

Tomasz P. OLEJNIK

e-mail: tomasz.olejnik@p.lodz.pl

Katedra Aparatury Procesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka

## Zmiana kształtu ziarn produktu mielenia wybranych surowców mineralnych w młynie kulowym

### Wstęp

Mimo, że kształt jest podstawowym atrybutem wszystkich obiektów, w tym materiałów ziarnistych, pełna charakterystyka kształtów trójwymiarowych sprawia ogromne trudności. Badacze sedimentacji opracowali szereg standardowych wskaźników kształtu do przybliżonego oszacowania i klasyfikacji ziarn. Wskaźniki kształtu pochodzą z pomiarów długości, szerokości i grubości pojedynczego ziarna.

Pomiar kształtu jest jednym z działań umożliwiających określenie rozkładu wielkości cząstek będących produktem mielenia materiału ziarnistego. Ponieważ materiał mineralny i powstałe z niego produkty posiadają nieregularny kształt, rozkłady wielkości ziarn mierzone są poprzez określenie rozkładów ziarn równoważnych, o kształcie kuli. Ten sposób opisu dystrybucji wielkości ziarn jest ogólnie przyjęty jako względna miara wielkości ze względu na jednoznacznie określoną średnicę kuli.

W przemyśle mineralnym oraz w wielu innych obszarach, w których wymagane są analizy wielkości, wykorzystuje się zazwyczaj analizę sitową. Zapewnia ona wystarczającą dokładność pomiaru ziarn większych niż ok. 45 μm. Oczywiście jest to możliwe do uzyskania w warunkach laboratoryjnych przestrzegając odpowiednie procedury pomiarowe. Poniżej 45 μm, oddziaływania powierzchniowe cząstek mineralnych zaczynają odgrywać istotną rolę, znacząco wpływając na aglomerację i orientację cząstek. Dzieje się to głównie z powodu sił *van der Waalsa*, które powodują, iż cząstki zatrzymują się na sitach, pomimo mniejszego rozmiaru niż rozmiar oczka sita. W związku z tym wykorzystując do opisu rozkładu ziarn w młynie kulowym model bilansu populacji (*population balance model*) otrzymuje się zawyżone wartości [Schneider, 2007]. Należy również zaznaczyć, iż wyniki analizy sitowej są zniekształcane przez zjawisko aglomeracji cząstek oraz innych zjawisk zachodzących na powierzchni swobodnej ziarn. Dotyczy to ziarn mniejszych niż 20 μm. Oczywiście możliwe jest zastosowanie substancji powierzchniowo czynnych wraz z odpowiednim systemem hydrodynamicznym wspartym mikro sitami, zapewniając dokładność pomiaru ziarn o rozmiarach ok. 5 μm. Wspomniane systemy nie są jednak proste oraz bardzo ograniczają przemysłowe ich stosowanie. Dodatkowo wymagają również stosowania dyfraktometrów laserowych, pod warunkiem, że uzyskane wyniki mogą być wyrażone rzeczywistymi rozkładami wielkości ziarna zamiast rozkładami odniesionymi do równoważnej wielkości kuli.

Możliwe jest również zastosowanie zestawu cyklonów w celu wydzielenia cząstek zawierających się w określonych przedziałach rozmiarowych. Jednak wspomniana metoda ma istotną wadę. Pomiar cząstek złożonych morfologicznie, o różnym stopniu uwolnienia minerałów, za pomocą separacji w cyklonach nie pozwala na konwertowanie wyników na zastępczą średnicę *Stokesa*, jeśli nie ma się całego spektrum kompozycji minerałów w ziarnie. Wskazywali na to w swym opracowaniu *Austin i Sutherland* [1992], analizując rudy metali zawierające siarczki niklu i żelaza. W celu uzyskania dokładnych wyników musieli stosować współczynniki korekcyjne zależne od stężenia w ziarnie wspomnianych związków.

Alternatywnym rozwiązaniem, wykorzystywanym do analizy kształtu oraz wielkości ziarn, jest metoda oparta na zastosowaniu analizatora podczerwieni. Najważniejszą zaletą analizatora podczerwieni jest jednoznaczne określenie wielkości ziarna za pomocą trzech wzajemnie prostopadłych osi, jak również określenie w czasie rzeczywistym przeliczeniowej powierzchni ziarna. Metodę tę można stosować dla zbiorowości materiałów ziarnistych składających się z wielu ziarn o znacząco zróżnicowanych rozmiarach. Analizy można prowadzić tak dla

ziarn suchych jak i zawierających znaczne ilości wilgoci. Szczególnie cenną jest również możliwość kalibracji urządzenia za pomocą próbek (ostrokrzewdziowych ziarn) o ściśle określonym kształcie w oparciu o metodologię *Zingga* [1935]. W ten sposób określa się jednoznacznie funkcję oraz parametry kształtu ziarn wyznaczając jądro stereologicznej transformacji. Analizator podczerwieni dostarcza wiarygodne wyniki pomiarów analizy granulometrycznej oraz kształtu ziarn o rozmiarze ok. 1 μm. Jest to wystarczająca dokładność pomiaru dla większości procesów inżynierii mineralnej. Z drugiej strony, analizator pracujący w zakresie podczerwieni, wykorzystuje niewielką próbkę (zazwyczaj kilkudziesięciu gramową) co zmusza do ostrożnego podejścia w celu zapewnienia reprezentatywności próbki.

Metoda pomiaru z użyciem głowic pomiarowych pracujących w zakresie podczerwieni została opisana między innymi przez *Kinga* [2001].

### Stereologiczna transformacja dystrybucji rozmiaru ziarn

Związek pomiędzy dystrybucją wielkości otworu sita  $f(D)$ , a rozkładem wielkości równoważnej kuli mierzonej z wykorzystaniem analizatora  $p(M)$  zależy od dwóch zmiennych. Pierwszą z nich i najważniejszą jest kształt cząstki, zaś druga uwzględnia prawdopodobieństwa pobrania próbki i wyrażona jest błędem pomiaru. Ogólną postać równania opisującego stereologiczny rozkład wielkości cząstek zaproponował *King* [1982].

$$p(M) = \mu_v \int_0^{\infty} p(M/D) \frac{f(D)}{\bar{M}_D^{\mu}} dD \quad (1)$$

gdzie:

 $p(M/D)$  – rozkład rozmiaru równoważnych średnic ziarna, [-] $D$  – rozmiar ziarna [mm], $\mu_v$  –  $v$ -ty moment rozkładu zmierzonych rozmiarów ziarna, [-], $\bar{M}_D^{\mu}$  –  $v$ -ty moment z pomiarów rozkładu ziarna o rozmiarze  $D$ , [mm], $f(D)$  – funkcja opisująca rozkład średnic ziarna [mm]

Największą zbieżność danych pomiarowych z modelowymi uzyskuje się przy spełnieniu warunku, iż średni rozmiar ziarna  $D$  jest równy średnicy równoważnej kuli  $M$ . Spełniony jest więc warunek  $v = 1$ , co prowadzi do uproszczonego zapisu równania

$$p(M) = \mu \int_0^{\infty} p(M/D) \frac{f(D)}{\bar{M}_D} dD \quad (2)$$

gdzie:

 $\mu$  – przeciętna wartość zmierzonego rozkładu wielkości ziarna, [mm], $\bar{M}_D$  – przeciętna wartość rozkładu wielkości ziarna o rozmiarze  $D$ , [mm]

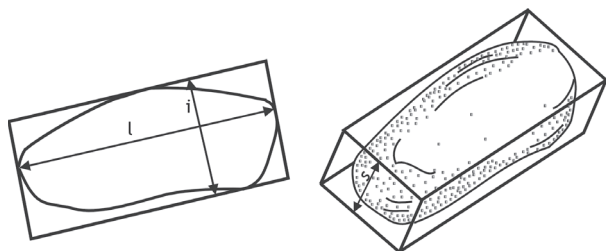
Rozwiązanie równania (2) wymaga wiedzy na temat wpływu wielkości sita na rozkład równoważnych średnic zastępczych ziarna  $p(M/D)$ . To zagadnienie w żargonie statystycznym określane jest jako jądro transformacji stereologicznej i zależy bezpośrednio od kształtu ziarn. Opisywana zależność odpowiada wielkości kuli, która dla danej populacji cząstek ma dokładny rozmiar sita  $D$ .

### Opis kształtu materiałów uziarnionych

Wśród narzędzi stosowanych do analizy kształtu ziarna, należy wymienić analizę stanu równowagi ziarna. Istota analizy oparta jest na klasyfikacji ziarn *Zingga* i stosowana jest do obiektów (ziarn), które

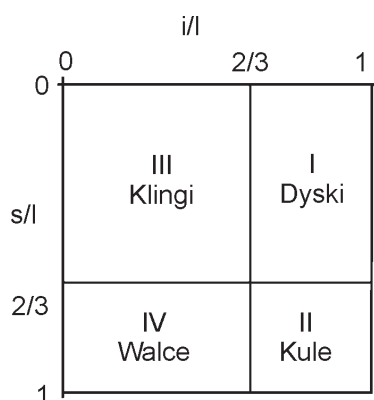
rozciągają się w wielu kierunkach (wielowymiarowo). Matematyczny zapis analizy opartej na koncepcji *Zingga* może być stosowany do obiektów, które rozciągają się na dowolnej liczbie wymiarów. Jednak najpowszechniej używa się go do charakterystyki kształtu brył trójwymiarowych [Zing, 1935].

Sposób klasyfikacji za pomocą metody ilościowej wymaga pomiaru ziarn w przestrzeni opisanej za pomocą trzech osi wzajemnie prostopadłych. Przy czym pomiar ziarna opisany jest za pomocą trzech wielkości  $l > i > s$ , które pozwalają na zbudowanie elipsoidy, dla której wielkość  $l$  określa najdłuższy rozmiar,  $i$  opisuje rozmiar pośredni, zaś  $s$  określa najkrótszy rozmiar (najkrótszą oś) ziarna. Na rys. 1 przedstawiono ogólną koncepcję orientacji ziarna w przestrzennym układzie odniesienia, który wykorzystywany jest do analizy kształtu ziarn.



Rys. 1. Określenie najdłuższej ( $l$ ), średniej ( $i$ ) oraz najkrótszej ( $s$ ) osi ziarna, ograniczonego prostopadłościenną przestrzenią

*Zingg* zaproponował diagram oparty na kartezjańskim układzie współrzędnych wraz z ilorazami  $s/i$  i  $i/l$ , gdzie  $s/i$  jest miarą spłaszczenia, zaś  $i/l$  jest miarą wydłużenia. Pomiar wielkości (rozmiarów) ziarna narzuca określenie pewnych zależności, które pomagają w sklasyfikowaniu ziarn. Wspomniane zależności określają granice pomiędzy zbiorami, do których przyporządkowuje się ziarna. Klasyfikacja *Zingga* zakłada relację między charakterystycznymi wymiarami ziarna  $p = 2/3$ , która umożliwia rozróżnienie czterech klas, do których można przypisać ziarno. Wprowadzenie wewnętrznego parametru  $p$ , spełniającego warunek  $0 \leq p \leq 1$ , powoduje ujednoczenie sposobu klasyfikacji kształtu ziarna. W klasycznej analizie *Zingga* przyjmuje się wartość parametru  $p = 2/3$ . Na tej podstawie określa się cztery grupy, do których można zakwalifikować kształt ziarna. Rys. 2 przedstawia graficzny opis klasyfikacji *Zingga*.



Rys. 2. Schemat czterech klas *Zingga*: Dyski (I), Kule (II), Klingi (III), Walce (IV)

## Opis badań

### Materiały i aparatura

Celem badań była analiza zmian kształtu produktu mielenia ziarn rozdrabnianego surowca w młynie kulowym. W tym celu pobierano próbki surowca po 60, 90, 120 oraz 150 minutach mielenia. Próbkę ok. 100 g poddano analizom kształtu oraz granulometrycznej, w oparciu o metodologię *Zingga*, za pomocą analizatora *AWK 3D*, firmy *Kamika Instruments*. Urządzenie wykorzystywało pomiarowe głowice pracujące w zakresie podczerwieni. W młynie rozdrabniano granit, kwarcyt

oraz szarogłaz. Granit pochodził ze złoża w Czernicy w Dolnośląskim, kwarcyt ze złoża w Jęglowie w woj. opolskim oraz szarogłaz ze złoża położonego w Dębowcu w Opolskiem. Surowce różniły się budową morfologiczną oraz podatnością na rozdrabnianie.

### Wyniki badań

W tabelach (Tab.1÷3) zamieszczono udziały procentowe ziarn, których kształt określono w oparciu o metodologię *Zingga*, dla wybranych czasów mielenia.

Tab. 1. Udziały procentowe ziarn granitu określone w oparciu o metodologię *Zingga*

Kształt \ Czas	60 min	90 min	120 min	150 min
Kule	72,75	81,6	53,58	81,37
Dyski	10,24	10,83	40,9	9,55
Walce	15,14	7,03	2,51	8,4
Klingi	1,88	0,54	3,02	0,68

Tab. 2. Udziały procentowe ziarn kwarcytu określone w oparciu o metodologię *Zingga*

Kształt \ Czas	60 min	90 min	120 min	150 min
Kule	49	67,81	69,22	71,04
Dyski	13,03	17,61	15,93	14,15
Walce	33,55	12,44	12,85	12,83
Klingi	4,41	2,14	2	1,98

Tab. 3. Udziały procentowe ziarn szarogłazu określone w oparciu o metodologię *Zingga*

Kształt \ Czas	60 min	90 min	120 min	150 min
Kule	67,32	71,89	75,69	77,66
Dyski	20,43	18,21	15,88	13,85
Walce	10,6	8,86	7,75	7,89
Klingi	1,65	1,04	0,68	0,61

### Analiza otrzymanych wyników

Dla dwóch mielonych surowców: kwarcytu oraz szarogłazu, zaobserwowano przyrost w czasie udziału ziarn (produktów mielenia), które sklasyfikowane zostały jako kule, według metodologii *Zingga*.

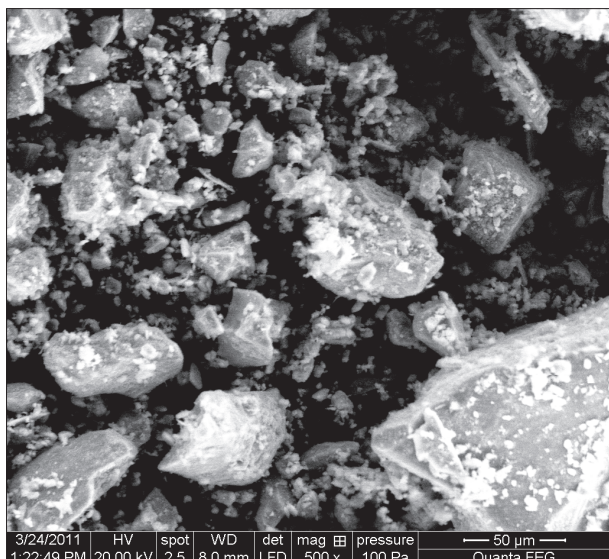
Jedynie dla granitu brak jest czasowej korelacji udziałów ziarn o kształcie kuli z czasem mielenia. Należy zaznaczyć, iż dla kwarcytu oraz szarogłazu, wydłużenie czasu rozdrabniania, powoduje zmniejszenie uwalnianych ziarn, których kształt sklasyfikowany jest jako walce oraz klingi. Dla granitu brak jest również korelacji udziałów procentowych ziarn o kształcie walców oraz kling z czasem mielenia.

Zaobserwowane prawidłowości można zinterpretować wielowłokowo. Po pierwsze, przyrost w czasie mielenia ziarn o kształcie kuli może wynikać, z uwalniania w trakcie przemiana mineralów, które poza kształtem charakteryzują się zbliżoną podatnością na mielenie [Obraniak i Gluba, 2012; Olejnik, 2012]. Drugim czynnikiem, mającym związek z udziałami ziarn o określonych kształtach w produktach rozdrabniania, może być budowa morfologiczna mielonego surowca [Olejnik, 2012].

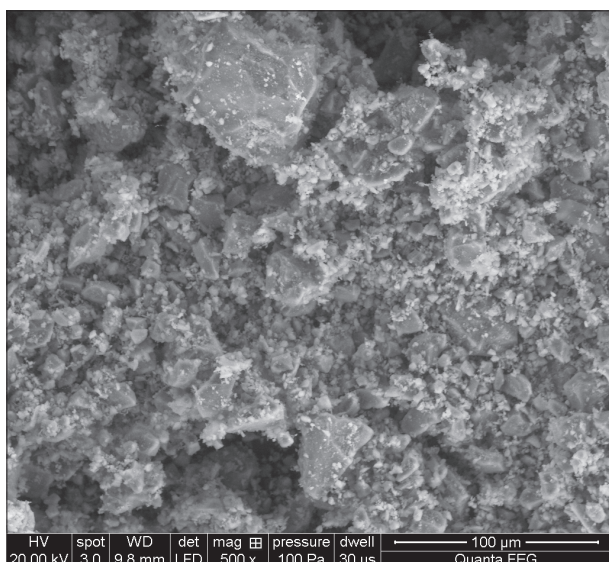
Przyjmując oba prawdopodobne czynniki, determinujące kształt ziarn produktu mielenia, przeprowadzono analizy morfologiczne oraz wytrzymałościowe badanych surowców. Rys. 3–5 przedstawiają zdjęcia powierzchni ziarn widzianych po powiększeniu przy zastosowaniu mikroskopu skaningowego.

W budowie morfologicznej kwarcytu oraz szarogłazu znaleźć można pewne podobieństwa. Skład mineralogiczny obu surowców zawiera znaczne udziały kwarcu. W związku z tym można przypuszczać, iż wraz z czasem mielenia uwalnia się coraz więcej ziarn, które zawierają czysty kwarc. Ziarna kwarcu, przyjmując klasyfikację *Zingga*, posiadają kształt kulisty. Tłumaczy to wzrost udziału cząstek kulistych (Tab. 1 i 2), co jest jednoznaczne ze wzrostem uwalnianego kwarcu. Jednocześnie maleją udziały ziarn o kształtach odmiennych od kuli. Można przypuszczać, iż kuliste ziarna kwarcu połączone są w większe agregaty za pomocą miękkiej osnowy – lepiszcza. Tworzą one ziarna,

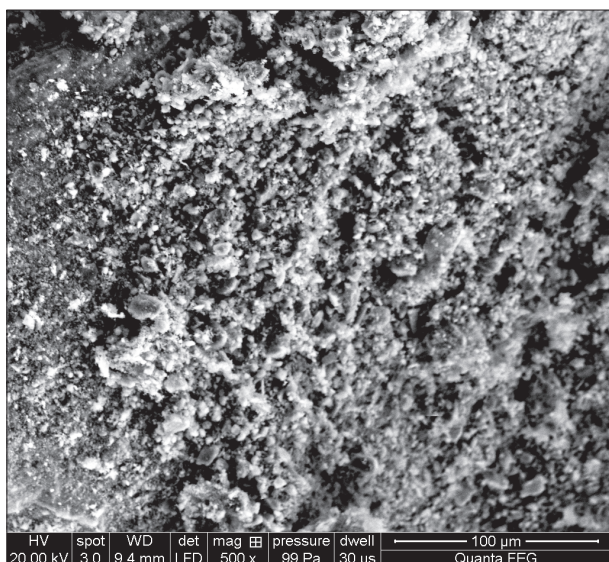




Rys. 3. Obraz mikroskopowy ziarna granitu. Powiększenie 500×



Rys. 4. Obraz mikroskopowy ziarna kwarcytu. Powiększenie 500×



Rys. 5. Obraz mikroskopowy ziarna szarogłazu. Powiększenie 500×

których kształt jest walcowaty lub deskowaty. Zakładając, iż tendencja we wzroście udziałów ziarn kulistych oraz spadku udziału ziarn o odmiennych kształtach zachowa stały trend, prowadząc do powstania zbiorowości ziarn, w których znajdują się jedynie ziarna kwarcu i nieliczne ziarna, będące pozostałością osnowy.

Odmierna interpretacja otrzymanych wyników dotyczy granitu. Jest to skała magmowa, składająca się z łyszczyków (mika), kwarcytu oraz skalenia. Zróżnicowany chemicznie skład powoduje, iż w wyniku losowego procesu uwalnianie są ziarna o ostrokrawędziowych kształtach. Tłumaczy to zmienny w czasie udział ziarn o kształtach innych niż kula. Mielenie uwalnia z nadawy ziarna, których kształt jest trudny do przewidzenia, zaś udziały cząstek, które można zakwalifikować do poszczególnych zbiorowości, mogą zależeć od sposobu prowadzenia procesu mielenia. Można przypuszczać, iż stosując zróżnicowane wielkością mielniki, możliwe jest realizowanie procesu mielenia w taki sposób, by z nadawy uwalniały się cząstki o zbliżonych kształtach, mające jednocześnie zbliżoną podatność na rozdrabnianie [Olejnik, 2011].

## Wnioski

Stereologiczna transformacja dystrybucji rozmiaru ziarn pozwala na sklasyfikowanie produktów przemiału. Metodologia klasyfikacji ziarnowej Zingga, stosowana do analizy ziarnowej i użyta w urzędzeniu pracującym w zakresie podcierwieni, umożliwiła szybką identyfikację ziarn i ich przyporządkowanie do jednej z czterech grup.

Kryterium wyboru było oparte na relacjach między charakterystycznymi rozmiarami ziarna. Ilościowy skład ziarn produktów przemiału, zmienny w czasie mielenia może informować o rodzaju uwalnianych minerałów. Możliwe jest zatem, na podstawie obserwacji zmian kształtu produktów mielenia, szacowanie jakościowe składu mineralogicznego.

Sformułowanie bardziej ogólnych wniosków wymaga jednak podjęcia dalszych badań, w których określi się skład pierwiastków chemicznych znajdujących się w produktach mielenia. Analiza chemiczna ziarn przyporządkowanych do odpowiedniej grupy ze względu na kształt, połączona z ich analizą wytrzymałościową, pozwoli na określenie cech minerałów uwalnianych podczas rozdrabniania.

Utylitarne zastosowanie wyników analiz pozwala sterować procesem mielenia w taki sposób, by poprzez dobór odpowiednich parametrów procesowych, np. składu i wielkości mielników, uwalniać ziarna o określonym kształcie i własnościach fizykochemicznych.

## LITERATURA

- Austin, L.G., Sutherland, D.N., 1992. Corrections to cyclosizer data for liberation calculations. *Minerals Engineering*, 5 (9), 1021–1028. DOI: 10.1016/0892-6875(92)90129-W
- King, R.P., 1982. Determination of the distribution of size of irregularly shaped particles from measurements on sections of projected areas. *Powder Technology* 32, 87–100. DOI: 10.1016/0032-5910(82)85009-2
- King, R.P., 2001. *Modeling and Simulation of Mineral Processing Systems*. Butterworth-Heinemann (ISBN 0 7506 4884 8)
- Obraniak A., Gluba T., 2012. A model of agglomerate formation during wetting in the process of disc granulation. *Chem. Proc. Eng.*, 33, nr 1, 153-165. DOI: 10.2478/v10176-012-0014-1
- Olejnik T.P., 2011. Milling kinetics of chosen rock materials under dry conditions considering strength and statistical properties of bed. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*; 46, 145-154
- Olejnik T. P., 2012. Analysis of the breakage rate function for selected process parameters in quartzite milling. *Chem. Proc. Eng.* 33, nr 1, 117-129. DOI: 10.2478/v10176-012-0011-4
- Schneider C.L., Neumann R., Souza A.S., 2007. Determination of the distribution of size of irregularly shaped particles from laser diffractometer measurements. *Int. J. Miner. Process.* 82, 30–40. DOI:10.1016/j.minpro.2006.09.011
- Zingg T., 1935. Beitrag zur Schotteranalyse. *Schweizerische Mineralogische und Petrologische Mitteilungen.* 15, 39-140

*Praca wykonana w Katedrze Aparatury Procesowej Politechniki Łódzkiej w ramach działalności statutowej W-10/1/2013/Dz.St.*