

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY

**AGH**

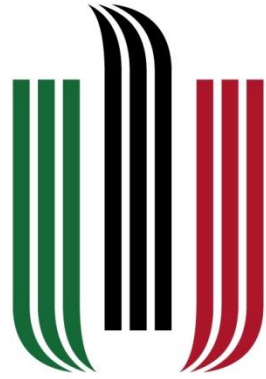
# **Inżynieria Chemiczna**

## **Transport masy i ciepła**

dr hab. inż. Agnieszka Gubernat, prof. AGH

[gubernat@agh.edu.pl](mailto:gubernat@agh.edu.pl)

p.1.14; budynek B8



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

**AGH UNIVERSITY OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY**

**AGH**

**ROZDRABNIANIE,  
KLASYFIKACJA ZIARNOWA,  
METODYKA POMIARÓW  
ROZKŁADU I WIELKOŚCI ZIAREN**

# PLAN WYKŁADÓW

1. Wprowadzenie, podstawowe zasady , podstawowe zasady technologii chemicznej, schemat procesowy
2. Termodynamika procesów, energia, ciepło
3. Źródła energii, spalanie i właściwości paliw, niekonwencjonalne źródła energii
4. Temperatura, zerowa i trzecia zasada termodynamiki, entropia, termodynamiczna definicja temperatury,
5. Termometria, pomiary temperatury,
6. Suszenie i suszarnie,
7. Przepływ ciepła, mechanizmy wymiany ciepła, stałe materiałowe,
8. Płyny, statyka, dynamika, równanie ciągłości strugi, prawo Bernoulliego,
9. Opory przepływu, filtracja, opadanie cząstek w płynach, sedymentacja,
10. Pomiary prędkości i natężenia przepływu,
11. Homogenizacja zawiesin, ocena jednorodności,
12. Segregacja hydrauliczna, odpylanie i oczyszczanie gazów.
13. Reologia, modele reologiczne, zawiesiny i pasty,
14. Rozdrabnianie ciał stałych, klasyfikacja ziarnowa, metodyka pomiaru rozkładu i wielkości ziaren,

# TEORIE ROZDRABNIANIA

Rozdrabnianie to proces energochłonny,

Przyjmuje się, że ok. 1% energii powstałej na skutek powstawania nowych powierzchni zostaje zużyte na rozdrabnianie,

Pozostała część dostarczonej energii zostaje zużyta np. na wydzielanie ciepła, na tarcie itd.

Rozważania nad zapotrzebowaniem energii w procesie rozdrabniania to TEORIE ROZDRABNIANIA:

- 1) RITTINGERA,
- 2) KICKA,
- 3) BONDA.

# CEL ROZDRABNIANIA

1. Przygotowanie substancji do reakcji chemicznych (faza wstępna)
  - stopień rozdrobnienia ma wpływ na:
    - a. szybkość rozpuszczenia substancji
    - b. efektywność mieszania (np. zawiesin)
    - c. reaktywność
2. Nadanie postaci produktowi chemicznemu (faza końcowa)
  - stopień rozdrobnienia ma wpływ na:
    - d. szybkość suszenia (rozdrabnianie substancji „mokrej”)
    - e. odważanie, pakowanie
    - f. bardzo istotne są też wymagania odbiorcy,

## Stopień rozdrobnienia - n

średnica największych brył przed rozdrobnieniem - D

średnica największych brył po rozdrobnieniu - d

$$n = D/d$$

<b>n &lt; 5</b>	rozdrobienie wstępne
<b>n = 5 - 10</b>	rozdrobienie średnie
<b>n = 10 - 50</b>	rozdrobienie drobne
<b>n &gt; 50</b>	rozdrobienie bardzo drobne

## TEORIA RITTINGERA - 1867r.

Ilość energii potrzebnej do rozdrobnienia jest wprost proporcjonalna do stopnia rozdrobnienia. (Teoria ta jest słuszna przy rozdrabnianiu bryłek o małej średnicy poprzez ścieranie).

Jest to tzw. teoria powierzchniowa, zakłada proporcjonalność energii dostarczonej do nowoutworzonej powierzchni ziarna.

$$E = E_r S$$

gdzie:

$E$  - energia rozdrabniania,

$E_r$  - energia jednostkowa,

$S$  - powierzchnia wytworzona w wyniku rozdrabniania,

Jeśli sześcian o krawędzi  $D$  rozdrobnimy na  $n$  sześciątów o krawędzi  $d$ , otrzymamy:

$$E = E_r (6nd^2 - 6D^2) = E_r \left[ 6n \left( \frac{D}{\sqrt[3]{n}} \right)^2 - 6D^2 \right]$$



AGH

## TEORIA RITTINGERA - 1867r.

Po odniesieniu zależności do masy bryły:

$$\rho D^3 = \rho \left( \frac{D}{\sqrt[3]{n}} \right)^3 = \rho n d^3$$

$$E = E_r \frac{6}{\rho} \left[ \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right] = E_r \frac{6}{\rho} \left[ \frac{\sqrt[3]{n}}{D} - \frac{1}{D} \right] = K_r \left[ \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right]$$

gdzie:

$$K_r = E_r \frac{6}{\rho}$$

Ta zależność jest słuszna gdy ziarna nadawy i produktu mają taki sam stosunek powierzchni do objętości.



## TEORIA KICKA - 1885r.

Ilość energii potrzebnej do rozdrobnienia jest wprost proporcjonalna do objętości bryły. (Ta teoria sprawdza się tylko podczas wstępnego rozdrabniania dużych brył).

Jest to tzw. teoria objętościowa, zakłada proporcjonalność energii dostarczonej do skruszenia bryły do jej objętości.

$$E = K_k \log \left( \frac{D}{d} \right)$$

gdzie:

$K_k$  - współczynnik proporcjonalności wg Kicka,

Energia obliczona wg wzoru Kicka pozwala na określenie wytrzymałości ciała.

## TEORIA BONDA - 1952r.

Bond przyjął, że rozdrabnianie jest fragmentem przemiany bryły o nieskończonej wielkości na bryły o skończonych wymiarach zerowych.

Hipoteza Bonda zakłada, że energia zawarta w bryle jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego umownego rozmiaru ziaren. W nadawie i w produkcie występują różne rozmiary ziaren.

Ponieważ rzeczywiste proszki są polidispersyjne, Bond za rozmiar reprezentatywny przyjął zarówno dla nadawy jak i dla produktu, przepad równy 80% mas. ( $D_{80}$  - dla nadawy i  $d_{80}$  - dla produktu).

# TEORIA BONDA - 1952r.



Wg powyższych założeń poziom energii grupy ziaren, odniesiony do jednostki ich całkowitej masy jest proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z  $D_{80}$  a energia rozdrabniania jest proporcjonalna do różnicy poziomów energetycznych ziaren nadawy i produktu:

$$E = K_{BO} \left[ \frac{1}{\sqrt{d_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{D_{80}}} \right]$$

Bond w swojej teorii wprowadził także pojęcie indeksu pracy - *work index*  $W_i$ , który określa odporność materiału na rozdrabnianie, zatem:

$$K_{BO} = 10W_i$$

Wartość współczynnika  $W_i$  można zdefiniować jako pracę rozdrabniania jednostki masy ciała od wymiaru nieskończenie dużego do wymiaru  $100 \mu\text{m}$ .

# TEORIA BONDA - 1952r.

Materiał	$W_i$ [kWh/t]
Kwarcyt	11,53
Dolomit	11,31
Klinkier cementowy	13,49
Żużel	15,76
Wapień	10,18
Glina surowa	7,10

Modyfikowali teorię Bonda:

- Svenson i Murkes (1956r.)
  - Holms (1958r.)

## HIPOTEZA BRACHA - 1962r.

### Wielokrotności pracy kruszenia

Przyjmuje, że bryła poddana obciążeniu, po przekroczeniu właściwej dla niej energii odkształcenia, rozpada się na części.

W pierwszym cyklu ziarna o rozmiarze  $D$  zostają rozkruszone do ziaren o rozmiarze  $d_1$ . W kolejnych cyklach do rozmiaru  $d_2$  itd.

$$d_1 = \frac{D}{a}; \quad d_2 = \frac{D}{a^2}; \quad d_3 = \frac{D}{a^3}$$

Kolejnym założeniem hipotezy jest przyjęcie zależności pomiędzy jednostkową energią rozdrabniania (odniesioną do jednostki masy) i wymiarem bryły.

## HIPOTEZA BRACHA - 1962r.

Jednostkowa energia rozdrabniania  $E_j$ , potrzebna do jednokrotnego rozkruszenia jednostki masy ciała o wymiarach ziaren  $D$  wzrasta wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru ziaren.

$$E_j = E_1 \left( \frac{D_0}{D} \right)^m$$

gdzie:

$E_1$  - praca potrzebna do jednokrotnego rozkruszenia jednostki masy brył o wymiarze  $D_0$ ,

$m$  - wykładnik ustalany doświadczalnie,

Zatem energia rozdrabniania zgodnie z hipotezą Bracha wynosi:

$$E = K_B \left[ \frac{1}{d^m} - \frac{1}{D^m} \right]$$



AGH

# GRAFICZNE PRZEDSTAWIENIE NAKŁADU ENERGII

Nakład energii konieczny do zmniejszenia rozmiarów ziaren o  $dd$  wynosi:

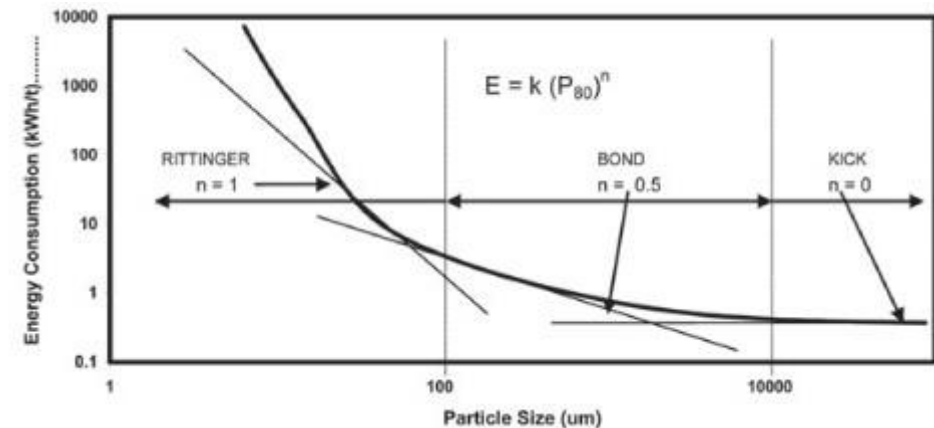
$$dW = c \frac{dd}{d^r}$$

Podstawiając za  $r$  2, 1 i 1,5 oraz po scałkowaniu otrzymuje się odpowiednio:

Równanie Rittingera  $W_t = c \frac{1}{d}$

Równanie Kicka  $W_t = -c \ln \frac{d}{\infty}$

Równanie Bonda  $W_t = 2c \frac{1}{\sqrt{d}}$

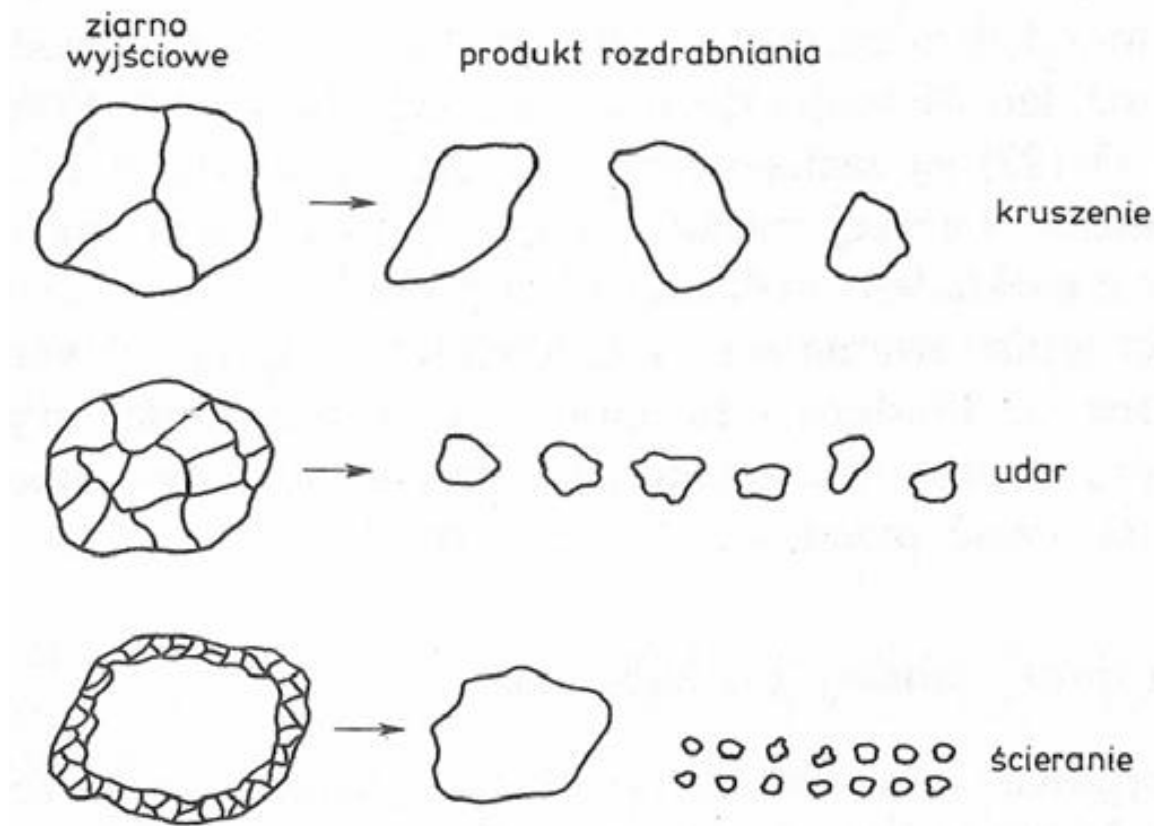


Do najistotniejszych wad przytoczonych teorii należy zaliczyć brak powiązania z wielkością ziaren nadawy oraz ze stałymi charakteryzującymi mielony materiał a także brak powiązania z mechanizmami rozdrabniania.

# ELEMENTARNE PROCESY ROZDRABNIANIA

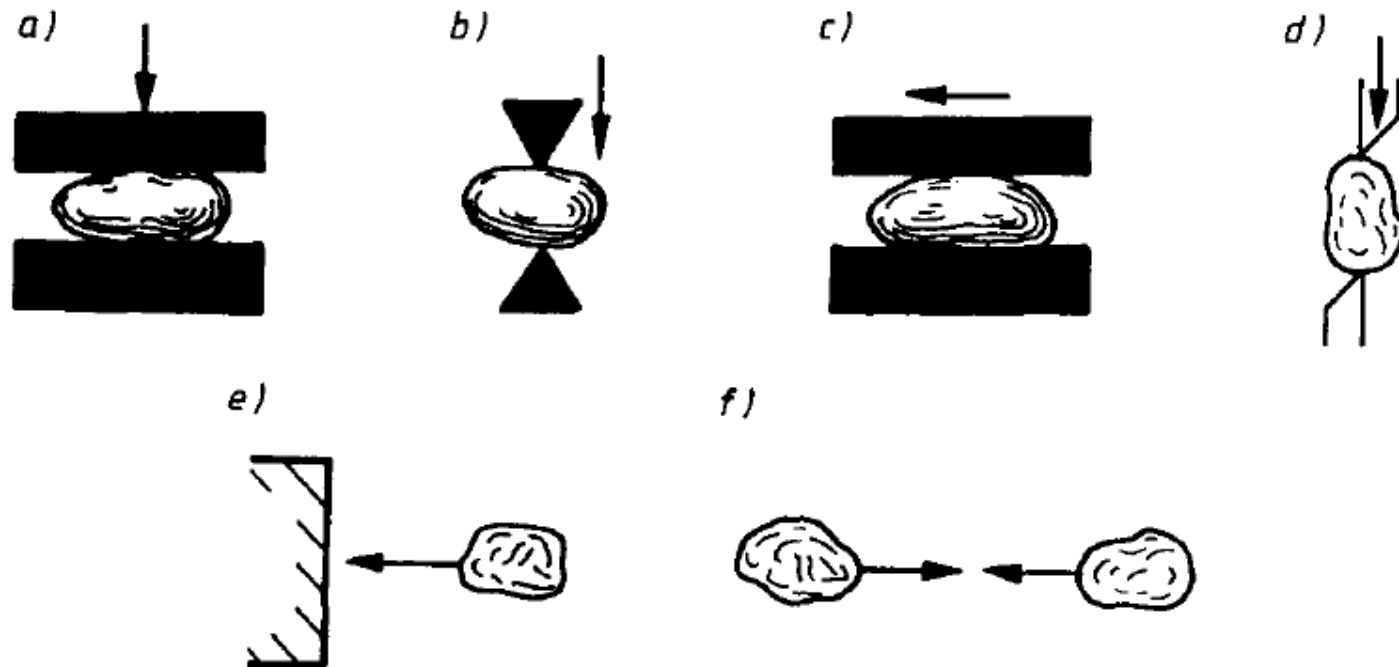
W trakcie rozdrabniania mogą występować różne mechanizmy w zależności od sposobu przyłożenia sił zewnętrznych np. sił ściskających.

Powolne ściskanie to kruszenie, szybkie to udar, a jeśli pojawi się ścinanie to ścieranie.





# ELEMENTARNE PROCESY ROZDRABNIANIA



Rys. 8.1. Zasadnicze sposoby rozdrabniania: a) zgniatanie, b) rozłupywanie, c) ścieranie, d) ścinanie, e) uderzenie (zderzenie), f) wzajemne zderzenie

# ELEMENTARNE PROCESY ROZDRABNIANIA

W urządzeniach do rozdrabniania materiałów zazwyczaj dominuje jeden z procesów elementarnych:

Kruszarki - dominuje kruszenie

Młyny grawitacyjne - kruszenie + udar

Młyny bijakowe (dezintegratory) - udar

Młyny wibracyjne - udar + ścieranie

Młyny obrotowo wibracyjne i młyny strumieniowe - udar + ścieranie

Atritory - dominuje ścieranie

# FAZY ROZDROBNIENIA

1. Rozdrobnienie wstępne - bryły o średnicy 100 - 6 cm do 6 - 3 cm
2. Rozdrobnienie średnie - bryły o średnicy 6 - 3 cm do 10 - 0,5 mm
3. Rozdrobnienie drobne - bryły o średnicy poniżej 0,5 mm
4. Rozdrobnienie koloidalne - poniżej 0,1 mikrona

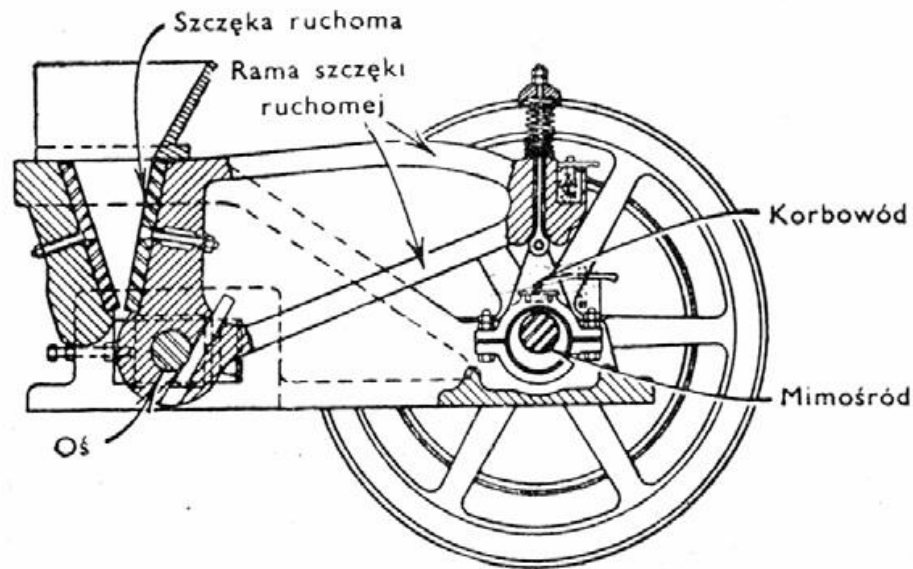


AGH

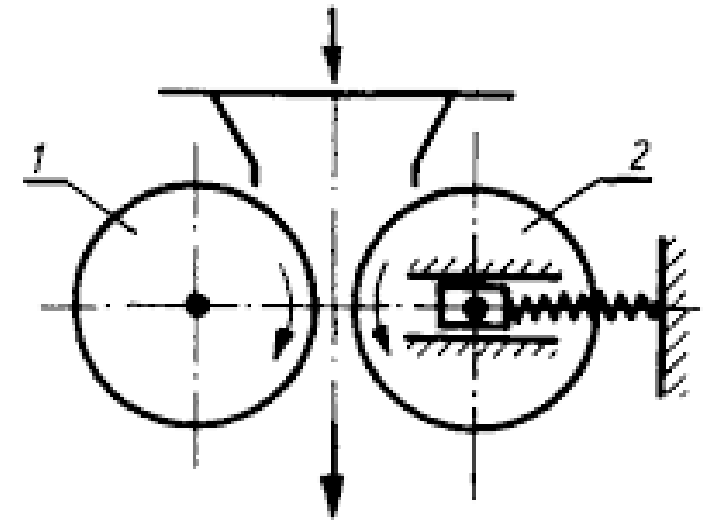
# KRUSZARKI - ROZDRABNIANIE WSTĘPNE

Kruszarki (łamacze) urządzenia, których części robocze nie kontaktują się ze sobą. Pozwalają rozdrabniać materiał od wielkości ziaren rzędu milimetra.

## Łamacz szczękowy



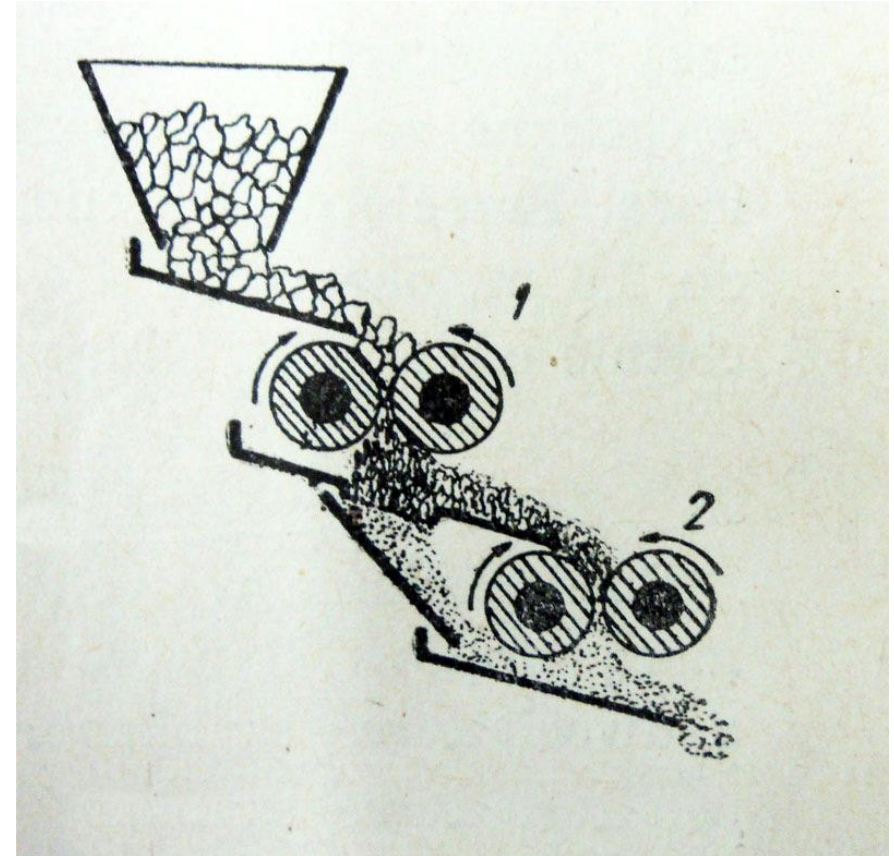
## Kruszarka walcowa



# MŁYN WALCOWY - GNIOTOWNIK

Młyn walcowy składa się z dwóch walców obracających się w przeciwnych kierunkach z tą samą lub różną prędkością. W drugim przypadku obok rozgniataania zachodzi też rozcieranie. Stopień rozdrobnienia można regulować za pomocą ustawienia odpowiedniego odstępu między walcami. Urządzenie to pracuje w sposób ciągły.

Młyny walcowe mogą być stosowane jako systemy rozdrabniające zbudowane z np. dwóch zestawów walców. Pozwala to na uzyskanie materiału o niższym stopniu rozdrobnienia i bardziej ujednoczonych rozmiarach cząstek.



# MŁYN BĘBNOWY

W obracającym się bębnie znajduje się materiał mielony i kule lub inne kształtki. Kule dzięki sile odśrodkowej podnoszone są we wnętrzu bębna, a następnie, dzięki sile ciężkości opadają uderzając w rozdrabniany materiał. Bardzo istotna jest prędkość obrotowa bębna. Powinna być tak dobrana, aby kule (lub inne kształtki) opadały z najwyższego położenia. Wtedy rozdrabnianie jest najbardziej efektywne. Rozdrabnianie polega w nich na zgniataniu i ścieraniu oraz uderzaniu i ścieraniu. Są wypełnione kulami w ok. 20-50%. Szybkość obrotu bębna można wyliczyć z wzoru:

$$n = \frac{23 - 26}{\sqrt{D}}$$

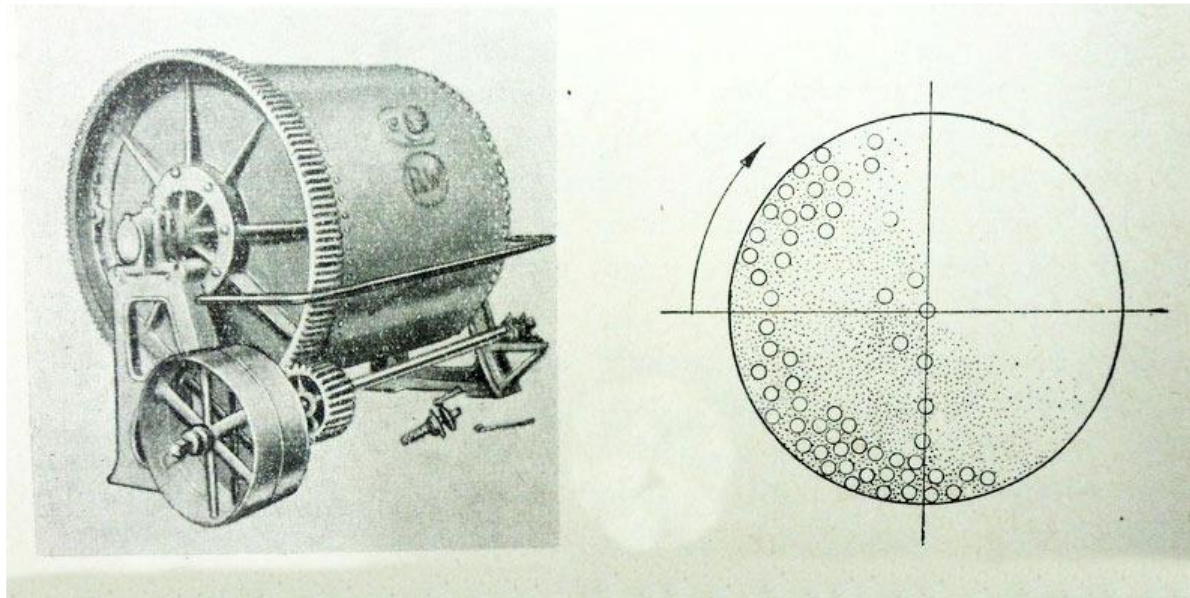
gdzie:

*n* - szybkość obrotu bębna, *D* - średnica bębna

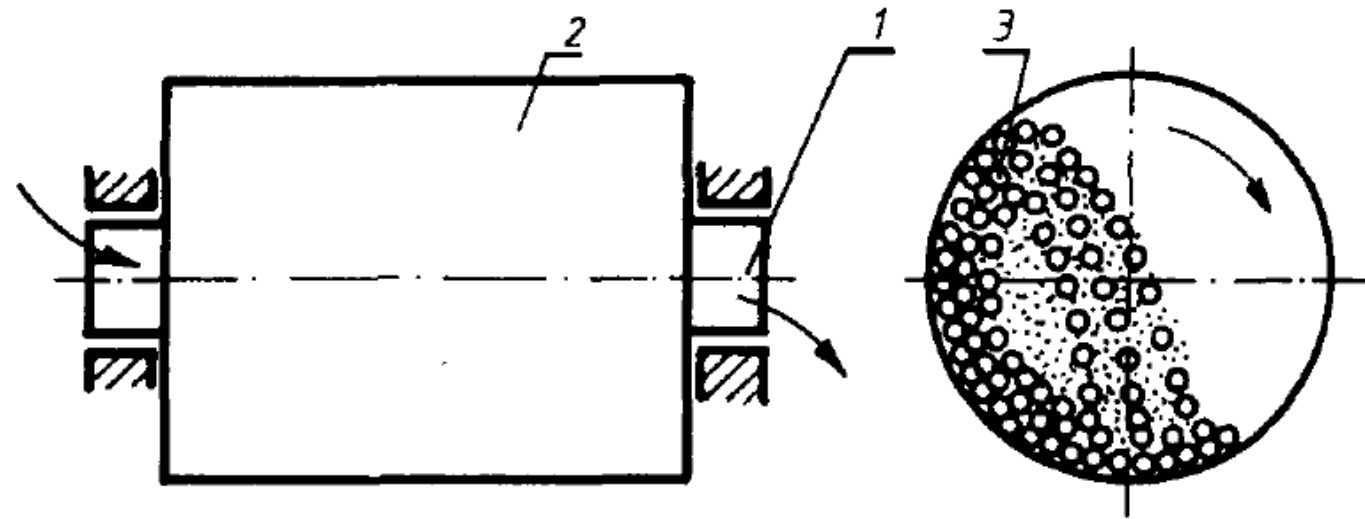


# MŁYN BĘBNOWY

W przypadku, kiedy materiał rozdrabniany jest szczególnie twardy stosuje się zamiast kul inne wypełnienia. Mogą to być walce, soczewki i inne kształtki, których ostre krawędzie pozwolą rozbić rozdrabniany materiał. Klasyczne młyny bębnowo-kulowe pracują w sposób okresowy. Po odbytym procesie mielenia konieczne jest przesypanie zawartości bębna na sita aby oddzielić rozdrobniony materiał od kształtek. Nowsze konstrukcje tego typu są przystosowane do pracy ciągłej. Wtedy rolę sita pełni perforowana obudowa bębna. Bęben młyna o działaniu ciągłym zbudowany jest z dwóch warstw. Pierwsza to sektory z grubościenną blachy stalowej. Na zewnątrz znajduje się perforowana warstwa sitowa, przez którą zmielony materiał przedostaje się do odbieralnika.



# MŁYN BĘBNOWY



Rys. 8.10. Schemat młyna kulowego: 1 – czopy drażone, 2 – bęben, 3 – kule

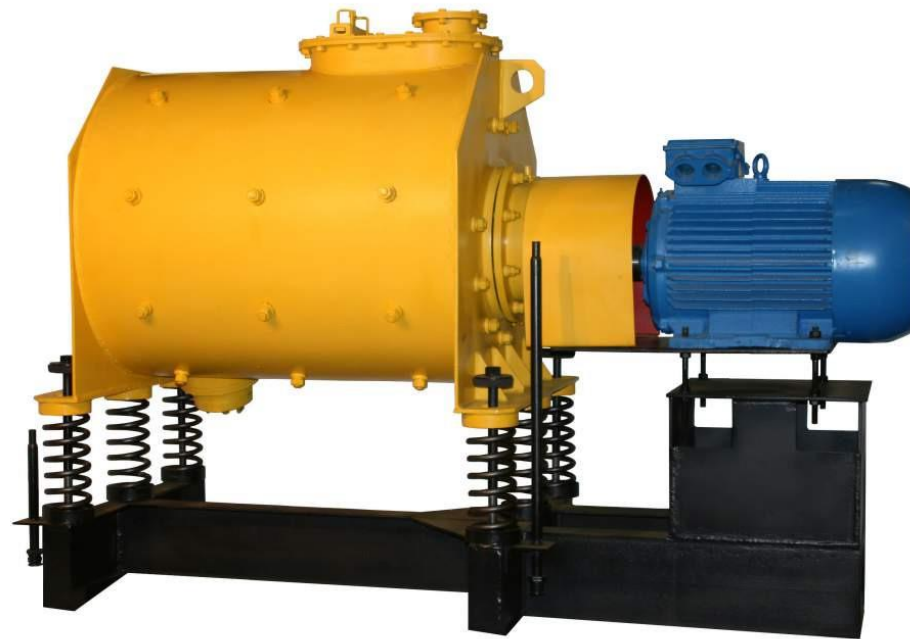


Rys. 8.11. Typy młynów kulowych: a) bębnowy, b) stożkowy, c) rurowy



## MŁYN OBROTOWO-WIBRACYJNY

Młyny wibracyjne działają na podobnej zasadzie jak młyny bębnowe. Rozdrabniają bardzo drobno. Rozdrabniają drgające kule o małej średnicy umieszczone w sprężynowanych bębnach. Ich stopień wypełnienia kulami wynosi 80-90 %. Bębny wirują z prędkościami 1500-3000 obr/min.. Wypełniające je kule są podrzucane i w ten sposób ucierany jest materiał. Urządzenie to działa w sposób okresowy.

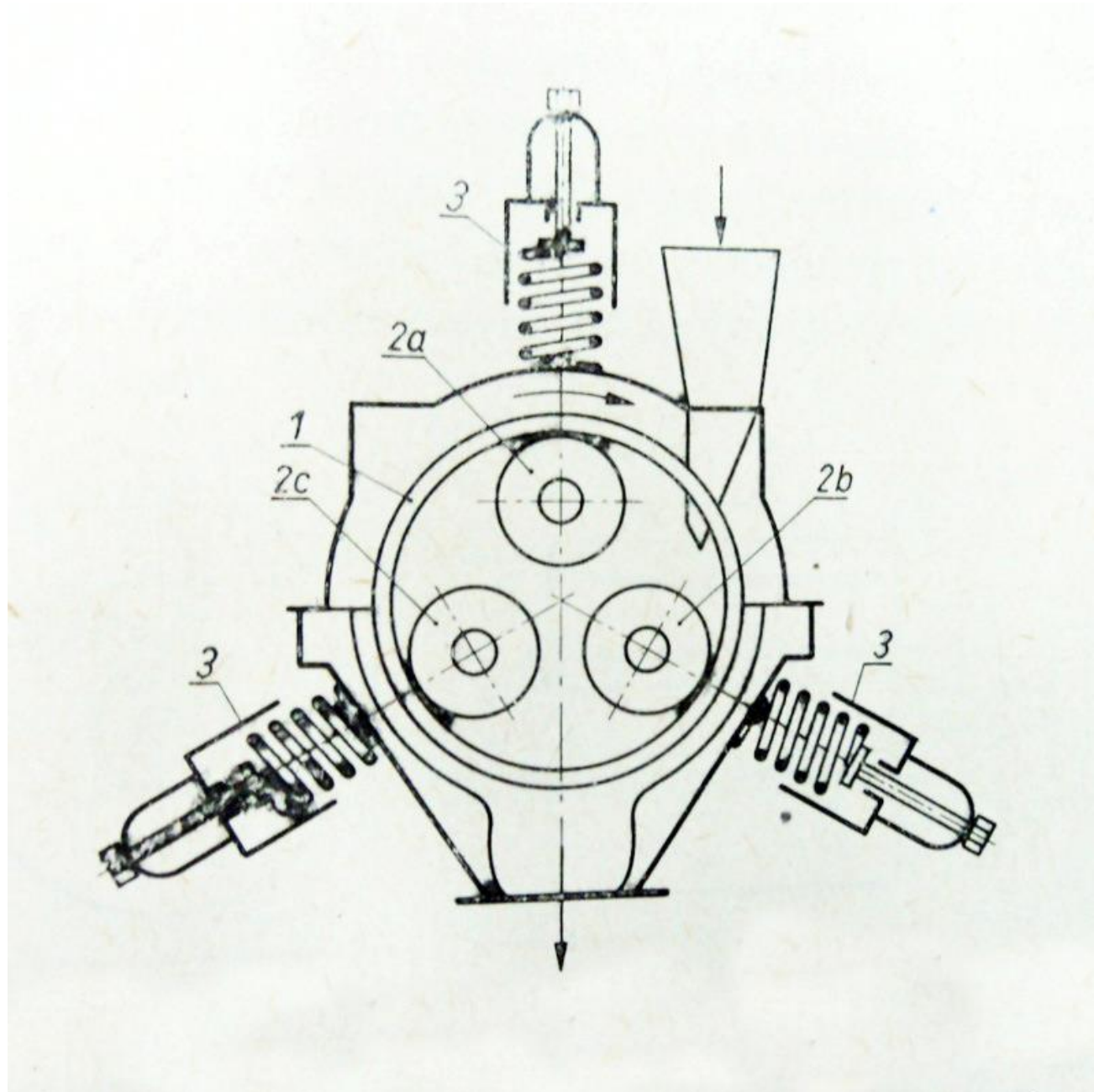


## MŁYN PIERŚCIENIOWY (ROLKOWY)

Młyn pierścieniowy składa się ze stalowego pierścienia i umieszczonych w nim trzech walców (rolek), z których górny posiada napęd a dwa dolne obracają się swobodnie. Uruchomienie walca górnego powoduje również ruch obrotowy pierścienia i walców dolnych.

Rozdrabnianie odbywa się w przestrzeni pomiędzy dociskanymi za pomocą sprężyn walcami (rolkami) a pierścieniem. Dzięki temu, że pierścień ma perforowaną powierzchnię pełni on rolę sita. Służą do rozdrabniania minerałów niemetalicznych (kredy, talku, węgla, itp). Pracują w pozycji pionowej.

# MŁYN PIERŚCIENIOWY

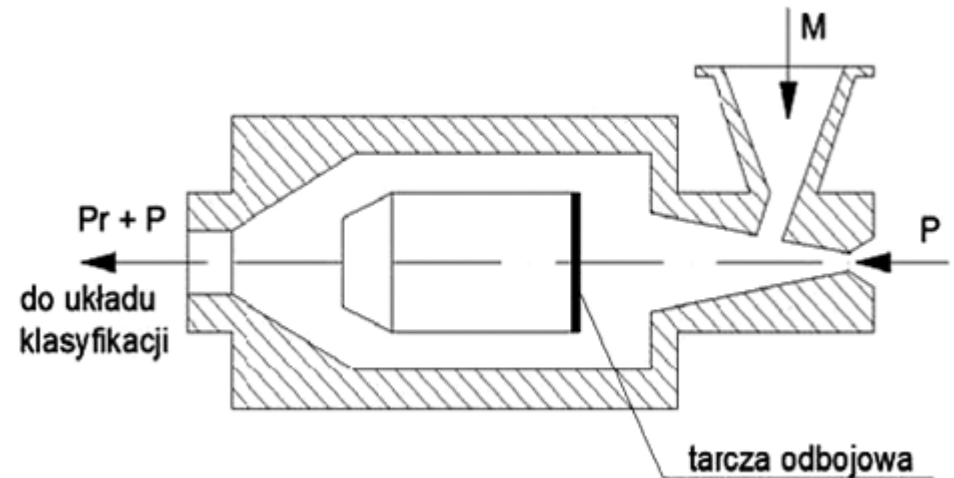


# MŁYNY UDERZENIOWO-STRUMIENIOWE

Młyny uderzeniowo-strumieniowe rozdrabniają pod wpływem przyspieszania cząstek ciała stałego wywołanego przepływem i ciśnieniem gazu.

Mogą występować jako:

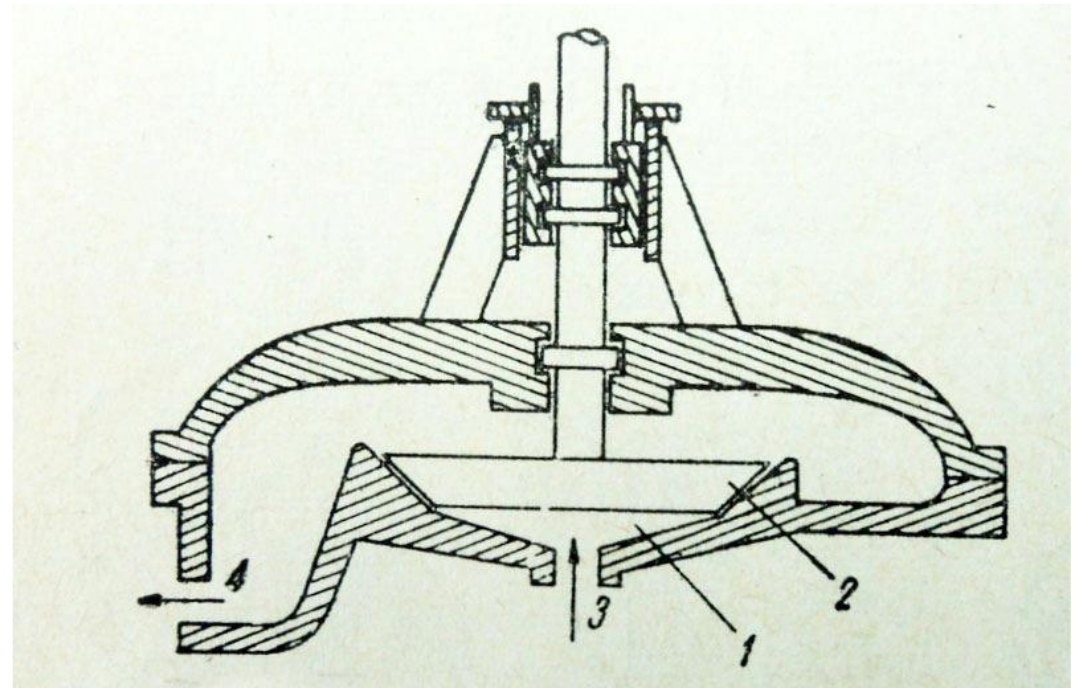
- spiralne
- pętlicowe
- uderzeniowe
- zderzeniowe
- strumieniowo-fluidalne



# MŁYNY KOLOIDALNE

W młynach koloidalnych, w których stopień rozdrobnienia wynosi do 0,1 mikrona mielenie odbywa się „na mokro”. Zawiesina wprowadzana jest do urządzenia przez otwór w dolnej części korpusu. Obracający się z prędkością do 20 000 obr./min. wirnik rozdrabnia zawiesinę. Przestrzeń pomiędzy wirnikiem a korpusem można regulować za pomocą śruby mikrometrycznej i w ten sposób wpływać na stopień rozdrobnienia. Zmielona emulsja wydostaje się przez otwór wylotowy na zewnątrz.

Polega na ścinaniu w cieczy i rozbijaniu aglomeratów w zawieszynie. Wyróżniamy młyny: stożkowe, tarczowe, turbinowe.

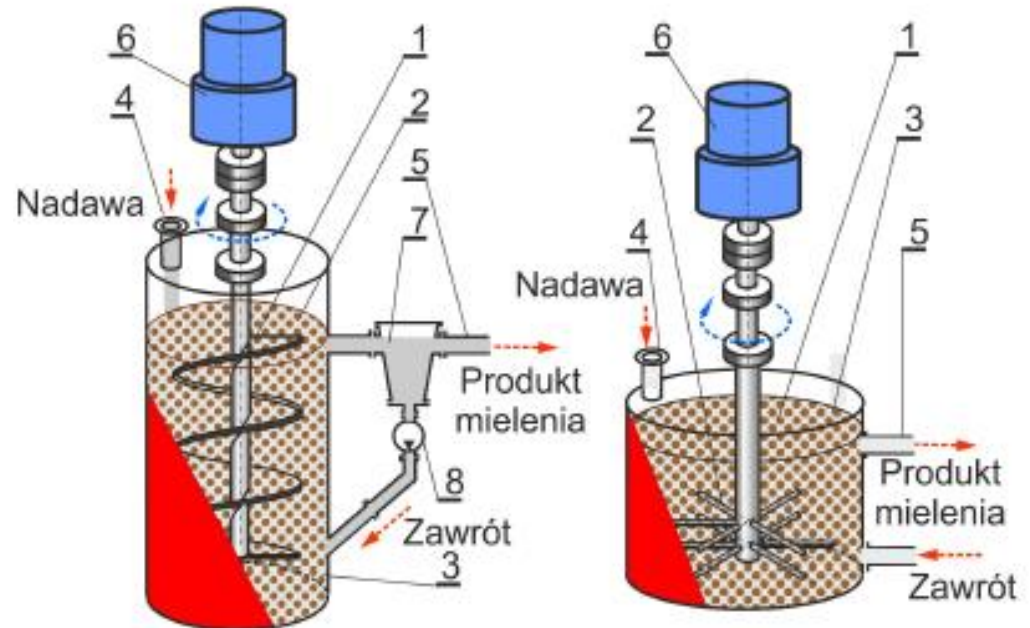
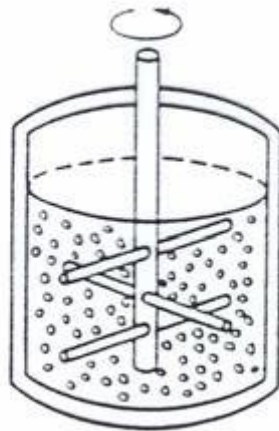






# MŁYNY MIESZADŁOWE np. ATRYTOR

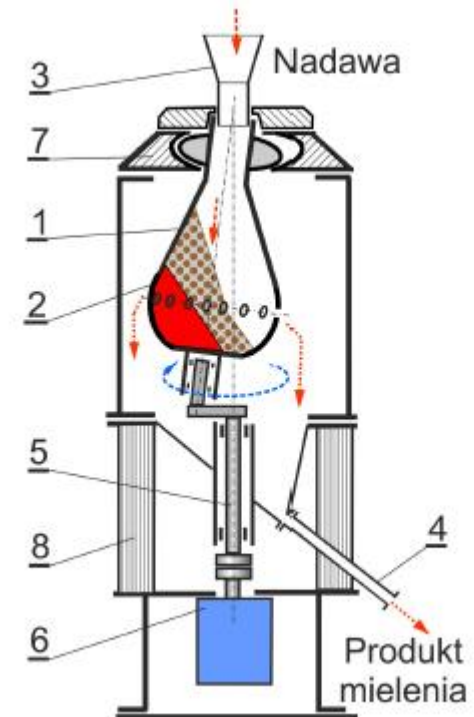
AGH Młyny te stosowane są głównie w procesach najdrobniejszego mielenia. Uzyskuje się w nich uziarnienie produktu mielenia o  $d_{90} = 8-20 \mu\text{m}$ . Uziarnienie takie praktycznie nie jest możliwe do uzyskania w młynach grawitacyjnych. W zdecydowanej większości młyny zastosowano przy mieleniu na mokro, tylko nieliczne konstrukcje stosuje się do mielenia na sucho. W tych młynach elementy robocze, czyli swobodne mielniki, wprawiane są w ruch przez obracający się wirnik, nazywany także mieszadłem.





# MŁYNY PLANETARNE

AGH W literaturze anglojęzycznej nazywany jest „*centrifugal mill*”, przy czym nazwa ta stosowana jest także do młynów odśrodkowych oraz wibracyjnych o kinematycznym wymuszeniu ruchu drgającego. Budowa tego młyna, o promieniu mimośrodowym jarzma nadającego ruch obrotowy komory mniejszym od promienia komory, wskazuje, że właściwą jego nazwą to młyn obrotowo-wibracyjny, lub wibracyjny o pionowej osi komory.



# WIELKOŚĆ CZĄSTEK

ZIARNO - jednostka pojawiająca się w analizie sitowej i sedymentacyjnej, dająca się zaobserwować pod mikroskopem optycznym,

KRYSTALIT - najmniejsza jednostka budowy proszku,

AGREGAT - krystality zrosnięte w bezporowaty twór,

AGLOMERAT - krystality lub agregaty zrosnięte w porowaty twór,

GRANULE - aglomeraty o regularnych kształtach

## CHARAKTERYSTYKA PROSZKÓW

wielkość i kształt ziaren

rozkład wielkości ziaren



# METODY PRZEDSTAWIANIA WYNIKÓW ANALIZY ZIARNOWEJ

1.

W tabelach podaje się przepad i pozostałość.

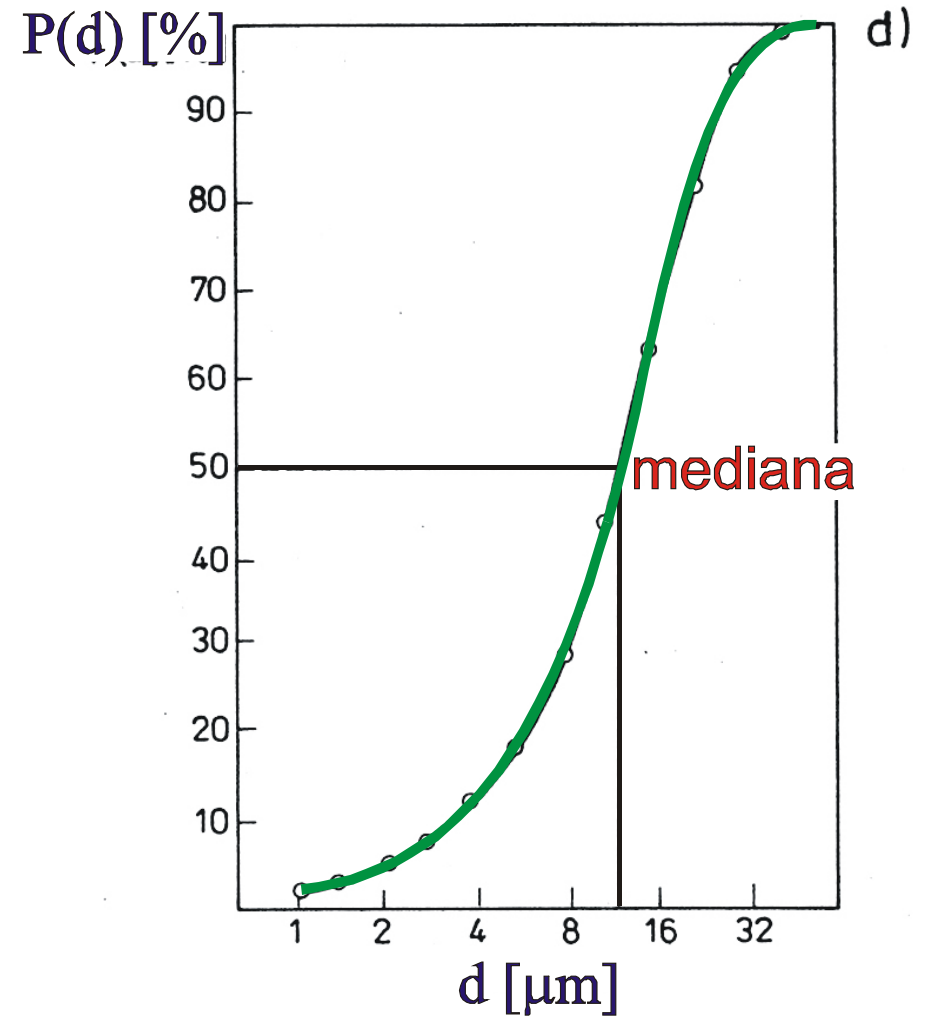
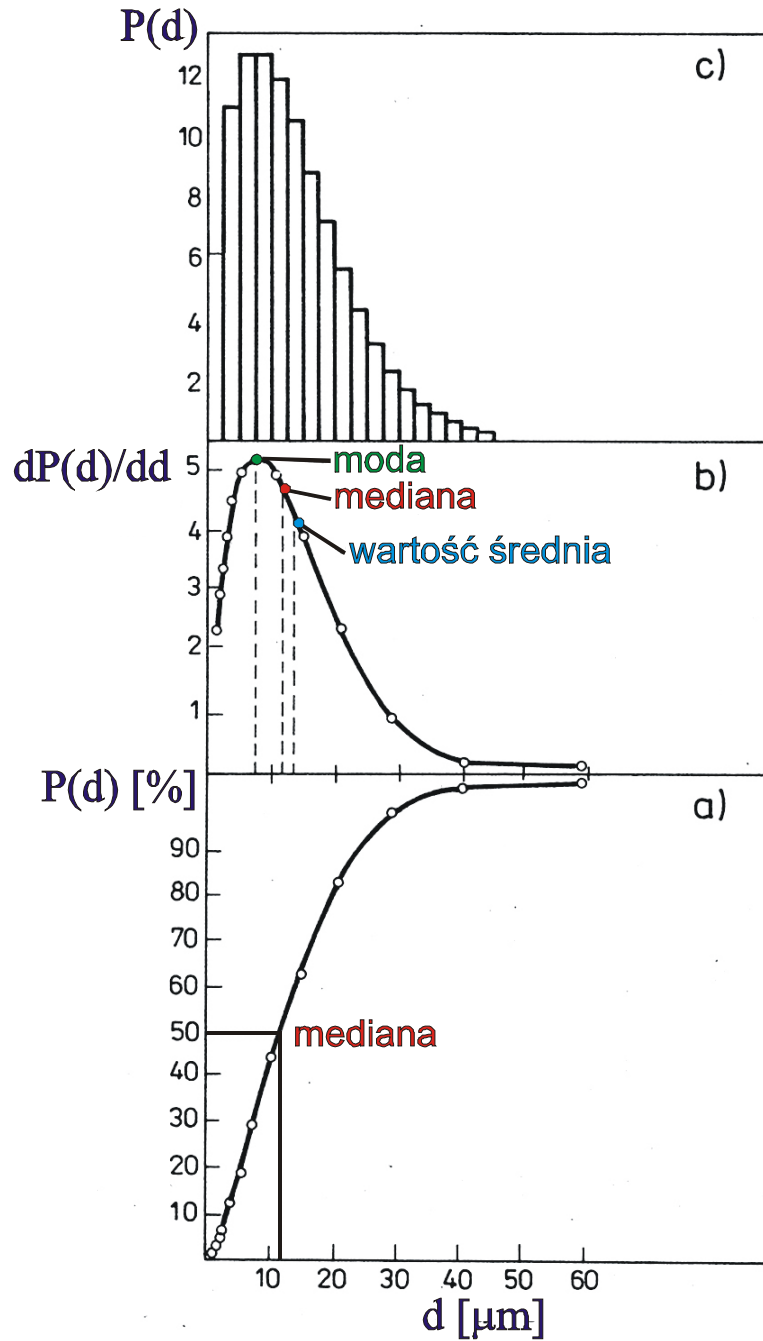
PRZEPAD - udział ziaren mniejszych lub równych danemu rozmiarowi,

POZOSTAŁOŚĆ - uzupełnienie przepadu,

2.

KRZYWA SUMACYJNA (KRZYWA SKŁADU ZIARNOWEGO) - graficzne przedstawienie przepadu lub pozostałości w funkcji wielkości ziaren, zróżniczkowana krzywa sumacyjna - zależność funkcji częstości od wielkości ziaren,

# METODY PRZEDSTAWIANIA WYNIKÓW ANALIZY ZIARNOWEJ



# METODY PRZEDSTAWIANIA WYNIKÓW ANALIZY ZIARNOWEJ

## 3.

Inne sposoby przedstawiania składu ziarnowego oparte są na stworzonych równaniach, które dzieli się na dwie grupy.

### 3a.

Równanie dotyczące funkcji częstości ma ogólną postać:

$$P'(d) = Ad^m \cdot e^{f(d)}$$

gdzie:

$$f(d) = B \cdot d^n$$

$A, B$  - stałe doświadczalne,

$m, n$  - wynikają z zastosowanego równania,

RÓWNANIE ROSINA-RAMMLERA  $P'(d) = nBd^{n-1} \cdot e^{-Bd^n}$

po scałkowaniu w przedziale od 0 do  $d$   $P(d) = \int_0^d nBd^{n-1} \cdot e^{-Bd^n} dd = 1 - e^{-Bd^n}$

wiedząc, że  $R(d) = 1 - P(d)$  otrzymuje się  $R(d) = e^{-Bd^n}$

Benett za  $B$  podstawił  $(1/d_0)^n$   $R(d) = e^{-(d/d_0)^n}$

gdy  $d=d_0$  można stwierdzić, że

$$R(d) = \frac{1}{e} = 0,3679 \approx 36,8\%$$

zatem  $d_0$  jest rozmiarem ziarna, któremu odpowiada pozostałość 36,8%.

Wartość ta charakteryzuje cały proszek.

# METODY PRZEDSTAWIANIA WYNIKÓW ANALIZY ZIARNOWEJ

Podwójne zlogarytmowanie wyrażenia

$$R(d) = e^{-Bd^n}$$

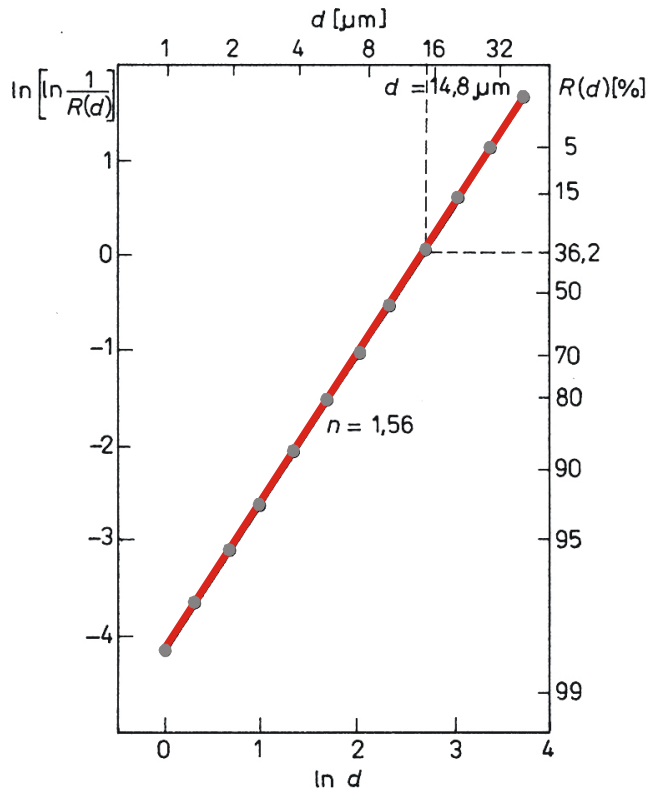
prowadzi do liniowej postaci równania R-R

$$\ln \left[ \ln \frac{1}{R(d)} \right] = n \ln d + \ln B$$

wyniki przedstawia się w układzie współrzędnych

$$\ln \left[ \ln \frac{1}{R(d)} \right] = f(\ln d)$$

Gdy proszek spełnia równanie R-R otrzymuje się linię prostą o współczynniku kierunkowym  $n$ , który jest miarą rozrzutu wielkości ziaren, im jego wartość jest większa, tym w węższym przedziale mieszczą się rozmiary ziaren.



# METODY PRZEDSTAWIANIA WYNIKÓW ANALIZY ZIARNOWEJ

Druga grupa to funkcje oparte na rozkładzie normalnym. Z rozkładem tym ma się do czynienia, gdy na mierzoną cechę oddziałuje duża liczba czynników, każdy o niewielkim znaczeniu. Wartości mierzone odchylają się od średniej symetrycznie na obie strony.

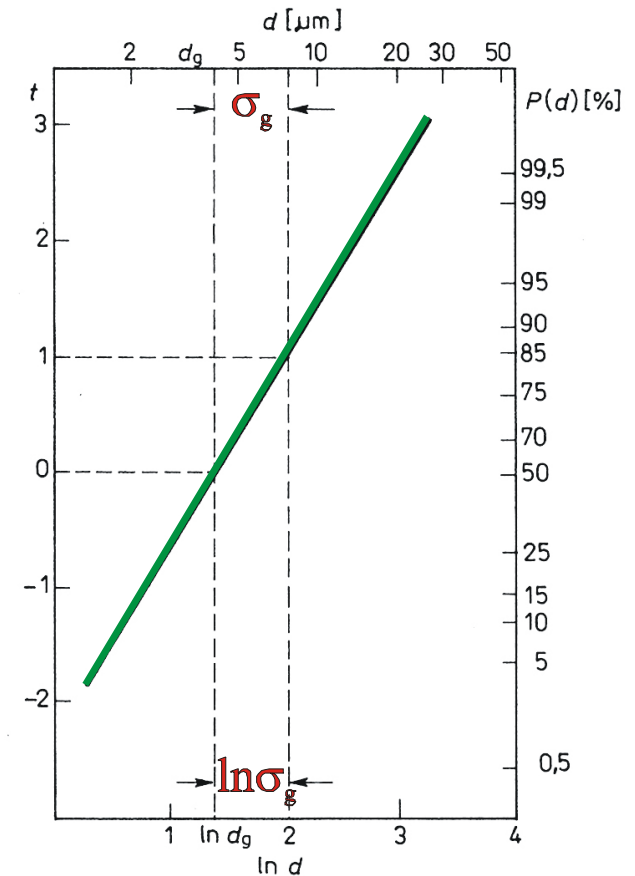
Proszek spełniający równanie Gaussa można scharakteryzować dwiema liczbami:

- średnią wielkością ziarna  $d_{\text{sr}}$
- odchyleniem standartowym  $\sigma$

# METODY PRZEDSTAWIANIA WYNIKÓW ANALIZY ZIARNOWEJ

Jeżeli zmienną niezależną podda się transformacji, a funkcja transformująca ma postać  $z = \ln d$ , można mówić wówczas o rozkładzie logarytmiczno-normalnym, który najczęściej przedstawia się graficznie. Na osi x przedstawia się  $\ln(d)$  natomiast na osi y kwantyle rozkładu normalnego ( $t$ ).

Przekształcenie wzoru  $t = \frac{1}{\ln \sigma_g} \ln d_g - \frac{\ln d_g}{\ln \sigma_g}$  pozwala stwierdzić, że współczynnik kierunkowy prostej wynosi  $\frac{1}{\ln \sigma_g}$  a wyraz wolny  $-\frac{\ln d_g}{\ln \sigma_g}$  co pozwala obliczyć parametry rozkładu logarytmiczno - normalnego, czyli  $\sigma_g$  (geometryczne odchylenie standardowe) i  $d_g$  (średnią geometryczną wielkość ziarna).



# WIELKOŚĆ ZIARNA

Wielkości reprezentujące całą zbiorowość ziaren to:

- **MODA** (funkcja częstości osiąga maksimum),
- **MEDIANA** (dzieli wykres - krzywą sumacyjną - na dwie równe części, wartość środkowa)

- **WARTOŚĆ ŚREDNIA,**

Wartość średnią oblicza się w oparciu o wzór:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n [\bar{d}_i \Delta P(d_i)]}{\sum_{i=1}^n \Delta P(d_i)}$$

gdzie:

$\bar{d}_i$  - średnia (arytmetyczna) wielkość ziarna w  $i$ -tej klasie,

$\Delta P(d_i)$  - udział masowy (liczbowy) ziaren w  $i$ -tej klasie,

$n$  - liczba klas ziarnowych,

wg Allena moda, mediana i wartość średnia związane są zależnością:

$$\text{ŚREDNIA} - \text{MODA} = 3(\text{ŚREDNIA} - \text{MEDIANA})$$

# ROZMIAR ZIAREN

*Ziarna kuliste* - rozmiar reprezentujący kulę - średnica

*Ziarna sześciennie* - rozmiar reprezentujący sześcian - długość krawędzi

Rzeczywiste proszki - kształt ziaren odbiega od brył foremnych, dlatego definiuje się **NOMINALNĄ WIELKOŚĆ ZIARNA**,

Istnieją dwa podejścia do tego problemu:

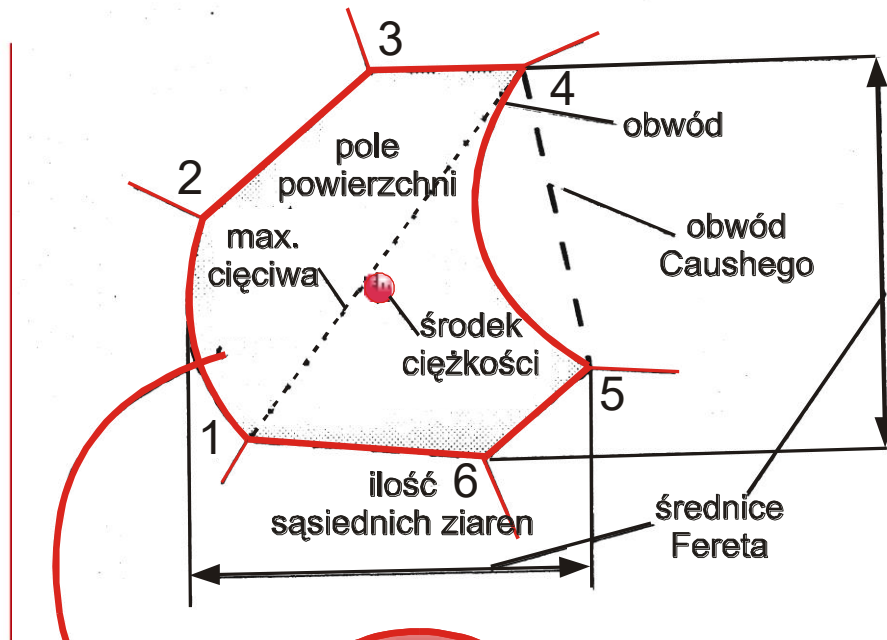
I. Nawiązanie do właściwości geometrycznych ziarna, powierzchni lub objętości,

II. Zachowanie się ziarna w otaczającym środowisku, np. ruch względny ziarna i płynu,



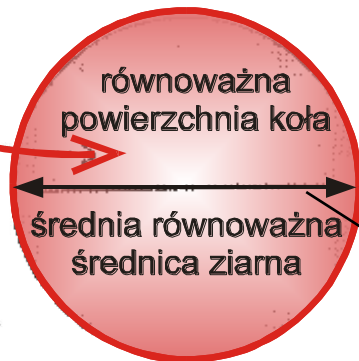
NAZWA	DEFINICJA
rozmiar sitowy $d_s$	minimalny rozmiar boku kwadratowego oczka w sicie, przez które zdołało przejść ziarno
rozmiar powierzchniowy $d_p$	średnica kuli o takiej samej powierzchni jak rozpatrywane ziarno
rozmiar objętościowy $d_v$	średnica kuli o takiej samej objętości jak rozpatrywane ziarno
rozmiar projekcyjny $d_R$	średnica kuli o takiej samej powierzchni przekroju jak powierzchnia rzutu ziarna na płaszczyznę jego stabilnego spoczynku
rozmiar wg Stokesa $d_{st}$	średnica kuli o takiej samej gęstości i opadającej w lepkim ośrodku z taką samą szybkością jak rozpatrywane ziarno ( $Re < 0,4$ )
rozmiar wg powierzchni właściwej $d_{sw}$	średnica kuli o takim samym stosunku $S/V$ jak rozpatrywane ziarno
rozmiar Fereta $d_F$	średnia odległość pomiędzy dwoma równoległymi liniami st stycznymi do rzutu ziarna
rozmiar Martina $d_M$	średnia długość cięciwy rzutu ziarna

# Średnia równoważna średnica ziarna $d_2$ (analiza rozmiaru ziaren przy pomocy komputera programy VISILOG, APHELION)

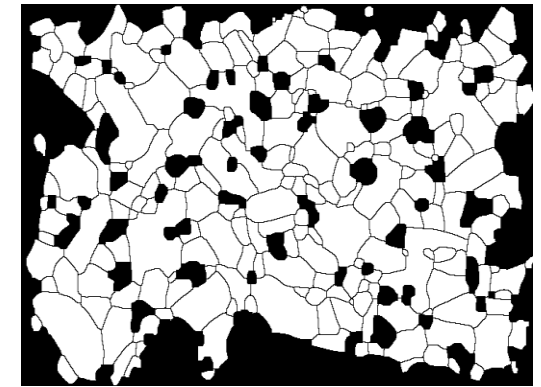
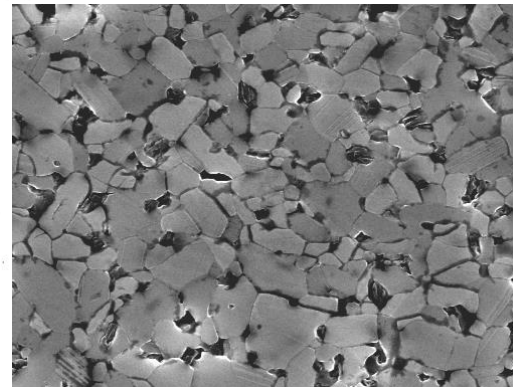


## ANALIZA ROZMIARU ZIAREN - KOMPUTER:

1. Digitalizacja
2. Binarzacja
3. Analiza obrazu
4. Przesłanie danych do arkusza kalkulacyjnego
  - obliczenia powierzchni każdego ziarna (piksele),
  - przeliczenie powierzchni ziarna na powierzchnię koła,
  - wyznaczenie średniej równoważnej średnicy ziarna  $d_2$ ,



$$d_2 = \sqrt{\frac{2S}{\pi}}$$



SiC+0,5%B+8%C

One dimensional



Acicular



Rod-like

Two dimensional



Dendritic



Flaky

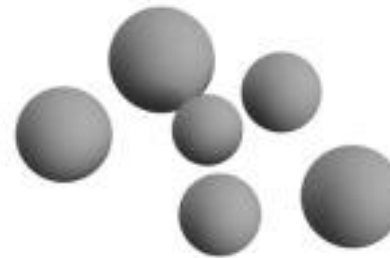
Three dimensional



Porous



Angular/Irregular



Spherical



Rounded

# KSZTAŁT ZIAREN

IGŁOWY, OSTROKRAWĘDZISTY, WYDŁUŻONY, IZOMETRYCZNY, KULISTY, OWALNY, PŁYTKOWY itp.

Do opisu ilościowego kształtu ziaren wykorzystuje się znajomość objętości i powierzchni cząstki.

powierzchnia cząstki -  $S = \beta_{s,n} \cdot d_n^2$       objętość cząstki -  $V = \beta_{v,n} \cdot d_n^3$

gdzie:

$\beta$  to współczynniki kształtu ziaren,

W przypadku cząstek, których wymiary można swobodnie obserwować mierzy się tzw.

współczynnik wydłużenia  $w = D/Sz$  i współczynnik spłaszczenia  $s = Sz/G$

gdzie:

$G$  jest grubością ziarna,

$Sz$  szerokością ziarna,

$D$  odległością pomiędzy dwiema równoległymi płaszczyznami, które są prostopadłe zarówno do płaszczyzn definiujących  $G$  jak i  $Sz$  i równocześnie do obrysu ziarna.



AGH

# KSZTAŁT ZIAREN

IGŁOWY, OSTROKRAWĘDZISTY, WYDŁUŻONY, IZOMETRYCZNY, KULISTY, OWALNY, PŁYTKOWY itp.

Inny współczynnik określający kształt ziarna:

$$\psi = \frac{\text{powierzchnia kuli o takiej samej objętości jak ziarno}}{\text{powierzchnia ziarna}} = \frac{\pi d_v^2}{\pi d_p^2} = \left( \frac{d_v}{d_p} \right)^2$$

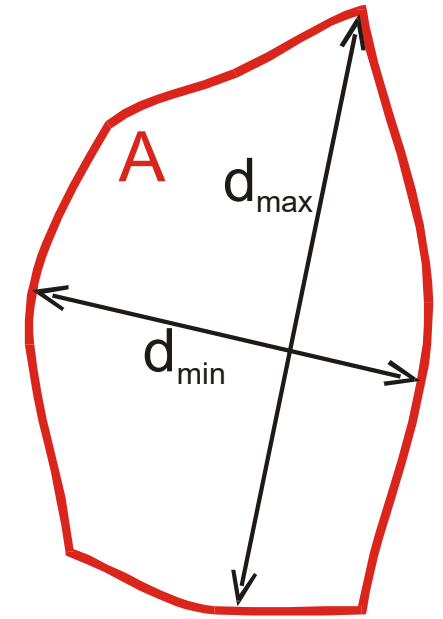
Stosunek powierzchni właściwej do powierzchni właściwej ziarna o tym samym wymiarze nominalnym (zazwyczaj sitowym), to kolejny współczynnik kształtu:

$$\alpha = \frac{S_w}{\rho d_s} = \frac{S_w \rho d_s}{6}$$

# KSZTAŁT ZIAREN

Współczynniki kształtu

(wyznaczone przy pomocy komputera  
programy VISILOG, APHELION)



a) stosunek obwodu ziarna podniesiony do kwadratu  $L^2$  do pola powierzchni ziarna  $A$ ,

$$F = \frac{L^2}{4\pi A}$$

dla koła  $F=1$ , dla innych figur  $F>1$

b) współczynnik kształtu definiowany jako stosunek cięciwy maksymalnej do cięciwy minimalnej,

$$AR = \frac{d_{\max}}{d_{\min}}$$

c) stosunek poziomej do pionowej średnicy Fereta,

$$q = \frac{FD_h}{FD_v}$$

# ANALIZA SKŁADU ZIARNOWEGO PROSZKU

Sposoby określania składu ziarnowego można podzielić na cztery grupy:

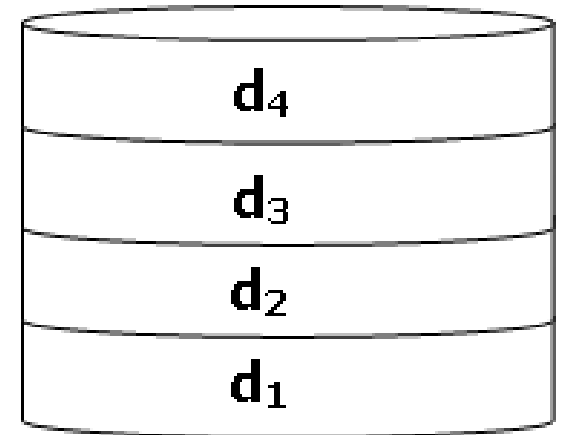
- ✓ metoda przesiewania,
- ✓ metody mikroskopowe,
- ✓ metody sedymentacyjne,
- ✓ metoda licznika Coultera,
- ✓ metoda DLS.

# ANALIZA SITOWA

Analiza sitowa jest najstarszą i najprostszą metodą określania składu ziarnowego proszków.

- dolna granica stosowalności do ok. 40  $\mu\text{m}$  (drobniejsze do celów specjalnych),
- sita mają postać oczek kwadratowych,
- sita o nominalnym wymiarze  $\geq 4\text{mm}$  - blachy perforowane o oczkach okrągłych.

nasypujemy 25-100g  
zakończenie po upływie umownego czasu lub,  
0,2% masy naważki przepada przez najdrobniejsze sito  
suma strat < 0,5%

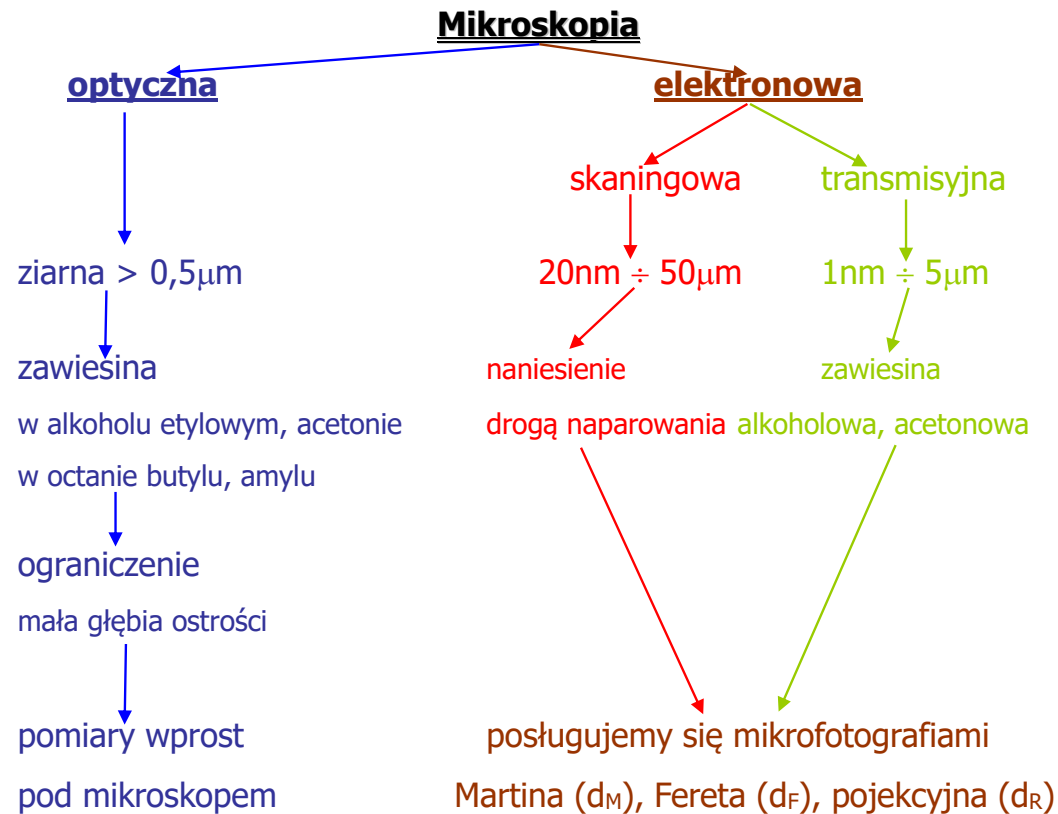


$$d_1 < d_2 < d_3 < d_4$$



# ANALIZA MIKROSKOPOWA

W sposób bezpośredni można obserwować ziarna proszku ich kształt oraz budowę. W pomiarach mikroskopowych istotne znaczenie ma reprezentatywność próbki do badań.



Przy dużej liczbie ziaren wykreślamy krzywą sumacyjną, gdzie:

- przepad (pozostałość) - udział liczbowy ziaren o danym rozmiarze,
- udział liczbowy przeliczamy na udział masowy przypisując każdemu ziarnu odpowiednią objętość.

# METODY SEDYMENTACYJNE



Istnieją dwa sposoby oznaczania składu ziarnowego prószków wykorzystując prawo Stokesa i sedymentację.

$$v = \frac{h}{t} \Rightarrow t = \frac{18\eta \cdot h}{d_{st}^2 (\rho_s - \rho_c) \cdot g}$$

I. Śledzenie zmian stężenia zawiesiny na wybranym poziomie w zależności od czasu lub wysokości opadania (albo od obu)

II. Rejestracja w funkcji czasu ilości osadu na dnie naczynia (tzw. metody sumacyjne).

## Założenia:

- 1) cząstka porusza się ruchem laminarnym względem ośrodka ( $Re < 0,4$ )
- 2) ruch zachodzi w ośrodku o nieskończenie dużej rozciągłości
- 3) nie występuje oddziaływanie pomiędzy cząstkami
- 4) ośrodek jest jednorodny w porównaniu z rozmiarami opadających cząstek
- 5) czas rozpędzania cząstki do prędkości wynikającej z równania Stokesa jest bardzo krótki w porównaniu z czasem analizy

## Ograniczenia:

- 1) górna granica stosowalności równania Stokesa to  $d_{max}$ , które zależy od gęstości substancji i lepkości ośrodka
- 2) dolna granica stosowalności wynika z oddziaływania pomiędzy cząstkami, powodem którego mogą być ruchy Browna oraz zjawisko koagulacji



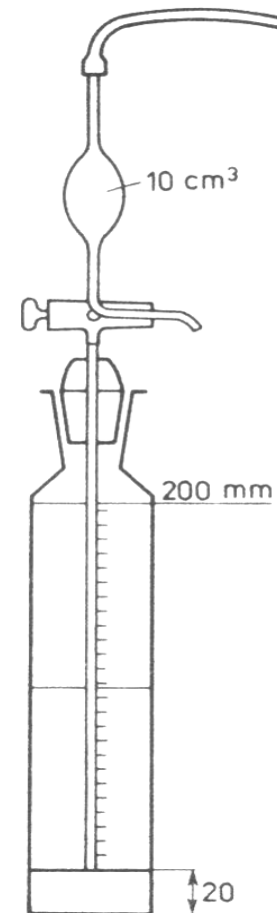
AGH

# METODY SEDYMENTACYJNE - I

Zasada postępowania polega na określeniu przepadu  $P(d)$ , któremu możemy przypisać wielkość ziaren określonych czasem opadania i wynikających z zależności Stokesa, poprzez pomiar stężenia zawiesiny na głębokości  $h$  w funkcji czasu opadania i podzieleniu przez wyjściowe stężenie.

$$\frac{c(h,t)}{c(h,0)} = P(d)$$

Pipeta Andreasena (1928)



# INNE METODY UMOŻLIWIAJĄCE POMIAR STĘŻENIA ZAWIESINY - I

Wykorzystujące efekt:

- absorpcji światła - znaczne odstępstwa od praw optyki geometrycznej, szczególnie w przypadku małych ziaren,
- absorpcji niskoenergetycznego promieniowania rentgenowskiego - zbyt duża przepuszczalność tego promieniowania przez substancje nie zawierające pierwiastków o liczbie atomowej większej od 12.

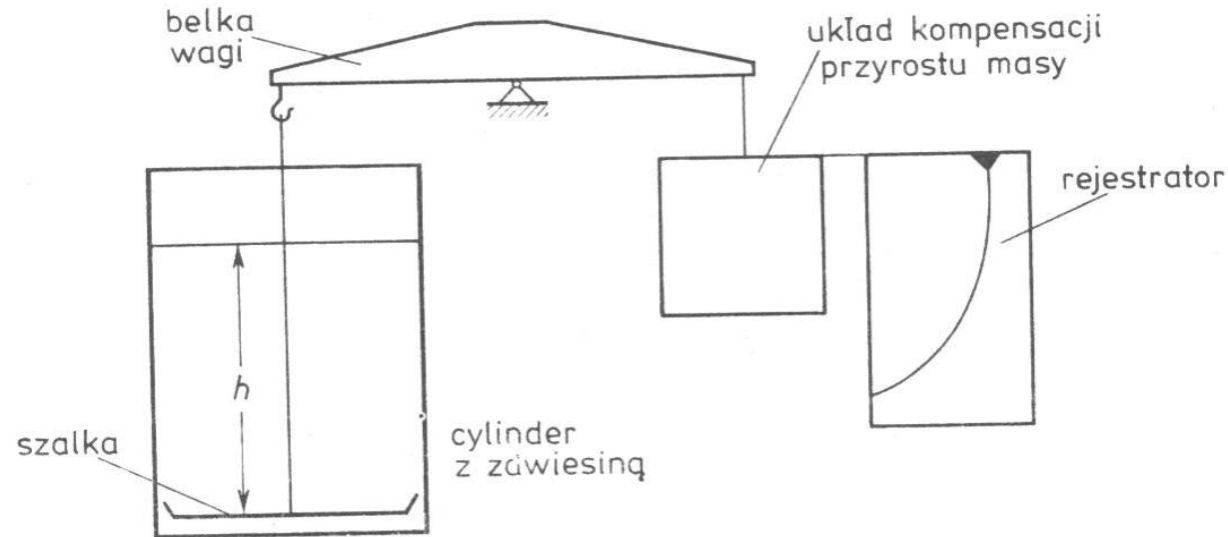
$$Bc = -\log\left(1 - \frac{I_c - I}{I_c}\right)$$

*c - stężenie zawiesiny, B - stała, I - natężenie promieniowania rentgenowskiego po jego przejściu przez zawiesinę, I<sub>c</sub> - natężenie tego promieniowania po przejściu przez czystą fazę rozpraszającą (ciecz)*

Zalety: duży stopień automatyzacji, szybki pomiar natężenia promieniowania rentgenowskiego, pomiar trwa do kilku minut ze względu na małą wysokość kuwety. Wynik otrzymujemy w postaci gotowej krzywej składu ziarnowego.

## WAGA SEDYMENTACYJNA - II

Rejestrowane wychylenie jest wprost proporcjonalne do wartości siły kompensującej masę osiadającego proszku na szalce, a zatem i do masy osadu, której przyrost jest rejestrowany w funkcji czasu.



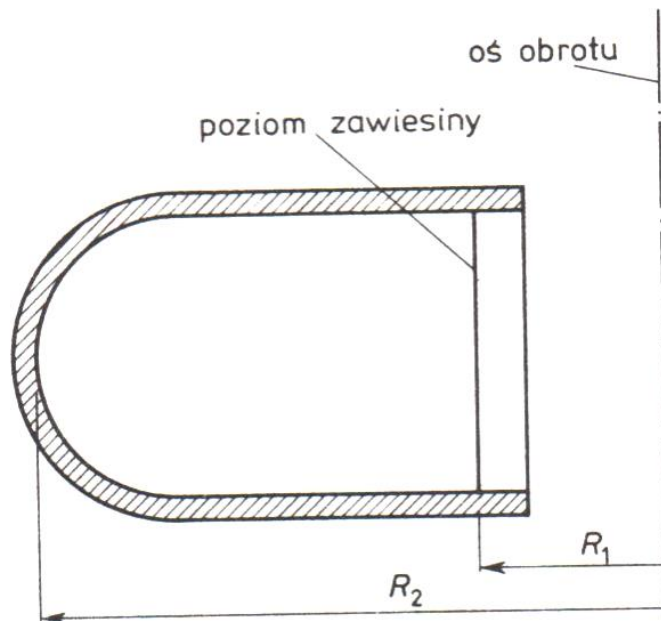
$$R(d_n) = m_n - \frac{dm}{dt} t_n$$

$R(d_n)$  - pozostałość dla wielkości ziaren  $d_n$ ,  $m_n$  jest masą zarejestrowaną przez wagę w momencie wyczerpania się ziaren o rozmiarach  $d_n$ , co zachodzi po czasie  $t_n$  od początku analizy,  $dm/dt$  jest pochodną w punkcie wykresu odpowiadającym upływowi czasu  $t_n$ .

## METODY WIRÓWKOWE - II

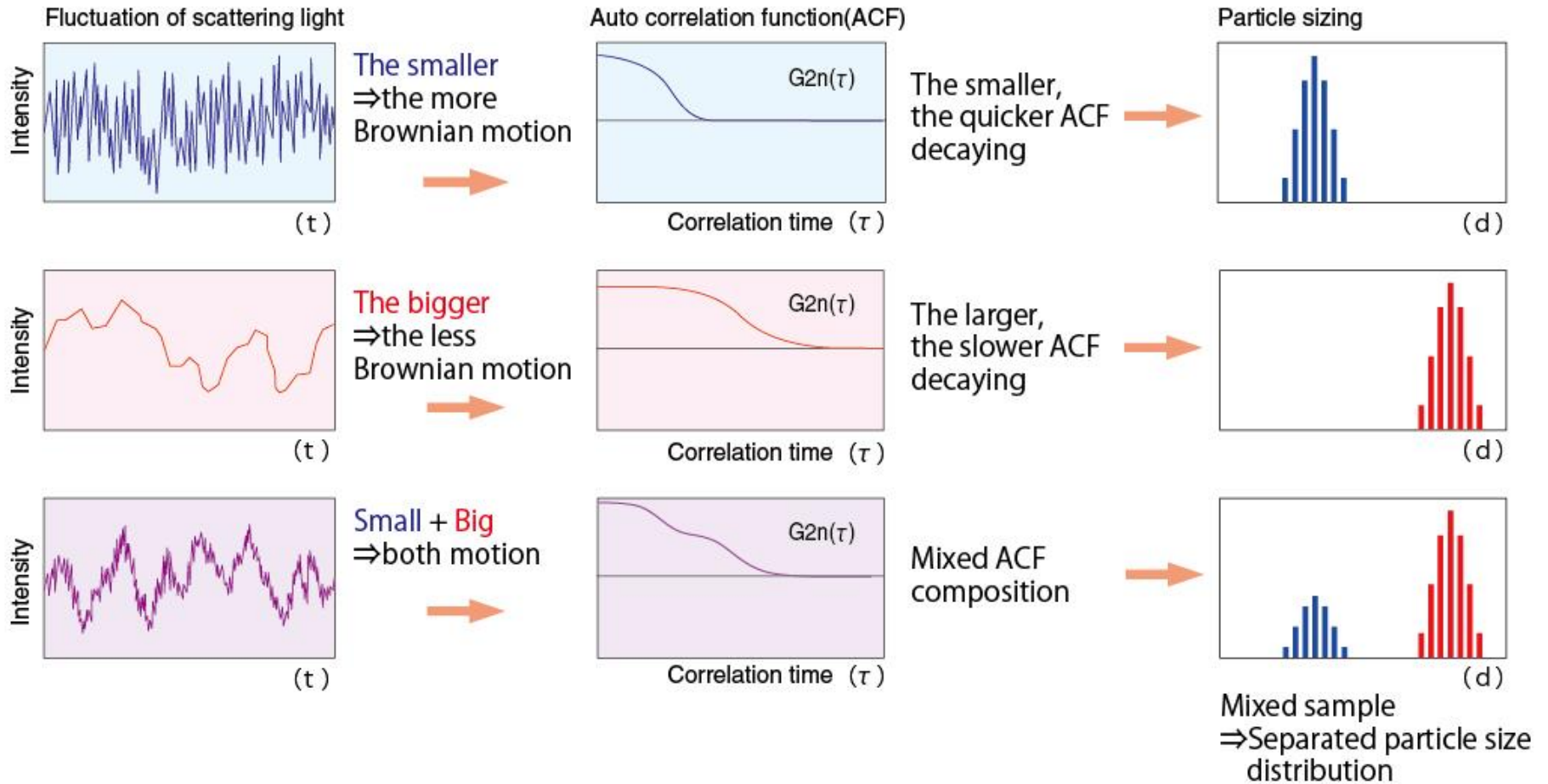
Metody te należą również do metod sedymentacyjnych, jednakże sedymentacja w tym przypadku odbywa się w polu siły odśrodkowej. Ruch cząstek w lepkim ośrodku zostaje przyspieszony.

- krótszy czas analizy
- możliwość analizowania cząstek mniejszych od  $1 \mu\text{m}$  - cząstki o wielkości  $0,1 \mu\text{m}$  a nawet mniejsze.



## DLS - ANALIZA ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN

Dynamiczne rozpraszanie światła, z ang. Dynamic Light Scattering - DLS, jest techniką pozwalającą na określanie wielkości ziaren. Daje możliwość badania cząstek o nanometrycznych rozmiarach, które są zdyspergowane w cieczy. W metodzie tej wykorzystywane jest monochromatyczne źródło światła, przeważnie laser, którym oświetlana jest próbka. Wiązka lasera trafiając na cząstki ulega rozproszeniu w każdym kierunku i odbijając się od kolejnych molekuł ulega wzmocnieniu lub wygaszeniu co następnie jest odbierane przez detektor. Małe cząstki w roztworze ulegają ruchom Browna, co sprawia że odległość między nimi ciągle się zmienia.



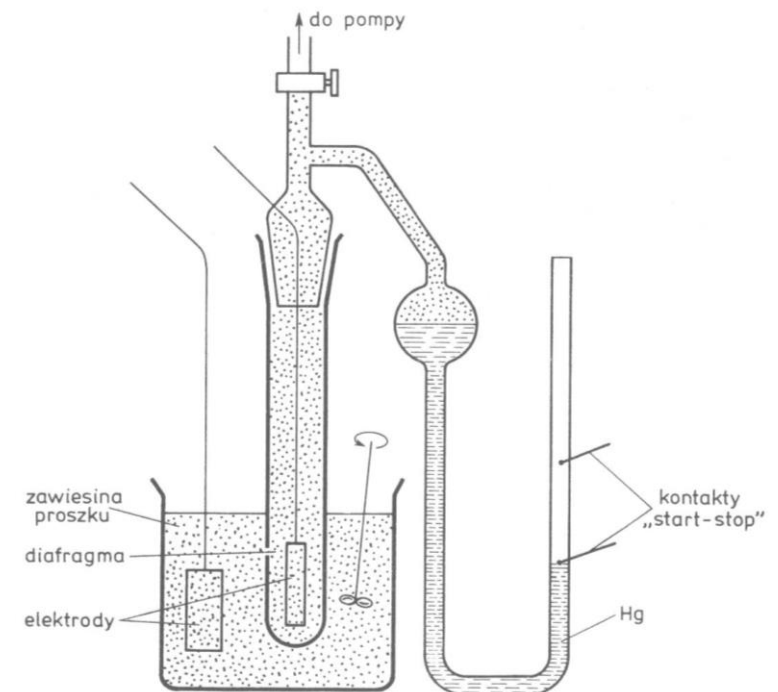


# LICZNIK COULTERA

Metoda oparta jest na założeniu, że wzrost oporności ( $\Delta R_d$ ) jest wprost proporcjonalny do objętości ziarna.

Ograniczenia:

- średnica ziarna nie może przekraczać 40% średnicy diafragmy - zachowanie liniowości zależności oporności diafragmy od objętości przepływającego ziarna
- dolną granicę wyznacza czułość - zbyt małe ziarna dają za mały impuls napięciowy ( $\Delta R_d$ ) i nie jest on wówczas rejestrowany
- błędy wskazania spowodowane obecnością w diafragmie dwóch ziaren w danym momencie - przeciwdziałanie - silne rozcieńczenie, wprowadza się też poprawki na ten efekt wyznaczone doświadczalnie
- zależność kształtu impulsu od drogi - w najnowszych licznikach jest to ograniczone konstrukcyjnie.



# POMIARY POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ PROSZKÓW

Powierzchnia właściwa jest często stosowaną miarą rozdrobnienia proszków. Najczęściej stosowane metody pomiaru oparte są na adsorpcji fizycznej gazów oraz wykorzystujące opór, jaki przepływającemu gazowi stawia porowata warstwa proszku.

## METODY SORPCYJNE

Rodzaje adsorpcji ze względu na siłę oddziaływania adsorbentu z powierzchnią ciała stałego:

- chemiczna - duża energia oddziaływania, porównywalna z energią wiązań chemicznych, usuwanie zaadsorbowanego gazu może doprowadzić do zmiany postaci chemicznej,
- fizyczna - energia oddziaływania jest porównywalna z ciepłem skraplania gazu. Zachodzi zwykle w temperaturach niższych od temperatury krytycznej gazu. Gaz zaadsorbowany może być usunięty bez zmiany składu chemicznego usunięty z powierzchni przez obniżenie ciśnienia.

# METODY SORPCYJNE

## Równanie izotermy, Langmuira

Sily wiążące zaadsorbowane cząsteczki gazu maleją gwałtownie w miarę zwiększania odległości od powierzchni. Adsorpcji mogą ulegać jedynie te cząsteczki, które uderzają w nie osłoniętą powierzchnię ciała stałego, tworząc na nim warstwę jednocząsteczkową.

Szybkość kondensacji zależy od:

- wielkości nieosłoniętej powierzchni,
- częstości zderzeń cząsteczek gazu z powierzchnią,
- ciśnienia gazu.

Cząsteczki zaadsorbowane wymieniają z powierzchnią energię drgań termicznych. Jeśli energia ta przewyższa energię wiążącą cząsteczkę z powierzchnią, cząsteczka ulega desorpcji, odparowuje.

# METODY SORPCYJNE

Liniowa postać izotermy Langmuira

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m}$$

*P - ciśnienie gazu, b - stała, V - objętość adsorbantu w warunkach normalnych, V<sub>m</sub> - objętość w warunkach normalnych tej ilości adsorbantu, która odpowiada pokryciu jednocząsteczkową warstewką całej powierzchni ciała stałego.*

Wykres P/V w zależności od P daje linię prostą, z jej nachylenia można wyliczyć V<sub>m</sub>. Znajomość V<sub>m</sub> pozwala wyznaczyć powierzchnię właściwą.

$$S_w = \frac{V_m N_A s_0}{V_0 m}$$

*N<sub>A</sub> - liczba Avogadra 6,0228·10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>; s<sub>0</sub> - powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę adsorbantu (w przypadku azotu s<sub>0</sub> = 16,27·10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>), m - masa proszku; V<sub>0</sub> - objętość 1 mola gazu w warunkach normalnych,*

# METODY SORPCYJNE

## *Równania Brunauera, Emmetta, Teller (izoterma BET)*

U podstawy tego równania tkwi założenie, iż do każdej kolejnej warstewki adsorbentu pokrywającego ciało stałe można zastosować równanie Langumira. Przyjmuje się, że energia adsorpcji pierwszej warstwy ma pewną szczególną wartość ( $Q_1$ ), natomiast w przypadku każdej następnej warstwy energia ta równa jest ciepłu parowania ciekłego adsorbentu.

Liniowa postać izotermy BET

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0}$$

$P_0$  - ciśnienie pary nasyconej w temperaturze adsorpcji,  $c$  - stała zależna od różnicy  $Q_1 - Q$

Wykres  $P/V(P_0 - P)$  w zależności od  $P/P_0$  daje linię prostą o współczynniku kierunkowym  $(c-1)/(V_m c)$  i punkcie przegięcia z osią rzędnych  $1/(V_m c)$ . Z sumy obu wyrażen można wyliczyć  $V_m$  a stąd  $S_w$ . Równanie izotermy BET sprawdza się w przedziale ciśnień względnych  $P/P_0$  0,05 - 0,3.

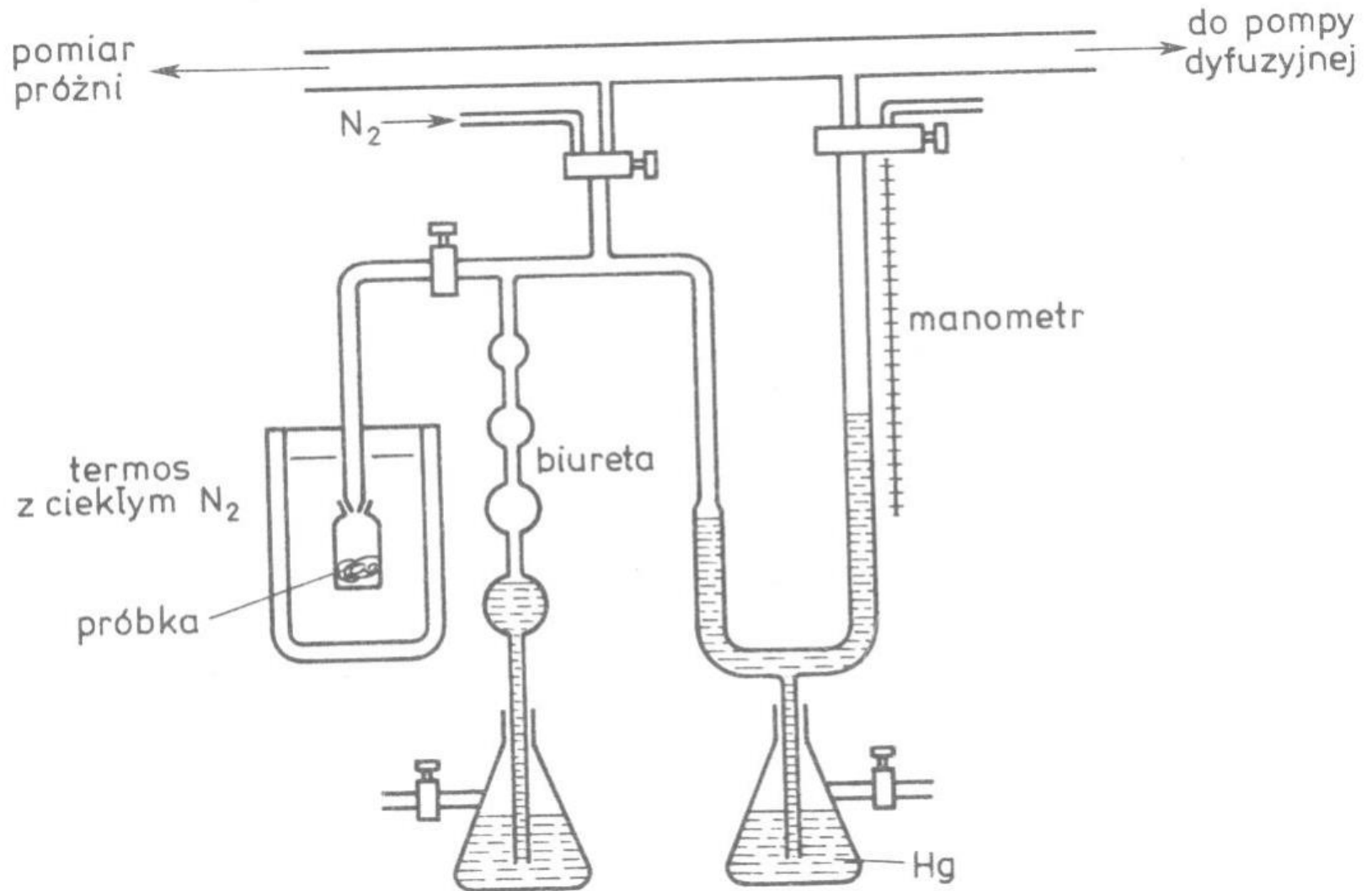
Dla gazów mało aktywnych takich jak azot, argon w temperaturach poniżej temp. ich wrzenia  $Q_1 \gg Q$ , co prowadzi do  $c = 50$  do 200. Wówczas otrzymujemy:

$$V = \frac{P}{P_0 - P} V_m$$

Jako standardowe uważa się pomiary powierzchni właściwej w temperaturze ciekłego azotu ( $-196^\circ\text{C}$ ).

# METODY SORPCYJNE

*Równania Brunauera, Emmetta, Tellera (izoterma BET)*



## METODY PRZEPIYWOWE

Różnica ciśnień po obu stronach porowatej warstwy wymusza przepływ medium otaczającego tę warstwę. Mierząc wydatek przepływu (najczęściej gazu) oraz wspomnianą różnicę ciśnień, można obliczyć powierzchnię właściwą porowatej warstwy utworzonej np. ze sprasowanego proszku.

- Gdy średnia droga swobodna cząsteczek gazu jest dużo mniejsza od wielkości porów warstwy porowatej, wtedy o przepływie **decydują lepkościowe właściwości gazu**.

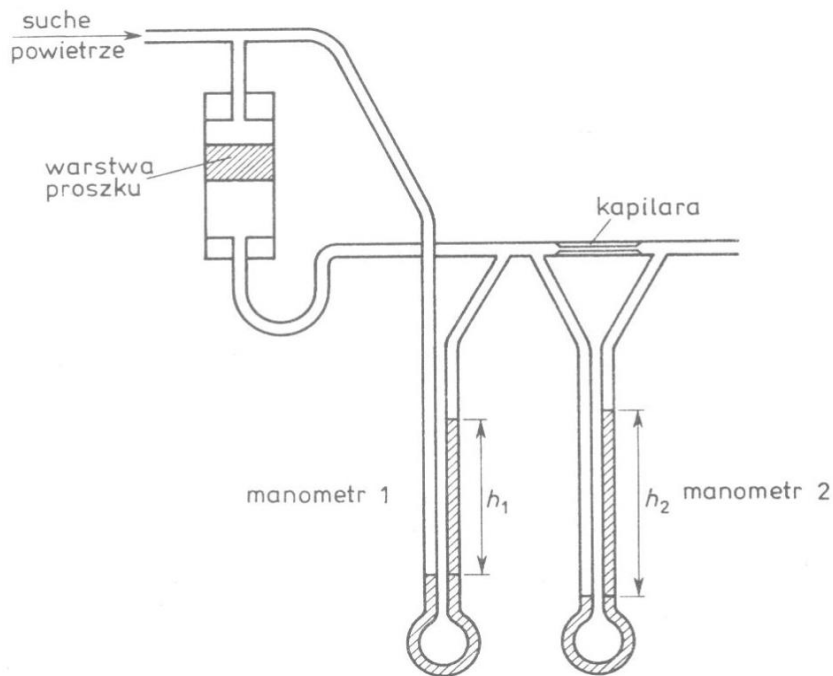
- W przypadku małych ziaren wielkość porów pomiędzy nimi może być mniejsza od średniej drogi swobodnej cząsteczek gazu, szczególnie gdy znajduje się on pod obniżonym ciśnieniem. W tym przypadku przepływ nie jest zdeterminowany zderzeniami cząsteczek pomiędzy sobą, lecz ich zderzeniami ze ściankami porów. **Mówimy, że ma charakter dyfuzyjny**.

Oba typy przepływów wykorzystuje się w pomiarach powierzchni właściwej.

# METODY PRZEPEŁYWOWE - przepływ lepkościowy

$$S_w = \left[ \frac{S'}{k\eta\rho^2} \frac{V_p^3}{(1-V_p)^2} \frac{\Delta P}{L} \right]^{1/2}$$

$S'$  - powierzchnia przekroju poprzecznego warstwy;  $k = k_0 \cdot k'$  jest tzw. współczynnikiem postaci,  $k_0$  zależy od kształtu przekroju poprzecznego porów i od rozkładu wielkości tego przekroju,  $k_0 = 2$  w przypadku kapilar o przekroju kołowym,  $k' = (L_p/L)^2$  nosi nazwę współczynnika krętości. Najszersze pomiary współczynnika  $k$  wykonał Carman, otrzymując  $k = 5$ . Wartość ta jest najczęściej stosowana,  $V_p$  - porowatość warstwy proszku.



Wyniki pomiaru powierzchni właściwej są zależne od zagęszczenia warstwy proszku.

W miarę wzrostu zagęszczenia obserwuje się wzrost  $S_w$  do pewnej stabilnej wartości, a następnie jej spadek. Zaleca się aby stosować zagęszczenia dające maksymalne wartości  $S_w$ , lub standaryzować na stałym poziomie np. 50%.

Kolejnym ograniczeniem jest fakt, że nadaje się ona do pomiarów w zakresie powierzchni właściwej do 1-1,5 m<sup>2</sup>/g.

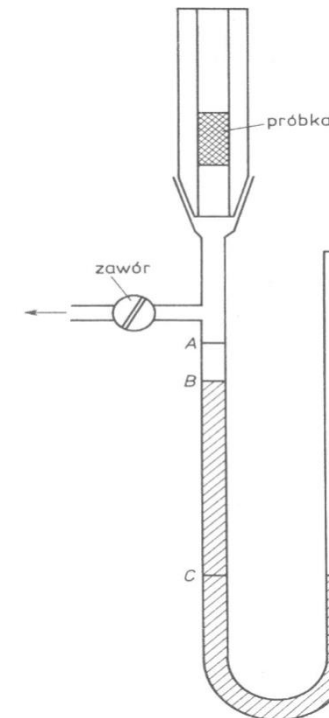
Metoda ta ze względu na omówione powyżej trudności i uwarunkowania ma charakter porównawczy.



# METODY PRZEPIŁYWOWE - przepływ dyfuzyjny

Znana i dość szeroko stosowana jest metoda polegająca na „przepompowywaniu” stałej objętości gazu przez próbkę, przy zmiennym jego ciśnieniu. Wstępna różnica poziomów cieczy w U-rurce wymuszana jest pompką podłączoną do układu poprzez zawór. Z chwilą jego zamknięcia powietrze jest zasysane z otoczenia poprzez próbkę cieczą opadającą w U-rurce. Czas przejścia słupka cieczy pomiędzy poziomami B i C jest miarą powierzchni właściwej proszku.

Korzystając z zależności Knudsenia opisującej przenoszenie gazu przez prostą kapilarę wyprowadzono równanie pozwalające na podstawie pomiaru tzw. „czasu zwłoki”  $t_z$  obliczyć powierzchnię właściwą proszku.

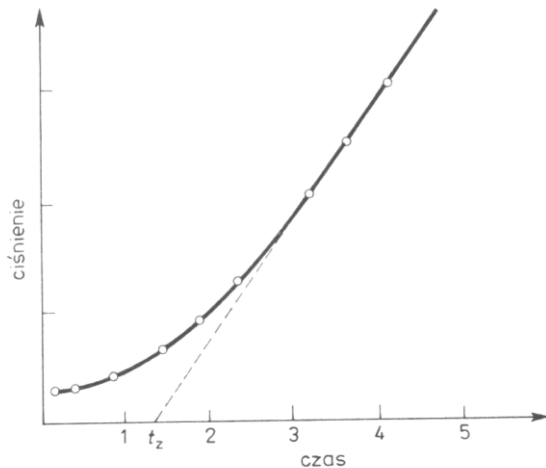


# METODY PRZEPIŁYWOWE - przepływ dyfuzyjny

$$S_w = 8 \frac{V_p}{(1 - V_p)\rho} \frac{t_z}{L^2} \left( \frac{2RT}{\pi M} \right)^{0,5}$$

$V_p$  jest porowatością warstwy proszku,  $L$  jest grubością,  $\rho$  jest gęstością proszku.

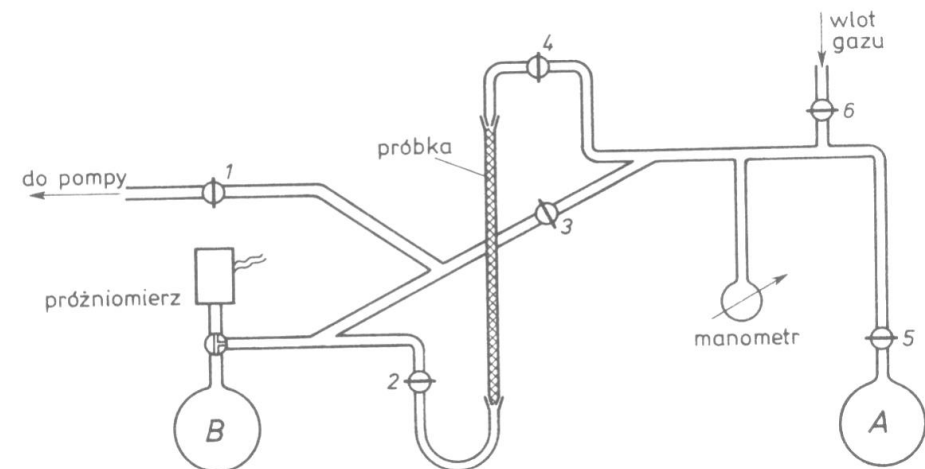
Czas zwłoki  $t_z$  wyznacza się, określając zmiany ciśnienia jako funkcję czasu.



Po upływie pewnego czasu wykres staje się linią prostą. Ekstrapolując ten prostoliniowy odcinek wykresu do ciśnienia  $P = 0$ , z przecięcia z osią czasu znajdujemy  $t_z$ .

## Aparat Krausa-Rossa

Pomiar w zakresie knudowskiego przepływu gazu pozwala oznaczać  $S_w$  w zakresie wartości znacznie większych (od kilku do kilkudziesięciu  $m^2/g$ ) niż w przypadku urządzeń opartych na lepkościowym przepływie gazów.





DEMOTYWATORY.PL

## Bycie dorosłym

Najgłupsze marzenie dzieciństwa

DZIEKUJĘ ZA UWAGĘ !!!