

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ СЫПУЧЕГО НАНОМАТЕРИАЛА

Методические разработки для бакалавров направлений
151000 «Технологические машины и оборудование»,
222000 «Инноватика», 222900 «Нанотехнологии и
микросистемная техника» всех форм обучения



Тамбов
• Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ» •
2012

УДК 531.75:620.3(076.5)
ББК Л116я73-5
О-624

Рецензент

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой
«Химические технологии органических веществ» ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
А.И. Леонтьева

Составитель

А.Е. Бураков

О-624 Определение плотности сыпучего наноматериала : метод.
разработки / сост. А.Е. Бураков. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО
«ТГТУ», 2012. – 16 с. – 100 экз.

Содержат порядок выполнения лабораторной работы, включая
подробное описание лабораторных установок, методику проведения
опытов и обработку опытных данных, а также задания для самостоя-
тельной работы студента. Приводятся справочные материалы и список
рекомендуемой литературы.

Предназначены для бакалавров направлений 151000 «Технологи-
ческие машины и оборудование», 222000 «Инноватика», 222900 «Нано-
технологии и микросистемная техника» всех форм обучения.

УДК 531.75:620.3(076.5)
ББК Л116я73-5

© Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Тамбовский государственный технический
университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2012

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

В различных отраслях промышленности широко применяются сыпучие материалы, при этом качество и свойства конечной продукции в значительной степени определяются физико-химическими свойствами используемых в процессе производства материалов.

Недоучёт физико-химических свойств сыпучих материалов приводит к нарушению технологических режимов производства, ухудшению качества продукции, нарушению режимов работы оборудования.

Плотность вещества является важным параметром, учитываемым в большинстве операций, связанных с твёрдыми сыпучими материалами (СМ), таких как измельчение, классификация, хранение, гранулирование, транспортировка [1].

Так, на рисунке 1 представлено влияние плотности материала (вещества) на различные технологические процессы и явления.

Для сыпучих и пористых материалов различают: *истинную* и *насыпную* плотности.

Истинная плотность определяется как отношение массы к объёму тела в сжатом состоянии, т.е. без учёта пор и зазоров между частицами (истинный объём). Истинная плотность каждого материала является постоянной физической характеристикой, которая не может быть изменена без изменения химического состава вещества или его молекулярной структуры.

Насыпная плотность – масса порошкообразного вещества в единице объёма, ею заполненного. Насыпная плотность является характеристикой уплотняемости гранулированных, порошкообразных и других дисперсных материалов. Насыпная плотность СМ зависит от формы и размеров отдельных частиц (гранулометрического состава), плотности, влажности, шероховатости и других факторов, например, от склонности частиц к агломерированию. Кроме того, насыпная плотность СМ зависит и от толщины слоя.

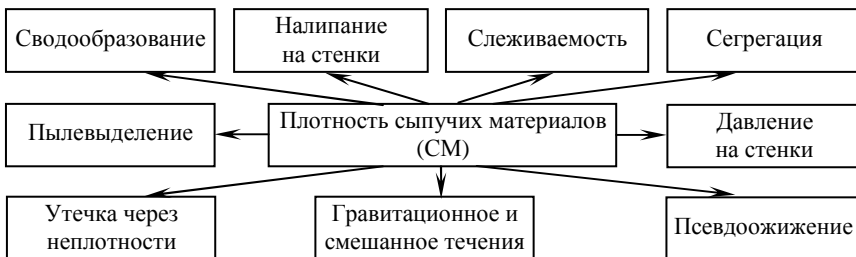


Рис. 1. Влияние плотности сыпучих материалов на различные технологические процессы и явления

Определение насыпной плотности

Известны различные методы измерения насыпной плотности СМ (одна из классификаций приведена на рис. 2).

Насыпную плотность СМ обычно определяют весовым методом, который заключается в определении массы измеренного материала. На рисунке 3 представлена схема устройства, реализующего весовой метод измерения насыпной плотности исследуемого материала. Для измерения объёма пробы СМ используют мерный стеклянный цилиндрический сосуд объёмом 50...100 см³ с диаметром 30 мм. Цена деления шкалы от 0,5 до 1,0 см³.

Исследуемый СМ засыпают в воронку 1 с цилиндрическим выпускным каналом, закреплённую на штативе, пока не переполнится ёмкость 4. Если СМ не способен течь через воронку 1, применяют воронку 2 с системой наклонных стеклянных пластин 3. Основными источниками погрешности в таком методе являются условия насыпки и объём пробы СМ.

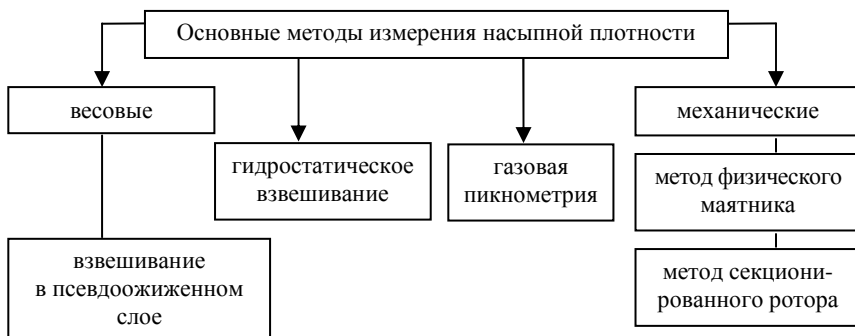


Рис. 2. Классификация основных методов измерения насыпной плотности сыпучих материалов

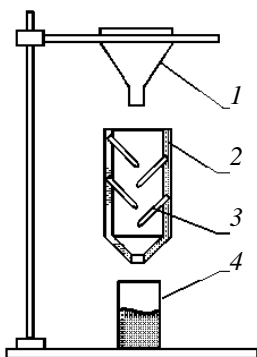


Рис. 3. Схема устройства для измерения насыпной плотности сыпучих материалов



Рис. 4. Сыпучие материалы в состоянии псевдооживления

Влияние условий насыпки позволяет устранить метод взвешивания в псевдооживленном слое, который заключается в том, что навеску СМ помещают в вертикальный цилиндр с пористым дном, подают воздух и приводят СМ в состояние псевдооживления (рис. 4).

Определяют минимальную скорость псевдооживления и высоту столба материала при нулевой скорости газа, по которым рассчитывают минимальную плотность СМ.

Другим широко распространённым методом измерения насыпной плотности СМ является метод гидростатического взвешивания. Данный метод состоит в том, что образец СМ взвешивают на воздухе, затем помещают его в эластичную оболочку с последующим вакуумированием, либо пропитывают поверхностные слои расплавленным парафином, изолируя его поры от окружающей среды и взвешивают в воде, при этом

$$\begin{cases} m_1 = \rho_{\text{СМ}} V; \\ m_2 = \rho_{\text{СМ}} V - (\rho_{\text{СМ}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}) V = \rho_{\text{H}_2\text{O}} V, \end{cases} \quad (1)$$

где m_1 , m_2 – масса образца в воздухе и воде; V – объём образца; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды; $\rho_{\text{СМ}}$ – насыпная плотность СМ.

Поделив первое уравнение системы (1) на второе, получим

$$\frac{\rho_{\text{СМ}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_1}{m_2} \quad (2)$$

или

$$\rho_{\text{СМ}} = \frac{m_1}{m_2} \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \quad (3)$$

Среди методов измерения насыпной (объёмной) плотности СМ также существует класс механических методов, основанных на измерении механических (физических) величин. К ним относятся:

- метод физического маятника, заключающийся в определении максимальной величины периода собственных колебаний ёмкости с исследуемым материалом, подвешенной как физический маятник, при изменении объёма и плотности материала в ёмкости;
- метод секционированного ротора, заключающийся в наполнении секций ротора СМ в плотном слое. О значении насыпной плотности судят по величине суммарного объёма и массы материала, пропущенного ротором за единицу времени.

Помимо изложенных выше, существуют рентгенографические методы, основанные на зависимости интерференции рентгеновского излучения от плотности упаковки кристаллической решётки твёрдого тела. Радиационное изображение контролируемого объекта преобразуется в рентгенографический снимок или записывается в запоминающем устройстве. Преимуществом таких методов являются малые размеры фокусного пятна, высокая интенсивность излучения, высокая чувствительность контроля. К недостаткам можно отнести большие габариты аппаратуры, необходимость охлаждения и питания от внешних источников, малую манёвренность.

Радиоизотопные методы измерения относятся к бесконтактным методам и основаны на функциональной зависимости между деформацией поля ионизирующего излучения и пробой исследуемого материала. По виду используемого излучения различают β - и γ -методы измерения. В основе этих методов лежит свойство ослабления плотности потока радиоактивного излучения исследуемым материалом в результате рассеяния (поглощения) β - или γ -квантов первичного излучения.

В радиоизотопных плотномерам наиболее часто используют источник с гамма-излучением. Измерение плотности возможно по поглощению излучения СМ или по рассеянию излучения исследуемой средой. При поглощении излучения определяется изменение интенсивности прямого пучка гамма-лучей после прохождения через слой СМ.

Радиоактивный источник и приёмник излучения располагаются так, что прямой пучок гамма-лучей, пройдя через стенки технологического аппарата и исследуемую среду, попадает в приёмник излучения. При рассеянии излучения источник и приёмник излучения размещают по одну сторону аппарата и экранируют так, что в приёмник поступают лишь те гамма-лучи, которые претерпели рассеяние в СМ; прямой пучок гамма-лучей улавливается свинцовым экраном.

Существенным недостатком радиоизотопных методов является зависимость показаний от физических свойств контролируемого вещества, что

для определённого вида вещества требует индивидуальной градуировки устройств.

Ультразвуковые методы контроля насыпной плотности СМ обладают высокой чувствительностью, быстродействием и позволяют исключить контакт с испытуемым веществом.

Все ультразвуковые методы измерения плотности СМ могут быть разделены на скоростные, импедансные и импедансно-скоростные. Скоростные методы основаны на регистрации изменения скорости распространения звука в контролируемых материалах при одностороннем (рис. 5, *a*) или двустороннем (рис. 5, *б*) доступе к объекту. Об изменении скорости звуковых колебаний судят по изменению фазы колебаний или увеличению времени прохождения сигнала по контролируемому материалу.

В основу импедансных методов положена зависимость импедансов изделий при их акустическом облучении от физико-механических свойств этих изделий. Обычно оценивают механический импеданс

$$Z = \frac{\dot{F}}{\dot{v}}, \quad (4)$$

где \dot{F} , \dot{v} – комплексные амплитуды возмущающей силы и колебательной скорости соответственно.

В отличие от характеристического импеданса

$$\xi = \rho c, \quad (5)$$

где c , ρ – скорость звука и плотность среды распространения колебаний, являющегося параметром среды, механический импеданс характеризует конструкцию (структуру).

В импедансно-скоростных сочетаются скоростные и импедансные методы измерения [1].

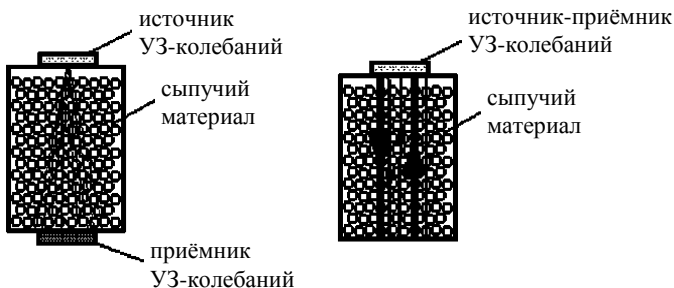


Рис. 5. Реализация ультразвуковых скоростных методов измерения насыпной плотности сыпучих материалов:

a – односторонний доступ; *б* – двусторонний доступ

Определение истинной плотности

Определение истинной плотности порошкообразного материала связано с некоторыми трудностями, основной из которых является учёт промежутков между частицами материала, а также пористость самих частиц [2].

Методы измерения истинной плотности частиц СМ могут быть классифицированы на механические, титрационные методы и методы газовой (манометрический метод) и жидкостной пикнометрии.

Примером механического метода может служить метод, согласно которому измеряют модуль упругости материала путём механического нагружения частиц одного размера. Истинную плотность $\rho_{и}$ рассчитывают по формуле

$$\rho_{и} = \frac{\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2}}{2 \left(\frac{\sqrt{E_1}}{\rho_1} - \frac{\sqrt{E_2}}{\rho_2} \right)},$$

где ρ_1, ρ_2 – кажущиеся плотности частиц; E_1, E_2 – модули упругости частиц.

Титрационный метод основан на принципе выравнивания плотностей двух легко смешивающихся жидкостей, которые имеют различные плотности (водные растворы иодида калия, хлорида цинка других солей, органические растворители), с плотностью испытуемого материала. В частности, при оценке плотности порошковых композиций (сухих красок) на основе поливинилбутирала, хорошие результаты даёт применение смеси керосина и четырёххлористого углерода.

Методы газовой пикнометрии (манометрические) основаны на замещении воздуха в измерительной камере объёмом контролируемого материала и измерении изменения давления. Действие пикнометров основано на принципе Архимеда – измерении объёма твёрдых веществ путём вытеснения газом (гелий или азот, способные проникать в поры размерами до одного Ангстрема). Анализ состоит из следующих этапов: вначале газ в калиброванной камере сжимается до определённого давления, значение давления сохраняется в памяти. Затем поворотом вентиля газ впускается в ячейку с образцом, и записывается второе значение давления. По этим двум значениям и рассчитывается истинный объём образца. Истинная плотность рассчитывается путём деления на массу. Все операции, такие как калибровка, подготовка образца, снятие измерений и расчёты могут производиться как вручную, так и автоматически. Предварительное очищение образца от всевозможных примесей, масел и паров воды возможно в режимах постоянной или импульсной продувки газовым потоком.



а)



б)

Рис. 6. Пикнометры (а) – Manual и (б) – Automatic для определения истинной плотности и истинного объёма различных сыпучих материалов

На рисунке 6, а представлен прибор для определения истинной плотности и истинного объёма различных материалов. Управление производится вручную. Используется метод газовой пикнометрии, основанный на вытеснении из калиброванной ячейки гелия исследуемым образцом.

На рисунке 6, б изображён полностью автоматический прибор для определения истинной плотности и объёма образца СМ. Используется метод газовой пикнометрии. Производится очистка поверхности образца от загрязнений перед анализом. Время анализа – 1 мин. Возможен анализ до пяти образцов одновременно.

Метод жидкостной пикнометрии заключается в определении объёма жидкости, вытесненной порошком, масса которого известна. Частное от деления массы материала на вытесненный им объём есть истинная плотность. Жидкость, используемая для определения истинной плотности $\rho_{\text{н}}$, не должна взаимодействовать с материалом [3]. Если такой жидкости нет, то можно применить метод, основанный на законе Бойля–Мариотта, согласно которому при

$$T = \text{const } p_1 V_1 = p_2 V_2. \quad (7)$$

Если в герметичный сосуд при постоянной температуре поместить некоторое количество порошкообразного материала, то давление в нём увеличится. По изменению давления можно определить объём СМ и, зная его массу, рассчитать истинную плотность. Расчётную схему в данном случае можно представить следующим образом:

добавили СМ \rightarrow
определили $p_2 \rightarrow$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} \rightarrow V_{\text{н}} = V_1 - V_2 \rightarrow \rho_{\text{н}} = \frac{m}{V_{\text{н}}}. \quad (8)$$

В данной работе необходимо исследовать значения насыпной и истинной плотности углеродного наноматериала (УНМ) серии «Таунит»,

а также порошкообразного гетерогенного металлоксидного катализатора синтеза УНМ.

УНМ «Таунит» (производство ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов) представляет собой квазиодномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита цилиндрической формы с внутренним каналом – углеродные нанотрубки (рис. 7).

УНМ обладают рядом уникальных свойств: большая прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации, хорошая электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, диамагнитные свойства, термостабильность и др.

Эти материалы могут успешно использоваться в качестве наполнителей конструкционных материалов, аккумуляторов водорода, элементов радиоэлектроники, добавок в смазочные материалы, высокоэффективных адсорбентов, катализаторов и их носителей, фильтров широкого спектра назначения, газораспределительных слоёв топливных элементов, электродов литиевых батарей, антистатических, экранирующих и поглощающих СВЧ и радиоизлучение оболочек и покрытий, антиоксидантов, носителей лекарственных препаратов и БАД и др.

Катализаторами роста УНМ являются наноразмерные частицы переходных металлов (Co, Ni, Fe и др.), нанесённых на инертные носители из Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, Y_2O_3 и других, препятствующие их агрегатированию.

Применение катализаторов, представляющих собой тонкодисперсные порошки, приводит к увеличению эффективности их работы, уменьшению температуры протекания катализируемых реакций, позволяет развивать новые направления управления конверсией и селективностью каталитических реакций. Малые частицы имеют высокую каталитическую активность, что объясняется электронным и геометрическим эффектами, хотя такое деление весьма условно, так как оба эффекта имеют один источник – малый размер частицы [4].

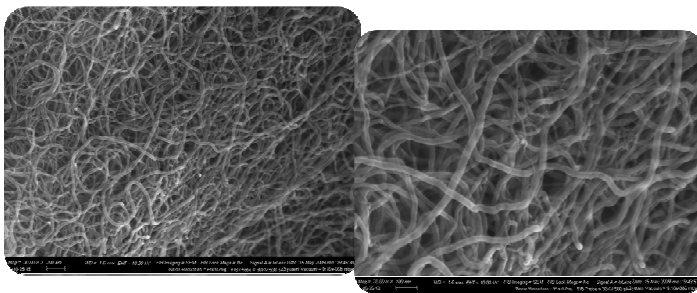


Рис. 7. Структура углеродного наноматериала «Таунит»

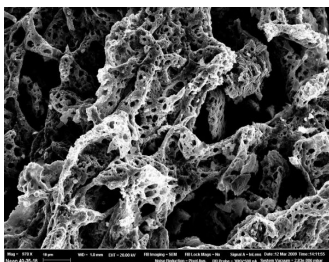
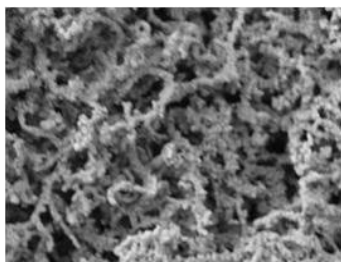


Рис. 8. Фотография структуры Ni-Mg каталитической системы синтеза углеродного наноматериала

Экспериментальное определение насыпной и истинной плотности

На рисунке 9 представлены схемы лабораторных экспериментальных установок по определению истинной и насыпной плотности.

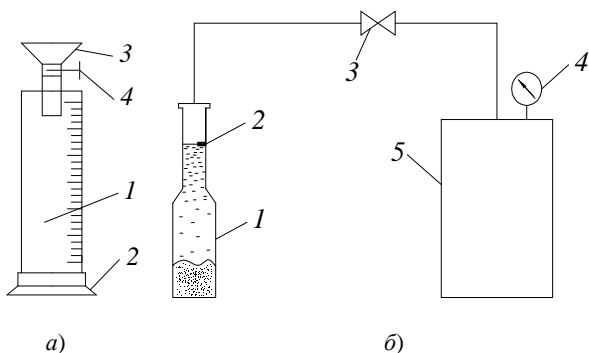


Рис. 9. Схемы экспериментальных установок:

а – насыпная плотность: 1 – мерный цилиндр; 2 – основание мерного цилиндра; 3 – калиброванная воронка; 4 – зажим; *б* – истинная плотность: 1 – пикнометр; 2 – калибровочная метка; 3 – кран; 4 – вакуумметр; 5 – вакуум-насос

Порядок определения насыпной плотности

1. С помощью аналитических весов определяют массу мерного цилиндра (M_1).
2. Заполняют бункер исследуемым порошкообразным материалом.
3. Открыв задвижку, заполняют цилиндр порошкообразным материалом.
4. Взвешиванием определяют массу цилиндра с порошкообразным материалом (M_2).
5. Рассчитывают насыпную плотность по формуле

$$\rho_n = \frac{M_1 - M_2}{V},$$

где V – объём мерного цилиндра.

6. С целью уменьшения погрешности эксперимента измерения повторяют несколько раз (от 3 – 5) для разных проб порошкообразного материала.

7. Рассчитывают среднюю насыпную плотность.

Полученные данные заносят в табл. 1 для каждого материала.

Таблица 1

Исследуемый материал	№ пробы	M_1	M_2	ρ_n	$\rho_{\text{ср}}$
Углеродный наноматериал	1				
	–				
	–				
	–				
	5				
Катализатор	1				
	–				
	–				
	–				
	5				

Порядок определения истинной плотности сыпучих материалов

Пикнометр тщательно моют хромовой смесью, затем водой, ополаскивают дистиллированной водой, потом спиртом или ацетоном. Таковую промывку ведут перед калибровкой или при неравномерном смачивании пикнометра жидкостью. Перед повторным испытанием пикнометр про-

мывают бензином или другим растворителем, затем высушивают. Для предотвращения появления статического заряда поверхность пикнометра протирают слегка увлажнённым куском ткани. Статический заряд можно снять, если подуть на пикнометр.

1. Предварительно взвешивают пикнометр (M_1).

2. Наполняют пикнометр исследуемым СМ и определяют его массу с материалом (M_2).

3. В пикнометр с материалом заливают пикнометрическую жидкость (например, дистиллированная вода) до калибровочной метки. Определяют массу пикнометра с материалом и жидкостью (M_3).

4. Удаляют из пикнометра жидкость и материал, промывают сосуд.

5. Заливают в пикнометр жидкость до калибровочной метки и взвешивают (M_4).

Обработка экспериментальных данных

1. Рассчитывают уточнённый объём пикнометра

$$V_{\text{пик}} = \frac{M_4 - M_1}{\rho_{\text{ж}}},$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность пикнометрической жидкости при температуре в условиях эксперимента.

2. Рассчитывают массу СМ в пикнометре

$$M_{\text{п}} = M_2 - M_1.$$

3. Определяют массу пикнометрической жидкости

$$M_{\text{ж}} = M_3 - M_2.$$

4. Определяют объём, занимаемый жидкостью

$$V_{\text{ж}} = \frac{M_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}}.$$

5. Рассчитывают объём порошкообразного материала, помещённого в пикнометр

$$V_{\text{п}} = V_{\text{пик}} - V_{\text{ж}}.$$

6. Определяют истинную плотность

$$\rho_{\text{и}} = \frac{M_{\text{п}}}{V_{\text{п}}}.$$

Полученные данные заносят в табл. 2 для каждого материала.

Таблица 2

Исследуемый материал	M_1	M_2	M_3	M_4	$V_{\text{пик}}$	$M_{\text{п}}$	$M_{\text{ж}}$	$V_{\text{ж}}$	$V_{\text{п}}$	$\rho_{\text{п}}$
Углеродный наноматериал										
Катализатор										

Содержание отчёта

1. Название и цель работы.
2. Описание принципа работы лабораторной установки и используемого метода определения плотности СМ.
3. Определение значений плотности исследуемого материала и представление полученных результатов с помощью таблиц 1, 2. Основной частью отчёта является распечатка результатов исследования с указанием фамилии студента, вида образца и методики расчёта.
4. Выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Почему плотность СМ характеризуется несколькими типами?
2. Каким образом влияет на насыпную плотность СМ действие уплотняющей силы?
3. От чего зависит насыпная плотность СМ?
4. Что происходит в СМ при действии на него уплотняющей силы?
5. Как форма частиц СМ влияет на величину его насыпной плотности?
6. В чём заключается весовой метод измерения насыпной (объёмной) плотности СМ?
7. Какую погрешность позволяет устранить метод взвешивания в псевдооживленном слое?
8. В чём состоит особенность метода взвешивания в псевдооживленном слое?
9. Перечислите механические методы измерения насыпной плотности СМ?
10. Особенности радиоизотопных методов измерения объёмной плотности СМ.
11. В чём заключается основной недостаток радиоизотопных методов?
12. Используются ли рентгеновские излучения при контроле плотности СМ?
13. Описание экспериментальных установок, схемы, устройство.
14. Метод газовой пикнометрии. Его особенности и реализация.
15. Какой физический эффект положен в основу метода газовой пикнометрии?
16. Перечислите методы измерения истинной плотности частиц СМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мордасов, Д.М. Технические измерения плотности сыпучих материалов : учеб. пособие / Д.М. Мордасов, М.М. Мордасов. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004.
2. Технологическое оборудование для переработки газообразных материалов : лаб. работа / А.Г. Ткачев, З.А. Михалева, А.А. Баранов, В.Л. Негров. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005.
3. Некрасов, Б.В. Курс общей химии / Б.В. Некрасов. – Москва : Госхимиздат, 1962.
4. Царева, С.Ю. Исследование влияния природы и размера частиц катализатора на образование нанотрубок в методе каталитического пиролиза углеводов / С.Ю. Царева, Е.В. Жариков, А.Н. Коваленко // Научно-технологии. – 2004. – № 6. – С. 38 – 42.

Учебное издание

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ СЫПУЧЕГО НАНОМАТЕРИАЛА

Методические разработки

С о с т а в и т е л ь
БУРАКОВ Александр Евгеньевич

Редактор И.В. Калистратова
Инженер по компьютерному макетированию И.В. Евсева

Подписано в печать 13.09.2012.
Формат 60×84 /16. 0,93 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 484

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14