

Jacek Kordek, Tomasz Gawenda*, Waldemar Kepys**

POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA PROSZKÓW, PORÓWNANIE WYNIKÓW POLICZONYCH I ZMIERZONYCH METODAMI PRZEPEŁYWOWYMI I ADSORPCYJNYMI**

1. Wprowadzenie

Termin powierzchnia właściwa proszków oznacza specyficzną dla każdego materiału sumę zewnętrznych „geometrycznych” powierzchni poszczególnych ziaren przypadającą na jednostkę masy lub objętości reprezentatywnego ich zbioru. To intuicyjnie oczywiste ujęcie w zależności od przyjmowanych zasad obliczania powierzchni właściwej, a przede wszystkim zastosowanych metod pomiaru daje zupełnie różne wyniki, czasami mimo formalnej poprawności nieporównywalne. Wielkość powierzchni właściwej można wyliczyć na podstawie dowolnie wykonanej analizy składu ziarnowego zakładając kształt geometryczny poszczególnych ziaren oraz podział analizowanej populacji na zdefiniowane klasy ziarnowe. Rachunek sprowadza się do zsumowania powierzchni wszystkich elementów, co można wykonać bezpośrednio lub korzystając z właściwych równań aproksymacyjnych [9]. Zupełnie innym zabiegiem jest pomiar powierzchni właściwej jako wielkości fizykochemicznej, granicy fazy stałej i otaczającej ją fazy gazowej lub ciekłej. Istnieje wiele metod pomiarowych powierzchni właściwej, wykorzystujących różne zjawiska fizyczne [1]. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki pomiarów metodą przepływową z wykorzystaniem aparatu Blaine’a, oraz metodę adsorpcyjną zwaną potocznie metodą BET. W artykule zestawiono wyniki zarówno obliczeń powierzchni właściwej na podstawie składu ziarnowego jak i pomiarów różnych zbiorów kilku proszków mineralnych. Celem pracy jest pokazanie różnic w wynikach obliczeń w zależności od przyjętych warunków brzegowych oraz porównanie wyników obliczonych z wynikami zmierzonymi metodami fizycznymi. Praca ma charakter eksperymentalny, wykorzystano proszki pochodzenia mineralnego o wielkościach liniowych ziaren pomiędzy ok. 0,1÷600 mikrometrów.

* Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

** Badania wykonano w ramach projektu badawczego KBN 5 T12A 01725

2. Obliczanie wartości powierzchni właściwej

Powierzchnię właściwą proszku można wyliczyć ze składu ziarnowego uzyskanego na podstawie dowolnej analizy ziarnowej [5, 7]. W niniejszej pracy analizy ziarnowe wykonano dwoma nowoczesnymi metodami laserowymi, w analizatorze wielkości cząstek (*Infrared Particle Sizer*) [11] na sucho oraz w warunkach zawiesiny w cieczy metodą dyfrakcyjną DL. Punktem wyjścia do obliczenia powierzchni jest przyjęcie kilku założeń. Przyjmuje się, że proszek składa się z ziaren posiadających środek symetrii, np. kula, sześcian itp. Zakłada się, że wszystkie ziarna w klasie są tej samej wielkości i mają tę samą gęstość.

Dla ziarna spełniającego powyższe założenie zachodzi następujący związek pomiędzy jego powierzchnią a objętością

$$V = \frac{1}{6} \cdot d_z \cdot F \quad (1)$$

gdzie:

V — objętość ziarna;

F — powierzchnia ziarna;

d_z — wielkość charakterystyczna (średnica, bok itp.).

Jeżeli ciężar właściwy proszku wynosi a a ciężar ziarna G , to wówczas powierzchnia ziarna wynosi

$$F = \frac{6}{\rho} \cdot \frac{G}{d_z} \quad (2)$$

oraz element powierzchni

$$dF = \frac{6}{\rho} \cdot \frac{dG}{d_z} \quad (3)$$

i wzór na powierzchnię proszku przyjmuje postać

$$F = \frac{6}{\rho \cdot 100} \cdot \int_{0\%}^{100\%} \frac{dG}{d_z} \quad (4)$$

W praktyce rachunkowej do obliczenia powierzchni właściwej proszku stosuje się metodę przybliżoną i zamiast wzoru (4) stosuje się sumę

$$F = \frac{a}{\rho \cdot 100} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\Delta G_i}{d_{i, sr}} \quad (5)$$

gdzie przyjmuje się $a = 6$ w przypadku brył regularnych (kuli i sześcianu), natomiast gdy istnieją uzasadnione powody, że stosunek powierzchni do objętości jest inny można przyjąć wartości większe. Wielkość n oznacza liczbę klas ziarnowych, natomiast ΔG_i wychód procentowy kolejnej klasy i . Wielkość $d_{i, sr}$ oznacza średnią wielkość ziarna w klasie i . Sposób obliczenia tej średniej jest arbitralny i o ile nie ma uzasadnionych przesłanek przyjmuje się średnią arytmetyczną. Korzystając ze wzoru (5) wyliczono wszystkie wartości powierzchni analizowanych proszków.

3. Analityczny sposób obliczenia powierzchni właściwej

Jeżeli znana jest zależność funkcyjna pomiędzy wychodami ziaren G , wielkością ziaren d_z (funkcja częstości występowania lub funkcja składu ziarnowego) [9] wówczas powierzchnię właściwą można obliczyć na podstawie

$$F = \frac{6}{\rho} \cdot \int_{d_{z, \min}}^{d_{z, \max}} \frac{G'(d_z)}{d_z} dd_z \quad (6)$$

gdzie w miejsce zmiennej G przyjęto zmienną d_z , zatem sumuje się elementy powierzchni ziaren „po średnicach” zgodnie z funkcją częstości występowania. W niniejszej pracy do opisu składów ziarnowych zastosowano funkcję Rosina-Rammlera-Benetta (RRB) [2] w postaci

$$G'(d_z) = n \cdot b \cdot d_z^{n-1} \cdot e^{-bd_z^n} \quad (7)$$

gdzie n i b są parametrami funkcji częstości, a d_z wielkością ziarna. Zaletą funkcji RRB jest to, że parametrom można przypisać własności fizykalne; parametr n reprezentuje „rozciągalność” funkcji, odległość ziaren najgrubszych od najdrobniejszych, a parametr b odpowiada za zakres opisywanych wielkości ziaren. Korzystając z zależności (7) i (6) można obliczyć analitycznie wielkość powierzchni właściwej proszku następująco

$$F = \frac{6}{\rho} \int_{d_{z, \min}}^{d_{z, \max}} \frac{n \cdot b \cdot d_z^{n-1} \cdot e^{-bd_z^n}}{d_z} dd_z = \frac{6 \cdot n \cdot b}{\rho} \int_{d_{z, \min}}^{d_{z, \max}} d_z^{n-2} \cdot e^{-bd_z^n} dd_z \quad (8)$$

Wyrażenie (8) jest całką nieefektywną, wartość powierzchni właściwej F w granicach rzeczywistych można policzyć sumując wyraz po wyrazie przekształcenia [2] w szereg Taylora w postaci

$$F = \frac{6}{\rho} \cdot n \cdot b \left[\frac{d_z^{n-1}}{n-1} - \frac{b \cdot d_z^{2n-1}}{2n-1} + \frac{b^2 \cdot d_z^{3n-1}}{(3n-1) \cdot 2!} - \frac{b^3 \cdot d_z^{4n-1}}{(4n-1) \cdot 3!} \dots \right]_{d_{z, \min}}^{d_{z, \max}} \quad (9)$$

Korzystając z zależności (9) policzono wszystkie wartości powierzchni właściwej analizowanych materiałów. Granice całkowania $d_{z\max}$, $d_{z\min}$ przyjęto zgodnie z sugestią Rammle-
ra dla pozostałości od 99,9% do 0,1% wychodów. Wartości te wynoszą

$$d_{z\min} = \left(\frac{\ln \frac{1000}{999}}{b} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

$$d_{z\max} = \left(\frac{\ln 1000}{b} \right)^{\frac{1}{n}}$$

co oznacza, że o ile możliwe będzie wyznaczenie parametrów równania (7) opisującego dany materiał, jego powierzchnię właściwą można wyznaczyć teoretycznie dla ziaren obejmujących 99,9% materiału.

4. Pomiary bezpośrednie powierzchni właściwej

4.1. Metody przepływowe

Powierzchnię właściwą proszków można oznaczać na wiele sposobów, z wykorzystaniem różnych zjawisk fizykochemicznych. Jednymi z prostszych są oznaczenia metodami przepływowymi wśród których metoda Blaine'a wykorzystywana w niniejszej pracy, była pierwotnie przygotowana do szybkich oznaczeń powierzchni właściwej cementów portlandzkich. Podstawą do wyprowadzenia zależności wykorzystywanych w pomiarach jest [1, 4] równanie Hagen'a i Poiseuille'a opisujące przepływ ośrodka lepkiego przez kapilarę.

$$u = \frac{d^2 \cdot \Delta P \cdot g}{32 \cdot \eta \cdot L} \quad (11)$$

gdzie:

- u — średnia prędkość przepływu ośrodka o lepkości η przez kapilarę o średnicy d ,
- L — długość kapilary,
- ΔP — różnica ciśnień na początku i końcu kapilary,
- g — przyspieszenie ziemskie.

Jeżeli przyjmie się, że obszar zajęty przez pory w warstwie sprasowanego proszku można uważać za pęczek kapilar, a średnia średnica tych kapilar wynosi

$$d_E = \frac{4 \cdot V_p}{S} \quad (12)$$

gdzie:

V_p — objętość kapilar (porów),
 S — powierzchnia kapilar (porów)

można założyć, że powierzchnia ścian tych kapilar równa się powierzchni proszku.

Po wprowadzeniu pojęcia porowatości e (stopnia upakowania) jako

$$e = \frac{V_p}{V_p - V_s} \quad (13)$$

gdzie: V_s — objętość ciała stałego (proszku) oraz założeniu że, $d_E = d$ można wzór (11) na szybkość przepływu przystosować do określenia przepływu w warstwie proszku traktowanej jako zmodyfikowane kapilary w celu wyznaczenia powierzchni proszku

$$u = \frac{e^2 \cdot V_s^2 \cdot \Delta P \cdot g}{(1-e)^2 \cdot S^2 \cdot 2 \cdot \eta \cdot L} \quad (14)$$

Wzór (14) po wprowadzeniu pewnych uproszczeń i modyfikacji [1] był podstawą do sformułowania końcowej zależności na powierzchnię właściwą

$$S = \frac{\sqrt{e^3}}{(1-3)\rho} \sqrt{\frac{\Delta P}{\eta \cdot L \cdot u}} \quad (15)$$

Kierując się zależnością (15) zbudowano różne modele aparatury pomiarowej [1] do oznaczania ΔP , L , u , lub pochodne pozwalające na bezpośredni lub pośredni pomiar wielkości S jako powierzchni właściwej. W niniejszej pracy korzystano z aparatu Blaine'a, w którym przy stałym przepływie i różnicy ciśnień wykonuje się pomiary porównawcze w instrumencie wykalibrowanym za pomocą testowych proszków standardowych.

4.2. Metody adsorpcyjne

Podana w 1938 roku izoterma adsorpcji wielowarstwowej Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [3] opisuje model, w którym wyróżniona jest hipotetyczna, ale możliwa do policzenia warstwa monomolekularna zaadsorbowanego gazu. Równanie izotermy w postaci wykorzystywanej w pomiarach ma postać

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left(\frac{C-1}{V_m \cdot C} \right) \cdot \frac{p}{p_0} \quad (16)$$

gdzie:

C — stała,
 V — całkowita objętość zaadsorbowanego gazu,
 V_m — objętość gazu gdyby powierzchnia adsorbenta w całości była pokryta warstwą monomolekularną,
 p/p_0 — ułamek podający stosunek ciśnienia pomiaru do prężności pary nasyconej adsorbentu w temperaturze pomiaru.

Kierując się wzorem (16) zbudowano różne modele aparatury pomiarowej [1] do pomiaru powierzchni właściwej w zależności od spodziewanej wielkości powierzchni, wykorzystujące różne gazy. Pomiar wymaga skomplikowanej aparatury, w której wymagana jest wysoka próżnia (10^{-5} tor), niska temperatura (dla azotu przynajmniej 100 Kelwina) oraz możliwość dokładnego pomiaru ciśnienia i objętości. Po wcześniejszym odgazowaniu próbki proszku przeprowadza się pomiar ilości gazu zaadsorbowanego co pozwala na wyznaczenie izotermy i w konsekwencji V_m , czyli objętości gazu zaadsorbowanego w warstwie monomolekularnej. Objętość V_m może być łatwo przeliczona na liczbę zaadsorbowanych cząsteczek, a jeśli powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę wynosi α na ogólną powierzchnię analizowanego materiału, to

$$S = \frac{V_m \cdot N_0}{V_M} \cdot \alpha \quad (17)$$

gdzie

$$\alpha = 1,09 \left(\frac{M}{N_0 \cdot \rho} \right)^{2/3} \quad (18)$$

gdzie:

N_0 — liczba Avogadra $6,02 \cdot 10^{23}/\text{mol}$,

V_M — objętość mola gazu w warunkach pomiaru,

M, ρ — ciężar cząsteczkowy i gęstość adsorbentu.

Pomiary BET można wykonywać różnymi gazami, w niniejszej pracy korzystano ze standardowej aparatury na azot. Wielkość α dla azotu przy ustawieniu heksagonalnym podana przez Emmetta i Brunauera wynosi $16,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Metoda BET do oznaczania powierzchni właściwej proszków uważana jest za najbardziej adekwatną dla wielkości powierzchni, jako fizykochemicznej granicy pomiędzy ciałem stałym, a otaczającą go fazą niestałą na poziomie cząsteczkowym. W szczególnych przypadkach metodami adsorpcyjnymi można oznaczać wielkość porów lub nieciągłości na poziomie cząsteczkowym. W takich przypadkach pomiar nie może być traktowany jako pomiar zewnętrznej powierzchni właściwej proszków [3, 8, 10].

5. Materiały do badań

Porównania powierzchni właściwej dokonano na podstawie wyników eksperymentu obejmującego pomiary składów ziarnowych i bezpośrednich pomiarów powierzchni próbek czterech minerałów dla których przygotowano próbki o różnym stopniu rozdrobnienia [6, 12]. Wszystkie próbki zarówno materiałów jak i produktów stopni mielenia poddano analizie składu ziarnowego metodą IPS oraz DL. Wyniki analiz w postaci par liczb opisujących wielkość klasy ziarnowej i odpowiadający jej wychód wagowy zestawiono w tabelach jako materiał do dalszych obliczeń. Pojedynczy wynik obejmował w zależności od metody i zakre-

su pomiarowego od stu do trzystu par. Dla każdej analizy policzono wielkość powierzchni właściwej na podstawie wzorów (5), oraz (9). Korzystanie z wzoru (9) (szereg Taylora) zostało poprzedzone wyliczeniem współczynników n i b funkcji aproksymacji, metodą najmniejszych kwadratów po stosownym zakodowaniu danych. Równoległe z analizami składów ziarnowych, oraz obliczeniami zmierzono powierzchnię właściwą wszystkich próbek metodą Blaine'a i metodą BET. Wszystkie wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 1, jako standard przyjęto wymiar w cm^2/g . W pierwszej kolumnie umieszczono symbol materiału wraz z liczbą informującą o stopniu rozdrobnienia. Symbole IPS, DL, Blaine, i BET informują o metodzie którą wykonano pomiar. Pierwsza grupa wyników jako „surowe”, została wyliczona ze wzoru (5) na podstawie wyników odczytanych z instrumentu pomiarowego. Kolejna grupa to wyniki wyliczone z wzoru (5) z danych przetworzonych ze względu na identyczne wielkości ziaren. W celach porównawczych wyniki wszystkich analiz przeliczono, tak ażeby prezentowały wychody dla identycznych wielkości ziaren, zabieg ten poza wyborem szczególnych wielkości ziaren i zmniejszeniem liczby klas ziarnowych niczego nie zmienia. Kolejna grupa to wyniki wyliczenia powierzchni właściwej na podstawie aproksymanty RRB ze wzoru (5). Czwarta grupa to wyniki wyliczone na podstawie wzoru Taylora (9). Dwie ostatnie grupy to wyniki oznaczeń metodą Blaine'a i BET. Każda z grup jest umieszczona w kolejnych kolumnach.

TABELA 1

Zestawienie powierzchni właściwych wyliczonych wg różnych metod w cm^2/g

Nazwa surowca	Dane surowe		Dane standard		Dane RRB		Taylor RRB		Blaine	BET
	IPS	DL	IPS	DL	IPS	DL	IPS	DL		
Bar30	348	1 586	334	1544	299	1678	307	1 294	4 919	9 319
Bar50	524	3 098	506	3036	551	3255	460	2 682	6 027	9 965
Bar90	614	4 613	596	4521	586	4877	605	4 454	7 080	8 100
Bar120	609	4 952	590	4672	581	5244	598	4 720	8 560	10 100
D40	665	3 259	641	3124	591	3392	568	2 669	2 348	14 300
D60	742	3 640	716	3581	674	3970	640	3 356	2 996	16 000
D90	657	3 827	766	3795	729	4095	682	3 236	3 176	16 900
D150	971	4 997	942	4944	923	5282	877	4 189	4 793	22 800
WaC40	484	1 842	459	1823	406	1985	414	1 417	3 268	14 200
WaC60	678	3 377	678	3323	607	3604	564	2 925	4 315	17 600
WaC90	779	5 694	753	5599	719	6095	655	5 124	5 316	18 100
WaC150	898	6 520	795	6386	950	6876	786	5 493	6 126	23 600
WaB30	671	7 090	571	5961	546	6453	575	5 650	3 875	20 380
WaB50	1 136	9 065	942	7604	914	8205	863	7 017	4 054	21 200
WaB90	1 350	10 454	1 123	8748	1 114	9400	1 181	6 759	3 822	24 990
WaB130	1 279	12 257	1 062	10 257	1 058	11 037	1 178	8 207	3 892	26 830

Objaśnienia: Bar30 — baryt mielony w czasie 30 minut i analogicznie D — dolomit, WaC — Wapień z Czatkowic, WaB — Wapień z Belchatowa.

6. Omówienie wyników i wnioski

Wyniki eksperymentu zestawione w tabeli 1 należy podzielić na dwa rodzaje: wyniki wartości powierzchni właściwej wyliczone na podstawie analiz składu ziarnowego, oraz wartości zmierzone metodą przepływową Blaine'a, i metodą BET. Z kolei wyniki wyliczone są wyznaczone na podstawie danych z dwóch instrumentów z IPS oraz danych DL. Metody te różne technicznie dają wyniki wzajemnie przesunięte, nie mniej zasadniczym powodem, różnic wartości powierzchni właściwych mniej więcej o pół rzędu jest różny zakres warunków brzegowych. Analizy IPS liczone są dla zakresu od 2,2 do około 400 μm , natomiast w metodzie dyfrakcyjnej DL od 0,16 do około 800 μm . Należy tutaj podkreślić, że o wartościach powierzchni właściwej decyduje zakres ziaren drobnych. Zakres wzrostu powierzchni wynikający z obecności ziaren grubych to jest powyżej 200 μm jest do zaniedbania wobec zawartości ziaren od 0,1 do 3,0 μm . Dane surowe i dane standard w tabeli różnią się tylko ilością i szerokością klas pomiarowych. Klas standard jest mniej i mają większą szerokość. Skutkuje to ogólną tendencją zmniejszenia wartości powierzchni właściwej. Dane wyliczone na podstawie aproksymanty RRB różnią się zastosowanym wzorem do obliczeń; te ostatnie są wyliczone na podstawie rozwinięcia w szereg Taylora (9). Pomiaru powierzchni właściwej wykonane metodą Blaine'a oraz BET stanowią zupełnie nową jakość i praktycznie nie mogą być porównywane z wynikami wyliczonymi. O ile wyniki metody Blaine'a są rzędu wyników wyliczonych na podstawie DL, o tyle wyniki uzyskane metodą adsorpcyjną BET, stanowią inną wielkość fizyczną, obejmują pomiary granicy fazowej ciała stałego i nie mogą być porównywane z żadnymi poprzednimi. Reasumując należy stwierdzić, że termin powierzchnia właściwa jest niejednoznaczny i musi być opatrzony informacją o sposobie jej mierzenia.

LITERATURA

- [1] Allen T.: Particle Size Measurement. London, Chapman and Hall LTD 1971
- [2] Andreev C.E., Towarov W.W., Pierov W.A.: Zakonomernosti izmelczenia i isczislenie charakteristik granulometricheskovo sostawa, Moskwa, 1959
- [3] Brunauer S., Emmett P.H., Teller Z.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, 1938
- [4] Della Valle J.M.: Micromeritics the Technology of Fine Particles PPC. London, 1948
- [5] Kordek J., Niećwieja A.: Wpływ czynników regulacyjnych na wyniki analiz granulometrycznych wykonywanych laserowym miernikiem cząstek. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Kraków, Wydawnictwo CPPGSMiE PAN 1997, t. 13 (zeszyt specjalny), 261–274
- [6] Kordek J., Niedoba T.: Oznaczanie składu ziarnowego proszków — porównanie wyników wykonanych różnymi metodami pomiarowymi. Górnictwo i Geoinżynieria (Materiały w druku)
- [7] Kordek J.: Analiza granulometryczna wąskich klas ziarnowych materiału przygotowanego na sitach analitycznych. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 1999, t. 15, (zeszyt specjalny)
- [8] Manual instruction for Laser Particle Sizer, Fritsch 1996
- [9] Rachwał T., Sotola G.: Krzywe uziarnienia i powierzchnia właściwa proszków. Przemysł chemiczny, 1957, XIII
- [10] Siedlewski J., Karpiński K.: Wiadomości chemiczne. Warszawa, PWN 1960
- [11] Specyfikacja systemu IPS-U nr 1061 – analizatora wielkości cząstek. Materiały firmy Kamika Instruments, Warszawa, 2002
- [12] Tumidajski T.: Zastosowanie metod statystycznych w analizie procesów przeróbki surowców mineralnych. Śląskie Wydawnictwo Techniczne Katowice