

Kinetika mletí ve vibračním mlýnu – [M]

(David Smrčka, Tereza Boleslavská, Jan Tomas)

1. Úvod

Mletí je jednotková operace, při které dochází k rozmělnění pevných částic na menší. Účelem mletí je zvětšit měrný povrch materiálu, získat produkt s určitou distribucí velikostí částic, dosáhnout potřebného tvaru částic nebo zlepšit homogenitu směsi. Pokud bereme mletí jako metodu přípravy nano a mikročástic, jedná se o tzv. “top-down” přístup. Mletí je podle velikosti získaných částic rozdělováno na:

- hrubé mletí (0,5 – 5 mm)
- jemné mletí (50 μm – 500 μm)
- velmi jemné mletí (5 μm – 50 μm)
- ultra jemné mletí (do 5 μm)

2. Teorie

Mletí může probíhat v suchém nebo mokřém stavu. Suché mletí, tedy mletí bez přídavku jakékoli kapaliny, je obecně využíváno, pokud by mletý materiál stykem s kapalinou měnil některé své vlastnosti. Obvykle je totiž nežádoucí, aby se během mletí měnilo složení nebo struktura materiálu (v některých procesech je naopak takováto přeměna vyžadována). Suché mletí je vykonáváno ve vzduchu nebo inetrní plynové atmosféře, pokud jsou zpracovávány oxidující, hořlavé, explozivní nebo toxické materiály. Předností mletí suchou cestou je eliminace energeticky a mnohdy i technologicky náročného procesu sušení výsledného produktu.

Mokrém mletí bývá využíváno v procesech, kdy by přídavek kapaliny byl stejně potřebný v dalším zpracování a ubere se tak alespoň jeden krok a materiál se s kapalinou dobře promísí. Mokrém mletí bývá více efektivní, neboť díky přítomnosti kapalného média minimalizuje tepelnou degradaci látek, ke které by mohlo docházet v suchém mlýnu. Navíc se jedná se o bezprašný proces a nehrozí zde možnost výbuchu prachu. Obecně nelze doporučit mokré či suché mletí, vždy záleží na procesech dalšího zpracování a výsledného využití zpracovávaného materiálu.

Existuje několik typů mlýnů. V průmyslových výroбах se nejčastěji setkáváme s mlýny kulovými, tyčovými či kladivovými. Výběr vhodného mlýnu závisí na materiálu, fyzikálních a chemických vlastnostech mletých částic. Mletí pak může být uskutečněno vsádkově nebo kontinuálně. Vsádkový způsob bývá využíván v menším měřítku. Kontinuální mletí spočívá v průběžném odebírání jemných částic a částice, které jsou větší než požadovaný limit, jsou vráceny zpět do mlecí komory.

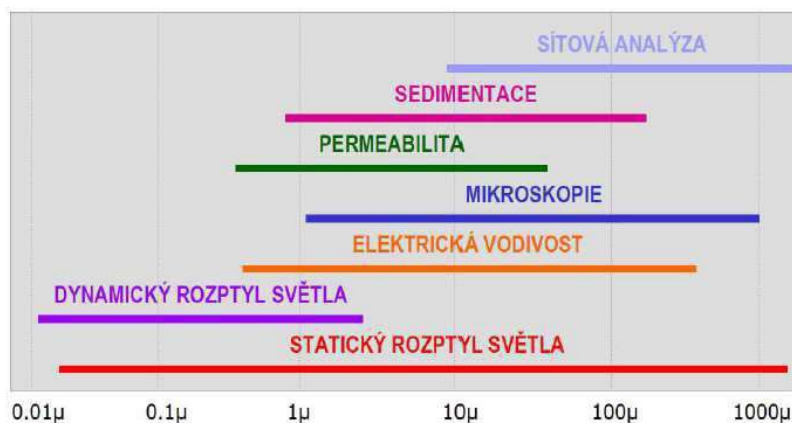
Během této práce bude studována kinetika mletí na vibračním mlýnu, kde k mletí dochází pomocí vibrování ramen, která dávají do pohybu kuličku vloženou dovnitř mlecí nábojnice.

Velkou výhodou vibračního mlýnu je velmi přesně definovaný mlecí proces, a tudíž velká reprodukovatelnost jednotlivých mlecích pokusů.

Vlastní proces je pak definován dvěma parametry: **frekvencí** (určující počet nárazů mlecí kuličky za sekundu) a **dobou mletí**. Jejich vynásobením pak získáme celkový počet úderů během experimentu.

Výstupní informací o průběhu mletí pro nás bude určení distribuce velikosti částic vsádky. Distribuce velikosti částic je jedna z nejdůležitějších charakteristik sypkého materiálu, která nám udává poměrné zastoupení jednotlivých velikostních frakcí. Tento poměr může být vztažen na celkový počet částic (tzv. *number-based*) nebo na celkový objem, respektive hmotnost (*volume-* resp. *mass-based*).

Existuje řada metod, kterými lze vyhodnotit distribuci velikostí částic (Obrázek 1), každá z nich má své výhody a nevýhody. Volba vhodné metody závisí na předpokládaném rozsahu velikostí částic, na chemických vlastnostech měřeného vzorku (rozpuštnost, smáčivost, členitost povrchu částic a jejich morfologie), na požadované přesnosti a rychlosti měření a také na dostupnosti, nákladnosti či složitosti potřebného měřicího zařízení.



Obrázek 1: Přehled metod sloužících k vyhodnocení distribucí velikostí částic

Sítová analýza je pak jednou z nejčastěji užívaných metod. Spočívá v prosévání sypké hmoty soustavou sít, které mají různé průměry síťových ok. Nejprve je směs prosívána sítím s největšími oky. Pokračuje se na sítích se stále menšími oky, přičemž se podíl zachycený na jednotlivých sítích vždy vyhodnotí podle velikosti ok daného zachytného síta a podle hmotnosti získané frakce (nebo objemu). Tato metoda je levná a nenáročná na zařízení. Výhodou je možnost použití pro vzorky s širokou distribucí velikostí. Je ale často velice prašná, pomalá a kvalita výsledku závisí na množství použitých sít. Vzhledem k faktu, že pohyb částic skrz síta je umocněn aplikací externích vibrací, často může docházet ke shlukování částic k sobě či povrchu. jednotlivých sít vlivem statické elektřiny či jejich adhezními vlastnostmi. Sítovou analýzu, tak nelze použít pro lepidlo vzorky a pro částice menší než 10 μm.

3. Cíl práce

Cílem této práce je určení kinetiky mletí v závislosti na daném materiálu a procesních parametrech. Jako modelový materiál bude použita anorganická sůl (hydrogenfosforečnan sodný) s vhodnou počáteční distribucí velikosti částic. Materiál i nastavení mlýnu bude k dispozici u laboratorní stanice. Distribuce velikosti částic bude měřena metodou síťové analýzy (viz. Laboratoře chemického inženýrství – práce Mletí), samotná kinetika mletí pak bude určena ze závislosti střední velikosti částic dané vsádky na době mletí.

4. Popis zařízení

Mlecí zařízení

Oscilační mlýn Retsch MM 400 (Obrázek 2) je stolní přístroj, který byl vyvinut pro suché, mokré a kryogenní mletí malých objemů vzorku (do 20 mL). Mlecí nádoby vytvářejí oscilace v horizontální poloze. Setrvačnost mlecích koulí má za následek jejich náraz s vysokou energií na materiál vzorku v zaoblených koncích mlecích nádobek a rozmělnění vzorku. Rovněž pohyb mlecích nádobek, kombinovaný s pohybem mlecích koulí, způsobuje intenzivní míchání vzorku. Intenzitu míchání lze dokonce ještě zvýšit použitím několika menších kuliček. Mlecí nádoby se šroubovacím uzávěrem umožňují ideální podmínky mletí za mokra. Teflonové těsnění zabraňuje úniku kapalin a částic i při maximální frekvenci vibrací.



Obrázek 2: Oscilační mlýn Retch MM 400

5. Postup práce

Příprava vzorků

V první řadě zkontrolujeme, zda jsou mlecí nábojnice i koule čisté (Obrázek 3). Pokud ne, opláchneme je nejprve teplou vodou a pak etanolem. Jakmile jsou nábojnice prosté jakýchkoli nečistot, vytřeme je papírovým ubrouskem, případně dosušíme v sušárně. Do spodního (většího) dílu nábojnice odvážíme 15 g modelového mlecího materiálu, který by měl na výšku zabírat zhruba $1/2$ objemu nábojnice. Pro tento účel jsou v laboratoři misky a předvážky. Na závěr se do nábojnice přidají mlecí koule a nábojnice se pečlivě utěsní horním dílem. Pečlivé utažení horního dílu je nezbytné, aby nedošlo k úniku materiálu během pokusu. Tento postup zopakujeme i pro druhou nábojnici.



Obrázek 3: Mlecí nábojnice

Mlecí experimenty

Připravené nábojnice s mlecími vzorky pak vložíme do vibračních ramen mlýna a zajistíme utažením bezpečnostních hlavíc (levé rameno k sobě, pravé od sebe). Před vlastním mletím zavoláme asistenta a necháme si přípravu aparatury zkontrolovat. Pokud je vše v pořádku, nastavíme na řídicím displeji požadovanou dobu a frekvenci mletí (reprezentující počet úderů za vteřinu). Stiskem tlačítka start pak spustíme samotné mletí.

Po dokončení mlecího experimentu vyjmeme nábojnice z mlýnu a opatrně otevřeme. Namletý materiál převedeme zpět na misku. Je žádoucí převést všechnen materiál, aby informace o namletí vsádky byla kompletní. Obzvláště při suchém mletí se stává, že jemnější částice jsou tlakem mlecích koulí lisovány a lepeny na stěny nábojnice. Poznamenáme si proto hmotnost namletého materiálu a později použijeme tento údaj k vyhodnocení ztrát. Po přesypání veškerého materiálu nábojnice důkladně vyčistíme a vysušíme. Takto připravené nábojnice pak jsou opět připraveny k dalšímu použití.

Postup opakujeme pro různou dobu mletí dle pokynů asistenta.

Sítová analýza

Sítová analýza, která souží pro vyhodnocení mlecích experimentů, bude prováděna na vibrační třepačce Retch AS200 (Obrázek 4). Sítovou analýzu provedeme jak pro vstupní materiál,

tak po všech mlecích experimentech. Počet a velikost sítí určí asistent. Při sestavování sítí je nutné si dát pozor, aby síta byla poskládána od největšího do nejmenšího (dno). Dobu a intenzitu sítování opět určí asistent.

Po skončení sítování zvážíme na analytických vahách hmotnost jednotlivých velikostních frakcí. Dáváme si pozor, abychom před vážením každé frakce nejprve zvážili hmotnost prázdné misky a na tuto hmotnost pak váhy tárovali. Hmotnosti jednotlivých frakcí si zapisujeme, abychom z nich mohli vypočítat distribuci velikosti částic ve vzorku.



Obrázek 4: Vibrační třepačka Retsch AS 200 pro sítovou analýzu

6. Zpracování výsledků

Do protokolu uveďte Vámi změřená data tabulkovou formou (viz. předloha protokolu). Dále pak sestrojte tyto grafy:

1. Závislosti kumulativního hmotnostního zlomku $\sum x_i$ na geometrické střední velikosti částic l_i pro všechny doby mletí (pro více informací: Laboratoře CHI, práce Mletí).
2. Histogram popisující distribuci velikosti částic pro všechna experimentální uspořádání (tj. pro různé doby mletí)
3. Závislost Vámi spočítané střední velikosti vsádky L na době mletí t . Tyto data pak proložte funkcemi popisující kinetiku 1. a 2. řádu.

Na kinetiku mletí lze pohlížet podobným způsobem jako například na kinetiku chemické reakce. Rozlišujeme tedy též rozpadové kinetiky prvního a druhého řádu podle toho, jestli samostané částice kolidují převážně s mlecími polochami (kinetika 1. řádu) nebo pokud se částice intenzivně rozbíjí i mezi sebou (kinetika 2. řádu). Kinetické rovnice je možno zapsat následovně:

$$\frac{dL}{dt} = -kL \quad \text{kinetika 1. řádu}$$

$$\frac{dL}{dt} = -kL^2 \quad \text{kinetika 2. řádu}$$

Kde L značí střední velikost vsádky, t je čas a k je kinetická konstanta mletí. Integrací pak získáme vztah pro závislost L na čase.

$$L(t) = L_0 \exp(-kt) + L_\infty \quad \text{kinetika 1. řádu}$$

$$L(t) = \left(\frac{1}{L_0} + kt \right)^{-1} + L_\infty \quad \text{kinetika 2. řádu}$$

Kde L_0 je střední velikost částic nemletého materiálu a L_∞ je minimální střední velikost částic (tj. minimální možná velikost materiálu dosažitelná mletím za daných podmínek). Střední velikost L pro jednotlivé mlecí experimenty získáme jako vážený průměr velikosti přes jednotlivá síta:

$$L = \sum_{i=1}^N x_i l_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{m_i}{m} \right) \sqrt{l_{horní,i} l_{dolní,i}}$$

Kde x_i je hmotnostní zlomek materiálu m_i o střední velikosti l_i zachyceném na sítu i vůči celkové hmotnosti prosévaného vzorku m . Střední velikost částic l_i je pak definována jako geometrický průměr velikosti ok síta i a síta na něj přiléhajícího, tj. $i+1$.

K tomu, abychom získali hodnoty kinetických parametrů L_∞ a k (hodnotu L_0 jsme určili experimentálně), musíme kinetickou rovnici proložit námi získaná experimentální data (tj. závislost střední velikosti L na čase).

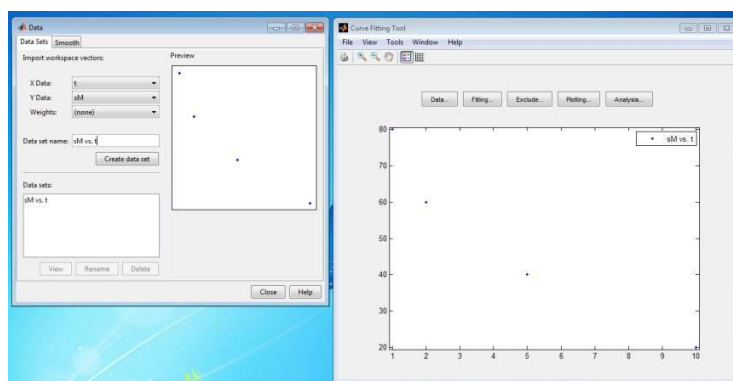
Pro účely této úlohy lze použít následující postup v programu MATLAB (k dispozici v laboratoři) ale i jakýkoli jiný software, který umožňuje uživateli definovat vlastní funkce, jimiž chceme proložit změřená data (například Origin).

Spustíme MATLAB dvojím poklikáním na ikonu programu na pracovní ploše. V prvním kroku si vytvoříme dva vektory L a t , které budou obsahovat hodnoty střední velikosti částic.

Příklad: do příkazového okna (*Command Window*) zapíšeme:

$t = [0 \ 0.5 \ 1 \ 2]; L = [2000 \ 500 \ 100 \ 25];$

Stisknutím klávesy Enter se vektory vytvoří a uloží do paměti, kterou můžeme vidět v panelu pracovní plocha (*Workspace*) v pravém horním rohu programu. Po vytvoření vektorů spustíme podprogram Matlabu *Curve Fitting Toolbox* a to napsáním příkazu „cftool“ do příkazového okna. Objeví se hlavní okno programu (viz. Obr. 5). Stisknutím tlačítka *Data...* otevřeme další okno, ve kterém jednotlivým vektorům přiřadíme statut nezávislé (X Data) či závislé proměnné (Y Data). Po přiřazení stiskem tlačítka *Create data set* vytvoříme soubor experimentálních hodnot, kde L je funkce t .



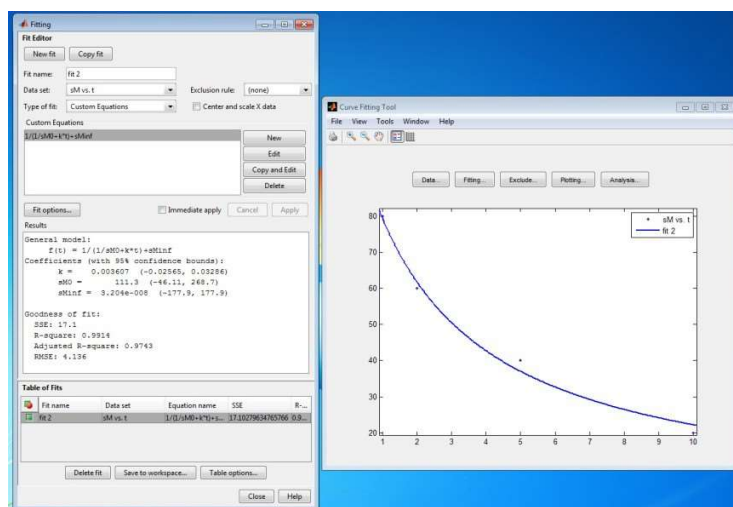
Obr. 5: Prostředí Curve Fitting Toolbox

Stiskem *Close* se vrátíme na hlavní okno *Curve Fitting Toolbox* a stiskem tlačítka *Fitting...* vyvoláme další okno. Zde je možné, prokládat naše experimentální data nejrůznějšími funkcemi. Do řádku *Fit name:* napíšeme, jak se bude naše funkce jmenovat (např. kinetika 1. řádu atd.) v řádku *Data set:* vybereme náš soubor experimentálních dat. V řádku *Type of fit:* vybereme možnost námi zadané funkce (*Custom equation*) a stiskneme *New*. Objeví se okno *New Custom Equation*. Zvolíme záložku obecné funkce (*General Equation*) a do řádku *Equation* napíšeme tvar kinetické rovnice:

$$L_0 \cdot \exp(-k \cdot t) + L_{inf}$$
$$1/(1/L_0 + k \cdot t) + L_{inf}$$

pro kinetiku 1. řádu
pro kinetiku 2. řádu

Tlačítkem *OK* se vrátíme zpět do okna *Fitting* a stiskem tlačítka *Apply* spustíme výpočet. Naše experimentální data se proloží funkcí a v rámečku *Results* pak můžeme vidět výsledky našeho proložení, především hodnoty parametrů L_{inf} a k (viz. Obr. 6).



Obr. 6: vlastní proložení experimentálních dat

7. Bezpečnostní pokyny

V laboratoři máme na sobě po celou dobu ochranné pomůcky, tj. rukavice, plášť i brýle. Před každým mlecím cyklem se ujistíme, že mlecí nábojnice jsou správně zasazené a utažené. Mletí probíhá vždy v obou nábojnicích současně. Během mletí je kryt mlýnu vždy sklopen.

8. Kontrolní otázky

1. Jaké jsou výhody a nevýhody suchého, respektive mokrého mletí?
2. Co je to distribuce velikosti částic?
3. Jaké vlastnosti materiálu budou ovlivněny změnou distribuce velikosti částic?
4. Jaké znáte metody určení distribuce velikosti částic?
5. K čemu je dobré znát kinetiku mletí?
6. Z čeho bude určena kinetika mletí a co znamenají jednotlivé parametry kinetické rovnice?
7. Dokážete odvodit kinetickou rovnici prvního řádu?
8. Dokážete odvodit kinetickou rovnici druhého řádu?
9. Jaký je princip síťové analýzy a její výhody či nevýhody?