

0	Einleitung	2
1	Kennzeichnung der Eigenschaften disperser Stoffsysteme	6
1.1	Überblick über disperse Systeme.....	6
1.2	Partikelgrößenverteilungen und Kennwerte	6
1.2.1	Partikelgrößenmerkmale.....	7
1.2.2	Partikelgrößenverteilungen.....	9
1.2.2.1	Partikelgrößenverteilungsfunktion und –verteilungsdichte	10
1.2.2.2	Analytische Partikelgrößenverteilungsfunktionen.....	14
1.2.2.3	Statistische Momente.....	18
1.2.2.4	Umrechnung der Mengenarten der Verteilungsfunktionen	20
1.2.2.5	Kenngrößen der Partikelgrößenverteilungen.....	22
1.2.2.6	Multimodale Partikelgrößenverteilungen	24
1.2.3	Messung von Partikelgrößenverteilungen	25
1.2.3.1	Prüfsiebmethoden	25
1.2.3.2	Sedimentations- und Stromklassiermethoden	26
1.2.3.3	Zählmethoden	28
1.2.3.4	Abbildende Methoden - Bildverarbeitung.....	29
1.2.3.5	Feldstörungen	29
1.2.3.6	Laserlichtbeugung.....	30
1.2.3.6.1	Laborgeräte	31
1.2.3.6.2	In-Line-Geräte	31
1.2.3.7	Streulichtmethoden (Photonenkorrelationsspektrometrie)	31
1.2.3.8	Kombination von Laserlichtbeugung und Streulicht.....	32
1.2.3.9	Ultraschalldämpfungsspektrometer	32
1.2.3.10	On-Line-Methode mittels Photolumineszenz.....	32
1.2.3.11	Beurteilung der Einsetzbarkeit	32
1.2.4	Pyknometrische Messung der Partikeldichte.....	33
1.2.5	Messung der Oberfläche eines Partikelkollektivs.....	33
1.2.5.1	Permeabilitätsmethoden.....	33
1.2.5.2	Adsorptionsmethode der Oberflächenmessung	34
1.2.5.2.1	Gasadsorption und BET-Methode.....	34
1.2.5.2.2	Einpunkt-BET-Methode	37
1.2.5.2.3	Probenvorbehandlung und Platzbedarf $A_{M,g}$	37
1.2.5.2.4	Messgeräte	39
1.2.6	Partikelformmerkmale und Partikelformanalyse.....	39
1.3	Packungszustand von Partikeln	42
1.4	Probenahme	50
1.4.1	Auswahl der Probenentnahmemethode	56
1.4.2	Bestimmung der optimalen Einzelprobenanzahl.....	57
1.4.3	Technische Durchführung der Probennahme	58

0 Einleitung

- Lehrveranstaltungsplan (**Folie 0.1**),
- Literaturempfehlungen (**Folie 0.2**),
- Prüfungsschwerpunkte (**Folie 0.3**),
- Gliederung (**Folie 0.4, Folie 0.5, Folie 0.6, Folie 0.7, Folie 0.8, Folie 0.9**)
- Gegenstand der Verfahrenstechnik: (Folie 0.10)

"Die Verfahrenstechnik ist eine Ingenieurwissenschaft mit integrierendem Charakter, deren Gegenstand die

- nachhaltige,
- energetisch effizienten,
- ökologisch verträgliche,
- industrielle Stoffwandlung zum Zwecke der
- wirtschaftlichen Nutzung ist,

wobei die Form der Stoffe keine primäre Bedeutung besitzt."

Stoffwandlung: Änderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften

⇒ Was ist Verfahrenstechnik? Typisches Blockfließbild (Folie 0.11)

Verfahrenstechnik spielt in vielen Industriezweigen eine wichtige Rolle:

* Bergbau:

- Aufbereitung mineralischer Rohstoffe
- Kohleveredlung

* Metallurgie:

- Aufbereitung metallischer und metallhaltiger Sekundärrohstoffe
- extraktive Metallurgie

* Reinhaltung der Biosphäre:

- Reinigung Abluft und Abwasser
- Altlastensanierung (Böden)
- Abfallaufbereitung u. -verwertung

* Energietechnik, Kraftwerkstechnik

* Baustoffindustrie:

- Erzeugung von Primärbaustoffen
- Recycling von Baustoffen

* keramische und Glasindustrie

* chemische Industrie

* Textilindustrie

* pharmazeutische Industrie

* Lebensmittelindustrie

* industriell produzierende Landwirtschaft

* Neben- und Hilfsanlagen des Maschinenbaues, der Kraftfahrzeugtechnik

Die Verfahrenstechnik hat sich erst in den letzten Jahrzehnten als selbständiges Wissenschaftsgebiet herausgebildet. Herausbildung war an die Beantwortung der Fragestellung geknüpft:

Welches sind die Bausteine bzw. Elemente der Stoffwandlungsverfahren?

→ Siehe Folie 0.12 und Folie 0.13,

→ Prozesse (leider machmal noch Grundoperationen genannt), z.B.:
Zerkleinern, Klassieren, Anreichern, Sortieren, Mischen, Laugen
und Kristallisieren, Agglomeration, Flüssigkeitsabtrennung, Staub-
abscheiden, Brennen und Rösten, Trocknen ...

Aufgabe der **studentischen Lehre** in der Verfahrenstechnik besteht *nicht* darin, Verfahren für die Herstellung bestimmter Stoffe aneinandergereiht zu beschreiben und diese auswendig zu lernen \Rightarrow *chemische Technologie*. Vielmehr werden behandelt:

- die **prozesstechnischen Grundlagen** einschließlich der naturwissenschaftlichen Grundvorgänge sowie die Modellierung der Mikro- und Makroprozesse,
- **multiskalige hierarchische Ordnung** der Prozesse und Stoffwandlungsverfahren (Folie 0.14, Folie 0.15, Folie 0.16) und deren
- **multiskalige Modellierungsmethoden**, siehe Folie 0.17,
- **typische Bilanzgleichung** in der Mechanischen Verfahrenstechnik, Folie 0.18,
- die **ausrüstungsmäßige Realisierung** der Prozesse und die verfahrenstechnische Auslegung der Apparate und Maschinen (Folie 0.19, Folie 0.20),
- die Grundlagen der **Verschaltung der Prozesse** zu Verfahren \Rightarrow Systemaspekte, Projektierung.
- Verfahren = Verschaltung von Makroprozessen zur Herstellung eines Produktes \Rightarrow Beispiele:
 - Verfahren zur Herstellung von Schotter und Splitt (Folie 0.21)
 - Blockfließbild der *historischen* Eisenerzaufbereitung und – verhüttung nach dem Rennverfahren (Folie 0.22)

Abgrenzung der **Verfahrenstechnik** von anderen industriellen Bereichen der Stoffwandlung:

- Fertigungstechnik und Verarbeitungstechnik \equiv Formwandlungs-Technik: Produkte präziser Form werden hergestellt, die Form ist dem jeweiligen Verwendungszweck angepasst,

- Energieprozesstechnik \equiv Stoffumwandlung zum Zwecke der Energieerzeugung (z.B. Verbrennung zur Wärmeerzeugung) bzw.
- Energietechnik \equiv Energiewandlungs-Technik (z.B. Wandlung von Wärme in mechanische und in elektrische Energie),
- Informationstechnik \equiv Informationswandlungs-Technik auf stofflicher und/oder energetischer Grundlage.

Kennzeichnend für die **Verfahrenstechnik** ist die Wandlung bzw. Verarbeitung von Stoffströmen mit dem Ziel, Stoffe mit bestimmten physikalischen und/oder chemischen **Produkteigenschaften** zu erzeugen, ohne dass die präzise, definierte Form ein Qualitätsmerkmal ist (z. B. Getreidemehl, Zement, Zucker, Kalidüngemittel, Farben, Eisenerzkonzentrat). Aber, es existieren Übergänge zur Fertigungstechnik (z. B. in Keramik, Glasindustrie, Metallurgie).

Nach der **Art der Einwirkung** lässt sich die Verfahrenstechnik wie folgt gliedern:

Mechanische Verfahrenstechnik:

Stoffwandlung durch mechanische Einwirkung (Energie); Gesetze der Mechanik herrschen vor; hat im Wesentlichen die Wandlung **dispenser, grober bis ultrafeiner** und auch **nanaoskaliger Stoffsysteme** (Partikelgrößen etwa $d > 10$ nm) zum Inhalt, siehe z. B. Folie 0.12 und Folie 0.13:

- Trennen und Mischen dispenser Partikel (Teilchen, Körner, Tropfen, Blasen),
- Zerteilen, Partikel bewegen sich relativ gegenüber der Strömung der fluiden Phase,
- Agglomerieren.

Thermische Verfahrenstechnik:

Stoffwandlung durch thermische Einwirkung; beschränkt im wesentlichen auf **molekulardisperse Stoffsysteme** (Partikelgröße etwa 0,4 nm ... 10 nm); ist nicht unbedingt mit Wärmezufuhr (z.B. Trocknen) oder -abfuhr gekoppelt (unterschiedliche thermodynamische Potentiale); Moleküle bewegen sich gegeneinander. Gesetze der Thermodynamik sind bestimmend.

- Stoff- und Wärmeübertragung,
- thermisches Trennen (z.B. Destillieren, Trocknen, Absorbieren);

Reaktionstechnik:

Stoffumwandlung durch **chemische** und **biochemische** Reaktionen; Gegenstand ist die technische Realisierung von Reaktionen; Reaktorgestaltung und -dimensionierung.

Eindeutige Abgrenzung von MVT und TVT gelingt nur bei den sog. **Mikroprozessen**, weil eine Reihe technischer Makroprozesse schon Kombinationen mechanischer und thermischer Mikroprozesse darstellen.

Unter einem **Mikroprozess** versteht man definitionsgemäß die **Stoffwandlung** in den für den jeweiligen **Makroprozess charakteristischen kleinsten Substanzgebieten**. Bei den meisten Prozessen der MVT entsprechen diese kleinsten charakteristischen Substanzgebiete gewöhnlich den **einzelnen Partikeln** sowie Anordnungen einander benachbarter Partikel (Agglomerate, Partikelcluster oder -schwärme).

MVT und TVT sind typischer Weise nach den Makroprozessen (= Prozesseinheiten, die in Apparaten und Maschinen realisiert werden) gegliedert worden. Diese Untergliederung ist sogar bis in die Gegenwart die Vorherrschende. Sie entstand in den 30-er Jahren und stellte damals einen wesentlichen Fortschritt dar. Für die Praxis wird diese Untergliederung auch weiterhin ihre volle Bedeutung behalten.

Auch diese **Lehrveranstaltung** wird unter dem Gesichtspunkt der Gliederung nach den typischen **Makroprozessen** gehalten, z.B.:

- **Trennen ↔ Vereinigen (Mischen) und**
- **Zerteilen ↔ Agglomerieren.**

Zu den Zielen und Kompetenzen:

Die Studenten

- erwerben physikalische Grundverständnisse wesentlicher Prozesse der mechanischen Verfahrenstechnik und Partikeltechnik,
- können sicher mit den statistisch verteilten Stoffeigenschaften disperser Partikelsysteme (*Stoffanalyse*) umgehen, siehe Abschnitt 1., um die Produktqualität zu verbessern (*Produktgestaltung*),
- analysieren die Probleme und definieren die Ziele wesentlicher Stoffwandlungsprozesse disperser Stoffsysteme (*Prozess-Diagnose*) und arbeiten mögliche Problemlösungen aus (*Prozessgestaltung*),
- entwickeln und festigen ihre Fertigkeiten bei der Auswahl, Auslegung, Gestaltung, der verfahrenstechnischen und energetischen Bewertung stochastischer und stationärer Prozesse,
- können in Grundzügen wesentliche mechanische Prozesse gestalten und die betreffenden Maschinen funktionell auslegen, s. Abschnitte 2. bis 8.

1 Kennzeichnung der Eigenschaften disperser Stoffsysteme

1.1 Überblick über disperse Systeme

Disperses System (dispers = zerstreut, räumlich verteilt):

(Folie 1.1, Folie 1.2)

Beispiele: **Schüttgut, Suspension, Nebel, Matrixwerkstoffe**

(Folie 1.3, Folie 1.4)

Bestandteile: **Disperse Phase (disperser Stoff)** verteilt in einer **kontinuierlichen Phase (Dispersionsmittel)**

Da durch mechanische Einwirkung sich im Wesentlichen nur **grobdisperse Stoffsysteme** wandeln lassen, geschieht im Nachfolgenden eine Beschränkung auf derartige Systeme Die Zustandsaussagen für grobdisperse Stoffsysteme umfassen:

- die Kennzeichnung des **Dispersitätszustandes** der grobdispersen Phase,
- die Kennzeichnung des **Packungs- und Mischungszustandes** (Mengenanteile, Porosität, Homogenität der Mischung).

Diese Zustandsänderungen sind nun Gegenstand der MVT.

1.2 Partikelgrößenverteilungen und Kennwerte

Viele Roh- und Hilfsstoffe, Zwischen- und Endprodukte sowie Abfälle verfahrenstechnischer Prozesse stellen feste **Partikel- oder Körnerkollektive** dar (**Haufwerke, Schüttgüter**), z.B. Fertigprodukte der Aufbereitungstechnik, Primärbaustoffe, feste Brennstoffe, Einsatzstoffe der keramischen und Glasindustrie, Düngemittel, Farbpigmente, Tabletten, Futter- und Lebensmittel. Sie sind durch Zerkleinerung-, Klassier-, Kristallisations-, Agglomerations-, Entstaubungs- oder andere Prozesse entstanden und sind **polydispers**, d.h., sie setzen sich aus Partikeln **unterschiedlicher Größe und Form** zusammen. **Monodispersität** bedeutet Partikeln gleicher Größe und Form, z. B. Kugeln ⇒ oftmals als Modellzustand angenommen.

Die Kennzeichnung des **Dispersitätszustandes** (im Folgenden wegen der Beschränkung auf Feststoffpartikeln, vor allem **granulometrischer Zustand** genannt) dieser Stoffsysteme ist von grundlegender Bedeutung, weil Größe und Form viele Eigenschaften der **einzelnen Partikeln** (wie z. B. Homogenität, Festigkeit bzw. Bruchwahrscheinlichkeit, Löslichkeit, Reaktivität) sowie des

Partikelkollektivs (Trennbarkeit, Mischbarkeit, Fließverhalten, Durchströmungsverhalten, Agglomerationsverhalten, Neigung zur Staubbildung) unmittelbar beeinflussen.

Die Kennzeichnung des granulometrischen Zustandes (**granum - das Korn, granulum - das Körnchen**) beinhaltet im Allgemeinen Aussagen über die **Partikelgrößen** und deren **Wahrscheinlichkeit des Antreffens im Kollektiv** im Sinne einer **Eigenschaftsverteilung**. Eine integrale Aussage über den Dispersitätszustand eines Partikelkollektivs ermöglicht seine **spezifische Oberfläche**. In neuerer Zeit gewinnt zusätzlich die Beschreibung der **Partikelformen** und deren **Verteilung** wachsende Bedeutung.

Wesentlich für eine mathematisch widerspruchsfreie, allgemeingültige Behandlung von **verteilten Stoffeigenschaftsgrößen** ist nun die **axiomatische Wahrscheinlichkeitsdefinition** nach A. N. KOLMOGOROFF (1933). Jedem Zufallsereignis E aus einem Ereignisraum einer Grundgesamtheit G wird eine reelle Zahl (= Wahrscheinlichkeit = probability) P(E) mit folgenden Eigenschaften zugeordnet:

I. Für jedes Zufallsereignis gilt die **Nichtnegativität**:

$$P(E) \geq 0 \quad (1.1)$$

II. Für das **sichere Ereignis** gilt:

$$P(E) = 1 \quad (1.2)$$

III. Für abzählbar unendlich viele, paarweise disjunkte (unvereinbare) Ereignisse E_i gilt die **Additivität** (\cup vgl. logisches *UND*):

$$P(E_1 \cup E_2 \cup \dots \cup E_i \cup \dots) = P(E_1) + P(E_2) + \dots + P(E_i) + \dots \quad (1.3)$$

1.2.1 Partikelgrößenmerkmale

Die Definition des Begriffes **Partikel- oder Korngröße** (Folie 1.5) - im Folgenden durch das Symbol d (= Durchmesser) oder x (nach DIN 66 161) gekennzeichnet - ist nicht problemlos. Für den Fall einer idealen Kugelform ermöglicht der Durchmesser eine eindeutige Aussage. Auch einige weitere regelmäßige Körper ließen sich durch den Formtyp und eine **Hauptabmessung** eindeutig kennzeichnen (z. B. Würfel, Tetraeder).

Allerdings entstehen mit abnehmender Symmetrie zunehmend Schwierigkeiten hinsichtlich der Festlegung der charakteristischen Hauptabmessung. Praktisch liegen aber fast ausnahmslos **unregelmäßig geformte Partikeln** bzw. **Körner** vor. Man behilft sich deshalb mit Partikelgrößendefinitionen, die von messbaren **physikalischen Partikeleigenschaften** - sog. **Partikelgrößenmerkmalen**, **d. h. von größenabhängigen physikalischen Eigenschaften** - abgeleitet sind.

Voraussetzung ist dabei selbstverständlich, dass ein funktioneller Zusammenhang zwischen der Messgröße und der Partikelgröße existiert. Als **messbare Partikeleigenschaften** (Folie 1.5) sind in Betracht zu ziehen:

a) charakteristische Längen:

Dazu gehören die lichten Öffnungsweiten w von Sieböffnungen, die bei den verbreitet angewendeten Siebmethoden die Grundlage für die Partikelgrößenbewertung bilden. Für Partikeln, die Öffnungen der Weite w passieren können, gilt $d < w$. Für Partikeln, die wegen ihrer Abmessungen dazu nicht in der Lage sind, ist $d \geq w$.

Im Zusammenhang mit den abbildenden Methoden der Partikelgrößenanalyse (siehe auch 1.2.2.1) werden charakteristische Sehnenlängen der Bilder einer Zufallsanordnung von Partikeln in einer Ebene als Partikelgrößenmerkmale benutzt. Dafür ist die Messrichtung vorzugeben. Als Partikelgrößenmerkmale kommen dann vor allem die in Folie 1.6.1 dargestellten **Sehnenlängen** in Betracht:

- FERETSche Sehnenlänge d_F ,
- MARTINSche Sehnenlänge d_M (Sehne in Messrichtung, die die Projektionsfläche halbiert),
- maximale Sehnenlänge d_S

b) Oberfläche oder Projektionsfläche:

Während die messtechnische Erfassung der Oberfläche einzelner Partikeln bzw. Körner erhebliche Schwierigkeiten bereitet, liefert die **Bildauswertung** Möglichkeiten zur Bewertung der Projektionsfläche (siehe z. B. /9/).

c) Volumen oder Masse:

Das Volumen größerer (nichtporöser) Partikel bzw. Körner lässt sich mittels der beim Eintauchen in eine Flüssigkeit eintretenden Verdrängung bestimmen (Pyknometrie). Einfacher und für einen breiteren Größenbereich anwendbar ist die Bestimmung der Partikelmasse mittels Wägung.

d) stationäre Sinkgeschwindigkeit:

Die Bewertung der stationären Sinkgeschwindigkeit ist die messtechnische Basis der Stromklassier- und Sedimentationsmethoden, die für Partikelgrößenanalysen im Fein- und Feinstkornbereich sehr verbreitet eingeführt sind.

e) Feldstörungen:

Die durch einzelne Partikeln bzw. Körner verursachten Störungen eines elektrischen Feldes bilden die messtechnische Grundlage der Impulsmethoden (Coulter-Prinzip).

Bei anderen Methoden wird die Intensität der in einer Partikel- bzw. Kornersuspension

- **gestreuten (Beugung) oder**
- **absorbierten (Extinktion) Strahlung**

für die Partikelgrößenanalyse ausgewertet. Auch diese Methoden eignen sich nur für genügend feine Körnungen.

Unabhängig von der gemessenen Partikeleigenschaft ist es üblich, Aussagen über die Partikelgrößen mittels **Linearabmessungen** zu machen. Falls also nicht unmittelbar charakteristische Längen bewertet worden sind, steht man bei der **Umrechnung** der Messwerte (z. B. Projektionsflächen, stationäre Sinkgeschwindigkeit) vor dem **Problem**, welche **Partikelform** dafür angenommen werden soll.

Man löst dieses Problem in der Regel dadurch, dass **Kugelgestalt als Modell** zugrunde gelegt wird. Diese Partikeldurchmesser bezeichnet man als **äquivalente Kreis- bzw. Kugeldurchmesser oder äquivalente Partikelgrößen**. Man erhält diese wie folgt:

a) die flächenäquivalenten Kugel- bzw. Kreisdurchmesser d_S und d_P :

$$d_S = \sqrt{\frac{A_S}{\pi}} \quad \text{bzw.} \quad d_P = \sqrt{\frac{4 \cdot A_P}{\pi}} \quad (1.4)$$

A_S Partikeloberfläche (S = surface)

A_P Partikelprojektionsfläche

b) den volumenäquivalenten Kugeldurchmesser d_V :

$$d_V = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_P}{\pi}} \quad (1.5)$$

V_P Partikelvolumen

c) den äquivalenten Durchmesser d_{v_s} der Kugel gleicher stationärer Sinkgeschwindigkeit v_s (siehe auch 4.1.2. [MVT e 4neu.doc#Sinkgeschwindigkeit, MVT e 4neu.pdf](#)):

$$d_{v_s} = \frac{3 \cdot c_W \cdot \rho_f \cdot v_s^2}{4 \cdot a \cdot (\rho_s - \rho_f)} \quad (1.6)$$

a Beschleunigung (a = acceleration)

c_W Widerstandsbeiwert ($c_W = f(\text{Re})$)

ρ_s Feststoffdichte

ρ_f Fluiddichte

Entsprechende äquivalente Durchmesser sind auch für Methoden ableitbar, bei denen Feldstörungen gemessen werden (siehe z. B. /7/ /9/ /10/).

1.2.2 Partikelgrößenverteilungen

Bei der Kennzeichnung des granulometrischen Zustandes von Partikel- bzw. Körnerkollektiven ist vorwiegend die Aufgabe gestellt, Aussagen über die

Wahrscheinlichkeitsverteilung der Partikelgrößen im Kollektiv oder **in der Grundgesamtheit** (= population) zu gewinnen, d.h. darüber, **welcher Mengenanteil kleiner als eine bestimmte Bezugspartikelgröße** ist oder auch welche Mengenanteile auf vorgegebene Partikelgrößenklasse oder -fraktionen entfallen. Derartige Informationen gewinnt man mit Hilfe entsprechender Partikelgrößenanalysenmethoden, bei denen der Bewertung eines der im letzten Abschnitt erörterten Partikelgrößenmerkmale zugrunde liegt. Für die Auswahl der Partikelgrößenanalysenmethode kann eine Rolle spielen und für die Darstellung der Verteilungen ist in jedem Falle wesentlich, welche Mengenanteile oder **Mengenart** zugrunde gelegt werden soll. Am meisten verbreitet sind

- **Massenverteilungen**, aber auch

- **Anzahlverteilungen**

spielen eine gewisse Rolle. Längenanteile sind in der MVT kaum von Interesse. Für Beschichtungsprozesse (Coating) können durchaus **Flächenanteile** als Mengenart bedeutsam sein. Die Kennzeichnung der jeweils benutzten **Mengenart** soll im Folgenden auch einem verbreitet anerkannten Vorschlag mittels eines **Index r** (= Dimension) geschehen, wobei:

(0) **r = 0 Anzahlanteile** (von I^0),

(1) **r = 1 Längenanteile** (von I^1),

(2) **r = 2 Flächenanteile** (von I^2) und

(3) **r = 3 Volumen-** (von I^3) bzw. **Massenanteile** als **Mengenart**

charakterisieren /11/ /12/.

1.2.2.1 Partikelgrößenverteilungsfunktion und -verteilungsdichte

Um die Partikelgrößenverteilungsfunktion (Verteilungssummenkurve, Quantil) $Q_r(d)$ nach DIN 66 141 (früher $F_r(x)$ „Verteilungsfunktion“) eines Partikelkollektivs zu gewinnen, sind die Wahrscheinlichkeiten und somit die Mengenanteile zu bestimmen, deren Partikeln **kleiner als vorgegebene Partikelgrößen** $d_1, d_2 \dots d_i$ sind, und in einem Diagramm über der **oberen Klassengrenze** d_i **aufzutragen** (Folie 1.6.2).

Man erhält die **Verteilungsfunktion** $Q_r(d^* < d)$ als **Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten** $P(d_1) + P(d_2) + \dots P(d_i) + \dots$. Sie weist die nachstehend genannten Eigenschaften auf:

(1) Mit den KOLMOGOROFF'schen Wahrscheinlichkeitsaxiomen Gln.

(1.1) bis (1.3) gelten folgende **Normierungsbedingungen**

$$Q_r(d) = 0 \text{ für } d \leq d_u$$

$$Q_r(d) = 1 \text{ für } d > d_o \quad (1.7)$$

d_u kleinste (**untere**) **Partikelgröße**

d_o größte (**obere**) **Partikelgröße**

(2) **stetig**

(3) **monoton nicht fallend**, d.h. für $d_1 < d_2$ gilt $Q_r(d_1) \leq Q_r(d_2)$ (1.8)

Die **Partikelgrößenverteilungsdichte (Verteilungsdichtekurve)** $q_r(d)$ nach DIN 66 141 (früher $f_r(d)$) ergibt sich nach:

$$q_r(d) = \frac{dQ_r(d)}{d(d)}, \quad (1.9)$$

d.h., man kann sie durch **Differentiation der Partikelgrößenverteilungsfunktion** gewinnen bzw. letztere durch Integration der Verteilungsdichte erhalten. Will man die Partikelgrößenverteilungsdichte $q_r(d)$ unmittelbar aus den Mengenteilen der Partikelgrößenklassen bestimmen, wie sie sich z. B. bei Siebanalysen ergeben, so geht man zu folgender Schreibweise von Gl.(1.9) über:

$$q_r(d) = \lim_{\Delta d \rightarrow 0} \frac{Q_r(d+\Delta d) - Q_r(d)}{\Delta d}. \quad (1.10)$$

Da man die Partikelgrößenklassen im Hinblick auf die Analysenmethode nicht beliebig klein wählen kann, so werden für die numerische Berechnung entsprechend aufeinander folgende **Klassengrenzen** d_{i-1} und d_i eingesetzt:

$$q_r(d_{i-1} \dots d_i) = \frac{Q_r(d_i) - Q_r(d_{i-1})}{d_i - d_{i-1}} \quad (1.11)$$

Damit ist aber die unmittelbare Zuordnung von q_r zu einer bestimmten Partikelgröße d innerhalb der Partikelgrößenklasse $d_{i-1} \dots d_i$ nicht mehr gegeben. Man erhält deshalb bei der graphischen Darstellung zunächst ein **Säulendiagramm** - auch **Histogramm** genannt -, wie es Folie 1.6.3 und Folie 1.7 zeigt. Die Ordinate ist in mm^{-1} geteilt - %/mm oder sogar nur %-Angaben sind **absolut falsch!**

Der Übergang zum Differentialquotienten gemäß Gl.(1.9) und damit zur stetigen Kurve für $q_r(d)$ geschieht durch Flächenausgleich. Darüber hinaus darf bei engeren Klassen näherungsweise als Abszissenwert auch das **arithmetische Klassenmittel**,

$$d_{m,i} = \frac{d_{i-1} + d_i}{2} \quad (1.12)$$

bzw. bei breiterer Klasseneinteilung das **logarithmische Mittel**

$$d_{m,\log,i} = 10^{\frac{\log d_{i-1} + \log d_i}{2}} = \sqrt{d_{i-1} \cdot d_i} \quad (1.13)$$

verwendet werden. Beide Klassenmittelwerte unterscheiden sich nur geringfügig - Faktor 0,75 (0,9) bzw. 0,707 (0,895) - bei entsprechend enger Klasseneinteilung nach der R 10/3-Reihe (Klammerwerte für R 10-Reihe).

Bei einer Vielzahl von Messwerten ($M \gg 10$) sollte grundsätzlich der **Messbereich** in **diskrete Klassen** eingeteilt werden. Diese **Klasseneinteilung** nimmt man zweckmäßig mit den sog. Normzahlen vor. Diese Normzahlen (NZ) sind gerundete Glieder geometrischer Reihen, die sich wie folgt berechnen lassen:

$$\text{für die R10-Reihe gilt: } q_{10} = \sqrt[10]{10} \approx 1,25 \quad (1.14)$$

$$\text{für die R 10/3-Reihe gilt: } q_{10/3} = \left(\sqrt[10]{10}\right)^3 \approx 2. \quad (1.15)$$

Z.B. für die Siebmaschenweiten w_i oder Partikelgröße d_i bedeutet das:

$$w_i = q_{10/3} \cdot w_{i-1} \quad \text{bzw.} \quad d_i = q_{10/3} \cdot d_{i-1}. \quad (1.16)$$

Zusätzlich wird in Abhängigkeit von der **Gesamtanzahl** der **Messwerte** M folgende **Klassenzahl** N empfohlen (Tabelle T 1.1):

Anzahl der Messwerte $m = 1 \dots M$	Klassenzahl $i = 1 \dots N$
$5 \leq M \leq 25$	$N \approx M/5$
$25 \leq M \leq 100$	$N \approx \sqrt{M}$
$100 < M$	$N \approx 1 + 4,5 \cdot \lg M$

Tabelle T 1.1: Klassenzahl N in Abhängigkeit vom Datenumfang M stetiger oder diskreter Merkmale¹

Falls die **Verteilungsdichte** mit einer **logarithmisch geteilten Abszisse** dargestellt werden sollte, ist über den konstanten Masseanteil zu normieren, da sonst eine logarithmische Verzerrung der Grafik zu verzeichnen ist:

$$\mu_3 = \text{const. bzw. } dQ_3(d) = dQ_3^*(\log d) \quad \text{und damit}$$

$$q_3(d) \cdot d(d) = q_3^*(\log d) \cdot d(d) \cdot d(\log d) / d(d). \quad (1.17)$$

Die Ableitung auf der rechten Seite ist: $\frac{d(\log d)}{d(d)} = \frac{1}{d \cdot \ln 10} = \frac{\log e}{d}$, d.h.,

$$q_3^*(\log d) = q_3(d) \cdot d / \log e.$$

Numerisch lässt sich einerseits mit dem Klassenmittelwert $d_{m,i}$ als Abszissenwert gewinnen

$$q_3^*(\log d_i) = q_3(d_i) \cdot d_{m,i} \cdot 2,3.$$

Andererseits kann die transformierte Verteilungsdichte auch direkt mit

$$q_3^*(\log d) = \frac{\Delta Q_3(d)}{\Delta d_{\log}} \quad (1.18)$$

berechnet werden, wobei

$$\Delta d_{\log,i} = \log d_i - \log d_{i-1} = \log \frac{d_i}{d_{i-1}} \quad (1.19)$$

ist oder näherungsweise $\Delta d_{\log,i} \cong \log q_{10/3} \approx \log 2$. Damit lässt sich

$$q_3^*(\log d_i) = \frac{\mu_{3,i}}{\log(d_i / d_{i-1})} \quad (1.20)$$

über den logarithmischen Klassenmittelwert Gl.(1.13) $d_{m,\log,i} = \sqrt{d_{i-1} \cdot d_i}$

$$d_{m,\log,i} = \frac{d_i}{\sqrt{q_{10/3}}} \approx \frac{d_i}{\sqrt{2}} = 0,707 \cdot d_i$$

auftragen. Die Ordinate ist gemäß Gl.(1.20) dimensionslos und sollte vorzugsweise linear geteilt werden. Durch diese Transformation werden die hohen Masseanteile der Partikelgrößenfraktionen vergleichsweise realistisch dargestellt. Insbesondere unterbleibt die grafische Überbewertung der Feinstgutfläche (= Masseanteile) durch die geringen Größendifferenzen Δd_i (vergleiche Gln.(1.11) und (1.20)) bei ansonsten gleichem Teilungsfaktor, z.B. $q_{10/3}$ im logarithmischen Maßstab.

Bei monomodalen Verteilungsdichten ist die logarithmische Auftragung insbesondere dann sinnvoll, wenn das Merkmal wirklich über **(log d) normal verteilt** ist, d.h. eine symmetrische Verteilungsdichte liefert.

Die Ergebnisse einer Partikelgrößenanalyse stellt man vielfach zunächst in einer Tabelle zusammen. Dies ist in Folie 1.6.4 an einem Beispiel mit der Masse als Mengengröße gezeigt. Diese Verteilungstafel enthält neben der Bezeichnung der Partikelgrößenklasse i deren **Masseanteil** $\mu_{3,i} = m_i/m_{\text{ges}}$ sowie den zur jeweils oberen Klassengrenze gehörigen Wert der **Partikelgrößenverteilungsfunktion** $Q_3(d < d_i)$ (**Verteilungssumme**). Die feinste und größte Partikelklasse gibt man in der Verteilungstabelle gewöhnlich ohne untere bzw. obere Begrenzung an (z. B. "-0,6 mm" und "+20 mm"), da diese im Allgemeinen nicht exakt bekannt sind. In Folie 1.6.5 sind die zur Tabelle gehörige Partikelgrößenverteilungsfunktion $Q_3(d)$ mit **linearer Teilung** beider Koordinaten, sog. **lineares Netz**, sowie die Partikelgrößenverteilungsdichte $q_3(d)$ dargestellt.

Für die Kennzeichnung der Partikelgrößenverteilungsfunktion mit der Masse als Mengengröße wurde früher auch das Symbol $D(d)$ (Siebdurchgang und „Durchgangskennlinie“) sowie $R = 1 - D$ (Rückstand und „Rückstandskennlinie“) benutzt.

1.2.2.2 Analytische Partikelgrößenverteilungsfunktionen

Da die **Normalverteilung** den Bereich von $-\infty$ bis $+\infty$ erfasst, dürfte sie an sich nur wenig für die approximative Beschreibung von Partikelkollektiven geeignet sein. Lediglich für **Kristallisate** und **Agglomerate** sowie bei Wahl der **Masse als Mengengröße** hat sie sich hin und wieder als geeignet erwiesen /17/, wobei ihr aber die logarithmische Normalverteilung überlegen sein dürfte. Allgemein lautet die Normalverteilung (Folie 1.7):

$$q_r(d) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d - \mu}{\sigma}\right)^2\right], \quad (1.21)$$

$$Q_r(d) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \int_{-\infty}^d \exp\left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{t - \mu}{\sigma}\right)^2\right] dt. \quad (1.22)$$

Allerdings ist zu beachten, dass für die Integrationsvariable t der gesamte Wertebereich $-\infty < t < \infty$ gilt, zur Darstellung von Partikelgrößenverteilungen jedoch nur der Wertebereich zwischen unterer und oberer Partikelgröße

$$0 < d_u \leq d \leq d_o < \infty \quad (1.23)$$

physikalisch sinnvoll ist. Mit der Transformation der Integrationsvariablen

$$u = \frac{d - \mu}{\sigma} \quad \text{und dem neuen Wertebereich } -\infty \leq u \leq \infty \quad (1.24)$$

$$Q_r(d) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \int_{-\infty}^u \exp\left[-\frac{u^2}{2}\right] dt \quad (1.25)$$

lässt sich die dimensionsbehaftete Standardabweichung σ Gl.(1.27) vor dem Integral eliminieren (Folie 1.7). Die Parameter der Normalverteilung sind:

$$\mu = d_{50} = d_h \quad (1.26)$$

d_{50} **Zentralwert**, d.h. Partikelgröße für $Q_r(d) = 50 \%$ (Lagemaß)

d_h **Modalwert**, d.h. Partikelgröße des Maximums der Verteilungsdichte

σ^2 **Varianz** oder der **Standardabweichung** σ (Breitemaß der NVT)

$$\sigma = \frac{d_{84} - d_{16}}{2} \quad (1.27)$$

$d_{84}; d_{16}$ Partikelgrößen für $Q_r(d_{84}) = 84,1 \%$ bzw. $Q_r(d_{16}) = 15,9 \%$

Man gelangt von Gl.(1.22) über die Normierung $\mu = 0$ und $\sigma = 1$ zur normierten Normalverteilung, die gewöhnlich tabelliert vorliegt.

$$Q_r(d) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \int_{-\infty}^u \exp\left[-\frac{t^2}{2}\right] dt = 0,5 + \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \int_0^u \exp\left[-\frac{t^2}{2}\right] dt \quad (1.28)$$

Davon ausgehend sind die sog. Fehlerfunktion (error function) $\text{erf}(d)$ und ihre Komplementärfunktion (error function complement) $\text{erfc}(d)$ bedeutsam:

$$\operatorname{erf}(d) = 2 \cdot Q_{\text{NVT}}(d \cdot \sqrt{2}) - 1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^d \exp[-t^2] dt, \quad (1.29)$$

$$\operatorname{erfc}(d) = 1 - \operatorname{erf}(d) = 2 \cdot Q_{\text{NVT}}(d \cdot \sqrt{2}). \quad (1.30)$$

Diese ergeben sich unter ausgewählten Randbedingungen als Lösungen der **FOKKER-PLANCK-Differentialgleichung** der statistischen Physik² für den Transport oder die „Verschiebung“ molekularer Fluidteilchen (siehe Abschnitt 4.3.1 [MVT e 4neu.doc#Fokker_planck](#), [MVT e 4neu.pdf](#)). In der Schreibweise von **KOLMOGOROFF** (siehe [MVT e 4neu.doc#Kolmogoroff Dgl](#)) drückt sie die Wahrscheinlichkeit $q(x,t) \cdot dx$ dafür aus, dass sich das betrachtete Fluidteilchen zum Zeitpunkt t im Intervall x bis $x + dx$ befindet:

$$\frac{\partial q(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial[u_1(x) \cdot q(x,t)]}{\partial x} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2[u_2(x) \cdot q(x,t)]}{\partial x^2} \quad (1.31)$$

Das zweite Moment $u_2(x)/2 = D(x) = \text{const.}$ der Geschwindigkeitsverteilung entspricht einer **Streuung. Mischung** oder **Dispersion** der Fluidteilchen um die Ortslage $x = \text{const.}$ Es ist ein Maß des mittleren Verschiebungsquadrates der **ungeordneten** Bewegung der Fluidteilchen und wird basierend auf EINSTEIN als **Diffusionskoeffizient** definiert, Gl.(**1.86**).

Ob nun eine Partikelgrößenverteilungsfunktion angenähert einer Normalverteilung gehorcht, kann man mittels eines einfachen **Wahrscheinlichkeitsnetzes** (Ordinate im Maßstab der Normalverteilungsfunktion, Abszisse linear geteilt) relativ einfach prüfen. Dort müssten sich nämlich die Messwerte $Q_r(d_1)$, $Q_r(d_2)$, ..., $Q_r(d_n)$ angenähert durch eine Gerade erfassen lassen.

Eine **Normalverteilung** wird aus einer **Summe** zufälliger, statistisch unabhängiger, fehlerhafter Merkmals-Einzelwerte erhalten – swv. asymptotische NVT nach GAUSS - als Grenzwert der Wahrscheinlichkeitssumme lt. III. Axiom von KOLMOGOROFF Gl.(1.3).

Davon ausgehend ergibt das **Produkt** statistisch unabhängiger, fehlerhafter Merkmals-Einzelwerte (Summe der Logarithmen!) eine sog. **logarithmischen Normalverteilung (LNVT)**. Das heißt, der **Logarithmus** des **Merkmals** ist normalverteilt. Die Eignung der logarithmischen Normalverteilung zur Beschreibung von aus **Zerkleinerungsprozessen** herrührenden Partikelgrößenverteilungen hatte erstmalig **KOLMOGOROFF**³ aufgrund theoretischer Über-

© Dr.- Ing.habil. J. Tomas 1992

² Risken, H.: The Fokker-Planck Equation, Methods of Solution and Applications, Springer Verlag, Berlin 1996

³ Kolmogoroff, A.N., O logaritmiczeski-normalnom raspredelenija razmerov czastic pri droblenii, Doklady Akademii Nauk SSSR 31 (1941) 99 - 101

legungen erkannt und ist seitdem für eine ganze Reihe von Anwendungsbeispielen nachgewiesen worden /14//19/ bis /26//37/⁴.

Man gelangt zur **zweiparametrischen Log-Normalverteilung** durch die Substitution (DIN 66 144, Folie 1.7):

$$u = \frac{\ln d - \mu_{\ln}}{\sigma_{\ln}} \quad \text{und} \quad d(\ln t) = dt / t \quad (1.32)$$

$$Q_r(d) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \int_{-\infty}^u \exp\left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\ln t - \mu_{\ln}}{\sigma_{\ln}}\right)^2\right] d(\ln t), \quad (1.33)$$

wobei der Größenbereich $0 < d < \infty$ und damit die transformierten Integrationsgrenzen $-\infty < u < \infty$ sind. Für die beiden Verteilungsparameter gilt

$$\mu_{\ln} = \ln d_{50} \quad (1.34)$$

$$\sigma_{\ln} = \frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{d_{84}}{d_{16}}\right) = \ln\left(\frac{d_{84}}{d_{50}}\right) = \ln\left(\frac{d_{50}}{d_{16}}\right) = \left[\ln\left(\frac{d_{50}}{d_h}\right)\right]^{1/2}. \quad (1.35)$$

Anschaulich lässt sich diese Substitution so deuten, dass die im linearen Körnungsnetz für das Merkmal d **asymmetrische Verteilung** in einem einfach-logarithmischen Netz in eine Normalverteilung für das **Merkmal $\ln d$** überführt wird. Deshalb sind μ_{\ln} und σ_{\ln} Parameter der Verteilung von $\ln d$ und dürfen nicht mit den Parametern der entsprechenden Verteilung von d verwechselt werden. Ob eine Partikelgrößenverteilung durch eine zweiparametrische Log-Normalverteilung erfassbar ist, lässt sich in einem Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmischer Abszissenteilung prüfen, in dem die Messwerte eine Gerade liefern müssten.

Lässt sich die **Anzahlverteilung** eines Partikelkollektivs durch eine **Log-Normalverteilung** erfassen, so gilt dies auch für die zugehörige **Masseverteilung** und umgekehrt. Anzahl- und Masseverteilung stellen im logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetz parallele Geraden dar mit dem Anstieg:

$$\sigma_{\ln,0} = \sigma_{\ln,3} = \sigma_{\ln}, \quad (1.36)$$

wobei sich der Zentralwert d_{50} der gesuchten Mengenart k aus dem der gegebenen Mengenart r wie folgt ergibt /7//9/:

$$d_{50,k} = d_{50,r} \cdot \exp\left[\sigma_{\ln}^2 \cdot (k - r)\right]. \quad (1.37)$$

Eine **vierparametrische logarithmische Normalverteilung** mit der **unteren Grenze d_u** und der **oberen Grenze d_o** erhält man aus Gl.(1.32) durch nachstehende Substitution /15/:

⁴ Siehe: Schubert, H., Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, S. 29, Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig 1989.

$$u_{\delta} = \frac{\ln \delta - \mu_{\ln, \delta}}{\sigma_{\ln, \delta}}, \quad \text{wobei} \quad (1.38)$$

$$\delta = d_o \cdot \frac{d - d_u}{d_o - d} \quad \text{mit} \quad d_u \leq d \leq d_o \quad (1.39)$$

ist. Für $d_u = 0$ geht sie in eine **dreiparametrische Log-Normalverteilung mit oberer Grenze** über, die sich insbesondere für die Beschreibung von Zerkleinerungsergebnissen eignet (siehe [MVT e 2neu.doc#deltatransformation](#) Abschnitt 2.1.2.3, bzw. [MVT e 2neu.pdf](#)).

In der Absicht, die Partikelgrößenverteilung von **Zerkleinerungsprodukten** analytisch darzustellen, sind die **GATES-GAUDIN-SCHUHMANN-Verteilung** /27/ bis /29/ und die **ROSIN-RAMMLER-SPERLING-BENNETT (RRSB)-Verteilung** /30//31//47/ nach empirischen Untersuchungen entstanden (Folie 1.8). Die GATES-GAUDIN-SCHUHMANN-Verteilung (**GS-Verteilung**, DIN 66 143) lautet:

$$Q_3(d) = \left(\frac{d}{d_o} \right)^k. \quad (1.40)$$

Durch Logarithmieren erhält man daraus eine Geradengleichung:

$$\lg Q_3 = k \cdot \lg d - k \cdot \lg d_o \quad \text{bzw.} \quad \lg Q_3 = k \cdot \lg d + A, \quad (1.41)$$

wobei $A = -k \cdot \lg d_o$ für das jeweilige Kollektiv eine Konstante ist. Im **voll-logarithmischen Netz** ergibt diese Verteilung folglich eine Gerade mit dem **Anstieg $k = \tan \alpha$** (beachte Abszissen- und Ordinatenmaßstab!). Diese Potenzfunktion benutzt man heute vielfach in der Schreibweise von BOND:

$$Q_3(d) = 0,8 \cdot \left(\frac{d}{d_{80}} \right)^k. \quad (1.42)$$

Durch das Normieren auf die 80% - Partikelgröße wird die Anwendung der Potenzfunktion erleichtert, weil diese im Gegensatz zur oberen Partikelgröße ohne Schwierigkeiten bestimmbar ist.

Für verschiedene feingemahlene Produkte fanden Rosin und Rammler einerseits und Sperling andererseits eine Exponentialfunktion, die in einer neuen Schreibweise (WEIBULL-Verteilung der Statistik, **Folie 1.7**) lautet:

$$Q_3(d) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d}{d_{63}} \right)^n \right] \quad (1.43)$$

d_{63} Partikelgröße (Maßstabswert), für die $Q_3(d) = 1 - 1/e = 63\%$ ist

n Parameter der Kurvengestalt; liegt vielfach zwischen 0,7 und 1,4.

Für das zweifache Logarithmieren ist es nützlich, die RRSB-Verteilungsfunktion wie folgt umzustellen:

$$\frac{1}{1-Q_3(d)} = \exp\left(\frac{d}{d_{63}}\right)^n \quad \lg \frac{1}{1-Q_3(d)} = \left(\frac{d}{d_{63}}\right)^n \cdot \lg e$$

$$\lg \left(\lg \frac{1}{1-Q_3(d)}\right) = n \lg d - n \lg d_{63} + \lg(\lg e) \quad \text{bzw.}$$

$$\boxed{\lg \left(\lg \frac{1}{1-Q_3(d)}\right) = n \lg d + C}, \quad (1.44)$$

wobei $C = \lg(\lg e) - n \lg d_{63}$ für das jeweilige Kollektiv eine Konstante ist. Damit ist die RRSB-Funktion in die Gleichung einer Geraden überführt worden, deren **Anstieg** $n = \tan \alpha$ ist. Für die Handhabung sind doppelt-logarithmische Körnungsnetze entwickelt worden (**Folie 1.8.7** und 8):

Sie zeichnen sich dadurch aus, dass die Ordinate nach $\lg(1/(1-Q_3(d)))$ und die Abszisse nach $\lg d$ geteilt sind. In diese Körnungsnetze sind außerdem **Randmaßstäbe** aufgenommen worden, welche die rasche Ermittlung des Parameters n und des Oberflächenkennwertes $A_{S,V,K} \cdot d_{63}$ (siehe folgender Abschnitt 1.2.2.5) zulassen /34//35/. Man erhält diese durch **Parallelverschiebung** der RRSB-Geraden durch den Pol P und liest am Schnittpunkt mit den Randmaßstäben die entsprechenden Zahlenwerte ab. Durch die Parameter d_{63} und n ist diese Verteilung eindeutig beschrieben.

Dreiparametrische RRSB-Verteilungen erhält man mit Hilfe folgender Substitutionen der Argumente, die der Gl. (1.39) äquivalent sind, und zwar

- mit unterer Grenze d_u , siehe auch Folie 1.7 unten:

$$Q_3(d, d_u) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{d - d_u}{d_{63} - d_u}\right)^n\right] \quad (1.45)$$

- und mit oberer Grenze d_o :

$$Q_3(d, d_o) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{d_o - d}{d_o - d_{63}}\right)^n\right] \quad (1.46)$$

1.2.2.3 Statistische Momente

In zunehmendem Maße führen sich auch zur Kennzeichnung von Partikelgrößenverteilungen die von den Wahrscheinlichkeitsverteilungen bekannten **Momente** ein /11//12//14/, die wiederum aufgrund der formal analogen mathematischen Struktur begrifflich der \Rightarrow Mechanik entlehnt wurden:

Statisches Moment (Drehmoment um die y-Achse, mathematisch positiv wenn entgegen dem Uhrzeigersinn nach links drehend) (Folie 1.9)

$$M_y = \int F_z(x) dx \quad (1.47)$$

$x = r$ Abstände der Wirkungslinien der Kräfte in z-Richtung bezüglich der y-Achse (Schwer- oder Drehpunktachse oder „neutrale Faser“ bei Biegung)

- Trägheitsmoment

$$J_y = \int x^2 dm \quad (1.48)$$

- **statisches Flächenmoment 1. Grades** und Flächenschwerpunktsabstand x_S bezüglich der y-Achse

$$S_y = \int x dA \quad x_S = S_y / A_{ges} \quad (1.49)$$

- **Flächenmoment 2. Grades** (auch sog. „Flächenträgheitsmoment“)

$$I_y = \int x^2 dA \quad (1.50)$$

x Abstand der Flächenelemente dA in der x-y-Ebene von der y-Bezugsachse

- **Satz von Steiner** gültig für parallel verschobene Koordinaten x-y nach x^*-y^* mit dem Schwerpunkt als Ursprung und den Schwerpunktsabständen x_S, y_S

$$I_y = I_{y^*} + x_S^2 \cdot A. \quad (1.51)$$

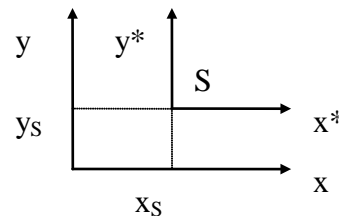


Bild 1.1: Koordinatenverschiebung

Diese sind nun für eine Partikelgrößenverteilung mit der Verteilungsdichte $q_r(d)$ wie folgt definiert:

$$\boxed{{}_{d^*}M_{k,r} = \int_{d_u}^{d_o} (d-d^*)^k \cdot q_r(d) d(d) = \int_{d_u}^{d_o} (d-d^*)^k \cdot dQ_r(d)}. \quad (1.52)$$

${}_{d^*}M_{k,r}$ stellt das vollständige k-te Moment der Partikelgrößenverteilungsfunktion $Q_r(\mathbf{d}^* < \mathbf{d})$ in der Mengengart (Dimension) r bezüglich einer Partikelgröße d^* dar, wobei k eine ganze Zahl ist.

Da Gl.(1.52) vielfach nicht analytisch integrierbar ist, muss auf die numerische Berechnung durch Summation der Klassenmittelwerte zurückgegriffen werden:

$${}_{d^*}M_{k,r} \approx \sum_{i=1}^N (d_{m,i} - d^*)^k \cdot \mu_{r,i}. \quad (1.53)$$

N Gesamtzahl der Partikelgrößenklassen des Kollektivs

$d_{m,i} = \frac{d_{i-1} + d_i}{2}$ Klassenmittelwert der i-ten Partikelgrößenklasse

$d_{i-1}; d_i$ untere bzw. obere Grenze der i-ten Größenklasse

$\mu_{r,i}$ Anteil der i-ten Partikelgrößenklasse in der Mengengart r

Für $d^* = 0$ erhält man die **Anfangsmomente**, die auch als (Schätzwerte der) **Erwartungswerte** bezeichnet werden:

$$M_{k,r} = \int_{d_u}^{d_o} d^k q_r(d) d(d). \quad (1.54)$$

Mit $k = 1$ erhält man daraus die **mittlere Partikelgröße** $d_{m,r}$ als Schätzung des **Erwartungswertes** $E(d)$ des Kollektivs (s. Absch. 1.2.2.5, Tab. T 1.2)

$$E(d) = M_{1,r} = d_{m,r} = \int_{d_u}^{d_o} d \cdot q_r(d) d(d), \quad (1.55)$$

wenn das Integral oder die numerische Summe absolut konvergieren:

$$d_{m,r} = \sum_{i=1}^N d_{m,i} \cdot \mu_{r,i}. \quad (1.56)$$

Von Bedeutung sind weiterhin die **zentralen Momente**, d.h. die auf den „Schwerpunkt“ $E(d) = d_{m,r}$ bezogenen

$${}_{d_{m,r}} M_{k,r} = Z_{k,r} = \int_{d_u}^{d_o} (d - d_{m,r})^k q_r(d) d(d). \quad (1.57)$$

So stellen $Z_{2,r} \equiv \sigma_r^2$ die **Varianz** $\text{Var}(d)$, **Streuung** oder **Dispersion** $D^2(d)$, $E[(d - E(d))^2] = \text{Var}(d) = D^2(d)$ (siehe Abschnitt 1.2.2.5, Tab. T 1.2)

$$E[(d - d_{m,r})^2] = \sigma_r^2 = \int_{d_u}^{d_o} (d - d_{m,r})^2 q_r(d) d(d) = \int_{d_u}^{d_o} d^2 q_r(d) d(d) - d_{m,r}^2 \quad (1.58)$$

$$\sigma_r^2 = \sum_{i=1}^N (d_{m,i} - d_{m,r})^2 \cdot \mu_{r,i} = \sum_{i=1}^N d_{m,i}^2 \cdot \mu_{r,i} - d_{m,r}^2 \quad (1.59)$$

und $v_r \equiv \sigma_r/d_{m,r}$ den **Variationskoeffizienten** einer Größenverteilung dar.

1.2.2.4 Umrechnung der Mengenarten der Verteilungsfunktionen

Von Bedeutung ist die **Umrechnung von Anzahlverteilungen in Volumen- bzw. Masseverteilungen** und umgekehrt (**Folie 1.9** und **Folie 1.10**). Dafür kann man von nachstehendem Integral ausgehen

$$\int_{d_u}^d d^k \cdot q_r(d) d(d), \quad (1.60)$$

das ein **unvollständiges** k -tes Anfangsmoment der Q_r -Verteilung darstellt, weil es nur den Partikelgrößenbereich $d_u \dots d$ erfasst. **Vollständige Momente** werden immer zwischen der kleinsten und größten Partikelgröße $d_u \dots d_o$ integriert. Nennt man gemäß Nölle /14, 40/ die bezogene k -te Momentenfunktion

$$m_{k,r} = \frac{\int_{d_u}^d d^k q_r(d) d(d)}{\int_{d_u}^{d_o} d^k q_r(d) d(d)} \quad (1.61)$$

der Verteilung $Q_r(d)$, dann erfüllt diese ebenfalls die durch Gln. (1.7) und (1.8) formulierten Bedingungen für Verteilungsfunktionen. Damit ergibt sich die Umrechnung von der **gegebenen Mengenart r** auf eine **gesuchte Mengenart t** bei der **Verteilungsdichte**

$$q_t(d) = \frac{d^{t-r} \cdot q_r(d)}{M_{t-r,r}} \quad (1.62)$$

und **Verteilungsfunktion**

$$Q_t(d) = \frac{M_{t-r,r} \Big|_{d_u}^d \int_{d_u}^d d^{t-r} q_r(d) d(d)}{M_{t-r,r} \Big|_{d_u}^{d_o} \int_{d_u}^{d_o} d^{t-r} q_r(d) d(d)} \approx \frac{\sum_{i=1}^n d_{m,r,i}^{t-r} \cdot \mu_{r,i}}{\sum_{i=1}^N d_{m,r,i}^{t-r} \cdot \mu_{r,i}} \quad (1.63)$$

Somit stellt

$$m_{3,0} = Q_3(d) = \frac{\int_{d_u}^d d^3 q_0(d) d(d)}{\int_{d_u}^{d_o} d^3 q_0(d) d(d)} \quad (1.64)$$

$q_0(d)$ Verteilungsdichte der Mengenart Anzahl

den Anteil aller Partikeln $< d$ an dem Gesamtvolumen bzw. der Gesamtmasse des Kollektivs dar. Mit Hilfe von Gl.(1.64) können somit Anzahlverteilungen in Masse- bzw. Volumenverteilungen umgerechnet werden.

$$\text{Vergleiche auch: } \frac{m_i}{m_{\text{ges}}} = \mu_{3,i} = \frac{n_i \cdot d_{m,i}^3}{n_{\text{ges}} \cdot d_{m,0}^3} = \mu_{0,i} \cdot \frac{d_{m,i}^3}{d_{m,0}^3}$$

Für die numerische Berechnung gilt dann:

$$Q_3(d) = \frac{\sum_{i=1}^n d_{m,i}^3 \cdot \mu_{0,i}}{\sum_{i=1}^N d_{m,i}^3 \cdot \mu_{0,i}} \quad (1.65)$$

$\mu_{0,i}$ Mengenanteil (= Anzahl_i/Gesamtzahl) in der Mengenart Anzahl

Indem n schrittweise von 1 bis N verändert wird, erhält man die entsprechenden Verteilungssummen. Will man aus gegebener **Masseverteilung** die **Anzahlverteilung** gewinnen, so ist wie folgt vorzugehen:

$$m_{-3,3} = Q_0(d) = \frac{\int_{d_u}^d d^{-3} q_3(d) d(d)}{\int_{d_u}^{d_o} d^{-3} q_3(d) d(d)} \quad (1.66) \quad \text{numer.} \quad Q_0(d) = \frac{\sum_{i=1}^n d_{m,i}^{-3} \cdot \mu_{3,i}}{\sum_{i=1}^N d_{m,i}^{-3} \cdot \mu_{3,i}} \quad (1.67)$$

Die Umrechnung des **k-ten vollständigen Anfangsmomentes** von der bekannten Mengenart r in die gesuchte Mengenart t gelingt allgemein mittels:

$$M_{k,t} = \frac{M_{k+t-r,r}}{M_{t-r,r}}. \quad (1.68)$$

1.2.2.5 Kenngrößen der Partikelgrößenverteilungen

Vielfach bestehen die Notwendigkeit oder das Interesse, Partikelgrößenverteilungen mittels Kenngrößen zu kennzeichnen. Sinnvoll sind vor allem charakteristische Partikelgrößen und spezifische Oberflächen:

- (1) Diese Voraussetzung erfüllt die bereits durch Gl.(1.55) definierte **mittlere Partikelgröße $d_{m,r}$** oder **Erwartungswert** der Verteilung.
- (2) Auch die Halbwerts-Partikelgröße **$d_{50,r}$** (svw. **50 %-Quantil, Median-** oder **Zentralwert**) (siehe Gln.(1.26) und (1.34), Tab. T 1.2),
- (3) oder der **Modalwert** bzw. die **häufigste Partikelgröße d_h** werden zur Kennzeichnung eines Partikelkollektivs benötigt (siehe Gl.(1.26)).
- (4) In der MVT benutzt man zur Kennzeichnung von Zerkleinerungsprodukten auch die **95 %-Partikelgröße d_{95}** und die **80 %-Partikelgröße d_{80}** der Masseverteilungen (siehe Gl.(1.42)). Die Erstgenannte stellt auch einen Ersatz für die obere Partikelgröße **d_o** dar, da diese gewöhnlich messtechnisch schwer bestimmbar ist.
- (5) Eine von der Mengenart unabhängige granulometrische Kenngröße ist der **Sauter-Durchmesser d_{ST}** .

Dabei ist **d_{ST}** der **Kugeldurchmesser** eines **monodispersen Kollektivs**, das das **gleiche Gesamtvolumen V** und die **gleiche Gesamtoberfläche $A_{S,K}$** wie das durch **volumenäquivalente Kugeln idealisierte reale polydisperse Kollektiv** hat (N_K, N_K^* - Kugel- oder Partikelzahlen):

$$d_{ST} = \frac{6V}{A_{S,K}} = \frac{6N_K \frac{\pi}{6} d_{ST}^3}{N_K \pi d_{ST}^2} = \frac{N_K^* \int_{d_u}^{d_o} d^3 q_0(d) d(d)}{N_K^* \int_{d_u}^{d_o} d^2 q_0(d) d(d)} = \frac{M_{3,0}}{M_{2,0}}. \quad (1.69)$$

Mit Gl.(1.68) lässt sich auch der Index erweitern und es folgt:

$$d_{ST} = \frac{M_{3,0}}{M_{2,0}} = \frac{M_{1+2-0,0}}{M_{2-0,0}} = M_{1,2}. \quad (1.70)$$

Ebenso kann mit Gl.(1.68) aus einer vorliegenden Masseverteilung $r = 3$ das erste $k = 1$ vollständige Anfangsmoment der Flächenverteilung $t = 2$ berechnet werden, mit der **Normierungsbedingung** $k = 0$ für das sichere Ereignis:

$$M_{0,3} = \int_{d_u}^{d_o} d^0 q_3(d) d(d) = 1, \quad (1.71)$$

$$d_{ST} = M_{1,2} = \frac{M_{1+2-3,3}}{M_{2-3,3}} = \frac{M_{0,3}}{M_{-1,3}} = \frac{1}{M_{-1,3}} = \frac{1}{\int_{d_u}^{d_o} d^{-1} q_3(d) d(d)} \quad (1.72)$$

$$d_{ST} = \frac{6 \cdot V}{A_{S,K}} = \left(\sum_{i=1}^N d_{m,i}^{-1} \cdot \mu_{3,i} \right)^{-1}. \quad (1.73)$$

Über die statistischen Momente können mit Gl.(1.68) weitere integrale Partikelgrößen $d_{k,r}$ gebildet werden:

$$d_{k,r} = (M_{k,r})^{1/k} = \left(\frac{M_{k+r,0}}{M_{r,0}} \right)^{1/k}. \quad (1.74)$$

Die wesentlichen Kennwerte von Partikelgrößenverteilungen werden in der Tabelle T 1.2 zusammengefasst:

Tabelle T 1.2: Charakteristische Kennwerte von Partikelgrößenverteilungen

Kennwert	LNVT	RRSB	GGG
Zentralwert	$\mu_{\ln,r} = \ln d_{50,r}$	$d_{50,3} = d_{63,3} \cdot (\ln 2)^{1/n}$	$d_{50,3} = d_{80,3} \cdot (5/8)^{1/k}$
Varianz	$\sigma_{\ln}^2 = \left[\frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{d_{84}}{d_{16}} \right) \right]^2$	$\sigma^2 = d_{63}^2 \left\{ \Gamma(1 + 2/n) - [\Gamma(1 + 1/n)]^2 \right\}$	$\sigma^2 = d_{80,3}^2 \cdot \frac{(5/4)^{2/k} \cdot k}{(2+k)(1+k)^2}$
Modalwert	$d_{h,r} = d_{50,r} \cdot \exp(-\sigma_{\ln}^2)$	$d_{h,3} = d_{63,3} \cdot \left(1 - \frac{1}{n} \right)^{1/n}$	-
Erwartungswert, Mittelwert	$d_{m,r} = d_{50,r} \cdot \exp\left(\frac{\sigma_{\ln}^2}{2}\right)$	$d_{m,3} = d_{63,3} \cdot \Gamma\left(1 + \frac{1}{n}\right)$	$d_{m,3} = \frac{d_{80,3} \cdot (5/4)^{1/k}}{1 + 1/k}$
SAUTER-Durchmesser	$d_{ST} = d_{50,0} \cdot \exp\left(\frac{5 \cdot \sigma_{\ln}^2}{2}\right)$	$d_{ST} = \frac{d_{63,3}}{\Gamma(1 - 1/n)}$	$d_{ST} = d_{80,3} \cdot (5/4)^{1/k} \cdot \left(1 - \frac{1}{k} \right)$

Mit $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} \exp(-t) \cdot t^{x-1} dt$, $\Gamma(N) = (N-1)!$, z.B. $\Gamma(2) = 1$, $\Gamma(0,5) = \sqrt{\pi}$

Die **spezifische Oberfläche** (**S** = surface, sp - spezifisch) $A_{S,sp}$ ist eine Kenngröße, die sich zur integralen Charakterisierung eines Partikelkollektivs eignet.

Sofern die Oberfläche nicht unmittelbar experimentell bestimmt wird, ist sie auch mit Hilfe der Partikelgrößenverteilung berechenbar. Die spezifische Oberfläche ergibt sich mit Hilfe der Anzahlverteilung wie folgt:

$$A_{S,sp} = f \cdot \frac{\int_{d_u}^{d_o} d^2 q_0(d) d(d)}{\int_{d_u}^{d_o} d^3 q_0(d) d(d)} = f \cdot \frac{M_{2,0}}{M_{3,0}} = f \cdot \frac{1}{d_{ST}}, \quad (1.75)$$

wobei für den Faktor f gilt:

a) zur Berechnung der **volumenbezogenen Oberfläche** $A_{S,v}$ (ψ_A - Sphärizitätsfaktor, berücksichtigt die Partikelform):

$$f_v = \frac{6}{\psi_A} \quad \text{mit} \quad \psi_A = \frac{A_{S,K}}{A_S} \quad (1.76)$$

b) zur Berechnung der **massebezogenen Oberfläche** $A_{S,m}$:

$$f_m = \frac{6}{\psi_A \cdot \rho_s}. \quad (1.77)$$

Für Vergleiche setzt man meist $\psi_A = 1$. Für die Umrechnung in die Mengeneinheit Masse gilt mit der Gl.(1.68):

$$A_{S,sp} = f \cdot \frac{M_{2,0}}{M_{3,0}} = f \cdot M_{-1,3} = f \cdot \int_{d_u}^{d_o} \frac{1}{d} q_3(d) d(d). \quad (1.78)$$

Daraus folgt für die numerische Berechnung mit Hilfe einer genügend großen Zahl von Partikelgrößenklassen:

$$A_{S,sp} = f \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\mu_{3,i}}{d_{m,i}}. \quad (1.79)$$

Aus den Gln.(1.75) und (1.79) ist unmittelbar zu erkennen, dass für die spezifische Oberfläche eines Kollektivs insbesondere die jeweils **feinsten Klassen** maßgebend sind. Deshalb ist bei der numerischer Berechnung nach Gl.(1.79), sowohl der unteren Grenze d_u als auch der **Klasseneinteilung** nach der feineren Seite hin besondere Beachtung zu schenken. Weiterhin sind verschiedene graphische Methoden zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche vorgeschlagen worden (siehe z. B. /9/ /11/ /44/ bis /46/).

1.2.2.6 Multimodale Partikelgrößenverteilungen

⇒ siehe **Folie 1.11**

...Damit lassen sich insbesondere die Teilkollektive mehrmodaler Verteilungsfunktionen besser erkennen (siehe z.B. Abschnitt 2.1.2, [MVT e 2neu.doc](#), [MVT e 2neu.pdf](#)). Eine klare Erkennbarkeit der Teilkollektive sollte jedoch Voraussetzung für diese computergestützte Auswertemethode sein ...

1.2.3 Messung von Partikelgrößenverteilungen

Die Aufgabe der Partikelgrößenanalyse besteht darin, anhand repräsentativer Proben die Partikelgrößenverteilung zu ermitteln. In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die dafür in Betracht zu ziehenden Methoden vermittelt.

Auch die Partikelgrößenanalyse setzt wie jede andere Beurteilung einer Eigenschaft eines körnigen Stoffes die Lösung des **Problems der Probenahme** voraus.

Die Analysenmethoden zur Ermittlung von Partikelgrößenverteilungen unterscheiden sich zunächst danach, ob die Messwertbestimmung an **Masseanteilen** geschieht oder ob die Mehrwerterfassung an **Einzelpartikeln** des zu analysierenden Körnerkollektivs vorgenommen wird. Letztere werden auch als **Zählmethoden** bezeichnet. Die zuerst genannte Gruppe lässt sich weiter in Klassiermethoden und Sedimentationsmethoden gliedern.

- Für die **Klassiermethoden** ist charakteristisch, dass die Endprobe des zu analysierenden Kollektivs durch Trennschnitte in **Partikelgrößenklassen** zerlegt und deren Teilmassen durch **Auswägen** bestimmt werden. Man erhält folglich die Masseverteilungsdichte $q_3(d_{i-1} \dots d_i)$ gemäß Gl.(1.11).
- Bei den **Sedimentationsmethoden** wird demgegenüber von den **zeitabhängigen Feststoffkonzentrationsänderungen** in der Messzone einer Suspensionssäule, die eine Folge der von der Partikelgröße abhängigen Sinkgeschwindigkeiten in genügend verdünnten Suspensionen sind, auf die Partikelgrößenverteilung geschlossen.

1.2.3.1 Prüfsiebmethoden

Bei den sehr verbreiteten und über einen weiten Partikelgrößenbereich (**wenige μm bis mehr als 100 mm**) einsetzbaren Siebmethoden wird die Probe mit Hilfe von Prüfsiebböden in Partikelgrößenklassen zerlegt. Hierbei bilden sich die lichten Öffnungsweiten w_i der Siebböden, die Grundlage für die Partikelgrößenbewertung. Die entsprechenden Geräte und Methoden für die Siebanalysen sind in allen Industrieländern Gegenstand der Normung (siehe auch **DIN 66 165**).

Die Siebung erfolgt entweder nacheinander auf Einzelsieben, wobei die Reihenfolge von fein nach grob sowie umgekehrt sein kann, oder die Prüfsiebe werden zu Siebsätzen zusammengestellt, siehe Folie 1.12.9a. Im letztgenannten Falle ist nur die Anordnung von grob nach fein möglich. Sieht man zunächst von den Methoden ab, die sich eines Fluidstromes für den Siebguttransport bedienen, so werden Sieb bzw. Siebsatz mit der aufgegebenen Probe entweder von Hand (Handsiebung) oder aber vorherrschend mittels einer Prüfsiebma-

schine (Maschinensiebung) so bewegt (im Allgemeinen schwingend), dass Körner und Siebboden Relativbewegungen ausführen. Dabei sollte innerhalb einer gewissen Zeit jedem Partikel Gelegenheit gegeben werden, jene Siebböden zu passieren, durch deren Sieböffnungen es aufgrund seiner Abmessungen schlüpfen kann. Folglich ist die Festlegung einer angemessenen Siebzeit ein wesentliches Problem.

Nach vorliegenden Erfahrungen sollte etwa so lange gesiebt werden, bis sich der Siebrückstand auf dem Siebboden um weniger als **0,1 % der Masse des Aufgabegutes in der Minute** ändert. Allerdings ist die Abriebempfindlichkeit des Prüfgutes in diese Überlegungen einzubeziehen. Die Siebgutbewegung kann auch mit Hilfe eines Spülstromes geschehen (**Schlämmsiebung und Luftstrahlsiebung**). Im Anschluss an die Absiebung werden die Teilmassen ausgewogen und den entsprechenden Partikelgrößenklassen $d_{i-1} \dots d_i$ zugeordnet. Die hinsichtlich ihrer Durchführung relativ einfach erscheinenden Siebmethoden dürfen aber keinesfalls unterschätzt werden (siehe z.B. /48/ /40/ /57/ /63/). Die besonders zu beachtenden Probleme sind

- * die Qualität der Prüfsiebböden,
- * die Schwingungsparameter,
- * die Siebzeit,
- * die Agglomerations- und Haftneigung und
- * die Abriebempfindlichkeit.

1.2.3.2 Sedimentations- und Stromklassiermethoden

Zu den Klassiermethoden zählen weiterhin die Stromklassiermethoden (DIN 66 111), deren Anwendung sich auf den Fein- und Feinstkornbereich erstreckt. Hierbei werden die Unterschiede der **Sinkgeschwindigkeiten bzw. Bewegungsbahnen** ausgenutzt, die Körner in einem Fluid unter der Wirkung von Feld-, Strömungs- und Trägheitskräften erreichen bzw. zurücklegen. Letztlich sind es die bei der Umströmung auftretenden Partikelgrößenabhängigen Widerstandskräfte, die den Klassiereffekt bewirken.

Als Wirkprinzipien (siehe auch Abschnitt 4.1 [MVT_e_4neu.doc](#), [MVT_e_4neu.pdf](#)) kommen das **Gegenstromprinzip** oder das **Querstromprinzip** in Betracht, je nachdem, ob die Kraftfeld-Richtung entgegen oder quer zur Fluidströmung verläuft.

Da mittels des **Gegenstromprinzips** höhere Trennschärfen erzielbar sind /5/, sollte es für die Partikelgrößenanalyse vorgezogen werden. Eine solche Trennung ist in Folie 1.12.9b schematisch dargestellt. Körner, deren Sinkgeschwindigkeit größer als die Strömungsgeschwindigkeit ist, gelangen der Strömung

entgegen in die gröbere Klasse, die anderen werden in Strömungsrichtung in die feinere Klasse ausgetragen. Durch Wiederholen bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten bzw. unterschiedlicher Feldstärke erhält man mehrere Sinkgeschwindigkeitsklassen. Diese lassen sich durch die sie begrenzenden äquivalenten Partikelgrößen kennzeichnen. Als Fluid kommt heute fast nur noch **Luft** in Betracht. Dementsprechend spricht man von **Sichtmethoden**. Es sind sowohl solche für das **Schwerkraftfeld** als auch in **Zentrifugalkraftfeldern** entwickelt worden /7/ /9/ /10/ /17/ /51/ /55/.

Die für Partikelgrößenanalysen im Feinstpartikelbereich verbreiteten **Sedimentationsmethoden** (siehe z. B. /7//9//10//55//58//61//64/) beruhen darauf, dass die Körner ($\rho_s > \rho_f$) unter der Wirkung eines Kraftfeldes nach einer meist vernachlässigbaren Beschleunigungsperiode mit ihrer stationären Sinkgeschwindigkeit sedimentieren. Für die Analyse muss zunächst eine genügend verdünnte Suspension vorliegen, in der die Körner dispergiert sind, so dass die Bedingungen einer **unbehinderten Einzelpartikelsedimentation** gegeben sind, d.h., das Partikelabstandsverhältnis $k_a = a/d \approx 2$ oder der Feststoffvolumenanteil φ_s nach Gl.(**1.122**) sollten etwa

$$\varphi_s = \frac{V_s}{V_s + V_1} = \frac{V_s}{V_s + V_1} \leq 0,2\% \quad (1.80)$$

V_s Feststoffvolumen

V_1 Flüssigkeitsvolumen

nicht übersteigen. Bei der vorherrschenden Suspensionsmethoden muss zur Zeit $t = 0$ eine räumliche Gleichverteilung der Körner aller Sinkgeschwindigkeitsklassen $v_s \dots v_s + \Delta v_s$ gewährleistet sein.

Hinsichtlich der Messwertgewinnung ist nun noch weiter in inkrementale und kumulative Methoden zu gliedern.

Bei den **inkrementalen Methoden** erfasst man die Feststoffkonzentrationen in einem im Abstand H von der Suspensionsoberfläche befindlichen horizontalen Volumenelement dV (Folie 1.12.10a).

Bei $t = 0$ enthält dieses eine Feststoffmasse $m(t = 0)$, die aus Partikeln aller Größen bzw. stationären Sinkgeschwindigkeiten v_s gemäß der Probenzusammensetzung besteht. Nach einer Zeit dt haben alle Partikeln mit $v_s > dh/dt$ dieses Volumenelement verlassen, während solche mit $v_s < dh/dt$ in ihm noch mit ihrer Anfangskonzentration enthalten sind. Somit folgt für die Verteilungsfunktion $Q_3(v_s)$ der stationären Sinkgeschwindigkeiten in der Mengengart Masse unmittelbar:

$$Q_3(v_s) = \frac{m(v_s \leq dh/dt)}{m(t = 0)} = \frac{m(t \leq dh/v_s)}{m(t = 0)}. \quad (1.81)$$

Gl. (1.6) liefert dann die zu den stationären Sinkgeschwindigkeiten gehörenden äquivalenten Partikelgrößen. Die Erfassung der Feststoffkonzentration im betrachteten Volumenelement geschieht vorwiegend gravimetrisch, d.h. aus Teilmolumina, die nach entsprechenden Zeiten mittels Pipetten abgezogen werden (**Sedimentations-Pipetten**), oder mit Hilfe der Absorption elektromagnetischer Strahlung (**Foto-Sedimentometer, Röntgen-Sedimentometer**).

Zu den kumulativen Sedimentationsmethoden zählen die **Sedimentationswaagen** (Folie 1.12.10c), bei denen die am unteren Ende der Suspensionssäule aus-sedimentierenden Körner in Abhängigkeit von der Zeit gewogen werden.

Bei den im Vergleich zu den Suspensionsmethoden weniger verbreiteten **Überschichtungsmethoden** geht man so vor, dass zur Zeit $t = 0$ auf die zunächst feststofffreie Sedimentationsflüssigkeit eine dünne Suspensionsschicht der zu untersuchenden Probe aufgebracht wird (Folie 1.12.10b). Die Körner sedimentieren anschließend in die Flüssigkeit hinein und bewirken orts- und zeit-abhängige Konzentrationsänderungen, aus denen wiederum inkremental oder kumulativ auf die Partikelgrößenverteilung geschlossen werden kann. Sowohl Suspensionsmethoden als auch Überschichtungsmethoden lassen sich in **Schwerkraftfeld** und in **Zentrifugalkraftfeldern** realisieren.

1.2.3.3 Zählmethoden

Für Methoden, bei denen die Messwerte für jedes einzelne Partikel eines Kollektivs registriert werden, hat sich die Bezeichnung **Zählmethoden** eingebürgert, weil das Gemeinsame der hinsichtlich Mess- und Auswertemethodik zahlreichen Varianten darin besteht, dass die **Mengenart** jeweils eine Anzahl ist und folglich **Anzahlverteilungen** bestimmt werden (siehe z.B. auch /7//9//55//58//59/). Je nachdem, ob die Partikel selbst oder ihre Abbildungen ausgemessen werden, spricht man von unmittelbaren oder mittelbaren (abbildenden) Methoden. Eine prinzipielle Voraussetzung für die Anwendung aller Zählmethoden besteht darin, dass der Messzone die **Partikeln einzeln** und nacheinander zugeführt werden. Als Partikelgrößenmerkmale werden charakteristische

- * **Längen**,
- * **Umfang** oder
- * **Fläche** der Partikelprojektion,
- * **Partikelvolumen** sowie **-masse** oder
- * durch die Partikeln hervorgerufene **Feldstörungen** benutzt.

Für unmittelbare **mechanische Messungen** kann man eine **Partikelschiebelehre** (Folie 1.12.11) die **Einzelpartikelwägung** und **Einzelpartikelsiebung** anwenden.

1.2.3.4 Abbildende Methoden - Bildverarbeitung

Von den **abbildenden Methoden** sind die

- * **Makro- und Mikrofotografie,**
- * **die Licht- und die Elektronenmikroskopie** zu nennen.

Die Auswertung der Abbildungen geschieht mittels

- * **direkter Längenmessung,**
- * **Messokularen,**
- * **Punktzählgeräten,**
- * **Bildabtastung,**
- * **optisch-elektronischer Bildanalyse (Videotechnik)** und anderer Methoden (siehe z.B. /9//10//67//68//69/).

⇒ siehe Folie 1.13.

1.2.3.5 Feldstörungen

Bei Messungen von Feldstörungen, die für feinste Partikeln anwendbar sind, werden diese vereinzelt nacheinander in flüssiger oder gasförmiger Phase durch ein Messvolumen bewegt, wobei sie ein dort herrschendes Feld aufgrund ihrer Anwesenheit beeinflussen. Die Feldstörung wird von einem Detektor in ein elektrisches Signal umgeformt.

Beim Coulter-Prinzip werden die in einem Elektrolyten suspendierten Partikeln durch eine Mikroöffnung (Düse) gesaugt, in der ein elektrisches Feld anliegt (siehe z. B. /7//9//10//55//58/ bis /60/). Jeder Partikeldurchgang verursacht eine dem Partikelvolumen angenähert proportionale, kurzzeitige **Widerstandsänderung**, die als Spannungsimpuls erfasst wird.

Wird die Ausbreitung von **Lichtwellen** durch Partikeln beeinflusst, so kann man diese Störung ebenfalls für die Größenanalyse benutzen. Die ausgenutzten physikalischen Effekte sind die **Streuung** und die **Absorption** von Lichtwellen an kleinen Partikeln.

- * Unter **Streuung** versteht man die Ablenkung von Lichtwellen aus ihrer ursprünglichen Richtung durch **Reflexion, Brechung** oder **Beugung** an den feinen Partikeln.
- * **Absorption** ist die **Schwächung der Lichtwellen** durch Umwandlung in andere Energieformen.

Im Allgemeinen verwendet man aber in diesem Zusammenhang den Begriff **Extinktion**, wobei je nach der gewählten optischen Anordnung die Schwä-

chung des einfallenden Lichtes nicht nur durch Absorption, sondern auch gleichzeitig durch Streuung geschieht. Hinsichtlich das für die Partikelgrößenanalyse ausgenutzten optischen Effektes sind Analysen

* der **Beugungsspektren**

* des **Streulichtes** und der

* Extinktion

zu unterscheiden (siehe hierzu z. B. /10//55//58//59//62/). Diese Methoden haben in Anbetracht der Verknüpfung mit preiswerter PC-Technik in neuerer Zeit an Bedeutung sehr stark zugenommen.

1.2.3.6 Laserlichtbeugung

Die Höhe der empfangenen Lichtintensität I als Maß der Strahlungsstärke (= Energiestrom/Fläche in W/m^2) ist im Wesentlichen abhängig von der Partikelgröße d , der Wellenlänge des einfallenden Lichtes (z.B. $\lambda = 633 \text{ nm}$ für He-Ne-Laser), dem Streuwinkel θ und dem Brechungsindex n - für homogene isotrope Kugel siehe Theorie von G. MIE (1908):

$$I = I_0 \cdot f(d, \theta, \lambda, n). \quad (1.82)$$

I_0 Intensität des einfallenden Lichtes

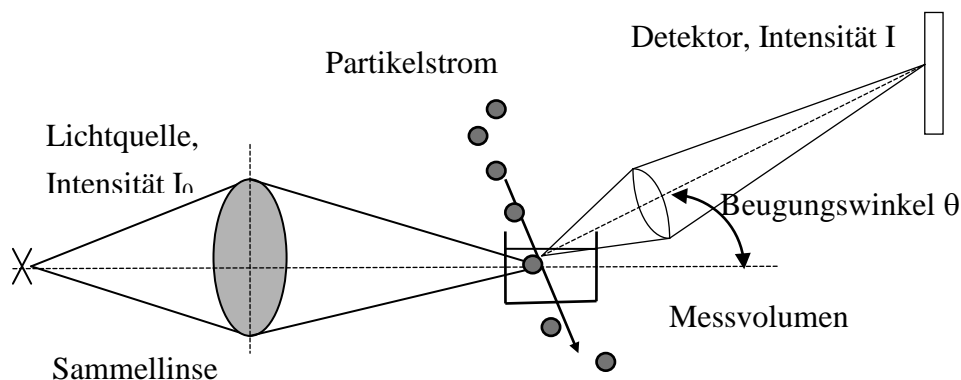


Bild 1.2: Messprinzip einer Beugungsmessung

Für den Bereich der **FRAUNHOFER-Beugung** am Spalt/Gitter muss die charakteristische Abmessung $d > 5 \lambda$ sein. Dieses Gitter wird nun durch Kreisringblenden (Durchmesser D_1, D_2) und durch eine Monoschicht der Partikeln gebildet (verdünnte Suspensionen oder Aerosole), deren Bewegung das Beugungsmuster nicht ändert. Damit ist auch eine Messung bei kontinuierlicher Zufuhr möglich. Die empfangene Lichtintensität hängt sehr stark vom Streuwinkel ab. Sie ist an der hellsten Stelle bei $\theta = 0^\circ$ (sog. POISSON-Fleck) $I \sim d^4$ sowie für $\theta \neq 0^\circ$ $I \sim d^2$. Gemessen wird die relative Lichtenergie (-intensität) ΔE

$$\Delta E_{D_1 \dots D_2} = k_i \sum_{i=1}^{\infty} \Delta Q_{0,i} d_i^2 \left[(J_0^2 + J_1^2)_{D_1} - (J_0^2 + J_1^2)_{D_2} \right]. \quad (1.83)$$

k_i, J_0, J_1 Konstanten
 $\Delta Q_{0,i}$ Anzahlanteile

Diese Gleichung lässt sich bei bekannten Konstanten nach den unbekanntem Anzahlanteilen $\mu_{0,i} \equiv \Delta Q_{0,i}$ in den Größenklassen i auflösen,.

1.2.3.6.1 Laborgeräte

⇒ siehe Folie 1.14

1.2.3.6.2 In-Line-Geräte

⇒ siehe Folie 1.15, Folie 1.16)

1.2.3.7 Streulichtmethoden (Photonenkorrelationsspektrometrie)

Im Übergangs- oder **MIE-Bereich**, d.h. $d \approx \lambda$, besteht ebenfalls keine Symmetrie der Streulichtverteilung. Es bildet sich ein Maximum bei $\theta = 0^\circ$ heraus (sog. Vorwärtskeule). Wenn die Partikelgröße $d < \lambda$ kleiner ist als die Wellenlänge des beleuchtenden Lichtes, z.B. in einer molekular- oder kolloiddispersen Lösung, tritt eine gleichmäßige winkelunabhängige Streuung beim Durchgang auf (TYNDALL-Effekt). Dabei wird das Licht in Abhängigkeit von der Partikelgröße, -form und -art polarisiert und zwar senkrecht zur einfallenden Strahlrichtung am stärksten.

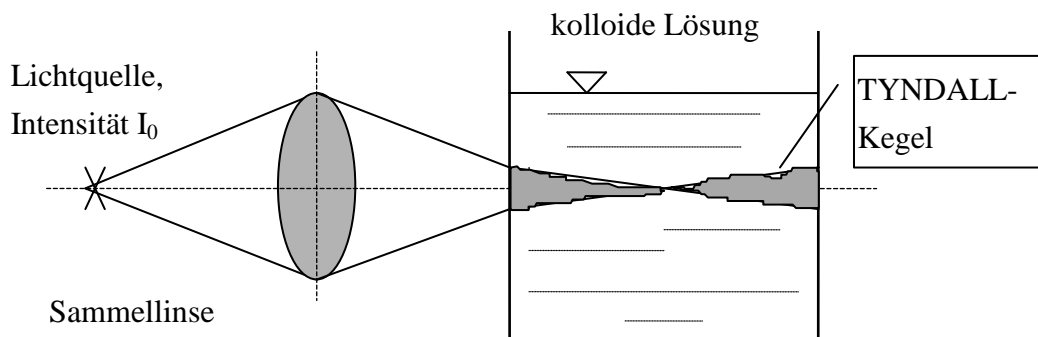


Bild 1.3: Lichtstreuung in einer kolloiden Lösung (Folie 1.17.)

Bei monodispersen kugelförmigen Partikeln in verdünnter Dispersion gilt für die gesamte Streulichtintensität I nach **RAYLEIGH** $d < \lambda/10$:

$$I/I_0 = \frac{\pi^4}{4} \cdot \frac{c_n \cdot V \cdot d^6}{\lambda^4 a_D^2} \cdot \left(\frac{n_{B,P}^2 - n_B^2}{n_{B,P}^2 + 2 \cdot n_B^2} \right)^2 \cdot \sin^2 \theta. \quad (1.84)$$

a_D Abstand zwischen Streulichtemitter und Detektor
 c_n Anzahlkonzentration der Partikeln (Anzahl/ml Dispersion)
 V Streuvolumen der Dispersion
 λ Wellenlänge des einfallenden Lichtes (= 633 nm für He-Ne-Laser) (Tabelle **T 1.3**)

Wellenlänge der einzelnen Farbbereiche des Lichtes λ in nm						
UV - Violett - Blau - Grün - Gelb - Orange - Rot - Infrarot						
390	430	490	570	600	710	770

Die Streulichintensität ist folglich proportional der **Anzahlkonzentration** der Partikel c_n , der **Partikelgröße d^6** und abhängig von einem ausreichenden Unterschied der Brechungsindizes von Partikel und Dispersionsmittel.

$n_{B,P}$ Brechungsindex des Partikels

n_B Brechungsindex des Dispersionsmittels mit

$$n_B = \frac{c_{\text{Vakuum}}}{c} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \geq 1 \quad (1.85)$$

$c_{\text{Vakuum}} = 299\,792$ km/s Lichtgeschwindigkeit im Vakuum (299 711 km/s in Luft (\Rightarrow Vakuum \equiv Luft), 225 000 km/s in Wasser) wobei $c = \lambda / T$ mit T Schwingungsperiode

α Einfallswinkel des Lichtstrahles zur Flächennormalen (Senkrechten) der Grenzfläche gemessen

β Brechungswinkel des Lichtstrahles zur Normalen der Grenzfläche

Die Partikelgröße d lässt sich nach der EINSTEIN-Gleichung⁵ mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten D_p der Partikel bestimmen ($k_B = R/N_A$ BOLZMANN-Konstante, T Temperatur, η dynamische Viskosität), **Folie 1.17**:

$$d = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p} \quad (1.86)$$

1.2.3.8 Kombination von Laserlichtbeugung und Streulicht

\Rightarrow siehe Folie 1.18 und Folie 1.19

1.2.3.9 Ultraschalldämpfungsspektrometer

\Rightarrow siehe Folie 1.20, Folie 1.21

1.2.3.10 On-Line-Methode mittels Photolumineszenz

\Rightarrow siehe Folie 1.22, Folie 1.23, Folie 1.24

1.2.3.11 Beurteilung der Einsetzbarkeit

⁵ Einstein, A., Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, Ann. d. Physik 19 (1906) 549-560.

Wenn man die im Vorstehenden erwähnten Methoden hinsichtlich ihrer **Bedeutung** für die MVT beurteilt, so ist Folgendes zu sagen:

Die am meisten angewendeten Methoden sind neben den klassischen **Siebmethoden**, die bislang für Analysen im Partikelgrößenbereich $> 40 \mu\text{m}$ ausgesprochen dominierten, die **optischen Partikelanalysemethoden (Laserlichtbeugung und -streuung)** zu nennen.

Neben den Letzteren, die an Bedeutung in den letzten Jahren stark zugenommen haben, sind für Partikelgrößenanalysen im **Fein- und Feinstkornbereich** in der MVT die **Sedimentationsmethoden** (Sedimentations-Pipetten, **Röntgen-Sedimentometer**) und Sichtmethoden (**Zentrifugalkraftsichter**) eingeführt. Andere Methoden werden seltener angewendet, haben aber in anderen industriellen Bereichen teilweise große Bedeutung erlangt. Infolgedessen wird in den späteren Abschnitten vorwiegend auf die für die in der MVT wichtigen Methoden zurückgekommen.

1.2.4 Pyknometrische Messung der Partikeldichte

⇒ siehe Folie 1.25

1.2.5 Messung der Oberfläche eines Partikelkollektivs

Außer der Berechnung der spezifischen Oberfläche auf Grundlage der Partikelgrößenverteilung (siehe 1.2.2.5) besteht die Möglichkeit, einen von der Oberfläche abhängigen physikalischen Effekt zu messen und damit die spezifische Oberfläche zu berechnen.

1.2.5.1 Permeabilitätsmethoden

Bei den **Permeabilitätsmethoden** wird die zu untersuchende Probe in einen kleinen Hohlzylinder als Zufallspackung eingebracht und angemessen verdichtet. Bei bekannter Geometrie und Porosität des "Pfropfens" lässt sich aus dem Widerstand, den ein Fluid beim Durchströmen erfährt, auf die volumenbezogene Oberfläche schließen. Dieser Widerstand ist umso größer, je feiner die Körnung des Pfropfens unter sonst gleichen Bedingungen ist.

(**Permeabilitätsmessung** ⇒ siehe auch Praktikum Partikelgrößenanalyse)

$$\frac{\Delta p}{h_b} = k_1 \frac{\eta u (1-\varepsilon)^2}{d_{ST}^2 \varepsilon^3} + k_2 \frac{\rho_f u^2 (1-\varepsilon)}{d_{ST} \varepsilon^3} \quad (1.87)$$

- Der erste Term dieser Gleichung ist offensichtlich bei vorwiegender Zähigkeitswirkung $\sim \eta u$ wesentlich und
- der zweite dagegen bei dominierenden Trägheitskräften $\sim \rho_f u^2$.

Stellt man diese Gl. zur Berechnung des Druckverlustes in Partikelbetten wie folgt um:

$$\frac{\Delta p}{h_b u} = k_1 \frac{\eta}{d_{ST}^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + k_2 \frac{\rho_f}{d_{ST}} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} u, \quad (1.88)$$

so erfüllt $\frac{\Delta p}{h_b u} = f(u)$ bei Gültigkeit dieses Widerstandsgesetzes die Gleichung

einer Geraden. Misst man Δp für verschiedene u bzw. $\rho_f u$ und sind h_b , ρ_f , η , ε , k_1 und k_2 bekannt, so kann die volumenbezogene Oberfläche sowohl aus dem Ordinatenabschnitt als auch aus den Anstieg der Geraden bestimmt werden (beachte: $d_{ST} = 6 V/A_{S,K}$). Dies bildet die physikalische Grundlage für die Permeabilitätsmethoden zur Oberflächenbestimmung. (Folie 1.26)

Bei genügend feinem Gut (etwa $A_{S,m} > 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$) kann man unter bestimmten Voraussetzungen von der Menge an Molekülen, die an den Partikeloberflächen für die Bildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht erforderlich sind, auf die Oberfläche schließen, wenn der Platzbedarf eines Moleküls in der Adsorptionsschicht bekannt ist (**Adsorptionsmethoden**).

1.2.5.2 Adsorptionsmethode der Oberflächenmessung

Das Prinzip der Oberflächenmessung durch Sorption beruht darauf, dass die Oberfläche eines **Adsorbens** (Feststoffes) Gasmoleküle (**Adsorptiv**) oder Moleküle eines in einer Flüssigkeit gelösten Stoffes in bestimmter Menge adsorbiert und diese adsorbierte Menge (**Adsorpt**) unter gewissen Bedingungen proportional der absoluten Größe der Oberfläche ist (vgl. auch DIN 66 131).

Da ein an der Feststoffoberfläche sorbiertes Gasmolekül eine bestimmte, von der Art des Gases abhängige Fläche $A_{M,g}$ einnimmt, lässt sich die beladene Feststoffoberfläche A_S (= **Adsorbat**) unter der Annahme einer dichten Monoschichtpackung der Adsorbttmoleküle berechnen:

$$\boxed{A_S = A_{M,g} \cdot N_A \cdot V_{g,mono} / V_{m,l}} \quad (1.89)$$

$A_{M,g}$ Platzbedarf eines Adsorptmoleküls

N_A AVOGADRO-Zahl

$V_{m,l}$ Molvolumen des kondensierten Adsorpt (siehe Gl.(**1.106**)) in (m^3/kmol)

$V_{g,mono}$ Adsorptvolumen der monomolekularen Schicht

Mit den nachfolgend beschriebenen Adsorptionsmethoden wird das Adsorptvolumen der Monoschicht $V_{g,mono}$ ermittelt.

1.2.5.2.1 Gasadsorption und BET-Methode.

⇒ siehe Folie 1.27, Folie 1.28

Bei sehr kleinen relativen Gaspartialdrücken p (gewöhnlich $p/p_0 \ll 0,1$) beobachtet man einen linearen Anstieg des Adsorptmengenanteils X_g (Beladung in g/g) in Abhängigkeit vom Partialdruck bzw. -verhältnis des Adsorptives (Gases bei $T < T_{\text{krit}}$) - analog zur Gasabsorption bzw. -löslichkeit in Flüssigkeiten nach dem HENRY'schen Gesetz:

$$V_g = C_A \cdot p \text{ bzw. } X_g = C_A^* \cdot p / p_0 \quad (1.90)$$

V_g Adsorptvolumen

C_A Adsorptionskonstante

$p_0(T)$ der Sättigungsdampfdruck des verwendeten Gases bei der Adsorptionstemperatur T

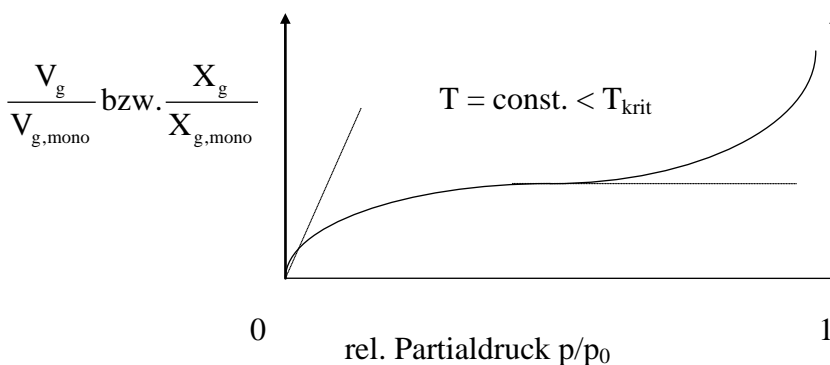


Bild 1.4:
Adsorptionsisotherme

Mit zunehmenden Druck, gewöhnlich $p/p_0 < 0,1$, scheint sich jedoch die Beladung einem Grenzwert zu nähern, der von LANGMUIR als monomolekulare Belegung der Oberfläche gedeutet wurde:

$$\frac{V_g}{V_{g,\text{mono}}} = \frac{C_L \cdot p / p_0}{1 + C_L \cdot p / p_0} \quad (1.91)$$

$V_{g,\text{mono}}$ ist das Adsorptvolumen der monomolekularen Schicht

$$C_L = \exp\left[\frac{\Delta H_m}{R \cdot T}\right] \quad (1.92)$$

ΔH_m freiwerdende molare Adsorptionsenthalpie der Monoschicht (= Phasenumwandlungswärme bei konstanter Temperatur infolge der Bindungsenergie zwischen Adsorbens und Adsorptiv)

Im Exponenten steht das Verhältnis der Bindungsenergie der Adsorption zur kinetischen Energie der Gasmoleküle. Allerdings wird bei höheren Gaspartialdrücken der Beladungsanstieg in der Regel immer steiler.

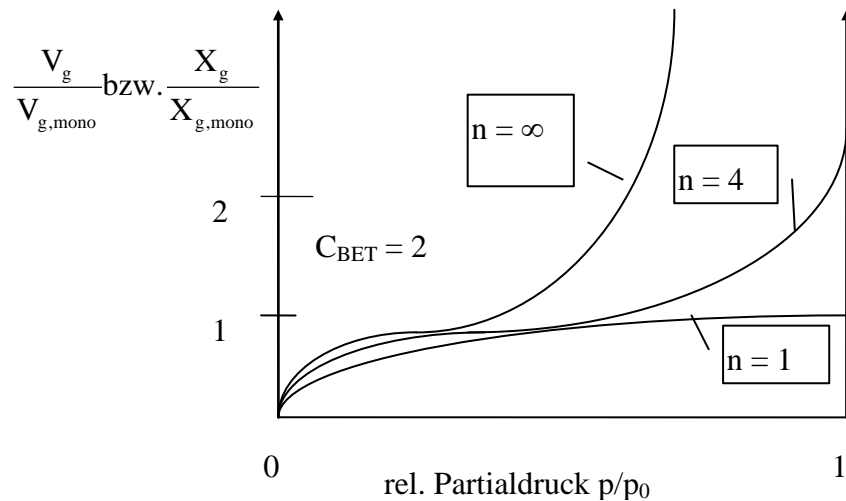


Bild 1.5: Mehrschichtadsorption

Dies ist zunächst auf die Adsorption in mehreren Schichten zurückzuführen (Bild 1.5). Nach BRUNAUER, EMMET und TELLER⁶ gilt bei der Adsorption von n möglichen Schichten⁷:

$$\frac{V_g}{V_{g,\text{mono}}} = \frac{C_{\text{BET}} \cdot p/p_0}{1 - p/p_0} \cdot \frac{1 - (n+1) \cdot (p/p_0)^n + n \cdot (p/p_0)^{n+1}}{1 + (C_{\text{BET}} - 1) \cdot p/p_0 - C_{\text{BET}} \cdot (p/p_0)^{n+1}} \quad (1.93)$$

$$C_{\text{BET}} = \exp\left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_{\text{multi}}}{R \cdot T}\right] \quad (1.94)$$

ist eine von der Temperatur abhängige Adsorptionskonstante, mit ΔH_m freiwerdende molare Adsorptionsenthalpie der Monoschicht ΔH_{multi} molare Bindungsenthalpie (-energie) von n Multischichten bei abnehmender Intensität der Bindungen, $\cong \Delta H_K$ Kondensationsenthalpie des Gases bzw. $\cong -\Delta H_V$ Verdampfungsenthalpie des Kondensates

Für den Grenzübergang unendlicher Schichtenzahl $n \rightarrow \infty$ erhält man die sog. BET-Gleichung, die die isotherme Sorption im Bereich des relativen Druckes $0,05 \leq p/p_0 < 0,35$ beschreibt [105]:

$$\frac{V_g}{V_{g,\text{mono}}} = \frac{p/p_0}{1 - p/p_0} \cdot \frac{C_{\text{BET}}}{1 + (C_{\text{BET}} - 1) \cdot p/p_0} \quad (1.95)$$

Aus Gl. (1.95) lässt sich durch Umformen eine Geraden-Gleichung ableiten:

$$\frac{p/p_0}{V_g(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_{g,\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{g,\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} \cdot p/p_0 \quad (1.96)$$

⁶ http://de.wikipedia.org/wiki/Edward_Teller

⁷ http://www.ipc.uni-jena.de/downloads/IPC/Lehre/PCII_11_BET.pdf

Bezeichnet man den linken Teil der Gleichung mit y und trägt ihn als Funktion von p/p_0 auf, so stellt Gl.(1.95) eine Gerade der Form

$$y = a + b \cdot p / p_0 \quad (1.97)$$

mit dem Achsenabschnitt a und der Steigerung b dar.

$$a = 1 / (V_{g,\text{mono}} C_{\text{BET}}) \quad (1.98)$$

$$b = (C_{\text{BET}} - 1) / (V_{g,\text{mono}} C_{\text{BET}}) \quad (1.99)$$

Aus der transformierten Messgeraden mit a bzw. b lassen sich das Monosorbervolumen $V_{g,\text{mono}}$ und die Konstante C_{BET} bestimmen:

$$V_{g,\text{mono}} = (a + b)^{-1}, \quad (1.100)$$

$$C_{\text{BET}} = (a + b) / a. \quad (1.101)$$

1.2.5.2.2 Einpunkt-BET-Methode

Für die meisten Sorbenten bei Verwendung von Stickstoff, Argon oder Krypton als Messgas ist die molare Adsorptionseenthalpie (= Wechselwirkungsenergie) der Monoschicht groß gegenüber der Kondensationsenthalpie des Gases

$$\Delta H_m > \Delta H_{\text{multi}} = \Delta H_K \quad \text{bzw.} \quad \Delta H_m / (R \cdot T) \approx 4 \quad (1.102)$$

und damit die Konstante C_{BET} in der BET-Gleichung groß gegen Eins ($C_{\text{BET}} \approx 60$). Für ein hinreichend großes p/p_0 (z.B. $p/p_0 \approx 0,25$) lässt sich die BET-Gl.(1.95) umformen zu:

$$\frac{p/p_0}{V_g(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_{g,\text{mono}}} \cdot \frac{p}{p_0}, \quad (1.103)$$

woraus sich die Auswertgleichung für die Einpunktmethode ergibt zu:

$$V_{g,\text{mono}} = V_g \cdot (1 - p/p_0) \quad \text{bzw.} \quad (1.104)$$

$$\boxed{A_{S,m} = A_{M,g} \cdot N_A \cdot \frac{V_g \cdot (1 - p/p_0)}{m_s \cdot V_{m,l}}} \quad (1.105)$$

In der BET-Darstellung $y(p/p_0)$ bedeutet die vereinfachte BET-Gl.(1.97), dass der Ordinatenabschnitt a vernachlässigt und die BET-Gerade durch den bei p/p_0 gemessenen Wert für V_g und den Ordinatenursprung gelegt wird. Die Abweichung von der Auswertung nach BET liegt im Allg. innerhalb des Streubereiches der Messwerte [107] (DIN 66 132).

1.2.5.2.3 Probenvorbehandlung und Platzbedarf $A_{M,g}$

Vor der Durchführung von Sorptionsmessungen müssen an der Feststoffprobe adsorbierte Verunreinigungen, wie z.B. Wasser, entfernt werden. Dazu wird die Probe unter Vakuum oder einem Inertgas aufgeheizt. Meist werden Temperatu-

ren von 110 bis 130°C verwendet. Hohe Temperaturen verbessern die Desorption, erhöhen jedoch die Gefahr von Oberflächenveränderungen (Sintern, thermisches Zersetzen usw.). Der erreichte Oberflächenzustand hängt von den gewählten Desorptionsbedingungen und deren zeitlicher Dauer ab. Reproduzier- und vergleichbare Oberflächenmessungen lassen sich nur erzielen, wenn die Probenvorbehandlung unter denselben Bedingungen durchgeführt wird. Bei Angabe eines mit einem bestimmten Gerät ermittelten Zahlenwertes für die spezifische Oberfläche ist daher stets die Probenvorbehandlung mit anzugeben. Eine weitere Problematik in der Berechnung des Zahlenwertes der Oberfläche A_S bildet die Annahme eines Zahlenwertes für den Platzbedarf $A_{M,g}$ eines Moleküls [91]. Der verwendete Zahlenwert ist deshalb ebenfalls anzugeben (siehe auch [W. Kast: Adsorption aus der Gasphase]), Tab. T 1.4):

Tabelle T 1.4: Flächenbedarf und Molekülgrößen

Stoff	Molekülgrößen* $d_{M,g}$ in 10^{-10} m	molekularer Flächenbedarf** $A_{M,g}$ in 10^{-20} m ²
CH ₄ , CH ₃ OH	3,0 ... 4,0	18,1
C ₄ H ₁₀ , C ₆ H ₆	6,4 ... 6,7	32,0
CO ₂	2,8	17,0
H ₂ O, NO	2,6 ... 4,0	12,5
N ₂	3,0 ... 4,0	16,2
O ₂	2,8	6,2
H ₂	2,4	4,5
He	2,0	3,1

zwischen * und ** differieren die Werte z. T. erheblich (siehe kritische Moleküldurchmesser bei Molekularsieben)

Die Abschätzungen aus dem Molvolumen in m³/kmol der kondensierten Adsorptionschichten liefert

$$V_{m,l} = M_g / \rho_l, \quad (1.106)$$

M_g Molmasse des **Adsorptives** (Gases der Umgebung)

ρ_l Dichte des **Adsorpts** (Phasenänderung des sorbierten Gases zu kondensierten Schichten mit flüssigkeitsanalogem Verhalten, z.B. = 808,6 kg/m³ N₂ bei T = 77,4 K und Sättigungsdruck $p_0 = 101$ kPa)

wobei die Packungsdichte der Moleküle in der kondensierten Schicht zu berücksichtigen ist:

$$V_{Mol,l} = (1 - \varepsilon_{M,l}) \cdot V_{M,l} = (1 - \varepsilon_{M,l}) \cdot M_g / \rho_l. \quad (1.107)$$

$1 - \varepsilon_{M,l}$ Packungsdichte der Moleküle des flüssigkeitsanalogem Adsorpt l

Der Durchmesser kugelförmiger Moleküle ist dann

$$d_{M,l} = \left(\frac{6 \cdot (1 - \varepsilon_{M,l,v}) \cdot M_g}{\pi \cdot \rho_l \cdot N_A} \right)^{1/3} \quad (1.108)$$

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Moleküle/mol AVOGADRO-Zahl

und der näherungsweise quadratische Platzbedarf eines kugelförmigen Adsorptmoleküls bei dichter Kugelpackung $1 - \varepsilon_{M,l} = \pi / (3\sqrt{3}) = 0,6046$, $\varepsilon_{M,l} = 0,3954$ (Kugeln auf Lücke angeordnet mit einer mittleren Flächenkoordinationszahl 6, s. Abschnitt 1.3 und Folie 1.33) ist

$$A_{M,g} = d_{M,l}^2 = \left(\frac{6 \cdot (1 - \varepsilon_{M,l}) \cdot M_g}{\pi \cdot \rho_l \cdot N_A} \right)^{2/3} = \left(\frac{2 \cdot M_g}{\sqrt{3} \cdot \rho_l \cdot N_A} \right)^{2/3} = 1,1006 \cdot \left(\frac{M_g}{\rho_l \cdot N_A} \right)^{2/3} \quad (1.109)$$

z.B. für Stickstoff N_2 bei $T = 77,4$ K

$$A_{M,N_2} \approx 1,1 \cdot \left(\frac{28 \text{ kg / kmol}}{808,6 \text{ kg / m}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{26} \text{ Moleküle / kmol}} \right)^{2/3} = 0,164 \text{ nm}^2.$$

Benutzt werden $A_{M,N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ (s. DIN 66 131) und der Moleküldurchmesser, folgt mit $d_{M,N_2} \approx 0,4 \text{ nm}$ oder für Wasser bei $\theta = 20^\circ\text{C}$:

$$A_{M,H_2O} \approx 1,1 \cdot \left(\frac{18 \text{ m}^3}{1000 \cdot 6,022 \cdot 10^{26}} \right)^{2/3} = 0,106 \text{ nm}^2 \text{ bzw. } d_{M,H_2O} \approx 0,326 \text{ nm}.$$

1.2.5.2.4 Messgeräte

Die wichtigste Methode zur Bestimmung des Sorbatvolumens ist die **volumetrische Methode**. Dabei wird das Sorbatvolumen aus der Druckerniedrigung der Gasphase beim Sorptionsvorgang bestimmt.

Bei der **gravimetrischen Methode** wird der Massenzuwachs der Probe durch die Sorbatmasse in Abhängigkeit von p/p_0 gewogen.

Während bei den gravimetrischen Methoden die Sorbatmenge direkt an der Probe ermittelt wird, bestimmt man die Adsorptmenge bei den **volumetrischen Methoden** aus der Druckänderung der Umgebungsphase.

Außer der Druckänderung lässt sich die adsorbierte Menge auch aus einer Konzentrationsänderung der Umgebungsphase oder durch Messen der beim Sorptionsvorgang umgesetzten Energie (Mikrokalorimeter) ermitteln. Eine Zusammenstellung von Adsorptionsisothermen (s. [108]). Für Routinemessungen besonders interessant sind die sog. Einpunktgeräte.

1.2.6 Partikelformmerkmale und Partikelformanalyse

Viele Eigenschaften der Einzelkörner und vor allem der Körnerkollektive (als ruhende, bewegte oder fließende Schüttung sowie als Suspension) hängen neben der Größe auch von der Partikelform bzw. Partikelformverteilung ab. Dafür sind die

- Sinkgeschwindigkeit von Einzelkörnern in einem Fluid,
- das **Siebverhalten** eines Körnerkollektivs
- das **Fließverhalten und die Verdichtbarkeit** eines Schüttgutes sowie
- die **rheologischen Eigenschaften** von Suspensionen

wenige Beispiele.

Weiterhin ist eine größere Anzahl von **Formfaktoren** vorgeschlagen worden (siehe z.B. /86/ bis /89/). Sie haben unter Berücksichtigung der jeweils angestrebten Aussage eine unterschiedliche Verbreitung gefunden. Diese Formfaktoren sind im Allgemeinen als **dimensionslose Verhältnisse** messbarer Partikeleigenschaften definiert (Tab. T 1.5).

Tabelle T 1.5: Formfaktoren isometrischer Partikel und Schüttgüter

Körperform	Größenverh. d_V/a	Formfaktor ψ_A
Kugel	1	1
Würfel	1,241	0,806
Quader $a * a * 2 a$	1,563	0,767
Quader $a * a * 10 a$ (Stab)	2,673	0,534
Quader $a * a * 0,1 a$ (Scheibe)	0,576	0,435
Quader $a * a * 0,01 a$ (Blatt)	0,267	0,110
Zylinder $h = d$	1,145	0,874
Zylinder $h = 2 d$	1,442	0,832
Zylinder $h = 10 d$ (Stab)	2,466	0,579
Zylinder $h = 100 d$ (Faden)	5,313	0,281
Zylinder $h = d/2$	0,909	0,826
Zylinder $h = d/10$ (Scheibe)	0,531	0,471
Tetraeder (Dreieckspyramide)	0,608	0,670
Schüttgut		Messwerte
Zucker		0,85
Flugstaub		0,82
Sand		0,70
Kakaopulver		0,61
Kohlenstaub		0,61
Zement		0,57
Glimmerstaub		0,11

Untergliedern lassen sie sich in geometrische und dynamische Formfaktoren.

Geometrieverhältnisse für stückiges Material: (Folie 1.29)

Wadell /91/ definierte einen Partikelformfaktor ψ_A (Sphärizität), der das **Verhältnis der Oberfläche $A_{S,K}$ einer volumengleichen Kugel zur tatsächlichen Partikeloberfläche $A_{S,P}$** darstellt (Folie 1.30):

$$\psi_A = \frac{A_{S,K}}{A_{S,P}} = \frac{\pi \cdot d_V^2}{A_{S,P}} \quad (1.110)$$

mit den volumen- $d_V = \sqrt[3]{6V_P / \pi}$ und oberflächenäquivalenten Durchmessern $d_S = \sqrt{A_{S,P} / \pi}$ folgt auch

$$\psi_A = \left(\frac{d_V}{d_S} \right)^2 = \frac{\pi \cdot (6 \cdot V_P / \pi)^{2/3}}{A_{S,P}} \quad (1.111)$$

z.B. für einen Würfel der Kantenlänge a:

$$\psi_A = \frac{\pi \cdot \left(\frac{6 \cdot V_P}{\pi} \right)^{2/3}}{A_{S,P}} = \frac{\pi \cdot \left(\frac{6 \cdot a^3}{\pi} \right)^{2/3}}{6 \cdot a^2} = \frac{\pi \cdot (6/\pi)^{2/3} \cdot (a^3)^{2/3}}{6 \cdot a^2} = \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} = 0,806$$

oder allgemein für den Quader $a \cdot b \cdot c \equiv a \cdot (b/a) \cdot a \cdot (c/a) \cdot a$: (1.112)

$$\psi_A = \frac{\pi \cdot \left(\frac{6 \cdot a \cdot (b/a) \cdot a \cdot (c/a) \cdot a}{\pi} \right)^{2/3}}{2 \cdot a \cdot (b/a) \cdot a + 2 \cdot a \cdot (c/a) \cdot a + 2 \cdot (b/a) \cdot a \cdot (c/a) \cdot a} = \frac{\pi \cdot \left(\frac{6 \cdot (b/a) \cdot (c/a)}{\pi} \right)^{2/3}}{2 \cdot (b/a) + (c/a) + (b/a) \cdot (c/a)}$$

der für einen Zylinder $h/d = 1$:

$$\psi_A = \frac{\pi \cdot \left(\frac{6 \cdot \pi d^2 h}{\pi 4} \right)^{2/3}}{\pi d h + 2 \cdot \frac{\pi}{4} d^2} = \frac{\left(\frac{3}{2} \cdot (h/d) \right)^{2/3}}{(h/d) + 0,5} = 0,874.$$

Relativ genau und reproduzierbar lässt sich die Kontur von Einzelkörnern mittels vom **Schwerpunkt ausgehender Polarkoordinaten** beschreiben /85//94/ bis /96/ (Folie 1.31.13a).

In Folie 1.31.13b ist dies für eine Partikelquerschnittsfläche geschehen. Dabei wird im Allgemeinen so vorgegangen, dass der Radius r auf den Radius R des flächengleichen Kreises bezogen wird /97/. Die Kurve $r(\phi)/R$ lässt sich durch die **Fourier-Reihe**

$$\frac{r(\phi)}{R} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^N A_K \cdot \sin(k \cdot \phi + \delta_k) \quad (1.113)$$

darstellen. Dafür genügt gegebenenfalls schon eine **geringe Anzahl N** zur hinreichend genauen Rekonstruktion des Partikelprofils. Die Größe des Koeffi-

zienten liefert Informationen über die Partikelform, wie es in Folie 1.31.13c angedeutet ist /97/. **Je unregelmäßiger eine Partikelumrandung ist, desto mehr Koeffizienten** sind zur Beschreibung erforderlich. Bemerkenswert ist auch, dass sich häufig der Verlauf von

$$\lg A_k = f(\lg k) \quad (1.114)$$

näherungsweise als **Gerade** darstellen lässt (Folie 1.31.13d) /98/. Weiterhin lassen sich aus den Fourier-Koeffizienten A_k Formparameter berechnen /86//99/ bis /102/. Schwierigkeiten bereitet es jedoch, einen Zusammenhang zwischen den Fourier-Koeffizienten und technologisch interessierenden Eigenschaften herzustellen. Dafür existieren bisher lediglich empirische Ansätze /102/. Es sind auch entsprechende Methoden zur Beschreibung der **dreidimensionalen Partikelgestalt** entwickelt worden /97//103/.

Eine weitere Methode zur Beschreibung der Unregelmäßigkeit einer Partikelkontur gelingt mit Hilfe der **fraktionären (d.h. nicht ganzzahligen) Dimension** (siehe z.B. /104/ bis /107/). Die Länge der Profillinie eines Partikels lässt sich näherungsweise durch die Länge L eines Polygonzuges mit der Seitenlänge λ beschreiben (Folie 1.31.14a). Die Länge des Polygonzuges wird mit der tatsächlichen Länge der Profillinie umso besser übereinstimmen bzw. die **Unregelmäßigkeiten** der Kontur werden umso detaillierter erfasst, desto **kleiner** λ ist. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen der Länge L und der Seitenlänge λ des Polygonzuges (Folie 1.31.14):

$$L = K \cdot \lambda^{1-D} \quad (1.115)$$

K und D sind positive Konstanten, die die Unregelmäßigkeit der Kontur charakterisieren. Nach der Theorie des Fractals /104/ ist dieser die Dimension D zuzuordnen. D nimmt für Konturen Werte zwischen 1 und 2 an, und zwar ist es umso größer, je unregelmäßiger das Profil ist. Die Dimension einer Partikeloberfläche liegt entsprechend zwischen 2 und 3. Im voll-logarithmischen Koordinatennetz liefert Gl.(1.115) eine Gerade mit dem Anstieg $(1-D)$. Zweckmäßigerweise bezieht man λ auf die Partikelgröße, z. B. den Feret-Durchmesser d_F (Folie 1.6.1).

1.3 Packungszustand von Partikeln

Die stoffliche Zusammensetzung wird durch die Mengenanteile der Komponenten k oder Phasen gekennzeichnet. Bei grobdispersen Stoffsystemen weist man vorwiegend die Mengenanteile der kontinuierlichen und grobdispersen Phasen aus.

Massenanteile bezogen auf die Gesamtmasse

$$\mu_K = \frac{m_k}{m_{\text{ges}}} \quad (1.116)$$

oder als **Beladung**

$$X_k = \frac{m_k}{m_{k+1}}, \quad (1.117)$$

wenn k und k+1 die Komponenten bzw. Phasen kennzeichnen. Für die Umrechnung gilt, wenn beispielsweise für ein Zweikomponentenstoffsystem gilt $m_{\text{ges}} = m_1 + m_2$

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{X_1 \cdot m_2}{X_1 \cdot m_2 + m_2} = \frac{X_1}{1 + X_1} \quad (1.118)$$

$$X_1 = \frac{m_1}{m_2} = \frac{m_1}{m_{\text{ges}} - m_1} = \frac{\mu_1 \cdot m_{\text{ges}}}{m_{\text{ges}} - \mu_1 \cdot m_{\text{ges}}} = \frac{\mu_1}{1 - \mu_1}. \quad (1.119)$$

Oftmals ist es zweckmäßig die **Volumenanteile**

$$\varphi_k = \frac{V_k}{V_{\text{ges}}} \text{ bzw. } \varphi_s = \frac{V_s}{V_{\text{ges}}} \quad (1.120)$$

φ_s Feststoffvolumenanteil mit s - solid, p - Partikel, d - disperse Phase zu benutzen, um insbesondere über die möglichen Bewegungszustände und Packungszustände Aussagen treffen zu können. Diese werden wesentlich von den Partikelkontaktabständen beeinflusst. Zur Verdeutlichung soll folgendes einfaches **Würfelzellenmodell** dienen:

$$l = d + 2 \cdot a / 2,$$

$$\varphi_s = \frac{V_s}{V} = \frac{\pi \cdot d^3}{6 \cdot l^3} = \frac{\pi \cdot d^3}{6 \cdot (d + a)^3}.$$

Mit einem relativen Partikelabstand k_a analog der KNUDSEN-Zahl

$$k_a = \frac{a}{d} \quad (1.121)$$

und einer dem kubischen Packungsmodell monodisperser Kugeln entsprechenden maximalen Packungsdichte $\varphi_{s,\text{max}} = \pi/6 = 0,5326$ erhält man:

$$\boxed{\varphi_s = \frac{\varphi_{s,\text{max}}}{(1 + k_a)^3}} \quad \text{bzw.} \quad (1.122)$$

$$k_a = \sqrt[3]{\frac{\varphi_{s,\text{max}}}{\varphi_s}} - 1. \quad (1.123)$$

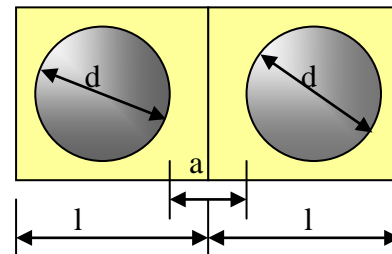


Bild 1.6: Partikelabstände in einer monodispersen kubischen Packung

Grobdisperse Stoffsysteme mit eingeschränkter Partikelbeweglichkeit, d.h. Partikelabstand $a \rightarrow 0$, werden **Packungen (z.B. Schüttgüter, Agglomerate,**

Erböden oder sog. Lockergesteine) genannt, wenn die Feststoffpartikeln in einem fluiden Dispersionsmittel (kontinuierlichen Phase, Index f = fluid) angeordnet sind und heißen **Schäume**, wenn die disperse Phase aus Gasblasen besteht.

Der Volumenanteil der kontinuierlichen Phase (hier auch Index k) = Hohlraum- oder Lückenvolumenanteil (Index ε) stellt die **äußere Volumenporosität** oder **Porosität** (Lückenanteil) dar:

$$\varepsilon = \frac{V_\varepsilon}{V_{\text{ges}}} = \frac{V_f}{V_f + V_s} \quad (1.124)$$

Die **Packungsdichte** $1 - \varepsilon = \varphi_s$ ist dann der Feststoffvolumenanteil (Fluidmasseanteil $X_f = m_f/m_s$)

$$1 - \varepsilon = \varphi_s = \frac{V_s}{V_{\text{ges}}} = \frac{m_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}} \cdot (m_s + m_f) / V_s} = \frac{\rho_b}{\rho_s \cdot (1 + X_f)} \quad (1.125)$$

$$\rho_s = m_s / V_s - \text{Feststoffdichte (s} \equiv \text{p)}, \quad (1.126)$$

wenn die **Schüttgutedichte** (b - bulk), die sich einfach durch Auswägen experimentell ermitteln lässt (gewöhnlich $X_f \rightarrow 0$, da $m_f \ll m_s$ bei Luft),

$$\rho_b = \frac{m_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}} \quad (1.127)$$

ist. Bei einem locker aufgeschütteten Partikelsystem erhält man die **Schüttdichte** $\rho_{b,0}$ für die geringste Packungsdichte $1 - \varepsilon_0 = \rho_{b,0} / \rho_s$.

Die **Feststoffdichte** ρ_s von Partikeln lässt sich ebenfalls durch Auswägen der Partikelmassen m_s und der Messung der Partikelvolumen V_s mittels

- **Flüssigkeitspyknometer** (bei kompakten Partikeln) oder besser
- **Heliumpyknometer** bei porösen Partikeln

ermitteln (Folie 1.32). Die **gesamte Feststoffdichte** ρ_s eines Stoffsystems aus n_k Komponenten oder Phasen der Dichten $\rho_{s,k}$ ist mit den Volumenanteilen φ_k :

$$\rho_s = \sum_{k=1}^{n_k} \rho_{s,k} \cdot \varphi_k \quad (1.128)$$

Von der äußeren ist die **innere Volumenporosität** - der Volumenanteil der kontinuierlichen Phase in den einzelnen Partikeln (Risse, Poren) - und die **Flächenporosität** (Flächenanteil der Hohlräume in einer Schnittfläche) abzugrenzen.

Ausgehend von der Partikel- oder Schüttungsporosität lässt sich ein **Flüssigkeitssättigungsgrad** als Porenflüssigkeitsvolumenanteil definieren:

$$S = \frac{V_{\varepsilon,l}}{V_{\varepsilon,ges}} = \frac{V_s \cdot V_{\varepsilon,l}}{V_{ges} \cdot \frac{V_{\varepsilon,ges}}{V_{ges}} \cdot V_s} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{V_{\varepsilon,l}}{V_s} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{m_l \cdot \rho_s}{\rho_l \cdot m_s} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_l} \cdot X_l.$$

(1.129)

Einflüsse auf die Porosität - und damit sowohl auf die **Porengröße** und **Porengrößenverteilung** - haben:

- Packungsart,
- Partikelgrößenverteilung,
- Belastungsniveau und Partikelkontaktdeformation, Partikeldeformation,
- Haftkräfte zwischen den Partikeln,
- Partikelformverteilung u.a.m.

Man unterscheidet **Zufallsstrukturen** und **regelmäßige** Packungsstrukturen. Zahlenwerte für die äußere Volumenporosität betragen größenordnungsmäßig für **Zufallspackungen** (Tab. T 1.6):

Tabelle T 1.6: Volumenporositäten ausgewählter Feststoffe & Schüttgüter

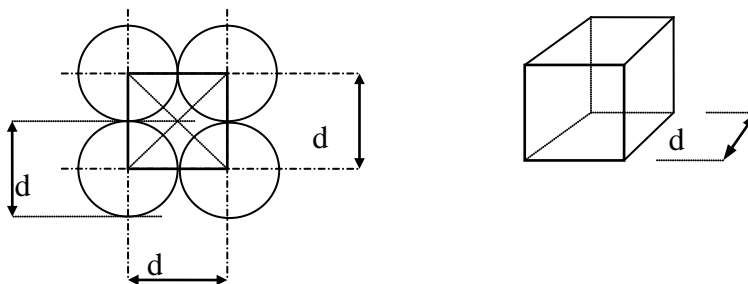
Partikelsystem	Porosität ε
Schüttungen aus	
- Flusssand	0,39 ... 0,4
- Kohlenstaub	0,44 ... 0,66
- Getreidekörner	0,31 ... 0,46
- Raschigringen	0,55 ... 0,75
Filterkuchen	0,5 ... 0,9
Pellets	0,25 ... 0,4
Briketts	0,05 ... 0,2

Bei **vollständigen** bzw. **idealen Zufallspackungen** (Schwerpunktlage und Orientierung der Partikel in jeder räumlichen Richtung sind gleichwahrscheinlich) sind die äußere Volumenporosität und die Flächenporosität gleich - für Kugeln schwankt die Koordinationszahl k zwischen 3 und 8 (siehe unten).

Regelmäßige Packungsstrukturen sind räumliche Partikelanordnungen mit periodischer Wiederholung eines Elementarschemas (Folie 1.33).

Die Anzahl der unmittelbaren Nachbarpartikel = **Koordinationszahl** $6 \leq k \leq 12$ bestimmt die äußere Volumenporosität von gleichgroßen Kugeln:

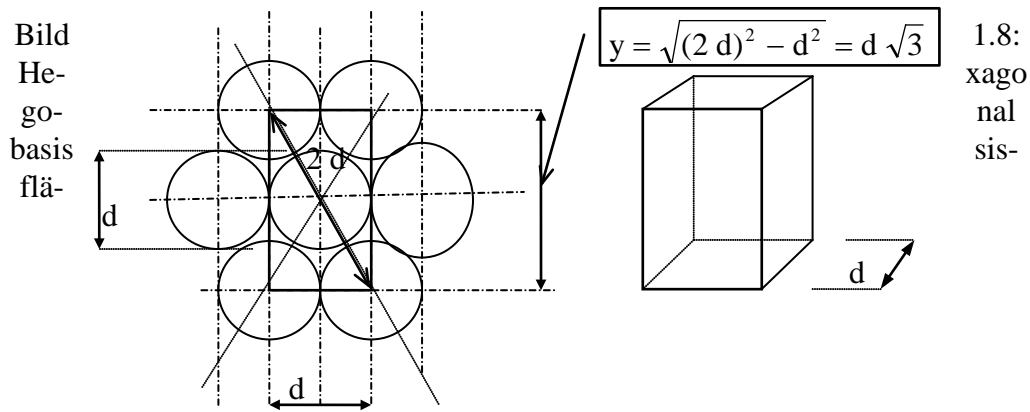
- a) Die einfachste Packung stellt die **kubische Kugelpackung** ($k_A = 4$ Flächennachbarn + $k_V = 2 = (1 \text{ oben} + 1 \text{ unten})$ Volumennachbarn $\Rightarrow k = k_A + k_V = 6$) dar. Für das würfelförmige Elementarbauschema ($a = b = c$) erhält man:

Bild 1.7: Kubische Packung monodisperser Kugeln, $\varepsilon = 0,4764$

$$\varphi_s = 1 - \varepsilon = \frac{8 \cdot \frac{1}{4 \cdot 2} \cdot V_{\text{Kugel}}}{V_{\text{Würfel}}} = \frac{\pi d^3}{6d^3} = \frac{\pi}{6} = 0,5236. \quad (1.130)$$

Sie dient oft als Modell für reale Packungen (siehe Tabelle T 1.6).

- b) Für die Packungsdichte der **hexagonal basisflächenzentrierten** Packung ($k_A = 6$ Flächennachbarn + $k_V = 2 = (1 \text{ oben} + 1 \text{ unten})$ Volumennachbarn $\Rightarrow k = k_A + k_V = 8$, die zweite Schicht liegt direkt über der ersten) erhält man für das quaderförmige ($a = b \neq c$) Elementarbauschema:

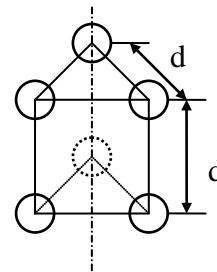


chenzentrierte Packung, $\varepsilon = 0,3954$

$$1 - \varepsilon = \frac{\left(8 \cdot \frac{1}{8} + 2 \cdot \frac{1}{2}\right) V_{\text{Kugel}}}{V_{\text{Quader}}} = \frac{2\pi d^3 / 6}{d^2 \sqrt{3} \cdot d} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} = 0,6046 \quad (1.131)$$

oder auch als ortho-rhombisch basiflächenzentrierte Packung ($a = b \neq c$)

$$1 - \varepsilon = \frac{\left(6 \cdot \frac{1}{12}\right) V_{\text{Kugel}}}{V_{\text{Prisma}}} = \frac{\frac{1}{12} \pi d^3}{\frac{\sqrt{3} d^3}{4}} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} = 0,6046$$



bzw. tetragonal raumzentrierte Packung ($a = b \neq c$)

$$1 - \varepsilon = \frac{\left(8 \cdot \frac{1}{8} + 1\right) V_{\text{Kugel}}}{V_{\text{Quader}}} = \frac{2\pi d^3}{6\sqrt{3} d^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} = 0,6046. \quad (1.132)$$

- c) Für die Packungsdichte der **hexagonal dichtesten** Packung ($k_A = 6$ Flächennachbarn + $k_V = 6 = (3 \text{ oben} + 3 \text{ unten})$ Volumennachbarn $\Rightarrow k = k_A + k_V = 12$, die zweite Schicht liegt in den Lücken der ersten und die dritte Schicht liegt über der ersten, $a = b \neq c$)

$$A_{G, \text{Polyeder}} = \frac{6}{2} d \sqrt{d^2 - d^2 / 4} = \frac{3}{2} d^2 \sqrt{3} \quad \text{und} \quad h_{\text{Polyeder}} = \sqrt{3 \cdot d^2 + 3 \cdot d^2}$$

$$1 - \varepsilon = \frac{(3 + 3 + 3) \cdot V_{\text{Kugel}}}{V_{\text{Polyeder}}} = \frac{9 \cdot \pi \cdot d^3}{6 \cdot \frac{3}{2} \cdot d^2 \sqrt{3} \cdot d \sqrt{6}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,7405 \quad (1.133)$$

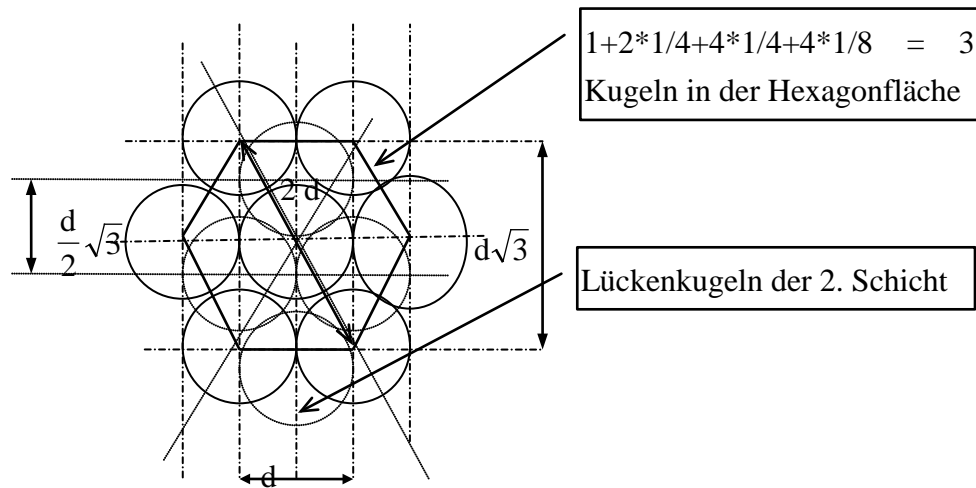


Bild 1.9: Hexagonal dichteste Packung monodisperser Kugeln, $\varepsilon = 0,2595$

oder der **kubisch flächenzentrierten** Packung ($k_A = 4$ Flächennachbarn + $k_V = 8 = (4 \text{ oben} + 4 \text{ unten})$ Volumennachbarn $\Rightarrow k = k_A + k_V = 12$, die zweite Schicht liegt in den Lücken der ersten und die dritte Schicht liegt über der ersten) erhält man für das würfelförmige Elementarbauschema ($a = b = c$):

$$1 - \varepsilon = \frac{(8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}) V_{\text{Kugel}}}{V_{\text{Würfel}}} = \frac{4\pi d^3}{6 (\sqrt{2} \cdot d)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,7405. \quad (1.134)$$

Davon ausgehend lassen sich mit Hilfe der einfach zu handhabenden kubischen Packung recht einfach Abschätzungen zum Einfluss des Feingutanteiles - hier $X_F = \mu_F = m_F / (m_F + m_G)$ - von binären Kugelmischungen regulärer Struktur vornehmen.

(Folie 1.34, Folie 1.35, Folie 1.36, Folie 1.37)

Ein Maß der Porengröße stellt der sog. **mittlere hydraulische Durchmesser** d_h (\equiv mittlerer Kapillardurchmesser), der insbesondere bei der Untersuchung von Durchströmungsproblemen von Packungen eingeführt wurde:

$$d_h = \frac{4 \cdot A_{\text{durchströmt}}}{U_{\text{benetzt}}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot d^2}{4 \cdot \pi \cdot d} \equiv \frac{4 \cdot A_{\text{durchströmt}} \cdot l}{U_{\text{benetzt}} \cdot l} = \frac{4 \cdot V_f}{A_S} \quad (1.135)$$

bzw. unter Berücksichtigung des Hohlraumvolumens $V_\varepsilon = V_f$

$$V_f = A \cdot l = \varepsilon \cdot V_{\text{ges}} = \varepsilon \cdot (V_p + V_f) \quad V_f \cdot (1 - \varepsilon) = \varepsilon \cdot V_p$$

$$V_f = V_p \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (1.136)$$

und Oberfläche $A_S = U \cdot l$ der Kapillaren der Länge l folgt:

$$d_h = \frac{4 \cdot \varepsilon \cdot V_p}{(1 - \varepsilon) \cdot A_s} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{(1 - \varepsilon) \cdot A_{s,v}} \quad (1.137)$$

und da gemäß Gl. $d_{sT} = 6 / A_{s,v}$, ist auch der Zusammenhang zwischen einer Partikelgrößen- und Porengrößenverteilung herstellbar $d_h \equiv d_\varepsilon$

$$\boxed{d_h = d_\varepsilon = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot d_{sT}}{3 \cdot (1 - \varepsilon)}} \quad (1.138)$$

⇒ Aufschluss von Partikelmatrixwerkstoffen

(Folie 1.38)

Zusatzkapitel:

1.4 Probenahme

Die Prozessführung eines Makroprozesses erfordert eine möglichst kontinuierliche und verzögerungsarme Messung des Mengenflusses und der physikalischen Eigenschaften sowie der stofflichen Zusammensetzung in den Prozessein- und -ausgängen. Dabei müssen folgende Messungen vorgenommen werden:

- Phasenbestandteile des Stoffsystems, z.B. Feststoffgehalte in Flüssigkeiten und Gasen, Feuchtemessungen in Schüttungen,
- Merkmale der dispersen Phase, wie Partikelgrößen-, Partikelform- und Partikeldichteverteilung,
- chemische Zusammensetzung der festen Phase,
- gelöste Bestandteile in der fluiden Phase.

Im Zusammenhang mit der automatischen Prozessführung gewinnen Messungen direkt im Stoffstrom bzw. in einem zu diesem Zweck abgetrennten Teilstrom immer größere Bedeutung. Die Prozessmesstechnik in Suspensionen und Schüttungen ist in den vergangenen Jahren stark entwickelt worden. Unter den vielfältigen Messprinzipien, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, bevorzugt man berührungsfreie Methoden, mit denen Probleme wie Verschleiß und Ansatzbildung besser beherrscht werden.

In vielen Fällen ist aber eine direkte Messung im Stoffsystem nicht ohne weiteres möglich oder nicht sinnvoll. Dann müssen die physikalischen und stofflichen Werte über den Umweg der Probenahme ermittelt werden. Der Begriff der Probenahme schließt die Entnahme und die Verarbeitung von Proben für die Stoffwertgewinnung ein [4.3] (Folie 1.39).

Das grundlegende Ziel der Probenahme besteht letztlich in der Gewinnung einer Analysenprobe, die mit dem Prüfgut hinsichtlich der zu prüfenden Eigenschaft innerhalb eines festgelegten Vertrauensbereiches übereinstimmt. Eine solche Probe wird repräsentativ genannt. Dazu wird dem Prüfgut vorgegebenen Umfangs eine bestimmte Anzahl von Einzelproben festgelegter Masse entnommen.

Es lassen sich die Probenahme von Hand, die mechanisierte und die automatisierte Entnahme mit Hilfe von Probenentnahmegerten unterscheiden. Die mittels der gleichen Entnahmeart gewonnenen Einzelproben werden zu einer oder mehreren Sammelproben vereinigt. Die Probenaufbereitung, d.h. die Aufbereitung der Sammelprobe bis zur Endprobe für die Analyse, besteht in Abhängigkeit von den Erfordernissen der Merkmalswertgewinnung entweder nur in ei-

nem Mischen und Teilen (z.B. für die Partikelgrößenanalyse) oder zusätzlich in einem Zerkleinern vor dem Mischen und Teilen (z.B. für die chemische Analyse). Erforderlichenfalls ist noch ein Trocknen vorgeschaltet. Im Allgemeinen gelangt man in mehreren aufeinander folgenden Stufen der genannten Prozesskombinationen zur erforderlichen Menge der Endprobe. Das Gesamtprobenahmeverhältnis eines Probenahmeverganges, d.h. das Verhältnis von Endprobenmenge zu Prüfgutmenge, liegt gewöhnlich in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-8} (Folie 1.40).

Besondere Bedeutung im Hinblick auf die Gewinnung einer repräsentativen Probe besitzt die Verteilung des jeweils interessierenden Prüfmerkmals über das gesamte Prüfgut. Probleme bieten in dieser Hinsicht körnige Stoffe, bei denen bestenfalls stochastische Homogenität gegeben ist (s. Abschn. 7). Hierzu kommen bei Mengenströmen die zeitlichen Schwankungen der Zusammensetzung, die von der Vorgeschichte des Gutes herrühren.

Um bei solchen heterogenen Prüfgütern zu repräsentativen Proben zu gelangen, müssen bestimmte Grundregeln hinsichtlich

- der Masse der Sammelprobe,
 - der notwendigen Anzahl der Einzelproben und
 - der Methode für ihre Entnahme aus dem Prüfgut
- eingehalten werden.

Die **Entnahme von Einzelproben** und deren **Vereinigen zu einer Sammelprobe** stellt im mathematisch-statistischen Sinne die Entnahme einer Stichprobe aus einer Grundgesamtheit dar. Somit lassen sich die Methoden der mathematischen Statistik für die Parameter- und Bereichsschätzung anwenden (s. z.B. [4.8, 4.17, 4.231]). Hierbei geht es insbesondere darum, den unbekanntem Erwartungswert des interessierenden Merkmals im Prüfgut mit Hilfe des arithmetischen Mittelwertes zu schätzen und eine vorgegebene Genauigkeit bzw. Sicherheit des Schätzwertes durch Gewährleistung eines bestimmten Vertrauensintervalles einzuhalten.

In der Praxis wird für die Bestimmung des mittleren Merkmalwertes eines Prüfgutes eine maximal zulässige Fehlergrenze vorgegeben. Der mittels Probenahme gefundene Merkmalmittelwert gilt nur dann als verbindlich für das untersuchte Prüfgut, wenn er mit einer geforderten statistischen Sicherheit innerhalb der festgelegten Fehlergrenze liegt. Für die Gewährleistung der geforderten Genauigkeit ist es ohne Bedeutung, ob die entnommenen Einzelproben getrennt analysiert oder das Merkmal nur einmal an einer Sammelprobe bestimmt wurde. Im letzten Falle muss durch geeignete Voruntersuchungen überprüft werden, ob die vorgesehene Probenahmemethode die Einhaltung der Fehlergrenze garantiert. Die Fehlergrenze wird man im Allgemeinen um so kleiner

wählen, bzw. die statistische Sicherheit um so größer, je umfangreicher die ökonomischen Auswirkungen sind, die durch ungenaue Messwerte eintreten können. Es versteht sich von selbst, dass der ökonomische Nutzen einer schärferen Aussage über den geschätzten Erwartungswert in einem vernünftigen Verhältnis zum Mehraufwand bei der Probenahme und Analyse stehen muss.

Voraussetzung für die Anwendung statistischer Methoden ist, dass bei der Probenahme nur die unvermeidbaren zufälligen Fehler auftreten und systematische Fehler weitestgehend vermieden werden. Das bedeutet unter anderem, dass die Prüfgutmasse ausreichend groß sein muss und ein bestimmtes Probenentnahmeverhältnis, d.h. Verhältnis der Sammelprobenmenge zur Prüfgutmenge, nicht unterschritten werden darf. Weiterhin muss bei der Entnahme der Einzelproben durch geeignete technische Maßnahmen das Zufallsprinzip gewährleistet werden, so dass jeder Teil (Einzelpartikel, Teilvolumen) des repräsentativen Gutquerschnittes die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzt, in die Probe zu gelangen.

Es muss noch einmal unterstrichen werden, dass der Probenahme innerhalb des gesamten Messwerterfassungssystems besondere Beachtung gebührt. Vor allem das Problem der Probenentnahme wird oft unterschätzt, da Probenentnahmefehler schwer zu erkennen sind und vielfach erst in ihren Auswirkungen sichtbar werden. Das Kriterium für die Beurteilung einer Probenahmemethode ist ihre Eignung, systematische Fehler zu vermeiden und zufällige Fehler auf das erforderliche Maß zu reduzieren.

Ökonomische Kriterien sind nur bei der Festlegung des maximal zulässigen Fehlers eines Qualitätsmerkmals heranzuziehen.

Im Folgenden wird kurz auf die Festlegung der Probenahmeparameter und die technische Realisierung der Probenahme eingegangen. Die Ausführungen beziehen sich vorrangig auf körnige Stoffe.

Für ein binäres Partikelgemisch der Komponenten 1 und 2 gilt für den stochastischen Grundfehler ausgedrückt als bezogene Varianz (Variationskoeffizient) des Massegehaltes μ_j eines Merkmalbestandteiles eines Partikels j des Prüfgutes:

$$\left(\frac{\sigma_\mu}{\bar{\mu}} \right)^2 = \frac{1-P}{P} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mu_j - \mu}{\mu} \cdot \frac{m_j}{m_{ges}} \right)^2 \quad (1.139)$$

m_j Partikelmasse

μ Merkmalsgehalt des Prüfgutes (Erwartungswert)

$\bar{\mu}$ Merkmalsgehalt der Sammelprobe (geschätzter Erwartungswert)

n Gesamtpartikelanzahl im Prüfgut

Der Σ -Term beschreibt die Streuung des Merkmalsinhaltes der Einzelpartikeln im Sinne einer sog. „**Strukturheterogenität**“. Für die Entnahmewahrscheinlichkeit lässt sich das Probenahme-Masseverhältnis

$$P = \frac{m_p}{m_{ges}} \quad (1.140)$$

setzen sowie bei Kugelform der Partikeln j

$$m_j = \rho_{sj} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_j^3 \quad (1.141)$$

Normalerweise muss nun das Prüfgut in $i = 1 \dots n_i$ Partikelgrößenklassen und diese wiederum in $k = 1 \dots n_k$ Dichteklassen unterteilt werden:

$$\left(\frac{\sigma_\mu}{\bar{\mu}} \right)^2 = \left(\frac{1}{m_p} \frac{1}{m_{ges}} \right) \cdot \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^{n_i} d_i^3 \sum_{k=1}^{n_k} \rho_{sk} \cdot \left(\frac{\mu_{ik} - \mu}{\mu} \right)^2 \cdot \frac{m_{ik}}{m_{ges}} \quad (1.142)$$

m_{ik} Masse der k-ten Dichteklasse in der i-ten Größenklasse

Problematisch sind praktisch bei der Probenahme und Analytik ohnehin die maximalen Stück- oder Partikelgrößen. Daher soll unter Beachtung der maximalen Partikelgröße d_{95} und einer mittleren Dichte wiederum vereinfacht werden:

$$\left(\frac{\sigma_\mu}{\bar{\mu}} \right)^2 = C_P \cdot \left(\frac{1}{m_p} \frac{1}{m_{ges}} \right) \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3 \cdot \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mu_j - \mu}{\mu} \right)^2 \quad (1.143)$$

C_P Probenahmefaktor

Umgestellt nach der Probemasse erhält man nun

$$m_p = \frac{C_P \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3 \cdot \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mu_j - \mu}{\mu} \right)^2}{\left(\frac{\sigma_\mu}{\bar{\mu}} \right)^2 + \frac{C_P \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3 \cdot \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mu_j - \mu}{\mu} \right)^2}{m_{ges}}} \quad (1.144)$$

Die Sammelprobenmasse bestimmt das Grundniveau des Probenentnahmefehlers. Die erforderliche theoretische Mindestmasse der Sammelprobe wächst proportional zur 3. Potenz der oberen Partikelgröße des Prüfgutes.

Außerdem wirken sich

- die Breite der Partikelgrößenverteilung,
 - die Partikelform,
 - des Einfluss des Aufschlussgrades
 - sowie bei der Probenahme zur Ermittlung von stofflichen Eigenschaften die stoffliche Zusammensetzung der einzelnen Körner
- auf die Mindestprobenmasse aus.

Diese Einflüsse hat GY in einem modifizierten Modell für die Mindestmasse einer Sammelprobe $m_{SP, \min}$ erfasst (Folie 1.41):

$$m_{SP, \min} = C_{Gy, \text{mod}} \cdot \frac{\lambda_{1-n, 1-\alpha}^2 \cdot \mu_j^2}{\left(\frac{\Delta\mu_j}{\bar{\mu}_j}\right)^2 + \frac{C_{Gy, \text{mod}} \cdot \mu_j^2 \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3}{m_{ges}}} \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3 \quad (1.145)$$

oder entsprechend dem Entnahmeverhältnis Gl.(1.140):

$$m_{SP, \min} = C_{Gy, \text{mod}} \cdot \frac{\lambda_{1-n, 1-\alpha}^2 \cdot \mu_j^2 \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3}{m_{ges} \cdot \left(\frac{\Delta\mu_j}{\bar{\mu}_j}\right)^2 + C_{Gy, \text{mod}} \cdot \mu_j^2 \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3} \cdot m_{ges} \quad (1.146)$$

Bei meist sehr großer Prüfutmasse m_{ges} kann der letzte Term unter dem Bruchstrich der oberen Gl.(1.145) entfallen, so dass:

$$m_{SP, \min} = C_{Gy, \text{mod}} \cdot \frac{\lambda_{1-n, 1-\alpha}^2 \cdot \mu_j^2}{\left(\frac{\Delta\mu_j}{\bar{\mu}_j}\right)^2} \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3 \quad (1.147)$$

wobei

$\lambda_{1-n, 1-\alpha} = 2$ Schranke des Vertrauensintervalles bei einer (kleinsten) Probenanzahl $n = 60$ und einer $1 - \alpha = 95$ %-igen Sicherheit (für $n \rightarrow \infty \Rightarrow$ Normalverteilung; ansonsten $t_{1-n, 1-\alpha}$ der Student-Verteilung verwenden)

μ_j Masseanteil der interessierenden Hauptkomponente j (muss durch Voruntersuchungen ermittelt oder geschätzt werden)

$\bar{\rho}_s = \sum_{k=1}^{n_k} \rho_{sk} \cdot \mu_k$ mittlere Feststoffdichte für k Dichte-Komponenten

$\frac{\Delta\mu_j}{\bar{\mu}_j} = 0,05$ zulässiger relativer Fehler des Mittelwertes $\bar{\mu}_j$

und mit einem modifizierten stoffabhängigen Probenahmefaktor:

$$C_{Gy, \text{mod}} = C_A \cdot C_V \cdot C_{AS} \cdot C_\mu, \quad (1.148)$$

$$C_A = V_{\text{Partikel}} / V_{\text{Würfel}} = V_{Pi} / d_{mi}^3 = \mathbf{0,2...0,7}. \quad (1.149)$$

Stück- oder Partikelformfaktor der Klasse i (Bezug Würfel !)

$C_A = \pi/6 = 0,524$	Kugel,
$\Rightarrow C_A \approx 0,5$	da meist kugelig
$C_A = 1$	Würfel,
$C_A = 0,2$	plattig flach o. stabförmig

z.B. für $l/d = 2$

$$C_A = \frac{\pi \left(\frac{l}{l/d} \right)^2 \cdot l}{4l^3} = \frac{\pi}{4 \left(\frac{l}{d} \right)^2} \approx 0,2$$

C_V Stück- oder Partikelgrößenverteilungsparameter, kennzeichnet die Breite der Verteilung der Klassen i

$$C_V = \sum_i \frac{d_{mi}^3}{d_{95}^3} \cdot \mu_i = d_m^3 / d_{95}^3 \quad (1.150)$$

D.h., in Gl.(1.147) müsste eigentlich stehen d_m^3 , da $C_V \cdot d_{95}^3 \equiv d_m^3$

d_{95}/d_5	1	1 ... 2	2 ... 4	> 4
C_V	1	0,75	0,5	0,17... 0,25 ...0,4

C_{AS} **Aufschlussparameter** (Folie 1.42)

$$0 \leq C_{AS} \leq C_{AS, \max} = 1$$

$$C_{AS} = \sqrt{d_{AS} / d_{95}} \quad (1.151)$$

d_{AS} Aufschlussstück- oder -partikelgröße der interessierenden Komponente, bei der 100% Aufschlussgrad

d_{95}/d_{AS}	≤ 1	2	5	10	20	50	100	200	500	1000
C_{AS}	1	0,71	0,45	0,32	0,22	0,14	0,1	0,07	0,05	0,03

Problem: Je schlechter der Aufschluss je kleiner die notwendige Probemenge.

(Dies ist aber m.E nicht sinnvoll, da mit ungleichmäßigerer Stückform, steigender Stückgrößenverteilungsbreite und größerer Abweichung vom Aufschluss, d.h. zunehmender Heterogenität, die erforderliche Mindestprobenmasse wohl ansteigen müsste !!!)

C_μ Parameter zur Kennzeichnung der Zusammensetzung μ_j

$$0 \leq C_\mu \leq C_{\mu, \max}$$

Die 0 gilt für ideale Homogenität.

$$C_{\mu, \max} = \frac{(1-\mu_j)}{\mu_j} \cdot \left[(1-\mu_j) \frac{\rho_{sj}}{\bar{\rho}_s} + \frac{1}{\bar{\rho}_s} \sum_k \rho_{sk} \cdot \mu_{jk} \right] \quad (1.152)$$

bzw. wenn alle k Dichteklassen in einer Ersatzkomponenten zusammengefasst werden:

$$C_\mu = \frac{1-\mu_j}{\mu_j} \cdot \left[(1-\mu_j) \frac{\rho_{sj}}{\bar{\rho}_s} + \mu_j \right] \quad (1.153)$$

Für sehr geringe Gehalte (z.B. Schadstoffe o. Verunreinigungen) sind $\mu_j \ll 1$ und mit $\rho_{s_j} \approx \bar{\rho}_s$ gilt:

$$C_\mu \approx 1/\mu_j,$$

d.h. $m_{SP, \min} \sim 1/\mu_j$.

Gl.(1.147) führt zu Entnahmeverhältnissen (-wahrscheinlichkeiten) von

$$\frac{m_{SP, \min}}{m_{ges}} = 0,001..0,1. \quad (1.154)$$

Bei sehr heterogenen Gütern, z.B. Recyclingmaterialien, kann es praktisch bis zu 20 % der Prüfgutmasse betragen.

1.4.1 Auswahl der Probenentnahmemethode

Die Probenentnahmemethode legt die Verteilung der Entnahmestellen für die Einzelproben über das Prüfgut fest. Hierbei ist im besonderen Maße die großräumige (bzw. langzeitliche) Verteilungsstruktur des Prüfmerkmals im Prüfgut zu berücksichtigen, wofür geeignete mathematische Methoden entwickelt wurden [4.14].

Die Entnahme repräsentativer Einzelproben sollte in der Regel aus einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen, nach Möglichkeit mengenmäßig gleichmäßigten Gutstrom erfolgen. Nur sehr flache Schüttungen feinkörniger Güter (etwa Partikelgrößen <10 mm) lassen eine repräsentative Einzelprobenentnahme auch aus dem ruhenden Gut zu.

Die einzige Methode, mit der systematische Fehler bei richtiger technischer Durchführung mit Sicherheit ausgeschlossen werden können, ist die Entnahme repräsentativer Gutscheiben quer zur Gutstromrichtung. Dabei lassen sich verschiedene Vorgehensweisen abgrenzen.

Gl.(1.147) führt u.U. zu sehr hohen Gesamtprobenmengen, deren Aufbereitung dann sehr aufwendig ist. Mit einem vertretbaren Aufwand lässt sich eine minimale Einzelprobenmasse $m_{EP, \min}$ auch wie folgt ermitteln (Folie 1.43):

$$m_{SP, \min} = C_P \cdot d_o^a \quad (1.155)$$

C_P empirischer Probennahmefaktor, z.B. $C_P \approx 1000 \text{ t/m}^3$

$a = 1 \dots 3$

Theoretisch ist bekanntlich nur $a = 3$ gerechtfertigt:

Stark vereinfacht sollten sich etwa $n_{SP} \approx 1000$ **Partikeln** in einer statistisch repräsentativen Sammelprobe befinden. Die Sammelprobenmasse ist mit der Einzelpartikelmasse m_p und der Feststoffdichte $\rho_s \approx 2 \text{ g/cm}^3$ folglich

$$m_{SP} = n_{SP} \cdot m_P \approx n_{SP} \cdot \rho_s \cdot \frac{\pi}{6} d^3 \quad (1.156)$$

- für $d = 1 \text{ mm}$ ist $m_{SP} = 10^3 \cdot 2 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,510^{-3} \text{ cm}^3 = 1 \text{ g}$
- für $d = 1 \text{ cm}$ ist $m_{SP} = 10^3 \cdot 2 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,5 \text{ cm}^3 = 1 \text{ kg}$
- für $d = 10 \text{ cm}$ ist $m_{SP} = 10^3 \cdot 2 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,510^3 \text{ cm}^3 = 1 \text{ t}$

Verallgemeinert lässt sich also sagen, dass die erforderliche Mindestmasse der Sammelprobe bei

- $d \approx 1 \text{ mm}$, $m_{SP} \approx 1 \dots \text{g}$
- $d \approx 10 \text{ mm}$, $m_{SP} \approx 1 \dots \text{kg}$;
- $d \approx 100 \text{ mm}$, $m_{SP} \approx 1 \dots \text{t}$;

liegen wird.

Demgemäß wurde zur Prüfung von Massengütern, wie z.B. festen Brennstoffen die **minimale Einzelprobenmasse** $m_{EP, \min}$ vereinbart (DIN 51 701):

- für $d_{95} < 120 \text{ mm}$

$$m_{EP, \min} = 0,06 \frac{\text{kg}}{\text{mm}} \cdot d_{95} \quad (1.157)$$

- für $d_{95} > 120 \text{ mm}$

$$m_{EP, \min} = 6 \text{ kg} \cdot \left(\frac{d_{95}}{120 \text{ mm}} \right)^3 \quad (1.158)$$

Die Mindestanzahl der Einzelproben $n_{EP, \min}$ ist in Abhängigkeit vom Probenahmeort (Gutströme, ruhendes Gut: Lager, Eisenbahnwagen, Kanal- u. Seeschiffe)

$$n_{EP, \min} = C_{n/m} \cdot m_{ges} \quad (1.159)$$

$C_{n/m} = (0,2 \dots 4) \cdot 1/10 \text{ t}$ Probenanzahlfaktor

Die Öffnung der Probenahmegeräte muss mindestens

$$b_{P, \min} = 3 \cdot d_{95} \quad (1.160)$$

betragen (siehe auch Kap. Bunkerauslegung 6.3!).

1.4.2 Bestimmung der optimalen Einzelprobenanzahl

Nach Festlegung der Mindestmasse der Sammelprobe und Auswahl einer geeigneten Probenentnahmemethode ist die Sammelprobenmasse durch eine bestimmte Anzahl von Einzelproben zu realisieren. Bei vorgegebenem Prüfgutumfang ändern sich mit der Anzahl der Einzelproben deren räumliche oder zeitliche Abstandsverhältnisse. Das wirkt sich auf den Fehleranteil aus, der bei

der Probenentnahme durch die langzeitlichen Merkmalschwankungen im Gutstrom verursacht wird. Für das Festlegen der optimalen Einzelprobenanzahl sind gegebenenfalls die korrelativen Zusammenhänge in der Zusammensetzung benachbarter Gutelemente mit zu beachten [4.3, 4.13, 1.23]. Die jeweils erforderliche Einzelprobenanzahl wird in Abhängigkeit von den Schüttguteigenschaften, der angewandten Probenentnahmemethode und den ökonomischen Erfordernissen festgelegt (siehe z. B. [4.13, 4.14, 4.181]). Allgemein ist zu empfehlen, zur Minimierung des Fehlers ohne merkliche Beeinflussung des Gesamtaufwandes die Anzahl der Einzelproben möglichst groß und die Einzelprobenmasse entsprechend möglichst klein zu wählen. Dabei sind jedoch obere und untere Grenzen zu beachten. So soll z.B. die Einzelprobenmasse mindestens so groß sein, dass immer auch mehrere Größtkörner mit erfasst werden können. In vielen Fällen, vor allem bei größeren Körnungen, dürfte die Mindestmasse der Einzelproben durch die technischen Randbedingungen bestimmt sein. Die Einzelprobenanzahl lässt sich mit Hilfe von Näherungsbeziehungen bestimmen, die sich aus der Grundforderung ergeben, dass der Vertrauensbereich des an einer repräsentativen Sammelprobe gemessenen Mittelwertes höchstens gleich der zugelassenen Fehlergrenze werden darf (siehe z. B. [3.12, 4.131]):

Die **minimale Anzahl der Einzelproben** ist entsprechend den Vertrauensintervallschätzungen (mittlerer Fehler des Mittelwertes), wobei

$$\mu_j = \bar{\mu}_j \cdot \left(1 \pm \frac{t_{n-1, 1-\alpha} \cdot \sigma_\mu}{\sqrt{n} \cdot \bar{\mu}_j} \right), \quad (1.161)$$

wobei für den letzten Term meist $\pm 2,5\%$ relativer Fehler abgeschätzt werden

$$n_{EP, \min} = \left(\frac{t_{n-1, 1-\alpha} \cdot \sigma_\mu}{\bar{\mu}_j - \mu_j} \right)^2 = \left(t_{n-1, 1-\alpha} \cdot \frac{\left(\frac{\sigma_\mu}{\bar{\mu}_j} \right)}{\left(\frac{\Delta \mu_j}{\bar{\mu}_j} \right)} \right)^2. \quad (1.162)$$

So z.B. $t_{17, 0,95} = 2,11$ ist $n_{EP, \min} = \left(2,11 \cdot \frac{0,05}{0,025} \right)^2 = 18$ Einzelproben.

Zur praktischen Anwendung dieser Näherungsbeziehung sind Voruntersuchungen und regelmäßige Wiederholungsuntersuchungen mit dem jeweils vorliegenden Prüfgut und Probenahmesystem erforderlich.

1.4.3 Technische Durchführung der Probennahme

(Folie 1.44, Folie 1.45, Folie 1.46, Folie 1.47)

Der Einfluss der Fehler der technischen Durchführung der Probenentnahme auf den Gesamtfehler lässt sich mit statistischen Methoden nicht beschreiben. Er ist nur auf der Grundlage aufwendiger experimenteller Untersuchungen bzw. langjähriger Erfahrungen zu Probenahmeproblemen abzuschätzen. Diese Fehler müssen durch eine zweckmäßige konstruktive Gestaltung und Betriebsweise der Probenentnahmevorrichtungen auf vernachlässigbare Werte reduziert werden.

Dabei sollte, wie bereits ausgeführt, wegen der Gefahr größerer systematischer Fehler die **Einzelprobenentnahme aus ruhendem Schüttgut** bis auf wenige Ausnahmen grundsätzlich vermieden werden.

Für die technische Durchführung der **Probenentnahme aus Gutströmen** ist eine große Zahl mechanisierter bzw. automatisierter Vorrichtungen für Schüttungen und Mehrphasensysteme wie Suspensionen, Aerosuspensionen, begaste Flüssigkeiten entwickelt worden (siehe z.B. [4.3, 4.12, -1.13]). Zu bevorzugende Orte für die Entnahme der Einzelproben sind die Übergabestellen an Fördermitteln .

Auch bei der Probenverarbeitung ist besonderes Augenmerk auf die Vermeidung systematischer Fehler zu legen, die z.B. durch Verunreinigungen, Probenverluste u.a. entstehen können. Der unvermeidbare statistisch zufällige Fehler der Probenverarbeitung wird vor allem durch das Mischen und Teilen bestimmt. Bei der Ermittlung stofflicher Eigenschaften ist von Vorteil, dass man die durch Mischen erreichbare stochastische Homogenität eines körnigen Stoffes durch vorhergehende Zerkleinerung erhöhen und somit den Teilungsfehler verringern kann. Auf diese Weise gelangt man zu den repräsentativen Endproben relativ geringer Masse, die für die meisten stofflichen Analysemethoden unerlässlich sind.

Die Genauigkeit der Probenteilung hängt auch von der **Teilungsmethode** ab. Die Teilung ist umso besser, je größer die Anzahl der Teilmengen ist, in die das Ausgangsgut zerlegt wird. Zur Anwendung kommen vor allem das Aufkegeln und Vierteln, das teilende Schaufeln, das Teilen mittels Riffelteilers und in neuerer Zeit, insbesondere auch innerhalb automatisierter Probenahmesysteme, das sektorielle Probenteilen mittels Segmentteilers bzw. Rotationsprobenteilers (siehe z.B. [4.3]).

zusätzliche Literatur:

- /1/ -: DIN 51 701/01 bis 04 Prüfung fester Brennstoffe, Probenahme und Probenvorbereitung 8/1985
- /2/ Gy, P.: Sampling of particulate materials, Elsevier 1979
- /3/ Sommer, K.: Probenahme von Pulvern und körnigen Schüttgütern -

Grundlagen, Verfahren, Geräte
Springer Verlag, Berlin 1979

- /4/ Sommer, K.: Sampling of powders and bulk materials, Springer Verlag, Berlin 1986
- /5/ Stoepler, M.: Probennahme und Aufschluss, Springer Verlag, Berlin 1994 (→ nur bed. geeignet „Urania“)

1.5 Schwerpunkte und Kompetenzen

Anhand dieser Schwerpunkte können Sie Ihr Wissen und Ihre verfahrenstechnischen Kompetenzen überprüfen:

- Physikalische Partikeleigenschaften:
Zustandsbeschreibung disperser Stoffsysteme, physikalische Partikel- und Produkteigenschaften, was kennzeichnet *die* Partikelgröße? Verteilungsfunktion und Verteilungsdichte, zugehörige Partikelgrößenkennwerte;
- Messmethoden und -geräte:
moderne Meßmethoden der Partikelgrößen- und Partikelformverteilungen, spezifische Oberfläche, Partikeldichte und deren Meßmethoden, Kennzeichnung des Packungszustandes;