

*Maria Szymańska-Czaja**

PRZEGLĄD METOD OCENY WŁAŚCIWOŚCI GEOMETRYCZNYCH ODPADOWYCH SUROWCÓW MINERALNYCH

1. Wprowadzenie

Właściwości surowców wtórnych i odpadowych analizowane są za pomocą takich samych metod, jakie stosuje się dla pierwotnych surowców mineralnych. Ta sama zasada działa także w zakresie identyfikacji materiałów drobno uziarnionych, gdzie określone są takie wielkości jak: skład ziarnowy, kształt ziarn, powierzchnia właściwa i rozkład porów. Pomiary tych wielkości odgrywają znaczną rolę w procesach uzdatniania surowców odpadowych, a także w technologiach ich zagospodarowania. Ważne są także w ochronie środowiska we wszystkich jego elementach, jak ochrona atmosfery, wód, gleby itp. Znana jest wielość i różnorodność metod określania powierzchni ziarn nieregularnych oraz metod opisu składu ziarnowego materiałów rozdrobnionych. Ostatnie lata przyniosły wiele wyników i spostrzeżeń nad oznaczeniem jednoznacznych, wszechstronnie uwarunkowanych i uzasadnionych związków pomiędzy poszczególnymi wielkościami geometrycznymi.

2. Skład ziarnowy

Skład ziarnowy, który określa rozkład wielkości ziarn, jest ważną cechą materiałów rozdrobnionych i ma znaczący wpływ na wiele właściwości fizykochemicznych tych materiałów. Istnieje wiele metod określania tej wielkości. Wśród najczęściej spotykanych, nowoczesnych metod pomiaru wielkości w pełni zautomatyzowanych możemy wyróżnić metody wykorzystujące:

- dyfrakcję Fraunhofera,
- sedymentację,

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

- konduktometrię,
- pomiar w świetle odbitym,
- pomiar w świetle przechodzącym i inne.

W praktyce najczęściej wykonuje się analizy w odnośnych zakresach wielkości ziaren przy pomocy wymienionych metod i łączy się ich wyniki w sposób całkowicie formalny, nie patrząc na zasadniczą odmienność podstaw ich wykonania. Wyznaczane w określonych metodach wielkości ziaren powiązane są z konkretną techniką pomiarową, co w praktyce sprowadza się do różnicy w wynikach poszczególnych metod. Różnice te wymagały wypracowania jednolitego poglądu na powiązania pomiędzy wynikami analiz składu ziarnowego uzyskane przy pomocy różnych metod. Opracowano metodologię określania zależności pomiędzy wynikami analiz składu ziarnowego [4–6]. Opracowane metody porównania wyników analiz składu ziarnowego na podstawie wielu badań stwierdzają, że możliwe jest znalezienie związków ilościowych pomiędzy wynikami analiz granulometrycznych dla pewnego typu materiału uziarnionego i związku te są stałe dla danego rodzaju materiału. Określono także, że metody pomiarowe mogą być z sobą związane liniowo i są to te, które utrzymują ten sam typ rozkładu wielkości, natomiast inne uznano za związane nieliniowo [6]. W sytuacjach kiedy stwierdzone zależności i rozkład wielkości ziaren w obu przypadkach są takiego samego typu, można wzajemnie przeliczać wielkości ziaren uzyskane jedną metodą na wyniki drugiej metody.

Drugim problemem, który został przebadany i przeanalizowany, jest możliwość składania rozkładów wielkości ziaren otrzymywanych z różnych metod pomiarowych. W praktyce wyznaczone składy ziarnowe określoną metodą pomiarową mają ograniczony zakres pomiarowy, a oczekiwania dotyczą wielkości ziaren nie mieszczących się w obszarze stosowności jednej metody pomiarowej. W warunkach przemysłowych najczęściej używaną metodą analizy wielkości ziarna jest przesiewanie na sitach, czyli tzw. analiza sitowa. Metoda ta ma ograniczenia dla ziaren powyżej pewnego granicznego rozmiaru otworu sita, podczas gdy często ważne informacje zawarte są w rozkładzie wielkości ziaren poniżej tej wielkości. Pomiaru uziarnienia drobniejszych frakcji przeprowadza się na przykład metodami sedymentacyjnymi, gdzie rozmiarem ziarna jest średnica Stokesa, która nie jest równoznaczna z średnicą sitową. Zgodne połączenie analizy drobnych ziaren wykonaną inną metodą z wynikami analizy sitowej jest zagadnieniem znanym w analizach materiałów drobno uziarnionych.

Często stosowaną metodą przekształcenia rozkładu wielkości ziaren otrzymanych na dwóch różnych urządzeniach pomiarowych jest stosowanie tzw. średniego współczynnika kształtu [1, 2], który musi być oznaczany na drodze analizy kształtu, co jest problemem trudnym do zrealizowania, ponieważ materiały rzeczywiste zawierają ziarna o różnych kształtach. Przedstawiono [7] inną metodę połączenia rozkładów wielkości ziaren otrzymywanych z wykorzystaniem analizy sitowej z rozkładem ziaren otrzymanym z analizy sedymentacyjnej. Potrzebna jest zatem odpowiednia metoda konwersji jednego typu danych w drugi. Na podstawie badań zostały przedstawione metody przeliczania wyników z dwóch różnych

technik analizy rozmiaru oraz możliwości utworzenia łącznego rozkładu wielkości przy użyciu prostych technik eksperymentalnych i rachunkowych [7]. Zaproponowana metoda, którą sprawdzono dla dwóch wybranych materiałów (piasek kwarcowy i magnezyt) polega na ustaleniu parametrów funkcji rozmycia, a wielkości parametrów uzależnione są od rodzaju rozdrabnianego materiału, ale także od kształtu i wielkości ziaren. Analizowane przypadki pokazały, że mimo bardzo dobrego dopasowania rozkładu teoretycznego wielkości ziarna w analizie sitowej, dla małych rozmiarów ziarna następują znaczne rozbieżności z rozkładami teoretycznymi dla analizy sedymentacyjnej. Uzasadnione jest więc łączenie rozkładów dla analizy sitowej (dla ziaren większych) z rozkładami dla analizy sedymentacyjnej (dla ziaren małych rozmiarów). Rozkład łączony jest rozkładem innego typu niż rozkład teoretyczny dla analizy sitowej.

3. Powierzchnia właściwa

Powierzchnia właściwa ciała stałego to pole powierzchni granicy faz jednego grama ciała porowatego lub sproszkowanego, a otaczająca go fazą gazową lub ciekłą. Wielkość powierzchni właściwej jest parametrem, według którego można sądzić o niektórych właściwościach fizycznych lub fizykochemicznych surowców, produktów i odpadów, decydujących o ich cechach użytkowych. Jest ona jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących układy rozproszone, ponieważ procesy zachodzące w układach heterogenicznych muszą przechodzić przez etap zjawisk powierzchniowych. W inżynierii chemicznej zjawiska takie jak kataliza, rozpuszczalność czy adsorpcja związane są z powierzchnią ziaren. W procesach uzdatniania odpadów w surowce wtórne, gdzie stosowane są procesy przeróbki takie jak w przeróbce surowców mineralnych, wielkość powierzchni ziaren odgrywa zasadniczą rolę. Istnieje szereg metod, przy pomocy których możemy oznaczyć wielkość powierzchni właściwej materiałów drobno uziarnionych. Duża różnorodność metod i przyrządów do analizy powoduje też różnorodność wyników. Różnice te wynikają nie tylko z błędów typowych dla danej metody, które przy dokładnym wykonaniu mogą być pomijalne, ale z różnicy interpretacji pojęć podstawowych wielkości ziarna czy powierzchni, przyjętych jako wyjściowe w danej metodzie. W pracy [9, 10] przeanalizowane zostały cztery metody określania powierzchni właściwej trzech różnych materiałów przyjętych jako modelowe. W celu wykazania różnic pomiędzy wynikami metod oznaczania wielkości powierzchni właściwej przeprowadzono pomiary metodą przepływową, metodą adsorpcyjną BET, obliczono geometryczne przybliżenie powierzchni na podstawie wyników oznaczenia składu ziarnowego metodą mikroskopową oraz oszacowanie wielkości powierzchni na podstawie oznaczeń porozymetrycznych. Wybierając metodę pomiaru wielkości powierzchni, wychodzić należy od przewidywanego zastosowania otrzymanego wyniku. Zastosowanie to pozwala ocenić, jaka orientacyjnie część rzeczywistej powierzchni będzie efektywnie oddziaływała na przebieg planowanego procesu. W przypadku gdy powierzchnia określana jest do procesów przepływowych czy optycznych nie musi się uwzględniać otwartych po-

rów wewnętrznych i przydatne stają się tutaj metody przepływowe. Przy procesach z udziałem adsorpcji, ługowania konieczne jest uwzględnienie całej powierzchni, jaką można określić przy pomiarze metodą BET. Z kolei przy niezbyt dokładnej kontroli powierzchni właściwej materiałów drobno uziarnionych o mało i umiarkowanie rozwiniętej powierzchni można też oszacować tę powierzchnię na podstawie wyników analizy ziarnowej, przy założeniu, że materiał będzie rozdzielony na wąskie klasy ziarnowe.

Podsumowując można powiedzieć, że pole powierzchni właściwej ma sens fizyczny i sensowne jest jej określanie w przypadku materiałów nieporowatych oraz materiałów makro- i mezoporowatych. Pole powierzchni właściwej traci sens fizyczny przy materiałach mikroporowatych, jakimi są np. węgle kamienne.

Analizując metody oznaczania rozkładów wielkości ziaren i wielkości powierzchni właściwej zauważamy w każdym przypadku różnorodność otrzymywanych wyników. Istnieje potrzeba określania wspólnej dla tych metod podstawy analizy tego zagadnienia przez wyznaczenie związków pomiędzy powierzchnią właściwą ziaren a ich wielkością i kształtem. Wyznaczenie tych związków jest problemem ze względu na niemożliwość jednoznacznego opisu wymiaru, kształtu i powierzchni ziarna. Podjęte zostały próby wyprowadzenia zależności funkcyjnych na istnienie zależności pomiędzy cechami geometrycznymi i morfologicznymi a powierzchnią właściwą ziaren mineralnych [11]. Do tych rozważań przyjęto materiały modelowe jak szkło hartowane mielone traktowane jako materiał praktycznie nieporowaty, piasek kwarcowy oraz magnezyt, który jest materiałem w pewnym stopniu porowatym. Stwierdzono, że możliwe jest ilościowe określenie w wąskich i szerokich klasach materiałów drobno uziarnionych, związków pomiędzy powierzchnią właściwą, składem ziarnowym, a także stopniem nierówności powierzchni. Przy określaniu tych związków decydującą rolę będzie miało zastosowanie otrzymanego wyniku wielkości powierzchni właściwej w procesach technologicznych, ponieważ pozwoli ocenić, jaka orientacyjnie część powierzchni będzie efektywnie oddziaływała na przebieg planowanego procesu.

Na podstawie otrzymanych prostych związków korelacyjnych można opracować metodę, a także podać wskazówki praktyczne określania powierzchni na podstawie składu ziarnowego dla dowolnie wybranych materiałów. Stosowanie takiej metody w przypadku pojedynczych materiałów ziarnowych byłoby niecelowe. Natomiast gdy wykonywane badania i obliczenia mają charakter oznaczeń seryjnych dla konkretnego materiału z różnymi uziarnieniami, to metoda ta może zastąpić żmudne, czasochłonne pomiary.

4. Kształt ziaren

Materiały drobno uziarnione zawierają ziarna o bardzo zróżnicowanej geometrii. Ilościowe określenie kształtu ziarna mineralnego jest w wielu przypadkach niezbędne, ale jak dotychczas nie ma jednoznacznej metody określania i oznaczania tej wielkości. Odgrywa ona istotną rolę przy określaniu prędkości granicznych opadania ziaren, możliwego stopnia ich upakowania w przestrzeni, obliczaniu powierzchni ziarn, wyznaczaniu równoważnych

otworów sit itp. Można wyróżnić metody opisowe i ilościowe określania kształtu. Metody opisowe są nieprecyzyjne, zależą bowiem od subiektywnego wrażenia osoby opisującej, która może przyjmować ziarno za płaskie, kostkowe, słupkowe itp. Można też porównywać ziarno do kuli, prostopadłościanu czy innej bryły geometrycznej, co też jest oparte na ocenie subiektywnej. Opisując w ten sposób kształt ziaren poprzez obserwację przy pomocy optycznych czy elektronowych mikroskopów możemy uznać, że jest on wielkością charakteryzującą materiały uziarnione. Jednakże będąc wielkością jakościową dopuszcza dowolność w jej opisywaniu, co z kolei może prowadzić do niejednoznaczności. Istnieje duża liczba ilościowego określania kształtu ziaren nieregularnych. Najbardziej konieczna wydaje się być metoda określania bezwymiarowych stosunków pomiędzy podstawowymi geometrycznymi parametrami, przysługującymi danemu rodzajowi cząstek, które będziemy nazywali współczynnikami kształtu.

Tymi szczególnymi geometrycznymi parametrami są między innymi:

- objętość ziarna,
- powierzchnia ziarna,
- średnia powierzchnia rzutu,
- powierzchnia projekcyjna,
- średnia wysokość ziarna,
- średnica projekcyjna,
- średnia wielkość ziarna,
- średnica ekwiwalentna,
- średnica stokesowska, i inne.

Mając określone charakterystyczne parametry geometryczne ziarn można z różnych definicji określić wartości współczynników kształtu [3]. Problem rozpoznawania kształtu ziaren staje się zasadniczy przy określaniu powierzchni tych ziaren. Idealnym wariantem współczynnika kształtu w tym przypadku byłaby wielkość, która pomnożona przez kwadrat średnicy ziarna dawałaby „prawdziwą” jego powierzchnię. Przeanalizowano związek wybranego współczynnika kształtu Wadella zwanego także kulistością z powierzchnią zmierzoną za pomocą kilku metod [9, 10]. Współczynnik ten wyliczany jest z ilorazu powierzchni kuli równej objętościowo ziarnu do rzeczywistej powierzchni ziarna. Po analizie otrzymanych wartości współczynników zaobserwowano, że wzrost wartości powierzchni właściwej w poszczególnych metodach związany jest z większą dostępnością dla powierzchni ziaren medium pomiarowego, co wpływa na zmniejszanie się wartości współczynnika kształtu otrzymywanych z obliczeń.

Przeanalizowano także zależność wpływu kształtu ziarna na wyniki analizy granulometrycznej, gdzie do rozważań postanowiono także przyjąć współczynnik kształtu — kulistość [8]. Analizowano zależności pomiędzy wielkościami ziaren w wąskich klasach ziarnowych oznaczone różnymi metodami pomiarowymi, gdzie także w tych wąskich klasach ziarnowych określone zostały wartości współczynnika Wadella.

Po przeprowadzonych obserwacjach zaproponowano dla metod, dla których zależność jest liniowa, przyjmowanie równań regresji liniowej, gdzie w równaniu należy uwzględnić współczynnik kształtu ziarna. Jeżeli rozkłady uzyskiwane dla danego materiału różnymi metodami pomiarowymi są niezgodne, to pozostaje tylko jako metoda ogólna regresji nieliniowej, gdzie w równaniu powinien być uwzględniony współczynnik kształtu ziarna.

5. Podsumowanie

W zakresie identyfikacji i unifikacji materiałów bardzo drobno uziarnionych są badania określające teksturę ciała stałego, a więc parametry takie jak: skład ziarnowy, kształt, powierzchnia właściwa, a także porowatość, kształt porów i ich rozkład. Istnieje wiele metod określania tych parametrów, co daje w sumie odmienne wyniki, gdyż brak jest możliwości stosowania jednej uniwersalnej metody. Stąd też prowadzi się ciągle poszukiwania nad określeniem związków pomiędzy poszczególnymi wielkościami geometrycznymi, ale także pomiędzy wynikami analiz wykonywanymi przy pomocy różnych metod. Przytoczone spostrzeżenia na podstawie kilkuletnich badań i oznaczeń w pewnym stopniu określają możliwości i sposoby korelowania wyników składu ziarnowego otrzymanych przy użyciu określonej metody z wynikami innych metod. Pozwalają także na rozpoznanie wzajemnych związków pomiędzy wielkością ziarna, jego kształtem i powierzchnią.

LITERATURA

- [1] *Austin L.G., Shah I.*: A method for inter-conversion of microtrac and sieve size distributions, *Powder Technology*, 35, 1983, 271–278
- [2] *Cho H., Yildirim K., Austin L.G.*: Particle Size Analysis. London, Chapman and Hall 1994
- [3] *Pahl M., Schadel S., Rumpf H.*: Zusammenstellung von Teichenformbeschreibungs-methoden. Teil 1. Aufbereitungstechnik, 5, 1973 und 2, 10, 1973
- [4] *Peszko B., Szymańska-Czaja M., Foszcz D.*: The Dependence of the Size Distribution on the Granulometric Method of Analysis. 5 Conference on Environment and Mineral Processing. Part II, Ostrawa 2000, 837–845
- [5] *Peszko B.*: Korelacja wyników analiz ziarnowych uzyskanych różnymi metodami. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 17(zeszyt specjalny), 2001, 195–205
- [6] *Peszko B., Tumidajski T.*: Metodologia określania zależności pomiędzy wynikami analiz składu ziarnowego. *Inżynieria Mineralna*, V, 1, 12, 2004
- [7] *Peszko B., Niedoba T., Szymańska-Czaja M.*: Składanie rozkładów wielkości ziaren otrzymanych z różnych metod pomiarowych. *Górnictwo i Geoinżynieria. Kwartalnik AGH*, 30, 3/1, 2006, 279–293
- [8] *Peszko B., Szymańska-Czaja M.*: Badanie wpływu kształtu ziarna na wyniki analizy granulometrycznej. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Górnictwo*, 255, 2002
- [9] *Szymańska-Czaja M.*: Racjonalny wybór sposobu pomiaru powierzchni właściwej materiałów drobno uziarnionych jako podstawy określania współczynnika kształtu ziarn. *Materiały XXVI Krakowskiej Konferencji Naukowo-Technicznej Przeróbki Kopaliny. Ustroń, 7–9 września 1997*
- [10] *Szymańska-Czaja M.*: Porównanie metod pomiaru powierzchni właściwej materiałów drobno uziarnionych ze względu na zastosowanie tej wielkości w niektórych procesach technologicznych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 13, (zeszyt specjalny), 1997
- [11] *Szymańska-Czaja M.*: Powierzchnia właściwa materiałów drobnouziarnionych funkcją współczynnika kształtu i wielkości ziarna. *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. Konferencje*, 25, Polit. Wrocławska 2000, 123–133