgeen de Malvern voor ons doet :

$$D_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$

$$D_m = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (34)$$

Hierin zijn D_v en D_m respectievelijk de volume en massa gemiddelde diameter.

§ 1.8 Batch- versus doorstroomde reactor

Tot nu toe is de coagulatiekinetiek en factoren, die daarbij een rol spelen, beschouwd. Daarbij is uitgegaan van de situatie, zoals die is in een batchreactor. Nu zullen we aangeven, welke veranderingen te verwachten zijn bij continue doorstroming van de reactor van het coagulatieproces.

Het grote verschil tussen een batch- en doorstroomd proces is natuurlijk de continue aanvoer van primaire deeltjes bij laatstgenoemd proces. In een batchreactor hebben de te coaguleren deeltjes allen dezelfde verblijftijd en daarmee ook dezelfde tijd om te coaguleren. Daarentegen hebben de deeltjes in een doorstroomde reactor een kortere gemiddelde verblijftijd, waarin verschillen tussen verblijftijd van deeltjes onderling optreden. Het gevolg van dit verschil is tweërlei.

Als eerste zien we, dat de tijd, waarin een deeltje zich gemiddeld in een doorstroomde reactor bevindt, kleiner is dan de tijd, waarin een deeltje zich in een batchreactor bevindt. De tijd, waarin een deeltje aan kan groeien door coagulatie, wordt nu kleiner. Ten gevolge van dit aspect wordt de stationaire deeltjesdiameter kleiner. Wanneer een deeltje echter tot een bepaalde grootte is gecoaguleerd, is ook de kans op afbraak van een deeltje verminderd. De afbraak van een gecoaguleerd deeltje is een momentaan proces. De gemiddelde verblijftijd is kleiner dus dat betekent een verminderde afbraak. Dit zou een grotere deeltjesdiameter in de stationaire fase betekenen.

Als tweede merken we op, dat het aantal botsingen in een doorstroomde reactor

toeneemt door de aanwezigheid van relatief veel primaire deeltjes in een doorstroomde reactor. Enerzijds leiden meer botsingen tot een grotere kans op coagulatie. Anderzijds weten we uit § 1.3, dat de verhouding van de effectieve tot het totaal aantal botsingen kleiner wordt. Figuur II.5 laat ons zien, dat de coagulatiecoëfficiënt groter is, wanneer botsingen tussen primaire deeltjes onderling plaats vinden dan, dat botsingen plaats vinden tussen primaire deeltjes en grotere aggregaten. We hebben gezien, dat de verandering van batch- naar doorstroomde reactoren vele verschillende aspecten heeft voor het coagulatieproces. Die aspecten hebben allen consequenties, die zowel positief als negatief uitwerken op de grootte van de deeltjesdiameter in de stationaire toestand. Onduidelijk is, welke consequenties zwaarder wegen. Onduidelijk is dan ook, wat er verwacht kan worden : een grotere of kleinere deeltjesdiameter in de stationaire toestand.

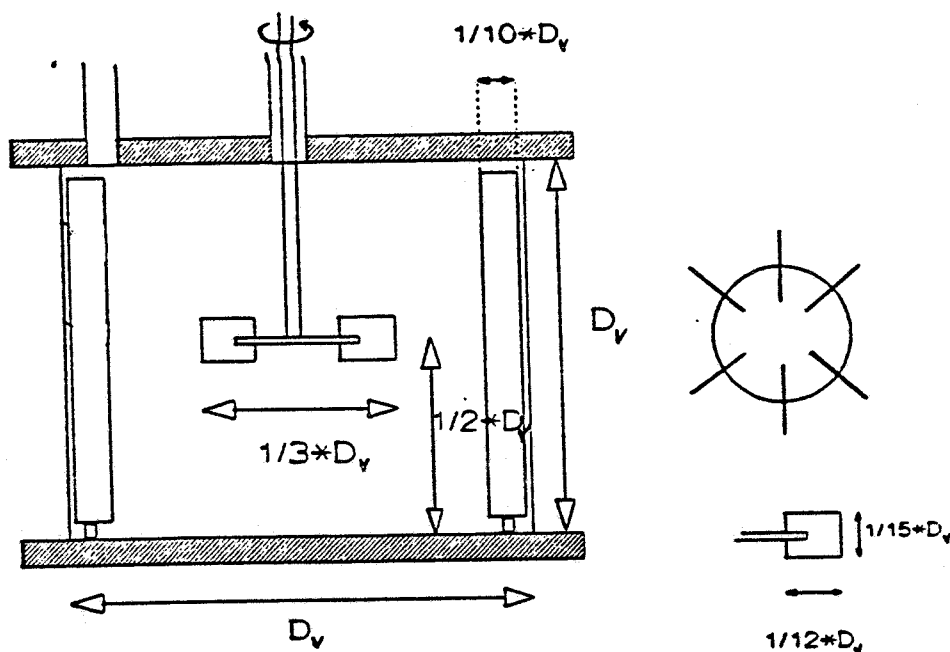
Hoofdstuk 2 Experimentele gedeelte

§ 2.1 Opstelling

In deze paragraaf beschrijven we de opstelling, de electrolyt en de latex, die gebruikt zijn voor de coagulatie-experimenten, die verricht zijn.

Opstelling

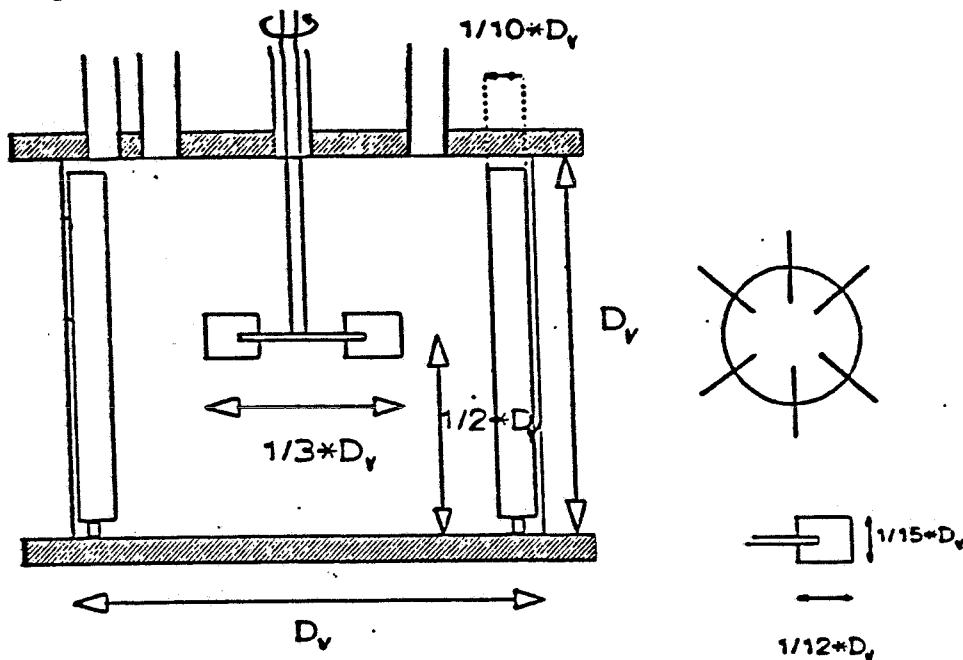
Tot op heden zijn coagulatie-experimenten altijd uitgevoerd in batchreactoren. Deze batchreactoren zijn geroerde vaten met een standaard configuratie. Ook in dit verslag worden deze vaten bedoeld als we over batchreactoren spreken. In figuur II.9 zijn de afmetingen van een vat gegeven met standaard configuratie, die als batchreactor gebruikt wordt.



Figuur II.9 : Een batchreactor

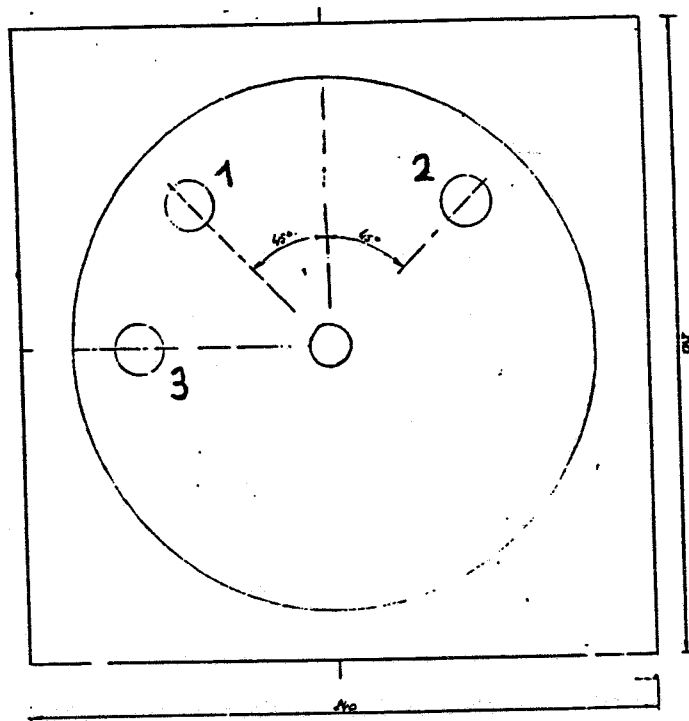
Coagulatie-experimenten in doorstroomde reactoren worden uitgevoerd in geroerde vaten met dezelfde standaard configuratie. Op deze manier worden geen nieuwe variabelen geïntroduceerd, die een verandering in het coagulatieproces kunnen

veroorzaken. Het enige verschil tussen een batch- en doorstroomde reactor is, dat bij de laatste bovenin drie openingen aanwezig zijn in plaats van twee, voor de aanvoer van de latex-suspensie en electrolyt-oplossing en voor de afvoer van de latex- en electrolyt-suspensie. Door twee openingen worden respectievelijk de monodisperse latex en electrolyt aangevoerd. De overdruk die in het vat ontstaat zorgt ervoor, dat de suspensie via de derde opening de reactor uitstroomt. In figuur II.10 is wederom een vat met standaard configuratie gegeven, nu echter gebruikt voor coagulatieexperimenten in doorstroomde reactoren.



Figuur II.10 : Een doorstroomde reactor

De bovenaanzicht van de doorstroomde reactor is gegeven in figuur II.11 . Daarin zien we twee openingen voor de aanvoer van monodisperse latex en electrolyt. De aanvoer van de latex stroomt door opening 1 naar binnen terwijl de electrolyt door opening 2 de reactor binnen komt. Via opening 3 stroomt de latex- en electrolyt-suspensie de reactor uit. Door de ligging van de openingen kan een deeltje niet vanuit de aanvoeropening 2 rechtstreeks via de uitvoeropening het reactorvat verlaten. De stroming in het vat is namelijk rechtson, terwijl de kortste afstand tussen de twee openingen, vanuit de instroomopening gezien, linksom is. De stroming is rechtson, omdat de roerder, die voor de turbulente stroming zorgt, rechtson draait. De waarschijnlijkheid, dat coagulatie voorkomt, wordt op deze manier vergroot.



Figuur II.11 : De bovenaanzicht van een doorstroomde reactor

Electrolyt

De gebruikte electrolyt bestaat uit een zoutoplossing, die vier maal de kritische coagulatie concentratie voor latex heeft. De oplossing is vier maal geconcentreerder dan een oplossing van de kritische coagulatie concentratie, om er zeker van te zijn, dat de coagulatiekans tussen de deeltjes maximaal is.

Latex

De gebruikte latex is monodispers (zie § 1.5). Voor ieder experiment wordt de deeltjesdiameter bepaald. Deze diameter wordt beschouwd als zijnde de deeltjesdiameter op het tijdstip $t=0$.

§ 2.2 Werkwijze

Als eerste zal een coagulatie-experiment in een batchreactor beschreven worden. Dat een coagulatie-experiment in een doorstroomde reactor slechts enkele verschillen kent, zien we bij deze beschrijving, die als tweede gegeven wordt.

1 : Aan een electrolytoplossing, die vier maal de kritische coagulatie concentratie aan zout heeft, wordt op het tijdstip $t=0$ via een injectiespuit geconcentreerde latex toegevoegd. De latex mengt in enkele seconden volledig en de latex is dan homogeen verdeeld. Deze tijd is te verwaarlozen t.o.v. de totale tijd, waarin de deeltjes coaguleren. Het coagulatieproces wordt gevolgd door op bepaalde tijdstippen monsters te nemen in de roerderzone (zie § 1.4). Het volume van het monster aan electrolytconcentratie met dezelfde concentratie als die op het tijdstip $t=0$ stroomt vanuit een hevelvat de reactor in. Dit gebeurt tegelijkertijd met de monsternamen zodat coagulatie aan gas-vloeistof-oppervlakken wordt voorkomen.

2 : Een coagulatie-experiment in een doorstroomde reactor is qua uitvoering identiek aan een coagulatie-experiment in een batchreactor en verschilt maar op twee punten :

- Behalve het feit, dat op tijdstip $t=0$ geconcentreerde latex via een injectiespuit wordt toegevoegd, wordt dan ook de continue aanvoer van de latex en electrolyt ingeschakeld.

De concentratie van de latex en electrolyt is gelijk aan die van de latex- en electrolyt-suspensie na toevoeging van de geconcentreerde latex-suspensie op het tijdstip $t=0$.

- Het andere verschil met een coagulatie-experiment in een batchreactor is, dat de monsters nu uit de bulkzone genomen worden. Een monster wordt nl. uit de uitstroomopening opgevangen.

3 : De deeltjesgrootteverdeling wordt vervolgens verkregen door meting met de Malvern Autosizer. In de bijlage staat een uitdraai van de Malvern voor een continue coagulatie experiment.

Hoofdstuk 3 Resultaten

Tijdens de experimenten is gebleken, dat de zoutoplossing goed voldoet als electrolyt. Het coagulatieproces verloopt traag en is goed te volgen. Bij een experiment, waarin water zonder zout als oplosmiddel diende, is geen coagulatie geconstateerd.

Variabelen tijdens coagulatie-experimenten zijn de volgende grootheden :

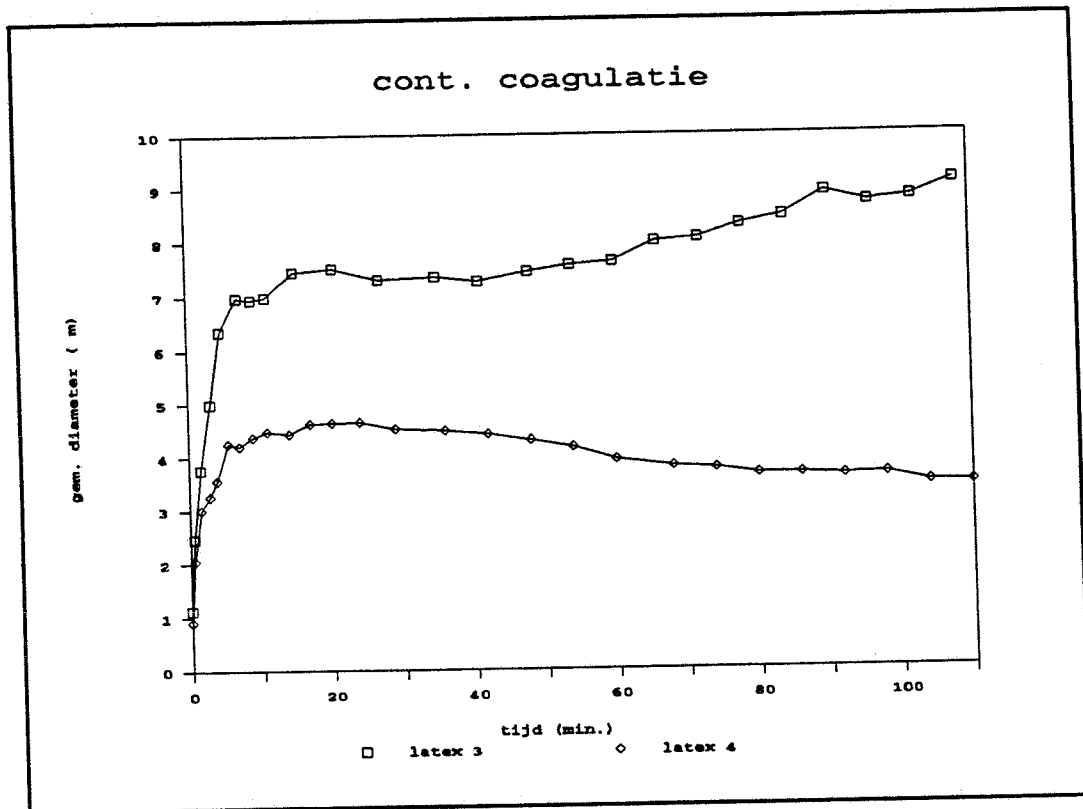
- 1 : de electrolytconcentratie;
- 2 : de gewichtsconcentratie latex;
- 3 : de roersnelheid.

Voor experimenten gehouden in doorstroomde reactoren komt daar nog bij
4 : het debiet van de latex- en electrolyt-suspensie dat door de doorstroomde reactor wordt gevoerd.

Tijdens experimenten, die met elkaar vergeleken worden, is steeds één variabele verschillend aan dat van het andere experiment. De variabele electrolytconcentratie is bij alle experimenten constant gehouden. Deze concentratie is vier maal de kritische coagulatie concentratie van latex. Dit is 0,48 molair NaCl.

Resultaten van duplo-experimenten zijn weergegeven in de figuren II.12 en II.13 .

Figuur II.12 geeft het resultaat van twee experimenten, uitgevoerd met dezelfde latex. Verschil tussen de experimenten is dat het ene experiment vijf dagen na het andere experiment is uitgevoerd.



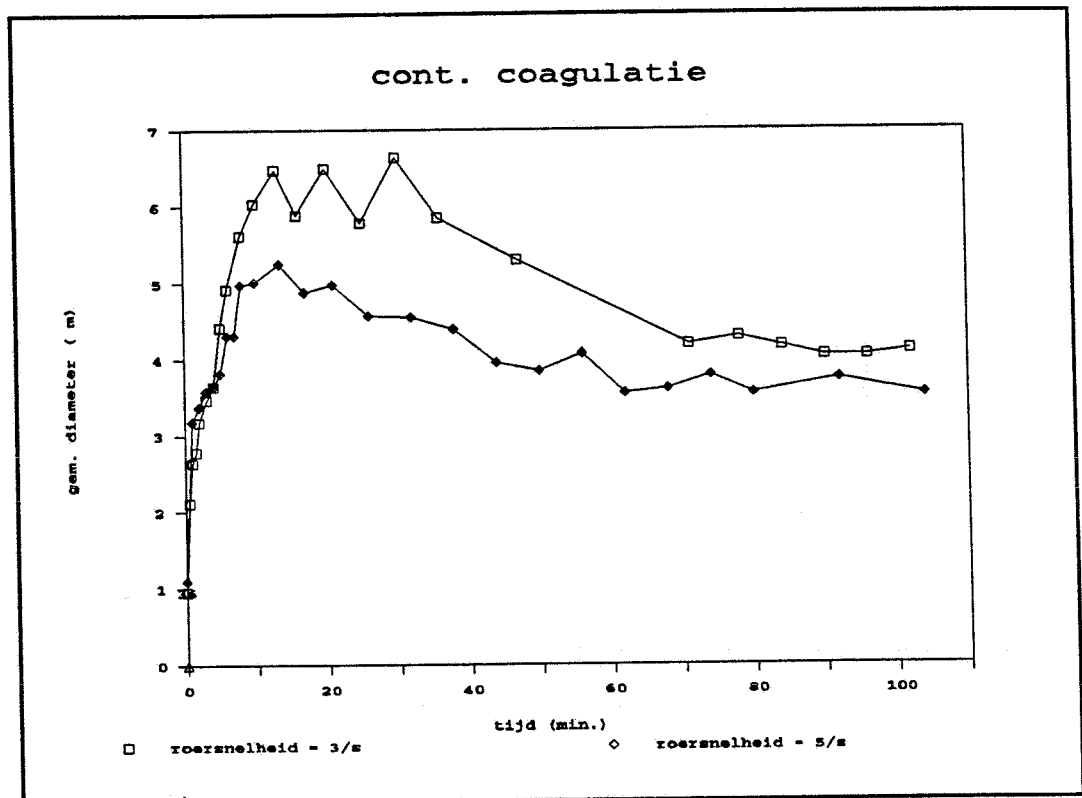
Figuur II.13 : Duplo-experiment met verschillende latices

- 1. 0,48 molair NaCl 3. 5/s
- 2. 0,029 gew-% latex 4. 100 ml/min

Hier zien we, dat we twee opvallende dingen kunnen onderscheiden.

- 1 : De gemiddelde deeltjesdiameter van het experiment gehouden met latex 4 is in de stationaire toestand meer dan 2 maal kleiner dan de gemiddelde deeltjesdiameter van het experiment gehouden met latex 3.
- 2 : De beide experimenten geven een ander beeld te zien wat betreft deeltjesgrootte als functie van de tijd : Het experiment met latex 3 laat een geleidelijk oplopende deeltjesdiameter tegen de tijd zien, terwijl het experiment met latex 4 laat zien, dat na het bereiken van een maximum de deeltjesdiameter geleidelijk daalt.

Figuur II.14 geeft de resultaten van twee experimenten, gehouden met een verschillende roersnelheid.

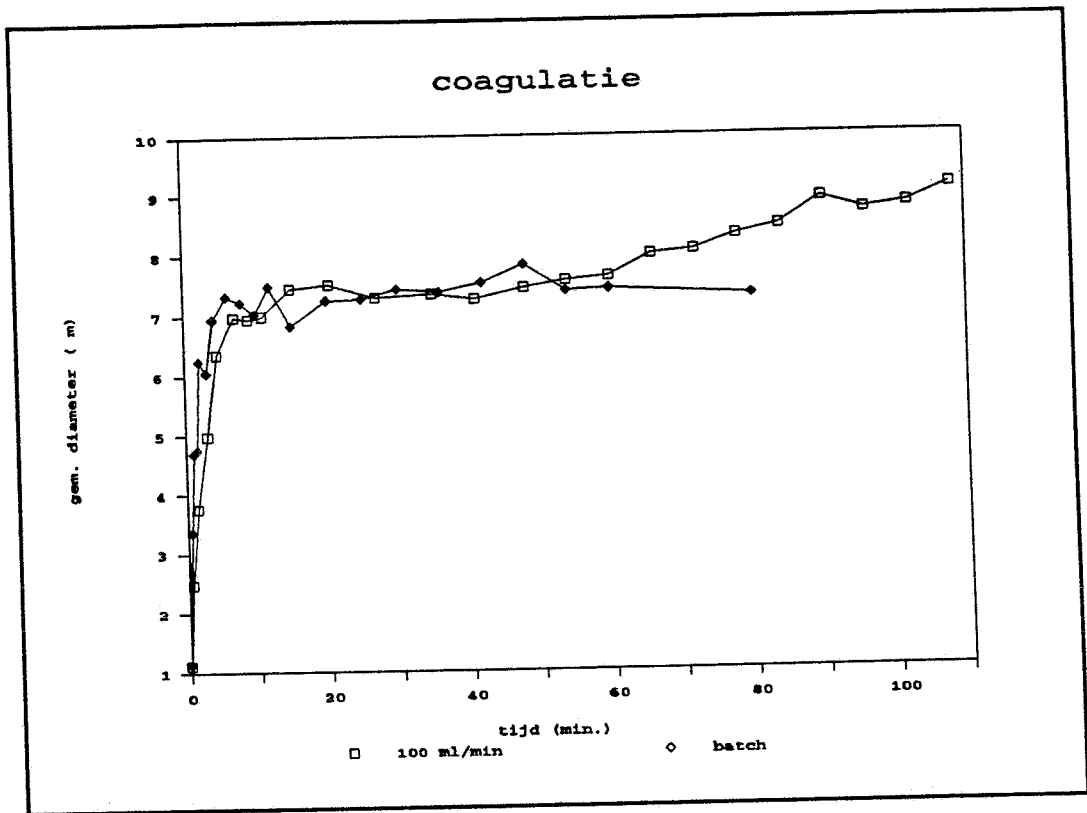


Figuur II.14 : Experimenten met verschillende roersnelheid

- 1. 0,48 molair NaCl 3. variabel
- 2. 0,029 gew-% latex 4. 200 ml/min

We zien, dat een lagere roersnelheid leidt tot een grotere gemiddelde deeltjesdiameter. Er blijkt, dat het uit elkaar slaan van de aggregaten zwaarder weegt, dan het feit, dat de coagulerende deeltjes meer botsen.

Figuur II.15 geeft de resultaten van een batchexperiment en een continu experiment.



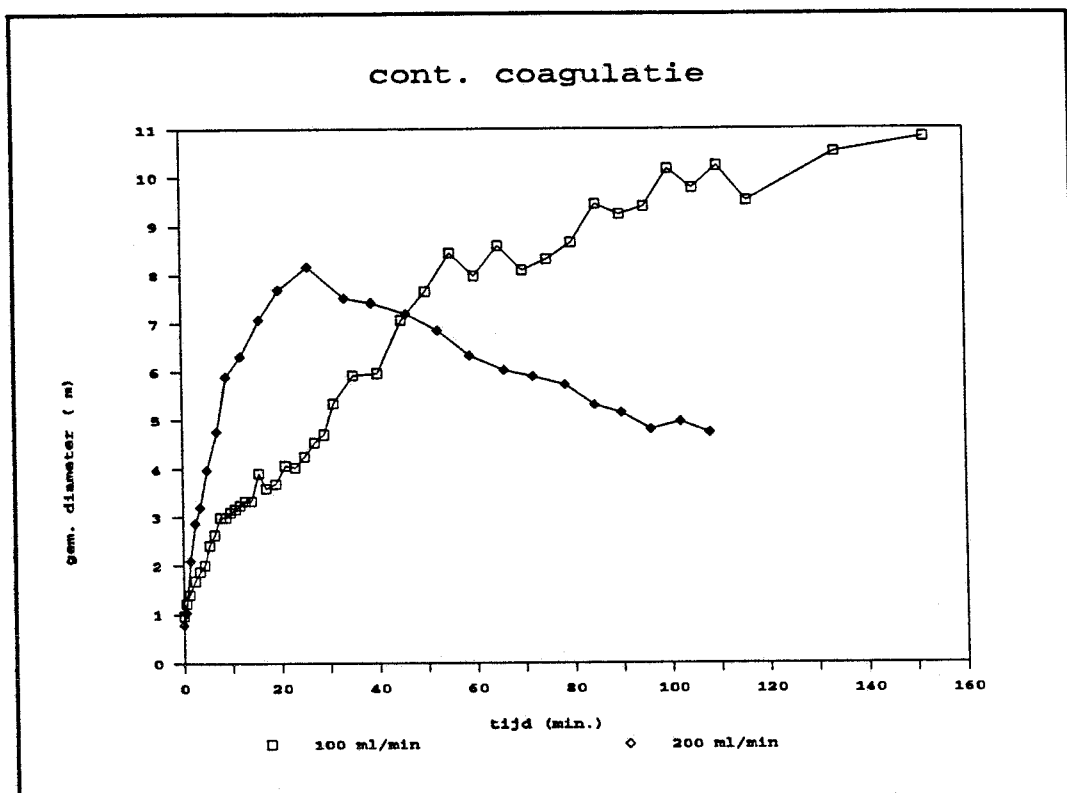
Figuur II.15 : Resultaten van een batch en continu experiment.

1. 0,48 molair NaCl 3. 5/s
2. 0.029 gew-% latex 4. variabel

We constateren hier twee dingen :

- 1 : De grootte van de gemiddelde deeltjesdiameter is in beide gevallen van gelijke orde.
- 2 : In de batchreactor is de coagulatesnelheid hoger dan in een doorstroomde reactor. Dit zien we door de experimenten te vergelijken en te constateren, dat in het begin van het experiment de gemiddelde deeltjesdiameter sneller toeneemt.

Figuur II.16 geeft de resultaten van twee experimenten weer, waar het verschil tussen beide ligt in de gewichtspercentage latex.



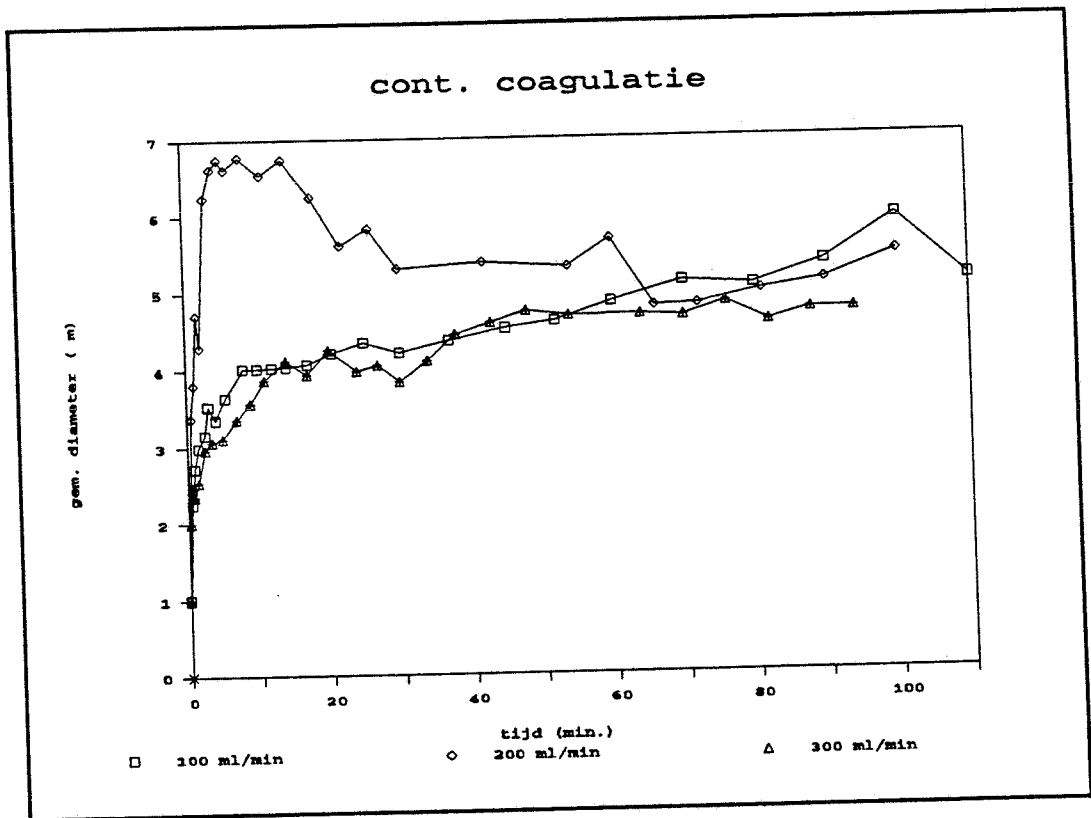
Figuur II.17 : Experimenten met een verschillende aanvoersnelheid van de latex en de electrolyt

1. 0,48 molair NaCl 3. 3/s
2. 0.019 gew-% latex 4. variabel

Twee dingen kunnen geconstateerd worden:

- 1 : De eindgrootte van de gemiddelde deeltjesdiameter is veel groter, wanneer 100 ml/min latex- en electrolyt-suspensie door de reactor stroomt dan, dat er 200 ml/min door stroomt.
- 2 : De coagulatiesnelheid is in het begin van het experiment veel hoger in het experiment met een toevoersnelheid van 200 ml/min dan in het experiment met een toevoersnelheid van 100 ml/min. Dit kunnen we zeggen, omdat de deeltjesdiameter in het begin van het experiment veel groter is, wanneer er 200 ml/min wordt toegevoerd dan, wanneer er 100 ml/min wordt toegevoerd.

Figuur II.18 geeft het resultaat van drie experimenten, waarin het verschil tussen de experimenten dezelfde is, als het verschil in figuur 3.6 : een verschil in aanvoersnelheid van de latex- en electrolyt-suspensie.



Figuur II.18 : Experimenten met een verschillende aanvoersnelheid van de latex en de electrolyt

1. 0,48 molair NaCl 3. 5/s
2. 0,055 gew-% latex 4. variabel

In deze figuur vergelijken we drie experimenten met elkaar. Uit deze figuur kunnen twee dingen geconstateerd worden:

- 1 : De coagatiesnelheid in het begin is het grootst in het experiment, gehouden met een aanvoer van latex en electrolyt

tesamen van 200 ml/min.

- 1 2 : De deeltjesdiameter is gedurende het hele experiment het kleinst in het experiment, gehouden met de grootste aanvoer van latex- en electrolyt-suspensie, nl. 300 ml/min.
- 3 : De eindgrootte van de gecoaguleerde deeltjes is van gelijke orde.

Hoofdstuk 4 Conclusies

Tot op heden mogen we niet teveel concluderen op basis van de experimenten, die tot nu toe gedaan zijn. Enerzijds zijn de resultaten van de experimenten niet éénduidig. Anderzijds is er nog geen gelegenheid geweest de behaalde resultaten grondig te controleren. We kunnen derhalve de volgende conclusies trekken:

- 1 : Resultaten van experimenten mogen alleen vergeleken worden, indien de experimenten met dezelfde latex uitgevoerd zijn en de tijd tussen de experimenten niet te groot is.
- 2 : De coagatiesnelheid is in een batchreactor aanvankelijk groter dan de coagatiesnelheid in een doorstroomde reactor onder identieke omstandigheden.

Hoofdstuk 5 Aanbevelingen voor verder onderzoek

Eerste prioriteit is het doen van duplo-experimenten met eenduidige resultaten. Pas dan kun je harde conclusies formuleren. Dit proberen we te bereiken door experimenten te doen met één en dezelfde latex en bovendien met een kort tijdsbestek tussen de experimenten. Er wordt in die experimenten steeds één variabele gewijzigd. Als variabelen kunnen optreden electrolyt-concentratie, roersnelheid, gewichtsperscentage latex en het debiet latex- en electrolyt-suspensie, dat door de doorstroomde reactor stroomt.

Op lange termijn zal het volgende punt ook in ogenschouw genomen moeten worden. Wil men het coagulatieproces in een doorstroomde reactor goed beheersen dan zal men de oppervlaktelading goed moeten kunnen beschrijven in betrekking tot het coagulatieproces. Kwalitatief is dit duidelijk en ook aangegeven in dit verslag. Kwantitatief is nog onduidelijk hoe we deze grote variabele mee moeten laten tellen.

LITERATUUR

- 1 J.Th.G. Overbeek en E.J.W. Verwey
Theory of the stability of lyophobic colloids
Elsevier Amsterdam (1948)

- 2 H. van Olphen en K.J.Mysels
Physical Chemistry : Enriching Topics from Colloid and Surface
Sci.
Theorex la Jolla, California (1975)

- 3 J. Lyklema
Principles of the stability of lyophobic colloidal dispersions
in non-aqueous media
Adv. Colloid Interface Sci. (1968)

- 4 G.B.J. de Boer
Coagulation in stirred tanks
Proefschrift Technische Universiteit Eindhoven (1987)

- 5 M. von Smoluchowski
Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik
Kolloider Lösungen
Z. Physik-Chemie (1917)

- 6 K. Higashitani, K. Yamouchi, Y. Matsuno, G. Hosokawa
Turbulent coagulation of particles dispersed in a viscous
fluid
J. Chem. Eng of Japan (1983)

- 7 G.I. Taylor
Statistical theory of turbulence, Parts I-IV
Proc. Roy. Soc. 151 (1935)

- 8 J. Adler
Colloid International Sci. 83 (1981)

- 9 A. Eshuis, H.J. Leendertse, D. Thoenes
Surfactant-free emulsion polymerization of styrene using
cross-linked polystyrene nuclei (1990)

- 10 R.M. Jayasuriya, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff
Characterisation of Surface endgroups in Polystyrene latexes
J. Polymer Sci., 23, (1985)

Bijlage

Een Malvern-uitdraai van monsters genomen tijdens een coagulatie-experiment op de tijdstippen a (t = 0 min.), b (t = 1 min.) en c (t = 54 min.).

a

RESULTS FROM BLOCK 1		CALCULATED WITH FL= 63			
SHAPE FACTOR= 0.0000		TIME=00-16-40		LOG DIFFERENCE= 3.89	
SAMPLE % VOLUME CONCENTRATION= 0.0004		BEAM OBSCURATION= 0.169			
SIZE MICRONS	WEIGHT % UNDER	WEIGHT IN BAND MICRONS		LIGHT ENERGY	
				CALCULATED	MEASURED
118.4	100.0	118.4-	54.0	0.0	0
54.9	100.0	54.9-	33.7	0.0	0
33.7	100.0	33.7-	23.7	0.0	0
23.7	100.0	23.7-	17.7	0.0	0
17.7	100.0	17.7-	13.6	0.0	0
13.6	100.0	13.6-	10.5	0.0	11
10.5	100.0	10.5-	8.2	0.0	36
8.2	100.0	8.2-	6.4	0.0	79
6.4	100.0	6.4-	5.0	0.0	151
5.0	100.0	5.0-	3.9	0.0	268
3.9	100.0	3.9-	3.0	0.0	443
3.0	100.0	3.0-	2.4	0.1	693
2.4	99.9	2.4-	1.9	0.4	1057
1.9	91.5	1.9-	1.5	1.1	1511
1.5	71.7	1.5-	1.2	19.8	1511
1.2	60.3			2047	2047
D(50%) (UM)= 1.07		V M D (UM)= 1.14		S M D (UM)= 0.89	
D(10%) (UM)= 0.46		D(90%)(UM)= 1.87		SPAN = 1.32	

b

RESULTS FROM BLOCK 1		CALCULATED WITH FL= 63			
SHAPE FACTOR= 0.0000		TIME=00-43-50		LOG DIFFERENCE= 3.57	
SAMPLE % VOLUME CONCENTRATION= 0.0006		BEAM OBSCURATION= 0.080			
SIZE MICRONS	WEIGHT % UNDER	WEIGHT IN BAND MICRONS		LIGHT ENERGY	
				CALCULATED	MEASURED
118.4	100.0	118.4-	54.0	0.0	0
54.9	100.0	54.9-	33.7	0.0	0
33.7	100.0	33.7-	23.7	0.0	34
23.7	100.0	23.7-	17.7	0.0	71
17.7	100.0	17.7-	13.6	0.0	139
13.6	100.0	13.6-	10.5	0.0	243
10.5	99.7	10.5-	8.2	0.3	409
8.2	91.3	8.2-	6.4	0.4	621
6.4	78.7	6.4-	5.0	0.7	885
5.0	59.4	5.0-	3.9	1.2	1173
3.9	39.4	3.9-	3.0	1.9	1419
3.0	27.9	3.0-	2.4	2.1	1621
2.4	19.0	2.4-	1.9	6.0	1768
1.9	9.4	1.9-	1.5	10.7	1611
1.5	5.6	1.5-	1.2	19.1	1783
1.2				2047	2047
D(50%) (UM)= 4.49		V M D (UM)= 4.70		S M D (UM)= 3.12	
D(10%) (UM)= 1.94		D(90%)(UM)= 8.00		SPAN = 1.35	

RESULTS FROM BLOCK 1 CALCULATED WITH FL= 63
 SHAPE FACTOR= 0.0000 TIME=01-52-10 LOG DIFFERENCE= 4.65
 SAMPLE % VOLUME CONCENTRATION= 0.0043 BEAM OBSCURATION= 0.274

SIZE MICRONS	WEIGHT % UNDER	WEIGHT IN BAND MICRONS		%	LIGHT ENERGY CALCULATED MEASURED	
118.4	100.0	118.4-	54.9	0.0	74	0
54.9	100.0	54.9-	33.7	0.0	134	0
33.7	100.0	33.7-	23.7	0.0	221	118
23.7	100.0	23.7-	17.7	0.0	349	265
17.7	100.0	17.7-	13.6	0.0	553	500
13.6	99.4	13.6-	10.5	0.0	849	837
10.5	89.0	10.5-	8.2	25.9	1260	1266
8.2	69.1	8.2-	6.4	20.4	1689	1687
6.4	35.7	6.4-	3.9	17.8	1991	1979
3.9	19.0	3.9-	3.0	20.0	2047	2047
3.0	0.7	3.0-	2.4	4.6	1890	1906
2.4	3.0	2.4-	1.9	1.7	1747	1714
1.9	2.1	1.9-	1.5	0.9	1673	1670
1.5	1.7	1.5-	1.2	0.4	1758	1752
1.2	1.3			0.3	1991	1995
D(50%) (UM)= 7.29		V M D (UM)= 7.38		S M D (UM)= 5.73		
D(10%) (UM)= 4.01		D(90%)(UM)= 10.84		SPAN = 0.94		

C