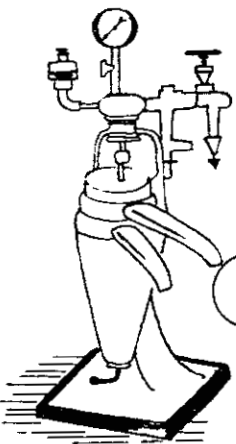


DIENST

Ministerie van Verkeer
en Waterstaat

IV i

N^o. 1066
Het Hoofd van de Deltadi



RIKSWATERSTAAT
DIRECTIE BENEDEN RIVIEREN
AFD. STUDIEDIENST

KORRELGROOTTE BEPALING
MET DE

SUPERCENTRIFUGE

ir. P. Santema

15 Oct. 1951

DDWT-BEN-1951-15

KORRELGROOTTE-ANALYSE MET DE SUPERCENTRIFUGE .

I n h o u d .

- § 1. Inleiding.
- § 2. De Sharples supercentrifuge.
De Ceba supercentrifuge.
- § 3. Algemene theorie betreffende de werking van de supercentrifuge.
- § 4. Vereenvoudigde theorie betreffende de werking van de supercentrifuge.
- § 5. Beschouwingen betreffende de geldigheid van de in § 3 en § 4 ontwikkelde theorieën.
- § 6. Literatuur-overzicht.
-

§ 1. INLEIDING.

Tot één van de belangrijkste werkzaamheden bij het grondonderzoek behoort ongetwijfeld het vaststellen van de korrelgrootte-verdeling in een grondmonster.

In de loop van de jaren zijn verschillende methoden voor de korrelgrootte-analyse ontwikkeld. De meeste van deze methoden berusten op het principe, dat men de bezinkingssnelheid van gronddeeltjes in een medium (meestal een vloeistof) meet, welke bezinkingssnelheid een maat is voor de korrelgrootte [1].

Wanneer de deeltjes zeer klein zijn wordt de bezinkingssnelheid buitengewoon klein en de bovenbedoelde methoden zijn dan zeer tijdrovend. (aan dit bezwaar tegemoet te komen zijn de zgn. centrifugeermethoden ontwikkeld, waarbij een deeltje sedimenteert onder invloed van een centrifugaalkracht, die vele duizenden malen sterker kan zijn dan de zwaartekracht, welke bij de klassieke methoden de sedimentatie bewerkstelligt.

Het idee, om de centrifugaalkracht te gebruiken voor sedimentatie van zeer fijne deeltjes, werd o.a. door Svedberg toegepast bij de ontwikkeling van de ultra-centrifuge [2,3]. Dit instrument is echter buitengewoon ingewikkeld en duur, zodat slechts enkele laboratoria ter wereld over een ultracentrifuge beschikken.

Voor de bedrijfslaboratoria is de zgn. supercentrifuge een zeer geschikt instrument. Sinds de onderzoeken van Lenoir [4] omtrent de bruikbaarheid van de supercentrifuge voor korrelgrootte-analyses, wordt dit instrument steeds meer voor dit doel gebruikt [4 t/m 13].

Voor de supercentrifuges is de zgn. Sharples supercentrifuge (en daarmee overeenkomende Cepa supercentrifuge) geworden tot het standaardtype en dit instrument zal in het volgende nader worden besproken.

§ 2. DE SHARPLES SUPERCENTRIFUGE (Sharples Centrifuges Ltd, London)
DE CEPA SUPERCENTRIFUGE (Padberg Zentrifugenbau G.m.b.H.
Lahr/Schwarzwald).

De Sharples en de Cepa centrifuge zijn nagenoeg van dezelfde constructie. Een schematische schets van het instrument is gegeven in figuur 1.

De suspensie wordt aan de onderzijde in het instrument gevoerd en komt via een sproeier in de snelroterende cylinder. Aan de bovenkant van deze cylinder kan de suspensie (of de inmiddels volkomen van vaste stof bevrijde vloeistof) over een "overlaat" de cylinder weer verlaten, en via een op de schets zichtbare tuit kan de vloeistof worden opgevangen.

Onder invloed van de centrifugaalkracht vormt zich een holle cylinder van suspensie, waarvan de grootste diameter overeenkomt met de diameter van de bekleding van celluloid en de kleinste diameter gelijk is aan de diameter van de overlaat. De gronddeeltjes beginnen te sedimenteren in een richting loodrecht op de rotatie-as, terwijl de suspensie ondertussen verder stroomt in een richting evenwijdig aan de rotatie-as.

De wand van de centrifugeer-cylinder is bedekt met een bekleding van celluloid, waarop de gronddeeltjes zich tenslotte neerzetten en die na het beeindigen van een "run" uit de cylinder kan worden verwijderd. De hoeveelheid vaste stof, die zich op bepaalde gedeelten van de celluloidkoker heeft neergezet, kan worden bepaald en hieruit kan met behulp van de in § 3 en § 4 ontwikkelde theorie de korrelgrootte-verdeling van de vaste stof worden berekend.

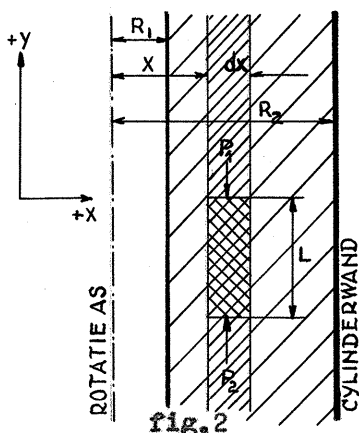
De centrifugeer-cylinder kan worden aangedreven door een electromotor, die bij de Sharples centrifuge de cylinder een toerental kan geven van 25000 omwentelingen per minuut en bij de Cepa centrifuge van 40000 omwentelingen per minuut. De Sharples centrifuge met turbine-aandrijving werkt met maximaal 50000 omwentelingen per minuut. Bij deze snelheden wordt de centrifugaalkracht, voor een punt op 2 cm van de rotatie-as, 14000, 36000 respectievelijk 56000 maal zo groot als de zwaartekracht, en het is duidelijk, dat zelfs zeer fijne deeltjes in een dergelijk krachtveld nog in een redelijk korte tijd tot bezinking komen.

In de volgende paragrafen zal nader worden ingegaan op de theorie van de korrelgrootte-analyse met de supercentrifuge.

§ 3. ALGEMENE THEORIE BETREFFENDE DE WERKING VAN DE SUPERCENTRIFUGE.

In de eerste plaats dient te worden opgemerkt, dat bij de opstelling van een algemene theorie, betreffende de werking van de supercentrifuge, verondersteld is, dat bij de stromingsverschijnselen de laminaire toestand heerst. Dit betekent dus dat de wrijvingswetten voor de laminaire stroming en ook de wet van Stokes kunnen worden toegepast.

Tijdens de werking van de centrifuge stroomt de suspensie langzaam



in de lengterichting van de cylinder, met stroomlijnen evenwijdig aan de rotatie-as. De laminaire wrijvingskracht op een ring met een inwendige diameter \$2 X\$, een dikte \$dX\$ en een lengte \$L\$ moet nu evenwicht maken met de resultante van de drukkrachten op het boven- en ondervlak van de ring dus :

$$\frac{d}{dX} \left\{ \eta \cdot \frac{d}{dX} \left(\frac{dY}{dt} \right) \cdot 2 \cdot \pi \cdot X \cdot L \right\} \cdot dX = (P_1 - P_2) \cdot 2 \cdot \pi \cdot X \cdot dX \dots \dots \dots (1)$$

waarin \$\eta\$ de viscositeit van de vloeistof voorstelt.

Integratie van deze vergelijking levert :

$$\frac{dY}{dt} = \frac{(P_1 - P_2)}{4 \cdot \eta \cdot L} \cdot X^2 + C_1 \lg X + C_2 \dots \dots \dots (2)$$

De randvoorwaarden zijn :

$$\begin{aligned} \text{voor } X = R_1 &\rightarrow \frac{d}{dX} \left(\frac{dY}{dt} \right) = 0 \\ X = R_2 &\rightarrow \frac{dY}{dt} = 0 \end{aligned}$$

Invulling van deze randvoorwaarden levert :

$$\frac{dY}{dt} = \frac{P_1 - P_2}{4 \cdot \eta \cdot L} \left(X^2 - 2 R_1^2 \lg X - R_2^2 + 2 R_1^2 \lg R_2 \right) \dots \dots \dots (3)$$

De totale vloeistofstroom kan worden geschreven als :

$$\begin{aligned} Q &= \int_{R_1}^{R_2} \left(\frac{dY}{dt} \right) \cdot 2 \cdot \pi \cdot X \cdot dX \\ &= \frac{P_1 - P_2}{4 \cdot \eta \cdot L} \cdot 2 \cdot \pi \cdot \left(- \frac{3}{4} R_1^4 - \frac{1}{4} R_2^4 + R_1^2 \cdot R_2^2 + R_1^4 \lg \frac{R_1}{R_2} \right) \dots \dots \dots (4) \end{aligned}$$

Vergelijking (4) ingevuld in (3) levert :

$$\frac{dY}{dt} = \frac{Q}{\pi \cdot (R_2^2 - R_1^2)} \cdot C^1 \cdot \left(R_1^2 \lg \frac{X}{R_2} + \frac{R_2^2 - X^2}{2} \right) \dots \dots \dots (5)$$

waarin:

$$C^1 = \frac{R_2^2 - R_1^2}{\frac{3}{4} R_1^4 + \frac{1}{4} R_2^4 - R_1^2 \cdot R_2^2 - R_1^4 \lg \frac{R_1}{R_2}} \dots \dots \dots (6)$$

Aannemende, dat een in de vloeistof gesuspendeerd deeltje dezelfde snelheid aanneemt als de vloeistof, stelt vergelijking (5) de snelheid van een deeltje evenwijdig aan de rotatie-as van de cylinder voor.

De snelheid loodrecht op de rotatie-as van de cylinder wordt bepaald door de wet van Stokes:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\Delta \rho \cdot D^2 \cdot W^2 \cdot X}{18 \cdot \eta} \dots \dots \dots (7)$$

waarin $\Delta \rho$ = verschil in dichtheid tussen het deeltje en de vloeistof
 W = de hoeksnelheid van de cylinder
 X = de afstand van het deeltje tot de rotatie-as
 D = de aequivalente diameter van het deeltje
 η = de viscositeit van de vloeistof.

Uit (5) en (7) volgt nu :

$$\frac{dY}{dX} = \frac{18 \cdot \eta \cdot Q \cdot C^1}{\Delta \rho \cdot D^2 \cdot W^2 \cdot X \cdot \pi \cdot (R_2^2 - R_1^2)} \cdot \left(R_1^2 \cdot \lg \frac{X}{R_2} + \frac{R_2^2 - X^2}{2} \right) \dots \dots \dots (8)$$

Met de randvoorwaarden $Y = 0 \rightarrow X = X_0$)
 $Y = Y \rightarrow X = R_2$) Zie figuur 1

en $\frac{Q}{\pi \cdot (R_2^2 - R_1^2)} = V \dots \dots \dots (9)$

vindt men :

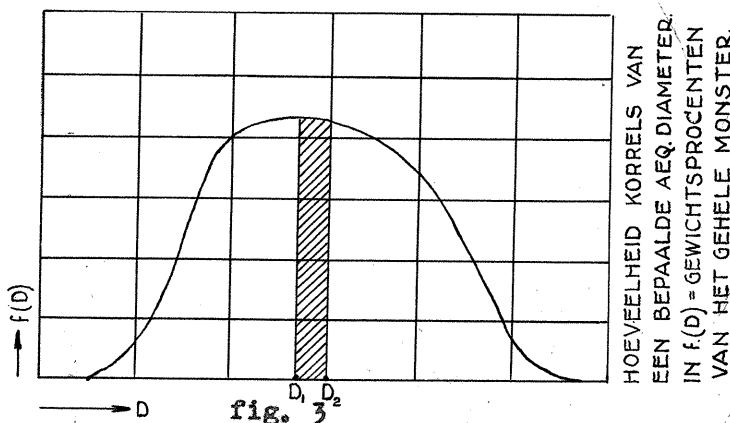
$$Y = \frac{18 \cdot \eta \cdot V \cdot C^1}{\Delta \rho \cdot D^2 \cdot W^2} \cdot \left\{ \frac{R_2^2}{2} \cdot \lg \frac{R_2}{X_0} - \frac{R_1^2}{2} \cdot \left(\lg \frac{R_2}{X_0} \right)^2 + \frac{X_0^2 - R_2^2}{4} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

De bovenstaande vergelijking geeft dus een verband tussen de plaats waar een deeltje zich op de wand van de cylinder neerzet, de aequivalente diameter van het deeltje D en X_0 en kan ook geschreven worden als :

$$X_0 = \phi (Y, D) \dots \dots \dots (10a)$$

In de praktijk heeft men altijd te maken met polydisperse systemen, waarin dus deeltjes met verschillende aequivalente korreldiameters voorkomen.

De korrelgrootte-verdeling van een grondmonster wordt het duidelijkste voorgesteld door een kromme, zoals in figuur 3 is aangegeven.



Het oppervlak tussen de abscis, de kromme en twee ordinaten geeft blijkbaar de hoeveelheid korrels met aequivalente diameters tussen D_1 en D_2 in gewichtsprocenten van het gehele monster aan.

De hoeveelheid korrels, die zich op een bepaald gedeelte van de wand van de cylinder zal neerzetten, is blijkbaar evenredig met de hoeveelheid suspensie, die de cylinder binnekomt tussen de diameters $2X_0$ en $2R_2$, waarbij, voor een bepaalde korrelgrootte, X_0 gegeven is als functie van y en D (zie verg. 10a).

$$W_D^1 = W_D \cdot \int_{X_0}^{R_2} \frac{u \cdot 2 \cdot \pi \cdot X_0 \cdot dX_0}{Q} \dots \dots \dots (11)$$

waarin W_D^1 = het gedeelte van W_D , dat zich neerzet op het gedeelte y van de wand.

W_D = het gewicht aan korrels met een diameter D .

u = de snelheid van de suspensie evenwijdig aan de rotatie-as, ter plaatse van X_0 .

X_0 = de afstand loodrecht op de rotatie-as, waar een deeltje zijn baan in de cylinder begint; voor het beschouwde gedeelte van de wand y en voor elke korreldiameter D , wordt X_0 gegeven door $X_0 = \phi(y, D)$.

Q = de hoeveelheid suspensie in eenheden van volume per tijds-eenheid.

Wanneer T de totale gewichtshoeveelheid deeltjes is, kan de vergelijking (11) in verband met figuur 3 geschreven worden als :

$$W_D^1 = \left\{ \int_{X_0}^{R_2} \frac{u \cdot 2 \cdot \pi \cdot X_0 \cdot dX_0}{Q} \right\} \cdot \frac{f(D)}{100} \cdot dD \cdot T$$

Wanneer W_y de totale gewichtshoeveelheid deeltjes op de wand tot een hoogte y voorstelt, geldt blijkbaar :

$$W_y = T \cdot \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} \left\{ \int_{X_0}^{R_2} \frac{u \cdot 2 \cdot \pi \cdot X_0 \cdot dX_0}{Q} \right\} \cdot \frac{f(D)}{100} \cdot dD \dots \dots (12)$$

Deze vergelijking kan iets worden vereenvoudigd, wanneer aangenomen wordt, dat de snelheid u , bij binnentreden in de cylinder, over de gehele doorsnede gelijk is. (12) gaat dan over in :

$$W_y = T \cdot \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} \left\{ \frac{R_2^2 - X_0^2}{R_2^2 - R_1^2} \right\} \cdot \frac{f(D)}{100} \cdot dD \dots \dots \dots (12a)$$

In de praktijk kan nu als volgt met deze theorie worden gewerkt. Stel men heeft een aantal korreldiameters D_1, D_2, \dots, D_n , waarvan de fracties F_1, F_2, \dots, F_n zijn ($F_1 + F_2 + \dots + F_n = 1$). Wanneer men nu op de hoogten y_1, y_2, \dots, y_n op de wand de hoeveelheid sediment heeft bepaald, gelden bij benadering de volgende vergelijkingen :

$$\frac{W y_1}{T} = \left\{ \frac{R_2^2 - \phi^2(y_1, D_1)}{R_2^2 - R_1^2} \right\} \cdot F_1 + \left\{ \frac{R_2^2 - \phi^2(y_1, D_2)}{R_2^2 - R_1^2} \right\} \cdot F_2 + \dots + \left\{ \frac{R_2^2 - \phi^2(y_1, D_n)}{R_2^2 - R_1^2} \right\} \cdot F_n$$

$$\frac{W y_2}{T} = \left\{ \frac{R_2^2 - \phi^2(y_2, D_1)}{R_2^2 - R_1^2} \right\} \cdot F_1 + \left\{ \frac{R_2^2 - \phi^2(y_2, D_2)}{R_2^2 - R_1^2} \right\} \cdot F_2 + \dots + \left\{ \frac{R_2^2 - \phi^2(y_2, D_n)}{R_2^2 - R_1^2} \right\} \cdot F_n \quad (13)$$

$$\frac{W y_n}{T} = \left\{ \frac{R_2^2 - \phi^2(y_n, D_1)}{R_2^2 - R_1^2} \right\} \cdot F_1 + \left\{ \frac{R_2^2 - \phi^2(y_n, D_2)}{R_2^2 - R_1^2} \right\} \cdot F_2 + \dots + \left\{ \frac{R_2^2 - \phi^2(y_n, D_n)}{R_2^2 - R_1^2} \right\} \cdot F_n$$

De functie ϕ wordt gegeven door (10), zodat men n vergelijkingen heeft met n onbekenden $F_1, F_2 \dots F_n$, waaruit deze laatste kunnen worden opgelost.

Men kan voorlopig b.v. vijf korreldiameters nemen en met de gevonden waarden F_1 t/m F_5 een kromme als in figuur 3 samenstellen. De vorm van deze kromme wordt dan zodanig gecorrigeerd dat men met vergelijking (12a) voor elke waarde van y , de gemeten waarde van $W y$ vindt.

§ 4. VEREENVOUDIGDE THEORIE BETREFFENDE DE WERKING VAN DE SUPERCENTRIFUGE.

Uit proefnemingen van Reed [6] is gebleken, dat wanneer men te doen heeft met een suspensie, waarvan de korrelgrootte van de vaste deeltjes slechts weinig varieert, de deeltjes met een bepaalde korrelgrootte ook van een bepaalde waarde van X_0 hun beweging beginnen. Dit betekent dus, dat er tussen X_0 en D een verband bestaat, zodat de in de vorige paragraaf afgeleide vergelijking (10a) overgaat in :

$$X_0 = \vartheta^1 (Y) \dots \dots \dots (14)$$

Wanneer men nu stelt dat :

$$\frac{18 \cdot \eta \cdot V_s \cdot c^1}{\Delta \rho \cdot W} = M \dots \dots \dots (15)$$

$$\text{en } \frac{R_2^2}{2} \cdot \lg \frac{R_2}{X_0} - \frac{R_1}{2} \cdot \left(\lg \frac{R_2}{X_0} \right)^2 + \frac{X_0^2 - R_2^2}{4} = C \dots \dots \dots (16)$$

dan kan vergelijking (10) worden geschreven als:

$$D = \sqrt{\frac{M \cdot C}{Y}} \dots \dots \dots (17)$$

De waarde van C als functie van Y kan voor elke centrifuge experimenteel worden bepaald.

De formule (17) geldt echter alleen, wanneer de korrelgrootte van de vaste stof varieert binnen nauwe grenzen.

§ 5. BESCHOUWINGEN BETREFFENDE DE GELDIGHEID VAN DE IN § 3 EN § 4 ONTWIKKELDE THEORIEN.

Zowel bij de opstelling van de algemene theorie als van de vereenvoudigde theorie is een aantal veronderstellingen gemaakt en het is dus nodig om de analyses zo uit te voeren, dat zoveel mogelijk aan het gestelde wordt voldaan.

In de eerste plaats is verondersteld, dat in de cylinder de laminaire stromingstoestand heerst met stroomlijnen evenwijdig aan de rotatie-as en dat de wet van Stokes geldig is.

De voornaamste voorwaarde voor het geldig zijn van de wet van Stokes is, dat de bezinkingssnelheid niet te groot mag zijn. De wet van Stokes blijft geldig tot Re-waarden van ongeveer 0,2, waarbij :

$$Re = \frac{V \cdot D}{\nu}$$

V = bezinkingssnelheid van de deeltjes.

D = korreldiameter van het deeltje.

ν = kinematische viscositeit van de vloeistof.

Voor deeltjes met een s.g. van 2,65 in water van 20°C, een toerental van 40.000 omwentelingen per minuut en een afstand tot de rotatie-as van 2,5 cm, blijft de wet van Stokes dus geldig tot $D = 1,7 \mu$; bij een toerental van 10.000 wordt $D_{\max} = 27,5 \mu$. Past men bij elke rotatie-snelheid en elke korreldiameter de wet van Stokes toe, dan vindt men een aequivalente korreldiameter.

De overgang van laminaire naar turbulente stroming vindt plaats bij Re-waarden van ca 600. In verband met de kleine diameter van de centrifugeercylinder en de wijze van voeding van het instrument wordt deze waarde normaal nooit bereikt.

T.g.v. de zgn. eindeffecten heerst bij de einden van de cylinder wellicht de turbulente stromingstoestand en bij de metingen kan men de hoeveelheid sediment, die op uiteinden van de koker van celluloid (b.v. op een strook van 1 cm hoog) is neergeslagen, beter buiten beschouwing laten.

Bij de afleiding van de formules is stilzwijgend aangenomen, dat de viscositeit van de vloeistof constant is. Dit betekent dat bij de opstelling van de centrifuge maatregelen moeten worden genomen ter handhaving van een constante temperatuur van de suspensie.

De dikte van de laag vaste stof, die op de bekleding wordt afgezet mag uiteraard niet zo groot zijn, dat de diameter van de cylinder hierdoor in merkbare mate zou veranderen.

De eerste "run" van een monster heeft meestal uitsluitend tot doel om fracties te verkrijgen, waarvan de uiterste korrelgroottes niet te ver uiteen liggen. Vooral bij de vereenvoudigde rekenwijze is dit zeer belangrijk. Elke fractie wordt weer gedispergeerd en opnieuw, maar nu onder het nemen van alle nodige voorzorgen ter vergroting van de nauwkeurigheid, door de centrifuge geleid.

's-Gravenhage, October 1951.

§ 6. LITERATUURVERZICHT.

1. H. Gessner.
Die Schlammanalyse, Leipzig, 1931.
2. Svedberg and Rinde.
The Ultra-centrifuge.
J. Am. Chem. Soc. 45, 1923.
3. The Svedberg.
Ind. Eng. Chem. 10, 1938.
4. S.M. Lenoir.
Thesis, Department of Chemical Engineering M.I.T., 1936.
5. E.A. Hauser and C.E. Reed.
Development of a new method for measuring particle-size distribution in colloidal systems. Studies in thixotropy I.
J. phys. chem. 40, 1936.
6. C.E. Reed.
Thesis Department of Chemical Engineering M.I.T., 1937.
7. F.H. Norton and S. Spell.
The measurement of particle-sizes in clays.
The fractionation of a clay into closely monodispersed systems.
J. Am. Cer. Soc. 21, 1938.
8. E.P. Whiteside and C.E. Marshall.
Soil-Science Soc. Am. Proc. 4, 1939.
9. E.A. Hauser and H.K. Schachman.
Particle-size determination of colloidal systems by the supercentrifuge.
J. Phys. Chem. 44, 1940.
10. E.A. Hauser and J.E. Lynn.
Separation and fractionation of colloidal systems.
Ind. Eng. Chem. 32, 1940.
11. F.H. Norton and A.L. Johnson.
Fundamental study of clay.
J. Am. Cer. Soc. 27, 1944.
12. W.L. Coughanour and J.L. Utter.
Cataphoresis of purified, fractionated kaolinite particles.
J. Am. Cer. Soc. 27, 1944.
13. C.E. Marshall.
The colloid chemistry of the clay-mineral attapulgite.
J. Phys. Chem, 1947.

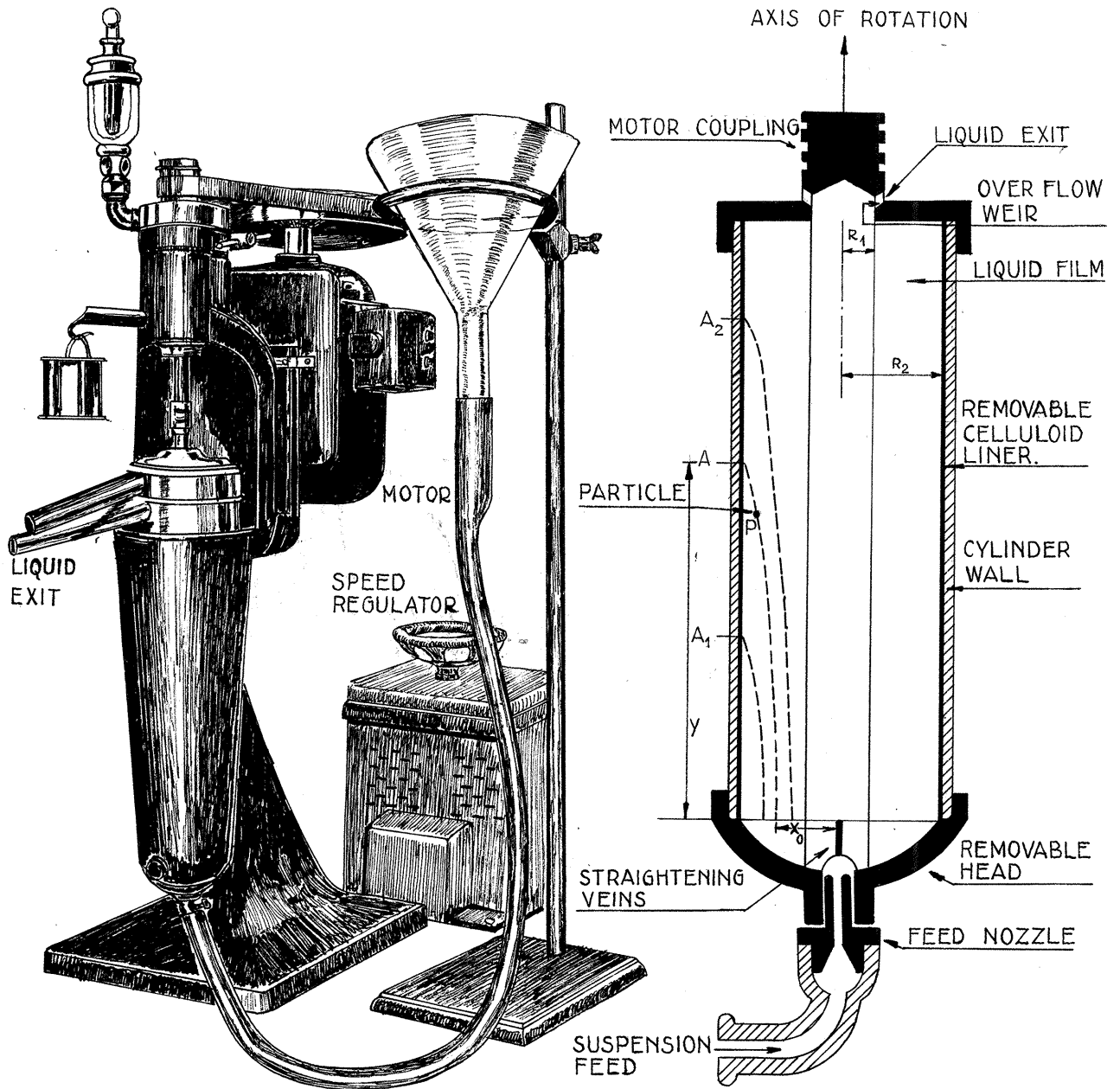
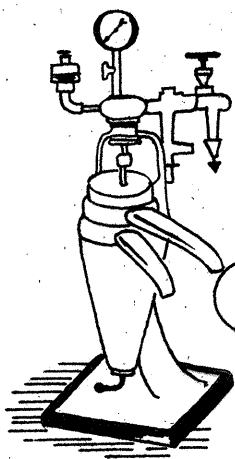


FIG 1.

SHARPLES CENTRIFUGE.

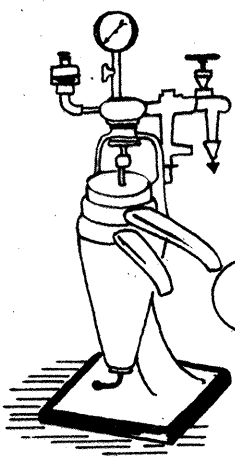


RIKSWATERSTAAT
DIRECTIE BENEDEN RIVIEREN
AFD. STUDIEDIENST

KORRELGROOTTE BEPALING
MET DE

SUPERCENTRIFUGE

ir. P. Santema



RIKSWATERSTAAT
DIRECTIE BENEDEN RIVIEREN
AFD. STUDIEDIENST

KORRELGROOTTE BEPALING
MET DE

SUPERCENTRIFUGE

ir. P. Santema