

ZDOLNOŚĆ PŁYNIĘCIA MATERIAŁÓW PROSZKOWYCH

FLOWABILITY OF POWDERS

Karolina Leś

*Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej,
Wydział Chemiczny,
Politechnika Rzeszowska,
ul. Powstańców Warszawy 6
35-959 Rzeszów
e-mail: karolina.les@prz.edu.pl*

Abstract
Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń
Wprowadzenie
1. Sypkość materiałów proszkowych
2. Problemy eksploatacyjne
3. Metody poprawy sypkości
4. Metody oceny zdolności płynięcia
Uwagi końcowe
Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Karolina Leś jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej. W 2009 r. ukończyła kierunek Technologia Chemiczna ze specjalnością Inżynieria i Sterowanie Procesami Chemicznymi, uzyskując tytuł magistra. W 2018 r. obroniła pracę doktorską „*Poprawa zdolności płynięcia materiałów proszkowych metodą mieszania wysokoenergetycznego z wykorzystaniem technik planowania eksperymentów*”. W pracy naukowej zajmuje się charakterystyką mechaniczną i reologiczną materiałów sypkich oraz mechanochemiczną modyfikacją właściwości materiałów proszkowych.



<https://orcid.org/0000-0002-1112-8160>

ABSTRACT

Powders are an important group of materials used as substrates and products in chemical and related industries. Due to their cohesiveness there is a serious problem with storage, handling and processing. In this review flowability as an important property of powders was discussed and operational problems caused by insufficient powder flow were presented. The popular methods of powder flowability improvement were reviewed. The techniques of powder flow evaluation with particular emphasis on new proposals and modifications of existing methods were also presented.

Keywords: powders, powder flow, flowability improvement, flowability indices, flowability testers

Słowa kluczowe: materiały proszkowe, zdolność płynięcia, poprawa sypkości, wskaźniki sypkości, testery sypkości

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

| | |
|------------------|---|
| CI | – ściśliwość, % |
| HR | – wskaźnik Hausnera |
| PR | – wskaźnik upakowania |
| ρ_m | – gęstość ziaren, kg/m^3 |
| ρ_p | – bezwymiarowa gęstość upakowana |
| $\rho_{p, \max}$ | – maksymalna bezwymiarowa gęstość upakowana |
| ρ_{up} | – gęstość upakowana, kg/m^3 |
| ρ_{us} | – gęstość usypowa, kg/m^3 |
| $\rho_{warstwy}$ | – gęstość warstwy, kg/m^3 |

WPROWADZENIE

Materiały proszkowe zwane również materiałami rozdrobnionymi lub sypkimi to ciała stałe o wysokim stopniu rozdrobnienia. Charakteryzują się dużą liczbą cząstek ciała stałego w jednostce objętości. Są szeroko stosowane w wielu gałęziach przemysłu, m. in. w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym, chemicznym, budowlanym i in., a ich znaczenie ciągle rośnie ze względu na bezsporne walory użytkowe. Wysoki stopień rozdrobnienia materiału warunkuje wysoką jakość finalnego produktu. Zmniejszanie rozmiaru ziaren powoduje wzrost powierzchni czynnej złoża, co z kolei skutkuje przyspieszeniem operacji wymiany ciepła i masy. Ponadto większy stopień rozdrobnienia wpływa na poprawę dostępności biologicznej leków (szybsze rozpuszczanie, lepsze wchłanianie), zwiększa stabilność zawiesin, kremów czy maści, poprawia smak i wygląd produktów spożywczych, w przypadku pigmentów zwiększa intensywność wybarwienia, a nawet może powodować wzrost reaktywności materiału [1-3].

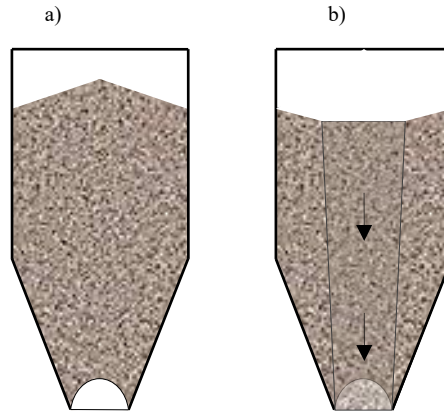
1. SYPKOŚĆ MATERIAŁÓW PROSZKOWYCH

Zmniejszanie rozmiarów ziaren, z jednej strony korzystne dla jakości produktu, powoduje jednak trudności z operowaniem materiałami proszkowymi. Zwiększanie stopnia rozdrobnienia ciał stałych sprawia, że oddziaływania powierzchniowe pomiędzy ziarnami w złożu oraz ziarnami a elementami aparatury w odniesieniu do oddziaływań masowych mają bardziej istotne znaczenie niż w przypadku cząstek o większych rozmiarach, co ma kluczowy wpływ na sypkość, inaczej określaną jako zdolność do płynięcia złoża materiału proszkowego. Można zatem powiedzieć, że o sypkości materiałów rozdrobnionych decyduje wzajemna relacja pomiędzy oddziaływaniami występującymi pomiędzy cząstkami a siłami grawitacji [4].

Do sił powierzchniowych występujących w złożu, mających znaczący wpływ na zachowanie złoża proszku, zalicza się oddziaływania van der Waalsa, siły elektrostatyczne oraz w przypadku materiałów wilgotnych siły adhezji kapilarnej [5, 6]. Z tego względu zdolność materiału rozdrobnionego do płynięcia stanowi wypadkową parametrów, od których zależą wymienione oddziaływania w złożu, czyli od wielkości i rozkładu wielkości ziaren, zawartości wilgoci, kształtu cząstek, a także ich składu chemicznego. Co więcej, o zachowaniu materiałów sypkich decyduje również rodzaj aparatury stosowanej do ich przetwarzania, czy magazynowania oraz warunki otoczenia. Można zatem przyjąć, że prawidłowa definicja sypkości materiałów rozdrobnionych to zdolność do płynięcia w określonych warunkach i typie aparatu [7].

2. PROBLEMY EKSPLOATACYJNE

Przyjmuje się, że proszki o większym rozdrobnieniu są bardziej kohezyjne, co w znacznym stopniu utrudnia operowanie takimi materiałami, np. załadunek i rozładunek, przesył, magazynowanie, kompaktację czy mieszanie. Do problemów eksploatacyjnych materiałów rozdrobnionych zalicza się przede wszystkim trudności z opróżnianiem zbiorników magazynowych (siloś), występujące gdy przesklepienie złoża powoduje zatrzymanie wysypu (Rysunek 1a) lub gdy wysyp materiału odbywa się wyłącznie kanałem utworzonym powyżej otworu wysypowego (wysyp tunelowy – Rysunek 1b), a pozostała ilość materiału tworzy nieruchomą masę przy ścianie silosu. Z kolei długotrwałe przechowywanie materiałów, w szczególności tych zawierających wilgoć, może powodować agregację ziaren i w efekcie całkowite zbrzylenie złoża [8, 9].



Rysunek 1. Problemy w silosie: a) przesklepienie złoża; b) wysyp tunelowy
Figure 1. Problems in silo: a) arching; b) tunnel flow

Dobra sypkość materiałów proszkowych ma szczególne znaczenie w przemyśle farmaceutycznym zarówno podczas operowania dużymi ilościami materiału, np. w przypadku przechowywania, fluidyzacji, czy mieszania, jak i podczas tabletkowania, kiedy konieczne jest wyodrębnienie niewielkiej ilości materiału z całego złoża. Kohezyjne materiały proszkowe trudniej przeprowadzić w stan fluidalny, a w trakcie procesu mogą występować duże kanały dla przepływu powietrza oraz strefy stagnacji materiału. Również czas przygotowania mieszaniny proszków warunkowany jest sypkością złoża. Niedostateczna zdolność płynięcia może skutkować zatykaniem dozowników w przypadku tabletek, a tym samym zatrzymaniem procesu, niewystarczającym napełnieniem matrycy lub jej przepelnieniem, co z kolei spowoduje różnice w masie otrzymanych tabletek [7, 10, 11]. Silna tendencja do aglomeracji oraz problemy z rozproszaniem również stanowią

istotny problem podczas podawania leku przy pomocy inhalatorów proszkowych [12].

Z drugiej strony, zbyt dobra sypkość nie zawsze jest korzystna, ponieważ może powodować nadmierną segregację cząstek w złożu, a tym samym niejednorodność produktu, a także znaczne pylenie.

Zagadnienia dotyczące zdolności płynięcia materiałów proszkowych, jako cechy warunkującej prawidłową realizację procesów przebiegających z ich udziałem, pomimo wieloletnich rozważań, nadal skupiają uwagę badaczy, zarówno jeśli chodzi o metody poprawy sypkości jak i metody jej określania.

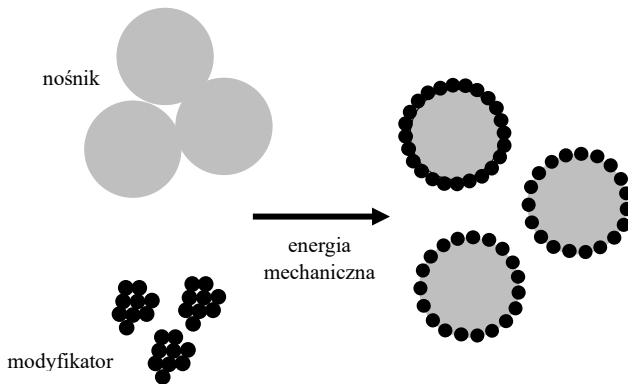
3. METODY POPRAWY SYPKOŚCI

Ze względu na różnorodność czynników wpływających na zachowanie złoża proszku zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych, do tej pory nie opracowano metody poprawy sypkości, która byłaby skuteczna w przypadku wszystkich kohezyjnych materiałów wysokorozdrobnionych.

Do klasycznych metod poprawy sypkości zalicza się przede wszystkim domieszkowanie złoża materiału proszkowego cząstkami stałych substancji poślizgowych o rozmiarach znacznie mniejszych niż cząstki substancji podstawowej. Obecność w złożu ziaren o rozmiarach nierzadko mniejszych o kilka rzędów wielkości od cząstek substancji podstawowej powoduje osłabienie oddziaływań pomiędzy nimi, a tym samym poprawę sypkości. Jako substancje poślizgowe najczęściej stosuje się sole kwasów tłuszczowych, spośród których najpopularniejszy jest stearynian magnezu otaczający cząstki w złożu, a także nieorganiczne tlenki, np. krzemionkę koloidalną. Ze względu na małe rozmiary ziaren (rzędu nawet kilkunastu nanometrów), domieszki zazwyczaj charakteryzują się znaczną kohezynościami, a tym samym wykazują tendencję do aglomeracji, co utrudnia ich rozproszenie w złożu. Z tego powodu mieszanina powstała z udziałem domieszki nie jest jednorodna [13, 14].

Metodą poprawy sypkości, najczęściej badaną w ostatnich latach, jest tzw. mieszanie interaktywne (wysokoenergetyczne). Stanowi ono pewną odmianę domieszkowania, jednak pozwalającą na uniknięcie trudności związanych z niejednorodnością mieszaniny. W jego wyniku uzyskuje się efekt powlekania na sucho ziaren substancji macierzystej (nośnika) ziarnami domieszki (modyfikatora) – Rysunek 2. Proces ten polega na jednoczesnym rozbiciu aglomeratów domieszki i substancji podstawowej na skutek osłabienia oddziaływań van der Waalsa pomiędzy cząstkami tej samej substancji w złożu i zbliżenie ziaren domieszki i nośnika na tyle, aby możliwe było zdeponowanie mniejszych cząstek na powierzchni większych. Jest to metoda wykorzystująca modyfikację powierzchni

ziaren, a to właśnie oddziaływania powierzchniowe są przyczyną niedostatecznej płynności złoża. Warunkiem prawidłowej realizacji procesu suchego powlekania jest dostarczenie do złoża określonej ilości energii, która będzie wystarczająca do rozbicia aglomeratów zarówno substancji podstawowej, jak i modyfikatora [15-19]. Mieszanie wysokoenergetyczne prowadzi się zazwyczaj w mieszalnikach wysokoobrotowych takich jak mieszalniki ścinające (*Mechanofusion device: AMS-Mini, Cyclomix*) [20-22], udarowe (*Hybridizer*) [23, 24], udarowo-ścinające (*Theta Composer*) [25], w mieszalnikach magnetycznych (*MAIC*) [26, 27], rotacyjnych ze złożem fluidalnym (*Rotating fluidized bed coater*) [28], w młynach stożkowych [27, 29] lub w młynach z medium mielącym jak młyn planetarno-kulowy [30, 31]. Pomimo, że istnieje wiele rozwiązań aparaturowych do realizacji mieszania wysokoenergetycznego, ich zastosowanie ogranicza się zazwyczaj do warunków laboratoryjnych, a problem zadowalającej sypkości materiałów proszkowych jest najbardziej dotkliwy w skali przemysłowej.



Rysunek 2. Schemat powlekanie na sucho
 Figure 2. Schematic representation of dry coating process

Metodą poprawy sypkości wykorzystującą zjawisko aglomeracji i oddziaływania pomiędzy ziarnami w złożu jest granulacja, najczęściej stosowana w przemyśle farmaceutycznym. Jej produktem są granule o rozmiarach znacznie przekraczających wielkość pojedynczych cząstek i nierzadko szerokim rozkładzie wielkości. Operacja ta wymaga również stosowania lepiszczy, co nie zawsze jest dopuszczalne ze względu na czystość finalnego produktu [32-35].

Oprócz modyfikacji złoża materiału rozdrobionego, w celu poprawienia wysypu materiału proszkowego stosuje się również mechaniczne pomoce wyładownicze wykorzystujące wibracje, wstrząsy, itp.

4. METODY OCENY ZDOLNOŚCI PŁYNIĘCIA

Zdolność płynięcia materiałów proszkowych jest ściśle związana z warunkami w jakich są one magazynowane i przetwarzane. Zatem oceny sypkości powinno się dokonywać w warunkach jak najbardziej zbliżonych do warunków procesowych [36]. Istnieje wiele metod badania zdolności płynięcia proszków w warunkach zarówno statycznych jak i dynamicznych, jednak ze względu na złożoną naturę materiałów rozdrobnionych trudno jest porównywać wyniki uzyskane przy pomocy różnych aparatów i metod. Również warunki otoczenia (np. wilgotność) i sposób wykonywania pomiaru wywierają istotny wpływ na wielkości charakteryzujące sypkość materiałów proszkowych, zatem niekiedy porównywanie wyników uzyskanych przy pomocy tych samych aparatów, ale w różnych laboratoriach, czy nawet przez różnych operatorów, może prowadzić do błędnych wniosków. W związku z powyższym konieczne jest ciągle udoskonalanie istniejących sposobów oceny zdolności płynięcia, bądź poszukiwanie nowych metod, najlepiej takich, które wiązałyby sypkość materiałów rozdrobnionych z ich właściwościami [37].

Sypkość materiałów wysokorozdrobnionych w warunkach niewielkich obciążeń może być oceniana na podstawie popularnej systematyki opracowanej przez amerykańskiego badacza Rudolpha Carra, który zaproponował, aby zdolność płynięcia określać na podstawie wartości wskaźników ściśle powiązanych z sypkością, zależących od właściwości proszków, jednak nie będących ich funkcją [38]. Według metody Carra zdolność do płynięcia może być oceniana na podstawie wartości kąta nasypu, czyli kąta nachylenia zbocza stożka powstałego podczas wysypu materiału przez lejek (zazwyczaj pod wpływem wibracji), kąta łopatki odpowiadającego średniej wartości kątów nachylenia zbocza przyzmy proszku powstałej poprzez uniesienie płaskiej łopatki uprzednio zanurzonej w złożu, a następnie poddanej wstrząsowi, kohezyności wyznaczanej na podstawie ilości materiału pozostałej na wibrujących sitach o znormalizowanej wielkości oczek lub jednorodności (zamiast kohezyności w przypadku materiałów ziarnistych), liczonej na podstawie rozkładu wielkości cząstek, a także ściśliwości (CI) wyznaczanej na podstawie wartości gęstości usypowej i upakowanej złoża wg Równania 1, w którym ρ_{up} i ρ_{us} to odpowiednio gęstość upakowana i usypowa proszku.

$$CI = \frac{\rho_{up} - \rho_{us}}{\rho_{up}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Z kolei miarą podatności na fluidyzację jest kąt zsypu, wyznaczany jako kąt nachylenia zbocza swobodnie usypanego stożka poddanego znormalizowanym wstrząsom oraz kąt różnicy, będący różnicą pomiędzy wartością kąta nasypu i zsypu, rozproszenie stanowiące miarę lotności proszku, a także indeks płynięcia

wyznaczany na podstawie wskaźników sypkości. Najlepszą zdolność płynięcia określają jak najmniejsze wartości wskaźników sypkości. Wyniki uzyskane w oparciu o wskaźniki Carra przedstawia się na wykresach radarowych. Systematyka Carra jest szczególnie popularna w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym, a do najczęściej stosowanych wskaźników zaliczyć można kąt nasypu wyznaczany wieloma sposobami [39, 40] oraz ściśliwość.

Przy ocenie zdolności płynięcia ściśliwość często zastępuje się równoważnym wskaźnikiem Hausnera (HR), stanowiącym iloraz gęstości upakowanej i usypowej złoza materiału proszkowego (Równanie 2) [41].

$$HR = \frac{\rho_{up}}{\rho_{us}} \quad (2)$$

W pracy [42] autorzy zwracają jednak uwagę, że popularne wskaźniki sypkości, takie jak wskaźniki Carra i Hausnera są często krytykowane, ponieważ nie uwzględniają zachowania ziaren wewnątrz złoza materiału rozdrobnionego, a uzyskany wynik zależy zawsze od zastosowanej metody pomiaru, w tym wymiarów naczynia pomiarowego, masy próbki wykorzystanej do badań, czy liczby wstrząsów, którym został poddany materiał. Proponują zamiennie pomiary ściśliwości dynamicznej, uwzględniającej zmianę objętości kanałów międzyziarnowych w zależności od liczby wstrząsów.

Z kolei Van den Eynde i inni [43] zdefiniowali bezwymiarową gęstość upakowaną (Równanie 3), będącą miarą oceny jakości upakowania warstwy proszku, jako iloraz gęstości warstwy ($\rho_{warstwy}$) oraz gęstości ziaren polimeru (ρ_m).

$$\rho_p = \frac{\rho_{warstwy}}{\rho_m} \quad (3)$$

Przyjmując ponadto, że wartością limitującą gęstość warstwy jest gęstość upakowana, a wartością limitującą gęstość upakowaną jest gęstość polimeru, zaproponowali wskaźnik upakowania (PR) stosowany w celu oceny zdolności płynięcia polimerów używanych do laserowego wytwarzania addytywnego i będący modyfikacją wskaźnika Hausnera (Równanie 4).

$$PR = \frac{\rho_p}{\rho_{p,max}} = \frac{\rho_{warstwy}}{\rho_{up}} \quad (4)$$

W powyższym równaniu ρ_p oraz $\rho_{p,max}$ to odpowiednio bezwymiarowa gęstość upakowana i maksymalna wartość bezwymiarowej gęstości upakowanej, a ρ_{up} to gęstość upakowana. Takie podejście pozwoliło na uniknięcie wpływu ograniczeń związanych z geometrią naczynia pomiarowego oraz uniezależnienie wskaźnika sypkości od wpływu gęstości ziaren proszku.

Inną grupę wskaźników sypkości stanowią wskaźniki Johansona, jednak ich zastosowanie jest ograniczone do projektowania zbiorników magazynowych materiałów rozdrobnionych. System wskaźników Johansona został opracowany przez Jenike&Johanson, firmę od lat specjalizującą się w problematyce związanej

z oceną sypkości i niedostateczną zdolnością płynięcia materiałów proszkowych. Do systematyki tej zalicza się wskaźnik sklepienia, kanałowania, leja, zsypu, natężenia płynięcia oraz wskaźniki gęstości [44, 45]. Wykazano, że aparat zaproponowany przez Johansona pozwala na łatwe i szybkie uzyskanie powtarzalnych wyników dla szerokiej grupy materiałów [46].

Istotnym zagadnieniem jest badanie zachowania materiału rozdrobionego pod wpływem przyłożonych wibracji, które często są stosowane podczas operowania tymi materiałami, np. w podajnikach wibracyjnych, czy urządzeniach zapobiegających blokowaniu otworów wysypowych [36]. Przykładem takiego podejścia jest ocena sypkości materiału metodą wibrującej kapilary, polegająca na pomiarze szybkości wysypu materiału z kapilary zaopatrzonej w urządzenie wibrujące. Metoda ta została zaproponowana przez Matsusaka i in. [47], a następnie rozwijana i zautomatyzowana przez Jiang i in. [48]. Pozwala uzyskać zadowalające wyniki w porównaniu z tradycyjną metodą wykorzystującą pomiary kąta nasypu, a jej przewaga polega na możliwości oceny zdolności płynięcia nawet niewielkiej próbki. Urządzeniem wykorzystującym wibracje jest również podajnik, który jest wyposażony w lejek wibracyjny zamiast kapilary [49]. Wyniki uzyskane w tym aparacie są w znakomitej zgodności z uzyskanymi przy pomocy aparatu AeroFlow opisanego w dalszej części artykułu.

Aparaty Halla [50, 51] i Gustavssona umożliwiają określenie sypkości na podstawie czasu wysypu proszku przez lejek o określonej geometrii, przy czym lejek Halla przystosowany jest wyłącznie do oceny zachowania materiałów swobodnie płynących, natomiast lejek Gustavssona może być zastosowany do proszków o gorszej płynności [52].

Jednym z najstarszych, ale nadal aktualnym rozwiązaniem aparaturowym do badania zachowania złoża materiału proszkowego w warunkach statycznych pod znacznym obciążeniem jest aparat bezpośredniego ścinania Jenikego [53]. Ocena płynności złoża materiału rozdrobionego tą metodą polega na konsolidacji próbki umieszczonej w aparacie, a następnie poddaniu jej ścinaniu, co umożliwia wyznaczenie funkcji płynięcia, czyli zależności pomiędzy wytrzymałością na jednoosiowe ściskanie i naprężeniem konsolidującym. Aparaty bazujące na metodologii Jenikego (np. Brookfield Powder Flow Tester), umożliwiają wyznaczenie ważnych parametrów, niezbędnych do projektowania silosów, takich jak wytrzymałość na jednoosiowe ściskanie, kąt tarcia wewnętrznego, czy efektywny kąt tarcia wewnętrznego, jednak wymagają wykorzystania znacznej ilości materiału, a badania są czasochłonne [54-56].

Klasycznym aparatem do oceny sypkości jest również proszkowy reometr obrotowy zaprojektowany w latach 60. XX wieku, a następnie wielokrotnie

modyfikowany. Zbudowany jest on z dwóch talerzy, ruchomego i nieruchomego. Do szczeliny występującej pomiędzy nimi wprowadzany jest materiał poddawany ścinaniu [6].

Według Ghadiri i innych [37] aparaty do wyznaczania zdolności płynięcia w warunkach dynamicznych można podzielić na pozwalające bezpośrednio ocenić zdolność płynięcia, na podstawie pomiaru odporności proszku na ścinanie pod wpływem obracającego się wirnika, albo powierzchni (np. reometry proszkowe) oraz takie, w przypadku których zdolność płynięcia jest oceniana pośrednio, na podstawie wyznaczonych wskaźników (np. w bębnie obrotowym). Obie grupy aparatów zazwyczaj wymagają wykorzystania dużej ilości materiału.

Charakterystyka reologiczna materiałów proszkowych w warunkach dynamicznych może być określana przy pomocy reometru proszkowego, którego przykładem jest FT4 Powder Rheometer zaproponowany przez Freeman Technology [57, 58]. Za jego pomocą mierzy się pracę wykonywaną przez wirnik, obracający się z zadaną prędkością, podczas jego zanurzenia w złożu materiału proszkowego. Aparat ten, jako szczególnie prosty w użyciu jest szeroko stosowany w warunkach przemysłowych. Mechanizm płynięcia w reometrze Freemana jest przedmiotem wielu badań zarówno eksperymentalnych [59, 60] jak i numerycznych [61-63].

Innym przykładem jest reometr stworzony przez firmę Anton Paar, wyposażony w celę do badania płynięcia proszku, stosowaną w połączeniu z wirnikami o różnych kształtach oraz celę ścinania, umożliwiającą badanie charakterystyki skonsolidowanych materiałów proszkowych w warunkach różnej wilgotności i temperatury [64].

Urządzenie Couette'a zostało opracowane pierwotnie jako reometr cieczowy, jednak w 1984 r. Stavage i Sayed [65] zaproponowali zaadaptowanie go do określania zdolności płynięcia proszków. Zbudowane jest ono z dwóch współosiowych cylindrów, pomiędzy którymi znajduje się szczelina wypełniona proszkiem. Materiał jest ścinany podczas obrotu cylindra wewnętrznego, podczas gdy cylinder zewnętrzny pozostaje nieruchomy.

Do drugiej grupy aparatów pracujących w warunkach dynamicznych zalicza się te, które umożliwiają wyznaczenie wielkości pośrednio związanych ze zdolnością płynięcia. Zasada oceny sypkości polega na obserwacji zachowania materiału umieszczonego w bębnie obracającym się z określoną prędkością [66, 67]. Przykładem takiego urządzenia jest np. GranuDrum [68] lub AeroFlow [49, 69], które umożliwiają wyznaczenie m. in. dynamicznego kąta nasypu. W literaturze proponowane są również inne wskaźniki, pozwalające na lepsze zrozumienie zachowania materiału rozdrobnionego w warunkach dynamicznych w bębnie obrotowym.

Soh i in. [70] analizowali wskaźniki przepływu lawinowego (Avalanche Flow Index) oraz oddziaływań kohezyjnych (Cohesive Interaction Index) wyznaczone przy pomocy aparatu AeroFlow, których wartości są zależne od gradientu funkcji opisującej odpowiednio średni czas lawinowania i rozproszenie w zależności od szybkości obrotowej bębna. Wskaźniki te umożliwiają ocenę zdolności płynięcia proszków i oddziaływań kohezyjnych w złożu bez konieczności wprowadzania skomplikowanych funkcji matematycznych.

W pracy [71] przedstawiono nowe wskaźniki do opisu zdolności płynięcia w warunkach małej konsolidacji wyznaczone z wykorzystaniem bębna obrotowego GranuDrum oraz analizy obrazu. Należy do nich dynamiczny kąt nasypu mierzony w środku uśrednionej granicy faz, wskaźnik chropowatości charakteryzujący nieregularność pomiędzy fazami, wskaźnik kohezyjności uwzględniający fluktuacje i ich nieregularność na granicy faz, wskaźnik napowietrzenia charakteryzujący napowietrzenie materiału podczas obrotu w bębnie, a także wskaźnik tiksotropii opisujący zachowanie proszku w czasie (wyznaczany na podstawie indeksu kohezyjności).

Hassanpour i Ghadiri [72] zaproponowali, że oceny płynności złoża materiału proszkowego można dokonać na podstawie wielkości zagłębienia, jakie powstaje w skonsolidowanym proszku po wprowadzeniu do niego kuli. Sposób ten jest szczególnie przydatny jeśli dysponuje się tylko niewielką ilością materiału. Metoda ta była później badana i modyfikowana w pracach [73-76].

Próby oceny zdolności płynięcia na podstawie właściwości fizycznych i kohezyjności materiału z użyciem miligramów proszku podjęto w pracach [4, 56]. Kohezyjność określono przy pomocy liczby Bonda, która łączy adhezję ziaren z ich rozmiarem i jest wyznaczana przy użyciu testera energii powierzchniowej opisanego przez Denga i in. [77]. Opracowano zależność pomiędzy liczbą Bonda i funkcją płynięcia wyznaczoną przy pomocy popularnych testerów sypkości, a następnie przeprowadzono weryfikację modelu uzyskując dobrą zgodność.

Metodologia i aparatura do wyznaczania wielkości związanych ze zdolnością płynięcia są często oceniane i porównywane w literaturze [49, 56, 78-80].

UWAGI KOŃCOWE

Tematyka badawcza dotycząca materiałów wysokorozdrobnionych podejmowana jest od dziesięcioleci. Jednak ze względu na złożony charakter oddziaływań w złożu i ich zależność od szeregu właściwości fizycznych i mechanicznych ziaren, a także od warunków otoczenia i sposobu przetwarzania, wiele problemów pozostaje nadal nierozwiązanych. Sypkość materiałów proszkowych jest bardzo ważnym czynnikiem warunkującym prawidłowy przebieg procesów z ich udziałem.

W literaturze zaproponowano wiele efektywnych metod poprawy zdolności płynięcia kohezyjnych materiałów wysokorozdrobnionych, niemniej jednak nie są one skuteczne dla wszystkich grup materiałów. Nie wszystkie również mogą być realizowane w warunkach przemysłowych.

Przez lata opracowano wiele sposobów pozwalających na ocenę tej właściwości zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych, które jednak są obarczone pewnymi ograniczeniami i/lub wadami. Z tego powodu ciągle poszukuje się nowych metod i modyfikuje istniejące.

Wyzwaniem dla badaczy jest opracowanie skutecznej metody poprawy sypkości proszków, najlepiej bez konieczności stosowania substancji dodatkowych, która może być realizowana w skali przemysłowej i zapewniać jednorodność finalnego produktu. Innym nadal nierozwiązanym problemem jest również opracowanie jednoznacznej metody oceny sypkości, obowiązującej dla wszystkich materiałów. Szczególnie istotne jest powiązanie zdolności płynięcia materiałów rozdrobnionych z ich właściwościami. Nowo opracowane metody analizy sypkości powinny być proste i szybkie w realizacji, nie wymagać skomplikowanych obliczeń matematycznych, a także umożliwiać badanie zdolności płynięcia nawet niewielkich próbek.

Biorąc pod uwagę powyższe, można stwierdzić, że problematyka związana operowaniem materiałami proszkowymi pozostaje nadal aktualna i wymaga dalszej uwagi badaczy.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G. Jian, Q. Fu, D. Zhou, *J. Magn. Mater.*, 2012, **324**, 671.
- [2] S. Raithore, D. G. Peterson, *Food Chem.*, 2018, **253**, 293.
- [3] G. R. Ziegler, G. Mongia, R. Hollender, *Int. J. Food Prop.*, 2001, **4**, 353.
- [4] V. Garg, T. Deng, M. Bradley, *Powder Technol.*, 2022, **395**, 708.
- [5] M. Rhodes, *Introduction to particle technology*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008.
- [6] D. Schulze, *Powders and bulk solids – behavior, characterization, storage and flow*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2008.
- [7] J. K. Prescott, R. A. Barnum, *Pharm. Technol.*, 2000, **24**, 60.
- [8] C. Wibowo, K. M. Ng, *AIChE J.*, 2001, **47**, 107.
- [9] Jenike and Johanson Science Engineering Design, <http://jenike.com> dostęp z 23.01.2023 r.
- [10] G. Morin, L. Briens, *AAPS Pharm. Sci. Tech.*, 2013, **14**, 1158.
- [11] D. Kirsch, *Pharm. Technol.*, 2015, **39**, 58.
- [12] T. Peng, S. Lin, B. Niu, X. Wang, Y. Huang, X. Zhang, G. Li, X. Pan, C. Wu, *Acta Pharm. Sin. B.*, 2016, **6**, 308.
- [13] T. Jürgen, S. Kleinschmidt, *Chem. Eng. Technol.*, 2009, **32**, 1470.
- [14] L.-P. Lapierre-Boire, C. Blais, S. Pelletier, F. Chagnon, *Powder Technol.*, 2016, **99**, 156.
- [15] R. Pfeffer, R. N. Dave, D. Wei, M. Ramlakhan, *Powder Technol.*, 2001, **117**, 40.
- [16] Q. Zhou, B. Armstrong, I. Larson, P. J. Stewart, D. A. V. Morton, *J. Pharm. Sci.*, 2010, **99**, 969.
- [17] Q. Zhou, L. Qu, I. Larson, P. J. Stewart, D. A. V. Morton, *Powder Technol.*, 2011, **207**, 414.
- [18] X. Han, C. Ghoroi, R. Dave, *Int. J. Pharm.*, 2013, **442**, 74.
- [19] L. Qu, Q. Zhou, Q. Denman, P. J. Stewart, K. P. Hapgood, D. A. V. Morton, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2015, **78**, 264.

- [20] G. Lefebvre, L. Galet, A. Chamayou, *Powder Technol.*, 2011, **208**, 372.
- [21] Q. Zhou, L. Qu, T. Gengenbach, J. A. Denman, I. Larson, P. J. Stewart, D. A. V. Morton, *Int. J. Pharm.*, 2011, **413**, 36.
- [22] T. Tay, D. A. V. Morton, T. R. Gengenbach, P. J. Stewart, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2012, **80**, 443.
- [23] J. Yang, A. Silva, A. Banerjee, R. N. Dave, R. Pfeffer, *Powder Technol.*, 2005, **158**, 21.
- [24] S. Otles, O. Lecoq, J. A. Dodds, *Powder Technol.*, 2011, **208**, 378.
- [25] Q. Zhou, D. A. V. Morton, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 2012, **64**, 275.
- [26] L. J. Jallo, C. Ghoroi, L. Gurumurthy, U. Patel, R. N. Dave, *Int. J. Pharm.*, 2012, **423**, 213.
- [27] Z. Huang, J. V. Scicolone, L. Gurumurthy, R. N. Dave, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, **125**, 209.
- [28] S. Watano, H. Nakamura, K. Hamada, Y. Wakamatsu, Y. Tanabe, R. N. Dave, R. Pfeffer, *Powder Technol.*, 2004, **141**, 172.
- [29] M. P. Mullarney, L. E. Beach, R. N. Dave, B. A. Langdon, M. Polizzi, D. O. Blackwood, *Powder Technol.*, 2011, **212**, 397.
- [30] K. M. Leś, I. Opaliński, *Adv. Sci. Technol. Res. J.*, 2021, **15**, 134.
- [31] K. M. Leś, I. Opaliński, *Chem. Process Eng.*, 2022, **43**, 419.
- [32] K. Szulc, A. Lenart, *J. Food Sci.*, 2010, **75**, 276.
- [33] T. Gluba T., *Zeszyty Naukowe Politechnika Łódzka. Rozprawy Naukowe*, 2012, **423**, 3.
- [34] O. Macho, M. Eckert, B. Tomášová, P. Peciar, M. Ščasný, R. Fekete, M. Peciar, *J. Civ. Eng.*, 2016, **11**, 41.
- [35] S. Schiano, L. Chen, C.-Y. Wu, *Powder Technol.*, 2018, **337**, 78.
- [36] K. Ogata, *KONA Powder Part. J.*, 2019, **36**, 33.
- [37] M. Ghadiri, M. Pasha, W. Nan, C. Hare, V. Vivacqua, U. Zafar, S. Nezamabadi, A. Lopez, M. Pasha, S. Nadimi, *KONA Powder Part. J.*, 2020, **37**, 3.
- [38] R. Carr, *Chem. Eng.*, 1965, **72**, 163.
- [39] H. M. B. Al-Hashemi, O. S. Baghabra Al-Amoudi, *Powder Technol.*, 2018, **330**, 397.
- [40] A. Wójcik, P. Kłapa, B. Mitka, J. Śladek, *Measurement*, 2018, **115**, 19.
- [41] H. Hausner, *Int. J. Powder Metall.*, 1967, **3**, 7.
- [42] K. Traina, R. Cloots, S. Bontempi, G. Lumay, N. Vandewalle, F. Boschini, *Powder Technol.*, 2013, **235**, 842.
- [43] M. Van den Eynde, L. Verbelen, P. Van Pulvelde, *Powder Technol.*, 2015, **286**, 155.
- [44] P. Marjanović, M. G. Jones, *J. Process Mech. Eng.*, 1996, **210**, 1.
- [45] M. Molenda, J. Horabik, *Mechanical Properties of Granular Agro-Materials and Food Powders for Industrial Practice. Part I: Characterization of mechanical properties of particulate solids for storage and handling*. Instytut Agrofizyki PAN, Lublin, 2005.
- [46] Bell T.A., Ennis B.J., Grygo R.J., Scholten W.J.F., Schenkel M.M., 1994, *Bulk Solids Handling*, **14**, 117.
- [47] S. Matsusaka, M. Urakawa, H. Masuda, *Adv. Powder Technol.*, 1995, **6**, 283.
- [48] Y. Jiang, S. Matsusaka, H. Masuda, Y. Qian, *Powder Technol.*, 2009, **188**, 242.
- [49] S. N. Bhattachar, D. B. Hedden, A. M. Olsofsky, X. Qu, W.-Y. Hsieh, K. G. Canter, *Int. J. Pharm.*, 2004, **269**, 385.
- [50] N. Vlachos, I. T. H. Chang, *Powder Technol.*, 2011, **205**, 71.
- [51] L. Dai, Y. R. Chan, G. Vastola, N. Khan, S. Raghavan, Y. W. Zhang, *Adv. Powder Technol.*, 2021, **31**, 80.
- [52] P. Mellin, O. Lyckfeldt, P. Harlin, H. Brodin, H. Blom, A. Ströndl, *Metal Powder Report*, 2017, **72**, 322.
- [53] A. W. Jenike, *Bull. Univ. Utah* 123, 1964, **53**.
- [54] I. Opaliński, M. Olechowski, M. Chutkowski M., *Przem. Chem.*, 2011, **90**, 1882.

- [55] I. Opaliński, M. Chutkowski, M. Stasiak M., *J. Food Eng.*, 2012, **108**, 51.
- [56] T. Deng, V. Garg, L. Pereira Diaz, D. Markl, C. Brown, A. Florence, M. S. A. Bradley, *Int. J. Pharm.*, 2022, **628**, 122309.
- [57] R. Freeman, *American Laboratory News*, 2004.
- [58] R. Freeman, *Powder Technol.*, 2007, **174**, 25.
- [59] M. Li, M. Leturia K. Saleh, *KONA Powder Part. J.*, 2018, **35**, 160.
- [60] M. C. Leaper, E. Fisk, R. Browne, *Particul. Sci. Technol.*, 2019, **37**, 1009.
- [61] C. Hare, U. Zafar, M. Ghadiri, T. Freeman, J. Clayton, M. J. Murtagh, *Powder Technol.*, 2015, **285**, 123.
- [62] C. Hare, U. Zafar, M. Ghadiri, T. Freeman, J. Clayton, M. J. Murtagh, *Powder Technol.*, 2017, **315**, 37.
- [63] G. Forte, P. J. Clark, Z. Yan, E. H. Stitt, M. Marigo, *Powder Technol.*, 2018, **337**, 25.
- [64] M. Lupo, D. Schütz, E. Riedl, D. Barletta, M. Poletto, *Powder Technol.*, 2019, **357**, 281.
- [65] S. B. Savage, M. Sayed, *J. Fluid Mech.*, 1984, **142**, 391.
- [66] X. Y. Liu, E. Specht, J. Mellmann, *Powder Technol.*, 2005, **154**, 125.
- [67] S. L. Pirard, G. Lumay, N. Vandewalle, J.-P. Pirard, *Chem. Eng. J.*, 2009, **146**, 143.
- [68] V. Mohylyuk, I. D. Styliari, N. Dmytryi, P. Reiss, D. Rajeev, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, 2019, **54**, 101320.
- [69] F. Lavoie, L. Cartilier, R. Thibert, *Pharm. Res.*, 2002, **19**, 887.
- [70] J. L. P. Soh, C. V. Liew, P. W. S. Heng, *Pharm. Dev. Technol.*, 2006, **11**, 93.
- [71] A. Neveu, F. Francqui, G. Lumay, *Measurement*, 2022, **200**, 111548.
- [72] A. Hassanpour, M. Ghadiri, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2007, **24**, 117.
- [73] M. Pasha, C. Hare, A. Hassanpour, M. Ghadiri, *Powder Technol.*, 2013, **233**, 80.
- [74] U. Zafar, C. Hare, A. Hassanpour, M. Ghadiri, *Powder Technol.*, 2017, **310**, 300.
- [75] U. Zafar, C. Hare, A. Hassanpour, M. Ghadiri, *Personal Communication*, 2019.
- [76] M. Tirapelle, A. Santomaso, C. Hare, *Chem. Eng. Trans.*, 2019, **76**, 391.
- [77] T. Deng, V. Garg, M. S. A. Bradley, *Powder Technol.*, 2021, **391**, 46.
- [78] N.-O. Lindberg, M. Pålsson, A.-C. Pihl, R. Freeman, T. Freeman, H. Zetzener, G. Enstad, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 2004, **30**, 785.
- [79] P. A. Kulkarni, R. J. Berry, M. S. A. Bradley, *Proc. IMechE*, 2010, **224**, 159.
- [80] J. Yang, T. Bell, M. Pasha, *Powder Technol.*, 2022, **403**, 117405.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 stycznia 2023 r.