

Jacek KORDEK
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY POWIERZCHNIĄ WŁAŚCIWĄ A SKŁADEM ZIARNOWYM PROSZKÓW MINERALNYCH

Streszczenie. Zaproponowano empiryczną formułę, która pozwala na wyznaczenie składu ziarnowego proszku na podstawie pomiaru powierzchni właściwej metodą Blaine'a. Opracowanie wykonano na podstawie eksperymentalnych pomiarów składów ziarnowych i powierzchni właściwych cementów portlandzkich.

THE RELATIONSHIPS BETWEEN THE SPECIFIC SURFACE AND PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF THE MINERAL POWDERS

Summary. Empirical formula of determination of particle size distribution on basis of measurement of specific surface according to Blaine's method was proposed. Studies were executed on basis of experimental measurements of particle size distribution and specific surface of proper Portland cements.

1. Wprowadzenie

Z definicji, przez powierzchnię właściwą rozumie się stosunek zewnętrznej (geometrycznej, mikroskopowej) powierzchni ziaren do ich objętości lub masy. Wielkość takiej powierzchni można policzyć na podstawie składu ziarnowego z dokładnością limitowaną przez dokładność określenia składu oraz kształtu ziaren proszku. Powyższa formalna definicja powierzchni właściwej nie wnosi informacji o rzeczywistej, w ujęciu fizykochemicznym powierzchni proszku rozumianej jako miejsce graniczne pomiędzy fazą stałą a fazą gazową na poziomie cząsteczkowym. Z tego powodu, mówiąc o powierzchni właściwej konkretnego materiału, należy dokładnie zdefiniować sposób jej określenia. Za najdokładniejszy sposób przyjmuje się dzisiaj pomiar adsorpcyjny na podstawie prostoliniowej części niskotemperaturowej izotermy BET [1]. Pomiar taki można jednak

wykonać tylko za pomocą specjalistycznej aparatury. Powierzchnię właściwą można również zmierzyć metodami przepływowymi (Lea and Nurse, Blaine, Andrzejewski, itp.) [2][3][4] uzyskując powtarzalne wyniki przy niewielkim nakładzie kosztów, zwłaszcza aparaturowych. Pomiar w tym przypadku polega na wykorzystaniu zjawisk przepływu laminarnego przez przewody kapilarne. Ta ostatnia metoda wykorzystywana jest powszechnie do oceny stopnia zmielenia materiałów proszkowych, zwłaszcza produkowanych masowo, takich jak cementy, nawozy, itp. Zestawione dalej wyniki są częścią prac nad eksperymentalnym dowodem tezy, że: powierzchnia właściwa przepływowa może stanowić jednoznaczną reprezentację składu ziarnowego badanego proszku. Uzasadnienie powyższej tezy bierze się z obserwacji składów ziarnowych różnych materiałów, głównie pochodzenia mineralnego, uzyskanych drogą mielenia (stochastycznego). Chodzi tu o proces, w którym zachodzi rozdrabnianie z wykluczeniem procesów odwrotnych, np. segregacji, koagulacji, dotyczący materiałów jednorodnych o nieziennej strukturze. W zdecydowanej ilości przypadków taki skład ziarnowy daje się z powodzeniem opisać funkcją; np. równaniem wykładniczym Weibulla, co jednoznacznie charakteryzuje materiał również ze względu na powierzchnię [5][6][7]. W artykule przedstawiono wyniki pomiarów czterech grup cementów portlandzkich dla których wykonano dokładne pomiary składów ziarnowych oraz powierzchni właściwych według metody Blaine'a. Zaproponowano formułę empiryczną pozwalającą, przy wykorzystaniu równania RRB, na wyznaczenie składu ziarnowego cementu na podstawie pomiaru powierzchni właściwej przepływowej metodą Blaine'a.

2. Powierzchnia właściwa oznaczana metodą Blaine'a

Metoda Blaine'a należy do grupy metod przepływowych pomiaru powierzchni właściwej i jest między innymi powszechnie używana do kontroli stopnia zmielenia cementu. Zasada pomiaru wywodzi się z założenia, że laminarny przepływ ośrodka lepkiego przez sprasowaną warstwę proszku można traktować jak przepływ przez zespół kapilar. Dla pojedynczej kapilary przepływ sformułowali Hagen i Poiseuille [2] w postaci równania:

$$u_m = \frac{d^2 \cdot \Delta p \cdot g}{32 \cdot \eta \cdot L}$$

gdzie:

u_m – średnia prędkość przepływu ośrodka o lepkości η przez kapilarę o średnicy d ,

Δp – różnica ciśnień na początku i końcu kapilary,

L – długość kapilary,

g – przyspieszenie ziemskie.

Po wprowadzeniu pojęcia porowatości e , jako wielkości podającej stopień upakowania proszku (stosunek objętości porów do objętości całości próbki), oraz kilku przekształceń pozwalających traktować wewnętrzną powierzchnię roboczą zespołu kapilar jako wielkość powierzchni zewnętrznej proszku, Kozeny-Carman [2] podali wzór na powierzchnię właściwą proszku:

$$S = \frac{14 \cdot \sqrt{e^3}}{(1-e) \cdot \gamma} \cdot \sqrt{\frac{1}{\eta \cdot L_p}} \cdot \sqrt{\frac{\Delta p}{u}}$$

gdzie:

γ – gęstość proszku,

L_p – grubość pastylki mierzonego proszku.

Wielkością mierzoną jest totalna prędkość przepływu u ośrodka przez próbkę w paracie pozwalająca na wyznaczenie wielkości powierzchni właściwej proszku zazwyczaj w cm^2/g w zależności od przyjętego współczynnika liczbowego. Aparat Blaine'a do pomiaru powierzchni właściwej proszków jest urządzeniem bardzo prostym, w którym wszystkie parametry poza upakowaniem, które zależy od wielkości naważki próbki i musi się mieścić w zakresie 0,4-0,6, są standaryzowane, w związku z czym pomiary są wykonywane w identycznych warunkach. W praktycznej realizacji pomiary wykonywało na egzemplarzu aparatu, w którym mierzy się czas przepływu stałej objętości ośrodka (powietrza) przez próbkę, jedynie z korektą lepkości ze względu na temperaturę otoczenia.

3. Pomiary składu ziarnowego proszków cementowych

Pomiary składu ziarnowego wykonano za pomocą wagi sedymentacyjnej i wirówki sedymentacyjnej. W automatycznej wadze sedymentacyjnej wyznacza się przyrost sedymentu na szalce wagi w czasie. Wielkość cząstek x , jakie osiadają na szalce po czasie t , można określić na podstawie wzoru Stokesa w postaci:

$$x = 141 \sqrt{\frac{\eta \cdot h}{(\gamma_1 - \gamma_2) \cdot t}}$$

oraz wielkość cząstek, jakie ukończą sedymentację w wirówce sedymentacyjnej na podstawie zależności:

$$\ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{2 \cdot \pi^2 (\gamma_1 - \gamma_2) \cdot n_w^2 \cdot x^2 \cdot t}{9 \cdot \eta}$$

gdzie:

- η – lepkość ośrodka,
- h – wysokość słupa zawiesiny sedymentacyjnej,
- $(\gamma_1 - \gamma_2)$ – różnica gęstości sedimentu i cieczy,
- a_1, a_2 – początek i koniec promienia sedymentacji w wirówce,
- n_w – obroty wirówki.

Wyniki składów ziarnowych wyznaczanych metodami sedymentacyjnymi otrzymuje się zazwyczaj w postaci tabeli par liczb, z których pierwsza oznacza wielkość ziarna, a druga wychód sumy ziaren krzywej sumacyjnej w procentach wagowych. Przedstawione wyniki oznaczeń sedymentacyjnych są połączeniem oznaczeń na wadze w zakresie od około 140 μm do 1,5 μm , oraz w zakresie od 1,5 μm do 0,1 μm za pomocą wirówki. Oznaczenia wykonywano w specjalnie dobranej mieszaninie alkoholi obojętnych chemicznie wobec analizowanych materiałów, a gwarantujących pełne rozproszenie próbeki.

4. Materiały do badań i zestawienie wyników

Jak zaznaczono wcześniej, badania przeprowadzono na czterech grupach cementów portlandzkich produkowanych w południowej Polsce, głównie na złożach margli, oznaczonych symbolami S-1 do S-10, R-1 do R-15, N-1 do N-13 i CH-1 do CH-7. Przygotowanie materiałów do badań polegało na wykonaniu mieleń w młynku kulowym z kulami stalowymi przy zachowaniu niezmiennych warunków procesu. Stopień zmielenia kontrolowano za pomocą pomiaru powierzchni właściwej metodą Blaine'a. Zakres powierzchni obejmował wielkości od około 2200 cm^2/g do 7400 cm^2/g , który to przedział jest szerszy aniżeli wielkości wymagane technologicznie w produkcji przemysłowej. Wyniki

zestawiono w tablicy 1. Wszystkie próbki pomiaru powierzchni właściwej poddano następnie dokładnej analizie składu ziarnowego. Na podstawie analizy cyfrowej wyników sedymentacji otrzymywano krzywą sumacyjną składu ziarnowego reprezentowaną przez przynajmniej 200 punktów pomiarowych. Poszukiwanie zależności pomiędzy powierzchnią właściwą a składem ziarnowym rozpoczęto od określenia najlepszej funkcji aproksymacyjnej krzywej składu ziarnowego. Kierując się zasadą najlepszego dopasowania przyjęto funkcję RRB w postaci:

$$W(x) = e^{-\left(\frac{x}{x_0}\right)^n}$$

gdzie:

$W(x)$ – wartość dopełnienia krzywej sumacyjnej składu ziarnowego,

x_0, n – współczynniki równania,

x – zmienna niezależna (wielkość ziarna).

Linearyzacja funkcji RRB poprzez podwójne logarytmowanie i kodowanie danych pozwala metodą najmniejszych kwadratów obliczyć współczynniki równań n i x_0 dla wszystkich przypadków pomiarowych. Podstawiając $c = 1/x_0^n$ otrzymuje się:

$$\ln\left(\ln\frac{1}{W(x)}\right) = \ln(c) + n \cdot \ln(x)$$

$$y = B + n \cdot x_k$$

gdzie:

$$y = \ln\left(\ln\frac{1}{W(x)}\right) \quad B = \ln(c) \quad x_k = \ln(x)$$

Wyniki pomiarów powierzchni właściwej oraz współczynników równań RRB dla wszystkich odpowiadającym im oznaczeń składów ziarnowych zestawiono w tablicy 1, gdzie poza symbolem próbki wpisano n , wartość współczynnika kierunkowego x_0 , wartość współczynnika równania RRB w μm , oraz wielkość powierzchni właściwej oznaczonej metodą Blaine'a w cm^2/g .

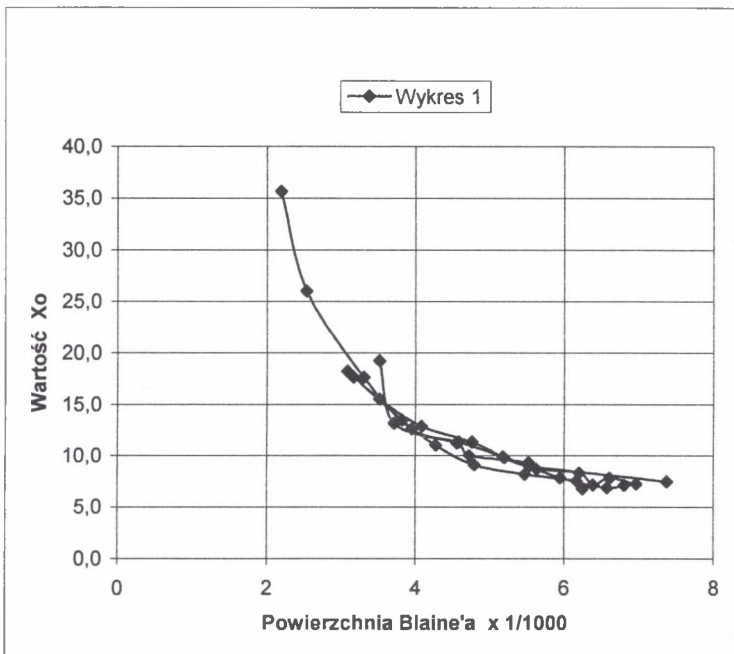
5. Opracowanie wyników i wnioski

Zestawienie wyników w tabeli pozwala na następujące stwierdzenia. Dla wszystkich pomiarów składów ziarnowych aproksymowanych równaniem RRB współczynnik kierunkowy n przyjmuje wartość istotnie nie różniącą się od 1. Pozwala to na wyciągnięcie wniosku, że wzrost rozdrobnienia, a tym samym wzrost powierzchni właściwej, wystarczy skorelować ze zmianą wartości współczynnika x_0 . Zależność współczynnika x_0 od wielkości powierzchni właściwej najlepiej ilustruje wykres 1, gdzie na osi odciętych opisano wartości powierzchni właściwej, a na osi rzędnych wartości współczynnika x_0 . Dla wszystkich serii pomiarowych zależność ta ma przebieg paraboliczny.

Równanie korelacji wielokrotnej dla wszystkich serii pomiarowych traktowanych łącznie przyjmuje następujące współczynniki;

$$x_0 = 62,8 - 18,2 \cdot Bl + 1,49 \cdot Bl^2$$

gdzie Bl oznacza wartość powierzchni właściwej według Blaine'a w $\text{cm}^2/\text{g} \cdot 10^{-3}$.



Wykres 1. Zależność współczynnika x_0 od powierzchni właściwej
Diagram 1. Relationship between the Specific Surface and x_0 Coefficient

Tablica 1

Zestawienie wyników pomiarów

Symbol	n	X_0	Blaine
R-1	0,908	35,640	2193,4
R-2	0,991	26,004	2534,8
R-3	1,027	17,635	3302,4
R-5	1,038	12,597	3944,4
R-7	1,107	11,323	4580,8
R-9	1,077	9,887	5178,9
R-11	1,061	7,815	5941,9
R-13	1,025	6,844	6573,1
R-15	0,972	7,092	6803,3
N-1	1,019	17,641	3166,8
N-3	1,061	13,487	3817,9
N-5	1,092	11,021	4270,8
N-7	1,068	9,069	4788,5
N-9	1,081	8,138	5474,2
N-11	1,114	7,484	6170,1
N-13	1,022	6,749	6246,2
CH-1	1,082	18,223	3085,1
CH-2	1,095	15,530	3513,6
CH-3	1,084	12,862	4081
CH-4	1,090	11,325	4762,1
CH-5	1,053	9,792	5197,9
CH-6	1,069	8,957	5532,1
CH-7	0,999	7,434	7372,1
S-1	0,897	19,218	3513,5
S-2	1,029	13,152	3711,7
S-3	0,993	11,246	4556,7
S-4	1,105	10,012	4721,9
S-5	1,040	9,285	5523,1
S-6	0,978	8,648	5630,5
S-7	1,123	8,250	6206,5
S-8	1,073	7,124	6390,8
S-9	1,048	7,785	6612,4
S-10	0,929	7,200	6965,5

Wyniki przedstawionego eksperymentu można uogólnić empiryczną formułą pozwalającą na bezpośrednie przeliczanie wielkości powierzchni właściwej proszku oznaczonej metodą Blaine'a na skład ziarnowy oznaczanego materiału. Formuła wywodząca się z równania RRB może przyjąć postać:

$$W(x) = 100 \cdot \text{EXP} - \left(\frac{x}{62,8 - 18,2 \cdot Bl + 1,49 \cdot Bl^2} \right)$$

gdzie:

- $W(x)$ – wartość krzywej sumacyjnej w procentach dla ziarna o wielkości x ,
 x – wielkość ziarna w μm , dla której ma być obliczona wartość wychodu pozostałości krzywej sumacyjnej,
 Bl – wartość powierzchni właściwej według Blaine'a badanego proszku w $\text{cm}^2/\text{g} \cdot 10^{-3}$.

Ograniczenia stosowania przedstawionej formuły wynikają zarówno ze względów rachunkowych, to znaczy że nie można stosować przedstawionej zależności do powierzchni powyżej $6100 \text{ cm}^2/\text{g}$, jak i z faktu, że formuła ma charakter empiryczny i może być bezwarunkowo stosowana tylko do proszków cementowych. Dla innych materiałów o podobnych właściwościach błędy oznaczeń mogą być większe. Oszacowano, że dla analizowanych materiałów odchyłki bezwzględnych wartości wychodów wyliczonych i oznaczonych metodami analitycznymi nie przekraczają 5 %. Wynik taki stawia proponowany sposób prognozowania wyników składów ziarnowych na podstawie pomiaru powierzchni właściwej metodą Blaine'a w rzędzie bardzo użytecznych i niezwykle praktycznych instrumentów informujących o stanie rozdrobnienia materiałów proszkowych.

Opracowano w ramach pracy statutowej nr 11.11.100.238.

LITERATURA

1. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal Amer.Chem.Soc. Vol.60, 1938.
2. Allen T.: Particle Size Measurement, Chapman and Hall LTD London 1971.
3. Andrzejewski R.: Kinetyczna powierzchnia właściwa proszków i pyłów. Cement Wapno Gips, 1966, nr 10.
4. Michalska Z.: Pomiar bezwzględny powierzchni właściwej za pomocą aparatu Blaine'a. Cement Wapno Gips nr 2, 1965.

5. Kihlstedt P.G.: The Relationship between Particle Size Distribution and Specific Surface in Comminution, Sympozium Zerkleinern Verlag Chemic, VDI-Verlag, Düsseldorf 1962.
6. Nölle G.: Der Unterschied zwischen logarithmischen normal - und Rosin Rammler Sperlingverteilten Pulvern. Silikat Technik nr 3, 1968.
7. Rosin P., Rammler E.: Zement 22, 427, 1933.

Recenzent: Dr inż. Lucjusz Anders

Abstract

The results of experiments determining the relationship between specific surface and size distribution of powder were presented in this article. Portland cements were subjected to tests. Specific surface was measured by Blaine method. Size distribution was indicated by a precise sedimentation method. Assuming that size distribution can be described by the RRB equation, an empirical relationship between surface and size distribution of powder was established. This relationship can be applied for the surface below $7500 \text{ cm}^2/\text{g}$. the discussion of results was presented.