

mł. bryg. dr inż. **Joanna RAKOWSKA**,

mgr **Katarzyna RADWAN**,

mgr inż. **Zuzanna ŚLOSORZ**

Zespół Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych

PROBLEMY OCENY WIELKOŚCI I KSZTAŁTU ZIAREN MATERIAŁÓW SYPKICH

Problems of estimation the size and shape of grain solids

Streszczenie

W artykule omówiono podstawowe pojęcia z dziedziny analizy ziarnistości oraz problemy opisu kształtu ziaren i cząstek materiałów sypkich. Poszczególne ziarna materiału mają na ogół kształt nieregularny, a więc ich wymiary liniowe nie są jednakowe w różnych kierunkach. Możliwość określenia wielkości i kształtu ziaren jest niezwykle istotna zarówno w badaniach podstawowych, jak również w praktyce. Wiedza ta znajduje szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu chemicznego, farmaceutycznego, spożywczego, geologii, budownictwie czy technologii materiałów. W opracowaniu przedstawiono różnice rezultatów uzyskanych w prowadzonych analizach związane z wielkością próbki i zastosowaną metodą szacowania wielkości oraz opisu kształtu cząstek. Zaprezentowano zarówno możliwości tradycyjnych, najczęściej stosowanych technik pomiarowych, jak i współczesnych, wykorzystujących najnowszą aparaturę badawczą. Wcześniej stosowane metody pomiarowe były bardzo pracochłonne i mało dokładne. Obecnie wykorzystywana aparatura pomiarowa umożliwia szybkie, dokładne uzyskanie wyników. Ponadto, zazwyczaj są to metody nieniszczące i jednocześnie pozwalają na uzyskanie znacznie szerszego zakresu informacji.

Summary

The article discusses the basic concepts of analysis and problems of grain shape and size description of particulate solids. The individual grains of material are generally irregular in shape, so their linear dimensions are not similar in different directions. Ability to determine the size and shape of grains is very important both in basic research, as well as in practice. This knowledge is widely used in many fields of chemical, pharmaceutical and food industry as well as in , geology, construction or materials technology. The paper presents the results obtained in different studies conducted in relation to the size of the sample and the method used for estimating the particle shape and description. Both the traditional, most commonly used and new, using the latest research equipment measurement techniques are presented. Previously used methods of measurement are very laborious and not very accurate. Currently used measuring equipment enables fast, accurate to obtain results. In addition, they are usually non-destructive methods and also allow to obtain much more information.

Słowa kluczowe: ziarno, cząstka, kształt, wielkość, proszek;

Key words: grain, particle, shape, size, powder;

Wstęp

Wiele materiałów stałych wykorzystywanych jest w postaci rozdrobnionej: pyłów, proszków, granulatów itd. Do tej grupy zaliczyć można stosowane przez jednostki ratowniczo-gaśnicze straży pożarnej proszki gaśnicze i niektóre sorbenty. Efektywność działania różnych preparatów sypkich zależy od szeregu właściwości chemicznych i fizycznych [1÷5].

Na skuteczność proszku gaśniczego składa się nie tylko jego działanie na konkretny materiał palny, ale także takie cechy, które umożliwiają dotarcie cząstek proszku do strefy spalania (m.in. struktura ziarnistości, kształt ziaren). Ze wzrostem stopnia rozdrobnienia wzrasta skuteczność gaśnicza proszku, nie można jednak dowolnie zwiększać tego parametru, gdyż wówczas pogarszają się inne cechy użytkowe wyrobu takie jak: odporność na zbrylanie, chłonność wilgoci, zdolność przepływu przez przewody instalacji gaśniczych, zasięg rzutu itp.

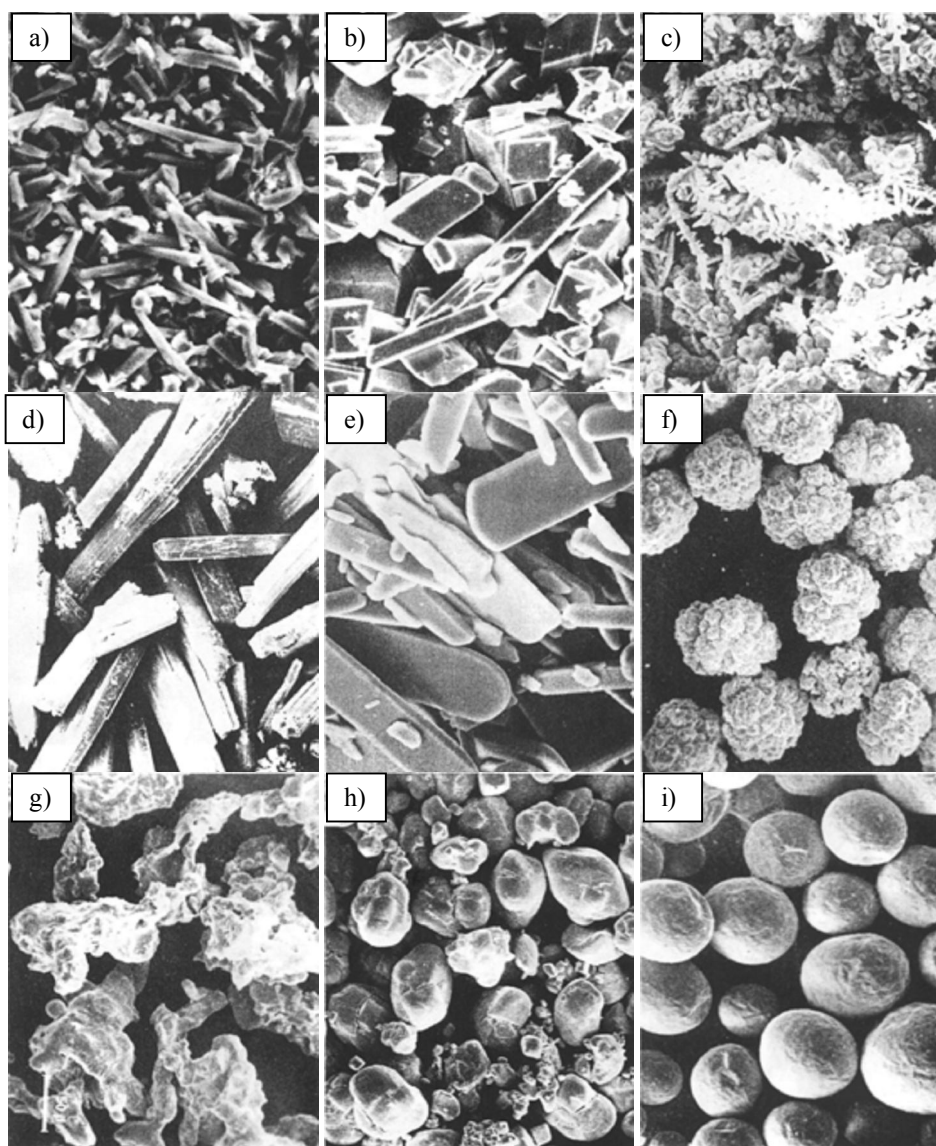
W przypadku sorbentów sypkich, ich zdolność pochłaniania związana jest nie tylko z budową chemiczną, ale także z aktywną powierzchnią adsorpcji ziaren, które mogą mieć różny kształt i porowatość. Powierzchnia adsorpcji to rozwinięta powierzchnia zewnętrzna ziarna oraz powierzchnia porów. Występowanie bardzo małych i lekkich ziaren powoduje utrudnienia w dozowaniu. Stosowanie materiału o dużym rozdrobnieniu prowadzi do zapylenia miejsca podawania oraz konieczności stosowania masek przeciwpyłowych. W efekcie substancja sorbująca podawana jest w znacznej części poza obszar rozlewiska i nie wykorzystywana w procesie usuwania zanieczyszczenia.

Istnieje więc, pewien optymalny skład granulometryczny, zapewniający dobrą skuteczność działania wyrobów stosowanych w postaci sypkiej i jednocześnie wygodne użytkowanie [6÷8]. Poszukiwanie optymalnego kształtu i wielkości ziaren jest zatem zagadnieniem ciągle aktualnym. Kształt ziaren wynika przede wszystkim ze składu chemicznego materiału determinującego budowę krystalograficzną. Dodatkowe procesy technologiczne mogą jednak wpływać na porowatość i stopień rozdrobnienia substancji.

Podstawowe pojęcia z dziedziny analizy ziarnistości

Kształt cząstek

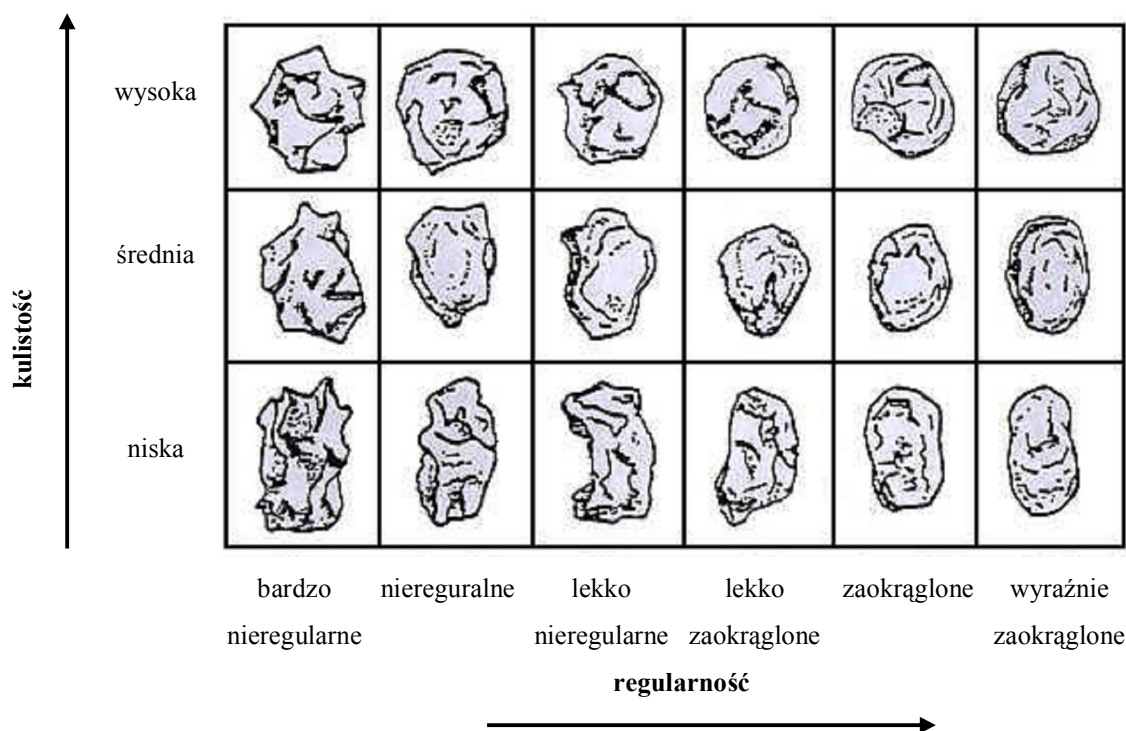
Kształt cząstek wyznaczać można metodą opisową lub metodą matematyczną. Typowe, charakterystyczne kształty ziaren proszku oraz ich nazewnictwo wg metody opisowej przedstawiono na rysunku 1 [9].



Ryc. 1. Kształt cząstek proszków: a) iglasty, b) wielościenny, c) dendrytyczny, d) włóknisty, e) płatkowy, f) granulowy, g) nieregularny, h) globularny, i) kulisty [9]

Fig. 1. Particle shape of powders: a) needle shaped, b) polyhedral, c) dendritic, d) fibrous, e) patch, f) granular, g) irregular, h) globular, i) spherical [9]

Inny sposób opisu słownego kształtów ziaren przedstawia rysunek 2.



Ryc. 2 Różnorodne kształty ziaren piasku [10]

Fig. 2 Different shapes of sand grains [10]

Metoda opisowa jest metodą subiektywną, a wynik oceny kształtu cząstek proszku zależy od obserwatora. Dokładniejszym sposobem określenia kształtu drobin są metody matematyczne. Jedną z nich jest metoda Hausnera [11, 2] oparta na analizie konturów cząstki. Metoda Hausnera polega na wyznaczeniu trzech wskaźników (zależności 1, 2, 3):

wskaźnik wydłużenia

$$x = \frac{a}{b} \quad (1)$$

wskaźnik masy

$$y = \frac{A}{a * b} \quad (2)$$

wskaźnik powierzchni

$$z = \frac{C^2}{12,6 * A} \quad (3)$$

gdzie: a - długość, b - szerokość, A - pole rzutu cząstki, C - obwód konturu; a i b dotyczą obrysu rzutu cząstki zawartego w prostokącie o najmniejszej powierzchni gdy $x = 1$ - kontur cząstki jest kwadratem; gdy $y = 1$ - kontur zajmuje całą powierzchnię prostokąta; gdy $z = 1$ - badana cząstka jest kulą

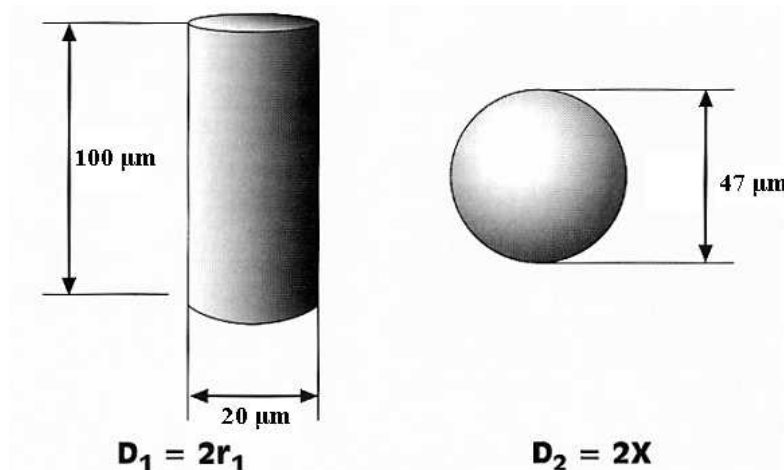
Inną metodą matematyczną określania kształtu cząstek proszku jest metoda Fouriera, w której kształt ziarna opisywany jest za pomocą współczynników Fouriera, a następnie

przetwarzany z zapisu matematycznego na obraz graficzny. W metodzie Fouriera dokładność odwzorowania obrazu wzrasta wraz ze zwiększeniem liczby współczynników Fouriera [12].

Wielkość cząstki

Wymiar regularnej bryły przestrzennej określa się przez jej długość, wysokość, szerokość lub promień. W przypadku kształtów bardziej złożonych i nieregularnych jak np. ziarno piasku, cząstka pigmentu farby, ziarno proszku czy sorbentu, określenie wielkości obiektu jest bardziej skomplikowane. Niejednokrotnie wygodnie jest, aby cząstkę opisywała tylko jedna liczba np.: aby móc obserwować zmiany przeciętnego wymiaru w przebiegu procesu technologicznego. Opisywanie trójwymiarowego przedmiotu tylko jedną liczbą jest podstawowym zadaniem analizy ziarnistości [10, 13].

Jedyną bryłą, którą można opisać wyłącznie jedną wielkością jest kula. Znajomość średnicy wystarcza do jej odwzorowania. W przypadku regularnej bryły wiele jej cech można opisać jedną liczbą. Na przykład masę, objętość czy pole powierzchni. Tak więc, jeśli znana jest masa obiektu, to można przyrównać jego masę do masy kuli równoważnej i wyznaczyć jednoznacznie jej średnicę. Stosuje się wtedy średnicę zastępczą [14]. Należy przy tym pamiętać, że średnica kuli równoważnej np. $D_2 = 47 \mu\text{m}$ odpowiada całej rodzinie walców: zarówno $h = 100 \mu\text{m}$, $D_1 = 20 \mu\text{m}$, jak i $h = 10 \mu\text{m}$, $D_1 = 57 \mu\text{m}$ (rys. 3)



Ryc. 3 Kula równoważna walcowi [10]

Fig. 3 Sphere equivalent to cylinder [10]

Zostało to wykorzystane w pomiarach laserowych wielkości cząstek. Metoda równoważnej kuli pozwala na proste obrazowanie 3-wymiarowej cząstki. Opis kilkoma wielkościami byłby oczywiście dokładniejszy, jednak mniej wygodny. Stosując różne techniki pomiarowe do

określenia wielkości ziarna wykorzystuje się parametry charakterystyczne przedstawione w tabeli 1. Dla przykładu, w analizie obrazu mikroskopowego cząstka jest odwzorowana przez jej rzut dwuwymiarowy.

Tabela 1

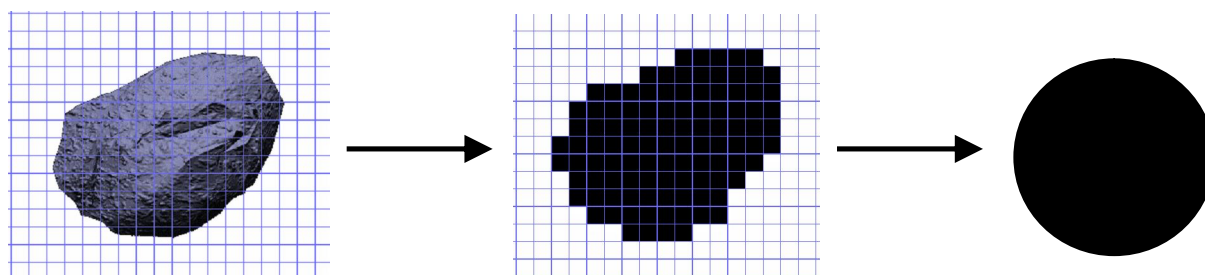
Opis średnic nieregularnych ziaren [15]

Table 1

Description of the irregular particle diameters [15]

SYMBOL	NAZWA	DEFINICJA
d_s	rozmiar sitowy	minimalny rozmiar boku kwadratowego oczka w sicie, przez które zdołało przejść ziarno
d_p	rozmiar powierzchniowy	średnica kuli o takiej samej powierzchni jak rozpatrywane ziarno
d_v	rozmiar objętościowy	średnica kuli o takiej samej objętości jak rozpatrywane ziarno
d_R	rozmiar projekcyjny	średnica kuli o takiej samej powierzchni przekroju jak powierzchnia rzutu ziarna na płaszczyznę jego stabilnego spoczynku
d_{st}	rozmiar wg Stokesa	średnica kuli o takiej samej gęstości i opadającej w lepkim ośrodku z taką samą szybkością jak rozpatrywane ziarno ($Re < 0,2$)
d_{sw}	rozmiar wg powierzchni właściwej	średnica kuli o takim samym stosunku S/V jak rozpatrywane ziarno
d_F	rozmiar Fereta	średnia odległość pomiędzy dwoma równoległymi liniami stycznymi do rzutu ziarna
d_M	rozmiar Martina	średnia długość cięciwy rzutu ziarna

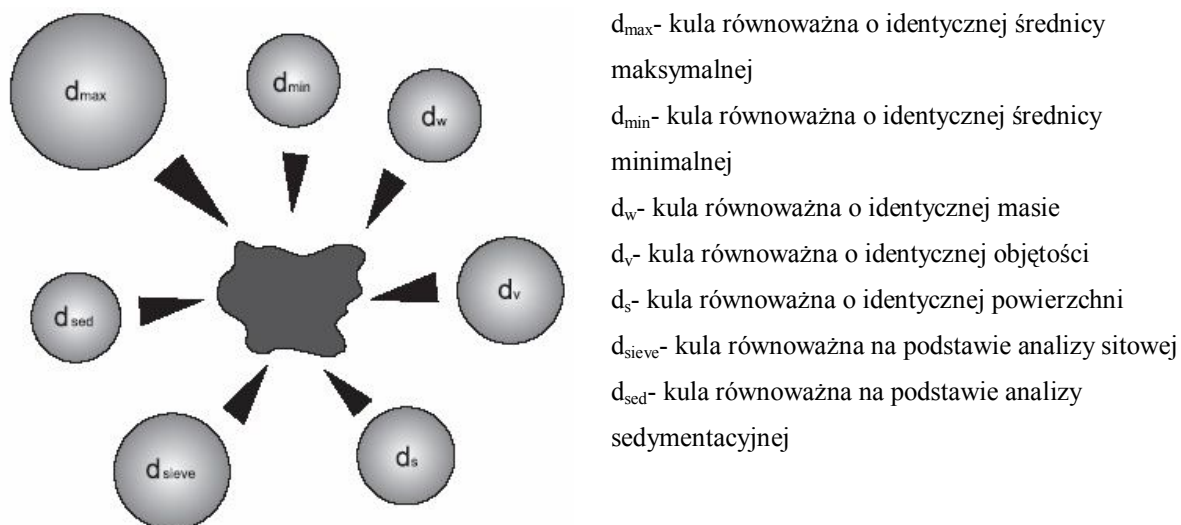
Można znaleźć wiele średnic, które będą charakteryzować cząstkę. Jeżeli przyjmie się maksymalną długość za wymiar cząstki, wtedy cząstka jest kulą o tym maksymalnym wymiarze. W przypadku wyboru innej wielkości np.: średnicy minimalnej lub średnicy Fereta, wyniki końcowe będą różniły się między sobą istotnie. Przykład odwzorowania wielkości ziarna w analizie obrazu przedstawiono na rys. 4



Ryc. 4 Konwersja nieregularnej cząstki 3D do obrazu 2D i konwersja do koła o tej samej powierzchni w analizie obrazu [16]

Fig. 4 Conversion of 3D irregular particles to 2D image and conversion to a circle with the same surface in image analysis [16]

Różne możliwe warianty opisu metodą równoważnych kul ziarna proszku obrazuje rysunek 5. Każda z zastosowanych metod jest prawidłowa, jednak każda mierzy inną właściwość cząstki. Wiarygodne porównywanie pomiarów jest możliwe tylko w przypadku pomiaru cząstek jakiegoś proszku przy użyciu tej samej metody pomiarowej. To także oznacza, że nie istnieje standard wielkości drobin w odniesieniu do takich cząstek nieregularnych jak np. ziarna piasku.



d_{max} - kula równoważna o identycznej średnicy maksymalnej
 d_{min} - kula równoważna o identycznej średnicy minimalnej
 d_w - kula równoważna o identycznej masie
 d_v - kula równoważna o identycznej objętości
 d_s - kula równoważna o identycznej powierzchni
 d_{sieve} - kula równoważna na podstawie analizy sitowej
 d_{sed} - kula równoważna na podstawie analizy sedymentacyjnej

Ryc. 5 Określenie wielkości ziarna przez różne średnice zastępcze [9]

Fig. 5 Determining the size of grain with different substitute diameters [9]

Jeśli istnieje potrzeba porównywania różnych metod pomiarowych, wymiary standardowe powinny odnosić się do kuli. Jednakże można wprowadzić pojęcie

standardowego wymiaru cząstki dla określonej techniki pomiarowej, a to z kolei umożliwia porównywanie wyników uzyskanych przy zastosowaniu różnych przyrządów wykorzystujących daną metodę pomiarową.

Wybór określonej techniki pomiarowej powoduje uzyskanie wyników obarczonych różnym błędem. Dla przypadku trzech kul o średnicach odpowiednio 1, 2 i 3 jednostki średnia arytmetyczna wymiaru odniesiona do liczby cząstek ($n = 3$) wynosi 2,00.

$$D[1,0] = \frac{1+2+3}{3} = 2,00 = \frac{\sum d}{n} \quad (4)$$

Tak zdefiniowaną średnią średnicę oznacza się jako $D[1,0]$, ponieważ w liczniku występują średnice w pierwszej potęgze, a w mianowniku średnice nie występują.

W przypadku, gdy interesującym parametrem jest powierzchnia tych kul, średnia średnica wyniesie:

$$D[2,0] = \sqrt{\frac{(1^2 + 2^2 + 3^2)}{3}} = 2,16 = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n}} \quad (5)$$

Natomiast, gdy istotnym parametrem jest masa kul określona zależnością $4/3\pi r^3 \rho$ to średnia średnica wyniesie:

$$D[3,0] = \sqrt[3]{\frac{\sum d^3}{n}} = \sqrt[3]{\frac{(1^3 + 2^3 + 3^3)}{3}} \approx 2,29 \quad (6)$$

$D[3,0]$ w procesach technologicznych określa się jako Średnia Średnica Odniesiona do Objętości (Volume Mean Diameter - VMD).

Kula o objętości równoważnej średniej cząstce o dowolnym kształcie zostanie zapisana jako $D[4,3]$, a kula równoważna pod względem pola powierzchni odpowiednio $D[3,2]$ lub jako Średnia Średnica Sautera (Sauter Mean Diameter - SMD). Średnice te opisane są odpowiednio zależnościami (7) i (8).

$$D[4,3] = \frac{1^4 + 2^4 + 3^4}{1^3 + 2^3 + 3^3} = \frac{\sum d^4}{\sum d^3} \quad (7)$$

$$D[3,2] = \frac{1^3 + 2^3 + 3^3}{1^2 + 2^2 + 3^2} = \frac{\sum d^3}{\sum d^2} \quad (8)$$

Dla rozważanych ziaren o średnicach 1, 2 i 3, wartość $D[4,3] \approx 2,72$, a wartość $D[3,2] \approx 2,57$. W równaniach tych nie uwzględnia się ilości rozważanych ziaren. Metody

pomiarowe, jak na przykład dyfrakcja laserowa, które mierzą rozkład wielkości cząstek proporcjonalny do D^3 , nie wymagają informacji o liczbie cząstek dla określenia średniego wyniku.

Natomiast pomiar średniej długości średnic $D[1,0]$ cząstek przy pomocy mikroskopu elektronowego przeprowadza się mierząc średnice poszczególnych ziaren i uwzględniając ich ilość. Jeżeli w wykorzystywanej metodzie analizy obrazu mierzy się pole powierzchni każdej z cząstek i dzieli przez ich ilość, to w ten sposób wyliczana jest $D[2,0]$. Za pomocą dyfrakcji laserowej można uzyskać $D[4,3]$ lub średnią równoważną pod względem objętości. Jest ona identyczna jak średnia równoważna pod względem masy, jeżeli tylko gęstość mierzonych cząstek jest stała. Z powyższych rozważań wynika, że różne techniki pomiarowe dają odmienne wartości średniej średnicy, ponieważ opierają się na pomiarze odmiennych właściwości cząstek. Ponadto stosowanie różnych metod badawczych w celu uzyskania określonych danych, może prowadzić do otrzymania rozbieżnych wyników obarczonych znacznym błędem. Jeśli na podstawie pomiaru cząstek za pomocą mikroskopu elektronowego rozdziału wyznaczono średnicę $D[1,0]$, czyli średni wymiar odniesiony do długości i na tej podstawie oszacowany zostanie wymiar odniesiony do masy lub do objętości $D[3,0]$, to niepewność pomiaru wzrośnie wykładniczo* przy założeniu, że pomiar na mikroskopie elektronowym obarczony jest błędem średniego wymiaru cząstki $\delta D[1,0] = \pm 3\%$, przekształcenie średniego wymiaru $D[1,0]$ na średni wymiar masowy $D[3,0]$, może spowodować błąd $\delta D[3,0] = 27\%$ [10]. W przypadku obliczania rozkładu masowego lub objętościowego, jak ma to miejsce w dyfrakcji laserowej, sytuacja staje się inna. Dla pomiaru stabilnej próbki, mierzonej w postaci zawiesiny cieczowej w warunkach recyrkulacji, można zapewnić odtwarzalność średniej, opartą na objętości z dokładnością 0,5%. Jeżeli średnią opartą na objętości przekształci się na średnią odniesioną do ilości, to błąd, będzie sześciennym pierwiastkiem z 0,5%, czyli około 0,8%. Zatem, wybierając technikę pomiaru należy uwzględnić możliwość wprowadzania wielkich błędów w czasie przekształceń matematycznych.

W metodzie dyfrakcji laserowej generowany jest rozkład objętościowy. W analizie Fraunhofera zakłada się rozkład rzutowanych pól powierzchni. Rozkład objętościowy może być przekształcony na dowolną średnicę obliczoną w odniesieniu do liczby cząstek lub długości. Jednakże stosując dowolną metodę analizy, należy brać pod uwagę konsekwencje

* Podany w artykule [10] sposób obliczania błędu nie jest właściwy, zwłaszcza w przypadku, gdy wielkość mierzona poddawana jest przekształceniom matematycznym. Odpowiednią metodą może być np. szacowanie błędu metodą różniczki zupełnej; wtedy błąd $\delta D[3,0] = 0,05\%$.

takiego przekształcenia, jak również, która ze średnic średnich jest mierzona faktycznie za pomocą przyrządu, a które średnice są wynikiem przekształcenia lub obliczeń opartych na pomierzonych średnicach. Wychodząc z pomiaru określanych średnic, różne metody pomiarowe prowadzą do wyznaczania różnych - inaczej zdefiniowanych - średnic. Większym zaufaniem obdarza się średnice zmierzone niż wartości przekształcone.

Pamiętając, że każda metoda pomiaru mierzy inną właściwość (lub wymiar) cząstki i że można użyć danych wyjściowych na wiele różnych sposobów, otrzymując odpowiednio różne wartości średnie ($D[4,3,]$, $D[3,2]$, etc), powstaje problem ustalenia prawidłowej wartości.

Podsumowanie

Jak wykazano, stosowane metody pomiarowe dotyczące wielkości ziarna mają wiele ograniczeń i zakres ich stosowania jest bardzo selektywny. Porównywanie danych z różnych metod jest w wielu przypadkach niemożliwe ze względu na błędy, jakimi każda z metod może być obciążona. Wielokrotnie zastosowanie konkretnej metody wynika ze względów ekonomicznych: albo metoda jest tania; albo wyniki muszą być uzyskane w bardzo krótkim czasie i badań wykonuje się dużo – wtedy uzasadnione jest wykorzystywanie szybkich, chociaż droższych aparatów.

Przeprowadzone rozważania pozwalają też wnioskować, że należy starannie wybrać odpowiednią metodę analizy wielkości cząstek do określonych zastosowań. Zaleca się, aby obserwacja rozkładu wielkości cząstek prowadzona była co najmniej w dwóch etapach: celem pierwszego etapu obserwacji jest określenie całego zakresu rozkładu wielkości cząstek, a celem drugiego etapu jest zbadanie wielkość cząstek w sposób bardziej szczegółowy i precyzyjny, w zależności od potrzeb badawczych.

W celu uzyskania pełnej charakterystyki cząstek, zwłaszcza na etapie opracowywania nowego produktu, powinny być wykorzystywane informacje uzyskane na podstawie wszechstronnych technik analitycznych stosowanych w technologii proszków.

LITERATURA

1. Lumay G., Boschini F., Traina K., Bontempi S., Remy J.-C, Cloots R., Vandewalle N., *Measuring the flowing properties of powders and grains*, Powder Technology 2012, 224, 19–27;
2. Thalberg K., Lindholm D., Axelsson A., *Comparison of different flowability tests for powders for inhalation*, Powder Technology 2004, 146 (3), 206–213;

3. Felekoglu: B., *A new approach to the characterisation of particle shape and surface properties of powders employed in concrete industry*, Construction and Building Materials 2009, 23 (2), 1154-1162;
4. Roche OGilbertson., M.A., Phillips J.C.,. Sparks R.S.J, *The influence of particlesize on the flow of initially fluidised powders*, Powder Technology 166 (3), 2006, 167–174;
5. Fu X., Huck D., Makein L, Armstrong B., Willen U., Freeman T, *Effect of particle shape and size on flow properties of lactose powders*, Particuology 2012, 10, 203– 208;
6. Choi H., Lee W., Kim D.-U, Kumar S., Ha J., Kim S., Lee J., *A comparative study of particle size analysis in fine powder: The effect of a polycomponent particulate system*, Korean J. Chem. Eng., 2009, 26(1), 300-305;
7. Laitinen N., Antikainen O., Yliruusi J., *Characterization of Particle Sizes in Bulk Pharmaceutical Solids Using Digital Image Information*, AAPS PharmSciTech 2003; 4 (4) Article 49;
8. Hann D. Strazisar., J, *Influence of Particle Size Distribution, Moisture Content, and Particle Shape on the Flow Properties of Bulk Solids*; Instrumentation Science and Technology 2007, 35, 571–584;
9. PN-EN ISO 3252:2002 *Metalurgia proszków - Słownictwo*
10. Rawle A., *Podstawowe pojęcia z dziedziny analizy ziarnistości. Cz. 1*, LAB 5/2000, 22-26;
11. Svarovsky L., *Powder Testing Guide. Methods of Measuring the Physical Properties of Bulk Powders*, Elsevier Appl. Sc. Publ. Ltd., England, 1987;
12. Wojnar L. , Kurzydłowski J.K., Szala J.: *Praktyka analizy obrazu*, Kraków 2002;
13. Rawle A., *Podstawowe pojęcia z dziedziny analizy ziarnistości. Cz. 2*, LAB 1/2001, 10-14, 22;
14. Paderewski. L., *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT Warszawa, 89-90, 96;
15. Drzymała J., *Podstawy metalurgii*, Wyd. Politech.Wroc., Wrocław 2001;
16. [http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000809/\\$file/MRK664-01.pdf](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000809/$file/MRK664-01.pdf)
17.06.2012.

dr inż. Joanna Rakowska ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej uzyskała na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Specjalność – technologia preparatów chemicznych stosowanych przez jednostki ratowniczo-gaśnicze.

Zastępca kierownika w Zespole Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych CNBOP - PIB.

mgr Katarzyna Radwan w roku 2007 ukończyła studia na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym (kierunek Chemia) Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach. W CNBOP - PIB pracuje w Zespole Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych. Specjalność – technologia preparatów gaśniczych.

mgr inż. Zuzanna Ślosorz w roku 2011 ukończyła studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. W CNBOP - PIB w Zespole Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych zajmuje się badaniami środków powierzchniowo czynnych.

Recenzenci

Prof. dr hab. inż. Władysław Harmata

Dr inż. Piotr Machniewski