

Politechnika Łódzka

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1116

TADEUSZ GLUBA

**GRANULACJA BĘBNOWA
SUROWCÓW DROBNOZIARNISTYCH
O RÓŻNYCH SKŁADACH ZIARNOWYCH**

ŁÓDŹ 2012

POLITECHNIKA ŁÓDZKA

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1116

ROZPRAWY NAUKOWE, Z. 423

TADEUSZ GLUBA

GRANULACJA BĘBNOWA
SUROWCÓW DROBNOZIARNISTYCH
O RÓŻNYCH SKŁADACH ZIARNOWYCH

ŁÓDŹ 2012

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
SCIENTIFIC BULLETIN OF THE LODZ UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY
BULLETIN SCIENTIFIQUE
DE L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE DE LODZ
НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ
ЛОДЗИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
WISSENSCHAFTLICHE HEFTE
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT IN LODZ

Redaktor Działu: **prof. dr hab. inż. Piotr Wodziński**

Recenzenci: **prof. dr hab. inż. Piotr Wodziński**
dr hab. inż. Wojciech Weiner, prof. UTP

©Copyright by Politechnika Łódzka 2012

Adres Redakcji – Адрес Редакции – Editor's Office
Adresse de Redaction – Schriftleitungsadresse:

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223
tel./fax 42-684-07-93
e-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl
www.wydawnictwa.p.lodz.pl

ISSN 0137-4834

Nakład 140 egz. Ark. druk. 13,0. Papier offset. 80 g, 70 x 100
Druk ukończono w maju 2012 r.
Wykonano w Drukarni Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	5
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ	7
1. WSTĘP	13
1.1. Literatura	15
2. WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW ZIARNISTYCH.....	16
2.1. Charakterystyka materiałów sypkich	16
2.1.1. Współczynniki tarcia	16
2.1.2. Gęstość nasypowa i porowatość	18
2.1.3. Opis zbioru ziaren.....	21
2.1.4. Wilgotność materiału	25
2.1.5. Zwilżanie i kąt zwilżania.....	25
2.2. Literatura	26
3. MECHANIZMY POWSTAWANIA I WZROSTU AGLOMERATÓW	27
3.1. Kinetyka formowania zarodków	32
3.2. Rozproszenie cieczy wiążącej	33
3.3. Ujęcie ilościowe rozkładu cieczy.....	34
3.4. Warunki wzrostu granul	44
3.5. Podsumowanie.....	51
3.6. Literatura	52
4. MATERIAŁY, APARATURA I METODYKA BADAŃ GRANULACJI	57
5. KINETYKA WZROSTU AGLOMERATÓW W PROCESIE MOKREJ GRANULACJI BĘBNOWEJ	68
5.1. Wpływ ilości dostarczonej cieczy wiążącej.....	68
5.2. Wpływ warunków nawilżania	77
5.3. Literatura	108
6. POROWATOŚĆ GRANUL.....	112
6.1. Porowatość granul wytworzonych z surowców o różnym uziarnieniu.....	120
6.2. Literatura	131
7. GĘSTOŚĆ NASYPOWA GRANULATU.....	133
7.1. Literatura	141
8. WYTRZYMAŁOŚĆ MECHANICZNA GRANUL.....	143
8.1. Badania wytrzymałości granulatu na ściskanie	165
8.1.1. Aparatura i metodyka badań	165
8.1.2. Wpływ parametrów procesu mokrej granulacji bębnowej na wytrzymałość granul.....	166
8.2. Literatura	185
9. DYNAMIKA GRANULOWANEGO ZŁOŻA.....	188
9.1. Literatura	198

10. PODSUMOWANIE	199
SUMMARY	202
CHARAKTERYSTYKA ZAWODOWA AUTORA.....	205

STRESZCZENIE

W procesie mokrej granulacji realizowanej w obrotowych bębnach zasadniczy wpływ na przebieg procesu i właściwości wytworzonego produktu mają zjawiska i przemiany zachodzące na granicy faz mediów uczestniczących w ruchu przesypowym nawilżonego złoża materiału. Oddziaływania między poszczególnymi ziarnami materiału lub pewnymi ich zbiorami są zależne od właściwości poszczególnych mediów, a w szczególności od składu ziarnowego granulowanego surowca.

W niniejszej pracy, w oparciu o wyniki badań własnych oraz przedmiotową literaturę, przedstawiono ocenę wpływu warunków prowadzenia procesu granulacji na właściwości cząstek produktu wytworzonego z materiałów drobnoziarnistych o różnych składach ziarnowych.

W pierwszej części pracy scharakteryzowano podstawowe właściwości materiałów ziarnistych, a także sposoby ich określania.

W kolejnym rozdziale przedstawiono stan wiedzy w zakresie mechanizmów powstawania i wzrostu aglomeratów. Omówiono kinetykę formowania zarodków, zagadnienia dotyczące wzajemnych relacji ciecz wiążąca-materiał drobnoziarnisty, a także przedstawiono modele wzrostu dotyczące zarówno etapu nukleacji, jak i dalszego wzrostu granul na drodze koalescencji, ścierania i nawarstwiania.

Rozdział 4 zawiera opis modelowych materiałów drobnoziarnistych stosowanych podczas badań doświadczalnych, sposób ich przygotowania, a także podstawowe właściwości fizyczne. Przedstawiono tu również opis użytej aparatury badawczej oraz dobór warunków nawilżania złoża w procesie granulacji.

W rozdziale 5 przedstawiono wyniki badań kinetyki wzrostu aglomeratów w procesie granulacji bębnowej dla różnych materiałów drobnoziarnistych i różnych warunków procesowych. Omówiono wpływ warunków nawilżania złoża (wilgotności wsadu, intensywności nawilżania, wielkości kropeł cieczy wiążącej) na przebieg procesu i skład granulometryczny przetwarzanego wsadu. Zaproponowano mapę zakresów granulacji wyróżniającą trzy różne obszary przebiegu procesu w zależności od wilgotności wsadu i rozmiarów kropeł cieczy wiążącej.

Rozdział 6 jest poświęcony ocenie porowatości aglomeratów wytworzonych w procesie mokrej granulacji materiałów o różnym uziarnieniu, przy zmiennych warunkach nawilżania wsadu. Przedstawiono zależności opisujące szybkość zagęszczania ziaren w granulach w trakcie procesu w funkcji wilgotności wsadu i średniego rozmiaru ziaren surowca. Określono nakłady energii koniecznej na jednostkowy przyrost zagęszczenia ziaren w granulach wytworzonych z materiałów o różnym uziarnieniu, w zależności od wilgotności wsadu.

W rozdziale 7 przedstawiono wyniki badań gęstości nasypowej granulatu wytworzonego z różnych surowców, przy zmiennych warunkach nawilżania. Przedstawiono analizę zmian gęstości nasypowej granulowanego złoża w trakcie procesu uwzględniającą zmiany składu ziarnowego wsadu oraz zagęszczanie ziaren w granulach.

Rozdział 8 prezentuje badania wytrzymałości mechanicznej granul. Przedstawiono metody badań wytrzymałościowych, a także formy niszczenia granul o różnych właściwościach fizycznych. W części doświadczalnej przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie pojedynczych granul w stanie wysuszonym, wytworzonych w procesie mokrej granulacji bębnowej, przy różnych parametrach procesowych. Dokonano analizy wpływu składu ziarnowego granulowanego surowca oraz warunków jego nawilżania na wartości sił i naprężeń ściskających, powodujących niszczenie granul o określonych wymiarach. Przedstawiono również wyniki oceny wytrzymałości granulatu przy wykorzystaniu testu na ścieranie.

W rozdziale 9 przedstawiono zagadnienia związane z dynamiką wsadu przesypującego się w obrotowym bębnie. Na podstawie chwilowych wartości momentu obrotowego rejestrowanego na wale granulatora określano zapotrzebowanie mocy w poszczególnych fazach procesu granulacji, a następnie jednostkowe zużycie energii na przetworzenie nawilżonego złoża w granulat. Określono wpływ średniego wymiaru ziaren surowca i wilgotności wsadu na nakłady energetyczne odniesione do jednostkowego przyrostu średniego wymiaru granul.

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

A	– stała – <i>constant</i>
B	– stała – <i>constant</i>
Ca	– liczby kapilarna – <i>the capillary number</i>
d	– rozmiar ziarna materiału proszkowego (surowca), μm – <i>particle size of raw material, μm</i>
D_b	– średnica wewnętrzna bębna, m – <i>inner diameter of the drum, m</i>
De	– liczba deformacji – <i>deformation number</i>
d_g	– rozmiar cząstki granulowanego produktu, mm – <i>particle size of granulated product, mm</i>
d_{g0m}	– średni rozmiar zarodków granul po etapie nawilżania, mm – <i>mean size of granule nuclei after wetting, mm</i>
d_{gm}	– średni rozmiar cząstek granulowanego produktu, mm – <i>mean particle size of granulated product, mm</i>
d_i	– średni rozmiar ziaren klasy “i”, μm – <i>mean particle size of class “i”, μm,</i>
d_k	– rozmiar kropli cieczy wiążącej, mm – <i>binder droplet size, mm</i>
d_{km}	– średni rozmiar kropel cieczy wiążącej, μm – <i>mean binder droplet size, μm</i>
d_s	– średni rozmiar ziaren surowca, μm – <i>mean particle size of raw material, μm</i>
E	– moduł sprężystości (Younga), Pa – <i>Young’s elastic modulus, Pa</i>
E_u	– jednostkowa energia podczas granulacji, J/kg – <i>unit energy during granulation, J/kg</i>
f_w	– współczynnik tarcia wewnętrznego – <i>coefficient of inner friction</i>
H	– twardość – <i>hardness</i>
h_p	– wysokość przegród wzdłużnych w bębnie, m – <i>height of longitudinal baffles in the drum, m</i>
I_w	– intensywność nawilżania złoza, - – <i>feed wetting intensity, -</i>

- K_1 – współczynnik spłaszczenia (koncentracji)
 – *concentration coefficient*
 K_2 – współczynnik asymetrii (skośności)
 – *asymmetry coefficient*
 L_b – długość bębna, m
 – *length of the drum, m*
 m – masa złoza, kg
 – *mass of the feed, kg*
 M – moment na wale granulatora, Nm
 – *the torque on granulator shaft, Nm*
 $M(t)$ – chwilowa wartość momentu na wale granulatora, Nm
 – *instantaneous moment on granulator shaft, Nm*
 $m_{lg} = d_{gm}$ – średni rozmiar granul, mm
 – *mean granule size*
 $m_{lm} = d_s$ – średni rozmiar ziaren surowca drobnoziarnistego, μm
 – *mean particle size of raw material, μm*
 m_b – masa nawilżonego wsadu w bębnie, kg
 – *mass of wetted feed in the drum, kg*
 m_c – masa cieczy wiążącej, kg
 – *binder mass, kg*
 M_i – moment biegu jałowego (na pustym granulatorze), Nm
 – *the torque of idle run (at empty granulator), Nm*
 M_k – moment centralny rzędu k
 – *central moment of the k -th order*
 m_k – moment zerowy rzędu k
 – *ordinary moment of the k -th order*
 m_s – masa suchego wsadu ziarnistego, kg
 – *mass of dry material in the drum, kg*
 M_u – jednostkowy moment obrotowy, Nm/kg
 – *unit torque, Nm/kg*
 m_w – masa cieczy wiążącej, kg
 – *binder mass, kg*
 N – liczba obrotów bębna w czasie granulacji, obr
 – *drum revolutions number during granulation, rev*
 N_u – jednostkowe zapotrzebowanie mocy, W
 – *unit power demand, W*
 n – prędkość obrotowa bębna, 1/s
 – *rotational speed of the drum, 1/s*
 n_{kr} – krytyczna prędkość obrotowa, 1/s
 – *critical rotational speed, 1/s*

N_n	– liczba obrotów bębna w czasie nawilżania, obr – <i>drum revolutions number during wetting, rev</i>
N_u	– jednostkowe zapotrzebowanie mocy, W/kg – <i>unit power demand, W/kg</i>
P	– niszcząca siła ściskająca, N – <i>crushing force, N</i>
p_a	– ciśnienie powietrza, Pa – <i>air pressure, Pa</i>
p_w	– ciśnienie wody, Pa – <i>water pressure, Pa</i>
$q = Q_w/Q_a$	– stopień rozpadu strugi, - – <i>liquid dispersion degree, -</i>
Q_a	– natężenie przepływu powietrza, m ³ /h – <i>air flow rate, m³/h</i>
q_i	– udział masowy frakcji, - – <i>percent of mass fraction, -</i>
Q_w	– natężenie przepływu wody, m ³ /h – <i>water flow rate, m³/h</i>
r_B	– promień bębna, m – <i>drum radius, m</i>
S	– stopień saturacji wsadu, - – <i>saturation degree of the feed -</i>
S_g	– stopień saturacji granul, - – <i>granule saturation degree, -</i>
St_{def}	– liczba deformacji Stokesa – <i>Stokes deformation number</i>
Str^*	– bezwymiarowe naprężenie uplastyczniające – <i>dimensionless peak flow stress</i>
St_v	– lepkościowa liczba Stokesa – <i>viscous Stokes number</i>
S_{wk}	– powierzchnia właściwa kropel, m ² /m ³ – <i>specific surface of the droplets,</i>
S_{wz}	– powierzchnia właściwa ziaren surowca, m ² /m ³ – <i>specific surface of the particle of raw material, m²/m³</i>
t	– czas granulacji, min – <i>granulation time, min</i>
t_c	– całkowity czas granulacji, min – <i>total granulation time, min</i>
t_{gmax}	– maksymalny czas granulacji, s – <i>limiting (maximum) granulation time, s</i>

- t_n – czas nawilżania złoża, min
 – *feed wetting time, min*
 t_p – czas penetracji kropli, s
 – *drop penetration time, s*
 t_s – czas nasycania porów, s
 – *time of pore filling, s*
 t_{smax} – maksymalny czas nasycania osiągnięty w czasie prób, s
 – *maximum time of pore filling obtained in the experiment, s*
 u – prędkość zderzenia cząstek, m/s
 – *velocity of particle collision, m/s*
 V – objętość całkowita złoża, m³
 – *total volume of the feed, m³*
 V_c – objętość cieczy wiążącej, m³
 – *binder volume, m³*
 V_p – objętość powietrza w materiale wsadu /porów/, m³
 – *volume of air contained in the bed /pores/, m³*
 V_s – objętość ziaren ciała stałego, m³
 – *volume of feed particles, m³*
 V_w – objętość cieczy wiążącej, m³
 – *binder volume, , m³*
 w – wilgotność złoża, kg cieczy/kg suchego materiału
 – *moisture content of the feed, kg liquid/kg dry material*
 x_i – udział masowy frakcji, -
 – *percent of mass fraction, -*
 Y_g – dynamiczna granica plastyczności, Pa
 – *granule plastic yield stress, Pa*
 Y_i – parametry krzywych składu ziarnowego granulatu
 – *parameters of size distribution curves of the granulated product*
 $Z_s = \varphi_n \cdot t_s / t_{smax}$ – względna zdolność ssąca
 – *relative sucking ability*

Symbole greckie

- β – kąt pochylenia powierzchni swobodnej wsadu
 – *angle of free surface inclination of the feed*
 ε – średnia porowatość surowca, -
 – *mean porosity of raw material, -*
 ε_g – porowatość wewnętrzna granul, -
 – *porosity of granules (intra-granular porosity) -*
 ε_m – porowatość międzygranulkowa, -
 – *intergranular porosity, -*

ζ	– średnie zagęszczenie ziaren w granulach, - – <i>mean particle consolidation in the granules, -</i>
ζ_g	– stopień zagęszczenia granul, - – <i>granule consolidation degree, -</i>
ζ_{g0}	– stopień zagęszczenia granul otrzymanych po zakończeniu nawilżania, - – <i>consolidation degree of the granules obtained after wetting, -</i>
ϑ	– kąt zwilżania – <i>angle of contact</i>
μ	– lepkość cieczy – <i>liquid viscosity,</i>
ρ	– gęstość materiału droбноziarnistego (surowca), kg/m^3 – <i>density of fine-grained material, kg/m^3</i>
ρ_{gb}	– gęstość nasypowa granul, kg/m^3 – <i>bulk density of granules, kg/m^3</i>
ρ_n	– średnia gęstość nasypowa surowca, kg/m^3 – <i>mean bulk density of raw material, kg/m^3</i>
ρ_{nl}	– gęstość nasypowa luźno usypanego surowca, kg/m^3 – <i>bulk density of loose raw material, kg/m^3</i>
ρ_{nz}	– gęstość nasypowa zagęszczonego surowca, kg/m^3 – <i>bulk density of condensed raw material, kg/m^3</i>
ρ_w	– gęstość wody, kg/m^3 – <i>density of water, kg/m^3</i>
ρ_g	– gęstość granulek, kg/m^3 – <i>density of granules, kg/m^3</i>
ρ_{ng}	– gęstość nasypowa granulowanego wsadu, kg/m^3 – <i>bulk density of granulated feed, kg/m^3</i>
ρ_{ng0}	– gęstość nasypowa wsadu po nawilżaniu, kg/m^3 – <i>bulk density of the feed after wetting, kg/m^3</i>
ρ_s	– gęstość surowca, kg/m^3 – <i>density of raw material, kg/m^3</i>
σ	– odchylenie standardowe – <i>standard deviation</i>
σ_s	– niszczące naprężenie ściskające, Pa – <i>breaking stress, Pa</i>
σ_{s0}	– wytrzymałość na ściskanie granul po okresie nawilżaniu, Pa – <i>compressive strength of granules after wetting period, Pa</i>
σ_t	– wytrzymałość granul na rozciąganie, Pa – <i>tensile strength of granules, Pa</i>
σ/d_s	– współczynnik zmienności – <i>coefficient of variation</i>

φ	– stopień wypełnienia bębna, - – <i>drum filling degree</i> , -
φ_n	– stopień wypełnienia porów cieczą, - – <i>ratio of pores filling with liquid</i> , -
ψ	– względny współczynnik wypełnienia porów, - – <i>the relative ratio of pores filling</i> , -
Ψ_a	– bezwymiarowy strumień zraszania – <i>dimensionless spray flux</i>
ω	– prędkość kątowna granulatora, 1/s – <i>angular velocity of the granulator</i> , 1/s
ω_{kr}	– krytyczna prędkość kątowna granulatora, 1/s – <i>critical angular velocity of the granulator</i> , 1/s

1. WSTĘP

W wielu gałęziach gospodarki przetwarza się bardzo dużo różnorodnych materiałów stałych, mających na pewnym etapie postać drobnoziarnistą. Ich indywidualne cechy sprawiają, że procesy wytwarzania bądź przeróbki takich materiałów muszą być ściśle dostosowane do właściwości każdego z nich. Trudno zatem o szersze uogólnienia, obejmujące nawet tylko pewną grupę materiałów bądź procesów. Problem ten dotyczy również procesów aglomeracji materiałów proszkowych i pylistych. Mimo wieloletnich i szerokich badań w tym zakresie nie udało się opracować ogólnych zależności, pozwalających przewidzieć przebieg procesu w oparciu o właściwości poszczególnych mediów, a aglomeracja nadal w znacznej części pozostaje bardziej „sztuką” niż nauką.

Granulacja, określana również jako aglomeracja, peletyzacja, grudkowanie jest procesem łączenia drobnych cząstek, takich jak pyły, proszki w większe agregaty (granule) o określonej wytrzymałości mechanicznej, w których nadal można jeszcze wyróżnić początkowe (wyjściowe) ziarna materiału. Aglomeracja drobnych ziaren ciała stałego w większe skupiska następuje wskutek fizycznych lub/oraz chemicznych mechanizmów łączenia.

W procesie mokrej granulacji, na cząstki podlegające mieszanii (w bębnach przesypowych, talerzach, złożu fluidalnym, mikserach szybkoobrotowych itp.) natryskiwana jest ciecz wiążąca, która łączy ziarna ze sobą za pomocą kombinacji sił kapilarnych i lepkościowych. Silniejsze wiązania międzyziarnowe mogą być utworzone podczas dalszych operacji, takich jak suszenie, spiekanie.

Granulacja jest przykładem projektowania cząstek. Uzyskanie pożądaných właściwości produkowanych granul wymaga zaprojektowania zarówno parametrów złoża (dobór właściwości materiału drobnoziarnistego i cieczy wiążącej), jak i parametrów procesowych (dobór typu granulatora, parametrów jego pracy, warunków nawilżania).

Proces granulacji prowadzi się z wielu różnych powodów, które wynikają m.in. z korzystniejszych właściwości granulatu w stosunku do materiału wyjściowego. Niektóre z pożądaných efektów wynikających z przetworzenia materiałów sypkich w granul to:

- ograniczenie pylenia, co zmniejsza straty materiałowe, ryzyko wdychania i eksplozji,
- poprawa sypkości, a także dokładności podawania (ułatwienie kontroli dozowania);
- zmniejszenie ryzyka zbrylania, tworzenia nawisów w zbiornikach magazynowych,
- możliwość zwiększenia gęstości nasypowej, co zmniejsza koszty magazynowania i transportu,
- zmniejszenie strat ciśnienia przepływu płynów przez złoża ziarniste, co jest korzystne m.in. w wielkich piecach i na hałdach,
- ułatwienie kontroli szybkości rozpuszczania,

- zapobieganie segregacji cząstek w czasie różnych operacji stosowania układów wieloskładnikowych.

Produkty granulacji ze względu na swoją porowatą strukturę znajdują często zastosowanie również tam, gdzie wymagana jest duża powierzchnia kontaktu międzyfazowego, np. jako katalizatory lub środki wymagające szybkiego rozpuszczania.

Granulacja znajduje szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, włączając przeróbkę minerałów, produkty rolne, detergenty, farmaceutyki, środki spożywcze, a także różnego rodzaju substancje chemiczne. W przemyśle chemicznym szacuje się, że 60% produktów jest wytwarzana w postaci proszkowej bądź pylistej, a dalsze 20% stosuje dodatki w takiej postaci. Granulacja jest kluczowym etapem wytwarzania bądź przetwarzania produktów w wielu tych gałęziach. Niewłaściwie przeprowadzona granulacja, dająca produkt o niewłaściwych parametrach, może stwarzać znaczne problemy w kolejnych procesach przetwarzania (zbrylanie, segregacja, niska jakość produktu w czasie tabletkowania), jak również utrudniać stosowanie produktu końcowego.

Podział metod i urządzeń stosowanych do powiększania ziaren oraz przykłady ich wykorzystania zestawiono w tabeli 1.1 [1.1].

Tabela 1.1. Metody powiększania ziaren i ich zastosowanie (źródło: [1.1])
Table 1.1. Size-Enlargement Methods and Application (Source: Ref. [1.1])

Metoda	Typowe wykorzystanie
Granulatory przesypowe	
– bębny	Nawozy sztuczne, rudy żelaza i metali
– talerze	nieżelaznych, chemia rolnicza
Miksery i granulatory planetarne	
– ciągłe miksery szybkotnące	Substancje chemiczne, detergenty,
	czarna sadza
– okresowe miksery szybkotnące	Farmaceutyki, ceramika
Granulatory fluidalne	
– złoże fluidalne	Ciągłe: nawozy, sole nieorganiczne,
– złoże fontannowe	detergenty
– powlekarki Wurster	Okresowe: farmaceutyki, chemia rolnicza,
	odpady nuklearne
Granulatory wirówkowe	Farmaceutyki, chemia rolnicza
Metody rozpyłowe	
– suszenie rozpyłowe	Środki spożywcze typu instant, detergenty,
	ceramika
– granulacja wieżowa	mocznik, azotan amonowy
Aglomeracja ciśnieniowa	
– wytłaczanie	Farmaceutyki, katalizatory, organiczne
– prasowanie	i nieorganiczne substancje chemiczne,
– tabletkowanie	tworzywa sztuczne, części metalowe,
– brykietowanie	ceramika, gliny, minerały, pasze
– peletyzowanie	dla zwierząt

Jednym z często stosowanych sposobów aglomerowania jest beziśnieniowa granulacja aglomeracyjna realizowana w obrotowych bębnach o przesypowym charakterze ruchu wsadu. Metoda ta jest atrakcyjna ekonomicznie z uwagi na stosunkowo niskie nakłady inwestycyjne i eksploatacyjne. Dla większości materiałów przetworzenie postaci proszkowej bądź pylistej w granulaty wymaga dostarczenia do granulowanego wsadu odpowiedniej ilości cieczy zwilżającej lub wiążącej. Zasadnicze znaczenie na przebieg procesu granulacji a w konsekwencji na właściwości otrzymanego produktu mają zjawiska i przemiany zachodzące na granicy faz mediów uczestniczących w ruchu przesypowym nawilżonego złoża materiału. Mechanizmy decydujące o powstawaniu zarodków i wzroście aglomeratów zależą od właściwości obu mediów biorących udział w procesie, a także od parametrów konstrukcyjnych urządzenia i warunków prowadzenia procesu. W czasie ruchu przesypowego nawilżanego złoża drobnoziarnistego występują wzajemne oddziaływania ziaren ciała stałego, kropel cieczy, a także powietrza.

Wielkość i rodzaj sił działających między poszczególnymi ziarnami materiału lub pewnymi ich zbiorami są ściśle zależne od właściwości poszczególnych mediów, ich wzajemnego powinowactwa, a w szczególności od składu ziarnowego surowca wyjściowego, kształtu jego ziaren, a także warunków nawilżania złoża, w tym wielkości kropel cieczy wiążącej. Siły wiążące poszczególne ziarna zarówno na etapie zarodkowania, jak i wzrostu aglomeratów są zależne od wzajemnego zbliżenia ziaren w granulce (gęstości ich ułożenia), a to w istotny sposób zależy od składu ziarnowego granulowanego surowca. Prace badawcze dotyczące tych zagadnień były prowadzone w bardzo różnych warunkach, dla różnych mediów i często w znacznie ograniczonym zakresie, stąd szersze uogólnienia są bardzo utrudnione lub wręcz niemożliwe. Dokładniejsze poznanie tych bardzo złożonych zależności wymaga przeprowadzenia wielu kompleksowych badań dla różnych mediów, przy różnym składzie ziarnowym surowca, a także przy zmiennych warunkach nawilżania złoża. Dotychczasowe badania wykazały, że w zależności od składu ziarnowego dany materiał granuluje się w tych samych warunkach procesowych zupełnie odmiennie, często jego granulacja jest bardzo utrudniona, a nawet niemożliwa. Ma to swoje odbicie również w odniesieniu do właściwości wytrzymałościowych otrzymanych cząstek produktu. Należy sądzić, że decyduje o tym zarówno zawartość grubszych ziaren w surowcu, jak również szeroko pojęty jego skład granulometryczny, a także kształt cząstek. Przez odpowiednie przygotowanie lub też dobór surowców poddawanych granulacji, można więc wpływać na właściwości otrzymanego granulat.

Literatura

- [1.1] J. Litster and B. Ennis, *The Science and Engineering of Granulation Processes*, Kluwer Academic Publishers, 2004.

2. WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW ZIARNISTYCH

Materiały ziarniste stanowią szeroką grupę materiałów pochodzenia zarówno naturalnego, jak i sztucznego o bardzo złożonych właściwościach fizycznych. Cechą wspólną tych materiałów jest nieciągłość rozłożenia masy skupionej w ziarnach czy cząstkach. Wspomniana złożoność właściwości jest rezultatem równoczesnego występowania składnika będącego ciałem stałym – ziarna, oraz płynu wypełniającego przestrzenie między ziarnami. Płynem tym z zasady jest powietrze, a udział wilgoci (cieczy) w sposób istotny zmienia cechy układu. Dyskretność budowy materiału ziarnistego powoduje, że wszelkie zewnętrzne oddziaływania, jak np. obciążenia, są przekazywane z ziarna na ziarno w postaci sił działających w punktach kontaktu. Podobnie deformacje pewnej części objętości nie będą miały charakteru ciągłego. Mogą wystąpić lokalne obroty ziaren, ich przesunięcia i wzajemne poślizgi. Poprawny opis takich materiałów powinien zatem ujmować ich dyskretny charakter. Jednak takie podejście do zagadnienia jak do tej pory nie dało zadowalających rezultatów, jeśli chodzi o określenie zdolności do „płynięcia” takiego układu. Z tego powodu w wielu przypadkach materiał ziarnisty jest traktowany jako ośrodek ciągły.

2.1. Charakterystyka materiałów sypkich

Materiały składające się z cząstek ciała stałego o większym lub mniejszym uziarnieniu tworzą ośrodek sypki, który można nazwać niespoistym ośrodkiem pseudostałym [2.1]. W ogólności zachowanie takich materiałów można opisać, stosując zasady mechaniki ciała stałego przy uwzględnieniu parametrów, które charakteryzują omawiane układy. Należą do nich w pierwszym rzędzie:

- a) współczynnik tarcia wewnętrznego,
- b) współczynnik tarcia zewnętrznego (o ściankę urządzenia),
- c) gęstość, gęstość nasypowa i porowatość złoża,
- d) wielkość i kształt ziaren,
- e) wilgotność.

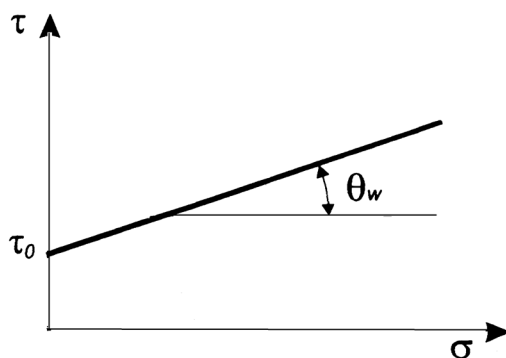
2.1.1. Współczynniki tarcia

Materiał ziarnisty, podobnie jak płyny, może być traktowany jako układ ciągły, mimo że występują między nimi istotne różnice. W cieczach, ze względu na pomijalnie małą ściśliwość, ciśnienie działające na element płaski znajdujący się w dowolnym punkcie objętości cieczy nie zależy od orientacji tego elementu w przestrzeni. W przypadku materiału ziarnistego nacisk na powierzchnię płaską elementu umieszczonego wewnątrz tego materiału jest różny w zależności od położenia tego elementu. Ponadto naprężenia ścinające występujące w wolno deformowanym (ścinanym) materiale ziarnistym mogą być traktowane jako niezależne od szybkości ścinania, zależą natomiast od ciśnienia występującego wewnątrz materiału. Podobnie jest z siłą tarcia występującą przy ruchu względnym

ciał stałych. Natomiast w cieczach naprężenia ścinające są zależne od szybkości ścinania, ale nie zależą od wartości ciśnienia w cieczy.

Wiele materiałów ziarnistych (głównie proszki i pyły), zmienia swoją podatność na płynięcie po wywarcu na nie nacisku. Następuje wtedy tzw. Skonsolidowanie materiału, w wyniku czego zwiększa się wytrzymałość materiału na deformację. Cecha ta nosi nazwę spójności. Cechą charakterystyczną materiałów ziarnistych jest to, że mogą przenosić w stanie spoczynku naprężenia ścinające. Statyczny kąt tarcia wewnętrznego jest dla nich większy od zera. Wartość siły tarcia dla danego materiału sypkiego zależy od wielkości ciśnienia wywieranego na ten materiał i rośnie wraz z jego wzrostem (klasyczne tarcie coulombowskie).

Zależność między naprężeniami normalnymi σ (ciśnieniem) powodującymi docisk dwóch warstw materiału ziarnistego i naprężeniami stycznymi τ ma charakter liniowy, przedstawiony na (rys. 2.1):



Rys. 2.1. Zależność między naprężeniami normalnymi i stycznymi dla materiałów ziarnistych

Fig. 2.1. Dependence between normal and tangential stresses for grainy materials

Kąt nachylenia linii wykresu do poziomu określa się jako kąt tarcia wewnętrznego θ_w , a jego tangens jako współczynnik tarcia wewnętrznego f_w .

$$f_w = \operatorname{tg} \theta_w \quad (2.1)$$

Równanie opisujące zależność naprężeń stycznych od normalnych ma postać:

$$\tau = \sigma \cdot \operatorname{tg} \theta_w + \tau_0 = \sigma \cdot f_w + \tau_0 \quad (2.2)$$

gdzie: σ – wartość naprężeń normalnych do płaszczyzny, na której zachodzi przesunięcie,

τ – naprężenia styczne,

θ_w – kąt tarcia wewnętrznego,

τ_0 – graniczne naprężenie ścinające charakteryzujące wielkość sił spójności.

Spójność ośrodka sypkiego to maksymalna siła ścinająca przypadająca na jednostkę powierzchni przekroju ścinanego (dla $\sigma = 0$), przy której nie obserwuje się wewnętrznych przesunięć cząstek ładunku ziarnistego.

Materiały charakteryzujące się brakiem spójności ($\tau_o \approx 0$) nazywane są lekkosypkimi, zaś te, dla których $\tau_o > 0$, spoistymi.

Istotny wpływ na właściwości materiału ziarnistego ma również zawartość wilgoci, która wywołuje lub zwiększa spójność wskutek oddziaływania sił napięcia powierzchniowego cieczy zawartej w warstwie materiału.

Jako parametr charakteryzujący dany materiał ziarnisty stosuje się często również kąt naturalnego usypu, rozumiany jako kąt nachylenia do poziomu tworzącej stożka usypanego swobodnie z danego materiału.

Materiały spoiste w miarę upływu czasu osiadają i ich kąt naturalnego usypu maleje w czasie. Niektórzy badacze twierdzą, że po upływie dostatecznie długiego czasu, gdy zakończy się proces osiadania, można przyjąć, że kąt naturalnego usypu jest równy kątowi tarcia wewnętrznego [2.1].

Tarcie materiału ziarnistego o powierzchnię aparatu lub zbiornika charakteryzuje współczynnik tarcia zewnętrznego. Wartość tego współczynnika w chwili rozpoczęcia ruchu względnego jest większa niż w czasie jego trwania. Pierwszy z nich nosi nazwę statycznego współczynnika tarcia f , a drugi kinetycznego [2.1] lub dynamicznego współczynnika tarcia f_k [2.2]. Stwierdzono, że $f_k = (0.7 \div 0.9)f$.

2.1.2. Gęstość nasypowa i porowatość

Gęstość nasypowa materiału ziarnistego, definiowana jako masa jednostkowej objętości luźno usypanego materiału, decyduje o wielkości powierzchni niezbędnej do magazynowania, a także transportu danego materiału. Gęstość nasypowa ρ_n jest ściśle związana z gęstością danego materiału ρ oraz porowatością złoża ε , zgodnie z zależnościami:

$$\rho_n = \frac{m}{V} = \frac{\rho \cdot V_s}{V} = \rho \left(\frac{V - V_p}{V} \right) = \rho \left(1 - \frac{V_p}{V} \right) = \rho(1 - \varepsilon) \quad (2.3)$$

lub

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_n}{\rho} \quad (2.4)$$

gdzie: m – masa złoża, kg,

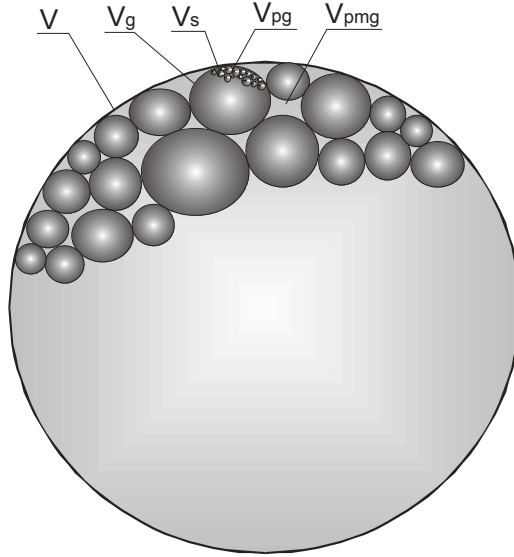
ε – porowatość złoża, -,

V – objętość całkowita złoża, m^3 ,

V_p – objętość przestrzeni międzyziarnowych (porów), m^3 ,

V_s – objętość ziaren ciała stałego, m^3 .

Jeżeli złożo tworzą cząstki porowate, np. granulki utworzone z ziaren ciała stałego (rys. 2.2), to całkowita porowatość złoża jest uzależniona zarówno od objętości przestrzeni międzygranulkowych, jak i objętości porów w samych granulkach.



Rys. 2.2. Schemat układu ziarnistego utworzonego przez cząstki porowate (źródło: [2.3])
 Fig. 2.2. A schematic diagram of porous grain system (Source: Ref. [2.3])

Porowatość międzygranulkową ε_{mg} i porowatość wewnętrzną granulek ε_g można wyznaczyć z zależności:

$$\varepsilon_{mg} = \frac{V_{pmg}}{V} \quad (2.5)$$

$$\varepsilon_g = \frac{V_{pg}}{V_g} \quad (2.6)$$

gdzie: V_{pmg} – objętość przestrzeni międzygranulkowych, m^3 ,
 V_{pg} – objętość porów w granulkach, m^3 ,
 V_g – sumaryczna objętość granulek, m^3 ,
 V – całkowita objętość złoża, m^3 .

Porowatość ogólna (całkowita) złoża może być wyznaczona ze wzoru:

$$\varepsilon = \frac{V_{pg} + V_{pmg}}{V} = \frac{V_{pg}}{V} + \frac{V_{pmg}}{V} = \frac{V_{pg}}{V} + \varepsilon_{mg} \quad (2.7)$$

Uwzględniając zależność na całkowitą masę złoża:

$$m = \rho_n \cdot V = \rho_g \cdot V_g \quad (2.8)$$

$$V_g = \frac{\rho_n}{\rho_g} V \quad (2.9)$$

$$V_{pg} = \varepsilon_g \cdot V_g = \varepsilon_g \frac{\rho_n}{\rho_g} V \quad (2.10)$$

stąd:

$$\varepsilon = \varepsilon_g \frac{\rho_n}{\rho_g} + \varepsilon_{mg} = \varepsilon_g \frac{\frac{m}{V}}{\frac{m}{V_g}} + \varepsilon_{mg} = \varepsilon_g \frac{V_g}{V} + \varepsilon_{mg} = \varepsilon_g \frac{V - V_{pmg}}{V} + \varepsilon_{mg} = \quad (2.11)$$

$$= \varepsilon_g \left(1 - \frac{V_{pmg}}{V}\right) + \varepsilon_{mg} = \varepsilon_g (1 - \varepsilon_{mg}) + \varepsilon_{mg} = \varepsilon_g + \varepsilon_{mg} - \varepsilon_g \cdot \varepsilon_{mg}$$

gdzie ρ_g – gęstość granulek, kg/m^3 .

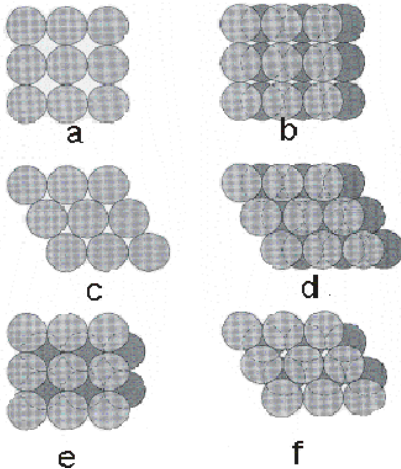
Porowatości ε_g i ε_{mg} są funkcjami gęstości ułożenia cząstek w odpowiedniej objętości:

ε_{mg} – gęstości ułożenia granulek w całej objętości złoża,

ε_g – gęstości ułożenia ziaren materiału w granulach.

Porowatość międzygranulkowa ε_{mg} jest funkcją szeroko pojętego składu ziarnowego granulatu, zależnego zarówno od właściwości surowca, jak i warunków prowadzenia procesu, natomiast porowatość samych granulek ε_g uzależniona jest od składu ziarnowego surowca oraz gęstości ułożenia ziaren, co również zależy od parametrów procesowo-aparaturowych.

Teoretyczne możliwości upakowania jednakowej wielkości ziaren kulistych w złożu przedstawiono na rys. 2.3 [2.4].



Porowatość złoża ε					
a	b	c	d	e	f
0.476	0.395	0.395	0.302	0.260	0.260

Rys. 2.3. Możliwe ułożenia jednowymiarowych kul w złożu (źródło: [2.4]):

Fig. 2.3. Possible distribution of mono-sized spheres in the feed (Source: Ref. [2.4])

2.1.3. Opis zbioru ziaren

Rzeczywiste układy ziarniste to z reguły zbiory cząstek o różnych wymiarach. Jeżeli różnica między wymiarami charakterystycznymi cząstki największej i najmniejszej jest nieduża, to średni wymiar cząstek można określić jako ich średnią arytmetyczną lub geometryczną:

$$d_s = \frac{d_{\min} + d_{\max}}{2} \quad (2.12)$$

$$d_s = \sqrt{d_{\min} \cdot d_{\max}} \quad (2.13)$$

Jeżeli różnica między $d_{\min}$ i $d_{\max}$ jest duża, aby określić tzw. średnicę zastępczą zbioru ziaren, należy dokonać podziału próbki materiału na frakcje, ustalając udziały masowe poszczególnych frakcji rozmiarowych x_i . Do obliczania średnicy zastępczej można wykorzystać wzory:

– Shinara

$$d_s = \sum_{i=1}^n x_i \cdot d_{\dot{s}ri} \quad (2.14)$$

– Leva

$$\frac{1}{d_s} = \sum \frac{x_i}{d_{\dot{s}ri}} \quad (2.15)$$

w których $d_{\dot{s}ri}$ jest średnią arytmetyczną granicznych wymiarów frakcji i .

Stosuje się również inne średnice zastępcze wyznaczane w oparciu o inne kryteria np.:

– średnica zastępcza średniego ziarna z objętości:

$$\frac{1}{d_{sv}} = \sqrt[3]{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{d_{\dot{s}ri}^3}} \quad (2.16)$$

– średnica Sautera

$$d_{sS} = \frac{6 \cdot V_s}{A_s} \quad (2.17)$$

gdzie: A_s i V_s oznaczają odpowiednio powierzchnię i objętość zbioru ziaren.

Średni wymiar ziarna bądź średnica zastępcza zbioru ziaren różnej wielkości nie jest najczęściej wystarczającym parametrem do jego pełnego zdefiniowania. Taki sam średni wymiar można bowiem uzyskać dla różnych składów mieszaniny ziaren.

Pełnych informacji o wielkości ziaren w zbiorze dostarcza tzw. skład granulometryczny, który ogólnie oznacza rozkład częstości występowania wyróżnionej cechy ziaren (liczby, powierzchni, objętości, masy) w funkcji ich średnicy.

W zależności od przyjętej cechy otrzymuje się rozkład ilościowo-rozmiarowy, objętościowo-rozmiarowy, masowo-rozmiarowy itd.

Do opisu krzywych rozkładu granulometrycznego wykorzystuje się często rozkłady zmiennej losowej w rachunku prawdopodobieństwa. Dla rozkładów symetrycznych stosuje się najczęściej rozkład normalny (Gaussa) opisany równaniem:

$$f(d) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{(d - \bar{d})^2}{\sigma^2}\right) \quad (2.18)$$

Gdy rozkład zbioru cząstek nie ma charakteru symetrycznego, można do jego opisu zastosować funkcję rozkładu logarytmiczno-normalnego:

$$f(d) = \frac{1}{\sigma_{\lg} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{(\lg d - \lg \bar{d})^2}{\sigma_{\lg}^2}\right) \quad (2.19)$$

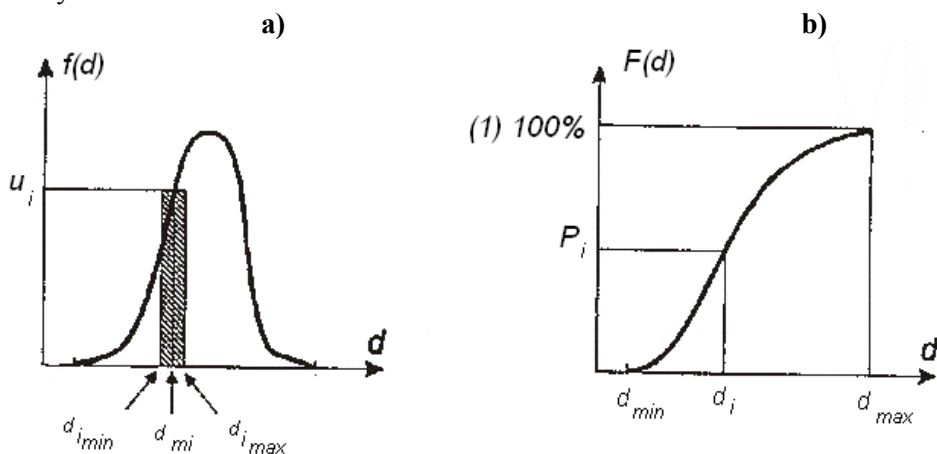
Do przedstawienia składu granulometrycznego stosuje się najczęściej tzw. krzywe skumulowanego składu ziarnowego (dystrybuanty rozkładu), które w przypadku rozkładu normalnego można opisać funkcją postaci:

$$F(d) = \int_0^d \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{(d - \bar{d})^2}{\sigma^2}\right) dd \quad (2.20)$$

gdzie: $\bar{d}$ – średni wymiar cząstki,
 σ – odchylenie standardowe.

Całkowanie równania (2.20) przeprowadza się numerycznie.

Przykładowe krzywe gęstości rozkładu i rozkładu sumarycznego przedstawia rys. 2.4.



Rys. 2.4. Krzywa gęstości rozkładu (a) i rozkładu sumarycznego (b)
 Fig. 2.4. Density distribution (a) and cumulative distribution (b)

Rozkład skumulowany dobrze opisują również funkcje o znacznie prostszej postaci jak:

– funkcja Gatesa-Gaudina-Schumanna (GGS):

$$F(d) = \left(\frac{d}{d_{\max}} \right)^m \quad (2.21)$$

– funkcja Rosina-Rammlera-Sperlinga (RRS):

$$F(d) = 1 - \exp \left(- \left(\frac{d}{d^*} \right)^m \right) \quad (2.22)$$

gdzie: d^* – charakterystyczny wymiar ziarna, dla którego wartość funkcji

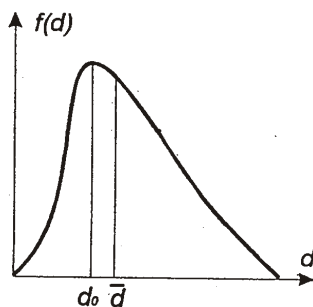
$$F(d) = 1 - \frac{1}{e} \approx 63.2 \quad (2.23)$$

e – podstawa logarytmów naturalnych.

Wykresem funkcji RRS w układzie podwójnie logarytmicznym jest prosta.

Znajomość gęstości rozkładu lub rozkładu sumarycznego pozwala na określenie innych stosowanych średnic charakteryzujących zbiór cząstek takich jak:

- średnica cząstki najczęściej występującej w danym zbiorze (mediana) – d_o (rys. 2.5),
- średnica odpowiadająca określonej wartości sumy rozkładu, przykładowo d_{50} , d_{80} , d_{95} .



Rys. 2.5. Mediana (d_o) i średni rozmiar ziarna ($\bar{d}$)

Fig. 2.5. Median (d_o) and mean particle size ($\bar{d}$)

Do opisu składu granulometrycznego może być również stosowana teoria momentów statystycznych [2.5, 2.6]. Wykorzystywane są w tym celu momenty zwykłe (zerowe) oraz momenty centralne. Dla dyskretnej zmiennej losowej, jakim jest wymiar cząstki, moment zerowy rzędu k jest określony wzorem:

$$m_k = \sum_{i=1}^n d_{sri}^k \cdot x_i \quad (2.24)$$

Moment zerowy pierwszego rzędu ($k = 1$) jest wartością oczekiwaną zmiennej losowej, czyli średnim rozmiarem cząstek w zbiorze.

Moment centralny rzędu k dla dyskretnej zmiennej losowej określa zależność:

$$M_k = \sum_{i=1}^n (d_{sri} - m_1)^k \cdot x_i \quad (2.25)$$

Moment centralny pierwszego rzędu jest zawsze równy zero ($M_1 = 0$), natomiast rzędu drugiego jest równy wariancji rozkładu (σ^2), a więc kwadratowi odchylenia standardowego:

$$M_2 = \sigma^2 = \sum_{i=1}^n (d_{sri} - m_1)^2 \cdot x_i \quad (2.26)$$

Momenty centralne trzeciego i czwartego rzędu służą do obliczenia współczynników:

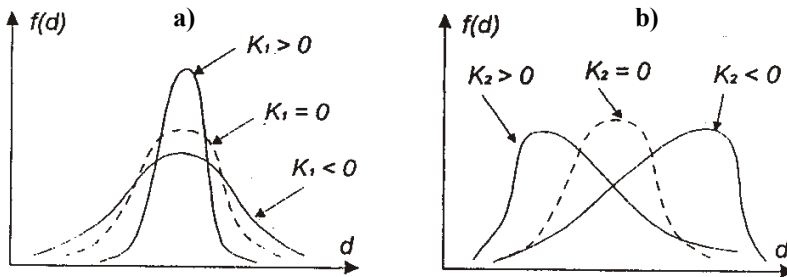
– spłaszczenia (koncentracji)

$$K_1 = \frac{M_4}{(M_2)^2} - 3 \quad (2.27)$$

oraz asymetrii (skośności)

$$K_2 = \frac{M_3}{(M_2)^{3/2}} \quad (2.28)$$

Wartość współczynnika spłaszczenia dla rozkładu normalnego wynosi $K_1 = 0$. Krzywe o ostrzejszych wierzchołkach niż normalne (przy tej samej wartości oczekiwanej) mają dodatnie wartości współczynników spłaszczenia, a krzywe bardziej płaskie – wartości ujemne. Dla krzywej rozkładu normalnego współczynnik asymetrii ma wartość $K_2 = 0$. Dla wartości $K_2 < 0$ krzywe odchylone są w prawo, a dla $K_2 > 0$ w lewo od krzywej rozkładu normalnego. Układ krzywych gęstości rozkładu przy różnych wartościach współczynników K_1 i K_2 przedstawiono na rys. 2.6.



Rys. 2.6. Układ krzywych gęstości rozkładu dla różnych wartości współczynnika koncentracji K_1 (a) i asymetrii K_2 (b)

Fig. 2.6. Density distributions curves for different values of the concentration K_1 (a) and asymmetry K_2 (b) coefficients

Zastosowanie teorii momentów pozwala na precyzyjny i w miarę prosty opis składów granulometrycznych różnorodnych materiałów ziarnistych o dowolnych rozmiarach i rozkładach.

W pracy zastosowano teorię momentów do opisu składów ziarnowych zarówno surowców wykorzystywanych do badań granulacji, jak i produktu wytworzonego w czasie procesu.

2.1.4. Wilgotność materiału

Zawartość cieczy (wody) w materiale ziarnistym istotnie wpływa na jego właściwości i zachowanie w czasie trwania określonych procesów (transport, dozowanie, składowanie, przetwarzanie itp.) W zależności od zawartej wilgoci materiały sypkie można podzielić na:

- suche – zawierające tylko wodę krystalizacyjną
- powietrzno-suche – zawierające wodę krystalizacyjną oraz higroskopijną
- wilgotne – zawierające dodatkowo wodę w stanie wolnym.

W procesie mokrej granulacji obecność cieczy (najczęściej wody) jest niezbędna dla zaistnienia sił wiążących między poszczególnymi ziarnami, koniecznych do utworzenia aglomeratów. Zawartość tej cieczy w materiale drobnodziarnistym istotnie wpływa na przebieg procesu i w konsekwencji na właściwości wytworzonego granulatu. Produkt końcowy zawiera więc określoną ilość cieczy, której dalsza obecność jest na ogół niepożądana i należy ją całkowicie lub częściowo usunąć. Odprowadzenie nadmiaru cieczy wymaga stosowania energochłonnego procesu suszenia, stąd bardzo istotnym zagadnieniem jest optymalizacja ilości dodawanej cieczy.

2.1.5. Zwilżanie i kąt zwilżania

Kropla na powierzchni ciała stałego (lub ciekłego) może się mniej lub bardziej rozpyływać, co uzależnione jest od sił międzycząsteczkowych ciała stałego i cieczy. Jeżeli cząsteczki cieczy są silniej przyciągane przez cząsteczki ciała stałego, wówczas ciecz będzie się bardziej rozpyływać na powierzchni ciała stałego i mówimy, że ciecz zwilża powierzchnię ciała stałego. Jeżeli natomiast cząsteczki cieczy są słabo przyciągane przez cząsteczki ciała stałego, a występują silne oddziaływania między cząsteczkami cieczy, wówczas ciecz nie zwilża powierzchni ciała stałego. Miarą zwilżalności jest kąt ϑ utworzony przez powierzchnię ciała stałego i styczną do powierzchni cieczy w punkcie stykających się faz. Kąt ϑ nazywany kątem zwilżania charakteryzuje oddziaływania między cieczą a powierzchnią ciała stałego. Równowagę sił powierzchniowych na granicy faz ciało stałe-ciecz określa równanie Younga [2.7].

$$\sigma_{\beta} = \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha}\cos\vartheta \quad (2.29)$$

gdzie: σ_{α} – napięcie powierzchniowe fazy α (ciała stałego),

σ_{β} – napięcie powierzchniowe fazy β (cieczy),

$\sigma_{\alpha\beta}$ – napięcie międzyfazowe (napięcie powierzchniowe na granicy faz skondensowanych).

Z równania (2.29) można wyznaczyć kąt zwilżania ϑ :

$$\cos \vartheta = (\sigma_{\beta} - \sigma_{\alpha\beta}) / \sigma_{\alpha} \quad (2.30)$$

Gdy kąt $\vartheta = 0$, ciecz całkowicie zwilża ciało stałe, natomiast gdy kąt $\vartheta = 180^\circ$, nie występuje adhezja i ciecz nie zwilża ciała stałego.

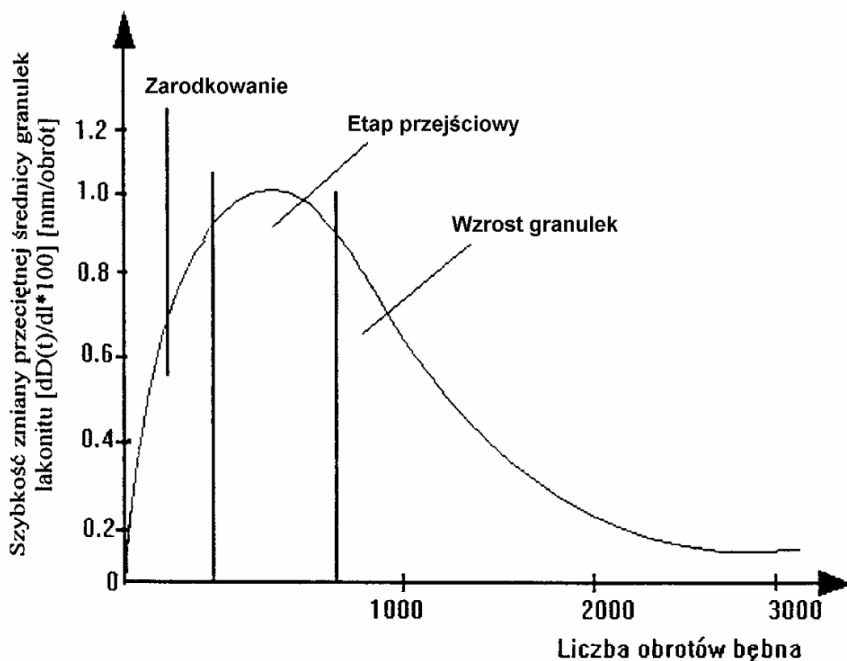
2.2. Literatura

- [2.1] H. Błański, B. Młodziński, Aparatura Przemysłu Chemicznego, WNT, Warszawa 1971.
- [2.2] J. Boss, Mieszanie materiałów ziarnistych, PWN, Warszawa 1987.
- [2.3] A. Obraniak, T. Gluba, A Model of tumbling agglomeration in rotary drum, The 5th International Conference for Conveying and Handlings of Particulate Solids (27-31.08), Sorrento, Italy, 2006.
- [2.4] W. Pietsch, Agglomeration Processes, VCH, 2001.
- [2.5] W.W. Kafarow, Metody cybernetyczne w chemii i technologii chemicznej, WNT, Warszawa 1979.
- [2.6] S.L. Achnazarowa, W.W. Kafarow, Optimalizacja badań w chemii i technologii chemicznej, WNT, Warszawa 1982.
- [2.7] R. Andrzejewski, W. Gutowski, Fizyczne własności pyłów, Wyd. Śląsk, Katowice 1968.

3. MECHANIZMY POWSTAWANIA I WZROSTU AGLOMERATÓW

Zagadnienia dotyczące warunków powstawania zarodków, a następnie wzrostu aglomeratów były tematem wielu prac badawczych. Z uwagi na wielką różnorodność stosowanych metod granulacji, wykorzystywanych materiałów badawczych, a także warunków prowadzenia procesu uzyskane wyniki nie zawsze są spójne.

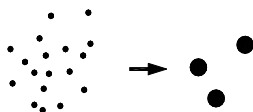
W jednej z pierwszych prac, dotyczących granulacji metodą otaczania Kapur i Fuerstenau [3.1] analizowali zmianę szybkości wzrostu granulek w czasie trwania procesu. Otrzymana krzywa, przedstawiona na (rys. 3.1), pozwoliła na wydzielenie trzech zasadniczych etapów powstawania granulek: *etapu zarodkowania*, gdzie szybkość przyrostu średnicy granulek rośnie, *etapu wzrostu kulistej granulki*, w którym prędkość ta maleje i w końcu ustala się na pewnej wartości. Przejście od obszaru wzrostu szybkości do obszaru spadku nie następuje w sposób gwałtowny. Na rysunku widać, iż krzywa osiąga swoje maksimum, a następnie zaczyna opadać w sposób łagodny. Obszar znajdujący się w okolicy maksymalnej wartości autorzy nazwali *etapem przejściowym*.



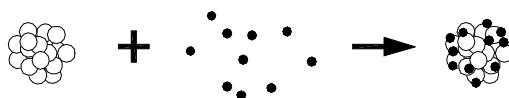
Rys. 3.1. Szybkość wzrostu średniej średnicy cząstek produktu (źródło: [3.1])
Fig. 3.1. The growth rate of mean particle diameter of the product (Source: Ref. [3.1])

Powstawanie i wzrost granulek jest złożonym procesem, na który składa się kombinacja kilku współistniejących mechanizmów. Sastry i Fuerstenau [3.2] usystematyzowali te mechanizmy i potwierdzili w przeprowadzonych badaniach. Zaproponowane przez nich mechanizmy przedstawiono na rys. 3.2:

a) tworzenie zarodków:



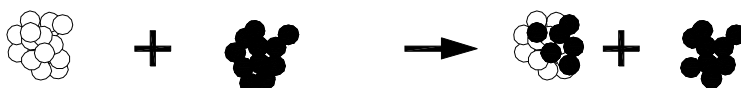
b) nawarstwianie granulek:



c) koalescencja:



d) przenoszenie cząstek przez ścieranie:



e) przyłączanie okruchów granulek:



Rys. 3.2. Mechanizmy wzrostu granulek (źródło: [3.2])

Fig. 3.2. Mechanisms of agglomerate growth (Source: Ref. [3.2])

Na początku procesu granulacji przesypowej nawilżonego materiału, podczas kilku pierwszych obrotów bębna występują mechanizmy zwane zarodkowaniem (nukleacją). Polegają one na tworzeniu się drobnych zarodków granulek z wilgotnego materiału na skutek istnienia sił przyciągania kapilarnego w zbiorze wilgotnych cząstek. Tak powstałe aglomeraty mogą się następnie ze sobą łączyć w wyniku wielokrotnych zderzeń w przesypującym się wsadzie. Zjawisko to zwane jest koalescencją i przyczynia się do zmniejszenia ogólnej liczby granulek i nieciągłych zmian ich

masy. Pewnym przedłużeniem procesu koalescencji jest kruszenie i przyłączanie okruchów granulek. Nietrwałe aglomeraty ulegają rozbiciu na mniejsze o większej wytrzymałości, które dalej w wyniku zderzeń przyłączają się do większych granulek. Mechanizm ten powoduje nieciągłe zmiany liczby granulek i ich masy. Powoduje również, że większe granulki rosną szybciej. Innym modelem wzrostu granulek wskazywanym przez Sastry i Fuerstenau jest ścieranie. W czasie zderzeń granulek następuje wymiana pewnych partii materiału przez kontaktujące się powierzchnie. Mechanizm ten nie prowadzi do zmiany ogólnej liczby granulek, lecz skutkuje ciągłą zmianą ich masy. Można wyróżnić jeszcze model nawarstwiania, występujący głównie w procesie ciągłym, polegający na zbieraniu przez ukształtowane już granulki dodawanego do granulatora materiału.

Coraz częściej pojawia się jednak pogląd, że granulacja jest kombinacją tylko trzech rodzajów mechanizmów, przedstawionych na rys. 3.3 [3.3, 3.4, 3.5, 3.6]:

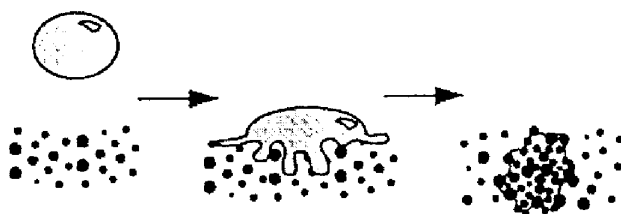
- *nawilżania i nukleacji*, gdzie ciecz kontaktuje się z suchym materiałem i rozprzestrzenia się w złożu, skutkując powstaniem zarodków granulacji,
- *zagęszczania i koalescencji*, gdzie zderzenia między dwoma granulkami, granulkami i złożem lub granulkami i ściankami urządzenia prowadzą do zagęszczania i wzrostu granul,
- *ścierania i kruszenia*, gdzie w wyniku zderzeń dochodzi do wymiany porcji materiału i rozbijania słabych granulek.

Takie podejście jest krokiem w kierunku uproszczenia teoretycznego opisu całego procesu granulacji.

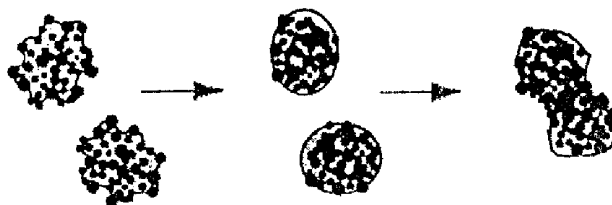
Istotnym etapem granulacji, od którego zależy dalszy przebieg procesu, jest nawilżanie materiału proszkowego i wywołana nim nukleacja.

Nawilżanie i nukleacja jest procesem doprowadzania cieczy wiążącej do kontaktu z suchym proszkiem i równoczesne rozprowadzanie cieczy wewnątrz proszku. Ten ważny etap w granulacji jest rzadko identyfikowany i oddzielany od innych efektów, takich jak koalescencja i ścieranie, stąd wiedza o przebiegu i kontroli procesu nukleacji jest ograniczona. Strefa nukleacji lub strefa nawilżania definiowana jest jako obszar, gdzie ciecz wiążąca i powierzchnia proszku kontaktują się i formują wstępne zarodki [3.7]. Rozkład wielkości tych wstępnych zarodków zależy od procesów występujących w strefie nukleacji, chociaż inne procesy mające miejsce w granulatorze, jak mieszanie mechaniczne, mogą następnie zmieniać ten rozkład [3.8].

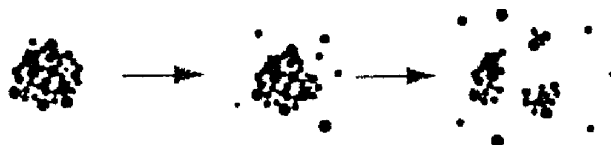
a) Nawilżanie i nukleacja



b) Zagęszczanie i koalescencja



c) Ścieranie i kruszenie



Rys. 3.3. Mechanizmy wzrostu granul, nowe podejście (źródło: [3.3])

Fig. 3.3. Mechanisms of agglomerate growth, modern approach (Source: Ref. [3.3])

W strefie nukleacji najważniejsze są dwa procesy:

- formowanie zarodków, które jest funkcją termodynamiki i kinetyki nawilżania,
- dyspersja środka wiążącego (efektywność mieszania proszku i cieczy), która jest funkcją zmiennych procesu.

Zagadnienia termodynamiki nawilżania sprowadzają się do dwóch głównych problemów: kąta kontaktu między ciałem stałym i cieczą (kąta zwilżania) i stopnia rozproszenia fazy stałej i ciekłej.

Badania granulacji prowadzone dla różnych kątów zwilżania ciała stałego cieczą wykazały, że zmiany te wpływają istotnie na charakterystyki granulowanego produktu.

Aulton i Banks [3.9], badając granulację w złożu fluidalnym proszków o różnych kątach zwilżania, stwierdzili, że jeżeli kąt zwilżania proszku wzrastał (zwilżalność obniżała się), to przeciętny wymiar granул obniżał się.

Badania dotyczące zwilżalności proszków przeprowadzili również m.in. Jaiyeoba i Spring [3.10] oraz Gluba et al. [3.11], uzyskując podobne zależności.

Do opisu etapu nawilżania i nukleacji można zastosować swobodną energię powierzchniową [3.8], zgodnie z którą miarą tendencji układu ciecz-ciało stałe do rozprzestrzeniania się w sobie jest współczynnik rozproszenia λ , odniesiony do pracy adhezji i kohezji, wyrażonych zależnościami:

$$- \text{praca kohezji dla ciała stałego: } W_{CS} = 2\gamma_{SV} \quad (3.1)$$

$$- \text{praca kohezji dla cieczy: } W_{CL} = 2\gamma_{LV} \quad (3.2)$$

$$- \text{praca adhezji dla granicy faz: } W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3.3)$$

gdzie: γ – energia swobodna powierzchni,

indeksy L , S i V oznaczają odpowiednio ciecz, ciało stałe i fazę parową.

Praca kohezji jest pracą wymaganą do oddzielenia jednostkowej powierzchni od granicy faz. Współczynnik rozproszenia λ jest różnicą między pracą adhezji i kohezji i wskazuje, czy rozproszenie jest termodynamicznie korzystne.

Można wyróżnić trzy rodzaje wzajemnego rozproszenia ciała stałego i cieczy:

- ciecz może rozpraszać się w ciele stałym (λ_{LS}) i tworzyć film powierzchniowy,
- ciało stałe może się rozpraszać w cieczy lub do niej przywierać (λ_{SL}), ale nie pojawia się formowanie filmu,
- zarówno ciecz i ciało stałe mają wysoką pracę kohezji i powierzchnia międzyfazowa ciało stałe-ciecz będzie minimalizowana.

Współczynnik rozproszenia dla każdej fazy może być obliczony, stosując równania [3.12]:

$$\lambda_{LS} = W_A - W_{CL} \quad (3.4)$$

$$\lambda_{SL} = W_A - W_{CS} \quad (3.5)$$

Rozproszenie będzie pojawiać się samorzutnie, gdy współczynnik rozproszenia jest dodatni.

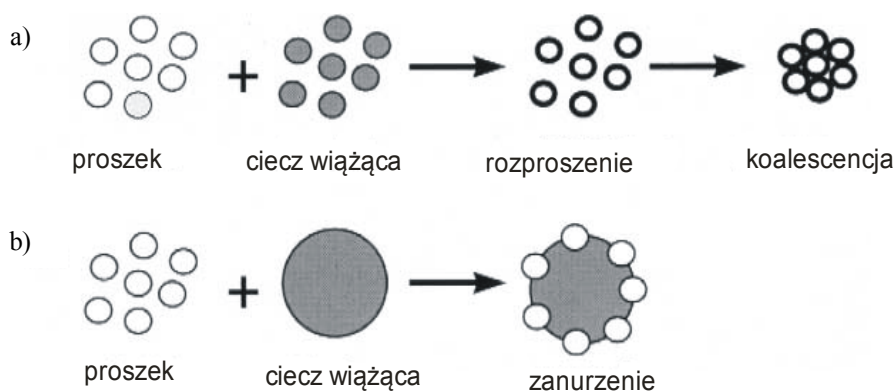
Rowe [3.13] postawił hipotezę, że występują dwa sposoby tworzenia zarodków zależne od wartości współczynnika rozproszenia. Kiedy λ_{LS} jest dodatnie, ciecz wiążąca będzie się rozpraszać, tworzyć film na powierzchni proszku i będą tworzone mostki cieczowe pomiędzy najbardziej zbliżonymi cząstkami, tworząc mocną, zagęszczoną granulę. Kiedy λ_{SL} jest dodatnie, wiązania będą tworzone tylko tam, gdzie ciecz i proszek zetkną się początkowo, ponieważ ciecz nie będzie się rozpraszać lub tworzyć filmu. Granule tworzone w tym przypadku mają mało wiązań i w konsekwencji będą słabe i bardziej porowate.

Badania prowadzone przez Krycer'a i Pope'a [3.14] oraz Zajic'a i Buckton'a [3.15] potwierdzają, że różnice właściwości granul mogą być skorelowane współczynnikiem rozproszenia.

3.1. Kinetyka formowania zarodków

W czasie procesu nawilżania ciecz penetruje do porów powierzchniowych proszku, formuje zarodki i migruje na zewnątrz, kiedy zarodki rosną.

Schaefer i Mathiesen [3.16] dla granulacji ze stopu zaproponowali dwa różne mechanizmy nukleacji, zależne od względnego rozmiaru kropli cieczy wiążącej i ziaren materiału (rys. 3.4).



Rys. 3.4. Mechanizm formowania zarodków zależny od względnych wymiarów kropli i ziaren materiału: a) mechanizm rozpraszania, b) mechanizm zanurzenia (źródło: [3.16])

Fig. 3.4. The nucleation formation mechanism may depend of the relative sizes of the droplet to primary particle size. a) Distribution mechanism, b) Immersion mechanism (Source: Ref. [3.16])

Jeżeli kropla jest duża w porównaniu do rozmiarów ziaren, nukleacja będzie zachodziła przez zanurzanie drobnych ziaren w dużych kroplach. Otrzymuje się wtedy zarodki z wypełnionymi porami. Nukleacja przy relatywnie małych kroplach będzie zachodzić poprzez rozłożenie kropli na powierzchni ziaren, które będą się następnie łączyć. To będzie sprzyjać powstawaniu zarodków, które mogą mieć uwięzione wewnątrz powietrze.

Mechanizmy te zostały rozszerzone na mokrą granulację w mieszalnikach szybkoobrotowych przez Scott'a et al. [3.17].

W przypadku zanurzania (*immersion*) ciecz wiążąca kontaktuje się jednokrotnie z proszkiem, penetruje do porów kapilarnych, dając wysoko nasycone cieczą aglomeraty początkowe. Kinetyczne modele zarodkowania w wyniku mechanizmu zanurzania przedstawili Hounslow et al. [3.18].

Brak jest modeli dla przypadku wprowadzania kropli do proszku (*imbition*), ale istnieje teoria dla penetracji pojedynczej kropli do porowatego materiału [3.19].

Stwierdzono, że czas penetracji cieczy w materiale zależy zarówno od termodynamiki nawilżania (reprezentowanej przez napięcie adhezji ($\gamma_{LV} \cos \theta$), jak i kinetyki nawilżania (ściśle uzależnionej od lepkości cieczy i efektywnych wymiarów porów w złożu proszku) [3.20].

3.2. Rozproszenie cieczy wiążącej

Stopień rozproszenia cieczy wiążącej wpływa na jakość mieszaniny proszek-ciecz i jest ściśle uwarunkowany metodą dostarczania cieczy wiążącej. Mort i Tardos [3.4] stwierdzili, że stopień dyspersji cieczy wiążącej odbija się na składzie ziarnowym produktu. Jeżeli wszystkie granulki zawierają taką samą ilość cieczy wiążącej, ich właściwości fizyczne powinny być jednakowe i produkt powinien posiadać wąski rozkład ziarnowy. Jeżeli ciecz wiążąca jest natomiast rozproszona nierównomiernie, niektóre zarodki będą bardziej nasycone niż inne i ich wzrost będzie preferencyjny. Zostało to potwierdzone w badaniach eksperymentalnych przez innych badaczy [3.21÷3.23].

W procesie mokrej granulacji stosowane są najczęściej trzy główne sposoby dostarczania cieczy wiążącej do materiału drobnoziarnistego: wlewanie, rozpylanie za pomocą dysz i podawanie stopionej substancji. Już sama metoda dostarczania cieczy wpływa na końcowe właściwości granul. Wykorzystywane są trzy zmienne operacyjne charakteryzujące parametry dostarczania cieczy wiążącej do złoża: rozkład wielkości kropeł, szybkość dostarczania oraz wielkość strefy natryskiwania. Badania dotyczące wpływu sposobu dostarczania cieczy wiążącej na skład ziarnowy zarodków i w dalszej kolejności granul są rzadko prezentowane w literaturze. Knight et al. [3.24] dodawali ciecz wiążącą, (PEG1500) do proszkowego węgla wapniowego w mikserze szybkorotnącym, stosując trzy różne sposoby: wlewanie, rozpylanie i stapianie. Pozostałe warunki prowadzenia procesu były stałe. Stwierdzili, że metoda dodawania cieczy wpływała zarówno na rozkład ziarnowy początkowych zarodków, jak i na mechanizmy wzrostu poszczególnych granul.

Podobne badania przeprowadzili Scott et al. [3.17]. Schaefer i Mathiesen [3.16] stwierdzili podczas granulacji ze stopu, że wzrost wielkości kropeł cieczy wiążącej wpływa na wzrost wymiarów zarodków i szybkość wzrostu granul.

Wielu autorów [3.25÷3.29] znalazło ścisłą korelację pomiędzy wielkością kropeł a rozkładem wielkości zarodków w granulatorach ze złożem fluidalnym. Waldie [3.29] stwierdził, że jedna kropla dąży do formowania jednej granulki o wymiarze proporcjonalnym do wymiaru kropli zgodnie z zależnością:

$$d_d \propto d_g^n \quad (3.6)$$

gdzie: d_g – średnica granulki,

d_d – średnica kropli,

n – współczynnik.

Wartość współczynnika n dla dwóch przebadanych układów proszek-ciecz była bardzo zbliżona i wyniosła: $n = 0.80$ dla 5% roztworu PVP i laktozy oraz $n = 0.85$ dla kulek szklanych. Autor stwierdził, że zależność (3.6) sprawdza się dla szerokiego zakresu wielkości kropli (od 35 do 3000 μm).

Podobne badania dla laktozy i wody wykonali Schaafsma et al. [3.20], otrzymując wartość $n = 0.89$.

Mają miejsce również takie przypadki, kiedy wymiar kropeł ma nieznaczny wpływ na wielkość powstających zarodków. Stwierdzono to na przykład w mikserach szybkorotnących, gdzie wymiar wytwarzanych granul jest prawie niezależny od atomizacji cieczy wiążącej, ponieważ siły tnące podczas intensywnego mieszania niszczą początkowe zlepkki i aglomeraty formowane podczas etapu nukleacji. Wyjątkiem jest tutaj granulacja ze stopu, gdzie lepkość cieczy wiążącej jest bardzo wysoka [3.30].

Warunki nawilżania zmieniają się również w zależności od intensywności dostarczania cieczy wiążącej do materiału proszkowego. Rankell et al. [3.31] granulowali proszek wodorotlenku aluminium i sacharozę w złożu fluidalnym przy zmiennej intensywności dostarczania wody w zakresie od 10 do 25 l/h. Stwierdzili, że początkowa szybkość aglomeracji (nukleacji) wzrastała, jeżeli szybkość natryskiwania cieczą rosła. Podobne wyniki uzyskali również inni badacze dla granulacji w złożu fluidalnym [3.32, 3.33].

Ogólne wnioski wypływające z tych badań są zgodne co do tego, że wzrost szybkości natryskiwania powoduje wzrost średniego wymiaru granul. Dokładne stwierdzenie przyczyn tego stanu rzeczy jest jednak trudne, ponieważ zmianom natężenia natryskiwania towarzyszą zazwyczaj zmiany rozkładu wielkości kropeł w strudze cieczy.

Dyspersja środka wiążącego w materiale ziarnistym uzależniona jest również od efektywności mieszania proszku i cieczy, która zależy od rodzaju stosowanego urządzenia i parametrów jego pracy.

3.3. Ujęcie ilościowe rozkładu cieczy

Pewnej standaryzacji opisu warunków istniejących w tzw. strefie nukleacji, dla różnej skali urządzeń przedstawili Tardos et al. [3.6] oraz Watano et al. [3.34].

Zaproponowali oni określanie warunków dostarczania cieczy wiążącej w oparciu o wartość natężenia dostarczania cieczy odniesioną do wielkości strefy natryskiwania oraz szybkości przemieszczania się proszku przez strefę nawilżania (nukleacji).

Wzrost szybkości przejścia proszku przez strefę nukleacji powoduje zmniejszenie wielkości granul, ponieważ występuje mniejsze prawdopodobieństwo koalescencji kropeł i mniejsza jest objętość cieczy wiążącej dostępna do aglomeracji na jednostkę objętości proszku [3.31].

Litster et al. [3.35] określili ilościowo warunki nawilżania jako funkcję głównych zmiennych operacyjnych, wprowadzając bezwymiarowy strumień zraszania (spray flux) zdefiniowany wzorem:

$$\psi_a = \frac{3\dot{V}}{2\dot{A}d_d} \quad (3.7)$$

gdzie: $\dot{V}$ – objętościowe natężenie przepływu cieczy przez dyszę,

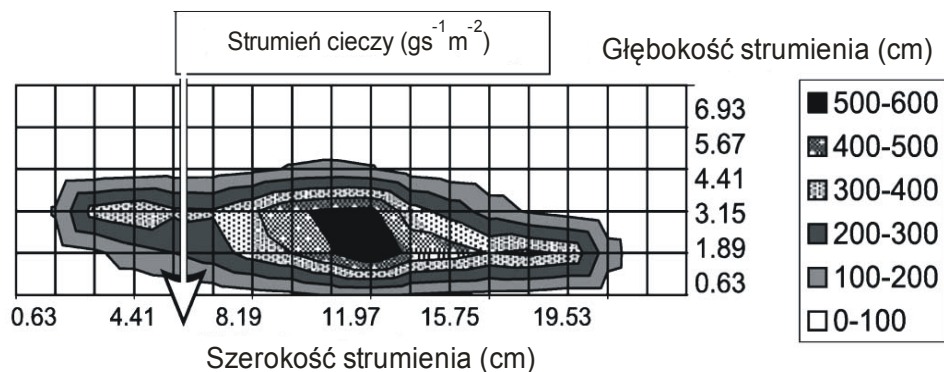
d_d – średni wymiar kropli cieczy,

$\dot{A}$ – prędkość przejścia powierzchni przez strefę zraszania.

Bezwymiarowy strumień zraszania jest miarą pokrycia przez ciecz wiążącą powierzchni proszku. Wysoka wartość strumienia zraszania wskazuje, że strumień cieczy wiążącej jest podawany za szybko w porównaniu do strumienia proszku. Krople będą nakładać się na siebie na powierzchni proszku i łączyć w wyniku koalescencji, dając w rezultacie szerszy rozkład zarodków. Niska wartość strumienia zwilżania oznacza, że każda kropla cieczy spada oddzielnie, a zarodki są zabierane poza strefę natryskiwania, zanim będą ponownie nawilżone przez następną kroplę.

Badania wykazały, że dla $\psi_a \ll 1$ (w praktyce do ok. 0.1) zachodzą idealne warunki nukleacji. Zwiększenie wartości tego parametru powoduje wzrost prawdopodobieństwa zachodzenia na siebie upadających na powierzchnię kropli i ich koalescencji.

W celu określenia jak rozkład strumienia zraszania cieczą wiążącą wpływa na warunki granulacji w bębnie, Wauters et al. [3.36] zaproponowali wyznaczenie bezwymiarowego strumienia zraszania dla różnych części strumienia cieczy, czyli rozkładu strumienia zraszania. W tym celu powierzchnię kontaktu cieczy z proszkiem podzielili na sekcje (odpowiadające pojedynczej kolumnie kuwet), zilustrowane na rys. 3.5. Kolumny te są równoległe do toru ruchu proszku przechodzącego przez strefę natryskiwania cieczą. Bezwymiarowy strumień zraszania jest pojedynczą liczbą, która charakteryzuje cały strumień. Mając pomierzone wartości tego strumienia w całej strudze, wyznaczano rozkład bezwymiarowego strumienia zraszania.



Rys. 3.5. Wykres rozkładu strumienia cieczy wiążącej w g na s i m². Dysza: TP500017, ciśnienie 5 bar (natężenie przepływu 90 ml/min), wysokość położenia dyszy: 13.5 cm. Strzałka wskazuje kierunek, w którym proszek będzie poruszać się w bębnie (źródło: [3.36])

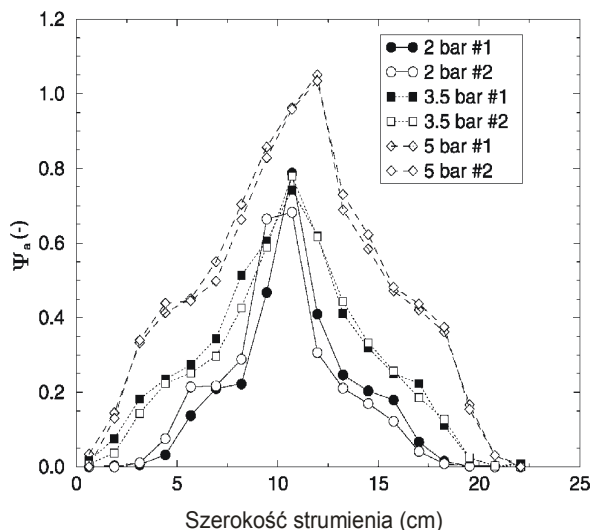
Fig. 3.5. Contour plot of the binder flux distribution in grams of binder per second per square meter. Nozzle: TP500017, pressure: 5 bars (flow rate: 90 ml/min), nozzle height: 13.5 cm. The arrow indicates the direction in which the powder in the drum would move (Source: Ref. [3.36])

Dla każdej kolumny i bezwymiarowy strumień zraszania obliczano wg wzoru:

$$\psi_{a,i} = \frac{3\dot{V}_i}{2\dot{A}_i d_d} \quad (3.8)$$

gdzie $\dot{V}_i$ wyliczano przez sumowanie natężeń przepływu cieczy wiążącej zebranej we wszystkich kuwetach jednej kolumny, $\dot{A}_i$ obliczano poprzez mnożenie prędkości ścianki bębna przez szerokość kolumny, która odpowiada szerokości otworów w kuwetach.

Przykładowe rozkłady strumienia zraszania w funkcji położenia w strefie zwilżania przedstawiono na rys. 3.6.



Rys. 3.6. Bezwymiarowy strumień zraszania, jako funkcja położenia w strefie zwilżania. Dysza TP500017, wysokość umieszczenia dyszy: 13.5 cm, ciśnienie podane w legendzie (źródło: [3.36])

Fig. 3.6. Dimensionless spray flux as a function of position within the spraying zone.

Nozzle used TP500017, nozzle high 13.5 cm, pressure as denoted in the legend (Source: Ref. [3.36])

Na podstawie uzyskanych zależności stwierdzono, że przy stałej wysokości umieszczenia dyszy nad materiałem proszkowym wzrost ciśnienia podawania strumienia cieczy powoduje wzrost maksymalnej wartości bezwymiarowego strumienia zraszania, ale prowadzi do bardziej równomiernego rozkładu cieczy, ponieważ zwiększa się również szerokość obszaru zwilżania. Stwierdzono też, że na rozkład strumienia zraszania ma również wpływ wysokość umieszczenia dyszy nad złożem.

Zaproponowany parametr ψ_a może być używany jako jeden z wyznaczników pomocnych przy sterowaniu procesem nukleacji.

Litster et al. [3.35, 3.37] zaproponowali trzy różne typy (modele) nukleacji: sterowany przez krople, sterowany przez mechaniczną dyspersję i typ pośredni.

W modelu sterowanym przez krople wielkością, która determinuje nukleację, jest wielkość kropli. Krople cieczy wiążącej penetrują do porów złoza proszku prawie natychmiast i rozkład zarodków odzwierciedla rozkład wielkości kropeł. W tym modelu jedna kropla dąży do formowania jednej granuli, jeżeli spełnione są dwa warunki:

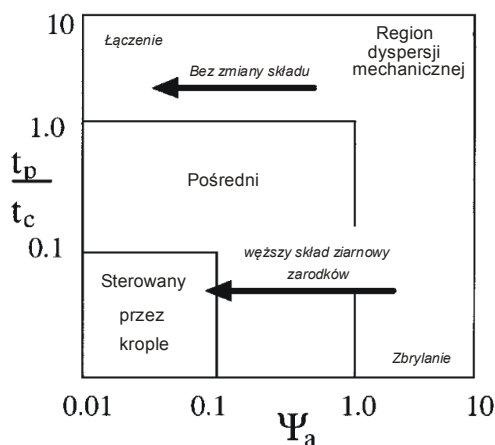
1. przejście proszku przez strefę zraszania musi być wystarczająco szybkie, aby krople, które uderzają w powierzchnię proszku, nie nakładały się na siebie (niskie ψ_a),

2. kropla musi wnikać całkowicie do proszku, zanim mieszanie złoza nie doprowadzi do jej kontaktu z inną częściowo zaabsorbowaną kroplą na powierzchni złoza (szybki czas penetracji kropli).

W modelu dyspersji mechanicznej nukleacja i dyspersja cieczy pojawiają się podczas mechanicznego mieszania wsadu, a więc metoda dostarczania cieczy (wielkość kropli, wysokość umieszczenia dyszy itp.) ma minimalny wpływ na właściwości zarodków.

W modelu pośrednim zarówno dynamika penetracji kropli, jak i wielkość sił tnących są znaczne i w związku z tym proces jest bardzo trudny do kontroli.

Opierając się na tej idei, Hapgood et al. [3.38] zaproponowali wstępną wersję mapy regionów nukleacji przedstawioną na rys. 3.7.



Rys. 3.7. Proponowana mapa obszarów nukleacji

Dla idealnej nukleacji w *obszarze sterowanym przez krople* musi być (a) niska wartość Ψ_a i (b) niska wartość t_p . W *obszarze dyspersji mechanicznej* jeden lub oba warunki nie występują, a dobra dyspersja cieczy wymaga dobrego mechanicznego mieszania (źródło: [3.38])

Fig. 3.7. Proposed nucleation regime map

For ideal nucleation in the *drop-controlled regime*, must have (a) low Ψ_a and (b) low t_p . In the *mechanical dispersion regime*, one or both of these conditions are not met, and good binder dispersion requires good mechanical mixing (Source: Ref. [3.38])

Na osi pionowej odłożono wartość ($\tau_p = t_p/t_c$), gdzie t_p oznacza czas penetracji kropli, a t_c czas cyrkulacji, a na osi poziomej bezwymiarowy strumień zraszania Ψ_a . Czas cyrkulacji t_c jest przedziałem czasu między wyjściem a wejściem porcji proszku do strefy zraszania i jest funkcją modelu przepływu złoża i zawartości materiału w granulatorze.

Czas penetracji kropli t_p dla danego układu może zostać zmierzony bezpośrednio albo wyznaczony na podstawie właściwości materiałów, korzystając z zależności:

$$t_p = 1.35 \frac{V_o^{2/3}}{\varepsilon^2 R_{pore}} \frac{\mu}{\gamma_{LV} \cos \theta_d} \quad (3.9)$$

gdzie: V_o – objętość kropli,

ε ($\bar{d}$) – porowatość złoża proszku,

R_{pore} – promień porów,

μ – lepkość cieczy,

γ_{LV} – napięcie powierzchniowe cieczy,

θ_d – dynamiczny kąt zwilżania cieczy w kapilarach ciała stałego.

Dalszy wzrost granul w trakcie procesu następuje na skutek zderzania się i zlepiania cząstek w czasie ruchu złoża w granulatorze. Połączenie się dwóch dużych granul jest określane jako koalescencja, natomiast przyklejanie drobnego materiału do powierzchni dużych, istniejących wcześniej granul, jako nawarstwianie. Rozróżnienie tych dwóch procesów jest zależne od granicznej wielkości ziaren uznawanych już za granulat.

Procesy wzrostu mogą zaczynać się już w momencie, gdy ciecz wiążąca jest dodawana do proszku, a więc jednocześnie z procesem nawilżania i nukleacji i mogą trwać nadal po zakończeniu dodawania cieczy.

Zderzenie między dwoma granulami może skutkować trwałą lub nietrwałą koalescencją. Zależy to od wielu czynników obejmujących właściwości mechaniczne granul oraz dostępność (dyspozycyjność) cieczy wiążącej na powierzchni granul lub w jej pobliżu. Podczas dalszego procesu (mieszania, przesypywania itp.) granule stopniowo zagęszczają się, co zwiększa saturację ich porów cieczą, a także zmienia ich właściwości mechaniczne.

W literaturze opisano wiele modeli teoretycznych służących do przewidywania, czy dwie zderzające się cząstki połączą się ze sobą [3.39÷3.48].

Modele te zawierają bardzo dużo różnych założeń dotyczących właściwości mechanicznych cząstek, jak również charakterystyki granulowanego złoża.

Do modelowania koalescencji przyjmowane są dwa, zasadniczo różne podejścia [3.49]. Pierwsza grupa modeli przyjmuje, że granule mają swobodę ruchu oraz że istotne są ich właściwości sprężyste. Koalescencja zachodzi tylko wtedy, gdy energia kinetyczna zderzenia jest całkowicie rozproszona; w przeciwnym przypadku granule

będą od siebie odskakiwać. Zakłada się ponadto, że jeżeli początkowe zderzenie skutkuje koalescencją, to żadne z następnych zderzeń nie będzie w stanie ponownie rozdzielić granulek.

Druga grupa modeli przyjmuje, że efekty sprężyste są pomijalne podczas wstępnego zderzenia, ponieważ granule są zwykle z natury plastyczne i fizycznie ograniczone przez otaczające je cząstki. Jednak wszystkie zderzające się granule są w kontakcie przez skończony, ograniczony czas, podczas którego mogą się tworzyć między nimi wiązania. Trwała koalescencja wystąpi tylko wtedy, jeżeli te wiązania są wystarczająco mocne aby oprzeć się rozłączeniu podczas kolejnych zderzeń lub w wyniku sił tnących. Wytrzymałość wiązania jest uzależniona od takich czynników jak początkowa wielkość deformacji plastycznej i czasu, w którym dwie cząstki były w kontakcie.

W rzeczywistości w wielu układach podczas procesu ich granulacji będzie miała miejsce kombinacja czynników z obu tych grup [3.49].

Warunki wzrostu granul zależą między innymi od zdolności do deformacji zderzających się granul oraz od obecności cieczy na lub w pobliżu powierzchni granul.

Wyróżnia się dwa rodzaje zderzeń cząstek: takie, podczas których nie zachodzi żadna lub bardzo mała deformacja granul i takie, gdzie pojawia się znaczna trwała deformacja plastyczna.

Ennis et al. [3.40] modelowali przypadek zderzenia dwóch nieodkształcalnych kul, z których każda była otoczona cienką lepką warstewką.

Stwierdzili, że dla takiego modelu, zderzenia będą skutkować koalescencją wtedy, gdy lepkościowa liczba Stokesa (St_v) będzie mniejsza od pewnej wartości krytycznej (St_v^*):

$$St_v = \frac{8\rho ru}{9\mu} \quad (3.10)$$

$$St_v^* = \left(1 + \frac{1}{e}\right) \ln\left(\frac{h}{h_a}\right) \quad (3.11)$$

gdzie: r – średni harmoniczny promień dwóch kul ($1/r = 1/r_1 + 1/r_2$),

ρ – gęstość granul,

u – połowa względnej prędkości zderzenia,

μ – lepkość cieczy,

e – współczynnik restytucji,

h – grubość warstewki cieczy,

h_a – charakterystyczna wysokość nierówności powierzchni.

St_v jest stosunkiem energii kinetycznej do energii rozproszenia lepkościowego. Podczas granulacji okresowej, wartość St_v wzrasta wraz ze wzrostem wymiarów granul. Wraz z postępem procesu wyróżniono trzy kolejne etapy granulacji. W etapie bezinercyjnym, gdy $St_v \ll St_v^*$, wszystkie zderzenia kończą

się koalescencją bez względu na wymiar zderzających się granul. W dalszym okresie, gdy wymiary granul wzrastają, pojawia się etap inercyjny ($St_v \approx St_v^*$), w którym prawdopodobieństwo koalescencji zależy od wielkości zderzających się granul. W końcu układ wchodzi w etap *powlekania* (*coating*) ($St_v \gg St_v^*$), w którym żadne zderzenie między granulkami nie kończy się koalescencją. Te trzy etapy zostały zaobserwowane w czasie badań w różnych granulatorach [3.40].

Model Ennisa et al. [3.40] jest pierwszym modelem uwzględniającym oddziaływania dynamiczne, takie jak dyssypacja lepkościowa. Jest on jednak słuszny tylko dla nieodkształcalnych, mokrych na powierzchni granul, kiedy siły lepkości są dużo większe niż kapilarne. W układach, gdzie mogą wystąpić duże odkształcenia podczas zderzenia granul, dyssypacja energii zderzenia podczas plastycznej deformacji pomaga koalescencji, a jednocześnie deformacja ta tworzy powierzchnię kontaktu, która pomaga utrzymywać granulki razem.

Opracowano wiele modeli do przewidywania warunków koalescencji odkształcalnych granulek. Ouchijama i Tanaka [3.50, 3.51] badali koalescencję suchych powierzchniowo, odkształcalnych granul w granulatorze bębnowym. Założyli, że siły ściskające działające na każdą parę granul są niezależne od ich rozmiarów, natomiast siły styczne dążące do separacji cząstek są proporcjonalne do objętości granul będących w kontakcie. Przy tych założeniach określili prawdopodobieństwo koalescencji dwóch granul o wymiarach D_1 i D_2 w przeliczeniu na charakterystyczny wymiar graniczny D^* :

$$D^* = A_1 (K^{3/2} \sigma_{st})^a \quad (3.12)$$

gdzie: A_1 i a – stałe, niezależne od wielkości granul dla danego systemu

K – miara odkształcalności granul,

σ_{st} – wytrzymałość na rozciąganie złącza utworzonego między granulami.

Kristensen et al. [3.52] uprościli równanie (3.12), przyjmując, że wytrzymałość połączeń między granulami jest równa wytrzymałości granul na rozciąganie. Dla małych deformacji plastycznych granulek kulistych otrzymali:

$$\sigma_{cr} = A_3 \frac{l_{cr}^3}{(D^*)^{2/a}} \quad (3.13)$$

gdzie: A_3 – stała,

l_{cr} – odkształcenie krytyczne, odniesione do średnicy granul D ($l_{cr} = l_c/D$), występujące przy krytycznych naprężeniach niszczących σ_{cr} .

Równanie (3.13) wskazuje na korelację między zależnością naprężenie-odkształcenie a szybkością wzrostu granul, która jest proporcjonalna do charakterystycznego wymiaru granicznego D^* . Wynika z niego, że granule będą łatwiej ulegać koalescencji, gdy charakteryzują się niskim naprężeniem krytycznym i dużym

odkształceniem krytycznym. Podczas procesu granulacji zwiększające się zagęszczenie granул zwiększa ich wytrzymałość, co zmniejsza ich skłonność do koalescencji. Zagęszczanie powoduje jednak wyciskanie cieczy na powierzchnię granул, co zwiększa ich powierzchniową odkształcalność wystarczającą do pokonania wpływu wzrostu wytrzymałości granул.

Model koalescencji odkształcalnych granул przedstawili Liu et al. [3.48]. Założyli oni, że granule charakteryzują się dwoma parametrami niezależnymi od szybkości odkształcania: modułem sprężystości podłużnej (E) i granicą plastyczności (Y_d). Rozpatrzyli oni dwa przypadki: mokre na powierzchni granulki (rys. 3.8) oraz suche powierzchniowo granule, gdzie ciecz jest wyciskana na powierzchnię wskutek zderzenia.

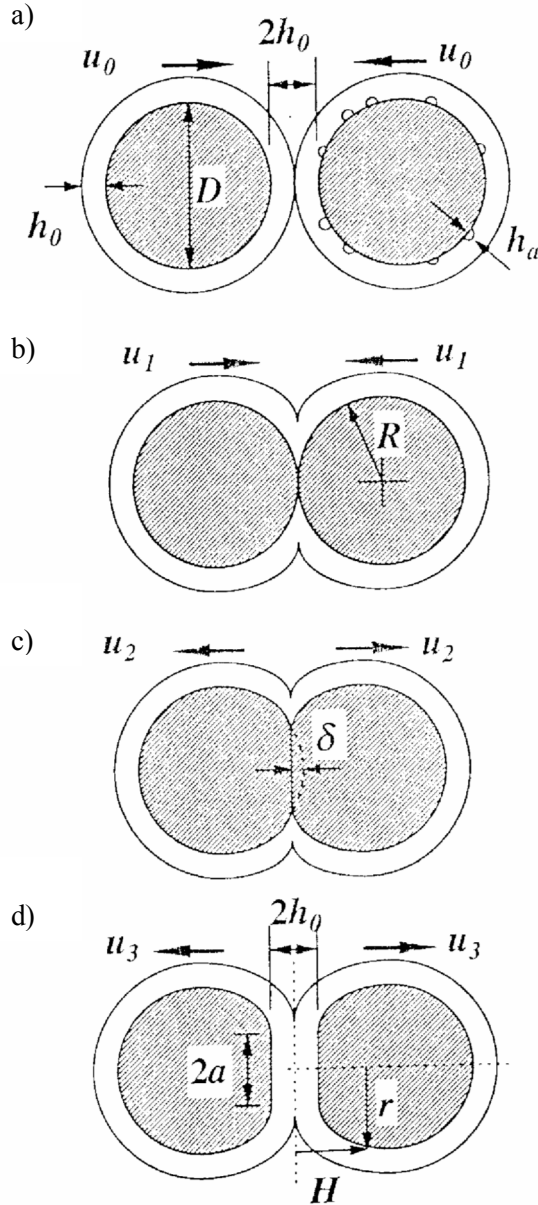
Rozpatrywano zderzenie między mokrymi powierzchniami dwóch granул z prędkością względną $2 u_o$. Przyjęto, że grubość warstewki cieczy jest większa niż powierzchniowe nierówności granул. Stwierdzono, że granule połączą się wskutek koalescencji wtedy, gdy energia kinetyczna zderzenia jest w całości rozpraszana przez straty lepkościowe w powierzchniowej warstewce cieczy oraz wskutek plastycznej deformacji granул. Przyjęto dwie możliwości wystąpienia koalescencji, określone jako typ I i typ II. Koalescencja I typu wystąpi wtedy, gdy połączenie granул jest wynikiem lepkościowego rozproszenia energii w powierzchniowej warstewce cieczy zanim zetkną się powierzchnie granул. Typ II ma miejsce wtedy, gdy granule są zdolne do utrzymania się w połączeniu podczas zderzenia ich powierzchni i odbicia.

Do scharakteryzowania warunków koalescencji przyjęto dwie liczby: liczbę lepkościową Stokesa St_v (3.10) i liczbę deformacji Stokesa St_{def} określoną zależnością:

$$St_{def} = \frac{\bar{m} u_o^2}{2 \bar{D}^3 Y_d} \quad (3.14)$$

gdzie: $\bar{D}$ i $\bar{m}$ – odpowiednio średnia harmoniczna średnica i masa granул,
 u_o – połowa względnej prędkości granulek przed zderzeniem.

Liczba deformacji Stokesa St_{def} jest stosunkiem energii kinetycznej zderzenia do energii odkształcenia plastycznego w granuli. Podobną liczbę deformacji Stokesa wprowadzili Irfan-Khan i Tardos [3.54] do prognozowania maksymalnych wymiarów granул, które mogą przetrwać w polu sił tnących.



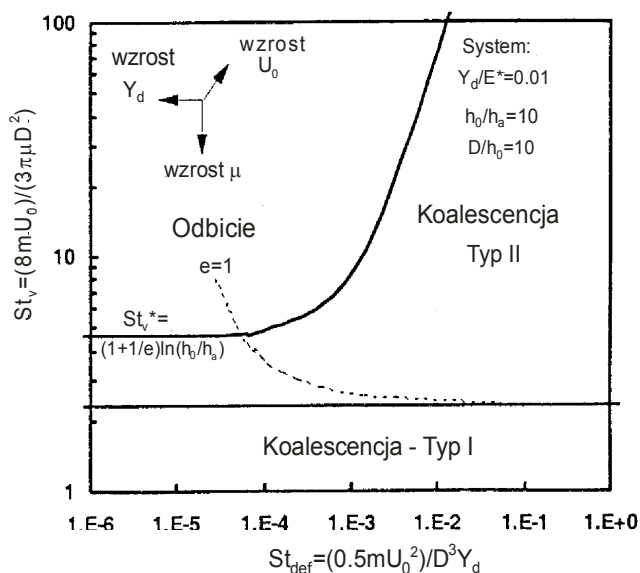
Rys. 3.8. Model użyty do prognozowania koalescencji:

- a) Stadium zbliżenia; b) stadium deformacji; c) stadium wstępnej separacji;
d) stadium końcowej separacji (źródło: [3.48])

Fig. 3.8. Model used to predict coalescence

- a) Approach stage; b) deformation stage; c) initial separation stage;
d) final separation stage (Source: Ref. [3.48])

Opracowane przez Liu et al. [3.48] kryteria koalescencji dla mokrych powierzchniowo, odkształcalnych granул przedstawiono na rys. 3.9.



Rys. 3.9. Wpływ wzrostu początkowej prędkości zderzenia, granicy plastyczności i lepkości cieczy na warunki koalescencji (źródło: [3.48])

Fig. 3.9. Effect of increasing initial impact velocity, yield stress, and liquid viscosity on coalescence behaviour (Source: Ref. [3.48])

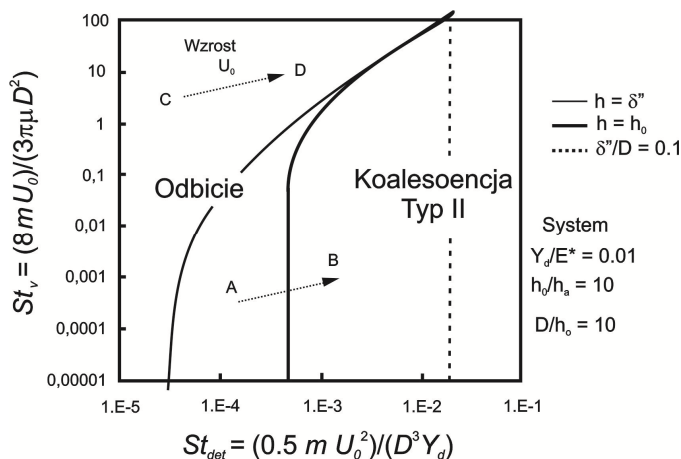
Dla granул mokrych na powierzchni model przewiduje, że przy niskim St_{def} prawdopodobieństwo koalescencji zależy tylko od krytycznej liczby Stokesa St_v^* , zdefiniowanej w modelu Ennisa et al. [3.40]. W tym obszarze wszystkie zderzenia są w pełni sprężyste. Gdy St_{def} wzrasta, obszar koalescencji występuje dla szerszego obszaru St_v , ponieważ występują wtedy trwałe deformacje granул, które pomagają koalescencji, rozpraszając pewną ilość energii zderzenia i tworząc płaską powierzchnię pomiędzy dwoma granулami.

Na rys. 3.10. przedstawiono opracowane przez Liu et al. [3.48] kryteria koalescencji dla przypadku, gdy granule są początkowo suche powierzchniowo. Założono, że warstewka cieczy o stałej grubości h_0 lub zmiennych grubościach δ^* jest wyciskana ze strefy kontaktu w wyniku deformacji podczas zderzenia.

Przy niskich wartościach St_{def} , nie zachodzą trwałe odkształcenia plastyczne i ciecz wiążąca nie jest wyciskana na powierzchnię granул, aby zapobiegać ich odbijaniu. Powyżej krytycznej wartości St_{def} prawdopodobieństwo koalescencji staje się funkcją St_v i St_{def} , podobnie jak dla przypadku mokrej powierzchni.

Model ten, mimo wprowadzenia pewnych rozszerzeń w stosunku do modelu Ennisa, zawiera nadal wiele uproszczeń. Zostały pominięte w nim siły kapilarne, nie uwzględnia się dodatkowych wiązań z powodu wzajemnego blokowania się

granul, a sam model ograniczony jest do przypadków, gdzie obszar deformacji granul jest niewielki.



Rys. 3.10. Zależność St_v od St_{def} przedstawiająca model prognoz koalescencji granul suchych na powierzchni (źródło: [3.48])

Fig. 3.10. St_v vs. St_{def} showing model predictions for coalescence of surface dry granules (Source: Ref. [3.48])

3.4. Warunki wzrostu granul

Zmiany rozkładu ziarnowego granul podczas granulacji są efektem wielu zjawisk, które w zależności od warunków procesowych mogą następować równolegle lub jedno po drugim. Na wykresach prezentujących zmiany przeciętnej średnicy granul w funkcji czasu wyróżniono szereg charakterystycznych zakresów [3.55÷3.57]:

- *nukleacja*, podczas której tworzą się zarodki aglomeratów w czasie dodawania cieczy wiążącej,
- *zakres indukcji*, podczas którego zarodki aglomeratów są umacniane, ale nie rosną znacząco,
- *wzrost koalescencyjny* (region przejściowy), kiedy granule są dostatecznie odkształcalne, aby połączyć się bez obecności cieczy na powierzchni lub, gdy aglomeraty zagęściły się dostatecznie i ciecz została wyciśnięta na powierzchnię,
- *region wzrostu kul*, w którym wzrost granul zachodzi wolno wskutek kombinacji mechanizmów kruszenia, ścierania, nawarstwiania, przemieszczania lub koalescencji,
- *niszczenie i ścieranie*, które może następować w układach, gdzie granule są suche powierzchniowo i słabe.

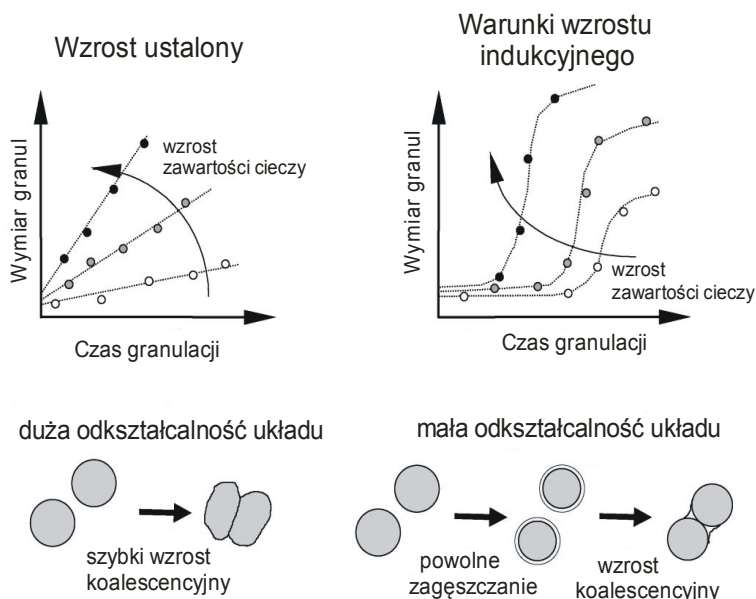
Granice między tymi regionami nie zawsze są wyraźne i są zależne od wielu czynników związanych z właściwościami materiałów biorących udział w procesie i charakterystyką urządzeń [3.58÷3.63].

Iveson i Litster [3.56] zaproponowali dwie szerokie kategorie warunków wzrostu granul, które zaobserwowano zarówno w granulatorach bębnowych, jak i mieszalnikach szybkoobrotowych [3.55, 3.64]:

- *systemy stabilnego wzrostu (steady growth)*, w których wymiary granul wzrastają liniowo z czasem albo przez mechanizm kruszenia i nawarstwiania, albo poprzez koalescencję odkształcalnych granul, które podczas zderzenia tworzą dużą powierzchnię kontaktu,
- *systemy wzrostu indukcyjnego (induction growth)*, w których po utworzeniu zarodków występuje pewien okres zwłoki, podczas którego zachodzi niewielki wzrost. Jeżeli granule zagęszczają się dostatecznie, aby wycisnąć ciecz na powierzchnię, zaczynają one następnie gwałtownie rosnąć, dopóki nie zostanie osiągnięty pewien wymiar krytyczny.

To, który typ wzrostu wystąpi w konkretnym układzie, zależy od odkształcalności granul i szybkości ich zagęszczania. Słabe, odkształcalne granule tworzą podczas zderzenia duże powierzchnie kontaktu, na których może pojawić się ciecz wyciśnięta z wnętrza. Jeżeli połączenie to jest wystarczająco silne, aby oprzeć się siłom rozdzielającym w granulatorze, to taka para granul utworzy nową większą granulę. Takie zachowania prowadzą do systematycznego wzrostu wymiarów granul (stabilny wzrost) i występują głównie w systemach z dużymi cząstkami o wąskim rozkładzie i cieczach wiążących o niskim napięciu powierzchniowym i niskiej lepkości [3.59, 3.60, 3.64]. Mocne, nieodkształcalne i wolno zagęszczające się granule nie ulegają w czasie zderzenia wystarczającej deformacji, aby utworzyć silne połączenie. Zderzające się granule ulegają poza tym rozbijaniu, co powoduje, że występuje tu okres niewielkiego wzrostu granul lub jego braku (okres indukcji), określane też jako region zarodków [3.58] lub okres zagęszczania [3.65]. Długość trwania okresu indukcji maleje ze wzrostem zawartości cieczy wiążącej.

Jeżeli granule zagęszczają się dostatecznie, to na ich powierzchnię może zostać wyciśnięta ciecz, która umożliwi powstanie silnych wiązań między granulami bez konieczności ich dużego odkształcenia. To wywołuje gwałtowny wzrost granul aż do pewnej granicznej wielkości. Ten rodzaj zachowań występuje często w układach z drobnymi cząstkami i lepкими cieczami wiążącymi [3.58, 3.64÷3.66]. Graficzną ilustrację zaproponowanych systemów wzrostu przedstawia rys. 3.11.



Rys. 3.11. Ustalone i indukcyjne zachowania wzrostu i efekt kontrolny deformacji granul (źródło: [3.56])

Fig. 3.11. Steady and induction growth behavior and the controlling effect of granule deformability (Source: Ref. [3.56])

Iveson i Litster [3.56] założyli, że typ warunków wzrostu, którego doświadcza dany układ, zależy tylko dwóch głównych parametrów: maksymalnej saturacji porów cieczą oraz wielkości odkształcenia granul podczas zderzenia. Maksymalną saturację porów granul cieczą określili jako:

$$s_{\max} = \frac{w\rho_s(1-\varepsilon_{\min})}{\rho_l\varepsilon_{\min}} \quad (3.15)$$

gdzie: w – stosunek masy cieczy do masy ciała stałego,

ρ_s – gęstość cząstek ciała stałego,

ρ_l – gęstość cieczy,

$\varepsilon_{\min}$ – minimalna porowatość, jaką osiąga układ dla poszczególnych warunków operacyjnych.

Wielkość deformacji podczas zderzenia granul została scharakteryzowana przez liczbę deformacji:

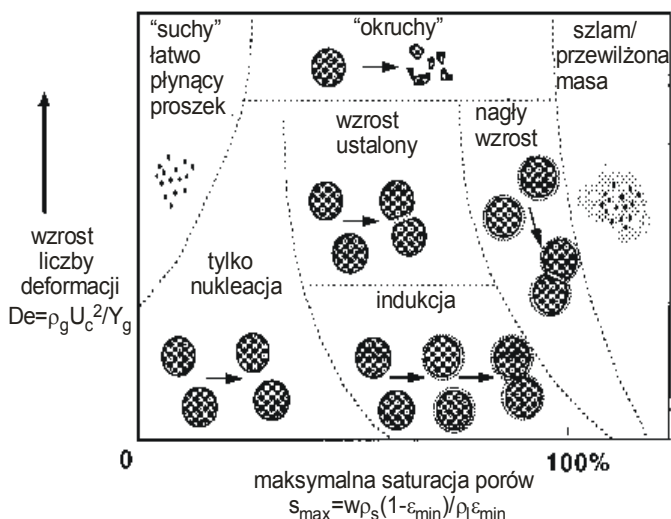
$$De = \frac{\rho_g U_c^2}{Y_g} \quad (3.16)$$

gdzie: U_c – prędkość zderzeń reprezentatywna dla granulatora, ujmująca intensywność procesu,

ρ_g – gęstość granul,
 Y_g – dynamiczna granica plastyczności.

Wartości ρ_g i Y_g powinny być mierzone przy minimalnej porowatości ε_{min} osiągananej przez granule w granulatorze.

Liczba deformacji De jest miarą stosunku energii kinetycznej zderzenia do energii plastycznej absorbowanej na jednostkę odkształcenia. Uwzględnia ona zarówno intensywność procesu mieszania, jak i reologię granul oraz określa wielkość odkształceń podczas typowych zderzeń.



Rys. 3.12. Mapa mechanizmów wzrostu przedstawiająca wpływ szybkości zagęszczania granul i zawartości cieczy na warunki granulacji (źródło: [3.56])

Fig. 3. 12. Proposed growth regime map showing the effect of granule consolidation rate and liquid content on granulation behavior (Source: Ref. [3.56])

Typy mechanizmów wzrostu granul jako funkcje s_{max} i De przedstawia rys. 3.12. w postaci jakościowej mapy obszarów wzrostu.

Przy bardzo małej zawartości cieczy (niskie s_{max}) cząstki albo pozostają jako suchy, sypki proszek, albo będą formować zarodki wskutek oddziaływań van der Waalsa, ale już dalej nie rosną.

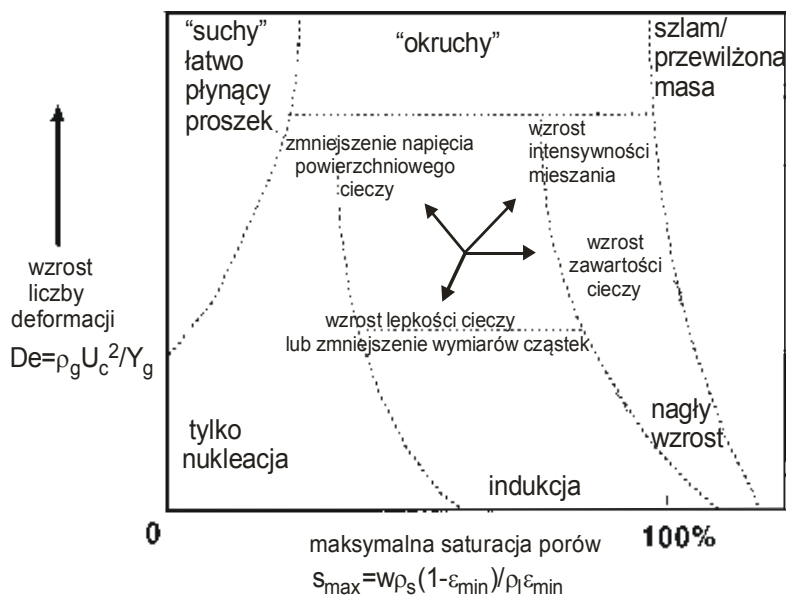
Przy nieznacznie większej zawartości cieczy albo będą tworzyć się zarodki, które dalej nie rosną, albo, jeżeli system jest szczególnie słaby (wysokie De), będzie tworzył się niezgranulowany luźny układ – okruchy (crumb) [3.60].

Przy średnim poziomie zawartości cieczy, jeżeli granule są odkształcalne i szybko się zagęszczają (średnia wartość De), to będą one rosły w sposób ustabilizowany. Jeżeli są słabo odkształcalne i słabo się zagęszczają (niskie De), to układ wykazuje zachowania indukcyjne.

Przy wysokiej zawartości cieczy ($s_{max} \rightarrow 1$) zarówno szybko, jak i wolno zagęszczające się systemy będą wzrastać gwałtownie.

Przy bardzo wysokiej zawartości cieczy ($s_{max} > 1$) będzie tworzyć się szlam lub przewilżona masa.

Oczekiwany przez tych autorów wpływ różnych czynników, takich jak intensywność mieszania, lepkość i napięcie powierzchniowe cieczy, wielkość ziaren materiału i zawartość cieczy wiążącej, na położenie danego układu na mapie warunków granulacji przedstawiono na rys. 3.13.



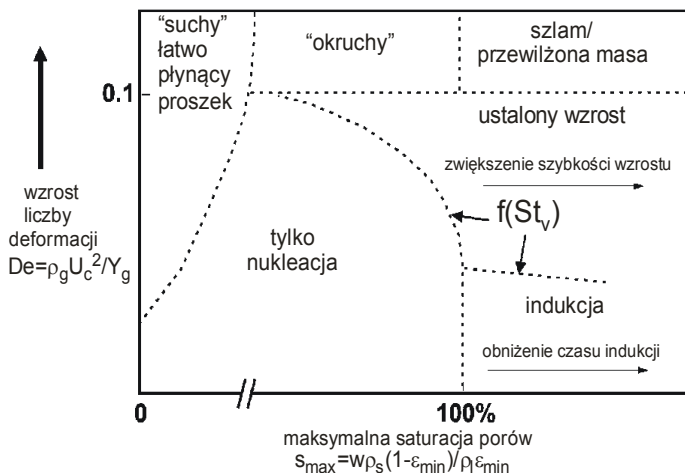
Rys. 3.13. Wpływ różnych zmiennych na położenie układu na mapie warunków granulacji (źródło: [3.56])

Fig. 3.13. Effect of different variables on a formulation's position on the granulation regime map (Source: Ref. [3.56])

Przeprowadzono wstępną weryfikację zaproponowanej mapy obszarów, wykorzystując wyniki uzyskane podczas granulacji bębnowej kulek szklanych z wodą i roztworami gliceryny. Pomimo że mapa wyjaśnia jakościowo obserwowany wpływ różnych parametrów, wymaga jednak eksperymentalnej weryfikacji z różnymi materiałami i przy różnych warunkach granulacji w celu ilościowej lokalizacji granic różnych obszarów. W tej postaci jej zastosowanie jest więc ograniczone tylko do narzędzia opisowego.

Próby ilościowego określenia granic oraz oceny poprawności mapy obszarów wzrostu granul zaproponowanej przez Ivesona i Litstera [3.56] dokonali Iveson et al. [3.67]. Na podstawie rozważań teoretycznych oraz w oparciu o wyniki badań dostępnych w literaturze autorzy ci stwierdzili, że niektóre granice proponowanej

mapy obszarów są albo słabo zdefiniowane, albo są funkcjami jeszcze innych parametrów, oprócz De i s_{max} .



Rys. 3.14. Proponowana zmodyfikowana mapa obszarów. Granice nukleacja-stabilny wzrost oraz stabilny wzrost-indukcyjny wzrost są funkcją St_v , a nie ma wyraźnego obszaru gwałtownego wzrostu (źródło: [3.67])

Fig. 3.14. Proposed modified regime map. The nucleation-to-steady growth boundary and steady growth-to-induction growth boundaries are functions of St_v , and there is no distinct rapid growth regime (Source: Ref. [3.67])

W celu utrzymania spójności terminologii w literaturze granulacji autorzy [3.67] zaproponowali zastąpienie liczby deformacji De , zdefiniowanej przez Ivesona i Litstera [3.56], zmodyfikowaną postacią liczby deformacji Stokesa, zdefiniowanej przez Tardosa et al. [3.6]:

$$St_{def} = \frac{\rho_g U_c^2}{2Y_g} \quad (3.17)$$

Rozważania te doprowadziły do opracowania zmodyfikowanej mapy obszarów wzrostu przedstawionej na rys. 3.14.

Zmodyfikowana mapa określa położenie kilku granic obszarów wzrostu granul. Obszary „okruchów” (*crumb*) i przewilżonej masy/szlamu (*slurry*) występują dla wartości $St_{def} > 0.1$, przy czym obszar szlamu rozciąga się dla $s_{max} > 100\%$. Wartość s_{max} , przy której zaczyna się stabilny wzrost, zmniejsza się ze wzrostem St_{def} , co zostało stwierdzone doświadczalnie [3.68].

Granice obszarów nukleacja-stabilny wzrost i stabilny wzrost-indukcja zależą również od innych czynników, z których najważniejsza jest lepkość środka wiążącego, charakteryzowana przez St_v . Autorzy doszli do wniosku, że pełna mapa

obszarów wzrostu będzie wymagała co najmniej trzech wymiarów. Mapa w proponowanej obecnie postaci przedstawia dwuwymiarowy wycinek obszaru wielu parametrów, w którym wszystko z wyjątkiem St_{def} i s_{max} jest uznawane jako stałe.

Stwierdzono również, że błędnie został zdefiniowany obszar gwałtownego wzrostu i w związku z tym został on z mapy usunięty.

Weryfikacja doświadczalna wykazała, że do zaproponowanej mapy obszarów wzrostu dobrze pasują wyniki uzyskane w procesie granulacji bębnowej.

Mapa w tej postaci może być wygodnym narzędziem do porównywania zachowań wzrostu tylko w przypadku granulacji różnych proszków, przy użyciu cieczy wiążących o podobnej lepkości i w tym samym urządzeniu granulującym.

Kolejnym mechanizmem, który może odgrywać istotną rolę w procesie granulacji, jest ścieranie i niszczenie, głównie w odniesieniu do wilgotnych granул. Proces ten może wpływać na końcowy skład ziarnowy granulatu, szczególnie w urządzeniach, gdzie występują znaczne siły niszczące, np. granulacjach mieszalnikowych i mikserach szybkotnących.

W badaniach granulacji przesypowej zakładano, że mechanizmy wzrostu mogą zawierać ścieranie lub niszczenie słabych granул (kruszenie i nawarstwianie, przenoszenie przez ścieranie) [3.69].

Niszczenie jest jednak bardziej prawdopodobne w urządzeniach o dużej intensywności mieszania i dlatego większość prac dotyczy tego typu urządzeń.

Wykazano, że wzrost intensywności mieszania (wzrost prędkości mieszadła) powoduje obniżenie końcowego średniego rozmiaru granulek [3.70÷3.72].

Najwięcej badań dotyczących tego zagadnienia przeprowadzono w mikserach szybkotnących. Vonk et al. [3.73], Ramaker et al. [3.74] i Pearson et al. [3.75] do obserwacji niszczenia mokrych granул użyli cieczy barwiących lub granул znacznikowych i stwierdzili, że większe granulki miały większe prawdopodobieństwo zniszczenia niż granulki mniejsze.

Tardos et al. [3.6] i Kenningley et al. [3.76] podjęli próby określenia warunków niszczenia mokrych aglomeratów. Tardos et al. [3.6] przyjęli, że granule będą się odkształcać i łamać, jeżeli w obszarze ścinania istnieje dostatecznie duża energia kinetyczna. Do opisu warunków odkształcania i niszczenia granул wprowadzili bezwymiarową liczbę deformacji Stokesa, która określa stosunek zewnętrznej energii kinetycznej do wewnętrznej energii przeciwstawiającej się deformacji:

$$St_{def} = \frac{m_p U_0^2}{2V_p \tau(\gamma)} \quad (3.18)$$

gdzie: $m_p = V_p \rho_p$ – masa granuli,

U_0 – względna prędkość granuli,

V_p – objętość cząstki,

ρ_p – gęstość cząstki,

$\tau(\gamma)$ – naprężenie charakterystyczne w granuli.

Badając odkształcenia i niszczenie granul w wyniku ścinania w granulatorze ze złożem fluidalnym Tardos et al. [3.6] oraz Irfan-Khan i Tardos, [3.54] stwierdzili, że najpierw granule wydłużają się, a następnie niszczą przy liczbie deformacji Stokesa równej ok 0.2.

Kenningley et al. [3.76] opracowali zależność na niszczenie lub przetrwanie granul w mikserze szybkorotnącym, przez porównanie energii kinetycznej zderzenia z energią absorbowaną przy plastycznej deformacji granul.

Wielkość odkształcenia ε_m określono jako:

$$\varepsilon_m^2 = \frac{1}{540} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \frac{\rho u d_{32}}{\mu} \quad (3.19)$$

gdzie: d_{32} – średnia Sautera dla ziaren tworzących granule,

ε – porowatość granul,

ρ – gęstość granul,

u – prędkość zderzenia,

μ – lepkość cieczy.

Zwiększenie wymiarów ziaren lub obniżenie lepkości cieczy powoduje wzrost wielkości deformacji podczas zderzenia. Powyżej krytycznej wartości ε_m (przyjętej jako 0.10) granule będą niszczone. Zależność określona równaniem (3.19) wykazuje dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi przez tych autorów.

3.5. Podsumowanie

Biorąc pod uwagę liczne prace dotyczące tematyki nukleacji i wzrostu granul w procesie granulacji materiałów proszkowych, można stwierdzić, że wiedza o mechanizmach wpływających na zarodkowanie i wzrost granul, a także wpływie zmiennych procesowych na te mechanizmy jest już bardzo duża. Opracowano liczne modele dotyczące zarówno początkowego etapu procesu (nukleacji), jak i warunków dalszego wzrostu aglomeratów, pozwalające na prognozowanie wymiarów powstających granul, a także wpływu zmian parametrów prowadzenia procesu lub zmian właściwości złoża na warunki wzrostu granul.

Jednak wykorzystanie tych modeli do przewidywania lub kontroli procesu granulacji w przemyśle jest jak dotąd bardzo ograniczone, czego powodem jest brak wiedzy o zmiennych parametrach wykorzystanych w tych modelach, takich jak właściwości dynamiczno-mechaniczne układów granul połączonych cieczą (np. współczynnik restytucji, granica plastyczności, moduł sprężystości, krytyczne odkształcenie itp.). Istnieje więc potrzeba rozwoju standardowych technik eksperymentalnych mierzenia tych wielkości.

Niezbędny jest również rozwój modeli przeznaczonych do prognozowania właściwości mechanicznych granul przy różnych szybkościach odkształcania bazujących na właściwościach układu, takich jak: rozkład ziarnowy materiału,

napięcie powierzchniowe i lepkość cieczy, porowatość granul itp. To zadanie jest bardzo trudne, ponieważ trzy podstawowe siły: kapilarne i lepkościowe w fazie ciekłej i siły tarcia w kontaktach międzyziarnowych są ze sobą wzajemnie powiązane w skomplikowany sposób.

Innym problemem przy stosowaniu teoretycznych modeli koalescencji jest to, że nieznane są dokładne częstości i prędkości zderzeń, których doświadczają granule w typowych granulatorach. Modele koalescencji przewidują tylko, czy na skutek kolizji przy danej energii zajdzie koalescencja lub nie. Szybkość wzrostu granul będzie zależała od częstości takich kolizji. Problem ten ma szczególne znaczenie podczas powiększania skali lub porównywania różnych urządzeń granulujących.

3.6. Literatura

- [3.1] P.C. Kapur, D.W. Fuerstenau, Size distributions and kinetic relationships in the nuclei region of wet pelletization, I & EC Proc. Des. and Dev. 5, 1 pp. 5-10 (1966).
- [3.2] K.V.S. Sastry, D.W. Fuerstenau, Mechanisms of agglomerate growth in green pelletization, Powder Technology, 7, pp. 97-106 (1973).
- [3.3] B.J. Ennis, J.D. Litster, Particle size enlargement, in: R. Perry, D. Green (Eds.), Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th edn., McGraw-Hill, New York, 1997, pp. 20.56-20.89.
- [3.4] P.R. Mort, G. Tardos, Scale-up of agglomeration processes using transformations, Kona 17 (1999) 64-75.
- [3.5] J.D. Litster, B.J. Ennis, L. Lian, The Science and Engineering of Granulation Processes, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht; Boston, Mass, 2004.
- [3.6] G.I. Tardos, M. Irfan-Khan, P.R. Mort, Critical Parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders, Powder Technol. 94 (1997) 245-258.
- [3.7] S.H. Schaafsma, N.W.F. Kossen, M.T. Mos, L. Blauw, A.C. Hoffman, Effects and control of humidity and particle mixing in fluid-bed granulation, AIChE J. 45 (1999) 1202-1210.
- [3.8] S.M. Iveson, J.D. Litster, K. Hapgood, B.J. Ennis, Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review, Powder Technology 117 (2001) 3-39.
- [3.9] M.E. Aulton, M. Banks, Influence of the hydrophobicity of the powder mix on fluidised bed granulation. International Conference on Powder Technology in Pharmacy, Basel, Switzerland, Powder Advisory Centre, 1979.
- [3.10] K.T. Jaiyeoba, M.S. Spring, The granulation of ternary mixtures: the effect of the wettability of the powders, J. Pharm. Pharmacol. 32 (1980) 386-388.
- [3.11] T. Gluba, A. Heim, B. Kochanski, Application of the theory of moments in the estimation of powder granulation of different wettabilities, Powder Handl. Process. 2 (1990) 323-326.
- [3.12] P. York, R.C. Rowe, Monitoring granulation size enlargement processes using mixer torque rheometry, First International Particle Technology Forum, Denver, USA, 1994.
- [3.13] R.C. Rowe, Binder-substrate interactions in granulation: a theoretical approach based on surface free energy and polarity, Int. J. Pharm. 52 (1989) 149-154.

- [3.14] I. Krycer, D.G. Pope, An evaluation of tablet binding agents: Part I. Solution binders, *Powder Technol.* 34 (1983) 39-51.
- [3.15] L. Zajic, G. Buckton, The use of surface energy values to predict optimum binder selection for granulations, *Int. J. Pharm.* 59 (1990) 155-164.
- [3.16] T. Schaefer, C. Mathiesen, Melt pelletization in a high shear mixer: IX. Effects of binder particle size, *Int. J. Pharm.* 139 (1996) 139-148.
- [3.17] A.C. Scott, M.J. Hounslow, T. Instone, Direct evidence of heterogeneity during high-shear granulation, *Powder Technol.* 113 (2000) 205-213.
- [3.18] M.J. Hounslow, M. Oullion, G.K. Reynolds, Kinetic models for granule nucleation by the immersion mechanism, *Powder Technol.* 189 (2009) 177-189.
- [3.19] M. Denesuk, G.L. Smith, B.J.J. Zelinski, N.J. Kreidl, D.R. Uhlmann, Capillary penetration of liquid droplets into porous materials, *J. Colloid Interface Sci.* 158 (1993) 114-120.
- [3.20] S.H. Schaafsma, P. Vonk, P. Segers, N.W.F. Kossen, Description of agglomerate growth, *Powder Technol.* 97 (1998) 183-190.
- [3.21] T. Abberger, A. Seo, T. Schaefer, The effect of droplet size and powder particle size on the mechanisms of nucleation and growth in fluid bed melt agglomeration, *Int. J. Pharm.*, 249 (2002) 185-197.
- [3.22] P. Holm, O. Jungersen, T. Scharfer, H.G. Kristensen, Granulation in high speed mixers: Part 1. Effects of process variables during kneading, *Pharm. Ind.* 45 (1983) 806-811.
- [3.23] P. Holm, O. Jungersen, T. Schaefer, H.G. Kristensen, Granulation in high speed mixers: Part 2. Effects of process variables during kneading, *Pharm. Ind.* 46 (1984) 97-101.
- [3.24] P.C. Knight, T. Instone, J.M.K. Pearson, M.J. Hounslow, An investigation into the kinetics of liquid distribution and growth in high shear mixer agglomeration, *Powder Technol.* 97 (1998) 246-257.
- [3.25] S.H. Schaafsma, P. Vonk, N.W.F. Kossen, A new liquid nozzle for the fluid bed agglomeration process, *World Congress on Particle Technology*, Brighton, UK, IchemE, 1998.
- [3.26] T. Schaefer, O. Worts, Control of fluidised bed granulation II: estimation of droplet size of atomised binder solutions, *Arch. Pharam. Chem.* 5 (1977) 178-193.
- [3.27] T. Schaefer, O. Worts, Control of fluidised bed granulation: IV. Effects of binder solution and atomization on granule size and size distribution, *Arch. Pharm. Chem.* 6 (1978) 14-25.
- [3.28] B. Waldie, D. Wilkinson, L. Zachra, Kinetics and mechanism of growth in batch and continuous fluidised bed granulation, *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987) 653-665.
- [3.29] B. Waldie, Growth mechanism and the dependence of granule size on drop size in fluidised bed granulation, *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991) 2781-2785.
- [3.30] T. Schaefer, C. Mathiesen, Melt pelletization in a high shear mixer: IX. Effects of binder particle size, *Int. J. Pharm.* 139 (1996) 139-148.
- [3.31] A.S. Rankell, M.W. Scott, H.A. Lieberman, F.S. Chow, J.V. Battista, Continuous production of tablet granulations in fluidized bed II. Operation and performance of equipment, *J. Pharm. Sci.* 53 (1964) 320-324.
- [3.32] M.J. Crooks, H.W. Schade, Fluidized bed granulation of a micro-dose pharmaceutical powder, *Powder Technol.* 19 (1978) 103-208.

- [3.33] W.L. Davies, W.T. Gloor Jr., Batch production of pharmaceutical granulations in a fluidized bed: I. Effects of process variables on physical properties of final granulation, *J. Pharm. Sci.* 60 (1971) 1869-1874.
- [3.34] S. Watano, H. Takashima, K. Miyanami, Scale-up of agitation fluidized bed granulation: V. Effect of moisture content on scale-up characteristics, *Chem. Pharm. Bull.* 45 (1997) 710-714.
- [3.35] J.D. Litster, K.P. Hapgood, J.N. Michaels, A. Sims, M. Roberts, S.K. Kameneni, T. Hsu, Liquid distribution in wet granulation: dimensionless spray flux, *Powder Technol.* 114 (2001) 29-32.
- [3.36] P.A.L. Wauters, R.B. Jakobsen, J.D. Litster, G.M.H. Meesters, B. Scarlett, Liquid distribution as a means to describing the granule growth mechanism, *Powder Technology* 123 (2002) 166-177.
- [3.37] J.D. Litster, S.M. Iveson, K.P. Hapgood, Predicting and controlling granule properties in granulation processes. World Congress on Particle Technology 3, 7-9 July, Brighton, UK, IChemE., Paper #92, 1998.
- [3.38] K.P. Hapgood, J.D. Litster, R. Smith, Nucleation Regime Map for Liquid Bound Granules, *AIChE Journal*, 49 No. 2, 2003.
- [3.39] N. Ouchiya, T. Tanaka, The probability of coalescence in granulation kinetics, *I&EC Process Des. Dev.* 14 (1975) 286-289.
- [3.40] B.J. Ennis, G.I. Tardos, R. Pfeffer, A microlevel-based characterization of granulation phenomena, *Powder Technol.* 65 (1991) 257-272.
- [3.41] J.L. Moseley, T.J. O'Brien, A model for agglomeration in a fluidized bed, *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 3043-3050.
- [3.42] S.J.R. Simons, J.P.K. Seville, M.J. Adams, Mechanisms of agglomeration, 6th Int. Symp. Agglomeration, Nov 15—17, Nagoya, Japan, 1993, pp. 117-122.
- [3.43] S.J.R. Simons, J.P.K. Seville, M.J. Adams, An analysis of the rupture energy of pendular liquid bridges, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 2331-2339.
- [3.44] M.J. Adams, C. Thornton, G. Lian, Agglomerate Coalescence, First International Particle Technology Forum, August 17-19, Denver USA vol. 3 (1994) pp. 220-224.
- [3.45] G. Lian, C. Thornton, M.J. Adams, Discrete particle simulation of agglomerate impact coalescence, *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 3381-3391.
- [3.46] J.P.K. Seville, H. Silomon-Pflug, P.C. Knight, Modelling of sintering in high temperature gas fluidisation, *Powder Technol.* 97 (1998) 160-169.
- [3.47] C. Thornton, Z. Ming, A theoretical model for the stick/bounce behaviour of adhesive, elastic-plastic spheres, *Powder Technol.* 99 (1998) 154-162.
- [3.48] L.X. Liu, S.M. Iveson, J.D. Litster, B.J. Ennis, Coalescence of deformable granules in wet granulation processes, *AIChE J.* 46 (2000) 529-539.
- [3.49] S.M. Iveson, Granule coalescence modelling: including the effects of bond strengthening and distributed impact separation forces, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 2175-2220.
- [3.50] N. Ouchiya, T. Tanaka, The probability of coalescence in granulation kinetics, *I&EC Process Des. Dev.* 14 (1975) 286-289.
- [3.51] N. Ouchiya, T. Tanaka, Physical requisite to appropriate granule growth rate, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982) 35-37.
- [3.52] H.G. Kristensen, P. Holm, T. Schaefer, Mechanical properties of moist agglomerates in relation to granulation mechanisms: Part 2. Effects of particle size distribution, *Powder Technol.* 44 (1985) 239-247.

- [3.53] L.X. Liu, S.M. Iveson, J.D. Litster, B.J. Ennis, Coalescence of deformable granules in wet granulation processes, *AIChE J.* 46 (2000) 529-539.
- [3.54] M. Irfan-Khan, G.I. Tardos, Stability of wet agglomerates in granular shear flows, *J. Fluid Mech.* 347 (1997) 347-368.
- [3.55] F. Hoornaert, P.A.L. Wauters, G.M.H. Meesters, S.E. Pratsinis, B. Scarlett, Agglomeration behaviour of powders in a lodige mixer granulator. *Powder Technol.* 96 (1998) 116-128.
- [3.56] S.M. Iveson, J.D. Litster, Growth regime map for liquid-bound granules, *AIChE J.* 44 (1998) 1510-1518.
- [3.57] P.C. Kapur, D.W. Fuerstenau, Kinetics of green pelletization, *Trans. AIME* 229 (1964) 348-355.
- [3.58] P.C. Kapur, Balling and granulation, *Adv. Chem. Eng.* 10 (1978) 55-123.
- [3.59] D.M. Newitt, J.M. Conway-Jones, A contribution to the theory and practice of granulation, *Trans. I. Chem. Eng.* 36 (1958) 422-441.
- [3.60] C.E. Capes, P.V. Danckwerts, Granule formation by the agglomeration of damp powders: Part 1. The mechanism of granule growth, *Trans. I. Chem. Eng.* 43 (1965) 116-124.
- [3.61] K.V.S. Sastry, Similarity size distribution of agglomerates during their growth by coalescence in granulation or green pelletization, *Int. J. Miner. Process.* 2 (1975) 187-203.
- [3.62] P.C. Kapur, D.W. Fuerstenau, Kinetics of green pelletization, *Trans. AIME* 229 (1964) 348-355.
- [3.63] P.B. Linkson, J.R. Glastonbury, G.J. Duffy, The mechanism of granule growth in wet palletisation, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 51 (1973) 251-259.
- [3.64] P.B. Linkson, J.R. Glastonbury, G.J. Duffy, The mechanism of granule growth in wet palletisation, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 51 (1973) 251-259.
- [3.65] F. Hoornaert, G.M.H. Meesters, S.E. Pratsinis, B. Scarlett, Powder agglomeration in a lodige granulator, *Int. Forum Particle Tech.*, Denver, 1994.
- [3.66] K.V.S. Sastry, S.C. Panigraphy, D.W. Fuerstenau, Effect of wet grinding and dry grinding on the batch balling behaviour of particulate materials, *Trans. Soc. Mining Eng.* 262 (1977) 325-330.
- [3.67] S.M. Iveson, P.A.L. Wauters, S. Forrest, J.D. Litster, G.M.H. Meesters, B. Scarlett, Growth regime map for liquid-bound granules: further development and experimental validation. *Powder Technology* 117 (2001) 83-97.
- [3.68] P.J. Sherington, The granulation of sand as an aid to understanding fertilizer granulation, *Chem. Eng.* (1968) 201-215, July/August.
- [3.69] K.V.S. Sastry, D.W. Fuerstenau. Kinetic and process analysis of the agglomeration of particulate materials by green pelletization, in: Sastry (Ed.), *Agglomeration '77*, AIME, New York, 1977, 381.
- [3.70] P.C. Knight, A. Johansen, H.G. Kristensen, T. Schaefer, J.P.K. Seville, An investigation of the effects on agglomeration of changing the speed of a mechanical mixer, *Powder Technol.* 110 (2000) 204-209.
- [3.71] S. Watano, Y. Sato, K. Miyamoto, T. Murakami, Scale up of agitation fluidized bed granulation. Parts I-IV, *Chem. Pharm. Bull.* 43(1995) 1212-1230.
- [3.72] T. Schaefer, P. Holm, H.G. Kristensen, Wet granulation in a laboratory scale high shear mixer, *Pharm Ind.* 52 (1990) 1147-1153.

- [3.73] P. Vonk, G. CPF, J.S. Ramaker, H. Vromans, N.W.F. Kossen, Growth mechanisms of high-shear pelletisation, *Int. J. Pharm.* 157 (1997) 93-102.
- [3.74] J.S. Ramaker, M.A. Jelgersma, P. Vonk, N.W.F. Kossen, Scale-down of a high shear pelletisation process: flow profile and growth kinetics. *Int. J. Pharm.* 166 (1998) 89-97.
- [3.75] J.M.K. Pearson, M.J. Hounslow, T. Instone, P.C. Knight, Granulation kinetics: the confounding of particle size and age, *World Congress on Particle Technology*, Brighton, UK, IChemE, paper #86, 1998.
- [3.76] S.T. Kenningley, P.C. Knight, A.D. Marson, An investigation into the effects of binder viscosity on agglomeration behaviour, *Powder Technol.* 91 (1997) 95-103.

4. MATERIAŁY, APARATURA I METODYKA BADAŃ GRANULACJI

Do badań procesu mokrej granulacji bębnowej, których wyniki prezentuje niniejsza praca, jako modelowe materiały drobnoziarniste zastosowano mączkę dolomitową, o różnych rozkładach granulometrycznych. Pewne dodatkowe badania wykonano również dla innych materiałów pochodzenia mineralnego. Wykorzystano różne handlowe frakcje rozmiarowe mączki dolomitowej pochodzące z Kopalni Surowców Mineralnych "PIOTROWICE". Poszczególne frakcje oznaczone odpowiednio symbolami *P10*, *P15*, *P20*, *P60*, *P100*, *P200*, *P250*, zawierały ziarna o rozmiarach: <10 μm , <15 μm , <20 μm , <60 μm , <100 μm , <200 μm , <250 μm . W części prezentowanych badań stosowano również inne materiały, których właściwości zamieszczone są w rozdziałach omawiających wyniki badań dla tych surowców. Dla każdego materiału wyznaczono podstawowe właściwości fizyczne. Składy ziarnowe każdej frakcji wymiarowej określono za pomocą laserowego analizatora wielkości ziaren „Analysette 22” firmy FRITSCH. Badania składu granulometrycznego przeprowadzono zarówno dla suchych próbek, jak i wodnych zawiesin danego materiału.

Przykładowe histogramy uśrednionych składów masowo-rozmiarowych dla dwóch wyjściowych frakcji mączki dolomitowej przedstawiono na rys. 4.1a, b.

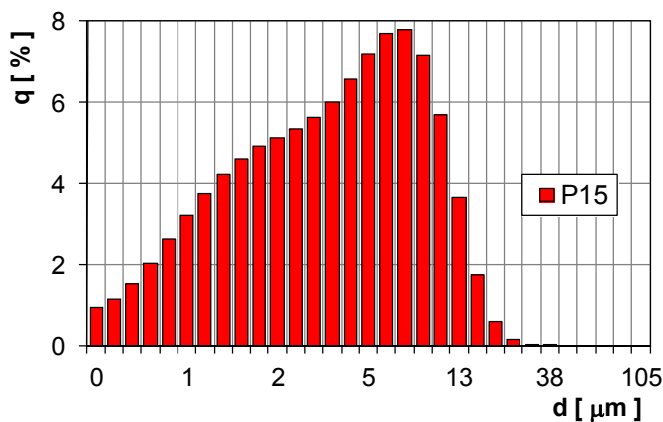
Wyniki badań składu ziarnowego wykazały, że poszczególne frakcje rozmiarowe różnią się od siebie wszystkimi parametrami (momentami statystycznymi) charakteryzującymi skład granulometryczny materiału ziarnistego, co uniemożliwia określenie wpływu któregośkolwiek z nich na przebieg procesu granulacji, a także na właściwości otrzymanego produktu. W związku z tym, bazując na składach ziarnowych frakcji wyjściowych, sporządzano mieszanki tych frakcji o ściśle ustalonych składach (parametrach składu ziarnowego). Przeprowadzono obliczenia numeryczne, w wyniku których uzyskano udziały masowe poszczególnych frakcji w mieszankach, konieczne dla uzyskania założonych parametrów składu ziarnowego.

Podczas obliczeń założono stałość dwóch parametrów składu ziarnowego mieszanek:

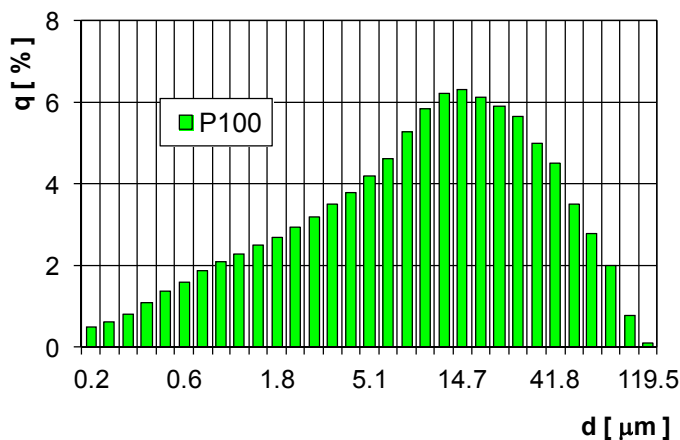
- współczynnika zmienności σ/d_s ,
- współczynnika skośności K_2 ,

dla różnych, ustalonych wartości średniego rozmiaru ziarna d_s .

a)



b)



Rys. 4.1a, b. Histogramy składów ziarnowych dwóch frakcji mączki dolomitowej
 Fig. 4.1a, b. Histograms of size distributions of two fractions of dolomite flour

Z uzyskanych wyników obliczeń wybrano te, które w najwyższym stopniu spełniały przyjęte założenia. Przez odpowiednią kompozycję frakcji wyjściowych mączki uzyskano mieszanki o stałej wartości parametru σ/d_s i dwóch wartościach K_1 i K_2 , przy różnych, ustalonych wartościach średniego rozmiaru ziaren $m_{1m} = d_s$.

Zestawienie parametrów składu dla poszczególnych mieszanek, oznaczonych symbolami $M1$ do $M12$, stanowiących surowce wykorzystywane do badań procesu granulacji przedstawiono w tabeli 4.1.

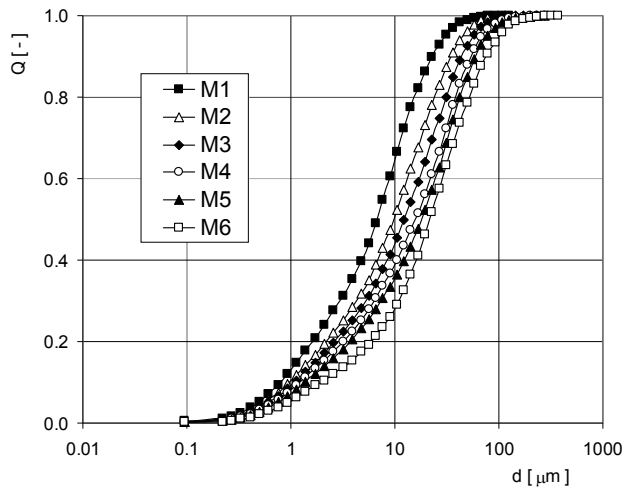
Tabela 4.1. Parametry składu ziarnowego surowców użytych w procesie granulacji
Table 4.1. Size distributions parameters of raw materials for granulation process

Parametr składu	Oznaczenie surowca					
	<i>M1</i>	<i>M2</i>	<i>M3</i>	<i>M4</i>	<i>M5</i>	<i>M6</i>
σ/d_s	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07
$\overline{K_1}$	9.6					
K_2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
d_s , [μm]	10.6	15.8	20.0	24.9	28.0	34.9

Parametr składu	Oznaczenie surowca					
	<i>M7</i>	<i>M8</i>	<i>M9</i>	<i>M10</i>	<i>M11</i>	<i>M12</i>
σ/d_s	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07
$\overline{K_1}$	6.3					
K_2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
d_s , [μm]	10.6	15.8	20.0	24.9	28.0	34.9

Na rys. 4.2 i 4.3 przedstawiono porównanie krzywych sumarycznego składu objętościowo-rozmiarowego poszczególnych mieszanek mączki dolomitowej.

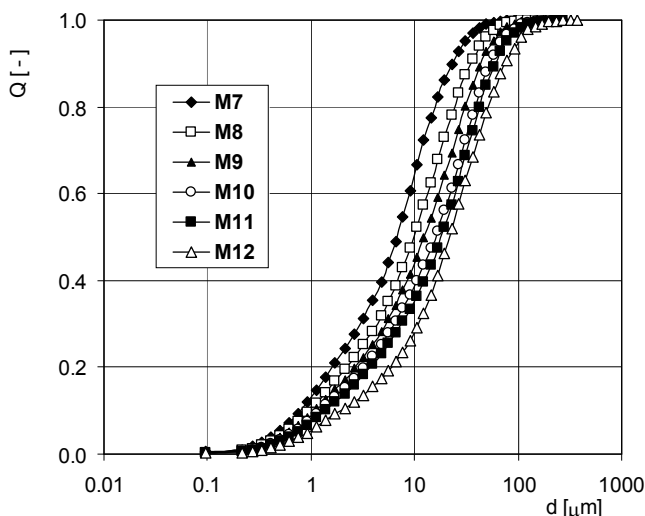
Tak dobrane składy granulometryczne surowców przeznaczonych do badań umożliwiają ocenę wpływu ich średniego rozmiaru ziaren d_s na przebieg procesu granulacji.



Rys. 4.2. Porównanie składów ziarnowych mączki dolomitowej, dla $K_2 = 2.30$
Fig. 4.2. Comparison of particle size distribution of dolomite flour, for $K_2 = 2.30$

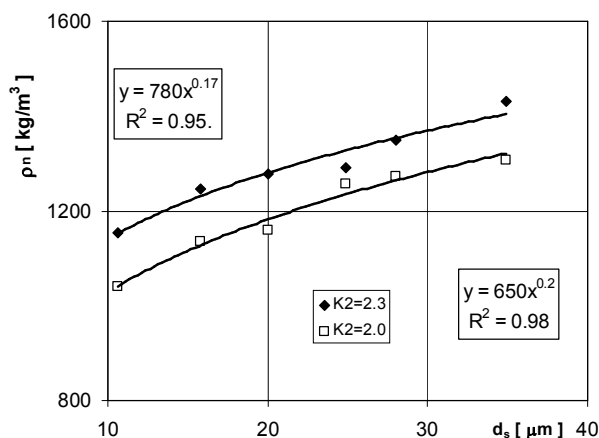
Dla każdego z materiałów określono gęstość i gęstość nasypową, a na ich podstawie wyliczono porowatość. W odniesieniu do gęstości nasypowej wyznaczano każdorazowo dwie wartości: dla proszku luźno usypanego – ρ_{nl} oraz zagęszczanego

do minimalnej objętości na wytrząsarce – ρ_{nz} , a na ich podstawie obliczano średnią gęstość nasypową – ρ_n , wyznaczaną jako średnia arytmetyczna z tych dwóch wartości.



Rys. 4.3. Porównanie składów ziarnowych mączki dolomitowej, dla $K_2 = 2.00$
Fig. 4.3. Comparison of particle size distribution of dolomite flour, for $K_2 = 2.00$

Zależność średniej gęstości nasypowej danego materiału od średniego rozmiaru jego cząstek d_s przedstawiono na rys. 4.4. Porównano na nim gęstości nasypowe surowców uzyskanych przy różnych współczynnikach skośności $K_2 = 2.0$ i $K_2 = 2.3$.



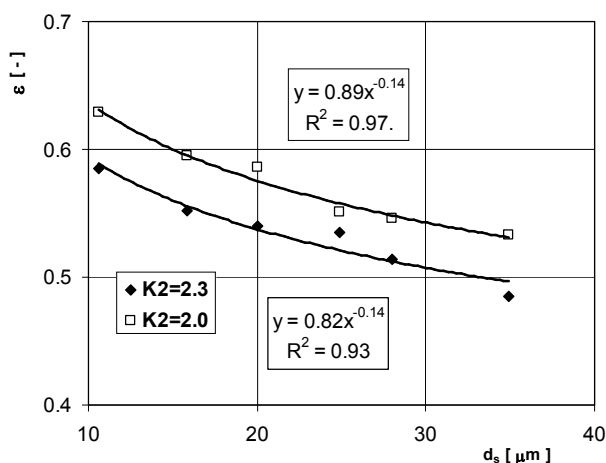
Rys. 4.4. Porównanie gęstości nasypowej mączki dolomitowej dla różnych współczynników K_2
Fig. 4.4. Comparison of bulk density of dolomite flour for different coefficients K_2

Na podstawie gęstości materiału ρ oraz gęstości nasypowych ρ_n obliczano porowatość danego surowca, korzystając ze wzoru:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_n}{\rho} \quad (4.1)$$

Na rys. 4.5 przedstawiono porowatości średnie poszczególnych materiałów (wyliczone dla średniej gęstości nasypowej), dla określonej wartości średniego rozmiaru ziarna d_s , i dwóch wartości współczynnika skośności K_2 .

Z przedstawionych rysunków wynika, że gęstość ułożenia ziaren w tak przygotowanych surowcach wyraźnie wzrasta wraz ze wzrostem średniego wymiaru cząstek w materiale. Przy ustalonej wartości współczynnika zmienności składu ziarnowego $\sigma/d_s=1.07$ wzrost średniego wymiaru ziaren pociąga za sobą rozszerzenie szerokości rozkładu ziarnowego (odchylenia standardowego σ), co daje możliwość lepszego dopasowania się cząstek w złożu, a przez to wpływa na wzrost gęstości nasypowej materiału i obniżenie porowatości. Z przedstawionych rysunków wynika, że gęstość ułożenia ziaren w złożu zależy również od wartości współczynnika skośności K_2 .



Rys. 4.5. Porównanie średniej porowatości mączki dolomitowej dla różnych współczynników skośności K_2

Fig. 4.5. Comparison of mean porosity of dolomite flour for different coefficients K_2

Dla materiałów o tym samym średnim rozmiarze ziaren, większe zagęszczenie cząstek (większą gęstość nasypową i mniejszą porowatość złoża) uzyskano dla większej wartości współczynnika skośności.

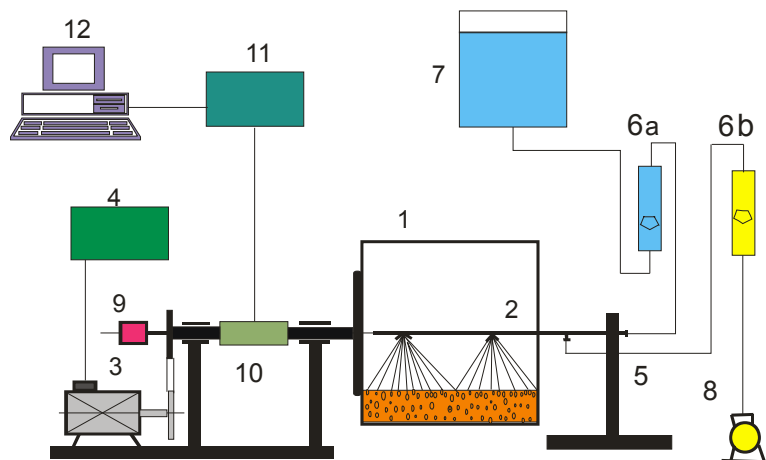
Wzrost wartości współczynnika K_2 oznacza przesunięcie krzywej składu ziarnowego w lewą stronę, w kierunku mniejszych ziaren, czyli wzrost udziału ziaren drobniejszych. Z badań wynika więc, że ziarna w surowcu z większym udziałem frakcji drobnych mają możliwość lepszego wzajemnego dopasowania i uzyskania mniej porowatej struktury wewnętrznej.

Właściwości fizyczne poszczególnych mieszanek stanowiących surowce badane w procesie mokrej granulacji bębnowej zestawiono w tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Właściwości fizyczne materiałów
Table 4.2. Physical properties of materials

Ozn. mater.	$m_{lm} = d_s$ μm	ρ_{nl} kg/m ³	ρ_{nz} kg/m ³	ρ_n kg/m ³	ρ kg/m ³	ε –	Twardość wg Mohsa
M1	10.6	856.2	1451.2	1153.7	2780	0.584	3.5÷4
M2	15.8	950.0	1542.2	1246.1		0.551	
M3	20.0	982.0	1573.7	1277.9		0.539	
M4	24.9	987.0	1597.0	1292.0		0.534	
M5	28.0	1110.0	1590.3	1350.2		0.513	
M6	34.9	1136.0	1726.0	1431.0		0.484	
M7	10.6	842.5	1235.5	1039.0		0.629	
M8	15.8	909.4	1360.6	1135.0		0.595	
M9	20.0	925.7	1394.3	1160.0		0.586	
M10	24.9	977.3	1536.7	1257.0		0.551	
M11	28.0	989.6	1554.8	1272.2		0.546	
M12	34.9	1031.0	1585.0	1308.0		0.533	

Zasadnicze badania procesu mokrej granulacji bębnowej wykonano na stanowisku, którego schemat przedstawiono na rys. 4.6.



Rys. 4.6. Schemat stanowiska badawczego do granulacji bębnowej
1. granulator bębnowy, 2. dysze pneumatyczne, 3. silnik, 4. falownik, 5. statyw, 6 a, b. rotametry, 7. zbiornik na wodę, 8. sprężarka, 9. obrotomierz, 10. sensor momentu, 11. miernik momentu, 12. komputer

Fig. 4.6. Experimental set-up for drum granulation

1. drum granulator, 2. pneumatic nozzles, 3. engine, 4. inverter, 5. tripod, 6 a, b. rotameters, 7. water tank, 8. compressor, 9. tachometer, 10. sensor, 11. torque meter, 12. komputer

Podstawowym elementem aparatury doświadczalnej był poziomy, stalowy bęben (1) o średnicy wewnętrznej $D_b = 0.5$ m i długości $L_b = 0.4$ m zaopatrzony w przegrody wzdłużne o wysokości $h_p = 0.005$ m, zapobiegające ślizganiu się złoża po wewnętrznej ścianie aparatu.

Proces granulacji prowadzono w sposób okresowy przy stałej prędkości obrotowej równej $n = 0.33 \text{ s}^{-1}$ i stałym objętościowym stopniu wypełnienia bębna $\varphi = 0.1$, określanym dla średniej gęstości nasypowej danego materiału drobnziarnistego.

Proces granulacji podzielono na dwa następujące po sobie etapy:

- 1) etap granulacji podczas nawilżania, nazywany dalej etapem nawilżania,
- 2) etap granulacji po zakończeniu nawilżania, nazywany dalej etapem granulacji.

W czasie etapu nawilżania na przesypujące się w bębnie złożo natryskiwano ciecz wiążącą, którą była woda destylowana, za pomocą układu dwóch dysz pneumatycznych (2), lub zamiennie zraszacza kropłowego, podającego ciecz równomiernie wzdłuż całego bębna w postaci kropeł o rozmiarach $3 \div 4$ mm. Dla zapewnienia stałego ciśnienia hydrostatycznego ciecz wiążącą podawano ze zbiornika (7) umieszczonego na wysokości 2.5 m od osi bębna, utrzymując stały poziom lustra cieczy.

Stosowano stałą wartość objętościowego natężenia przepływu cieczy równą $Q_w = 12 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$, ustalaną za pomocą rotametu (6a).

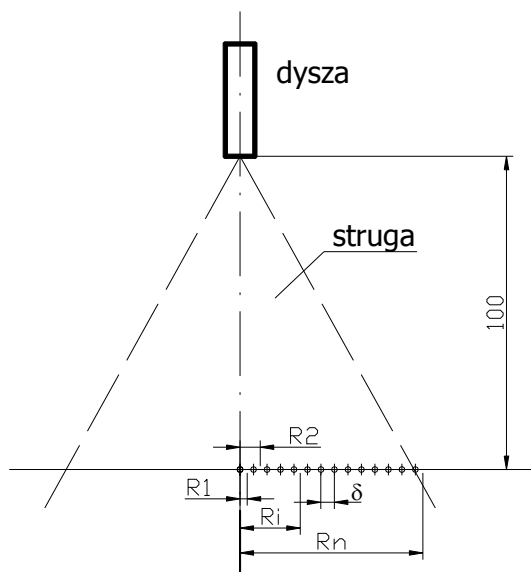
Zmianę rozmiarów kropeł cieczy wiążącej uzyskiwano stosując różne natężenia przepływu powietrza przez pneumatyczne dysze rozpyłowe w zakresie $Q_a = 1.0$ do $3.0 \text{ m}^3/\text{h}$, ustalane za pomocą rotametu (6b). Zestawienie parametrów pracy dysz rozpyłowych stosowanych w badaniach granulacji przedstawiono w tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Parametry pracy dysz rozpyłowych
Table 4.3. Working parameters of pneumatic nozzles

natężenie przepływu wody, $Q_w [\text{m}^3/\text{h}]$	$12 \cdot 10^{-3}$				
natężenie przepływu powietrza, $Q_a [\text{m}^3/\text{h}]$	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
ciśnienie powietrza, $p_a [\text{Pa}]$	$3 \cdot 10^5$				
ciśnienie wody, $p_w [\text{Pa}]$	$2.5 \cdot 10^4$				
stopień rozproszenia strugi $q = Q_w/Q_a$	0.0120	0.0080	0.0060	0.0048	0.0040

Rozkłady objętościowo-rozmiarowe kropeł dla określonych wartości stopnia rozpadu strugi $q = Q_w/Q_a$ i przy ustalonym ciśnieniu zasilania mierzono za pomocą laserowego analizatora DANTEC. Punkty pomiarowe znajdowały się w płaszczyźnie prostopadłej do osi dyszy i odległej o 100 mm od wylotu strugi z dyszy. Odległość ta była równa odległości dyszy od górnej powierzchni swobodnej wsadu w granulatorze podczas nawilżania.

Pomiary dokonywano w dwóch prostopadłych kierunkach, wzdłuż promienia rozproszonej strugi cieczy, w punktach oddalonych od siebie o $\delta = 2.5$ mm, poczynając od osi dyszy, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 4.7.



Rys. 4.7. Układ punktów pomiarowych
Fig. 4.7. System of measuring points

Na podstawie pomierzonych rozkładów cząstkowych oraz odpowiadających im cząstkowym powierzchniom zraszonym obliczano uśrednione rozkłady rozmiarowe kropeł w całej strudze.

Powierzchnię kołową dla pierwszego (centralnego) punktu pomiarowego ($i = 1$) wyznaczano z zależności:

$$F_i = \pi * R_i^2 = \pi * (\delta/2)^2 \quad (4.2)$$

a kolejne pierścieniowe powierzchnie zraszane dla ($i = 2$ do n) z zależności:

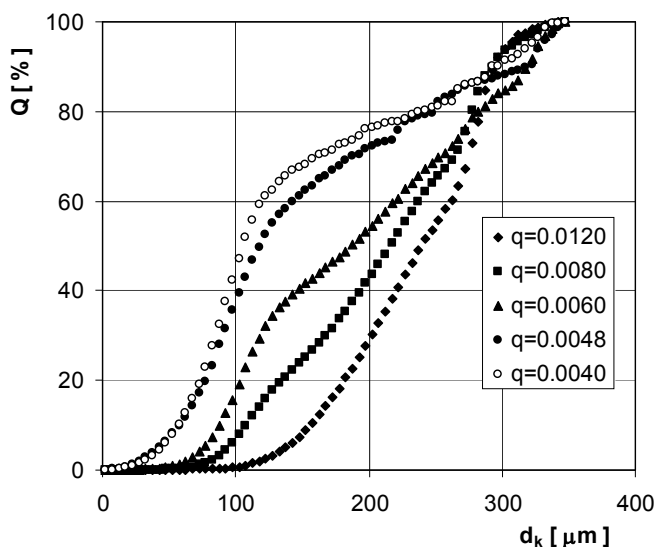
$$F_i = \pi * (R_i^2 - R_{i-1}^2) \quad (4.3)$$

gdzie $R_i = (2i - 1) * \delta/2$ – promień powierzchni zraszanej dla i -tego punktu pomiarowego.

Udziały poszczególnych powierzchni cząstkowych w całej powierzchni zraszanej obliczano z zależności:

$$U_{pi} = \frac{F_i}{\sum_{i=1}^n F_i} \quad (4.4)$$

Uśrednione rozkłady objętościowo-rozmiarowe kropeł dla poszczególnych stopni rozproszenia strugi q przedstawiono na rys. 4.8.



Rys. 4.8. Uśrednione rozkłady rozmiarów kropeł cieczy wiążącej
Fig. 4.8. Averaging size distributions of binder droplets

W oparciu o uśrednione rozkłady obliczano średnie rozmiary kropeł, które dla poszczególnych stopni rozproszenia strugi zestawiono w tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Średnie rozmiary kropeł w strudze
Table 4.4. Mean droplets size in the stream

stopień rozproszenia strugi, q	0.0120	0.0080	0.0060	0.0048	0.0040
średni rozmiar kropeł, d_{km} [mm]	0.236	0.212	0.194	0.154	0.144

Po zakończeniu nawilżania rozpoczynał się drugi etap procesu, etap granulacji, który każdorazowo trwał do momentu, gdy mokre na powierzchni granule zaczynały oblepiać wewnętrzną ściankę bębna, co zakłócało przebieg procesu.

W trakcie etapu granulacji pobierano z bębna reprezentatywne próbki wsadu, na podstawie których określano właściwości granulatu otrzymanego w danej chwili procesu. Stosowano do tego specjalny pobierak, umożliwiający pobranie próbki równomiernie z całej długości bębna, zawsze o tej samej objętości. Dla utrzymania stałej, założonej objętości wsadu w bębnie w czasie etapu granulacji nawilżaniu poddawano każdorazowo wsad o objętości zwiększonej o pięć objętości próbek, które pobierano z bębna po zakończeniu etapu nawilżania. Jedną z tych próbek służyła do określenia właściwości wsadu po nawilżaniu, natomiast następne dodawano kolejno do bębna w miejsce próbki pobranej po określonym czasie

etapu granulacji. Umożliwiało to utrzymywanie stałego stopnia wypełnienia bębna podczas całego procesu granulacji. Pobrane próbki rozdzielano w stanie mokrym na frakcje za pomocą zestawu sit, ważono, a następnie suszono w temperaturze 90°C przez 24 godz. Na podstawie bilansu masy przed i po suszeniu określano wilgotność każdej frakcji rozmiarowej granulatu. Masy frakcji po wysuszeniu posłużyły natomiast do wyznaczenia parametrów rozkładu masowo-rozmiarowego.

Równolegle pobierano również niezależne próbki do badań gęstości nasypowej wsadu. Próbki te po ustaleniu ich objętości w cylindrze miarowym oraz ich masy były zwracane do procesu.

Przez cały czas trwania procesu granulacji (od rozpoczęcia nawilżania) mierzono za pomocą sensora (10) i miernika (11) oraz rejestrowano w komputerze (12) (rys. 4.6) chwilowe wartości momentu obrotowego na wale granulatora w odstępach czasowych równych 1s. Przed każdą próbą mierzono moment biegu jałowego dla pustego aparatu.

Dla każdego badanego surowca drobnoziarnistego, jak również przyjętych warunków nawilżania przeprowadzano badania wstępne, na podstawie których dobierano zakresy zmian wilgotności wsadu, przy których uzyskiwano prawidłowy przebieg procesu granulacji.

Zawartość cieczy wiążącej w granulowanym wsadzie określano za pomocą dwóch parametrów:

1. wilgotności średniej:

$$w = \frac{m_c}{m_s} \quad (4.5)$$

gdzie: m_c – masa cieczy wiążącej, kg,

m_s – masa suchego wsadu drobnoziarnistego, kg;

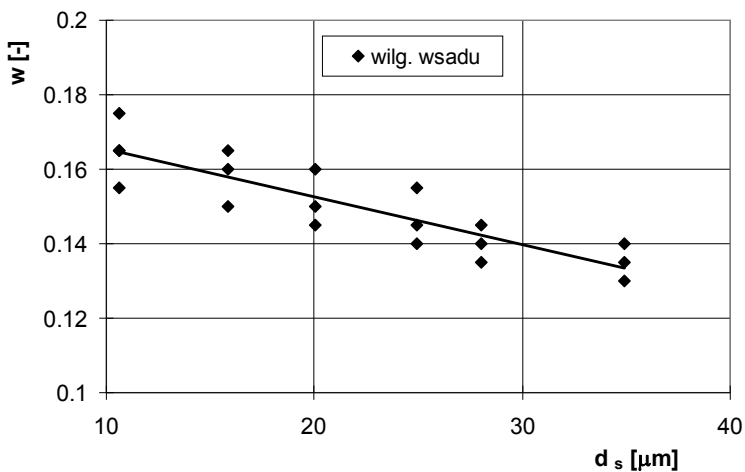
2. stopnia saturacji wsadu:

$$S = \frac{V_c}{V_p} \quad (4.6)$$

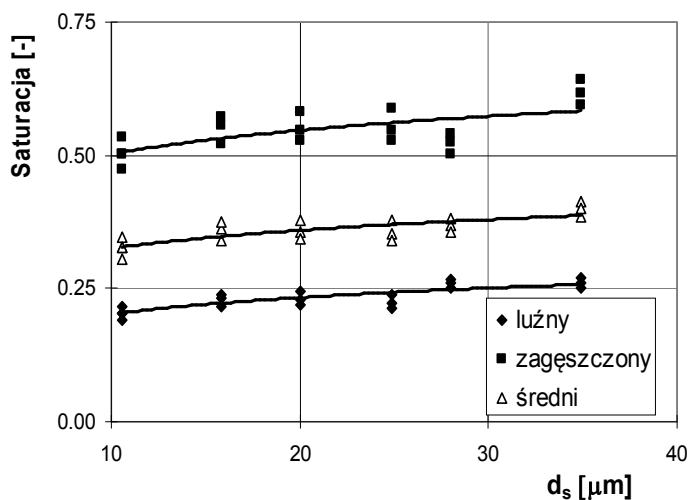
gdzie: V_c – objętość dodanej cieczy wiążącej, m³,

V_p – sumaryczna objętość przestrzeni międzyziarnowych /porów/ w materiale wsadu, m³.

Dla materiałów użytych do badań, zakresy zmian wilgotności okazały się dość wąskie, a szerokość tych zmian malała ze wzrostem średniego rozmiaru ziaren surowca. Na rys. 4.9 przedstawiono przykładowo wilgotności złoża stosowane podczas granulacji materiałów M1÷M6, a na rys. 4.10 odpowiadające im zakresy stopnia saturacji wyznaczone dla porowatości materiałów w stanie luźno usypanym, zagęszczonym i dla wartości średniej.



Rys. 4.9. Zakresy wilgotności wsadu dla surowców $M1 \div M6$
 Fig. 4.9. Ranges of feed humidity for raw materials $M1 \div M6$



Rys. 4.10. Zakresy stopnia saturacji dla surowców $M1 \div M6$
 Fig. 4.10. Ranges of saturation degree for raw materials $M1 \div M6$

Z prezentowanych rysunków wynika, że ze wzrostem średniego rozmiaru ziaren surowca wymagana masa cieczy zwilżającej na 1 kg wsadu (wilgotność wsadu) zmniejsza się oraz zawęża się zakres zmian, natomiast rośnie wymagany stopień saturacji wsadu S .

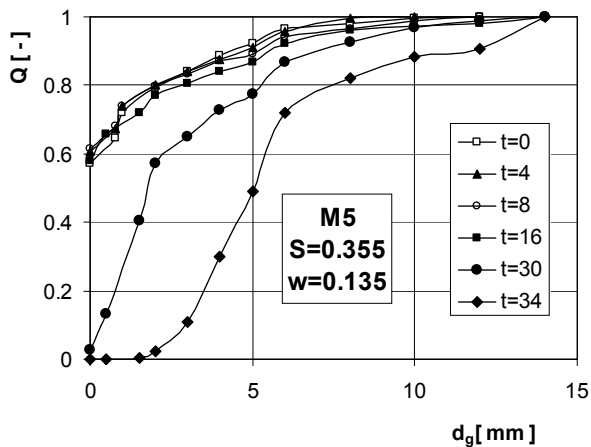
5. KINETYKA WZROSTU AGLOMERATÓW W PROCESIE MOKREJ GRANULACJI BĘBNOWEJ

5.1. Wpływ ilości dostarczonej cieczy wiążącej

Drobnoziarnisty wsad po zakończeniu etapu nawilżania zawiera już pewien udział zgranulowanych cząstek (zarodków) o różnych rozmiarach, zależny od właściwości materiału (składu ziarnowego) i ilości (masy lub objętości) dodanej cieczy zwilżającej, określanej za pomocą wilgotności średniej wsadu ($w = m_c/m_s$), lub stopnia saturacji wsadu ($S = V_c/V_p$). Nawilżony wsad stanowi punkt wyjścia dla dalszego etapu procesu – etapu granulacji, w którym szybkość zachodzących zmian również zależy od właściwości nawilżonego złoża, a także jego dynamiki.

Dla poszczególnych materiałów ziarnistych użytych do badań wzrost ilości dodanej cieczy zwilżającej (w dobranym zakresie), prowadził do przyspieszenia procesu powstawania i wzrostu aglomeratów, a w szczególności obniżenia długości okresu granulacji, w którym zaczynają przeważać procesy narastania aglomeratów i rozpoczyna się stopniowy wzrost ich wymiarów [5.1].

Na rys. 5.1 przedstawiono przykładowo porównanie krzywych sumarycznego składu ziarnowego wsadu dla różnych czasów granulacji t [min] dla jednego z materiałów (M5), przy ustalonej wilgotności złoża $w = 0.135$.



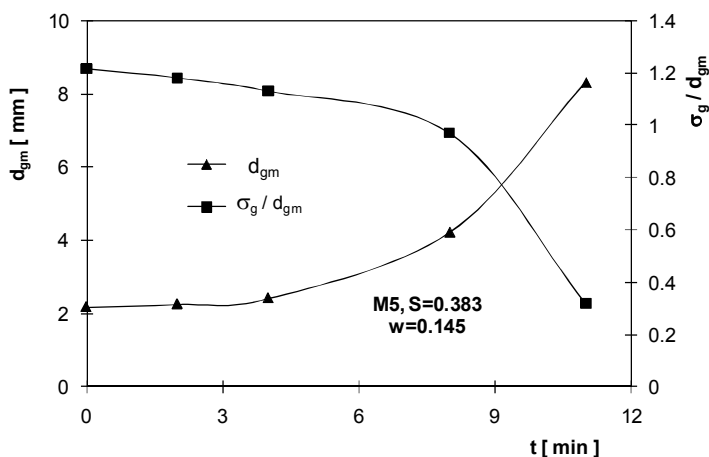
Rys. 5.1. Zmiana składu ziarnowego produktu w czasie granulacji (źródło: [5.1])

Fig. 5.1. Change of particle size composition of the product during granulation
(Source: Ref. [5.1])

W początkowym okresie granulacji, którego długość zależna jest od ilości dodanej cieczy wiążącej (wody), nie zachodzą istotne zmiany składu ziarnowego granulatu. W okresie tym zauważa się okresowe tworzenie, ale także niszczenie mało jeszcze wytrzymałych mechanicznie aglomeratów. Postać granulek zachowują

tylko te agregaty, w których utworzyły się najsilniejsze wiązania międzyziarnowe (kapilarne, mostkowe). Dopiero po pewnym czasie rozpoczyna się znaczący wzrost rozmiarów granulek, początkowo głównie wskutek przyłączania najdrobniejszych frakcji wsadu, a następnie w stosunkowo krótkim okresie przyrost rozmiarów staje się bardzo szybki w wyniku łączenia się ze sobą wcześniej utworzonych aglomeratów (koalescencji).

Jako parametry charakteryzujące skład ziarnowy wytworzonego w procesie produktu przyjęto: średni rozmiar cząstek granulatu (moment zwykły pierwszego rzędu) $m_{1g} = d_{gm}$ oraz współczynnik zmienności σ_g/d_{gm} , opisujący rozrzut rozmiarów granul w stosunku do wartości średniej. Na rys. 5.2 przedstawiono przykładowo zmiany tych wielkości w czasie procesu granulacji po nawilżaniu, dla wybranego surowca i ustalonej wilgotności wsadu.



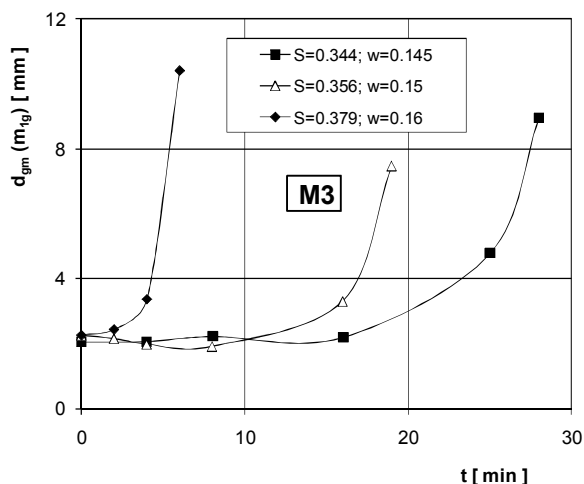
Rys. 5.2. Zmiana d_{gm} i σ_g/d_{gm} w czasie granulacji (źródło: [5.1])

Fig. 5.2. Change of d_{gm} and σ_g/d_{gm} during granulation (Source: Ref. [5.1])

Analogiczny charakter tych zmian otrzymano dla wszystkich badanych materiałów ($M1 \div M6$) w pozostałych próbach. Ogólną prawidłowością, jaką zauważono, jest obniżenie wartości współczynnika zmienności σ_g/d_{gm} w trakcie granulacji, wraz ze wzrostem średniego rozmiaru ziaren produktu d_{gm} . Oznacza to, że wraz ze wzrostem wielkości aglomeratów następuje w czasie granulacji ujednoludnienie składu ziarnowego produktu.

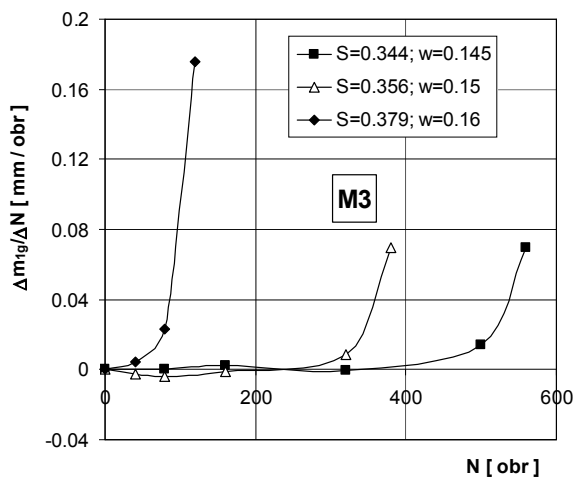
Parametrem, który w procesie mokrej granulacji odgrywa zasadniczą rolę, decydując o przebiegu procesu, a nawet o możliwości przetworzenia danego surowca w granulát, jest ilość dodanej cieczy wiążącej. Wzrost wilgotności wsadu (w dobranym dla każdego z materiałów zakresie) prowadzi do wzrostu szybkości przebiegu procesu i najczęściej do powstania produktu o większych rozmiarach cząstek. Na rys. 5.3 przedstawiono przykładowo zmiany średniego rozmiaru cząstek złoża w czasie granulacji po nawilżaniu, dla różnych wartości wilgotności wsadu,

określonej wilgotnością średnią w oraz średnim stopniem saturacji S , a na rys. 5.4 szybkość przyrostu średniego rozmiaru granул na jeden obrót bębna granulatora. W każdym przypadku wzrost stopnia saturacji cieczy we wsadzie (lub wilgotności średniej wsadu) powoduje wzrost szybkości przyrostu średniego rozmiaru granул, a także może powodować zmianę charakteru tej zależności, co może być wynikiem zmiany mechanizmów wzrostu aglomeratów.



Rys. 5.3. Wpływ wilgotności wsadu na wzrost średniej średnicy cząstek produktu (źródło: [5.2])

Fig. 5.3. The effect of feed moisture content on the increment of mean particle diameter of the product (Source: Ref. [5.2])



Rys. 5.4. Szybkość zmian średniej średnicy ziaren produktu (źródło: [5.2])

Fig. 5.4. The growth rate of mean particle diameter of the product (Source: Ref. [5.2])

Charakter otrzymanych krzywych szybkości wzrostu aglomeratów nie jest jednakowy i w znacznej części przypadków różni się od tego, jaki w procesie granulacji taconitu otrzymali Sastry i Fuerstenau [3.1], którzy dla okresu wzrostu granул wyróżnili trzy obszary przedstawione na rys. 3.1.

Wpływ ilości dodanej cieczy wiążącej (wyrażonej stopniem saturacji wsadu) na skład ziarnowy granulatu wytworzonego z mączki dolomitowej o różnych składach ziarnowych, przedstawili również Gluba et al. [5.3]. W badaniach zastosowano siedem składów ziarnowych tego surowca, oznaczonych symbolami $D1 \div D7$, o właściwościach zestawionych w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Właściwości fizyczne surowców
Table 5.1. Physical properties of raw materials

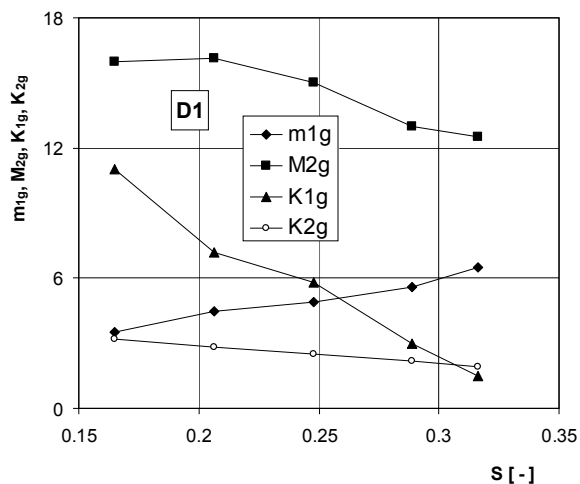
Ozn. surowca	ρ_n [kg/m ³]	ρ [kg/m ³]	ε_m [-]	m_{1m} [μm]	M_{2m}	K_{1m}	K_{2m}
D1	916	2741	0.666	6.14	26.4	2.01	1.28
D2	994		0.637	13.7	274.7	5.10	2.20
D3	1153		0.579	14.47	188.8	3.43	1.60
D4	1181		0.569	22.06	366.8	1.80	1.26
D5	1207		0.560	34.37	1186.2	2.90	1.60
D6	1243		0.547	53.08	2906.2	2.47	1.59
D7	1287		0.530	57.49	2437.0	1.21	1.17

Proces granulacji prowadzono w laboratoryjnym granulatorze bębnowym o średnicy 0.4 m i długości 0.24 m, przy stałej prędkości obrotowej bębna równej 0.4 1/s i stałym masowym wypełnieniu bębna materiałem równym 2 kg. Ciecz wiążącą (wodę destylowaną) podawano na przesypujące się złożę za pomocą dyszy pneumatycznej przy ustalonych parametrach pracy:

- natężeniu przepływu wody $Q_w = 6 \cdot 10^{-3}$ m³/h,
- natężeniu przepływu powietrza $Q_a = 3.5$ m³/h.

W każdej próbie całkowity czas granulacji mierzony od rozpoczęcia nawilżania wynosił $t_c = 6$ min.

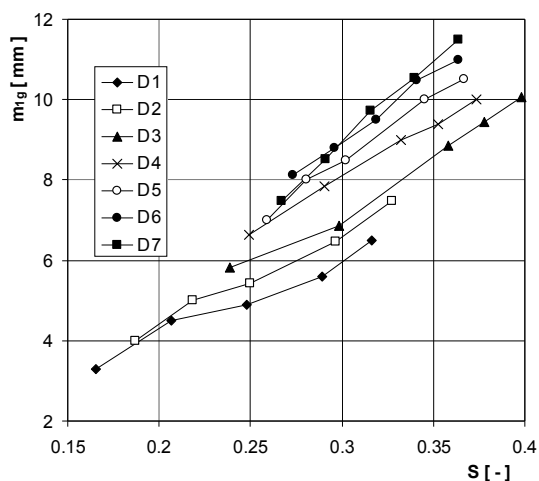
Składy ziarnowe zarówno surowców drobnoziarnistych, jak i otrzymanego granulatu opisano za pomocą momentów statystycznych. Przykładowy charakter zmian parametrów składu ziarnowego produktu otrzymanego podczas granulacji jednego z tych surowców (D1) przedstawiono na rys. 5.5.



Rys. 5.5. Zależność składu ziarnowego produktu od stopnia saturacji wsadu (źródło: [5.3])

Fig. 5.5. Dependence of particle size distribution of the product on saturation degree of the raw material (Source: Ref. [5.3])

Podobny charakter zmian dla pozostałych surowców, o innych składach ziarnowych stosowanych w procesie granulacji zauważono jednak tylko w odniesieniu do średniego rozmiaru cząstek granulatu (m_{lg}). Na rys. 5.6 przedstawiono wpływ stopnia saturacji wsadu na wartość średniego rozmiaru cząstek produktu (m_{lg}), dla wszystkich surowców stosowanych w badaniach.



Rys. 5.6. Zależność średniego rozmiaru cząstek granulatu (m_{lg}) od stopnia saturacji wsadu (źródło: [5.3])

Fig. 5.6. Dependence of granule mean size (m_{lg}) on saturation degree of the raw material (Source: Ref. [5.3])

Wpływ składu ziarnowego surowca opisanego momentami statystycznymi oraz stopnia saturacji wsadu na średni rozmiar ziarna otrzymanego granulatu opisano równaniem:

$$m_{lg} = C m_{lm}^{0,87} K_{2m}^{0,3} M_{2m}^{-0,37} S^{0,7} \quad (5.1)$$

gdzie: C – stała

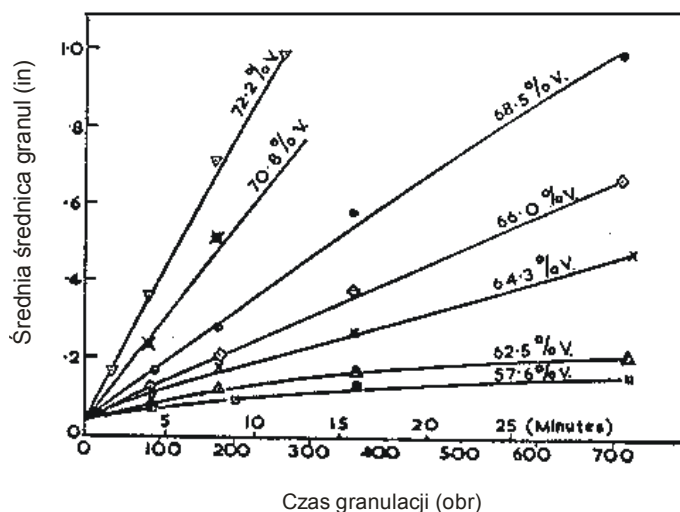
m_{lg} , m_{lm} – moment zwykły 1 rzędu odpowiednio dla granulatu i surowca,

K_{2m} – współczynnik asymetrii krzywej składu ziarnowego surowca,

M_{2m} – moment centralny 2 rzędu krzywej składu ziarnowego surowca.

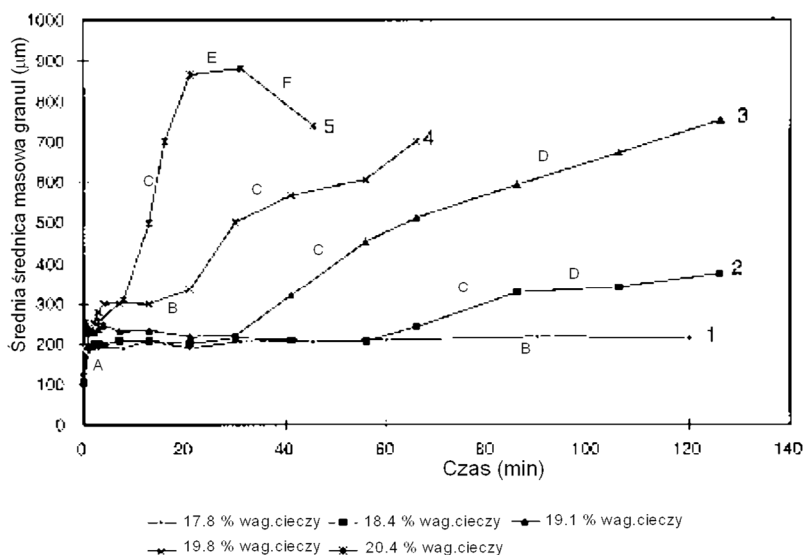
Badania wielu autorów dotyczące granulacji różnych materiałów i wykonane w różnych urządzeniach potwierdzają, że szybkość wzrostu granул rośnie bardzo wyraźnie wraz ze zwiększeniem ilości (masy, objętości) dodanej cieczy wiążącej [5.4÷5.8].

Wpływ zawartości cieczy wiążącej w złożu na wzrost średniego rozmiaru granул w czasie procesu granulacji bębnowej piasku kwarcowego [5.4] przedstawiono na rys. 5.7, a podczas granulacji mieszanki siarczanu sodu i celulozy w procesie okresowej granulacji w mikserze szybkotnącym „Lödige” [5.9], na rys. 5.8.



Rys. 5.7. Zmiany wzrostu granул w zależności od zawartości cieczy dla drobnego piasku (źródło: [5.4])

Fig. 5.7. Variation of granule growth with moisture content for the fine sand (Source: Ref. [5.4])

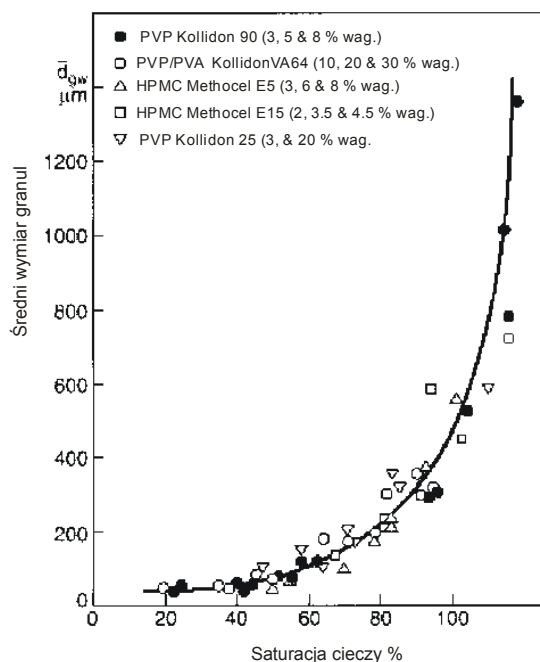


Rys. 5.8. Zmiany średniej średnicy masowej granul dla różnych ilości cieczy wiążącej ($\eta = 3.9$ mPa s dla wszystkich eksperymentów). Różne regiony granulacji zostały określone jako: A, nukleacja; B, zagęszczanie; C, koalescencja; D, kruszenie i nawarstwianie; E, równowaga między koalescencją i kruszeniem; F, kruszenie (źródło: [5.9])

Fig. 5.8. Evaluation of the mass mean granule diameter for different amounts of binder ($\eta = 3.9$ mPa s for all experiments). The various granulation regimes can be identified as: A, nucleation; B, compaction; C, coalescence; D, crushing and layering; E, equilibrium between coalescence and breakage; F, breakage (Source: Ref: [5.9])

Wzrost zawartości cieczy w złożu wpływa na powstanie zarodków, a następnie granul o większej zawartości cieczy (większej saturacji porów). Granule takie są bardziej odkształcalne, a poza tym więcej cieczy może znajdować się na ich powierzchni, co wspomaga wzrost poprzez koalescencję.

Ritala et al. [5.10], badając granulację dwusiarczanu wapnia w mikserze szybkoobrotowym, przy użyciu różnych cieczy wiążących, stwierdził, że krytycznym czynnikiem decydującym o wzroście aglomeratów jest w każdym przypadku saturacja cieczy w przestrzeniach międzyziarnowych (porach). Uzyskaną przez niego zależność przedstawia rys. 5.9.

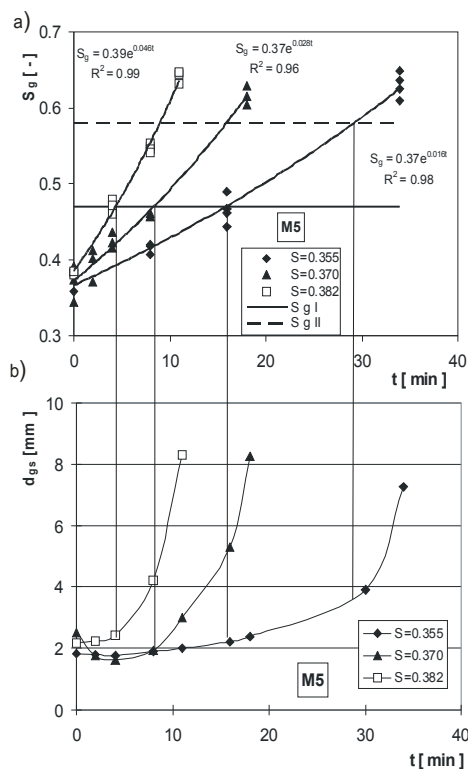


Rys. 5.9. Średni wymiar granul w funkcji saturacji porów dla dwusiarczanu wapnia z różnymi cieczami wiążącymi w 25 l mikserze szybkoobrotowym (źródło: [5.10])

Fig. 5.9. Mean granule size vs. pore saturation for calcium hydrogen phosphate with a range of different binders in a 25-l high shear mixer (Source: Ref. [5.10])

Zagadnieniami wpływu ilości i właściwości dodanej cieczy zwilżającej na mechanizmy wzrostu aglomeratów i właściwości otrzymanego granulatu zajmowało się wielu autorów, m in: Kapur i Fuerstenau [5.11], Sastry i Fuerstenau [5.12], Gluba et al. [5.13], Horvath et al. [5.14÷5.16], Iveson i Litster [5.17]. Badania te prowadzone dla różnych układów ciało stałe-ciecz zwilżająca potwierdziły zasadniczy wpływ ilości i właściwości dodanej cieczy na kinetykę wzrostu aglomeratów i ich właściwości fizyko-mechaniczne.

Badania granulacji mączki dolomitowej o różnym uziarnieniu ($M1 \div M5$), przy różnej zawartości cieczy wiążącej (różnym stopniu saturacji wsadu S) [5.18] wykazały, że szybkość wzrostu aglomeratów (szybkość przyrostu średniego rozmiaru granul) jest ściśle zależna od zawartości cieczy w przestrzeniach międzyziarnowych granul (saturacji granul S_g). Przyrost saturacji cieczy w granulach w trakcie procesu granulacji jest związany ze stopniowym zmniejszaniem się przestrzeni międzyziarnowych wskutek zagęszczania ziaren w aglomeratach. Stwierdzono, że szybkość przyrostu saturacji cieczy w granulach jest dla danego surowca proporcjonalna do ilości cieczy wiążącej dodanej na etapie nawilżania (saturacji granulowanego złoża S). Porównanie zmian przyrostu saturacji cieczy w granulach dla różnych wartości stopnia saturacji wsadu S w relacji do przyrostu średniego wymiaru granul przedstawiono przykładowo na rys. 5.10a, b.



Rys. 5.10a, b. Porównanie zmian saturacji cieczy w granulkach (a) z przyrostem średniego rozmiaru granul (b), w czasie procesu granulacji (źródło: [5.18])
 Fig. 5.10a, b. Comparison of the change of liquid saturation in the granules (a) with the growth of mean granule size (b) during granulation process (Source: Ref. [5.18])

Zmiany saturacji cieczy w granulkach w trakcie procesu granulacji bębnowej opisano równaniem postaci:

$$S_g = A \cdot e^{B \cdot t} \quad (5.2)$$

gdzie A – stała.

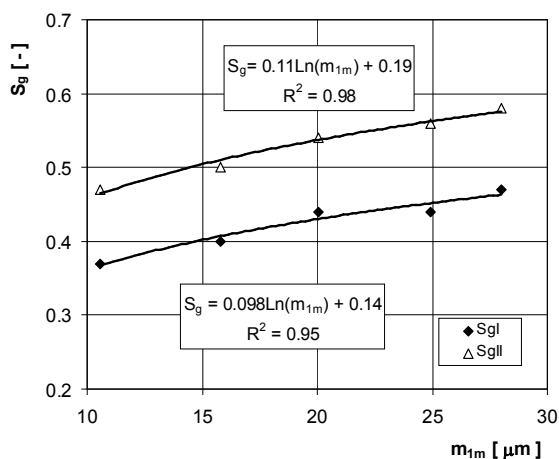
Wartość współczynnika B uzależniono od stopnia saturacji wsadu S oraz średniego rozmiaru ziarna surowca, wyrażonego momentem m_{1m} , otrzymując równanie:

$$B = 10^{-3} \cdot S^{13.8} \cdot m_{1m}^{-1.7} \quad (5.3)$$

Otrzymane równanie dowodzi, że wzrost ilości dodanej cieczy wiążącej (wzrost saturacji cieczy we wsadzie S) wpływa bardzo mocno na szybkość przyrostu saturacji cieczy w granulkach. Mniejszy i odwrotnie proporcjonalny wpływ wykazuje wielkość ziaren surowca wyrażona ich średnim wymiarem $m_{1m} = d_s$.

Porównując przebieg krzywych przyrostu saturacji w granulach ze wzrostem ich średniego rozmiaru, stwierdzono istnienie dwóch granicznych poziomów saturacji cieczy w granulach (oznaczonych symbolami S_{gl} i S_{gII}) warunkujących początek narastania (S_{gl}) oraz początek szybszego wzrostu granul (S_{gII}). Prosta $S_g = S_{gl}$ przecina krzywe $S_g = f(t)$ (rys. 5.10a) w punktach, których odcięte wyznaczają czas trwania procesu niezbędny do rozpoczęcia wzrostu aglomeratów. Po przekroczeniu tej granicznej wartości następuje systematyczny, początkowo niezbyt szybki przyrost rozmiarów aglomeratów, a jednocześnie wskutek zagęszczania ziaren następuje wzrost stopnia saturacji cieczy w granulach S_g . Po osiągnięciu drugiej granicznej wartości stopnia saturacji cieczy w granulach S_{gII} rozpoczyna się szybszy wzrost rozmiarów aglomeratów. Prosta $S_g = S_{gII}$ w punktach przecięcia z krzywymi $S_g = f(t)$ wyznacza dla poszczególnych wartości S czas trwania procesu granulacji, od którego zaczyna się intensywny wzrost aglomeratów. Stwierdzono, że wartości S_{gl} i S_{gII} są zależne od średniego wymiaru ziaren surowca. Zależność tę przedstawiono na rys. 5.11.

Z rys. 5.11 wynika, że wartości obu granicznych poziomów saturacji cieczy w granulach rosną ze wzrostem średniego rozmiaru ziaren granulowanego materiału.



Rys. 5.11. Zależność wartości S_{gl} i S_{gII} od średniego rozmiaru ziaren surowca (źródło: [5.18])

Fig. 5.11. Dependence of the values S_{gl} and S_{gII} on mean particle size of the raw material (Source: Ref. [5.18])

5.2. Wpływ warunków nawilżania

Istotne znaczenie dla przebiegu całego procesu granulacji mają warunki dostarczania cieczy wiążącej do granulowanego złoża. W pierwszym etapie granulacji – etapie nawilżania, następuje formowanie się zarodków granul (nukleacja),

a także może już następować ich wzrost poprzez przyłączanie kolejnych ziaren surowca bądź innych zarodków. Warunki dostarczenia cieczy wiążącej w znaczący sposób wpływają na przebieg nukleacji w granulowanym złożu i w konsekwencji decydują o właściwościach wytworzonego granulatatu. Istotny wpływ wykazuje tu zarówno szybkość podawania cieczy (intensywność nawilżania), jak również stopień rozpadu strugi cieczy (wielkość kropel).

Badania granulacji na etapie nawilżania przeprowadzone dla mączki dołomitowej o składach ziarnowych ($D1 \div D7$), przedstawionych w tabeli 5.1, wykazały znaczący wpływ warunków nawilżania na właściwości wsadu otrzymanego po okresie nawilżania [5.3, 5.19].

Granulację prowadzono przy stałej wilgotności średniej złoża w równej 0.14 kg wody/kg proszku, zmieniano natomiast objętościowe natężenie cieczy wiążącej podawanej za pomocą dyszy pneumatycznej w zakresie $3 \div 7 \text{ dm}^3/\text{h}$.

Zmienne warunki dostarczania cieczy do złoża określano za pomocą intensywności nawilżania wyznaczanej wg zależności:

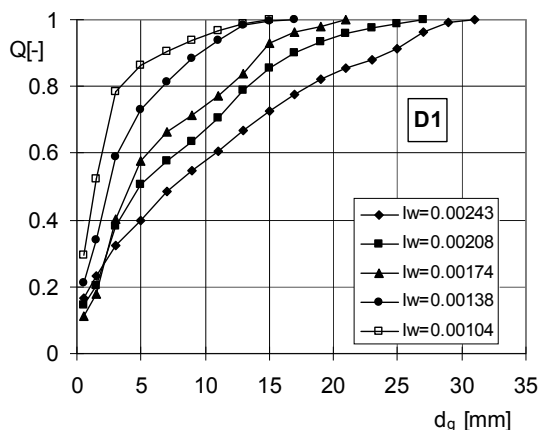
$$I_w = \frac{m_c}{m_s \cdot N_n} \quad (5.4)$$

gdzie: m_c – masa wody dodanej do złoża ziarnistego, kg,

m_s – masa wsadu droбноziarnistego w bębnie, kg,

N_n – liczba obrotów, jaką bęben granulatora wykonał w czasie nawilżania.

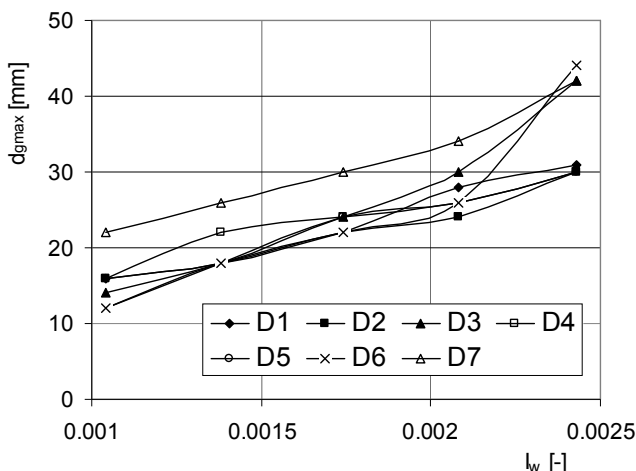
Na rys. 5.12 przedstawiono przykładowo (dla surowca $D1$) porównanie krzywych sumarycznego składu ziarnowego wsadu otrzymanego po zakończeniu nawilżania, przy różnych wartościach intensywności nawilżania.



Rys. 5.12. Porównanie składów ziarnowych wsadu otrzymanego po nawilżaniu, przy różnych wartościach intensywności nawilżania (źródło: [5.19])

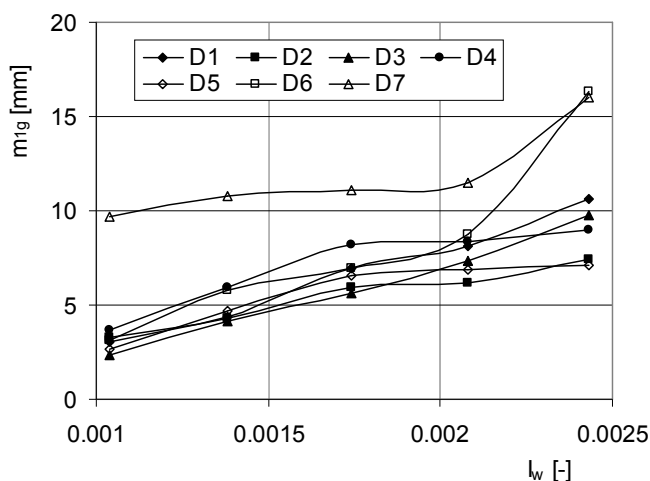
Fig. 5.12. A comparison of particle size composition of the granulated product obtained at different values of wetting intensity (Source: Ref. [5.19])

Wzrost intensywności nawilżania (szybsze podawanie cieczy) wpływa na powstanie granulatu o większych ziarnach (większych rozmiarach maksymalnych d_{gmax} , większym średnim wymiarze granu $d_{gm} = m_{lg}$), a także szerszym składzie ziarnowym charakteryzowanym parametrem $\sigma^2 = M_{2g}$. Uzyskane zależności przedstawiono na rys. 5.13 do 5.15.



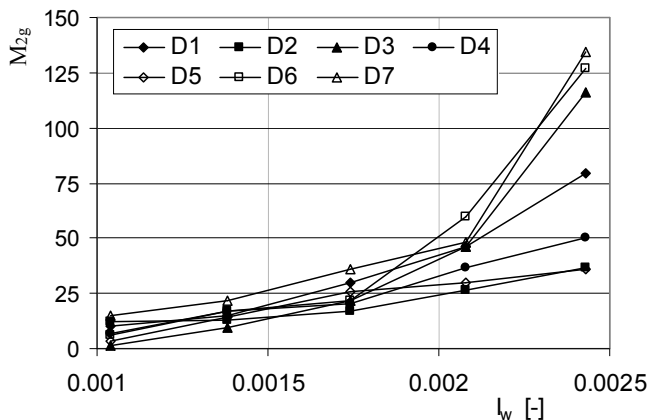
Rys. 5.13. Wpływ intensywności nawilżania na maksymalną średnicę granulatu (źródło: [5.19])

Fig. 5.13. The effect of wetting intensity on the maximum diameter of granules (Source: Ref. [5.19])



Rys. 5.14. Wpływ intensywności nawilżania na wartość m_{lg} (źródło: [5.19])

Fig. 5.14. The effect of wetting intensity on the value of m_{lg} (Source: Ref. [5.19])



Rys. 5.15. Wpływ intensywności nawilżania na wartość M_{2g} (źródło: [5.19])
 Fig. 5.15. The effect of wetting intensity on the value of M_{2g} (Source: Ref. [5.19])

Wpływ składu ziarnowego surowca, opisanego parametrami m_{1m} i M_{2m} oraz intensywności nawilżania złoża na średni rozmiar cząstek i szerokość składu ziarnowego granulatu powstającego na etapie dostarczania cieczy wiążącej opisano równaniami:

$$m_{1g} = A \cdot m_{1m}^{1.45} \cdot M_{2m}^{-0.62} \cdot I_w^{1.24} \quad (5.5)$$

$$M_{2g} = B \cdot m_{1m}^{1.43} \cdot M_{2m}^{-0.67} \cdot I_w^{2.85} \quad (5.6)$$

gdzie: A i B – stałe.

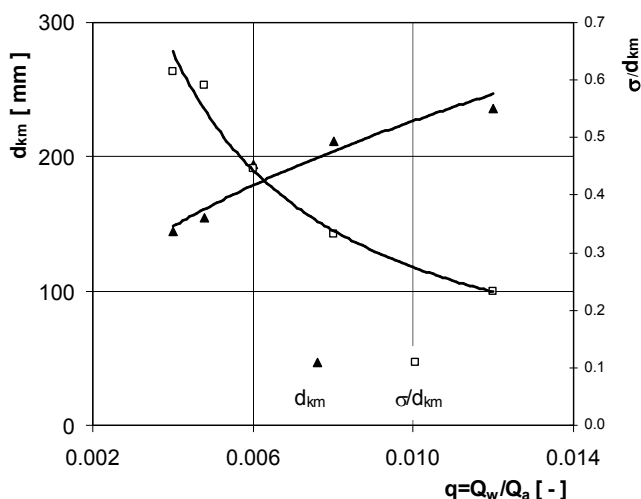
Otrzymane zależności potwierdzają istotny wpływ szybkości podawania cieczy wiążącej (intensywności nawilżania) na skład ziarnowy otrzymanego granulatu. Wzrost intensywności nawilżania oznacza, że ciecz jest dostarczona do granulowanego złoża w krótszym czasie. W warunkach stosowanych w czasie badań wzrost natężenia przepływu cieczy przez dyszę Q_w , przy stałej wartości natężenia przepływu powietrza Q_a powoduje mniejszy rozpad strugi, a jednocześnie skrócenie czasu dostarczania cieczy zwilżającej do złoża. Wzrost intensywności nawilżania oznacza więc, że złożo nawilżane jest w krótszym czasie większymi kroplami, co jak wykazują wyniki badań, stwarza korzystniejsze warunki dla powstawania i wzrostu aglomeratów. Intensywność nawilżania ujmuje łącznie oba parametry związane z warunkami nawilżania (czas dostarczania cieczy i wielkość kropeł), co nie pozwala określić wpływu każdego z nich niezależnie na warunki granulacji złoża.

W celu określenia wpływu rozmiarów kropeł cieczy wiążącej przeprowadzono badania przy ustalonych wartościach pozostałych parametrów nawilżania [5.20, 5.21].

Do badań granulacji zastosowano mączkę dolomitową o ustalonych składach ziarnowych ($M7 \div M11$), zestawionych w tabelach 4.1, 4.2.

Proces granulacji prowadzono w sposób okresowy w granulatorze bębnowym o średnicy 0.5 m. i długości 0.4 m przy prędkości obrotowej aparatu 0.33 s^{-1} i stałym objętościowym stopniu wypełnienia bębna $\varphi = 0.1$. Objętość wsadu wyznaczano każdorazowo w oparciu o średnią gęstość nasypową danego materiału. Na przesypujące się w bębnie złożę podawano ciecz wiążącą (wodę destylowaną) przy stałym objętościowym natężeniu przepływu $Q_w = 12 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$. Wielkość kropeł cieczi zwilżającej zmieniano, stosując różne natężenia przepływu powietrza przez pneumatyczne dysze rozpyłowe w zakresie $Q_a = 1.0 \div 3.0 \text{ m}^3/\text{h}$ oraz wykorzystując zraszacz podający ciecz równomiernie na całej długości bębna w postaci kropeł o wymiarach ok. 3.5 mm.

Rozkład wielkości kropeł cieczi podawanej przez dysze określono przy użyciu laserowego analizatora DANTEC. Porównanie średnich rozkładów kropeł w strumieniu dla określonych wartości stopnia rozproszenia strumienia cieczi $q = Q_w/Q_a$ przedstawiono na rys. 4.8, natomiast zmianę średniego rozmiaru kropeł d_{km} oraz współczynnika zmienności rozkładu σ/d_{km} na rys. 5.16.



Rys. 5.16. Zależność średniego rozmiaru kropeł d_{km} i współczynnika σ/d_{km} od stopnia rozproszenia strugi cieczi q (źródło: [5.21])

Fig. 5.16. Dependence of mean droplet size d_{km} and coefficient σ/d_{km} on the liquid dispersion q (Source: Ref. [5.21])

Dla wszystkich składów ziarnowych surowca stosowano jednakowy stopień saturacji wsadu $S = 0.293$, który wyliczano w oparciu o średnie gęstości nasypowe (średnie porowatości ε_m) poszczególnych materiałów z zależności:

$$S = \frac{V_c}{V_p} = \frac{m_c \cdot \frac{1}{\rho_c}}{V_{ns} - V_{zs}} = \frac{m_c \cdot \frac{1}{\rho_c}}{\frac{m_s}{\rho_{ns}} - \frac{m_s}{\rho}} = \frac{m_c}{m_s} \cdot \frac{\frac{1}{\rho_c}}{\frac{1}{\rho_{ns}} - \frac{1}{\rho}} \quad (5.7)$$

Po przekształceniach:

$$S = w \cdot \frac{\rho}{\rho_c} \cdot \frac{\rho_{ns}}{\rho - \rho_{ns}} \quad (5.8)$$

lub

$$S = w \frac{1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m} \cdot \frac{\rho}{\rho_c} \quad (5.9)$$

gdzie: m_c – masa cieczy zwilżającej, kg,

m_s – masa surowca, kg,

V_c – objętość cieczy zwilżającej, m^3 ,

V_p – objętość porów w surowcu, m^3 ,

V_{ns} – objętość nasypowa surowca, m^3 ,

V_{zs} – objętość ziaren surowca, m^3 ,

w – wilgotność wsadu, kg cieczy/kg surowca,

ρ_{ns} – średnia gęstość nasypowa surowca, kg/m^3 ,

ρ – gęstość surowca, kg/m^3 ,

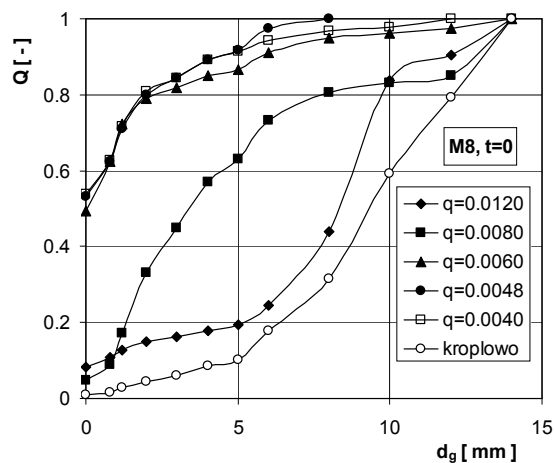
ρ_c – gęstość cieczy, kg/m^3 .

Dobrana w czasie badań wstępnych wartość stopnia saturacji $S = 0.293$ zapewniała prawidłowy przebieg procesu granulacji dla wszystkich badanych składów ziarnowych surowca.

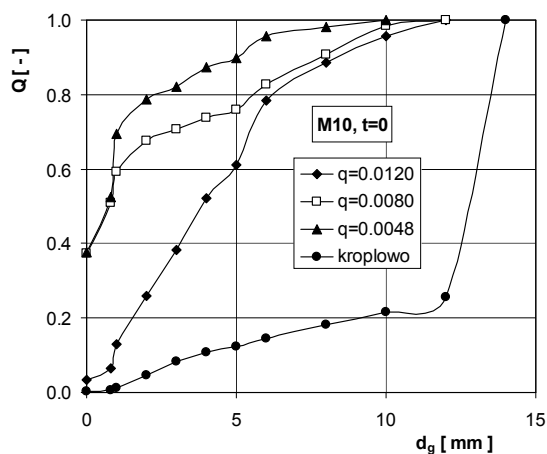
Stwierdzono istotny wpływ stopnia rozproszenia strumienia cieczy wiążącej, a także składu ziarnowego surowca na właściwości złoża otrzymanego po okresie nawilżania.

Na rys. 5.17 i 5.18 przedstawiono przykładowo porównanie krzywych sumarycznego składu ziarnowego wsadu po okresie nawilżania (czas granulacji $t = 0$), dla dwóch składów ziarnowych surowca, przy różnych wartościach stopnia rozproszenia strumienia cieczy q , podawanej za pomocą dysz pneumatycznych oraz dla nawilżania kropłowego.

Z układu krzywych składu prezentowanych na rysunkach wynika, że wielkość kropeł cieczy stosowanych podczas nawilżania istotnie wpływa na skład ziarnowy wsadu uzyskanego po zakończeniu tego etapu. Nawilżanie złoża większymi kroplami stwarza lepsze warunki nukleacji cząstek, co przekłada się na wielkość powstających zarodków i ich udział w ogólnej masie wsadu. Większe krople cieczy wiążącej mają większe szanse utworzenia między ziarnami surowca silniejszych wiązań, które są w stanie oprzeć się siłom destrukcyjnym oddziałującym w przesypany się wsadzie, powodującym niszczenie utworzonych wiązań.



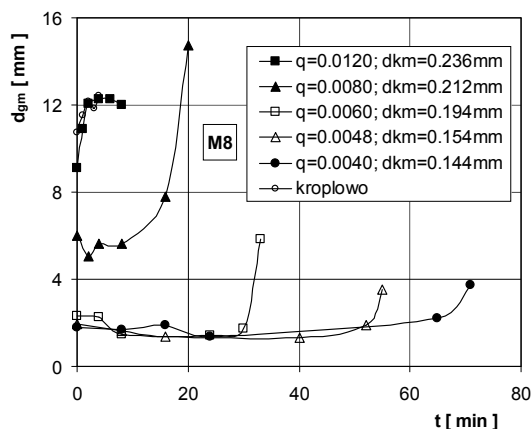
Rys. 5.17. Porównanie składowych ziarnowych wsadu po okresie nawilżania (źródło: [5.21])
 Fig. 5.17. Comparison of particle size distributions of the feed after wetting
 (Source: Ref. [5.21])



Rys. 5.18. Porównanie składowych ziarnowych wsadu po okresie nawilżania (źródło: [5.21])
 Fig. 5.18. Comparison of particle size distributions of the feed after wetting
 (source: ref. [5.21])

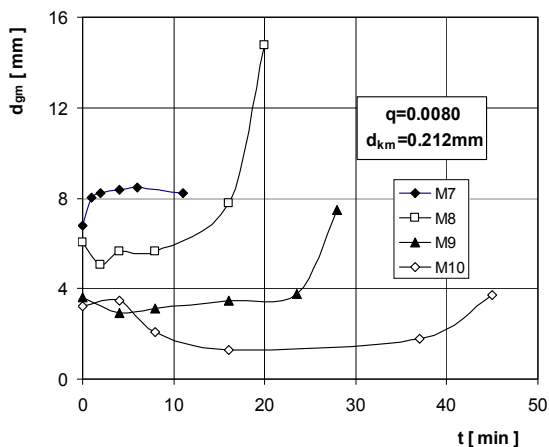
Nawilżony wsad o określonej strukturze stanowił każdorazowo materiał wyjściowy do następnego etapu – granulacji właściwej. Granulację w tym etapie prowadzono do momentu, gdy wsad zaczynał intensywnie przywierać do wewnętrznej powierzchni bębna, uniemożliwiając dalsze prowadzenie procesu. Czas osiągnięcia tego stanu, uznawany jako końcowy czas granulacji, różnił się znacznie dla poszczególnych surowców, a także zależał od wielkości kropli cieczy wiążącej.

Na rys. 5.19 przedstawiono przykładowo zmianę średniego rozmiaru granul d_{gm} w czasie drugiego etapu procesu granulacji, dla jednego z surowców (M8), przy różnych rozmiarach kropeł cieczy stosowanych w czasie nawilżania, a na rys. 5.20 i 5.21 porównanie zmian d_{gm} w czasie granulacji dla materiałów o różnych składach ziarnowych, przy ustalonej wielkości średniego rozmiaru kropeł podawanych przez dysze pneumatyczne ($d_{km} = 0.212$ mm) i dla nawilżania kropłowego.



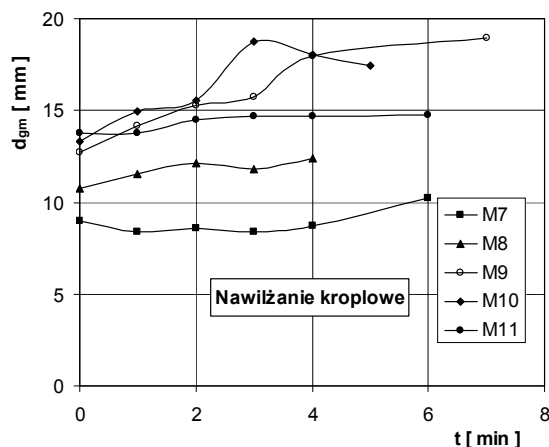
Rys. 5.19. Zmiana średniego rozmiaru cząstek granulowanego produktu d_{gm} w czasie (źródło: [5.21])

Fig. 5.19. Change of the mean diameter of the granulated product d_{gm} in time (Source: Ref. [5.21])



Rys. 5.20. Zmiana średniego rozmiaru cząstek produktu w czasie (źródło: [5.21])

Fig. 5.20. Change of the mean diameter of the product in time (Source: Ref. [5.21])

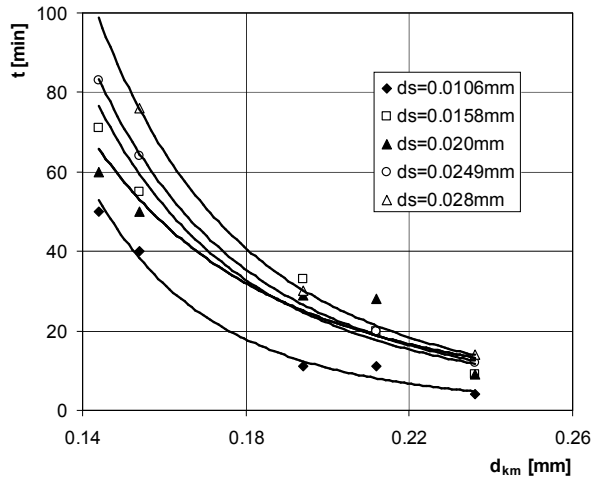


Rys. 5.21. Zmiana średniego rozmiaru cząstek produktu w czasie (źródło: [5.21])
 Fig. 5.21. Change of the mean diameter of the product in time (Source: Ref. [5.21])

Uzyskane wyniki wskazują na istotny wpływ wielkości kropeł cieczy wiążącej, a także wielkości ziaren surowca na przebieg procesu granulacji i rozmiary wytworzonych granulek. Wpływ rozmiarów kropeł cieczy i ziaren surowca jest szczególnie widoczny w odniesieniu do całkowitego czasu granulacji (końcowego czasu granulacji). Porównując przebiegi krzywych na rys. 5.20 i 5.21, można zauważyć, że wpływ składu ziarnowego surowca jest zdecydowanie większy i nieco odmienny w przypadku nawilżania za pomocą dysz rozpyłowych niż przy nawilżaniu kroplowym. Czas konieczny do osiągnięcia stanu pełnego nasycenia porów wewnętrznych w granulkach i pojawienia się cieczy na ich powierzchni jest przy nawilżaniu kroplowym zdecydowanie krótszy i zbliżony dla wszystkich badanych surowców. Wzrost średniego rozmiaru cząstek produktu w trakcie etapu granulacji po nawilżaniu jest w tym przypadku nieznaczny.

W przypadku nawilżania za pomocą dysz rozpyłowych czas konieczny do osiągnięcia stanu nasycenia granulek różni się dla badanych surowców i rośnie wraz ze wzrostem średniego rozmiaru ziaren.

Wpływ średniego rozmiaru ziaren surowca d_s oraz kropeł cieczy wiążącej d_{km} na końcowy czas granulacji przedstawiono na rys. 5.22.



Rys. 5.22. Wpływ wielkości kropli cieczy na końcowy czas granulacji t (źródło: [5.21])

Fig. 5.22. The effect of wetting droplet size on granulation time t (Source: Ref. [5.21])

Wpływ średniego rozmiaru kropli cieczy wiążącej podawanej przez dysze rozpyłowe d_{km} oraz średniego rozmiaru ziaren surowca d_s na końcowy czas granulacji opisano równaniem:

$$t = A \cdot d_{km}^{-3.9} \cdot d_s^{0.85} \quad (5.10)$$

przy współczynniku korelacji $R = 0.93$.

Stała A w równaniu (5.10) ujmuje inne właściwości obu mediów biorących udział w procesie granulacji, a także specyfikę zastosowanej aparatury badawczej.

Zależność (5.10) nie opisuje wyników uzyskanych przy nawilżaniu dużymi kroplami (ok. 3.5 mm) o jednakowej wielkości (nawilżaniu kropłowym) przedstawionych na rys. 5.21. W tym przypadku wpływ wymiarów ziaren surowca na końcowy czas granulacji okazał się nieznaczny, a poza tym niejednoznaczny. Nawilżanie złoża kroplami o rozmiarach znacznie większych niż ziarna surowca wywołuje odmienny niż przy małych kroplach mechanizm tworzenia zarodków i ich dalszego wzrostu. Duża kropla cieczy, padając na drobnoziarniste złożo, tworzy w jej otoczeniu obszar o wysokiej saturacji cieczy i początkowo niewielkim zagęszczeniu ziaren. W dalszym okresie tak powstałe zarodki zagęszczają się i rosną na skutek przyłączania kolejnych ziaren materiału. Po zakończeniu nawilżania złożo zawiera stosunkowo małą liczbę dużych zarodków i niewielki udział jeszcze niezgranulowanego proszku. W dalszym etapie procesu zmiany wielkości granul są już nieznaczne, natomiast w dość krótkim czasie granule osiągną graniczny stan zagęszczenia, przy którym na ich powierzchni pojawia się woda.

W przypadku nawilżania złoża za pomocą pneumatycznych dysz rozpyłowych, rozmiary kropeł cieczy wiążącej i ziaren surowca drobnoziarnistego użytego do badań są tego samego rzędu. Mechanizmy łączenia ziaren materiału przez padające krople cieczy są w tym przypadku odmienne niż przy nawilżaniu kropłowym. Małe krople podawane przez dysze przyłączają i utrzymują ziarna proszku wskutek istnienia sił kapilarnych i napięcia powierzchniowego w niewielkich obszarach materiału w otoczeniu padającej kropli cieczy. Wielkość tego obszaru, który może być zarodkiem przyszłej granuli, zależy od wielkości kropli cieczy.

Ponieważ oddziaływania między ziarnami materiału stałego a kroplami cieczy zachodzą na granicy faz mediów biorących udział w procesie, istotne znaczenie może mieć rozwinięcie powierzchni obu mediów.

Dla materiałów o różnym uziarnieniu, nawilżanych kroplami o różnych rozmiarach, podawanymi przez dysze rozpyłowe ich wzajemne relacje rozmiarowe można opisać wykorzystując powierzchnie właściwe obu mediów.

Jako parametr charakteryzujący rozwinięcie powierzchni kontaktu ciecz zwilżająca-ciało stałe, przyjęto iloraz powierzchni właściwej kropeł w strudze do powierzchni właściwej ziaren danego surowca $\xi = S_{wk}/S_{wz}$. [5.22, 5.23]

Powierzchnię właściwą kropeł oraz ziaren surowca obliczano na podstawie ich rozkładów objętościowo-rozmiarowych pomierzonych za pomocą laserowych analizatorów Dantec i Fritsch. Zakładając, że ziarna proszku i krople cieczy są kulami o różnych średnicach, powierzchnię cząstek i -tej frakcji rozmiarowej można wyznaczyć z zależności:

$$F_i = \pi d_i^2 \cdot n_i \quad (5.11)$$

a ich objętość:

$$V_i = \frac{\pi d_i^3}{6} \cdot n_i \quad (5.12)$$

Całkowita powierzchnia ziaren (kropeł) w zbiorze:

$$F = \sum_{i=1}^n (\pi d_i^2 \cdot n_i) \quad (5.13)$$

a ich całkowita objętość:

$$V = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\pi d_i^3}{6} \cdot n_i \right) = 1 \quad (5.14)$$

Objętościowy udział i -tej frakcji w całej objętości wynosi:

$$u_i = \frac{V_i}{V} = \frac{\frac{\pi d_i^3}{6} \cdot n_i}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\pi d_i^3}{6} \cdot n_i \right)} = \frac{\frac{\pi d_i^3}{6} \cdot n_i}{1} \quad (5.15)$$

stąd liczba ziaren w i-tej frakcji wynosi:

$$n_i = \frac{6u_i}{\pi d_i^3} \quad (5.16)$$

Powierzchnia właściwa (o jednostkowej objętości) cząstek wynosi:

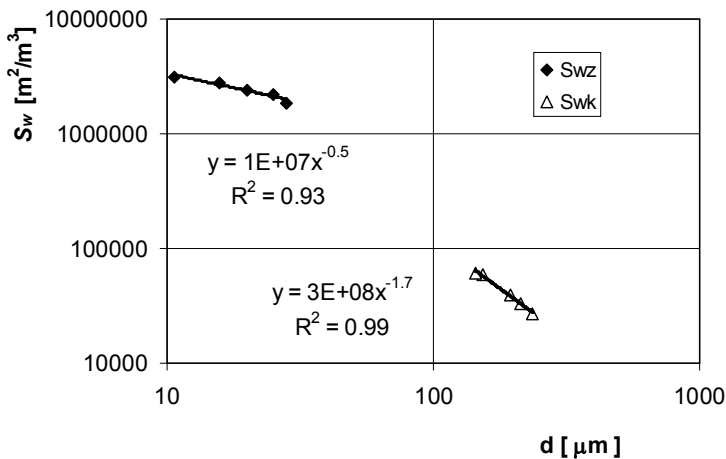
$$S_w = \frac{F}{V} = \frac{\sum_{i=1}^n (\pi d_i^2 \cdot n_i)}{1} = \frac{\sum_{i=1}^n (\pi d_i^2 \cdot \frac{6u_i}{\pi d_i^3})}{1} = \sum_{i=1}^n \frac{6u_i}{d_i} \quad (5.17)$$

Uwzględniając zależność (5.17), iloraz powierzchni właściwej kropeł w strudze do powierzchni właściwej ziaren danego surowca $\xi = S_{wk}/S_{wz}$ opisuje zależność:

$$\xi = \frac{S_{wk}}{S_{wz}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{6u_{ik}}{d_{ik}}}{\sum_{i=1}^n \frac{6u_{iz}}{d_{iz}}} \quad (5.18)$$

gdzie n – liczba frakcji rozmiarowych, na które podzielono zbiór ziaren/kropeł.

Zależność powierzchni właściwej ziaren materiału S_{wz} i kropeł cieczy S_{wk} od średnich rozmiarów ziaren/kropeł przedstawiono na rys. 5.23.



Rys. 5.23. Zależność powierzchni właściwej od średniego rozmiaru ziaren/kropeł

Fig. 5.23. Dependence of specific surface on mean size of grains/droplets

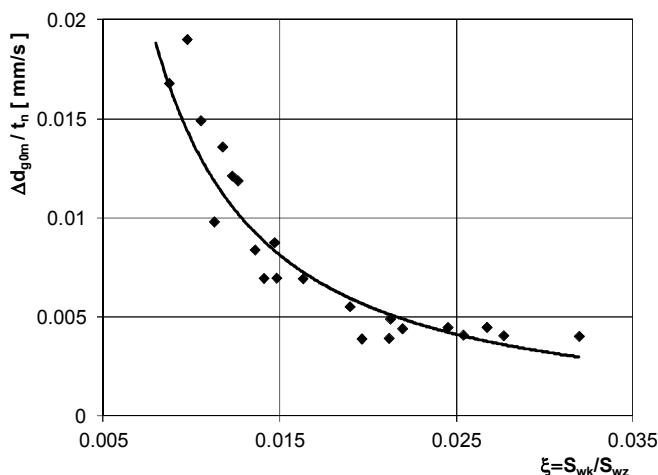
Stwierdzono, że stopień rozwinięcia powierzchni kontaktu ziaren surowca i kropeł cieczy zwilżającej określony parametrem ξ dobrze opisuje szybkość zmian zachodzących w granulowanym złożu zarówno na etapie tworzenia, jak

i wzrostu aglomeratów. Świadczy to o istotnym wpływie powierzchni kontaktu mediów na mechanizmy powstawania i wzrostu aglomeratów zachodzące w czasie ruchu przesypowego nawilżonego złoża w bębnie granulatora. Wpływ ten istnieje już na etapie nawilżania złoża, zarówno w odniesieniu do szybkości tworzenia i wzrostu zarodków, jak i ich struktury wewnętrznej, decydującej o wytrzymałości mechanicznej granulek.

Wzrost wartości ξ skutkuje obniżeniem szybkości wzrostu średniego rozmiaru zarodków granulek w okresie dozowania cieczy zwilżającej (etapie nawilżania). Na rys. 5.24 przedstawiono zależność szybkości przyrostu średniego rozmiaru zarodków granul na etapie nawilżania złoża Δd_{g0m} w funkcji parametru ξ .

Zależność szybkości przyrostu średniego rozmiaru zarodków w czasie nawilżania złoża od rozwinięcia powierzchni obu mediów wyrażonego parametrem ξ przybliżono równaniem:

$$\frac{\Delta d_{g0m}}{t_n} = 3 \cdot E - 0.5 \cdot \xi^{-1.34} \quad (5.19)$$

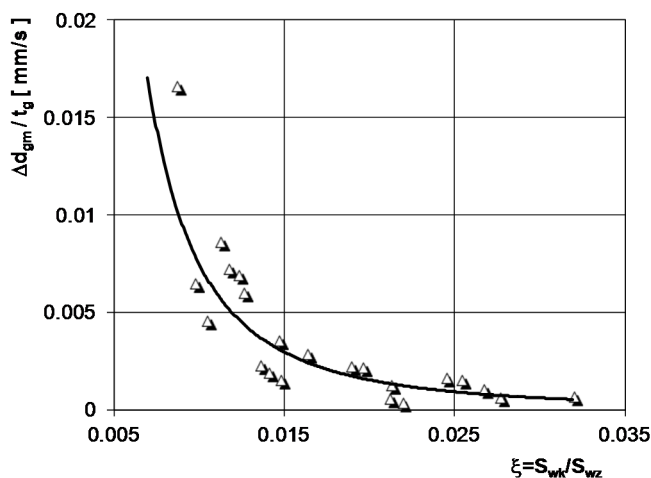


Rys. 5.24. Szybkość wzrostu zarodków granulek w okresie nawilżania (źródło: [5.23])
Fig. 5.24. The rate of granule nuclei increase during wetting period (Source: Ref. [5.23])

Duży wpływ rozwinięcia powierzchni kontaktu mediów obserwuje się również po zakończeniu etapu nawilżania, w czasie etapu granulacji. W tym okresie nawilżone złożo, o określonej strukturze wytworzonej w czasie nawilżania, ulega systematycznym przemianom w wyniku złożonych mechanizmów narastania, ale również mechanizmów destrukcyjnych zachodzących w czasie ruchu przesypowego w bębnie. Z uwagi na przewagę mechanizmów narastania rezultatem tych przemian jest wzrost rozmiarów powstających aglomeratów jak i systematyczne zagęszczanie ich struktury wewnętrznej. Badania wykazały, że szybkość przyrostu rozmiarów granul w tym etapie również zależy od rozwinięcia powierzchni kontaktu ciecz-ciało

stałe, określonego współczynnikiem ξ [5.23]. Szybkość przyrostu średniego rozmiaru cząstek złoża w okresie granulacji po nawilżaniu wyraźnie maleje ze wzrostem wartości ξ . Zależność powyższą przedstawiono na rys. 5.25 i przybliżono równaniem (5.20).

$$\frac{d_{gm} - d_{g0m}}{t} = 2E - 0.7 \cdot \xi^{-2.3} \quad (5.20)$$



Rys. 5.25. Szybkość wzrostu średniego rozmiaru granulek w okresie granulacji (źródło: [5.23])

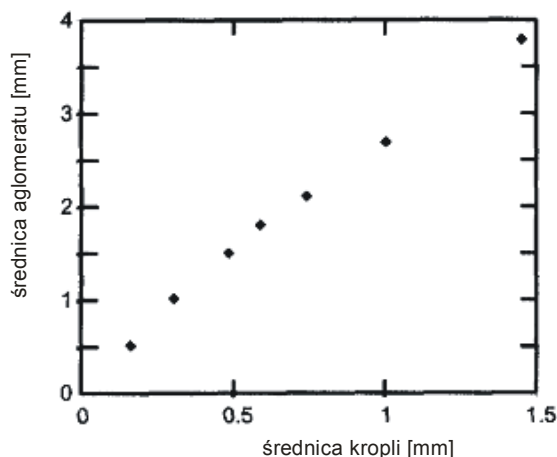
Fig. 5.25. The rate of granule mean size increase during granulation period (Source: Ref. [5.23])

Wpływ wielkości kropeł cieczy wiążącej na rozmiary powstających granul stwierdzili również inni autorzy.

Schaafsma et al. [5.24], badając wpływ wielkości kropeł cieczy wiążącej (d_k) na początkowe rozmiary aglomeratów (d_g), otrzymanych ze sproszkowanej laktozy, uzyskali proporcjonalność między wymiarami kropeł i granul postaci:

$$d_k \sim (d_g)^{0.89} \quad (5.21)$$

Krople o wymiarach 0,35÷4 mm podawano za pomocą szklanej kapilary, zaś krople mniejsze od 0,2 mm przez piezoelektryczną dyszę. Złoże umieszczone na szalce Petriego nawilżano kroplami podawanymi z wysokości mniejszej niż 10 cm. Szalkę Petriego wstrząsano delikatnie ręcznie przez pewien czas, aby zapewnić dobry kontakt cząstek materiału i utworzonych aglomeratów. Otrzymane wyniki badań zilustrowano na rys. 5.26.



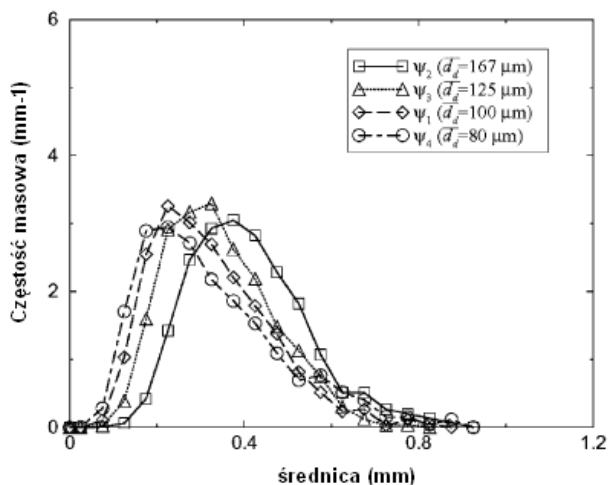
Rys. 5.26. Zależność wielkości aglomeratu od wielkości kropli (źródło: [5.24])

Fig. 5.26. The agglomerate diameter in relation to the droplet diameter (Source: [5.24])

Otrzymana zależność jest zbliżona do wyników otrzymanych przez Waldie'ego [5.25], który w procesie granulacji fluidalnej otrzymał proporcjonalność między średnicą kropli a średnicą aglomeratów wytworzonych z laktozy, nawilżanej 5% roztworem PVP, postaci:

$$d_k \sim (d_g)^{0.8} \quad (5.22)$$

Również Schaefer i Worts [5.26] badając proces granulacji fluidalnej farmaceutyków z użyciem różnych cieczy wiążących, otrzymali liniowe zależności między wymiarami kropli a wymiarami granul powstających w początkowym stadium procesu.



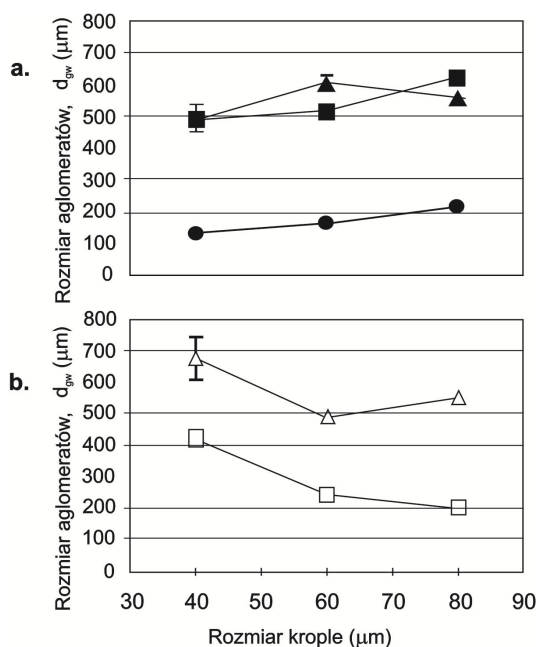
Rys. 5.27. Rozkład zarodków jako funkcja średnicy kropli (źródło: [5.27])

Fig. 5.27. Nuclei distributions as function of drop diameter (Source: Ref. [5.27])

Wildeboer et al. [5.27], badając zjawisko zarodkowania (nukleacji) w procesie mokrej granulacji, stwierdzili, że wielkość zarodków powstających podczas nawilżania zależy od rozmiarów kropelek cieczy. Uzyskaną zależność przedstawia rys. 5.27.

Badania granulacji w złożu fluidalnym z zastosowaniem różnych roztworów wodnych jako cieczy wiążących potwierdziły również, że nawilżanie większymi kroplami skutkuje powstawaniem aglomeratów o większych rozmiarach [5.28÷5.30].

Nieco inne zależności dotyczące wpływu wielkości kropelek cieczy wiążącej na rozmiary aglomeratów otrzymali Seo et al. [5.31] podczas granulacji ze stopu w złożu fluidalnym. Granulacji poddawano laktozę, do której dodawano stopiony, rozpylony glikol polietylenowy (PEG 3000) lub ester polietylenowy (Gelucire 50/13) o średniej wielkości kropelek 40, 60 i 80 μm . Stosowano różne temperatury produktu: poniżej zakresu topnienia, pośrodku zakresu topnienia i powyżej zakresu topnienia dla obu stopów. Otrzymane wyniki, przedstawione na rys. 5.28, okazały się nie do końca jednoznaczne.

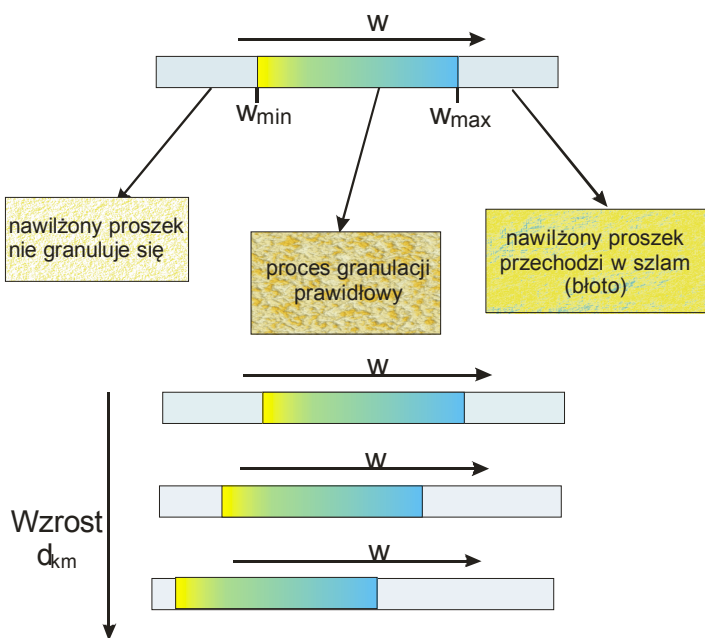


Rys. 5.28. Wpływ rozmiarów kropelek i temperatury powietrza na wejściu na rozmiary aglomeratów. (a) PEG 3000. Temperatura wejściowa powietrza: 50°C (◆); 65°C (■); 85°C (▲). (b) Gelucire 50/13. Temperatura wejściowa powietrza: 45°C (□); 65°C (Δ). Przybliżona temperatura produktu: 5°C poniżej zakresu topnienia (◆); pośrodku zakresu topnienia (■), (□); 5°C powyżej zakresu topnienia (▲), (Δ) (źródło: [5.31])

Fig. 5.28. Effects of droplet size and inlet air temperature on the agglomerate size. (a) PEG 3000. Inlet air temperature: 50°C (◆); 65°C (■); 85°C (▲). (b) Gelucire 50/13. Inlet air temperature: 45°C (□); 65°C (Δ). Approximate produkt temperature: 5°C below the melting range (◆); in the middle of the melting range (■), (□); 5°C above the melting range (▲), (Δ) (Source: Ref. [5.31])

Dobór warunków nawilżania dla danego układu drobnoziarniste ciało stałe- ciecz wiążąca, a także dla określonego urządzenia granulującego wymaga przeprowadzenia mniej lub bardziej szerokich badań wstępnych.

W większości przypadków prawidłowy rezultat, tzn. zadowalające zgranulowanie wsadu, można uzyskać w pewnym zakresie zmian wilgotności materiału, od pewnej wartości minimalnej (w_{min}) do wilgotności maksymalnej (w_{max}). Granice tego zakresu nie są oczywiście bardzo ostre i mogą mieć pewien zakres tolerancji. Te wartości graniczne, jak i wyznaczana przez nie szerokość zakresu zmian są ściśle związane z właściwościami zarówno granulowanego proszku, jak i cieczy wiążącej. Przy wilgotnościach złoza poniżej wartości w_{min} , równomiernie nawilżone złoże nie przekształca się w granulat, pozostając przez długi czas po okresie nawilżania w postaci tzw okruchów (crumb). Nieliczne zarodki, które powstają w okresie nawilżania, ulegają zniszczeniu pod działaniem sił destrukcyjnych w czasie ruchu przesypowego w czasie dalszej granulacji. Natomiast przy wilgotnościach wsadu powyżej wartości w_{max} , bezpośrednio po nawilżaniu lub krótko po nim nawilżone złoże przekształca się w szlam lub błoto (slurry). Powyższe warunki zilustrowano na rys. 5.29.



Rys. 5.29. Warunki nawilżania granulowanego złoza
Fig. 5.29. Wetting conditions of the granulated feed

Podczas badań warunków nawilżania mączki dolomitowej o szerokim składzie ziarnowym ($d < 350 \mu m$), granulowanej w aparacie bębnowym stwierdzono, że istotny wpływ na zakres zmian wilgotności gwarantujący właściwy przebieg granulacji ma stopień rozpadu strumienia cieczy wiążącej, i związana z nim wielkość

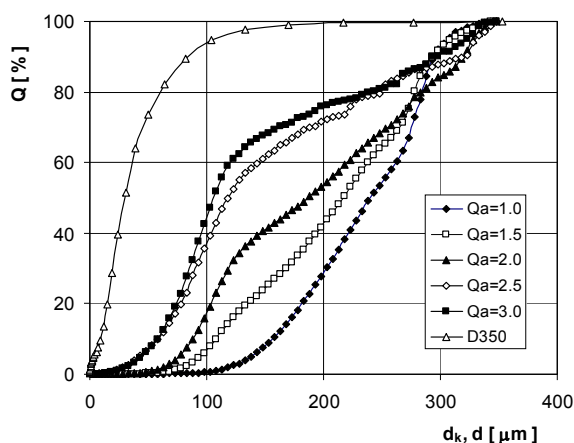
dostarczanych kropeł [5.32, 5.33]. Wzrost wielkości kropeł cieczy wiążącej prowadzi do przesunięcia zakresu zmian wilgotności w kierunku mniejszych wartości. Zmianie ulega również szerokość tego zakresu (rys. 5.29). Podstawowe właściwości fizyczne zastosowanego w badaniach materiału proszkowego o ziarnach $<350\ \mu\text{m}$ (*D350*) zestawiono w tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Właściwości fizyczne mączki dolomitowej *D350*
Table 5.2. Physical properties of dolomite flour *D350*

średni rozmiar ziarna d_s [μm]	47.9
gęstość nasypowa luźno usypanego proszku ρ_{nl} [kg/m^3]	937.3
gęstość nasypowa zagęszczonego proszku ρ_{nz} [kg/m^3]	1285.3
średnia gęstość nasypowa ρ_n [kg/m^3]	1111.3
średnia porowatość ε [–]	0.568
gęstość materiału ρ [kg/m^3]	2572.3
kąt naturalnego usypu β [$^\circ$]	44

Proces granulacji prowadzono przy parametrach opisanych w metodyce badań (rozdz. 4). Na przesypujące się w bębnie złożo podawano ciecz wiążącą za pomocą dwóch pneumatycznych dysz rozpyłowych pracujących przy zmiennych parametrach zasilania, zestawionych w tabeli 4.3.

Porównanie uśrednionych rozkładów wielkości kropeł i składu granulometrycznego materiału badawczego przedstawiono na rys. 5.30.



Rys. 5.30. Rozkłady wielkości kropeł cieczy i ziaren surowca (źródło: [5.33])
Fig. 5.30. Size distributions of liquid droplets and raw material (Source: Ref. 5.33)

Wynika z niego, że zakres rozmiarowy ziaren surowca i kropeł cieczy jest bardzo podobny, ale materiał proszkowy posiada znacznie większe udziały ziaren drobnych, stąd jego rozmiar średni jest dużo mniejszy od wartości średniego rozmiaru kropeł.

W oparciu o uzyskane wartości sporządzono mapę obszarów granulacji dla badanego układu ciecz-materiał proszkowy w zależności od wilgotności wsadu i rozmiarów kropeł cieczy wiążącej, przedstawioną na rys. 5.31.

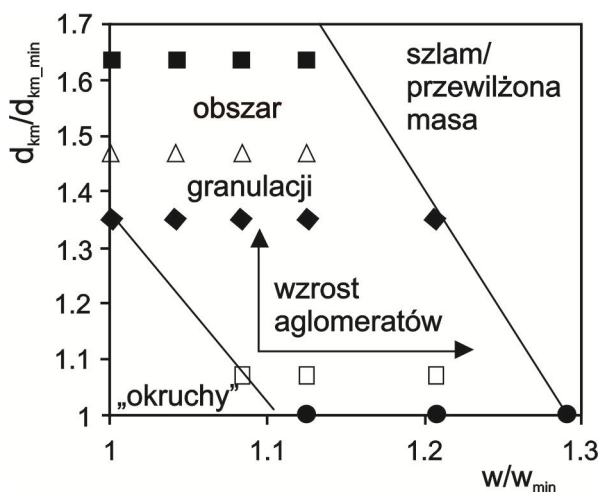
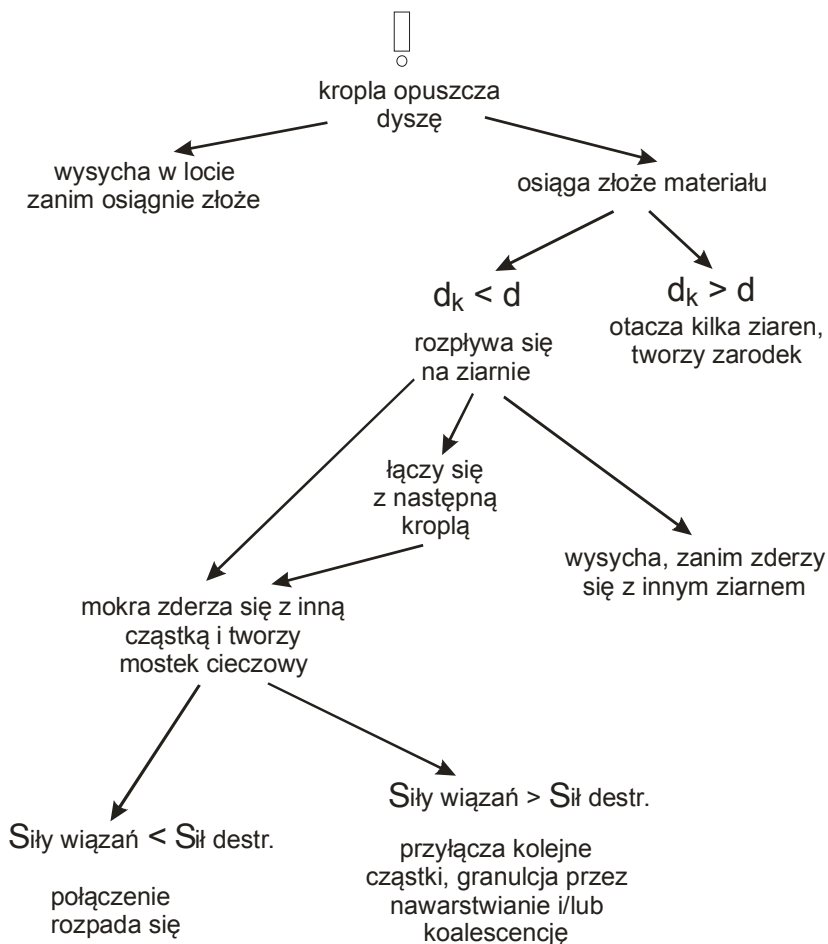


Fig. 5.31. Effect of wetting conditions on feed behaviour during granulation
(Source: Ref. 5.32)

- obszar granulacji (środkowy),
- obszar, w którym nie zachodzi granulacja – (okruchów),
- obszar przewilżenia wsadu (szlamu).

W okresie nawilżania krople podawane przez dysze i padające na przesypujące się złożę proszku mogą wywołać różny efekt w zależności od ich wielkości, a także momentu ich dostarczania w cyklu nawilżania. Prawdopodobne możliwości zachowania się kropli cieczy wiążącej dostarczanej do złoża przedstawia schemat zamieszczony na rys. 5.32.

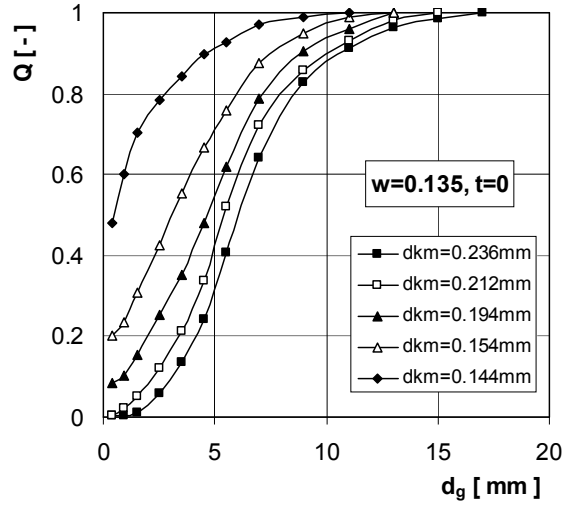


Rys. 5.32. Możliwe zachowanie kropli podczas dostarczania cieczy do złoża
Fig. 5.32. Possible droplet behavior during binder supplying to the bed

To, który z tych wariantów wystąpi w konkretnym przypadku, zależy od wielu czynników związanych z właściwościami surowców biorących udział w procesie, a także parametrami procesowo-aparaturowymi.

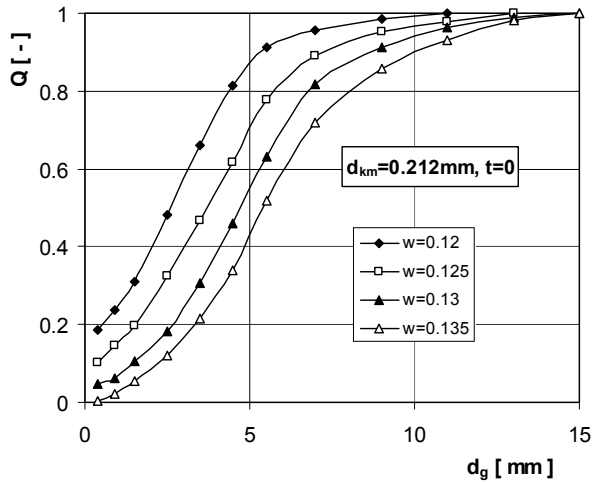
Badania granulacji bębnowej surowca *D350* wykazały istotny wpływ stosowanych parametrów nawilżania zarówno na etapie dostarczania cieczy wiążącej, jak i podczas dalszego etapu procesu granulacji.

Na rys. 5.33. przedstawiono przykładowo składy ziarnowe wsadu otrzymanego bezpośrednio po okresie nawilżania ($t = 0$), dla różnych rozmiarów kropli cieczy wiążącej i ustalonej wilgotności złoża, a na rys. 5.34 dla różnych wilgotności i ustalonych rozmiarów kropli.



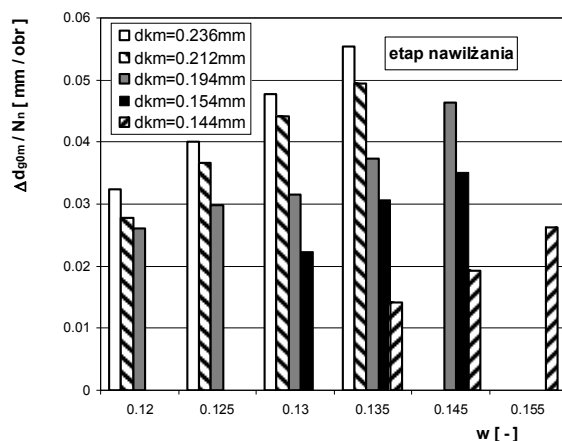
Rys. 5.33. Wpływ wielkości kropeł cieczy wiążącej na skład ziarnowy wsadu po nawilżaniu (źródło: [5.32])

Fig. 5.33. The effect of binder droplets size on particle size distribution of the feed after wetting (Source: Ref. [5.32])



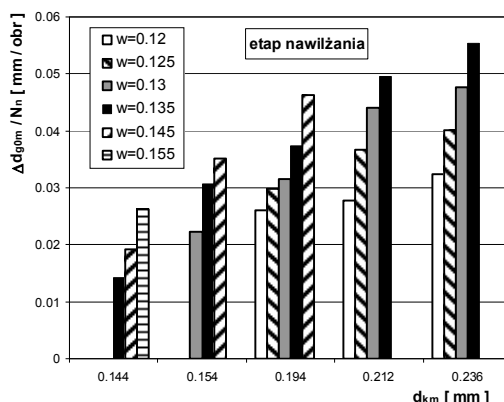
Rys. 5.34. Wpływ wilgotności wsadu na skład ziarnowy wsadu po nawilżaniu (źródło: [5.32])

Fig. 5.34. The effect of moisture content on particle size distribution of the feed after wetting (Source: Ref. [5.32])



Rys. 5.35. Wpływ wilgotności złoza w na szybkość przyrostu rozmiarów zarodków w czasie nawilżania (źródło: [5.33])

Fig. 5.35. The effect of feed moisture content w on the rate of nuclei size growth during the wetting (Source: Ref. [5.33])



Rys. 5.36. Wpływ rozmiarów kroplel cieczy na szybkość przyrostu rozmiarów zarodków w okresie nawilżania (źródło: [5.33])

Fig. 5.36. The effect of liquid droplet size on the rate of nuclei size growth during the wetting (Source: Ref. [5.33])

Porównanie szybkości przyrostu średniego rozmiaru zarodków (na jeden obrót bębna) w okresie nawilżania przedstawiono na rys. 5.35 i 5.36.

Z przedstawionych wykresów wynika, że szybkość przyrostu średniego rozmiaru zarodków rośnie zarówno ze wzrostem wilgotności wsadu, jak i wzrostem wielkości kroplel cieczy wiążącej (w badanych zakresach zmienności).

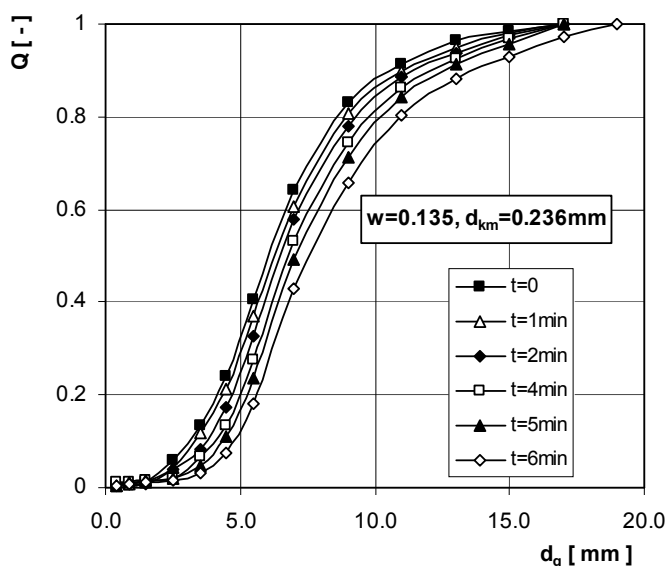
Szybkość przyrostu średniego rozmiaru zarodków w okresie nawilżania opisano funkcją potęgową dwóch zmiennych, uzyskując równanie:

$$\frac{d_{g0m}}{N_n} = 1.3 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{w}{w_{\min}} \right)^{3.2} \cdot \left(\frac{d_{km}}{d_{km_min}} \right)^{2.2} \quad (5.23)$$

Warunki dostarczania cieczy wiążącej do złoża przekładają się również na dalszy przebieg procesu granulacji i w konsekwencji na właściwości produktu.

Po zakończeniu nawilżania proces granulacji był kontynuowany, do momentu rozpoczęcia intensywnego przywierania wsadu do ścianek bębna, uniemożliwiającego dalsze prowadzenie procesu. Czas trwania tego etapu granulacji zależał od ilości dodanej cieczy wiążącej oraz rozmiarów kropli i wynosił od kilku do kilkudziesięciu minut.

Zmiany składu ziarnowego złoża w czasie etapu granulacji, przy określonych warunkach nawilżania przedstawiono przykładowo na rys. 5.37.



Rys. 5.37. Porównanie krzywych składu ziarnowego wsadu w etapie granulacji
Fig. 5.37. Comparison of feed size distribution during granulation stage

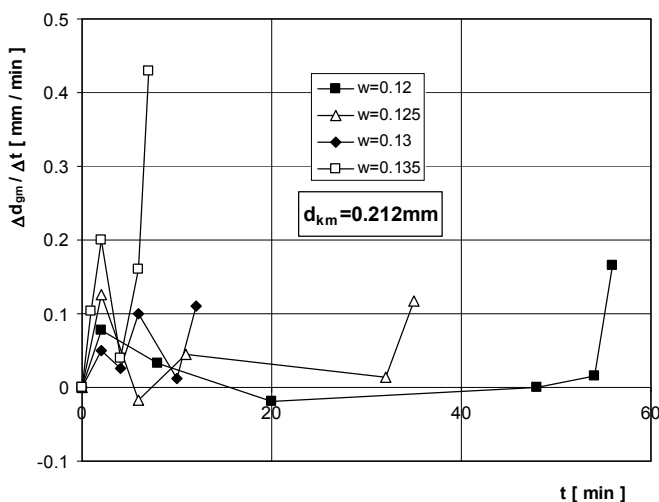
Przy wartościach parametrów nawilżania bliskich górnej granicy zakresu ustalonego dla obszaru granulacji (np. $w = 0.135$, $d_{km} = 0.236$ mm) proces przebiegał bardzo szybko. Już po kilku minutach granulowany wsad uzyskiwał stan, przy którym zgodnie z założeniami kończono proces.

Wydłużenie wymaganego czasu granulacji ma miejsce zarówno przy obniżaniu ilości (masy) dostarczonej cieczy wiążącej, jak i nawilżaniu złoża mniejszymi kroplami.

W etapie granulacji zachodzą w złożu ciągłe przemiany prowadzące zarówno do wzrostu, jak i niszczenia powstających aglomeratów. W zależności od właściwości złożu zdeterminowanych w okresie nawilżania może w pewnych okresach procesu występować przewaga określonych mechanizmów tworzenia lub destrukcji, co rzutuje na ogólną szybkość procesu przetwarzania drobnoziarnistego surowca w granulaty.

Przykładowe zmiany szybkości przyrostu średniego wymiaru granул w trakcie etapu granulacji przy różnych warunkach nawilżania złożu przedstawiono na rys. 5.38.

Dla „obszaru granulacji” bezpośrednio po zakończeniu nawilżania następuje zawsze szybki przyrost rozmiarów granул, a następnie obserwuje się przez pewien czas przyrost znacznie wolniejszy, a niekiedy nawet przewagę mechanizmów destrukcyjnych prowadzących do obniżenia wymiarów.



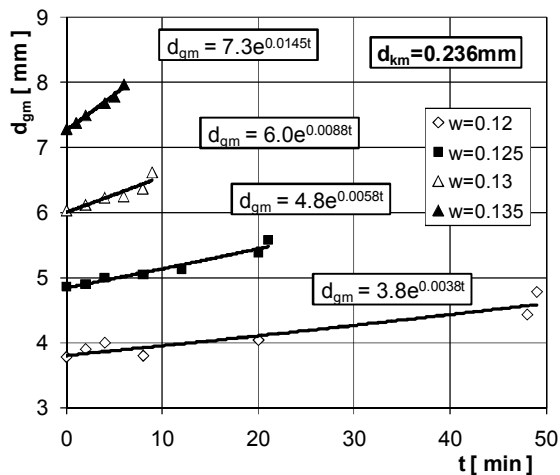
Rys. 5.38. Szybkość przyrostu średniego rozmiaru granул

Fig. 5.38. The increase rate of mean granule size

W tym pierwszym okresie wzrost granул zachodzi najczęściej wskutek przyłączania przez utworzone zarodki nawilżonych, ale jeszcze niepołączonych cząstek surowca, których ilość stopniowo się obniża, aż do wyczerpania.

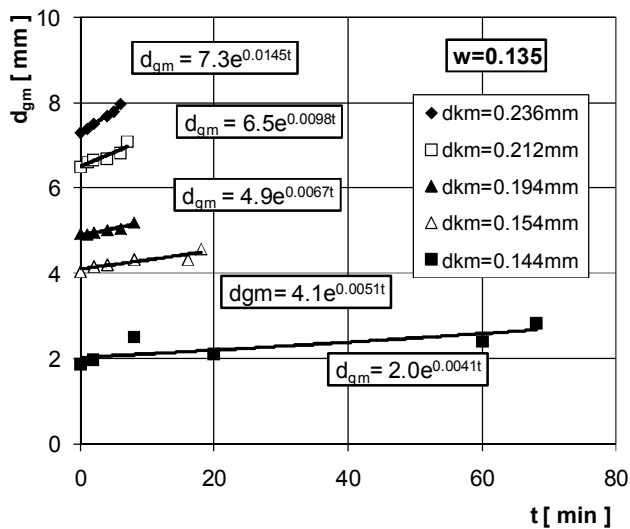
Bardzo wyraźny wzrost szybkości przyrostu średniego rozmiaru granул obserwuje się każdorazowo pod koniec procesu, kiedy następuje gwałtowny wzrost granул w wyniku koalescencji mokrych na powierzchni granул.

Wpływ badanych parametrów nawilżania na zmiany średniego rozmiaru granул w czasie etapu granulacji przedstawiono przykładowo na rys. 5.39 i 5.40.



Rys. 5.39. Wpływ wilgotności złoza na zmiany średniego rozmiaru granul podczas etapu granulacji (źródło: [5.33])

Fig. 5.39. The effect of feed moisture content on changes in the mean granule size during granulation (Source: Ref. [5.33])



Rys. 5.40. Wpływ wielkości kropeł cieczy wiążącej na zmiany średniego rozmiaru granul podczas etapu granulacji (źródło: [5.33])

Fig. 5.40. The effect of liquid binder droplet size on changes in the mean granule size during granulation (Source: Ref. 5.33])

Przyrost średniego rozmiaru granul w czasie etapu granulacji opisano funkcją wykładniczą postaci:

$$d_{g_m} = d_{g0_m} \cdot \exp(k \cdot t) \quad (5.24)$$

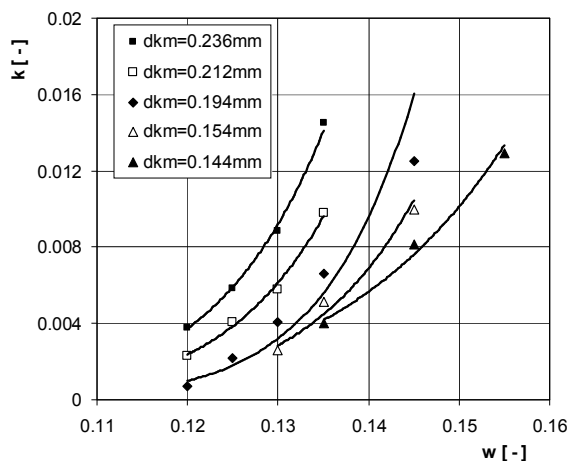
gdzie: k – współczynnik szybkości wzrostu rozmiarów granul,
 t – czas granulacji po nawilżaniu, min.

Wartości współczynnika k otrzymane dla poszczególnych wartości średniego wymiaru kropeł d_{km} i wilgotności złoża w przedstawiono na rys. 5.41.

Do opisu matematycznego tej zależności zastosowano funkcję potęgową dwóch zmiennych (w/w_{min} i d_{km}/d_{km_min}) otrzymując równanie:

$$k = 10^{-3.1} \cdot \left(\frac{w}{w_{min}} \right)^{12.5} \cdot \left(\frac{d_{km}}{d_{km_min}} \right)^{2.9} \quad (5.25)$$

Przy współczynniku korelacji $R = 0.93$.



Rys. 5.41. Wpływ warunków nawilżania (wilgotności wsadu i wielkości kropeł cieczy wiążącej) na wartość współczynnika szybkości wzrostu średniego wymiaru granul podczas etapu granulacji (źródło: [5.33])

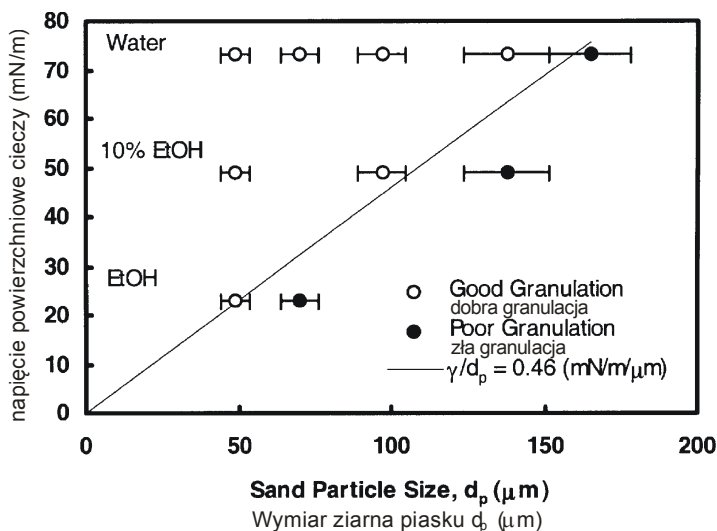
Fig. 5.41. The effect of wetting conditions (feed moisture content and binder droplets size) on the value of rate coefficient of mean granule size increment during granulation stage (Source: Ref. 5.33)]

Wartości wykładników potęg w równ. (5.25) świadczą o bardzo dużym wpływie obu parametrów związanych z warunkami nawilżania złoża na kinetykę wzrostu aglomeratów w procesie granulacji bębnowej. Szczególnie wysoki wpływ wykazuje przyrost ilości dodanej cieczy wiążącej (wilgotności wsadu). Ustalony w badaniach

wstępnych wymagany zakres zmian wilgotności wsadu był dość wąski, stąd stosunkowo niewielkie przyrosty ilości dodanej cieczy wiążącej wpływały na zmianę warunków wzrostu aglomeratów od powolnego nawarstwiania na bardzo szybki wzrost poprzez koalescencję.

W literaturze prezentowane są również badania wpływu innych właściwości cieczy wiążącej na warunki wzrostu aglomeratów, takich jak napięcie powierzchniowe cieczy wiążącej, lepkość cieczy, kąt zwilżania.

Capes i Danckwerts [5.34] podczas granulacji bębnowej piasku stwierdzili, że granule pojawiają się tylko wtedy, gdy stosunek napięcia powierzchniowego cieczy wiążącej do wymiarów ziaren materiału (γ_{LV}/d_p) jest większy niż 0.46 mN/(m μ m). Przy mniejszych wartościach tego ilorazu tworzy się wilgotna masa (crumb), która ciągle się rozpada nie tworząc trwałych granul (rys. 5.42). Uwzględniając, że ww. parametr jest proporcjonalny do naprężeń rozciągających granul określonych przez Rumpfa [5.35], można stwierdzić, że do uformowania granul i jej przetrwania wymagana jest pewna minimalna wytrzymałość wiązań.



Rys. 5.42. Napięcie powierzchniowe cieczy wiążącej w funkcji średnicy cząstek dla granulacji bębnowej piasku z roztworem woda-etanol przedstawiający systemy, które granulują się zadowalająco oraz niezadowalająco (źródło: [5.34]).

Fig. 5.42. Binder surface tension vs. particle diameter for drum granulation of sands with water-ethanol solutions showing systems that did and did not granulate satisfactorily (Source: Ref. [5.34]).

Obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy powoduje powstawanie granul słabszych i bardziej odkształcalnych, co powinno ułatwiać ich koalescencję, a przez to zwiększać szybkość wzrostu granul. Obniżenie napięcia powierzchniowego będzie jednak również powodować zmniejszenie wytrzymałości wiązań tworzonych między zderzającymi się granulami. Wpływ napięcia powierzchniowego na szybkość

wzrostu granul nie jest zatem jednoznaczny, ale można zauważyć tendencję, że maksymalny wymiar równowagowy granul będzie malał wraz ze spadkiem wartości napięcia powierzchniowego cieczy wiążącej.

Badania wpływu zmian napięcia powierzchniowego cieczy na efekty granulacji w mikserze szybkotnącym prowadzili Ritala et al. [5.36]. Badania te nie wykazały znaczących różnic w szybkości wzrostu granul, natomiast znaczne różnice w zapotrzebowaniu mocy urządzenia.

Większy wpływ na proces granulacji stwierdzono w odniesieniu do lepkości cieczy wiążącej, która determinuje trzy główne parametry procesu: rozproszenie cieczy, zagęszczanie ziaren i wzrost aglomeratów.

Wzrost lepkości cieczy hamuje rozbitcie i dyspersję cieczy. Stąd lepkie ciecze tworzą często duże zarodki początkowe [5.37], a także dłużej może trwać ich równomierne rozprowadzenie w proszku, co może opóźnić rozpoczęcie równomiernego wzrostu [5.38].

Kenningley et al. [5.39] badali wpływ lepkości cieczy wiążącej oraz wielkości cząstek materiału na warunki granulacji w mikserze szybkotnącym. Stwierdzili, że do utworzenia granul wymagana jest pewna minimalna lepkość cieczy wiążącej, która rośnie wraz ze wzrostem wymiarów ziaren materiału, od 1 mPa s dla ziaren o wymiarach 8 μm do 1 Pa s dla ziaren 230 μm . Autorzy zaproponowali prosty model do przewidywania krytycznego stosunku lepkości do wymiarów ziaren przez porównanie energii kinetycznej zderzenia i energii absorbowanej podczas plastycznej deformacji granul, przyjmując maksymalne odkształcenie, powyżej którego granule będą niszczone.

Zwiększenie lepkości cieczy obniża szybkość zagęszczania oraz zwiększa wytrzymałość granul. Obniża to saturację porów i obszar kontaktu tworzonego podczas zderzenia, co hamuje wzrost granul. Jednak gdy lepka ciecz osiągnie powierzchnię, jest to bardziej efektywne dla dyssypacji energii kinetycznej zderzenia i stąd sprzyja koalescencji. Ciecze o małej lepkości mogą więc wywoływać szybszy wzrost początkowy, ale gdy lepka ciecz zostanie już wyciśnięta na powierzchnię, będzie powodować szybszy i dłużej trwający wzrost [5.40]. Jeżeli lepkość cieczy jest za duża, wtedy może to przeciwdziałać wyciśnięciu cieczy na powierzchnię. Stwierdzono, że w granulowanych systemach może wystąpić pewne optimum lepkości cieczy wiążącej w odniesieniu do wzrostu granul [5.41, 5.42].

W czasie badań granulacji bębnowej kulek szklanych o wymiarach 40÷92 μm , przy użyciu oleju silikonowego, Simons et al. [5.42] stwierdzili, że początkowa równowagowa wielkość zarodków była maksymalna przy lepkości 100 cSt ($100 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). Przy wyższych i niższych lepkościach otrzymywano mniejsze zarodki.

Knight i Seville [5.43] podczas granulacji kulek szklanych o wymiarach 90-180 μm uzyskali największą początkową szybkość wzrostu przy lepkości 100 mPa s. Zarówno dla wyższych, jak i niższych lepkości otrzymywali mniejsze szybkości wzrostu.

Iveson i Litster [5.44] podczas granulacji kulek szklanych z wodą i roztworem gliceryny w aparacie bębnowym potwierdzili, że lepkość cieczy wiążącej oddziałuje na warunki wzrostu granul. Zgodnie z opracowaną przez nich mapą regionów wzrostu zwiększenie lepkości cieczy przesunęło warunki od „stabilnego wzrostu” do „wzrostu indukcyjnego”.

Adetayo et al. [5.45] podczas granulacji bębnowej różnych nawozów sztucznych, przy nawilżaniu roztworami o lepkościach od 3.4 do 8.5 mPa s również uzyskali korelację pomiędzy szybkością wzrostu granul i lepkością cieczy wiążącej.

Ennis et al. [5.46] podczas badań granulacji w złożu fluidalnym stwierdzili, że zwiększenie lepkości cieczy wiążącej od 0.036 do 0.17 Pa s powodowało zwiększenie końcowych wymiarów granul, chociaż początkowa szybkość ich wzrostu była taka sama.

Jedną z istotnych właściwości układu materiał ziarnisty-ciecz wiążąca, która wpływa m.in. na penetrację cieczy w materiale droбноziarnistym i w konsekwencji może decydować o właściwościach produktu granulacji, jest zwilżalność ziaren materiału. Miara zwilżalności ciała stałego przez ciecz jest kąt zwilżania θ , którego wyznaczanie oparte jest najczęściej na metodach filtracyjnych [2.7]. Badania wpływu warunków zwilżania wybranych materiałów proszkowych na parametry składu ziarnowego granulatu wytworzonego w procesie mokrej granulacji bębnowej przeprowadzili Gluba et al. [3.11].

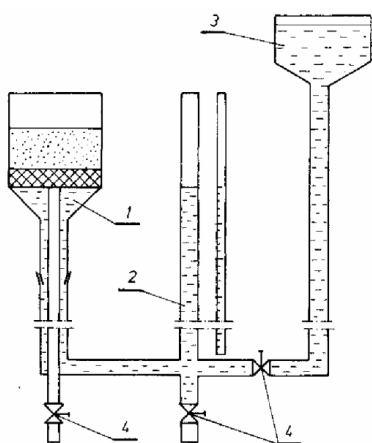
Do badań użyto sześciu materiałów proszkowych, których podstawowe właściwości fizyczne zestawiono w tabeli 5.3.

Wszystkie materiały granulowano w tych samych warunkach, przy trzech wartościach wilgotności wsadu równych 0.1, 0.15 i 0.18 kg wody/kg proszku. W celu porównania warunków zwilżania poszczególnych proszków określano tzw. zdolność ssącą materiału. Pomiary przeprowadzono na aparaturze przedstawionej schematycznie na rys. 5.43.

Tabela 5.3. Właściwości fizyczne badanych proszków
Table 5.3. Physical properties of tested powders

Materiał	Gęstość ρ [kg/m ³]	Gęstość nasypowa ρ_n [kg/m ³]	Porowatość ε [-]	Średni rozmiar ziaren $d_s \cdot 10^6$ [m]
Talk	2370	741	0.687	5.70
Talk+kreda	2445	673	0.722	3.75
Talk+kaolin	2425	622	0.746	4.05
Kaolin	2520	511	0.797	2.40
Kaolin+kreda	2500	539	0.785	2.11
Kreda	2480	596	0.760	1.82

Zmiany objętości wody zassanej w czasie przez próbkę danego materiału proszkowego o masie 10 g, umieszczoną w lejku 1 (krzywe zasysania) przedstawia rys. 5.44.



- 1 – lejek z dnem porowatym
funnel with porous bottom
- 2 – cylinder pomiarowy ze skalą
scaled measuring tube
- 3 – zbiornik cieczy
storage tank
- 4 – zawór
valve

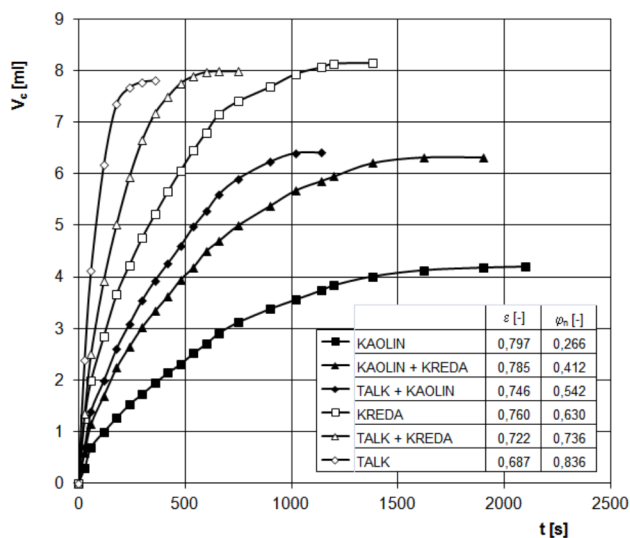
Rys. 5.43. Schemat aparatury do pomiarów zdolności ssącej proszków (źródło: [3.11])

Fig. 5.43. Scheme of the apparatus for measuring the sucking ability of powders (Source: Ref. [3.11])

Na podstawie maksymalnej objętości zassanej cieczy uzyskanej eksperymentalnie V_c i objętości porów w próbce danego materiału V_p określono stopień wypełnienia porów (stopień saturacji) φ_n wg wzoru:

$$\varphi_n = V_c / V_p \quad (5.26)$$

Obliczone wartości φ_n zestawiono w legendzie na rys. 5.44.



Rys. 5.44. Krzywe zasysania wody przez proszki (źródło: [3.11])

Fig. 5.44. Curves of water sucking by powders (Source: Ref. [3.11])

Otrzymane charakterystyki zasysania cieczy odniesiono do parametrów składu ziarnowego produktu otrzymanego z poszczególnych materiałów w procesie granulacji bębnowej. Każdy materiał nawilżano kroplowo w czasie jego ruchu przesypowego w bębnie, przez czas zależny od przyjętej wilgotności. Analizowano skład ziarnowy wsadu otrzymanego po zakończeniu nawilżania, stosując do jego opisu momenty statystyczne zwykle i centralne rzędu 1÷4, opisane zależnościami 2.24÷2.28.

W celu powiązania zdolności ssącej poszczególnych proszków z warunkami nawilżania stosowanymi podczas ich granulacji wprowadzono względny współczynnik wypełnienia porów:

$$\psi = S/\varphi_n \quad (5.27)$$

gdzie S – stopień wypełnienia porów cieczą podczas granulacji (odniesiony do porowatości suchego proszku).

Parametry opisujące skład ziarnowy granulatu (momenty) uzależniono od ilorazu ψ/Z_s , wykorzystując funkcję potęgową postaci:

$$Y_i = a \cdot (\psi/Z_s)^b \quad (5.28)$$

gdzie: Y_i – parametr krzywej składu ziarnowego granulatu,

a, b – współczynniki,

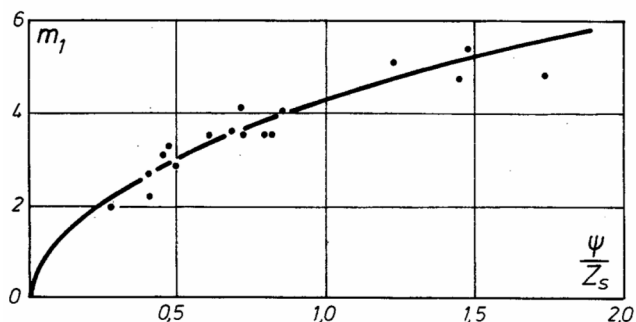
$Z_s = \varphi_n t_s/t_{smax}$ – względna zdolność ssąca,

t_s – czas nasycenia porów cieczą,

t_{smax} – maksymalny czas nasycenia osiągnięty w czasie prób.

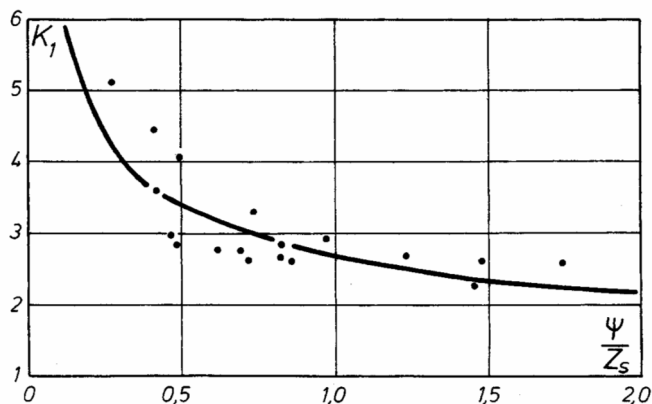
Uzyskano dobre przybliżenie wyników doświadczalnych krzywą postaci (5.28) w odniesieniu do momentów zwykłych rzędu 1÷3 oraz współczynników asymetrii i koncentracji. Przykładowe wykresy uzyskanych zależności przedstawiono na rys. 5.45÷5.47.

Uzyskane wyniki świadczą o ścisłej zależności między zwilżalnością granulowanego materiału, wyrażoną tzw. potencjałem ssania, a rozmiarami cząstek otrzymanego produktu. Znajomość tego parametru pozwala na odpowiedni dobór warunków granulacji w celu uzyskania pożądanego składu ziarnowego produktu.



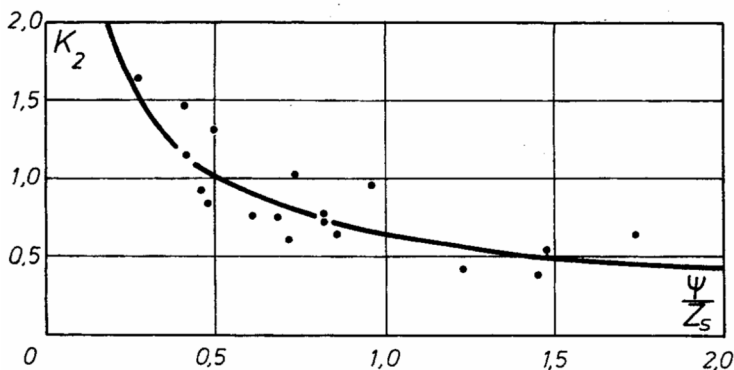
Rys. 5.45. Zależność momentu m_1 od stopnia zwilżania ψ/Z_s (źródło: [3.11])

Fig. 5.45. Dependence of the moment m_1 on the wetting ratio ψ/Z_s (Source: Ref. [3.11])



Rys. 5.46. Zależność współczynnika koncentracji od stopnia zwilżania ψ/Z_s
(źródło: [3.11])

Fig. 5.46. Dependence of the concentration coefficient on the wetting ratio ψ/Z_s
(Source: Ref. [3.11])



Rys. 5.47. Zależność współczynnika asymetrii od stopnia zwilżania ψ/Z_s (źródło: [3.11])

Fig. 5.47 Dependence of the asymmetry coefficient on the wetting ratio ψ/Z_s
(Source: Ref. [3.11])

5.3. Literatura

- [5.1] T. Gluba, A. Heim, Wzrost aglomeratów w procesie mokrej granulacji bębnowej surowca mineralnego o różnym składzie ziarnowym, Inż. Chem. i Proc., 21 (2000) 329-344.
- [5.2] T. Gluba, Drum granulation conditions for raw material with different particle size distributions, Proceedings of the 3rd Israeli Conference for conveying and handling of particulate solids (Israel, Grand Nirvana 29.05-1.06), 1 (2000) 2.8-2.13.

- [5.3] T. Gluba, A. Heim, A. Obraniak, Investigation of the drum granulation conditions for mineral raw material of different grain size compositions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 35 (2001) 103-112.
- [5.4] D.M. Newitt, J.M. Conway-Jones, A contribution to the theory and practice of granulation, *Trans. Instn. Chem. Eng.* 36 (1958) 422-442.
- [5.5] H.G. Kristensen, P. Holm, T. Schaefer, Mechanical properties of moist agglomerates in relation to granulation mechanisms: Part 2. Effects of particle size distribution, *Powder Technol.* 44 (1985) 239-247.
- [5.6] T. Schaefer, P. Holm, H.G. Kristensen, Melt granulation in a laboratory scale high shear mixer, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 16 (1990) 1249-1277.
- [5.7] P.C. Kapur, D.W. Fuerstenau, Kinetics of green pelletization, *Trans. AIME* 229 (1964) 348-355.
- [5.8] P.C. Knight, An investigation of the kinetics of granulation using a high shear mixer, *Powder Technol.* 77 (1993) 159-169.
- [5.9] F. Hoornaert, P.A.L. Wauters, G.M.H. Meesters, S.E. Pratsinis, B. Scarlett, Agglomeration behaviour of powders in a Lödige mixer granulator. *Powder Technol.* 96 (1998) 116-128.
- [5.10] M. Ritala, P. Holm, T. Schaefer, H.G. Kristensen, Influence of liquid bonding strength on power consumption during granulation in a high shear mixer, *Drug. Dev. Ind. Pharm.* 14 (1988) 1041-1060.
- [5.11] P.C. Kapur and D.W. Fuerstenau, A coalescence model for granulation, *I&EC Process Design and Development*, 8 (1969) 56-62.
- [5.12] K.V.S. Sastry and D.W. Fuerstenau, Mechanisms of Agglomerate Growth in Green Pelletization, *Powder Technology*, 7 (1973) 97-105.
- [5.13] T. Gluba, A. Heim B. Kochanski, Application of the theory of moments in the estimation of powder granulation of different wettabilities, *Powder handling & processing*, 2 (1990) 323-326.
- [5.14] E. Horvath, K. Pataki. and Z. Ormos, Study of rolling-bed granulation II, *Hung. J. Ind. Chem.*, 15 (1987) 121-131.
- [5.15] E. Horvath, K. Pataki. and Z. Ormos, Study of rolling-bed granulation III, *Hung. J. Ind. Chem.*, 15(1987) 133-140.
- [5.16] E. Horvath, K. Pataki. and Z. Ormos, Study of rolling-bed granulation VII, *Hung. J. Ind. Chem.*, 17(1989) 121-130.
- [5.17] S.M. Iveson. and J.D. Litster, Fundamental studies of granule consolidation. Part 2: Quantifying the effects of particle and binder properties, *Powder Technol.*, 99 (1998) 243-250.
- [5.18] T. Gluba and A. Obraniak, Drum granulation of mineral raw materials with different particle size distributions, *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress, Italy 2000*.
- [5.19] T. Gluba, Conditions of Bed Wetting during Granulation of Raw Materials with Different Particle Size Distributions , 13th Interntional Congress CHISA 1998.
- [5.20] T. Gluba; The effect of wetting liquid droplet size on the growth of agglomerates during wet drum granulation; 7th International Symposium on Agglomeration (29-31.05); Albi, Francaja; 2001.
- [5.21] T. Gluba, The effect of wetting liquid droplet size on the growth of agglomerates during wet drum granulation, *Powder Technol.* 130 (2003), 219-224.

- [5.22] T. Gluba; The effect of interfacial surface development on the properties of wet drum granulation product, 4th European Congress of Chemical Engineering (21-25.09); Granada, Spain; 2003.
- [5.23] T. Gluba; Wpływ rozdrobnienia surowca i wielkości kropeł cieczy zwilżającej na właściwości produktu mokrej granulacji bębnowej"; Inż. Apar. Chem.; 43(35); 3s., s. 43-44; 2004.
- [5.24] S.H. Schaafsma, P. Vonk, P. Segers, N.W.F. Kossen, Description of agglomerate growth. Powder Technology 97 (1998) 183-190.
- [5.25] B. Waldie, Growth mechanism and the dependence of agglomerate size on drop size in fluidized-bed granulation, Chem. Eng. Sci. 46 (1991) 2781
- [5.26] T. Schaefer, O. Worts, Control of fluidised bed granulation II: Estimation of droplet size of atomised binder solutions, Arch. Pharm. Chem. 5 (1977) 178-193.
- [5.27] W.J. Wildeboer, J.D. Litster, I.T. Cameron, Modelling nucleation in wet granulation, Chem. Eng. Sci., 60 (2005) 3751-3761.
- [5.28] T. Schaefer, O. Worts, Control of fluidised bed granulation IV. Effects of binder solution and atomization on granule size and size distribution, Arch. Pharm. Chem. Sci. Ed. 6 (1978) 14-25.
- [5.29] S. Watano, A. Yamamoto, K. Miyanami, Effects of operational variables on the properties of granules prepared by moisture control method in tumbling fluidized bed granulation, Chem. Pharm. Bull. 42 (1994) 133-137.
- [5.30] S.H. Schaafsma, P. Vonk, N.W.F. Kossen, Fluid bed agglomeration with a narrow droplet size distribution, Int. J. Pharm. 193 (2000) 175-187.
- [5.31] A. Seo, P. Holm, T. Schaefer, Effects of droplet size and type of binder on agglomerate growth mechanisms by melt agglomeration in fluidised bed, European Journal of Pharmaceutical Sciences, 16 (2002) 95-105.
- [5.32] T. Gluba, The effect of wetting conditions on the nucleation and growth of agglomerates during drum granulation, Proceedings of 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, 2005 CD-ROM, s.1-10.
- [5.33] T. Gluba, The effect of wetting conditions on wet drum granulation kinetics, Proceedings of the 5th World Congress on Particle Technology (23-27.04), Orlando, Florida, USA, 2006.
- [5.34] C.E. Capes, P.V. Danckwerts, Granule formation by the agglomeration of damp powders: Part 1. The mechanism of granule growth, Trans. I. Chem. Eng. 43 (1965) 116-124.
- [5.35] H. Rumpf, in: W.A. Knepper Ed. , The Strength of Granules and Agglomerates, AIME, Agglomeration, Interscience, New York, 1962, pp. 379-418.
- [5.36] M. Ritala, O. Jungersen, P. Holm, T. Schaefer, H.G. Kristensen. A comparison between binders in the wet phase of granulation in a high shear mixer, Drug Dev. Ind. Pharm. 12 (1986) 1685-1700.
- [5.37] F. Hoornaert, P.A.L. Wauters, G.M.H. Meesters, S.E. Pratsinis, B. Scarlett, Agglomeration behaviour of powders in a lodige mixer granulator. Powder Technol. 96 (1998) 116-128.
- [5.38] T. Schaefer, C. Mathiesen, Melt pelletization in a high shear mixer: VIII. Effects of binder viscosity, Int. J. Pharm. 139 (1996) 125-138.
- [5.39] S.T. Kenningley, P.C. Knight, A.D. Marson, An investigation into the effects of binder viscosity on agglomeration behaviour, Powder Technol. 91 (1997) 95-103.
- [5.40] T. Schaefer, C. Mathiesen, Melt pelletization in a high shear mixer: VIII. Effects of binder viscosity, Int. J. Pharm. 139 (1996) 125-138.

- [5.41] B.J. Ennis, Agglomeration and size enlargement, session summary paper. Powder Technol. 88 (1996) 203-225.
- [5.42] S.J.R. Simons, J.P.K. Seville, M.J. Adams, Mechanisms of agglomeration, 6th Int. Symp. Agglomeration, Nov 15-17, Nagoya, Japan, 1993, pp. 117-122.
- [5.43] P.C. Knight, J.P.K. Seville, Effect of binder viscosity on agglomeration processes, World Congr. Part. Technol. 3 (1998) paper #118.
- [5.44] S.M. Iveson, J.D. Litster, Growth regime map for liquid-bound granules, AIChE J. 44 (1998) 1510-1518.
- [5.45] A.A. Adetayo, J.D. Litster, S.E. Pratsinis, B.J. Ennis, Population balance modelling of drum granulation of materials with wide size distributions, Powder Technol. 82 (1995) 37-49.
- [5.46] B.J. Ennis, G.I. Tardos, R. Pfeffer, A microlevel-based characterization of granulation phenomena. Powder Technol. 65 (1991) 257-272.

6. POROWATOŚĆ GRANUL

W trakcie procesu granulacji powstające granule zderzają się zarówno ze sobą, jak i elementami urządzeń granulujących (ściankami), co prowadzi do stopniowego zagęszczania ich struktury. Skutkiem tego zagęszczania jest zmniejszanie się rozmiarów granul, a także ich porowatości wewnętrznej. Zmniejszanie objętości przestrzeni międzyziarnowych powoduje wyciskanie na zewnątrz zawartego w nich powietrza, a po osiągnięciu granicznej saturacji zostaje wyciskana również ciecz wiążąca.

Porowatość jest bardzo istotną cechą granul, decydującą o jakości cząstek granulowanego produktu. Granule o wysokiej porowatości są słabe i kruche, będą więc ulegać niszczeniu w trakcie różnych operacji związanych z ich stosowaniem, a także będą generować pył, co jest zjawiskiem niepożądanym. W niektórych przypadkach jest korzystne, aby wytworzone granule były porowate np. dla ułatwienia szybkiej dyspersji i rozpuszczalności oraz dla uzyskania dużej powierzchni kontaktu. Porowatość granul jest więc bardzo istotną właściwością produktu z punktu widzenia kontroli i optymalizacji procesu granulacji.

Zmiany porowatości cząstek w trakcie granulacji są również wskaźnikiem przebiegu procesu i zachodzących mechanizmów wzrostu. Przy określonych warunkach procesowych dla wielu układów występuje okres powolnego wzrostu granul, określany przez różnych autorów jako faza nukleacji, region indukcji lub zagęszczania [6.1÷6.4]. Długość trwania tego okresu jest dla danego systemu uzależniona głównie od ilości (masy, objętości) dodanej cieczy wiążącej. Jeżeli wskutek zagęszczenia ziaren w granulach po pewnym czasie pojawi się na ich powierzchniach wyciśnięta z wnętrza ciecz, to może wtedy wystąpić gwałtowny wzrost rozmiarów wskutek koalescencji.

Zagęszczanie cząstek w trakcie procesu ma również kompleksowy wpływ na właściwości mechaniczne powstających granul. Spadek porowatości prowadzi na ogół do wzrostu granicy plastyczności granul [6.5]. Zmniejsza to wielkość deformacji, jaka może wystąpić przy zderzeniu dwóch granul, co obniża prawdopodobieństwo wystąpienia koalescencji. Zagęszczanie zwiększa jednak również saturację porów, co z kolei zwiększa plastyczność granul [6.6] i dostępność cieczy na ich powierzchni. Oba te zjawiska zwiększają prawdopodobieństwo koalescencji.

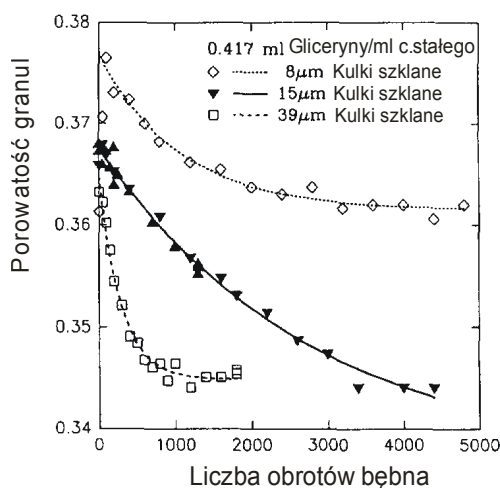
Wpływ zagęszczania na warunki wzrostu granul nie jest więc jednoznaczny i jest mocno zależny od właściwości granulowanego układu.

Istotne zagęszczanie granul w trakcie procesu stwierdziło wielu badaczy, np. podczas granulacji bębnowej [6.7, 6.8] lub mieszalnikowej [6.9]. Stwierdzono, że granule wytwarzane z materiałów o grubszym uziarnieniu zagęszczają się szybciej niż te z materiałów drobnych. Niestety, badania te odnoszą się do niewielkiego zakresu zmian właściwości zarówno materiałów ziarnistych, jak i cieczy wiążących.

Ogólnie stwierdzono, że wytrzymałość granul i ich odkształcalność silnie wpływają na zdolność do koalescencji zarówno w granulatorach bębnowych, jak i mieszalnikowych [6.1, 6.10, 6.11]

Iveson et al. [6.12] badali wpływ właściwości materiału ziarnistego i cieczy wiążącej na zmiany porowatości granul w czasie procesu granulacji w laboratoryjnym granulatorze bębnowym. Stosowali trzy frakcje ziarnowe kulek szklanych o średnim wymiarze powierzchniowym 8, 15 i 39 μm i roztwory gliceryny z wodą o różnej lepkości, jako ciecz wiążącą. Materiał mieszano wstępnie z określoną ilością cieczy wiążącej, a następnie przecierano przez sito o oczkach 2 mm i umieszczano w bębnie, gdzie poddawany był granulacji przez ok. 5000 obrotów.

Porównanie zmian porowatości granul w czasie procesu dla poszczególnych materiałów proszkowych przedstawiono na rys. 6.1.



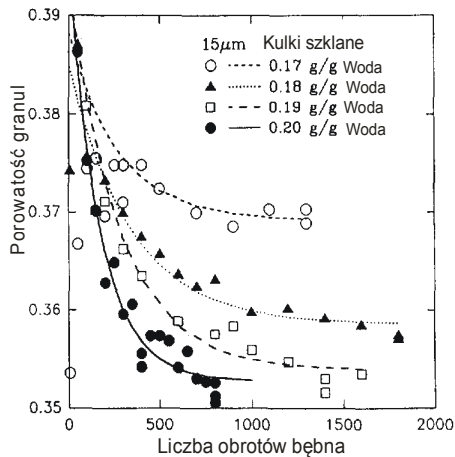
Rys. 6.1. Wpływ rozmiarów ziaren na zagęszczanie granul (0.417 m^3 gliceryny/ m^3 suchego proszku) (źródło: [6.12])

Fig. 6.1. The effect of particle size on granule consolidation (0.417 m^3 glycerol/ m^3 dry powder) (Source: Ref. [6.12])

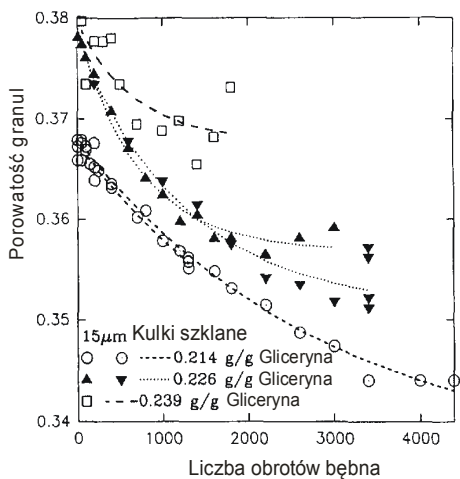
Stwierdzono, że wraz z obniżeniem rozmiarów cząstek materiału maleje również szybkość zagęszczania granul. Obniżenie rozmiarów ziaren powoduje wzrost ich powierzchni właściwej, co zwiększa odporność granul na deformację, wskutek większego tarcia między cząstkami.

Wpływ ilości dodanej cieczy wiążącej na zmiany porowatości granul w trakcie procesu przedstawiono na rys. 6.2 a) i b).

a)



b)



Rys. 6.2a, b. Wpływ zawartości cieczy na zagęszczanie granul (źródło: [6.12])

Fig. 6.2a, b. The effect of liquid content on granule consolidation
(Source: Ref. [6.12])

Do opisu zmian porowatości granul w czasie przyjęto zależność:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\min}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\min}} = \exp(-kN) \quad (6.1)$$

gdzie: ε – przeciętna porowatość granul po N obrotach bębna,

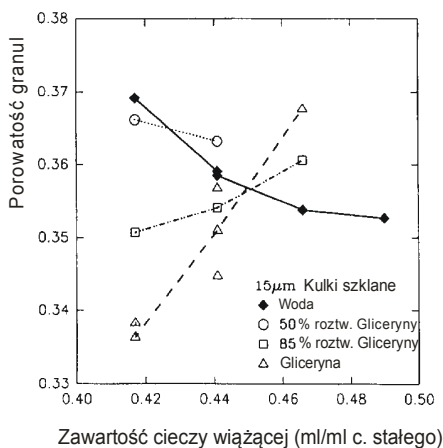
ε_0 – początkowa porowatość granul,

$\varepsilon_{\min}$ – minimalna porowatość granul,

k – stała szybkości (obr.⁻¹),

N – liczba obrotów bębna.

Autorzy [6.12] przewidywali, że stała szybkości k i minimalna porowatość granul ε_{min} będą złożoną funkcją prędkości obrotowej i geometrii bębna, właściwości cząstek (np. wielkości i kształtu), właściwości cieczy wiążącej (lepkości, napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania), a także zawartości cieczy. Badania wykazały, że wzrost zawartości cieczy wiążącej o niskiej lepkości (wody) powoduje wzrost stopnia zagęszczenia granul (rys. 6.2a). Podobne wyniki otrzymali Kristensen et al. [6.13] podczas granulacji w mikserze szybkoobrotowym. Natomiast wzrost zawartości cieczy o dużej lepkości (gliceryny), powodował odwrotny skutek, to znaczy wzrost porowatości granul (rys. 6.2b). Stwierdzono, że wzrost zawartości cieczy nie ma prostego przełożenia na zagęszczenie granul. Jeżeli lepkość cieczy wiążącej wzrasta, to wpływ jej zawartości na porowatość granul zmienia swój charakter, zgodnie z rys. 6.3.



Rys. 6.3. Wpływ zawartości i lepkości cieczy wiążącej na minimalną porowatość granul (ε_{min}) (źródło: [6.12])

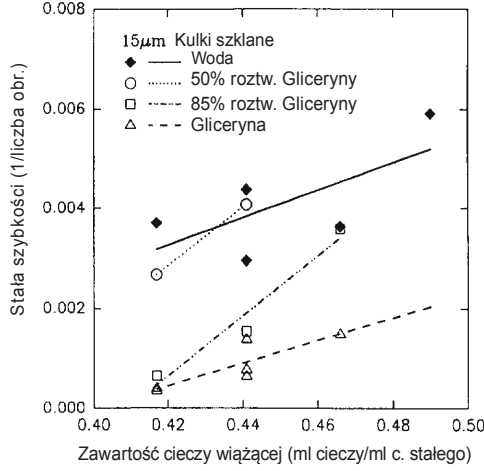
Fig. 6.3. Effect of binder content and viscosity on granule minimum porosity (ε_{min}) (Source: Ref. [6.12])

Na rys. 6.4. przedstawiono z kolei wpływ zawartości cieczy wiążącej i jej lepkości na stałą szybkości k .

Wynika z niego, że szybkość zagęszczania obniża się ze wzrostem lepkości cieczy wiążącej, a rośnie ze wzrostem jej zawartości.

W powyższych rozważaniach autorzy pominęli wpływ napięcia powierzchniowego cieczy i związanych z nim sił kapilarnych, odpowiedzialnych za statyczną wytrzymałość granul [6.14].

Związek sił kapilarnych z zagęszczeniem granul jest zupełnie odmienny od efektów wywołanych przez tarcie cieczy i cząstek materiału, ponieważ siły kapilarne nie ulegają rozpraszaniu. Siły kapilarne zawsze powodują przyciąganie cząstek do siebie, podczas gdy siły tarcia i lepkościowe ograniczają wzajemny ruch cząstek.



Rys. 6.4. Wpływ zawartości cieczy i jej lepkości na stałą szybkości zagęszczania (k) (źródło: [6.12])

Fig. 6.4. Effect of binder content and viscosity on the rate constant (k) of consolidation (Source: Ref. [6.12])

Ouchiyma i Tanka [6.15] opracowali model zagęszczania granul, w którym założyli, że cząstki są utrzymywane ze sobą przez ciśnienie kapilarne środka wiążącego. Ciśnienie to generuje siły normalne wywołujące tarcie pomiędzy cząstkami materiału. Ustalali oni, jak wzrasta liczba koordynacyjna cząstek, kiedy zaczynają oddziaływać siły.

Szybkość zagęszczania granul określili zależnością:

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} \cong - \left[1 - \frac{(1-\varepsilon)^3}{\varepsilon \cdot K_\varepsilon} \right]^n \quad (6.2)$$

gdzie: $\tau = (13/256)q t$

$$K_\varepsilon = \frac{16}{3} \cdot \frac{\rho_s g H_{max}}{f(\mu)} \cdot \frac{d}{\Phi(s)\gamma \cos(\theta)} \quad (6.3)$$

ε – porowatość granul dla czasu t ,

d – wymiar cząstek,

K_ε – bezwymiarowa szybkość zagęszczania granul,

n – parametr opisujący rozkład energii zderzenia granul,

τ – bezwymiarowy czas zagęszczania,

q – częstość zderzeń granul,

ρ_s – gęstość cząstek tworzących granule,

g – przyspieszenie ziemskie,

H_{max} – maksymalna wysokość spadku granuli w granulatorze,

- $f(\mu)$ – funkcja współczynnika tarcia posuwistego w punktach kontaktu międzyziarnowego,
 $\Phi(s)$ – funkcja saturacji granul i złoża ziarnistego,
 γ – napięcie powierzchniowe cieczy,
 θ – kąt zwilżania cząstek cieczą.

Minimum porowatości ε_{min} , jaką osiągnie system po nieskończonej długim czasie, wynosi:

$$\frac{\varepsilon_{min}}{(1 - \varepsilon_{min})^3} = \frac{1}{K_\varepsilon} \quad (6.4)$$

Model ten przewiduje, że bezwymiarowa szybkość zagęszczania i minimum porowatości są ze sobą ściśle powiązane. Zwiększenie szybkości zagęszczania będzie obniżało minimalną porowatość, czyli zwiększało wartość zagęszczenia.

Model zagęszczania granul opracowany przez Ennisa et al. [6.16] zakładał tylko wpływ lepkości cieczy wiążącej. Autorzy stwierdzili, że zagęszczenie związane z jednym zderzeniem granul będzie wzrastało ze wzrostem lepkościowej liczby Stokesa, St_v zgodnie z zależnością:

$$\frac{\Delta x}{h} = 1 - \exp(-St_v) \quad (6.5)$$

gdzie: Δx – zmniejszenie odległości przestrzeni międzyziarnowych h ,

$$St_v = 8\rho u_o a / 9\mu,$$

ρ – gęstość cząstek,

u_o – prędkość zderzenia,

a – promień cząstki,

μ – lepkość cieczy wiążącej.

Rozszerzeniem badań Ivesona et al. [6.12] jest praca Ivesona i Litstera [6.17] określająca ilościowo wpływ właściwości cząstek materiału i cieczy wiążącej na szybkość zagęszczania granul, uwzględniająca dodatkowo wpływ napięcia powierzchniowego cieczy wiążącej.

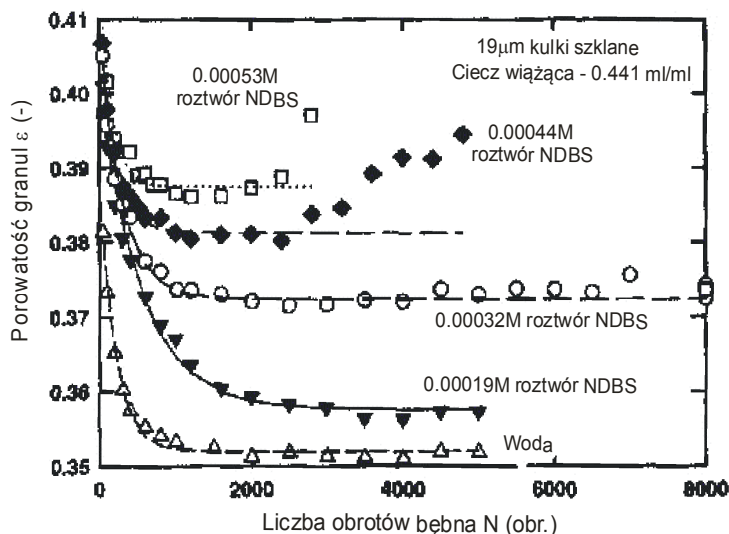
Stwierdzono, że stała szybkości zagęszczania granul jest proporcjonalna do średniego wymiaru powierzchniowego ziaren materiału, co zgadza się z modelami opracowanymi przez innych autorów [6.18 ÷ 6.20].

Zależność między stałą szybkości zagęszczania k a średnim wymiarem cząstek d_p i lepkością cieczy wiążącej μ autorzy proponują opisać zależnością:

$$k \propto d_p / \mu^a \quad (6.6)$$

gdzie: $a = 0.26 \pm 0.13$ dla kulek szklanych o średnim wymiarze $19 \mu\text{m}$ granulowanych w bębnie o średnicy 30 cm, przy prędkości obrotowej 30 obr/min.

Wpływ zmiany napięcia powierzchniowego cieczy na zmiany porowatości granul w trakcie obrotów bębna przedstawiono na rys. 6.5.



Rys. 6.5. Porowatość granul w funkcji liczby obrotów bębna dla 19 μm kulek szklanych granulowanych przy zmiennym stężeniu roztworów NDBS (źródło: [6.17])

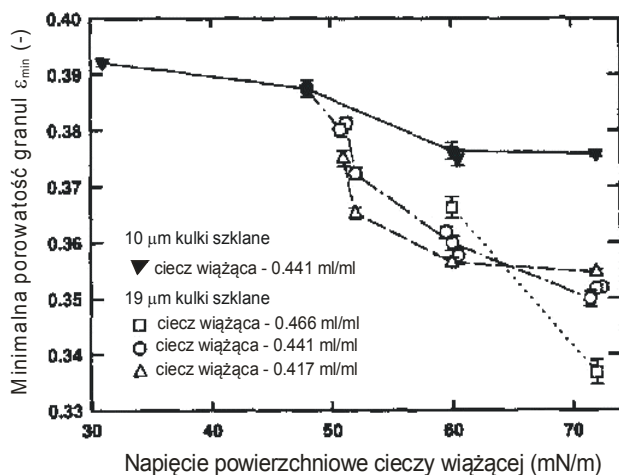
Fig. 6.5. Granule porosity versus number of drum revolutions for 19 μm ballotini granulated with varying concentration NDBS solutions (Source: Ref. [6.17])

Stwierdzono, że obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy wiążącej, czyli zwiększenie stężenia środka powierzchniowo czynnego, obniża zakres zmian zagęszczenia (zwiększa $\varepsilon_{\min}$). Porowatość granul maleje wraz ze wzrostem liczby obrotów bębna (czasu granulacji), ale przy większej zawartości środka powierzchniowo czynnego zaobserwowano, że pod koniec procesu następuje nagły wzrost porowatości. Odpowiada to chwili rozpoczęcia gwałtownego wzrostu granul.

Na rys. 6.6. przedstawiono wpływ napięcia powierzchniowego cieczy wiążącej na minimalną porowatość granul.

Obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy zawsze skutkuje zwiększeniem wartości $\varepsilon_{\min}$, czyli obniżeniem zakresu zmian porowatości.

Zagęszczanie granul jest wypadkową tendencji zarówno narastania, jak i zagęszczania granul podczas ich zderzeń. Istnieją co najmniej trzy siły, które wpływają na zagęszczenie granul: siły tarcia międzyziarnowego, siły kapilarne i siły lepkości. Zwiększenie zawartości cieczy wiążącej zmniejsza siły tarcia międzyziarnowego ze względu na jej efekty smarujące, ale jednocześnie zwiększa siły lepkościowe z powodu większej ilości cieczy. Uniemożliwia to przewidywanie z góry wpływu zawartości cieczy na zagęszczenie granul.



Rys. 6.6. Minimum porowatości granul w funkcji napięcia powierzchniowego cieczy wiążącej dla dwóch wymiarów kulek i różnych zawartości cieczy (źródło: [6.17])

Fig. 6.6. Minimum granule porosity versus binder surface tension for two sizes of ballotini over a range of binder contents (Source: Ref. [6.17])

Autorzy [6.17] stwierdzili natomiast, że jest możliwe przewidywanie zagęszczenia na podstawie warunków zderzania cząstek. Stała szybkości zagęszczania granul k w granulatorze bębnowym zmniejsza się ze wzrostem dynamicznej granicy plastyczności Y zgodnie z równaniem:

$$k = A \exp(-BY) \quad (6.7)$$

gdzie: $A = 0.0032 \pm 0.002$ 1/obr, $B = 0.0036 \pm 0.0015$ kPa⁻¹, dla bębna o średnicy 30 cm, prędkości obrotowej 30 obr/min, odniesione do granul o porowatości 41%.

Zależność ta jest słuszna dla pewnego zakresu wymiarów ziaren, zawartości cieczy w złożu, a także lepkości i napięcia powierzchniowego cieczy wiążących, co według autorów pozwoli przewidywać warunki zagęszczania układów proszek-ciecz wiążąca bez konieczności przeprowadzania badań granulacji.

Badaniami porowatości kruchych aglomeratów wytwarzanych w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym zajmowali się Hoge Kamp i Pohl [6.21]. Granulaty takie powinny mieć najczęściej zdolność do szybkiego rozpuszczania w cieczach (tzw. proszki instant) i w związku z tym są porowate i kruche. Typowe produkty granulacji mają porowatość rzędu $0.4 \div 0.8$ i cząstki wielkości 0.2 do 2 mm. Z powodu ich wysokiej porowatości i względnie słabych wiązań wewnętrznych aglomeraty typu instant są bardzo kruche, stąd pomiary ich porowatości są utrudnione. Autorzy wyznacali porowatość pojedynczych granulek na podstawie pomiaru ich masy i objętości, którą mierzono przy użyciu mikroskopu i kamery. Stwierdzono, że porowatość cząstek jest w przybliżeniu taka sama w dosyć szerokim

zakresie ich wielkości, jednak z pewną tendencją zmniejszania się porowatości dla mniejszych granulek.

Fu et al. [6.22] przeprowadzili badania zmienności właściwości i jakości mokrych granul podczas procesu mokrej granulacji w mikserze szybkoobrotowym. Badania dotyczyły oceny wielkości granul, ich porowatości i wyglądu, a także zawartości cieczy wiążącej. Autorzy stwierdzili, że jest możliwe znaczne obniżenie zakresu zmian badanych właściwości poprzez modyfikację warunków procesowych, głównie poprzez kontrolę składu granulometrycznego i porowatości. Te właściwości mają bowiem decydujący wpływ na mechanizmy wzrostu i związane z nimi odkształcenia lub niszczenie granul w procesie granulacji.

Porowatość decyduje o odkształcalności granul, jak również o saturacji cieczy. Oba te czynniki wpływają na prawdopodobieństwo koalescencji. Wpływ różnych zmiennych procesowych na szybkość i rozmiar zagęszczenia granul nadal nie jest w pełni jasny, stąd brak ilościowych modeli do ich przewidywania. Aby można było przewidzieć „a priori”, jaki poziom zagęszczenia i saturacji cieczy może osiągnąć dany układ, modele muszą uwzględniać wzajemnie powiązane wpływy sił kapilarnych, lepkościowych i tarcowych. Stworzy to również możliwości przewidywania zachowań wzrostu układu.

6.1. Porowatość granul wytworzonych z surowców o różnym uziarnieniu

W części doświadczalnej niniejszej pracy przedstawiono badania zmian porowatości granul powstających w procesie mokrej granulacji bębnowej surowców o różnych uziarnieniach ($M1 \div M12$), przy zmiennych warunkach procesowych. Badania prowadzono w sposób okresowy w poziomym bębnie o średnicy $D_b = 0.5$ m i długości $L_b = 0.4$ m, przy stałej prędkości obrotowej $n = 20$ obr/min i stałym objętościowym wypełnieniu bębna materiałem $\varphi = 0.1$, ustalonym w odniesieniu do średniej gęstości nasypowej danego surowca. Porowatość granul określano dla poszczególnych frakcji wymiarowych produktu w stanie wysuszonym. Metoda pomiaru zależała od wielkości badanych granulek. Dla najmniejszych frakcji wymiarowych ($d_g < 4$ mm) porowatość obliczano na podstawie gęstości nasypowej danej frakcji, korzystając ze wzoru:

$$\varepsilon_{gi} = 1 - \frac{\rho_{gb}}{(1 - \varepsilon_m) \cdot \rho} \quad (6.8)$$

gdzie: ε_m – porowatość międzygranulkowa,
 ρ_{gb} – gęstość nasypowa frakcji granul, kg/m^3 ,
 ρ – gęstość materiału ziarnistego, kg/m^3 .

Porowatość międzygranulkową określano z zależności:

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\rho_{gb0}}{(1 - \varepsilon) \cdot \rho} \quad (6.9)$$

gdzie: ε – porowatość średnia materiału proszkowego,

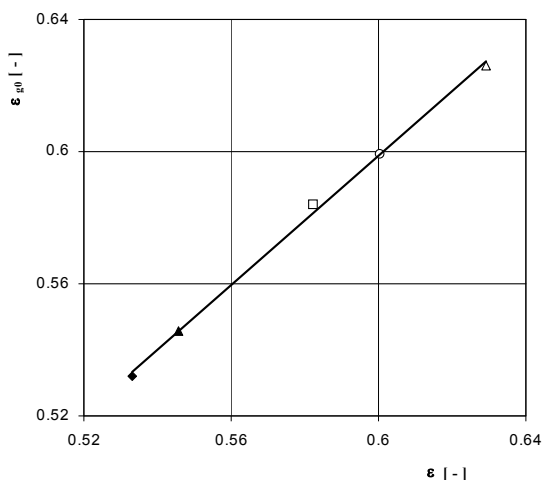
ρ_{gb0} – gęstość nasypowa frakcji granulek na początku procesu ($t = 0$).

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że porowatość granulek otrzymanych po zakończeniu nawilżania ($t = 0$) nie zależy jeszcze od ilości dodanej cieczy zwilżającej i dla danego surowca jest zbliżona do średniej porowatości suchego materiału wyjściowego: $\varepsilon_{g0} = \varepsilon$ i $\rho_{gb0} = \rho_b$.

Przyjęto, że porowatość międzygranulkowa dla tej samej klasy ziarnowej „i” o wąskich przedziałach nie zmienia się w trakcie granulacji i jest dla danego surowca wielkością stałą:

$$\varepsilon_{mi} = \text{const.} \quad (6.10)$$

Porównanie średniej porowatości granulek otrzymanych po okresie nawilżania (w stanie wysuszonym) z porowatością średnią surowców przedstawiono na rys. 6.7.



Rys. 6.7. Porównanie porowatości granulek otrzymanych po nawilżaniu ε_{g0} ze średnią porowatością surowca ε ($M7 \div M12$) (źródło: [6.31])

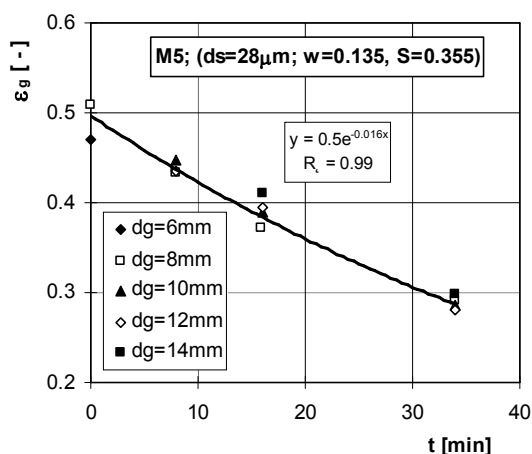
Fig. 6.7. Comparison of porosity of granules formed after wetting ε_{g0} with mean porosity of raw material ε ($M7 \div M12$) (Source: Ref. [6.31])

Porowatość granulek o wymiarach $d_g \geq 4\text{mm}$ obliczano na podstawie masy i objętości określonej liczby cząstek z danej frakcji wymiarowej, korzystając z równania:

$$\varepsilon_{gi} = 1 - \frac{m_g}{V_g \cdot \rho} \quad (6.11)$$

gdzie: m_g – masa granul pobranych z danej frakcji wymiarowej, kg,
 V_g – sumaryczna objętość granul, m³.

Porównanie zmian porowatości granul o różnych wymiarach w trakcie procesu granulacji przedstawiono przykładowo na rys. 6.8. Wynika z niego, że dla danego czasu granulacji porowatość granul o różnych rozmiarach (wytworzonych z tego samego materiału) jest zbliżona. Nieznacznie większą porowatością charakteryzowały się jednak granule o większych rozmiarach.



Rys. 6.8. Porównanie zmian porowatości granul o różnych wymiarach w czasie procesu granulacji

Fig. 6.8. Comparison of porosity changes at different granules size during the granulation process

Na podstawie porowatości wyznaczonych dla poszczególnych frakcji rozmiarowych granulatu obliczano średnią porowatość granul w całym wsadzie dla określonego czasu trwania procesu, korzystając z równania:

$$\varepsilon_g(t) = \sum_{i=1}^{i=\max} x_i \cdot \varepsilon_{gi}(t) \quad (6.12)$$

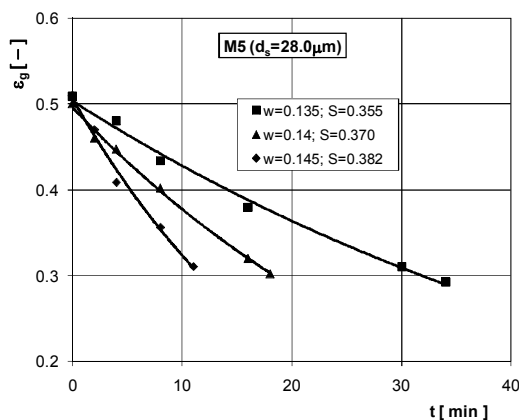
gdzie: ε_g – średnia porowatość granul dla danego czasu granulacji t ,
 ε_{gi} – porowatość granul z frakcji wymiarowej i dla czasu granulacji t ,
 x_i – udział masowy granul frakcji i we wsadzie.

W oparciu o uzyskane wyniki badań określono wpływ składu ziarnowego surowca, warunków nawilżania wsadu (ilości dodanej cieczy wiążącej i wielkości kropeł cieczy) na zmiany porowatości granul w trakcie procesu granulacji.

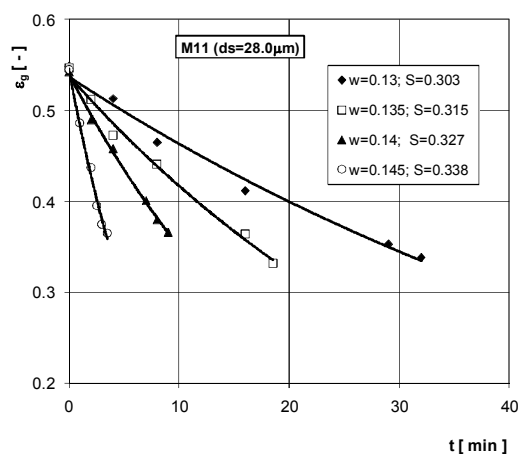
a) Wpływ zawartości cieczy wiążącej

Przeprowadzone badania wykazały bardzo istotny wpływ ilości cieczy wiążącej dodanej na etapie nawilżania na zmiany porowatości granul w czasie trwania etapu granulacji [6.23÷6.26].

Zmiany średniej porowatości granul w czasie etapu granulacji, przy różnych zawartościach cieczy wiążącej, określonych parametrami w i S przedstawiono przykładowo na rys. 6.9 i 6.10.



Rys. 6.9. Zmiana porowatości granul w czasie procesu granulacji (źródło: [6.24])
Fig. 6.9. Changes of granules porosity during granulation process (Source: Ref. [6.24])



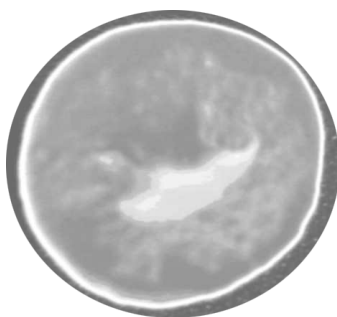
Rys. 6.10. Zmiana porowatości granul w czasie procesu
Fig. 6.10. Changes of granules porosity during the process

Zmiany średniej porowatości granul w trakcie procesu granulacji przybliżono funkcją wykładniczą postaci:

$$\varepsilon_g = \varepsilon_{g0} * \exp(-A * t) \quad (6.13)$$

Stwierdzono, że porowatość granul utworzonych na etapie nawilżania ε_{g0} (czas granulacji $t = 0$) ma wartość zbliżoną do średniej porowatości danego surowca proszkowego, natomiast wartość współczynnika A mocno zależy od ilości dodanej cieczy wiążącej. W trakcie etapu granulacji porowatość granul systematycznie spada, co powoduje, że w pewnym momencie procesu na ich powierzchni pojawia się wyciśnięta z wnętrza ciecz wiążąca. Stwarza to warunki do intensywnego wzrostu granul poprzez koalescencję, ale po pewnym czasie staje się powodem oblepiania ścianek granulatora, co zakłóca proces. Wyciśnięta na powierzchnię granul ciecz wiążąca wskazuje, że wskutek zagęszczania ziaren przestrzenie międzyziarnowe (pory) są w całej objętości lub pewnych obszarach wypełnione cieczą, a więc saturacja cieczy osiągnęła tam maksimum.

Porównując porowatość granul produktu końcowego dla różnych ilości cieczy dodanej na etapie nawilżania (wilgotności wsadu), można stwierdzić, że końcowa porowatość granul wytworzonych z danego surowca jest zbliżona. Daje się jednak zauważyć tendencję, że wraz ze wzrostem wilgotności wsadu zagęszczenie ziaren nieznacznie maleje. Jest to spowodowane faktem, że wzrost ilości dodanej cieczy wiążącej wpływa znacząco na szybkość wzrostu granul wskutek koalescencji, a w związku z tym w powstałych granulach, które są zlepkami wielu mniejszych cząstek, może jeszcze pozostać pewna część niewypełnionych do końca przestrzeni między pierwotnymi granulkami. Przy wolniej zachodzących procesach wzrostu i zagęszczania (przy mniejszej wilgotności wsadu) prawdopodobieństwo pozostania takich niewypełnionych przestrzeni w granulach jest mniejsze. Potwierdzają to obserwacje przekrojów poprzecznych granul, z których wynika, że występowanie większych pustych przestrzeni wewnątrz granuli jest częstsze przy szybkim wzroście granul. Przykładowy obraz przekroju poprzecznego granuli przedstawiono na rys. 6.11. Widać na nim duży jasny obszar wewnątrz granuli, obrazujący pustą przestrzeń, w której zostało zamknięte powietrze.

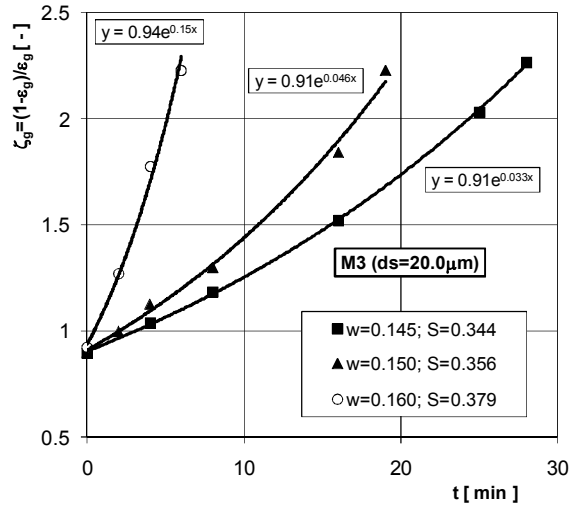


Rys. 6.11. Przykładowy przekrój poprzeczny granuli
Fig. 6.11. An example of granule cross-section

Do opisu upakowania ziaren w granulach przyjęto stopień zagęszczenia granul ζ_g , określony zależnością:

$$\zeta_g = \frac{1 - \varepsilon_g}{\varepsilon_g} \quad (6.14)$$

Przykładowy przyrost zagęszczenia ziaren w granulach określony parametrem ζ_g w trakcie procesu przedstawiono przykładowo na rys. 6.12 i 6.13.



Rys. 6.12. Zmiana zagęszczenia ziaren w granulkach w trakcie procesu
Fig. 6.12. Change of granule consolidation during the process

Zmiany zagęszczenia ziaren w granulkach w czasie procesu opisano równaniem:

$$\frac{\zeta_g}{\zeta_{g0}} = \exp(\lambda \cdot N) \quad (6.15)$$

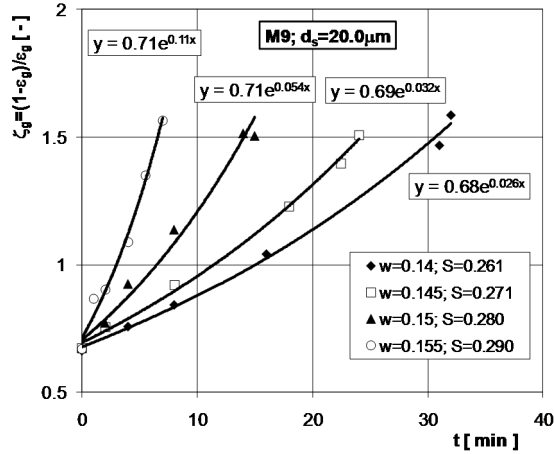
gdzie: ζ_{g0} – średnie zagęszczenie ziaren w granulkach na początku etapu granulacji (po zakończeniu nawilżania),

λ – parametr szybkości zagęszczania ziaren w granulkach,

N – liczba obrotów bębna podczas etapu granulacji.

Parametr szybkości zagęszczania λ uzależniono od zawartości cieczy wiążącej (wilgotności wsadu w) oraz średniego rozmiaru ziaren surowca, wykorzystując równanie potęgowe postaci:

$$\lambda = A \cdot d_s^a \cdot w^b \quad (6.16)$$



Rys. 6.13. Zmiana zagęszczenia ziaren w granulkach w trakcie procesu

Fig. 6.13. Change of granule consolidation during the process

W wyniku obliczeń otrzymano równania:

dla surowców M1 do M6

$$\lambda = 10^{5.4} \cdot d_s^{1.9} \cdot w^{13.3} \quad (6.17)$$

dla surowców M7 do M12

$$\lambda = 10^{5.2} \cdot d_s^3 \cdot w^{14} \quad (6.18)$$

Dla wszystkich badanych materiałów po uwzględnieniu współczynnika asymetrii składu ziarnowego, parametr szybkości zagęszczania opisano równaniem:

$$\lambda = 10^8 \cdot d_s^{2.45} \cdot w^{13} \cdot K_2^{-9.5} \quad (6.19)$$

Z otrzymanych równań wynika, że parametr szybkości zagęszczania ziaren w granulkach zależy najbardziej od wilgotności wsadu, ale istotny wpływ ma również skład ziarnowy surowca, określony za pomocą średniego wymiaru ziaren d_s , oraz współczynnika asymetrii K_2 . W przebadanym zakresie uziarnienia szybkość zagęszczania granул jest wprost proporcjonalna do średniego wymiaru ziaren materiału, natomiast maleje ze wzrostem współczynnika asymetrii rozkładu K_2 . Z uwagi na to, że badania przeprowadzono tylko dla dwóch wartości współczynnika K_2 ($K_2 = 2.0$ i 2.30), można tu mówić o pewnej tendencji, ale wnioski nie mogą być zbyt ogólne. Wzrost wartości współczynnika asymetrii oznacza, że wierzchołek krzywej gęstości składu ziarnowego przesuwają się bardziej w lewo, w stronę mniejszych wymiarów ziaren. Wpływ tego parametru na szybkość zagęszczania jest więc analogiczny do tego, jaki wykazuje średni rozmiar ziaren.

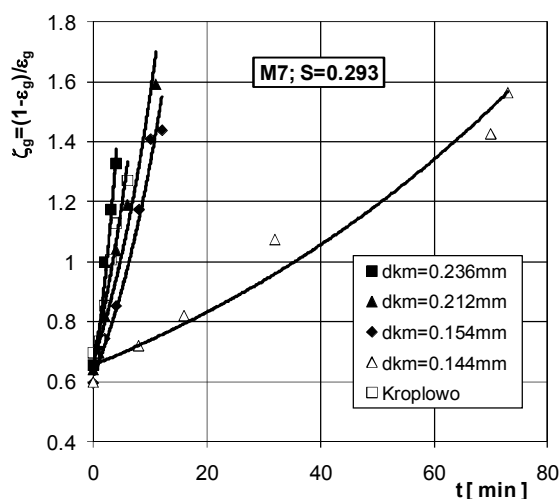
b) Wpływ rozproszenia strumienia cieczy wiążącej (wielkości kropeł)

Zmianę wielkości kropeł cieczy wiążącej (wody destylowanej) podawanej przez pneumatyczne dysze rozpyłowe uzyskiwano, stosując różne natężenia przepływu powietrza w zakresie $Q_a = 1.0$ do $3.0 \text{ m}^3/\text{h}$, przy ustalonym natężeniu przepływu wody $Q_w = 12 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$.

Uśrednione rozkłady objętościowo-rozmiarowe kropeł uzyskane dla przyjętych parametrów pracy dysz przedstawiono na rys 4.8, a średnie rozmiary kropeł d_{km} zestawiono w tabeli 4.4.

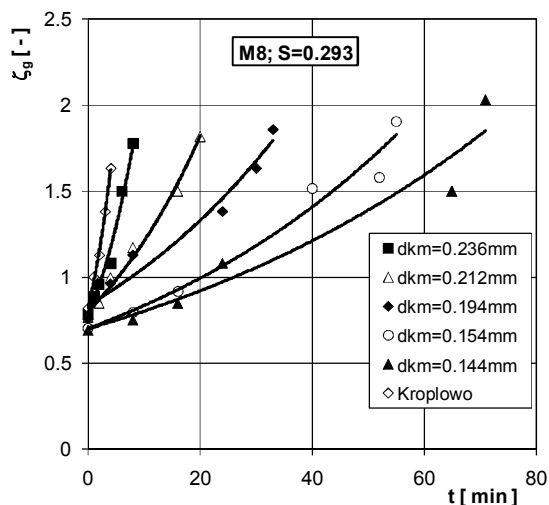
Dla oceny wpływu rozmiarów kropeł cieczy wiążącej na porowatość cząstek granulatu wytworzonego z materiałów o różnym uziarnieniu ($M7 \div M12$) przeprowadzono badania przy zachowaniu ustalonej wilgotności wsadu, charakteryzowanej stopniem saturacji złoża [6.27÷6.29].

Na rys. 6.14. i 6.15 przedstawiono przykładowo zmianę zagęszczenia ziaren w granulach w czasie procesu granulacji dwóch surowców (M7 i M8), przy nawilżaniu kroplami o różnych rozmiarach. Dla wszystkich materiałów stosowano stałą wartość średniej saturacji wsadu równą $S = 0.293$, dobraną podczas badań wstępnych.



Rys. 6.14. Zmiana zagęszczenia granul w czasie procesu, dla różnej wielkości kropeł (źródło: [6.28])

Fig. 6.14. Changes of granule consolidation during process for different droplet size (Source: Ref. [6.28])



Rys. 6.15. Zmiana zagęszczenia granul w czasie procesu, dla różnej wielkości kropeł (źródło: [6.28])

Fig. 6.15. Changes of granule consolidation during process for different droplet size (Source: Ref. [6.28])

Na rys. 6.14 i 6.15 przedstawiono dla porównania przypadek, gdy do nawilżania złoża zamiast dysz rozpyłowych stosowano nawilżacz kropłowy podający ciecz równomiernie wzdłuż bębna w postaci kropeł o jednakowej wielkości równej ok. 3.5 mm (nawilżanie kropłowe).

Wzrost rozmiarów kropeł cieczy wiążącej (w badanym zakresie) prowadzi ogólnie do wzrostu szybkości zagęszczania granul. Wpływ stopnia rozproszenia strumienia cieczy wiążącej daje się zauważyć już na etapie nawilżania. Zagęszczenie ziaren w granulach (zarodkach) otrzymanych po tym okresie na ogół nieznacznie rośnie ze wzrostem rozmiarów kropeł cieczy wiążącej. Dla danego składu ziarnowego materiału, średnie zagęszczenie granul po etapie granulacji jest zbliżone i praktycznie nie zależy od stopnia rozproszenia strugi cieczy (rozmiarów kropeł). Oznacza to, że po odpowiednio długim czasie granule osiągają pewien stan minimalnej porowatości, przy którym wyciśnięta z wnętrza woda pojawia się na powierzchni granul. Różnice w końcowej porowatości granul wytworzonych z materiałów o różnych składach ziarnowych wynikają natomiast z możliwości upakowania ziaren w danym zbiorze.

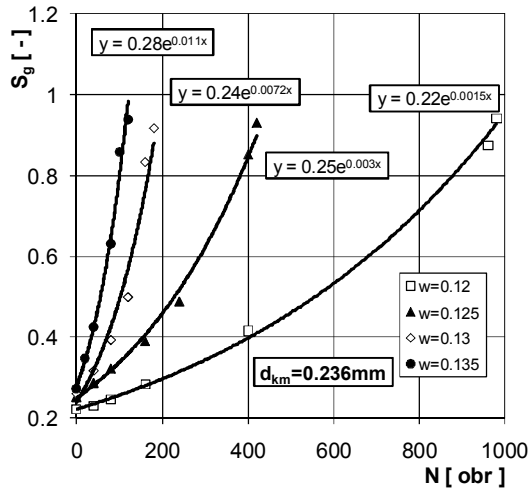
Badania wykazały, że warunki nawilżania złoża istotnie wpływają na szybkość konsolidacji ziaren w granulach i w konsekwencji na szybkość osiągnięcia granicznej porowatości.

Na podstawie obliczonej porowatości granul i zawartości w nich cieczy wiążącej (wilgotności w [kg cieczy/kg materiału proszkowego]) wyznaczano saturację cieczy w granulach, korzystając ze wzoru:

$$S_g = w \cdot \frac{1 - \varepsilon_g}{\varepsilon_g} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_w} \quad (6.20)$$

gdzie: ρ_s – gęstość materiału proszkowego, kg/m^3 ,
 ρ_w – gęstość cieczy wiążącej (wody), kg/m^3 .

Przykładowe zmiany saturacji cieczy w granulach w czasie etapu granulacji surowca D350, dla różnych wilgotności wsadu w uzyskanych podczas etapu nawilżania oraz przy ustalonym średnim rozmiarze kropeł cieczy wiążącej d_{km} , przedstawiono na rys. 6.16.



Rys. 6.16. Zmiany saturacji cieczy w granulach w procesie granulacji (źródło: [5.32])

Fig. 6.16. Changes of liquid saturation in the granules during granulation
 (Source: Ref. [5.32])

Zmiany saturacji cieczy w granulach w funkcji czasu granulacji wyrażonego liczbą obrotów bębna N opisano funkcją postaci:

$$S_g = S_{g0} \cdot \exp(k \cdot N) \quad (6.21)$$

gdzie: S_{g0} – saturacja cieczy w granulach po zakończeniu nawilżania ($N = 0$),
 k – współczynnik szybkości przyrostu saturacji,
 N – liczba obrotów bębna w czasie granulacji (do chwili pobrania danej próbki).

Współczynnik k wyliczony dla każdego punktu pomiarowego ze wzoru (6.20) uzależniono od rozmiarów kropeł cieczy wiążącej oraz wilgotności wsadu, uzyskując równanie:

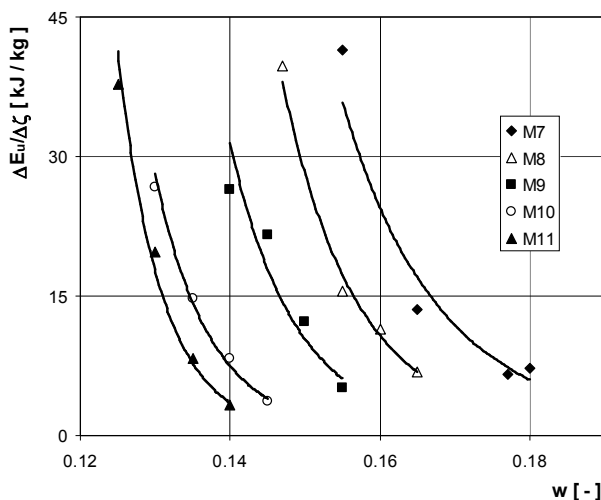
$$k = 3.2 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{d_{km}}{d_{km_min}} \right)^4 \cdot \left(\frac{w}{w_{min}} \right)^{14} \quad (6.22)$$

Współczynnik korelacji dla równania (6.22) wyniósł $R = 0.9$.

Poziom saturacji cieczy w granulach jest jednym z głównych czynników determinujących wzrost aglomeratów, szczególnie poprzez mechanizm koalescencji. Stwierdzono, że przy saturacji cieczy w granulach $S_g \geq 0.85$, na ich powierzchni zaczyna pojawiać się ciecz wiążąca, która podczas zderzeń ułatwia łączenie się granulek poprzez koalescencję, co wywołuje szybki wzrost cząstek. Następnie w dość krótkim czasie następuje dalszy szybki przyrost saturacji cieczy w granulach do wartości $S_g \approx 1$, przy której granule są mokre i plastyczne, co prowadzi do gwałtownego ich wzrostu, ale jednocześnie pojawia się niekorzystne zjawisko oblepiania ścianek bębna, co uniemożliwia dalsze prowadzenie procesu. Szybkość przyrostu saturacji cieczy w granulach rośnie wraz ze wzrostem rozmiarów kropeł, a jeszcze bardziej ze wzrostem ilości cieczy wiążącej dostarczonej podczas nawilżania.

Istotnym zagadnieniem w każdym procesie technologicznym jest dążenie do obniżania nakładów energetycznych koniecznych do wytworzenia produktu o pożądanych właściwościach.

Nakłady energii (na jednostkę masy wsadu) na jednostkowy przyrost zagęszczenia ziaren w granulach wytworzonych z surowców o różnym uziarnieniu ($M7 \div M11$), w zależności od wilgotności wsadu przedstawiono na rys. 6.17. [6.30, 6.31].



Rys. 6.17. Nakłady energetyczne na jednostkowy przyrost zagęszczenia granul (źródło: [6.31])

Fig. 6.17. Energy input for the increase of particle condensation in granules (Source: Ref. [6.31])

Wpływ średniego rozmiaru ziarna surowca d_s i wilgotności wsadu w na nakłady energetyczne odniesione do jednostkowego przyrostu zagęszczenia aglomeratów ($\zeta = 1 - \varepsilon_g$) w czasie etapu granulacji opisano funkcją potęgową dwóch zmiennych:

$$\frac{\Delta E_u}{\Delta \zeta} = 5.2 \cdot 10^{-5} \cdot d_s^{-3.4} \cdot w^{-15.4} \quad (6.23)$$

Z równania (6.23) wynika, że nakłady energetyczne na zagęszczanie ziaren w granulach zdecydowanie maleją ze wzrostem ilości dostarczonej cieczy wiążącej oraz znacznie wolniej ze wzrostem średniego rozmiaru ziaren surowca. Nawet niewielki wzrost ilości dodanej cieczy zwilżającej (w zakresie dobranym dla każdego składu ziarnowego surowca) powoduje znaczne obniżenie niezbędnych nakładów energetycznych. Dobór dla danego składu ziarnowego surowca odpowiedniej ilości cieczy wiążącej pozwala osiągnąć znaczne oszczędności energetyczne w procesie przetwarzania proszku w granulat.

6.2. Literatura

- [6.1] P.C. Kapur, Balling and granulation, Adv. Chem. Eng. 10 (1978) 55-123.
- [6.2] F. Hoornaert, P.A.L. Wauters, G.M.H. Meesters, S.E. Pratsinis, B. Scarlett, Agglomeration behaviour of powders in a lodige mixer granulator. Powder Technol. 96 (1998) 116-128.
- [6.3] P.G. Smith, A.W. Nienow, Particle growth mechanisms in fluidised bed granulation -I. The effect of process variables, Chem. Eng.Sci. 38 (1983) 1223-1231.
- [6.4] C.C. Huang, H.O. Kono, The granulation of partially pre-wetted alumina powders-a new concept in coalescence mechanism, Powder Technol. 55 (1988) 19-34.
- [6.5] H. Rumpf, in: W.A. Knepper (Ed.), The Strength of Granules and Agglomerates, AIME, Agglomeration, Interscience, New York, 1962, pp. 379-418.
- [6.6] P. Holm, T. Schaefer, H.G. Kristensen, Granulation in high-speed mixers: Part V. Power consumption and temperature changes during granulation, Powder Technol. 43 (1985) 213-223.
- [6.7] C.E. Capes, P.V. Danckwerts, Granule formation by the agglomeration of damp powders: Part 1. The mechanism of granule growth, Trans. I. Chem. Eng. 43 (1965) 116-124.
- [6.8] P.C. Kapur, D.W. Fuerstenau, Kinetics of green pelletization, Trans. Soc. Min. AIME 229 (1964) 348-355.
- [6.9] H.G. Kristensen, P. Holm, T. Schaefer, Mechanical properties of moist agglomerates in relation to granulation mechanisms: Part 2. Effects of particle size distribution, Powder Technol. 44 (1985) 239-247.
- [6.10] H.G. Kristensen, P. Holm, T. Schaefer, Mechanical properties of moist agglomerates in relation to granulation mechanisms: Part 1. Deformability of moist, densified agglomerates, Powder Technol. 44 (1985) 227-238.
- [6.11] N. Ouchiya, T. Tanaka, Stochastic model for compaction of pellets in granulation, Ind. Eng. Chem. Fundam. 19 (1980) 555-560.
- [6.12] S.M. Iveson, J.D. Litster, B.J. Ennis, Fundamental studies of granule consolidation: Part 1. Effects of binder viscosity and binder content, Powder Technol. 88 (1996) 15-20.

- [6.13] H.G. Kristensen, P. Holm, T. Schaefer, Mechanical properties of moist agglomerates in relation to granulation mechanisms: Part 2. Effects of particle size distribution, *Powder Technol.* 44 (1985) 239-247.
- [6.14] H. Rumpf, in: W.A. Knepper (Ed.), *The Strength of Granules and Agglomerates*, AIME, Agglomeration, Interscience, New York, 1962, pp. 379-418.
- [6.15] N. Ouchiyama, T. Tanaka, Stochastic model for compaction of pellets in granulation, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19 (1980) 555-560.
- [6.16] B.J. Ennis, G.I. Tardos, R. Pfeffer, A microlevel-based characterization of granulation phenomena. *Powder Technol.* 65 (1991) 257-272.
- [6.17] S.M. Iveson, J.D. Litster, Fundamental studies of granule consolidation: Part 2: Quantifying the effects of particle and binder properties, *Powder Technol.* 99 (1998) 243-250.
- [6.18] P.C. Kapur, Balling and granulation, *Adv. Chem. Eng.* 10 (1978) 55-123.
- [6.19] J.D. Litster, B.J. Ennis, *The Science and Engineering of Granulation Processes*. Particle Technology Series. B. Scarlett, 2004 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- [6.20] B.J. Ennis, G.I. Tardos, R. Pfeffer, A microlevel-based characterization of granulation phenomena. *Powder Technol.* 65 (1991) 257-272.
- [6.21] S. Hohekamp, M. Pohl, Porosity measurement of fragile agglomerates, *Powder Technol.* 130 (2003) 385-392.
- [6.22] J.S. Fu, Y.S. Cheong, G.K. Reynolds, M.J. Adams, A.D. Salman, M.J. Hounslow, An experimental study of the variability in the properties and quality of wet granules, *Powder Technol.* 140 (2004) 209-216.
- [6.23] T. Gluba, R. Grabowski, The effect of particle size distribution and degree of wetting on the rate of granule concentration during dolomite granulation, *Proceedings of the 14th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2000*.
- [6.24] T. Gluba, A. Obraniak, Drum granulation of mineral raw materials with different particle size distributions, *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress, Italy, 2000*.
- [6.25] T. Gluba, R. Grabowski, Kinetyka zagęszczania granulek w procesie granulacji dolomitu, *Zeszyty naukowe PŁ, Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, nr 838, z. 27, 2000.
- [6.26] T. Gluba, R. Grabowski, The effect of wetting conditions on granule porosity, *Prace Naukowe Instytutu Górniczo-Politechniki Wrocławskiej* Nr 95, 2001.
- [6.27] T. Gluba, The effect of wetting liquid droplet size on the growth of agglomerates during wet drum granulation, *Powder Technol.* 130 (2003) 219-224.
- [6.28] T. Gluba, The effect of bed wetting conditions on the quality of a product obtained during drum granulation, *Proceedings of the 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2002*.
- [6.29] T. Gluba, Wpływ rozdrobnienia surowca i wielkości kropeł cieczy zwilżającej na właściwości produktu mokrej granulacji bębnowej, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 43 Nr 3s (2004) 43-44.
- [6.30] T. Gluba, The energy of bed processing during drum granulation, *Proceedings of the 4th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids, Budapest, 2003*.
- [6.31] T. Gluba, The energy of bed processing during drum granulation, *Chemical Engineering and Processing* 44 (2005) 237-243.

7. GĘSTOŚĆ NASYPOWA GRANULATU

Jednym z istotnych parametrów opisujących właściwości materiałów ziarnistych jest ich gęstość nasypowa. Dla materiałów granulowanych parametr ten ma szczególne znaczenie. Poprzez dobór odpowiednich warunków procesu granulacji można doprowadzić do uzyskania produktu o możliwie dużej gęstości, co wpływa na lepsze wykorzystanie powierzchni magazynowych, a także środków transportowych. Gęstość nasypowa produktu granulacji jest uzależniona zarówno od właściwości surowca (gęstości, składu ziarnowego), zagęszczenia ziaren w utworzonych granulach (porowatości granulek), jak również od uzyskanego składu granulometrycznego, od którego zależy objętość przestrzeni międzygranulkowych [7.1, 7.2].

W trakcie procesu granulacji gęstość nasypowa przetwarzanego złoża ulega systematycznym zmianom, które związane są zarówno z mechanizmami powstawania i wzrostu aglomeratów, ich zagęszczaniem, a także z mechanizmami destrukcyjnymi.

Zagadnienia dotyczące wpływu warunków granulacji na gęstość nasypową produktu nie są zbyt często prezentowane w literaturze.

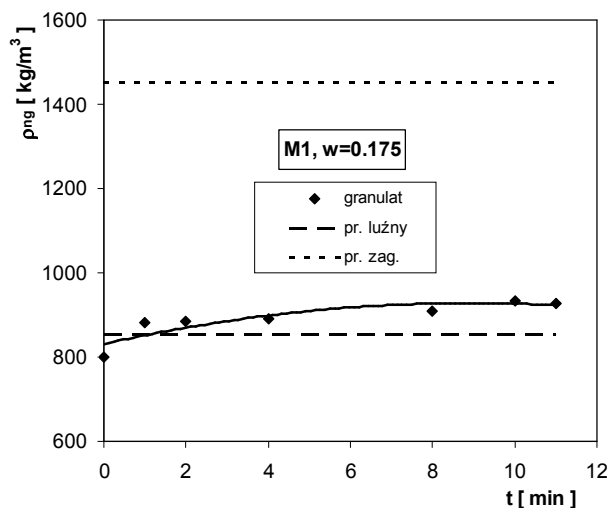
Obraniak [7.3], badając zmiany gęstości nasypowej granulatu wytwarzanego z bentonitu odlewniczego dla zmiennych parametrów aparaturowo-procesowych, uzyskał liniową zależność zmian gęstości nasypowej z czasem granulacji (wilgotnością wsadu) w aparatach bębnowych.

Zuurman et al. [7.4] prowadzili badania wpływu właściwości środka wiążącego na gęstość nasypową i zdolność do zagęszczania granulek z dwóch rodzajów laktozy, stosując dwie różne techniki mokrej granulacji. Stwierdzili, że efektywność środka wiążącego wzrasta wraz ze zmniejszeniem gęstości nasypowej granulowanego złoża.

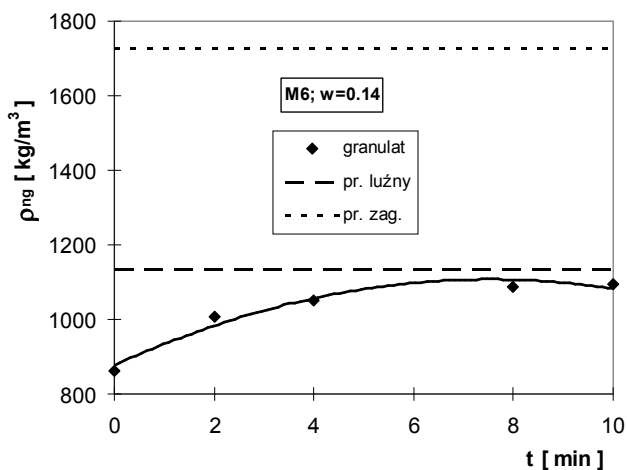
Yu et al. [7.5] badając wpływ zawartości wilgoci na aglomerację i gęstość nasypową węgla stwierdzili, że gęstość aglomeratów rośnie ze wzrostem wilgotności do pewnego maksimum, a później zaczyna spadać, natomiast gęstość nasypowa złoża maleje wraz ze wzrostem wilgotności do pewnego minimum, a później zaczyna rosnąć.

W niniejszej pracy dokonano oceny wpływu warunków mokrej granulacji bębnowej surowców o różnych składach ziarnowych ($M1 \div M12$), na zmiany gęstości nasypowej wsadu w trakcie procesu.

Na rys. 7.1, 7.2 przedstawiono przykładowo zmiany gęstości nasypowej granulatu w czasie etapu granulacji po nawilżaniu, dla dwóch składów ziarnowych surowca ($M1$ i $M6$), przy określonych, dobranych wilgotnościach wsadu. Gęstość nasypowa była wyznaczana na podstawie masy i objętości mokrych próbek pobieranych w czasie procesu, a następnie przeliczana na suchy granulát po uwzględnieniu aktualnej wilgotności wsadu. Na wykresach zaznaczono również dla porównania, wartości gęstości nasypowej suchego materiału proszkowego (surowca) w stanie luźno usypanym i zagęszczonym do minimalnej objętości na wytrząsarce.



Rys. 7.1. Zmiana gęstości nasypowej wsadu w czasie procesu granulacji
Fig. 7.1. Change of the feed bulk density during granulation process

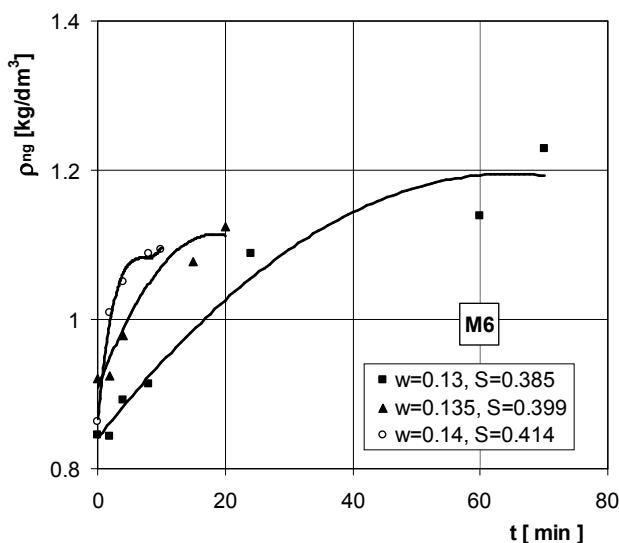


Rys. 7.2. Zmiana gęstości nasypowej wsadu w czasie procesu granulacji
Fig. 7.2. Change of the feed bulk density during granulation process

Gęstość nasypowa wsadu po zakończeniu okresu nawilżania (po dostarczeniu cieczy wiążącej) jest w każdym przypadku niższa niż gęstość nasypowa surowca wyjściowego, co oznacza, że na etapie nawilżania następuje spadek gęstości nasypowej granulowanego wsadu. Uzyskane wartości są zawsze niższe od gęstości nasypowej luźno usypanego surowca proszkowego. Zarodki granul powstających na etapie nawilżania mają jeszcze bardzo luźną strukturę wewnętrzną, a ponadto pojawiają się puste przestrzenie między zarodkami granul, co powoduje ogólne obniżenie gęstości nasypowej złoża.

W trakcie drugiego etapu procesu – etapu granulacji po nawilżaniu, gęstość nasypowa granulowanego wsadu zaczyna rosnąć, co jest wynikiem przyrostu zagęszczenia ziaren w granulach, przy jeszcze małej objętości porów międzygranulkowych ze względu na szeroki skład ziarnowy wsadu oraz określony udział jeszcze niezgranulowanego materiału. Spadek gęstości nasypowej obserwuje się w końcowym okresie procesu, gdy wskutek gwałtownego wzrostu powstaje granulat o dużej jednorodności składu ziarnowego, z czym wiąże się duża objętość przestrzeni międzygranulkowych. Mimo osiągnięcia przez granule maksymalnego zagęszczenia wzrastająca objętość tych przestrzeni powoduje obniżenie gęstości nasypowej granulat.

Osiągane gęstości nasypowe wsadu przekraczają wartości gęstości nasypowej luźno usypanego surowca tylko w przypadku granulacji materiałów o drobniejszych ziarnach, natomiast dla surowców o najgrubszych ziarnach są poniżej tej wartości. Szybkość zmian gęstości nasypowej złoza w czasie procesu zależy dla poszczególnych surowców proszkowych od warunków dostarczania cieczy wiążącej (ilości dodanej cieczy i stopnia rozproszenia strugi cieczy). Szybkość tych zmian jest związana z warunkami wzrostu granul (składem ziarnowym wsadu) oraz szybkością zagęszczania granul. Porównanie zmian gęstości nasypowej na etapie granulacji, dla surowca M6, przy różnej wilgotności wsadu przedstawiono na rys. 7.3.



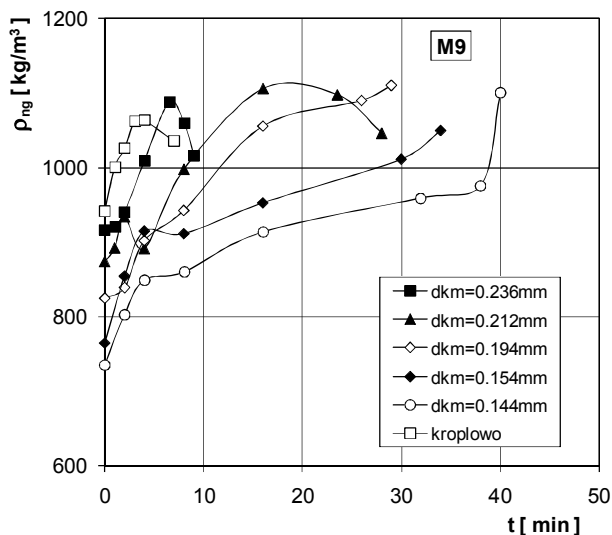
Rys. 7.3. Zmiany gęstości nasypowej dla różnych wilgotności wsadu
Fig. 7.3. Changes of the feed bulk density for different moisture content

Wzrost ilości dodanej cieczy wiążącej (wilgotności wsadu) wpływa na przyspieszenie procesów wzrostu aglomeratów i ich zagęszczania (krótszy wymagany czas prowadzenia procesu). Gęstość nasypowa produktu końcowego uzyskanego w krótszym czasie jest jednak nieco mniejsza niż powstałego przy mniejszych

wartościach wilgotności. Jest to związane zarówno z końcową porowatością granul, jak i składem ziarnowym produktu. Szybki wzrost aglomeratów, jaki ma miejsce przy dużych ilościach dostarczonej cieczy wiążącej, sprzyja powstawaniu produktu bardziej jednorodnego, a jednocześnie bardziej porowatego. Podczas szybkiego wzrostu aglomeratów, kiedy dochodzi do koalescencji mniejszych granulek, w powstałych w ten sposób większych aglomeratach mogą pozostać zamknięte puste przestrzenie, co wpływa na zwiększenie ogólnej porowatości granul. Węższy skład ziarnowy granulatu (większa jednorodność składu) charakteryzuje się poza tym większą objętością przestrzeni międzygranulkowych.

Badania granulacji surowców $M7 \div M12$, przeprowadzone przy ustalonej wartości stopnia saturacji wsadu cieczą wiążącą $S = 0.293$ wykazały istotny wpływ stopnia rozproszenia strumienia cieczy wiążącej podawanej przez dysze, charakteryzowanego przez średni rozmiar kropeł d_{km} , na gęstość nasypową granulowanego wsadu w bębnie [6.28].

Na rys. 7.4. przedstawiono przykładowo zmiany gęstości nasypowej granulatu (w przeliczeniu na suchy produkt) w trakcie procesu granulacji, dla jednego składu ziarnowego surowca, przy różnych rozmiarach kropeł stosowanych w czasie nawilżania.



Rys. 7.4. Zmiany gęstości nasypowej wsadu przy różnych rozmiarach kropeł cieczy wiążącej (źródło: [6.28])

Fig. 7.4. Changes of the feed bulk density by different binder droplet size (Source: Ref. [6.28])

Ogólnie stwierdzoną tendencją wynikającą z analizy otrzymanych zależności jest to, że wraz ze wzrostem średniego rozmiaru kropeł szybkość zmian gęstości nasypowej wsadu w czasie procesu wzrasta, co związane jest zarówno z szybkością wzrostu i zagęszczania granul, a także składem granulometrycznym przetwarzanego

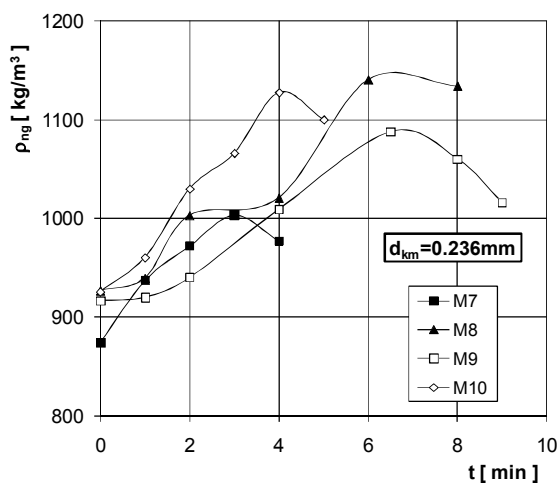
złoża. Dla największych kropeł cieczy wiążącej podawanych przez dysze, na początku procesu następuje szybki wzrost gęstości nasypowej wsadu, ale pod koniec granulacji obserwuje się obniżenie jej wartości. Wraz ze spadkiem rozmiarów kropeł cieczy wiążącej wzrost gęstości nasypowej w czasie jest coraz wolniejszy, a ponadto na ogół nie obserwuje się spadku jej wartości pod koniec procesu.

Wpływ wzrostu rozmiarów kropeł cieczy wiążącej ma tu podobny charakter jak w przypadku wzrostu ilości dostarczanej cieczy.

Dla porównania na rys. 7.4 przedstawiono również wyniki otrzymane przy zastosowaniu nawilżania kropkowego (jednakowej wielkości krople o rozmiarach ok. 3.5 mm). W tym przypadku mechanizmy tworzenia zarodków i wzrostu aglomeratów są inne niż podczas nawilżania małymi kroplami podawanymi za pomocą dysz pneumatycznych. W odniesieniu do gęstości nasypowej wsadu zachodzące zmiany w czasie procesu są jednak zbliżone do tych, jakie mają miejsce przy nawilżaniu największymi kroplami podawanymi za pomocą dysz.

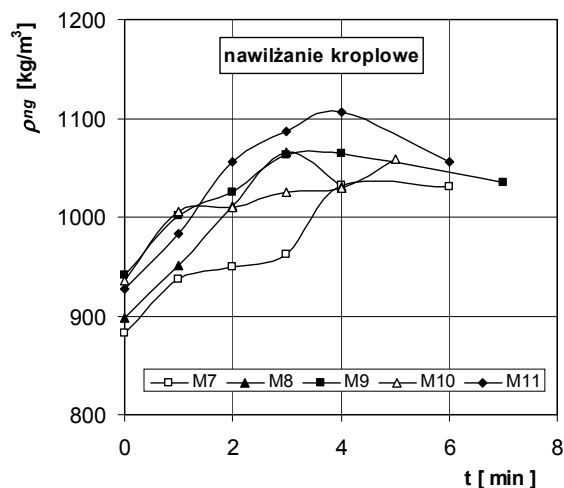
Porównanie zmian gęstości nasypowej wsadu dla różnych składów ziarnowych surowca, przy tej samej wielkości kropeł cieczy wiążącej przedstawiono przykładowo na rys. 7.5 i 7.6.

Zmiany gęstości nasypowej wsadu w czasie procesu granulacji dla różnych składów ziarnowych surowca mają podobny charakter, a przesunięcie krzywych zmian jest związane z gęstościami nasypowymi poszczególnych surowców.



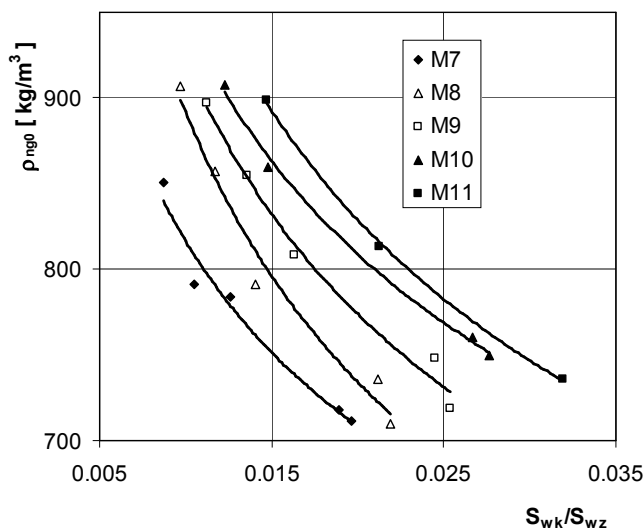
Rys. 7.5. Zmiana gęstości nasypowej wsadu w czasie procesu

Fig. 7.5. Change of the feed bulk density during the process



Rys. 7.6. Zmiana gęstości nasypowej wsadu w czasie procesu
Fig. 7.6. Change of the feed bulk density during the process

Wpływ wielkości kropeł cieczy wiążącej oraz wielkości ziaren surowca na gęstość nasypową wsadu daje się zauważyć już na etapie dostarczania cieczy do złoża. Na rys. 7.7 przedstawiono wpływ rozmiarów cząstek obu mediów na gęstość nasypową wsadu otrzymanego bezpośrednio po okresie nawilżania [7.6].



Rys. 7.7. Wpływ rozwinięcia powierzchni kontaktu mediów na gęstość nasypową wsadu po nawilżaniu (źródło: [7.6])

Fig. 7.7. The effect of interfacial surface development on bulk density of granulated feed after wetting stage (Source: Ref. [7.6])

Relacje rozmiarów ziaren materiału proszkowego i kropel cieczy wiążącej opisano ilorazem powierzchni właściwej obu mediów $\zeta = S_{wk}/S_{wz}$. Powierzchnie właściwe obliczano na podstawie rozkładów wielkości cząstek wyznaczonych przy użyciu analizatorów laserowych: FRITSCH – dla materiałów proszkowych i DANTEC – dla kropel cieczy podawanych przez dysze pneumatyczne.

Badania wykazały, że gęstość nasypowa wsadu uzyskanego po zakończeniu nawilżania, dla poszczególnych składów ziarnowych surowca maleje ze wzrostem parametru ζ . Oznacza to w każdym przypadku, że wzrost stopnia rozproszenia strumienia cieczy wiążącej (spadek wielkości kropel) wpływa na obniżenie gęstości nasypowej powstałego złoża. Przyczyną tego jest struktura otrzymanego złoża, a w szczególności liczba i wielkość powstałych zarodków, a także stopień ich zagęszczenia. Prawidłowości takiej nie dało się stwierdzić na dalszym etapie procesu, czyli etapie granulacji.

Zmiany gęstości nasypowej złoża w okresie granulacji są konsekwencją dominacji różnych mechanizmów powstawania i wzrostu, a także zagęszczania aglomeratów na różnych etapach procesu [7.7].

Gęstość nasypową nawilżonego wsadu można określić zależnością:

$$\rho_{ng} = \frac{m_s + m_w}{V_s + V_w + V_p} \quad (7.1)$$

gdzie: m_s – masa ziaren surowca, kg,

m_w – masa cieczy wiążącej, kg,

V_s – sumaryczna objętość ziaren surowca, m^3 ,

V_w – objętość dodanej cieczy wiążącej, m^3 ,

V_p – sumaryczna objętość porów w złożu, m^3 .

Masa ziaren surowca m_s jest stała w czasie trwania procesu, natomiast ciągłym zmianom ulegają proporcje między masą ziaren tworzących powstające aglomeraty a masą jeszcze niezgranulowanego proszku. Stałą wartość ma również sumaryczna objętość wszystkich ziaren materiału w złożu V_s . Objętość powietrza zawartego w złożu przed rozpoczęciem nawilżania można określić na podstawie gęstości danego surowca ρ_s i jego gęstości nasypowej ρ_{ns} . Zmiany tej objętości w trakcie procesu są bardzo złożone i trudne do opisanego z racji równoczesnego oddziaływania wielu mechanizmów powstawania, wzrostu, niszczenia, a także zagęszczania aglomeratów.

Z praktycznego punktu widzenia istotne znaczenie ma gęstość nasypowa produktu w stanie wysuszonym. W tym przypadku, gdy miejsce odparowanej cieczy zajęło powietrze o takiej samej objętości, gęstość nasypową można określić zależnością:

$$\rho_{ng} = \frac{m_s}{V_s + V_w + V_p} = \frac{m_s}{\frac{m_s}{\rho_s} + \frac{m_w}{\rho_w} + V_p} \quad (7.2)$$

Uwzględniając w równaniu (7.2) zależność na wilgotność złoza

$$w = \frac{m_w}{m_s} \quad (7.3)$$

otrzymuje się postać (7.4):

$$\rho_{ng} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_s} + \frac{w}{\rho_w} + \frac{V_p}{m_s}} \quad (7.4)$$

Ze względu na ustaloną wartość wilgotności końcowej złoza w (w danej próbie) i stałą masę surowca m_s oraz biorąc pod uwagę, że gęstość materiału ρ_s i gęstość wody ρ_w nie ulegają zmianom w trakcie trwania procesu, zależność powyższa wykazuje, że zmiany gęstości nasypowej granulowanego złoza na etapie granulacji ρ_{ng} zależą wyłącznie od zmian objętości zawartego w nim powietrza V_p . W celu określenia monotoniczności powyższej zależności należy wyznaczyć różniczkę:

$$\frac{d\rho_{ng}}{dt} = \frac{-1}{\left(\frac{1}{\rho_s} + \frac{w}{\rho_w} + \frac{V_p}{m_s}\right)^2} \cdot \frac{1}{m_s} \cdot \frac{dV_p}{dt} \quad (7.5)$$

Ustalenie znaku powyższej zależności wymaga przeanalizowania różniczki dV_p/dt .

Powietrze w granulowanym złożu może być zawarte wewnątrz utworzonych granulek (objętość porów w granulkach V_{pg}), między tymi granulkami (objętość porów międzygranulkowych V_{pmg}) oraz między ziarnami niezgranulowanego jeszcze materiału (objętość porów między ziarnami V_{pz}).

Stąd:

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{dV_{pg}}{dt} + \frac{dV_{pmg}}{dt} + \frac{dV_{pz}}{dt} \quad (7.6)$$

Wraz z postępem procesu udział niezgranulowanych ziaren maleje, a więc wartość V_{pz} spada, co skutkuje ujemną wartością pochodnej tej składowej po czasie granulacji. Jednocześnie utworzone aglomeraty ulegają zagęszczaniu, co skutkuje systematycznym zmniejszaniem objętości porów wewnątrz granulek, wynikiem czego wartości dV_{pg}/dt są również ujemne. Zmiany objętości V_{pmg} wynikają bezpośrednio ze zmian upakowania granul w złożu, co uzależnione jest

od jego składu granulometrycznego (stopnia jednorodności). Wyniki badań granulacji bębnowej wskazują, że wraz z czasem granulacji rośnie monodispersyjność przetwarzanego złoza [7.8, 7.9], a więc objętość przestrzeni między utworzonymi granulkami się zwiększa. Skutkuje to dodatnią wartością pochodnej tej składowej po czasie granulacji. Reasumując, charakter wpływu poszczególnych składowych objętości porów można przedstawić w postaci nierówności:

$$\frac{dV_{pg}}{dt} < 0, \quad \frac{dV_{pmg}}{dt} > 0, \quad \frac{dV_{pz}}{dt} < 0 \quad (7.7)$$

Uwzględniając powyższe zależności można stwierdzić, że w czasie realizacji procesu mokrej granulacji przesypowej zmiany gęstości nasypowej mogą mieć charakter zarówno rosnący, jak i malejący, w zależności od tego, która z wymienionych pochodnych ma decydujący wpływ w danym okresie granulacji. Można więc wnioskować, że charakter zmian zależy zarówno od własności materiału sypkiego, jak i parametrów procesowych.

Analizując zmiany gęstości nasypowej w funkcji czasu granulacji dla materiałów o różnym składzie ziarnowym, przy stałej saturacji i tej samej wielkości kropeł (rys. 7.5, 7.6), można stwierdzić, że gęstość nasypowa granulowanego wsadu na ogół rośnie ze wzrostem wielkości ziaren surowca. Jest to związane zarówno z gęstością upakowania ziaren materiału w powstających granulkach, upakowaniem granulek w złożu, a także gęstością nasypową samego, niezgranulowanego surowca.

Zastosowane w badaniach materiały drobnodziarniste ($M7 \div M12$) charakteryzowały się wzrastającą szerokością składu ziarnowego wraz ze wzrostem średniego rozmiaru ziarna (równoczesny wzrost d_s i σ/d_s), stąd wzrost d_s daje możliwość uzyskania większego upakowania ziaren w granulkach, co pociąga za sobą ogólny wzrost gęstości nasypowej złoza. Na gęstość upakowania granulek w złożu wpływa z kolei stopień jednorodności złoza, który może być określony współczynnikiem zmienności σ/d_g . Stwierdzono, że wraz ze wzrostem średniego wymiaru ziaren surowca jednorodność złoza otrzymanego przy tych samych warunkach procesowych obniża się (rośnie σ/d_g). Oznacza to, że złoże otrzymane z materiału o większych ziarnach charakteryzuje się większym stopniem upakowania granul, co wpływa na zwiększenie jego gęstości nasypowej.

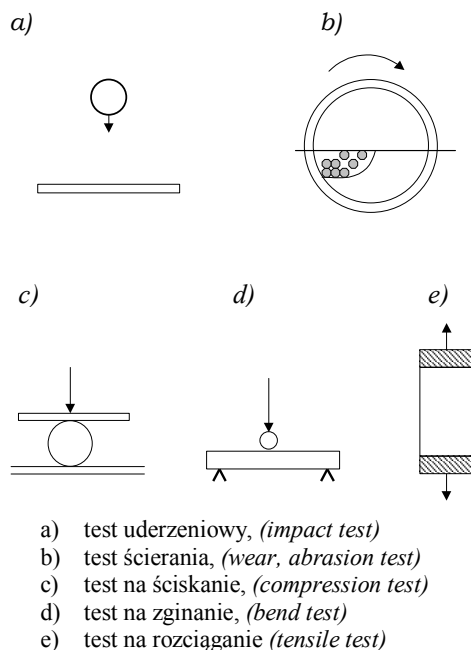
7.1. Literatura

- [7.1] T. Gluba, R. Grabowski, The effect of wetting conditions on granule porosity, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej 95, Konferencje 31 (2001) 15-24.
- [7.2] F. Podczeczek, G. Lee-Amies, The bulk volume changes of powders by granulation and compression with respect to capsule filling, International Journal of Pharmaceutics, 142 (1996) 97-102.
- [7.3] A. Obraniak, Dynamika złoza ziarnistego w poziomych bębnach obrotowych, Praca doktorska, Wydział Inżynierii Proc. i Ochrony Środowiska PŁ (2002).

- [7.4] K. Zuurman, G.K. Bolhuis, H. Vromans, Effect of binder on the relationship between bulk density and compactibility of lactose granulations, *International Journal of Pharmaceutics*, 119 (1995) 65-69.
- [7.5] A.B. Yu, N. Standish, L. Lu, Coal agglomeration and its effect on bulk density, *Powder Technology*, 82 (1995) 177-189.
- [7.6] T. Gluba The Effect of Interfacial Surface Development on the Properties of Wet Drum Granulation Product, *Proceedings of the 4th European Congress of Chemical Engineering*, (2003) Granada.
- [7.7] T. Gluba, A. Obraniak, E. Gawot-Młynarczyk The effect of granulation conditions on bulk density of a product, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 38 (2004) 177-186.
- [7.8] T. Gluba, A. Heim, Wzrost aglomeratów w procesie mokrej granulacji bębnowej surowca mineralnego o różnym składzie ziarnowym, *Inż. Chem. i Proc.*, 21 (2000) 329-344.
- [7.9] T. Gluba, A. Obraniak Drum granulation of mineral raw materials with different particle size distribution, *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress*, Italy, (2000) C4-36.

8. WYTRZYMAŁOŚĆ MECHANICZNA GRANUL

Jedną z podstawowych cech decydujących o możliwościach dalszego zastosowania bądź przeróbki aglomeratów jest ich wytrzymałość mechaniczna. Istnieje wiele sposobów definiowania i mierzenia wytrzymałości. W zależności od potrzeb stosuje się m.in. test uderzeniowy, test na ścieranie, na ściskanie, zginanie, rozciąganie [8.1]. Przykładowe schematy stosowanych testów wytrzymałościowych przedstawiono na rys. 8.1.



Rys. 8.1. Przykładowe schematy testów wytrzymałościowych (źródło: [8.1])

Fig. 8.1. An example of strength tests (Source: Ref. [8.1])

We wszystkich tych przypadkach wytrzymałość jest określana za pomocą różnych urządzeń testujących, tak więc teoria i przeniesienie wyników pomiarów do innych warunków naprężeniowych jest w mniejszym lub większym stopniu utrudnione. Testy wytrzymałościowe stanowią jednak istotne źródło informacji o jakości i strukturze granulowanego produktu.

Wytrzymałość mechaniczna w pojęciu ogólnym określa zdolność do przeciwstawiania się działającym siłom zewnętrznym. Miarą wytrzymałości na dany rodzaj obciążeń jest krytyczne naprężenie powodujące zniszczenie lub deformację próbki. Dla potrzeb granulacji badania wytrzymałościowe skupiają się na kilku głównych kierunkach. Po pierwsze, mogą dotyczyć oddziaływań wewnątrz wyjściowego materiału sypanego. Ich celem jest oszacowanie sił oddziaływania występujących w złożu, co w dalszym etapie pozwala na ocenę zdolności danego

materiału do granulacji, tzn. jak dany materiał będzie się zachowywał w czasie procesu i czy w ogóle da się zgranulować.

W procesach izotermicznego obciążania można wyróżnić dwa ekstremalne przypadki zachowania się materiałów: ciągliwe (np. metale) oraz kruche (skały, beton, ceramika). Materiały ciągliwe ulegają uplastycznieniu przed faktycznym zniszczeniem, natomiast w materiałach kruchych uplastycznienie oznacza praktycznie zniszczenie. Suche ziarna granulatu (aglomeraty) można zaliczyć do materiałów kruchych, a ich zniszczenie następuje najczęściej wskutek pękania bez wyraźnej deformacji.

Wytrzymałość mechaniczna cząstek jest jednym z głównych parametrów określających właściwości produktu otrzymanego w procesie granulacji. Zbyt mała wytrzymałość powstających granulek powoduje, że już sam proces granulacji nie będzie przebiegał poprawnie. Nie będą także możliwe do przeprowadzenia dalsze operacje związane z granulem, takie jak dozowanie, przesyłanie, transport.

Wytrzymałość w odniesieniu do granulatu może dotyczyć skali makro, kiedy badaniu poddaje się pojedyncze granulki, układ kilku granulek (np. w teście na ściskanie, ścinanie itp.) albo też całe złożo granulatu (ścieranie). Badania tego typu mają na celu określenie jakości i trwałości granulatu w kontekście jego dalszej przeróbki, przechowywania czy transportu.

Ważną rolę pełnią również badania w skali mikroskopowej, gdzie analizie poddawane są oddziaływania pomiędzy pojedynczymi cząstkami w strukturze suchej lub wilgotnej granulki. Badania te służą poznaniu elementarnych mechanizmów i parametrów wpływających na kinetykę procesu oraz na własności gotowego produktu. Dalszym krokiem jest stworzenie odpowiednich modeli, które w oparciu o podstawowe własności materiału sypkiego i czynników pomocniczych oraz o parametry procesowe pozwoliłyby na przewidywanie przebiegu granulacji i wytrzymałości wytworzonego granulatu. Modelowanie dotyczy także samych testów wytrzymałościowych – prace w tym kierunku mają na celu przewidywanie mechanizmu zniszczenia granulek, określenia decydujących naprężeń i wreszcie wyliczenie krytycznego obciążenia, jakie dana granulka może wytrzymać.

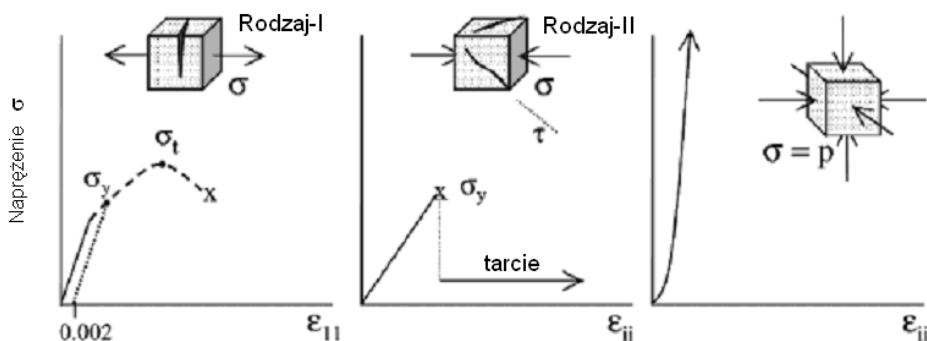
Aglomeraty są tworami powstałymi z cząstek ciała stałego o określonym kształcie i wielkości, które utrzymywane są dzięki istnieniu sił adhezji i/lub kohezji. Natura i wielkość tych sił mogą się zmieniać w szerokim zakresie, nawet w pojedynczym aglomeracie. Aglomeraty są z natury materiałem wielofazowym, z co najmniej jedną fazą w postaci płynu zawartą w przestrzeni międzyziarnowej i w związku z tym kluczowym parametrem struktury budowy staje się ich porowatość. Porowatość ogólna ujmuje jednak tylko całkowitą przestrzeń między ziarnami materiału, nie daje natomiast informacji o wielkości i kształcie poszczególnych przestrzeni i ich rozmieszczeniu wewnątrz aglomeratu. Uwzględniając złożoność relacji między siłami adhezji, upakowaniem i porowatością, konieczne jest uciekanie się do zależności empirycznych opisujących zależności między wytrzymałością i porowatością.

Chociaż finalny produkt aglomeracji jest prawie zawsze suchy, zainteresowanie mokrymi aglomeratami jest duże z powodu szerokiego stosowania procesów mokrych, które można podzielić na dwie szerokie klasy:

- zamkniętą – z zagęszczaniem w określonych formach (wyłaczarki, prasy),
- otwartą – z granulami narażonymi na uderzenia (zderzenia) (granulacja w złożu, granulacja sferoidalna).

Wytrzymałość może być definiowana jako naprężenie, przy którym materiał zaczyna się deformować plastycznie, lub przy którym rozwijają się makroskopowe uszkodzenia. Biorąc pod uwagę naturalną niejednorodność aglomeratów, nie jest oczywiste, czy do opisu ich właściwości mechanicznych można zastosować teorię dla ośrodków ciągłych, stosowaną m.in. dla metali, ceramiki itp.

Głównymi charakterystykami materiałów stałych są odkształcenie i zniszczenie. Odpowiedź ciała stałego na obciążenie zależy od sposobu (rodzaju) deformacji, tzn. rozciągania, ścinania lub ściskania (rys. 8.2). Dyskretna (nieciągła) płaszczyzna pęknięcia może powstawać i rosnąć w wyniku rozciągania (rodzaj I) lub ścinania (rodzaj II), ale nie czystego obciążenia ściskającego. Granica plastyczności (wyrażna) nie jest funkcją jednowartościową, ale raczej ciągłą funkcją całego tensora naprężeń [8.2].



Rys. 8.2. Charakterystyki naprężenie – odkształcenie dla plastycznych ściśliwych aglomeratów (linie ciągłe) dla badanych konfiguracji: jednoosiowe rozciąganie (rodzaj I), jednoosiowe ściskanie (rodzaj II) i ściskanie hydrostatyczne. Wykres rozciągania zawiera efekt plastyczności (gęsta linia kreskowa). Dla tego przypadku granica plastyczności jest naprężeniem powodującym odkształcenie równe 0.002, a wytrzymałość na rozciąganie jest maksymalną wytrzymałością przed zniszczeniem. $\underline{\epsilon}$ jest liniowym tensorem odkształcenia (źródło: [8.2])

Fig. 8.2. Characteristic stress-strain behavior for an elastic, compressible agglomerate (solid lines) in common testing configurations: uniaxial tension (mode I); uniaxial compression (mode II); and hydrostatic compression. The tensile plot includes the effect of plasticity (heavily dashed segment). For this case, the yield strength was the stress producing 0.002 strain, and the tensile strength is the maximum strength before fracture. $\underline{\epsilon}$ is the linear deformation tensor (Source: Ref. [8.2])

W praktyce wytrzymałość aglomeratów mierzy się, stosując testy wykorzystujące, zarówno dla pojedynczych aglomeratów jak i dla ich układów, metody zapożyczone z mechaniki ciała stałego lub proszków. Do pomiarów wytrzymałości suchych aglomeratów wykorzystywane są trzy typy testów, w których mierzy się naprężenia niezbędne do ich pęknięcia (zniszczenia): jednoosiowe ściskanie lub rozciąganie pojedynczych aglomeratów, mechaniczne badania zbioru aglomeratów oraz testy na ścieranie lub zużywanie zbiorów i cząstek. Opisy różnych metod oceny wytrzymałości aglomeratów są zawarte w pracach wielu autorów [8.3÷8.12].

Dużo miejsca w literaturze przedmiotu poświęcone jest badaniom wytrzymałości aglomeratów na rozciąganie. Dotyczy to zarówno metod bezpośredniego pomiaru sił i naprężeń rozciągających, jak i metod pośrednich, w których naprężenia rozciągające wyznaczane są z innych rodzajów obciążeń.

Najprostszym sposobem określenia wytrzymałości na rozciąganie jest poddanie aglomeratu działaniu jednokierunkowych naprężeń rozciągających. Wytrzymałość aglomeratu na rozciąganie jest definiowana jako siła powodująca pęknięcie cylindrycznej próbki przypadająca na jednostkę jej przekroju poprzecznego. Metoda ta jest kłopotliwa z uwagi na przygotowanie próbki i nie daje się zastosować do wszystkich aglomeratów, np. kulistych.

Jednym z pierwszych modeli wytrzymałości granul była teoria Rumpfa [8.13], który rozpatrywał niszczenie granul wskutek nagłego rozerwania mostków cieczowych w przekroju średnicowym granul. Wytrzymałość granul na rozciąganie opisano równaniem:

$$\sigma_t = S \cdot C \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\gamma \cos \theta}{d_p} \quad (8.1)$$

gdzie: S – saturacja cieczy w granulach,

C – stała ($C = 6$ dla kul jednowymiarowych),

ε – porowatość granul,

γ – napięcie powierzchniowe cieczy,

θ – kąt zwilżania ciała stałego cieczą,

d_p – średni wymiar powierzchniowy ziaren.

Równanie to dobrze opisuje wytrzymałość na rozciąganie aglomeratów wytworzonych z relatywnie dużych ziaren o wąskim rozkładzie i nielepkich cieczy wiążących.

Dla drobnych ziaren o szerokim rozkładzie Kristensen et al. [8.14] stwierdzili, że siły tarcia międzyziarnowego są również znaczące. Siły tarcia są częściowo powiązane z siłami kapilarnymi, które wywołują siły normalne w punktach styku międzyziarnowego. Jednak mimo że wzrost saturacji cieczy zwiększa siły kapilarne, może faktycznie zmniejszyć tarcie międzyziarnowe wskutek efektu smarowania przez ciecz. Wpływ zawartości cieczy może się jednak zmieniać w zależności od relacji między tymi dwoma siłami. Kristensen et al. [8.14] stwierdzili np., że wytrzymałość granul wytworzonych ze szklanych kulek wzrasta wraz z zawartością

cieczy, natomiast wytrzymałość aglomeratów wytworzonych z drobnych nieregularnych cząstek fosforanu dwuwapniowego obniża się ze wzrostem zawartości cieczy.

Najbardziej znanym równaniem określającym naprężenia rozciągające w granulach jest zależność Rumpfa [8.15] postaci:

$$\sigma_t = \frac{1-\varepsilon}{\pi} k \frac{F_t}{d^2} \quad (8.2)$$

gdzie: F_t – siła kohezji w punkcie kontaktu,

ε – porowatość,

k – liczba koordynacyjna (mostków cieczowych),

d – średnica cząstki.

Wytrzymałość na rozciąganie jest tu liczona jako suma wytrzymałości wszystkich wiązań międzyziarnowych w przekroju pęknięcia, dla przypadkowo ułożonych monodispersyjnych kul, przy liczbie koordynacyjnej k . Uzależniając k od porowatości aglomeratu, otrzymano zależność:

$$\sigma_t = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{F_t}{d^2} \quad (8.3)$$

Dla mokrych granul, w których ziarna połączone są mostkami cieczowymi, siłę wiązania mostka określono jako:

$$F_t = \gamma b d \quad (8.4)$$

gdzie: γ – napięcie międzyfazowe mostka cieczowego między ziarnami,

b – czynnik, który zależy od rozproszenia kulek, kąta zwilżania i objętości mostka cieczowego.

Pewnym udoskonaleniem modelu Rumpfa jest zależność opracowana przez Kendalla [8.16] oparta na mechanice lepkich kontaktów i mechanice pęknięcia:

$$\sigma_t = 17.5(1-\varepsilon)^4 \frac{\Gamma}{\sqrt{da}} \quad (8.5)$$

gdzie: Γ – energia międzyfazowa, J/m²,

a – maksymalny rozmiar uszkodzenia (wady), m.

Modele Rumpa i Kendalla wykazują pewne podobieństwo, stąd uwzględniając mechanikę uszkodzeń można je sprowadzić do wyrażenia: [8.2]

$$\sigma_t = \frac{Z(\varepsilon)}{Y(a/w)} \sqrt{\frac{E_o G_{oc}}{\pi a}} \quad (8.6)$$

gdzie: $Z(\varepsilon)$ – wielkość zależna od porowatości,

E_o – moduł sprężystości podłużnej dla granul przy zerowej porowatości,

G_{oc} – szybkość wyzwalań energii odkształcenia krytycznego dla porowatości równej zero,

$Y(a/w)$ – bezwymiarowy parametr zależny od wymiaru długości pęknięcia, a i charakterystycznego wymiaru próbki, w .

Znacznie łatwiejsze technicznie jest określanie wytrzymałości aglomeratów poprzez jednoosiowy test na ściskanie. Naprężenie powodujące zniszczenie kuli o promieniu R pod wpływem osiowej siły ściskającej P_f można wyznaczyć ze wzoru [8.17]:

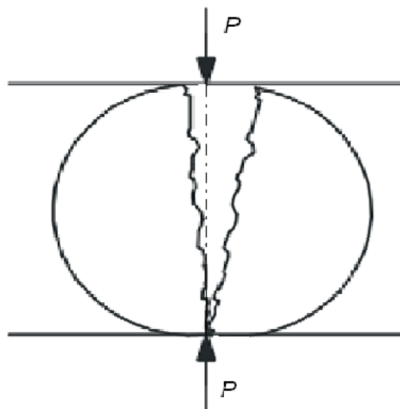
$$\sigma_f = b \frac{P_f}{\pi R^2} \quad (8.7)$$

gdzie b jest stałą zależną od wielkości obszaru kontaktu między aglomeratem a płytką ściskającą.

Wartość współczynnika b wg różnych źródeł literaturowych waha się w granicach 0.4 do 0.7.

Nie zawsze jest jednak jednoznaczne, co mierzy się podczas osiowego ściskania. Główna hipoteza stwierdza, że na podstawie pomiarów naprężenia wywołującego kruszenie można określić wytrzymałość na rozciąganie. Jest to jednak w pełni słuszne tylko dla kruchych i jednorodnych materiałów [8.18], w których naprężenie ściskające prowadzi do pęknięć powstających w wyniku naprężeń rozciągających, prostopadłych do maksymalnego naprężenia głównego.

Dzieje się tak np. w przypadku, gdy próbka pęka na dwie części wzdłuż centralnej pionowej płaszczyzny, zgodnej z kierunkiem obciążenia (rys. 8.3), co ma miejsce dla aglomeratów większości materiałów.



Rys. 8.3. Pękanie suchej, kulistej granulki pod wpływem sił ściskających

Fig. 8.3. Breakage of dry granule under compressive forces

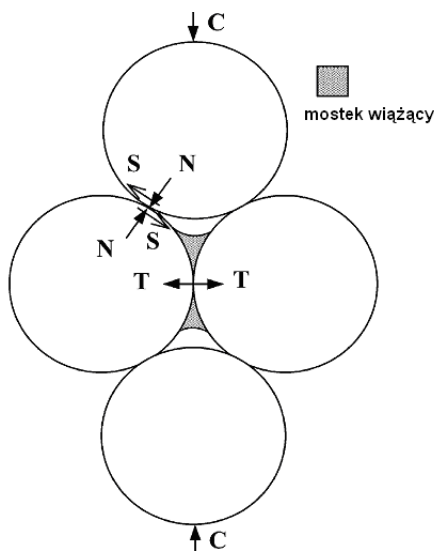
Gdy naprężenia rozciągające są dominujące, teoria Griffith'a [8.20] przewiduje stały stosunek naprężenia rozciągającego do przyłożonego naprężenia ściskającego. W rzeczywistości stosunek ten nie jest jednak stały. Darvell [8.21] wykazał, że

zależy on ściśle od średnicy próbki i od odkształcenia plastycznego w miejscu kontaktu próbki z powierzchniami ściskającymi.

Warunki deformacji i pękania pojedynczych kulistych granul podczas testu na ściskanie przedstawili również Antonyuk et al. [8.21].

Zależność między wytrzymałością na ściskanie i na rozciąganie jest bardzo złożona. Podczas ściskania oprócz sił rozciągających w mostkach w płaszczyźnie zniszczenia musi być pokonane tarcie wewnętrzne pomiędzy przemieszczającymi się ziarnami. Stąd wytrzymałość na ściskanie jest ogólnie większa od wytrzymałości na rozciąganie. Jak widać na przykładzie prostego dwukierunkowego przypadku przedstawionego na rys. 8.4, powierzchnia, na której nastąpi rozdzielenie aglomeratu, będzie zależeć od upakowania ziaren, zawartości cieczy wiążącej i jej właściwości oraz tarcia międzyziarnowego. Przy braku tarcia ($S = 0$) siły ściskające (C) i rozciągające (T) mogą być odniesione do sił normalnych (N) między kulami. Przy równowadze składowych poziomych i pionowych sił otrzymuje się $C = 2N\sin(60^\circ)$ i $T = N\cos(60^\circ)$, a stąd $T = 0.289C$. W układzie trójwymiarowym monodispersyjnych kulek ułożonych romboidalnie (liczba koordynacyjna równa 12) podobna analiza daje zależność $T = 0.707C$. Wpływ tarcia międzyziarnowego będzie obniżać tę wartość, podczas gdy wpływ upakowania może ją zwiększać lub obniżać, zależnie od rozkładu obciążeń przechodzących przez sieć mostków wiążących.

Siły działające w modelowym układzie ziaren połączonych mostkiem wiążącym, podczas oddziaływania sił ściskających przedstawia rys. 8.4 [8.22].

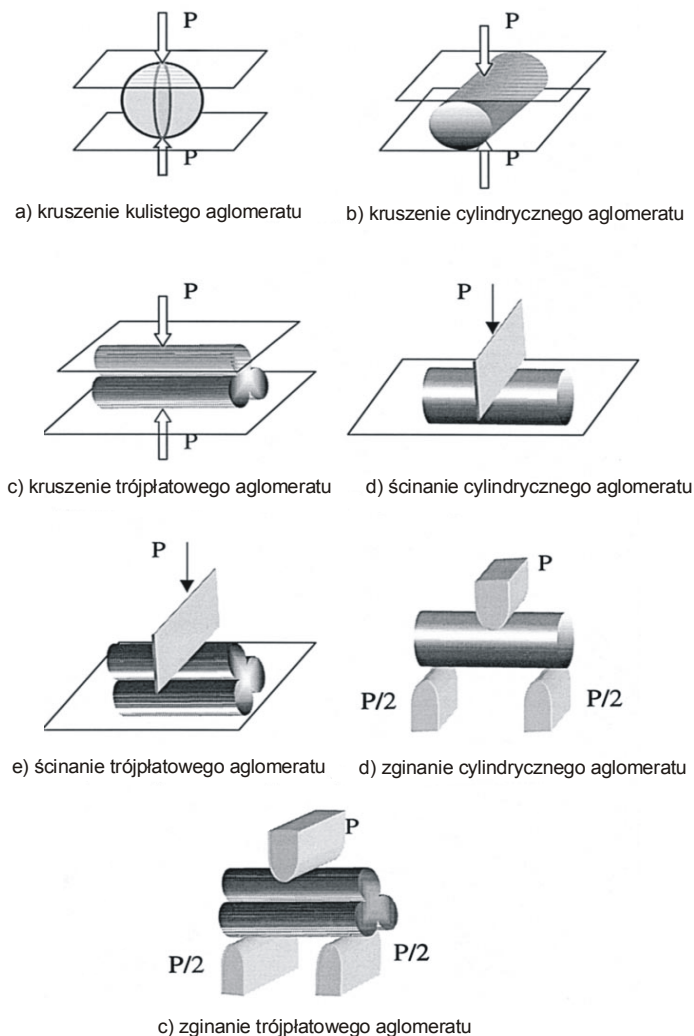


Rys. 8.4. Schemat dwuwymiarowej analizy uzależniającej siły rozciągające od ściskających przy braku tarcia międzyziarnowego ($S = 0$) (źródło: [8.22])

Fig. 8.4. Schematic of 2D analysis relating tensile to compressive strength in the absence of interparticle friction ($S = 0$) (Source: Ref. [8.22])

Badaniem wytrzymałości aglomeratów przy użyciu testu na ściskanie zajmowało się wielu badaczy. Przedmiotem tych badań były aglomeraty różnych rozmiarów i kształtu, zarówno w stanie mokrym, jak i wysuszone.

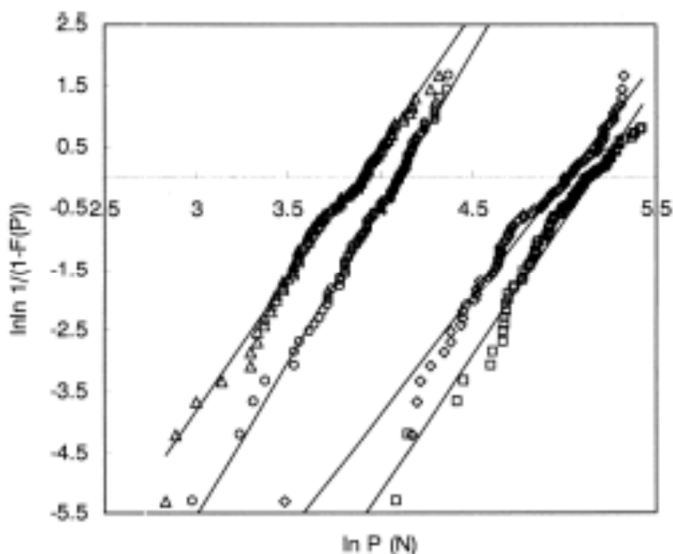
Li et al. [8.23] badali wytrzymałość mechaniczną pojedynczych, różnie ukształtowanych, komercyjnych peletów z różnego rodzaju katalizatorów, stosując metody pomiarowe przedstawione na rys. 8.5.



Rys. 8.5. Schematy różnych testów wytrzymałościowych (źródło: [8.23])
 Fig. 8.5. Schematic diagrams of various strength tests (Source: Ref. [8.23])

Podczas badań wytrzymałości na ściskanie (kruszenie) kulistych i cylindrycznych próbek następowało ich kruche pęknięcie, nagle i całkowicie. Kule

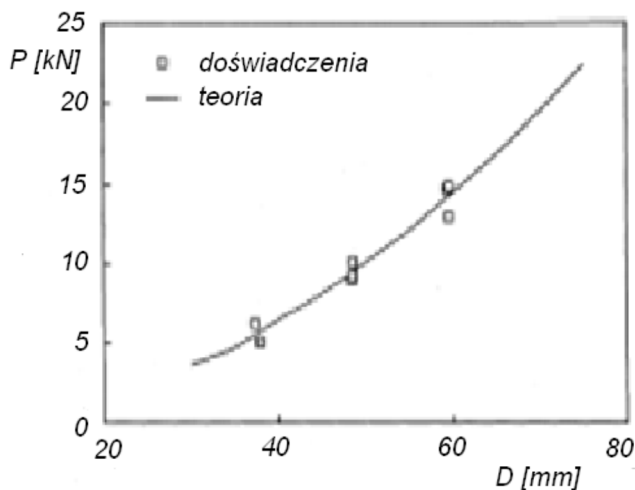
pękały na półkuliste lub segmentowe cząstki wzdłuż pionowych płaszczyzn, a cylindryczne na poł wzdłuż płaszczyzny przechodzącej przez linie kontaktu. Powierzchnie pęknięcia-rozdziału miały cechy typowego przełomu kruchego. Rys. 8.6 przedstawia uzyskane wyniki wytrzymałości na kruszenie dla próbek kulistych i cylindrycznych. Otrzymane wyniki autorzy skorelowali za pomocą rozkładu Weibulla, a jego parametry wyznaczyli w wyniku regresji liniowej.



Rys. 8.6. Wykres Weibulla dla wyników kruszenia kulistych ($\Delta\circ$) i cylindrycznych ($\square\Diamond$) tabletek katalizatora (źródło: [8.23])

Fig. 8.6. Weibull plot of the crushing data for spherical ($\Delta\circ$) and cylindrical ($\square\Diamond$) tablet catalysts (Source: Ref. [8.23])

Kruszeniem (pękaniem) kul wykonanych z kruchego materiału tynkarskiego (gipsu) poddanych ścisłaniu między dwoma płaskimi sztywnymi płytkami zajmowali się Chau et al. [8.24], którzy stosowali kule o trzech różnych średnicach (37, 48 i 59 mm) wykonane w specjalnych kulistych formach, przy trzech różnych zawartościach wody (30, 40 i 50%). Autorzy wyprowadzili analityczne rozwiązanie łączące analizę naprężeń Hiramatsu i Oka [8.17] z naprężeniami Hertz'a w punkcie kontaktu (Timoshenko i Goodier [8.25]), dla powierzchni kontaktu między kulą a płaszczyzną. Przewidywane obciążenia niszczące dla kul o różnych rozmiarach porównywano z wartościami uzyskanymi podczas doświadczeń, uzyskując dobrą zgodność. Przykładowe porównanie wyników przedstawia rys. 8.7.



Rys. 8.7. Przewidywane i doświadczalne obciążenia niszczące dla kul wykonanych z materiału tynkarskiego (gipsu) przy zawartości wody 30% w funkcji średnicy D. Linia ciągła jest przewidywaniem, a otwarte kwadraty są wynikami doświadczeń (źródło: [8.24])

Fig. 8.7. The predicted and experimental loads at failures for spheres made of plaster with water content of 30% vs. the diameter D. The solid line is the prediction and open squares are experimental data (Source: Ref. [8.24])

Walker et al. [8.26] badali wpływ niektórych parametrów procesu granulacji nawozu NPK w granulatorze bębnowym na wytrzymałość na zgniatanie otrzymanych granul. Zawartość fazy ciekłej w granulacie scharakteryzowano współczynnikiem:

$$y = \frac{w(1+s)\rho_f}{(1-w \cdot s)\rho_l} \quad (8.8)$$

gdzie: w – udział masowy wody w granuli,

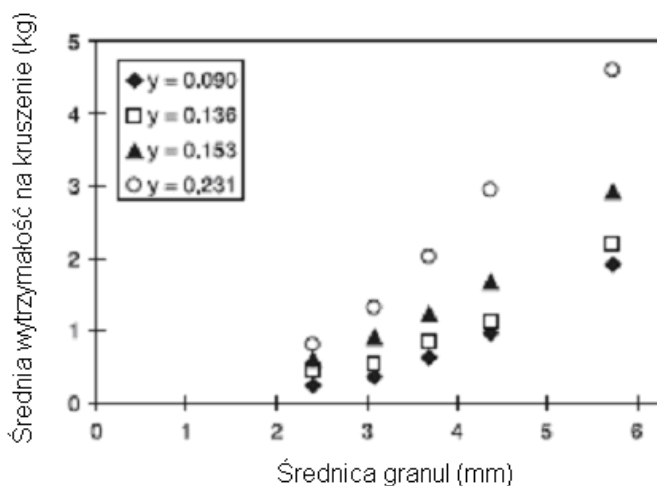
s – rozpuszczalność soli nawozowej w wodzie (g/g wody),

ρ_f – gęstość soli nawozowej (g/cm³),

ρ_l – gęstość roztworu nawozu (g/cm³).

Wpływ zawartości fazy ciekłej na wytrzymałość granul na zgniatanie przedstawia rys. 8.8.

Z wykresu wynika, że udział fazy ciekłej ma wpływ na końcową wytrzymałość granul. Średnia wytrzymałość granul na zgniatanie wzrasta wraz ze wzrostem udziału fazy ciekłej od $y = 0.090$ do $y = 0.231$. Po wysuszeniu granul stwierdzono, że zawartość wilgoci w otrzymanych granulach nie ma wpływu na ich wytrzymałość na zgniatanie.



Rys. 8.8. Wytrzymałość na zgniatanie granul wytworzonych przy różnych udziałach fazy ciekłej w zależności od średnicy granul (źródło: [8.26])

Fig. 8.8. Crush strength of granules produced at varying liquid phase ratios over a range of granule diameters. (Source: Ref. [8.26])

Granulacja przy wyższej zawartości fazy ciekłej daje granule z większą zawartością cieczy wiążącej w mostkach między ziarnami. W czasie suszenia granul te ciekłe mostki tworzą większe i mocniejsze mostki krystaliczne niż w przypadku mniejszej zawartości cieczy. Większe mostki krystaliczne powodują wzrost wytrzymałości granul, a jednocześnie powodują obniżenie ich porowatości. Stwierdzono również, że wyższe udziały fazy ciekłej wpływają na większą sferyczność granul, co również może wpływać na wzrost wytrzymałości z uwagi na mniejsze nieregularności lub punkty propagacji uszkodzeń na powierzchni granul.

Test na średnicowe quasi (pseudo) statyczne ściskanie jest popularną techniką oceny wytrzymałości na kruszenie pojedynczych granul [8.2, 8.27]. Umożliwia on pośrednio określenie wytrzymałości granul na rozciąganie. Podczas ściskania, generowane jest równoleżnikowe naprężenie rozciągające, które jest niezbędne do rozłupania granuli. Powszechnie uważa się, że ten typ testu jest bardziej reprezentatywny dla wytrzymałości granulatu niż testy wymagające specjalnego przygotowania próbek. Bika et al. [8.2] dowodzą jednak, że wyniki pomiarów wytrzymałości na kruszenie muszą być interpretowane z dużą ostrożnością, ponieważ są one reprezentatywne w zasadzie tylko dla bardzo kruchych, izotropowych materiałów.

Iveson et al. [8.28÷8.34] badali dynamiczną wytrzymałość materiałów granulowanych częściowo wypełnionych cieczą, przeprowadzając test osiowego ściskania cylindrycznych aglomeratów o średnicy 20 mm i długości 25 mm przy szybkości głowicy obciążającej do 150 mm/s. Badania wykazały wpływ saturacji cieczy wiążącej, jej napięcia powierzchniowego i lepkości na wytrzymałość aglomeratów wytworzonych z kulek szklanych. Zauważono dwa wyraźne typy

zachowań. Przy małych szybkościach odkształceń (typ I) największa wartość naprężeń uplastyczniających była niezależna od szybkości odkształceń. Natomiast przy dużych szybkościach odkształceń (typ II) największa wartość naprężeń uplastyczniających wzrastała ze wzrostem prędkości odkształceń. Do opisu wyników dla różnych wartości napięcia powierzchniowego i lepkości cieczy wykorzystano bezwymiarową największą wartość naprężeń uplastyczniających opisaną wzorem:

$$Str^* = \frac{\sigma_{pk} \cdot d_p}{\gamma \cos \theta} \quad (8.9)$$

oraz liczbę kapilarną:

$$Ca = \frac{\mu \cdot \dot{\epsilon} \cdot d_p}{\gamma \cos \theta} \quad (8.10)$$

gdzie: σ_{pk} – największa wartość naprężeń uplastyczniających,

θ – kąt zwilżania ciała stałego cieczą,

$\dot{\epsilon}$ – szybkość odkształcania złoza (definiowana jako szybkość przemieszczenia podzielona przez długość aglomeratu w chwili, gdy pojawia się pik na krzywej naprężeń uplastyczniających).

Do opisu uzyskanych wyników wykorzystano zależność:

$$Str^* = k_1 + k_2 Ca^n \quad (8.11)$$

gdzie: k_1 odnosi się do wytrzymałości statycznej granul, a k_2 wyznacza lokalizację przejścia z typu I do II.

Najlepszą zgodność z wynikami doświadczeń uzyskano dla wartości wykładnika: $n = 0.58 \pm 0.04$.

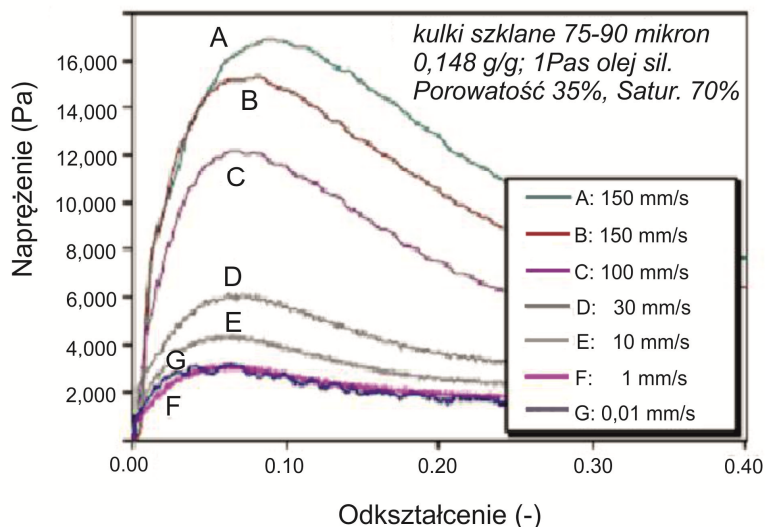
Wytrzymałość mokrych materiałów granulowanych zależy co najmniej od trzech rodzajów sił: tarcia międzyziarnowego, sił napięcia powierzchniowego cieczy i sił kapilarnych oraz sił lepkości cieczy. Do parametrów mogących mieć wpływ na dynamiczne naprężenie uplastyczniające σ_D dla materiału granulowanego można zaliczyć: przeciętny wymiar ziarna d_p , napięcie powierzchniowe cieczy γ , lepkość cieczy wiążącej μ , kąt zwilżania ciała stałego cieczą θ , szybkość odkształcania $\dot{\epsilon}$, współczynnik tarcia wewnętrznego μ_f , stopień upakowania granul Φ , saturację cieczy w granulach S . Analiza wymiarowa prowadzi do następującego wyniku:

$$\frac{\sigma_D \cdot d_p}{\gamma \cos \theta} = f \left(\frac{\mu \cdot \dot{\epsilon} \cdot d_p}{\gamma \cos \theta}, \mu_f, S, \Phi \right) \quad (8.12)$$

W celu oceny wpływu wielkości ziarna materiału wykorzystano trzy frakcje ziarnowe kulek szklanych: $0 \div 38$, $45 \div 53$ i $75 \div 90 \mu\text{m}$, a w celu oceny wpływu kształtu ziarna użyto trzech rodzajów proszku miedzanego: kulistego, nieregularnego i dendrytycznego [8.35]. Jako ciecz wiążącą zastosowano oleje silikonowe

o lepkościach 0.01, 1.0 i 60 Pas. Cylindryczne aglomeraty o średnicy 20 mm i długości 25 mm obciążano wzrastającą siłą ściskającą przy różnych szybkościach przemieszczania głowicy od 0.01 do 150 mm/s.

Na rys. 8.9 przedstawiono przykładowo zależność naprężeń od odkształceń dla aglomeratów z kulek szklanych $75\div 90\text{ }\mu\text{m}$, przy różnych szybkościach deformacji.

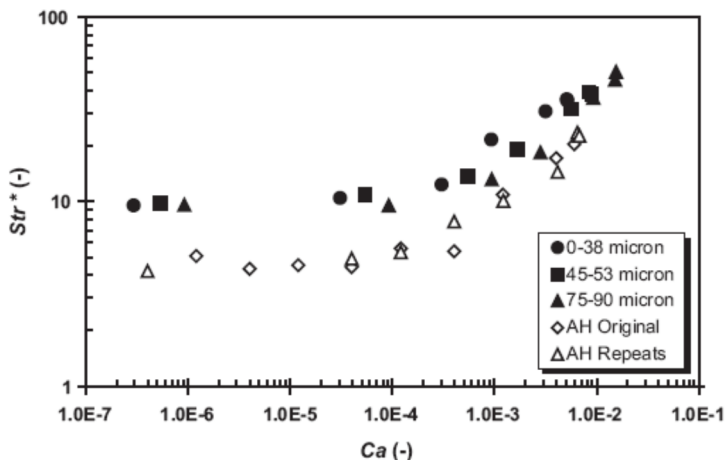


Rys. 8.9. Naprężenie w funkcji odkształcenia dla aglomeratów z kulek szklanych $75\div 90\text{ }\mu\text{m}$ przy różnych szybkościach obciążania (źródło: [8.35])

Fig. 8.9. Stress vs. strain for pellets made from 75 to 90 μm ballotini across a range of deformation speeds (Source: Ref. [8.35])

Naprężenie uplastyczniające początkowo rośnie ze wzrostem odkształcenia aż do momentu osiągnięcia maksimum, które pojawia się przy odkształceniach między 5 a 10% i jego wartość wzrasta ze wzrostem szybkości odkształcania. Po przekroczeniu maksimum naprężenie uplastyczniające obniża się i dąży do stałej wartości. Taki przebieg jest typowy dla wszystkich badanych frakcji ziarnowych.

Na rys. 8.10 przedstawiono bezwymiarowe maksymalne naprężenie uplastyczniające (Str^*) w funkcji liczby kapilarnej (Ca) dla czterech różnych frakcji ziarnowych kulek szklanych.



Rys. 8.10. Str^* w funkcji Ca dla czterech różnych frakcji ziarnowych kulek szklanych.

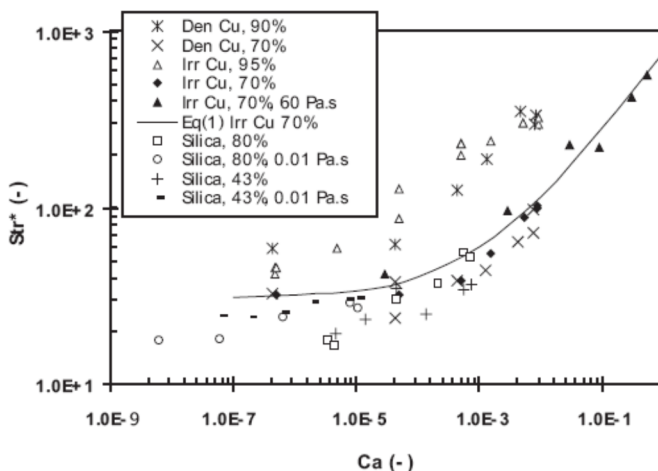
Str^* i Ca wyliczano stosując średni powierzchniowy wymiar ziarna x_{32} . Porowatość aglomeratów 35%, saturacja 70%, ciecz wiążąca – olej silikonowy 1 Pa s (źródło: [8.35])

Fig. 8.10. Str^* vs. Ca for the four different glass ballotini size fractions. Str^* and Ca calculated using the surface-mean size x_{32} . Pellets porosity 35%, saturation 70%, 1 Pa s silicone oil binder. (Source: Ref. [8.35])

Fakt, że wyniki uzyskane dla trzech wąskich rozkładów ziarnowych kulek szklanych pokrywają się potwierdza funkcjonalną zależność naprężeń uplastyczniających od wymiarów ziaren opisaną za pomocą dwóch bezwymiarowych parametrów: naprężeń uplastyczniających Str^* i liczby kapilarnej Ca . Na rys. 8.11 przedstawiono wyniki dla proszków o nieregularnych ziarnach, dla różnych cieczy wiążących i różnych poziomów saturacji. Wyniki przybliżono funkcją (8.11), uzyskując dość dobre dopasowanie.

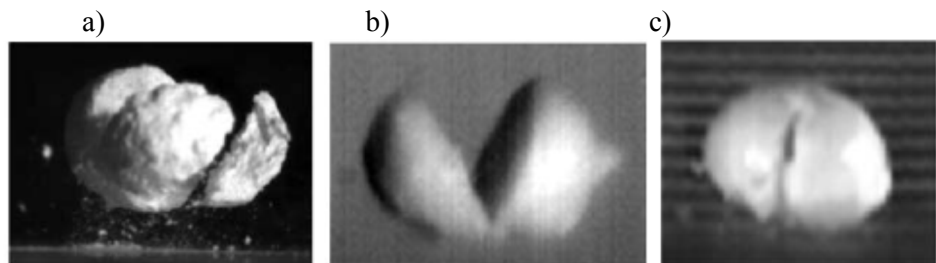
Sporo miejsca zajmują w literaturze badania poświęcone ocenie wytrzymałości granul w warunkach obciążenia zbliżonych do oddziaływań zachodzących w procesach wytwarzania i dalszego stosowania aglomeratów (uderzenia, ścieranie). Badania wytrzymałości na uderzenia i związane z tym odkształcenia lub niszczenie, prowadzono zarówno dla granul suchych, jak i mokrych.

Na rys. (8.12) przedstawiono typowe pękanie (fragmentację) trzech rodzajów granul przy umiarkowanych warunkach uderzenia: a) granul bez spoiwa, w których poszczególne cząstki są połączone siłami międzyziarnowymi, głównie siłami Van der Waalsa; b) granul ciała stałego, w których poszczególne cząstki są połączone wiązaniami stałymi; c) granul mokrych, zawierających ciecz w przestrzeniach międzyziarnowych.



Rys. 8.11. Str^* w funkcji Ca dla wszystkich badań wykonanych dla niesferycznych proszków. Saturacja i lepkość cieczy przedstawione w legendzie (przyjęto olej o lepkości 1 Pa s, oprócz innych wymienionych). Porowatość peletów: nieregularna miedź 54%, dendrytyczna miedź 66% i rozdrobniona krzemionka 41% (źródło: [8.35])

Fig. 8.11. Str^* versus Ca for all the experiments performed on the non-spherical powders. Binder saturation and viscosity shown in the legend (assume 1 Pa s oil unless specified otherwise). Pellet porosities: irregular copper 54%, dendritic copper 66% and crushed silica 41% (Source: Ref. [8.35])

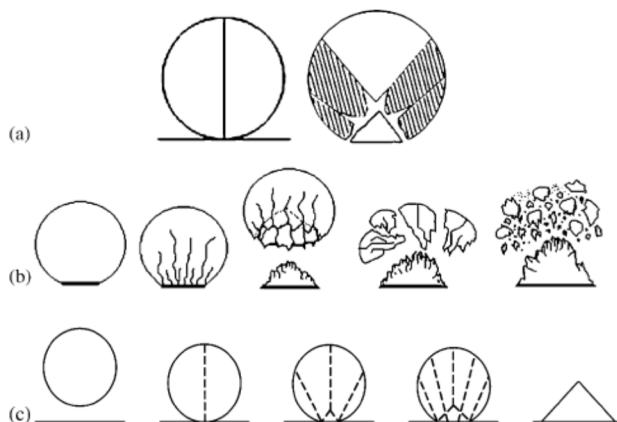


Rys. 8.12. Przykład typowego kruszenia trzech głównych typów granul, przy umiarkowanych warunkach uderzenia. Granule mają wymiary między 4 i 5 mm: (a) granula bez spoiwa, (b) granula ciała stałego, (c) granula mokra (źródło: [8.36])

Fig. 8.12. Example of the typical impact fracture of three generic types of granules under moderate impact condition. These granules are between 4 and 5 mm in diameter: (a) binderless granule, (b) solid granule, (c) wet granule (Source: Ref. [8.36])

Typy niszczenia dla kul ciała stałego oraz aglomeratów wytworzonych z szerokiej gamy materiałów ziarnistych, przy małych, średnich i relatywnie dużych prędkościach uderzenia przedstawili Salman et al. [8.37]. Stwierdzili oni, że typy zniszczenia materiałów ziarnistych są znacząco różne i zależne od materiału przy niskich i średnich zakresach prędkości, podczas gdy wiele materiałów wykazuje podobne typy zniszczenia w zakresie wysokich prędkości uderzenia.

Typowe rodzaje zniszczenia dla trzech typów granul przy różnych prędkościach uderzenia przedstawia rys. 8.13.



Rys. 8.13. Typy uszkodzenia ciała stałego, granul mokrych i bez spoiwa widziane z boku z rejonem uderzenia na dole. Formy uszkodzenia zmieniają się ze wzrostem prędkości uderzenia od lewej do prawej (źródło: [8.37])

(a) granula ciała stałego, (b) granula mokra, (c) granula bez środka wiążącego
Fig. 8.13. Failure forms of solid, wet and binderless granules from the side view with impact region at the bottom. Failure forms change with increasing impact velocity from left to right (Source: Ref. [8.37])

(a) solid granule, (b) wet granule, (c) binderless granule

Pękanie kulek o średnicy $2R = 12.7$ mm, wykonanych z materiałów lepkosprężystych (żywicy akrylowej i metakrylanu) podczas quasi-statycznego ściskania oraz podczas uderzenia z małą prędkością przedstawił Chaudhri [8.38]. Korzystając z obrazów wykonanych szybką kamerą, autor stwierdził, że zarówno przy quasi-statycznym, jak i dynamicznym oddziaływaniu początkowym niezbędnym etapem jest plastyczna deformacja kuli w miejscu kontaktu. Po osiągnięciu przez obciążenie ściskające pewnej wartości krytycznej kulka pęka, tworząc trzy do czterech fragmentów podobnych do cząstek pomarańczy.

Badania pękania suchych aglomeratów wytworzonych w laboratoryjnym granulatorze bębnowym przedstawili Coury i Aguiar [8.27]. Suche granule o rozmiarach 3 do 7 mm kruszone były między dwoma równoległymi płytkami. Na podstawie obserwacji wizualnych stwierdzono, że granule pod działaniem sił ściskających nie ulegały początkowo wyraźnym mierzalnym odkształceniom, a następnie rozpadały się na wiele części w momencie osiągnięcia naprężeń niszczących. Wartości tych naprężeń użyto do dyskusji teorii przedstawionych przez Rumpf'a i Kendall'a. Stwierdzono, że mechanizm niszczenia granul podczas ściskania lepiej wyjaśnia teoria Kendall'a.

Szeroką analizę pękania kul podczas ściskania i uderzenia przedstawił Schönert [8.39]. Przeprowadził on dyskusję dotyczącą pola naprężeń w sprężystych i nie-

sprężystych kulach poddanych ściskaniu oraz podczas uderzenia. W oparciu o obrazy pęknięcia szklanych kul wykonanych szybką kamerą, a następnie analizę kształtu powstałych odłamków określił dynamikę zjawiska niszczenia oraz model pęknięcia.

Deformację mokrych granul w wyniku zderzenia oraz współczynnik ich odnowy badali Iveson i Litster [8.40]. W badaniach użyli pięciu rozmiarów kulek szklanych o średniej powierzchniowej wielkości ziarna równej 10, 19, 31, 37 i 60 μm . W celu zmian lepkości cieczy użyto roztworów gliceryna-woda, a dla zmian napięcia powierzchniowego użyto roztworów środka powierzchniowo czynnego (NDBS). Granulację prowadzono w bębnie o średnicy 300 mm przy prędkości obrotowej 20÷40 obr/min, przez czas niezbędny do osiągnięcia przez granule pożądanych wymiarów (15 do 25 mm). Otrzymane granule poddawano testowi na zderzenie ze stalową płytą, przy prędkościach uderzenia 1.0÷1.7 m/s. Na podstawie pomiarów wielkości odbicia granul po zderzeniu, określano współczynnik restytucji (powrotu do pierwotnego stanu), a na podstawie pomiarów odkształceń granul w wyniku uderzenia wyznaczano dynamiczną granicę plastyczności Y korzystając z zależności:

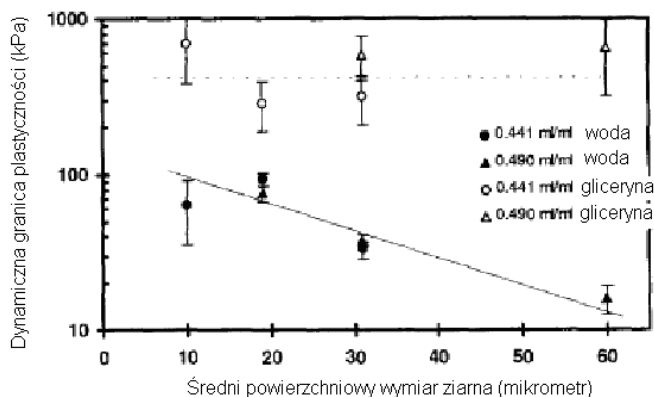
$$\frac{1}{2} \rho U^2 = Y \left[\frac{A_0}{A_1} - 1 + \ln \left(\frac{A_1}{A_0} \right) \right] \quad (8.13)$$

gdzie: A_0 i A_1 – powierzchnie czołowe kontaktu, odpowiednio przed i po zderzeniu,

ρ – gęstość materiału,

U – prędkość zderzenia.

Na rys. 8.14 przedstawiono zależność granicy plastyczności dla granul utworzonych z ziaren o różnych wymiarach, dla różnych stosowanych cieczy wiążących i ich udziałów.



Rys. 8.14. Dynamiczna granica plastyczności w zależności od średniego powierzchniowego wymiaru ziarna, dla kulek szklanych oraz wody i gliceryny jako cieczy wiążących (źródło: [8.40])

Fig. 8.14. Dynamic yield stress vs. surface mean particle size for glass ballotini with water and glycerol binders (Source: Ref. [8.40])

Dla wody, zależność dynamicznej granicy plastyczności od średniej powierzchniowej wielkości ziarna d_p opisano równaniem:

$$Y = K \exp(-B \cdot d_p) \quad (8.14)$$

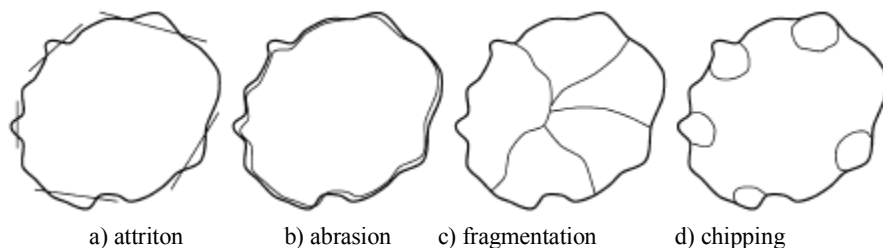
gdzie: $K = 120 \pm 70$ kPa, $B = 0.035 \pm 0.02 \mu\text{m}^{-1}$.

Zmniejszenie rozmiarów ziaren obniża średni wymiar porów pomiędzy ziarnami i zwiększa objętościową gęstość kontaktów międzyziarnowych. Zwiększa to zarówno siły kapilarne, jak i siły tarcia międzyziarnowego, co w przypadku zastosowania wody jako cieczy wiążącej powoduje zwiększenie granicy plastyczności aglomeratów.

W przypadku użycia gliceryny jako cieczy wiążącej wielkość ziaren nie miała znaczącego wpływu na deformację granul, ponieważ w tym przypadku dominujące znaczenie odgrywają siły lepkościowe.

Thornton i Liu [8.41] zajmowali się identyfikacją procesów fizycznych prowadzących do pęknięcia granul w wyniku ich zderzenia z płaszczyzną. Stwierdzili, że gdy aglomerat uderza w docelową płaszczyznę, siły generowane na powierzchni kontaktu rozchodzą się do jego wnętrza. Transmisja sił może następować tylko przez kontakty międzyziarnowe. Rozprzestrzenianie się sił zależy więc od mikrostruktury aglomeratu, tzn. liczby i położenia punktów kontaktu. Cechą rodzajową systemów upakowanych cząstek jest to, że transmisja nie jest rozłożona równomiernie, ale dąży do skupiania się wzdłuż dyskretnych łańcuchów cząstek, które ustawiają się w kierunku nacisku. Jeżeli z jakiegoś powodu siły nie mogą rozprzestrzeniać się do wnętrza aglomeratu, pęknięcie nie może wystąpić, a mechanizm niszczenia polega na nasilającym się rozdrabnianiu.

Verkoeijen et al. [8.42] zaprezentowali badania doświadczalne wytrzymałości granul w funkcji jednego z głównych parametrów procesowych: zawartości cieczy. Do oceny wytrzymałości zastosowali test wielokrotnego uderzenia. Autorzy usystematyzowali pojęcia dotyczące sposobów niszczenia aglomeratów pod działaniem określonych obciążeń. Schematyczną ilustrację mechanizmów niszczenia przedstawia rys. 8.15.



Rys. 8.15. Schematyczna ilustracja różnych mechanizmów niszczenia (źródło: [8.42])

Fig. 8.15. Schematic illustration of various breakage mechanisms (Source: Ref. [8.42])

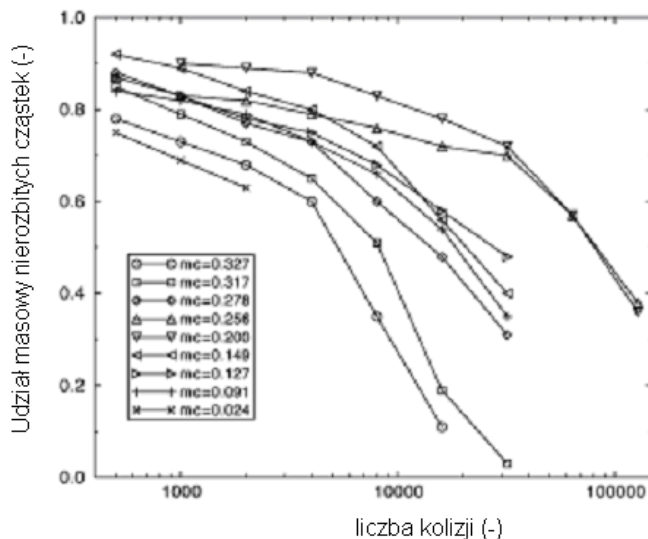
Mechanizm „*attrition*”, najczęściej określany jako zużycie przez ścieranie, jest powodowany przez siły normalne o nieznacznej wielkości. Ostre krawędzie lub inne powierzchniowe nierówności są usuwane i tworzą drobny pył. Granule stają się bardziej sferyczne.

Zużycie ścierne (*abrasion*) jest powodowane przez siły styczne o niewielkiej wartości. Powstaje drobny pył, a granule stają się gładzsze i okrągłejsze. Pękanie jest powodowane przez duże siły. Wymiary granul znacznie się zmniejszają i powstają relatywnie duże kawałki.

Fragmentacja, rozbitcie na kawałki (*fragmentation*) ma miejsce przy oddziaływaniu dużych sił normalnych, np. oddziaływanie czołowe. Granule są rozłupywane na wiele cząstek.

Wykruszanie się (*chipping*) powstaje w wyniku działania dużych sił tnących. Cząstki są odrywane od granul, pozostawiając je bardziej chropowatymi i mniej sferycznymi. Odrywane cząstki są mniejsze od powstających w trakcie rozbijania (fragmentacji).

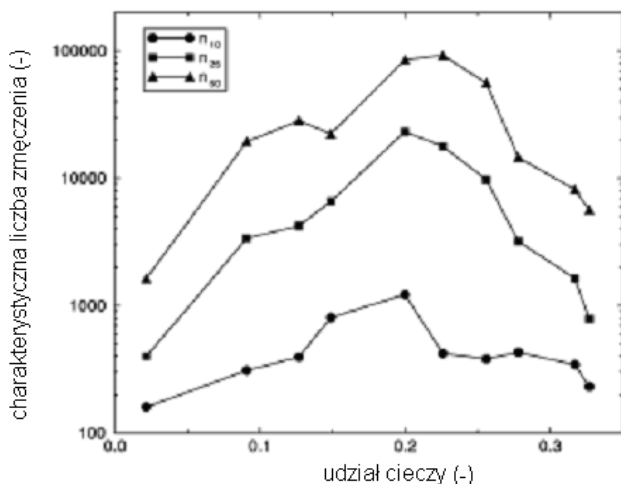
Na rys. 8.16 przedstawiono udziały masowe nierozbitych granul w funkcji liczby zderzeń dla różnych zawartości cieczy w granulach. Stwierdzono, że warunki rozbijania granul ściśle zależą od ich wilgotności. Przy małej wilgotności rozbijanie jest stosunkowo szybkie, natomiast gdy zawartość cieczy rośnie, rozbijanie zachodzi z mniejszą prędkością. Przy dalszym wzroście wilgotności osiągnęte jest pewne optimum, po którym rozbijanie staje się ponownie szybsze.



Rys. 8.16. Udział masowy nierozbitych granul w funkcji liczby kolizji (źródło: [8.42])

Fig. 8.16. Unbroken mass fraction as a function of the number of collisions
(Source: Ref. [8.42])

Dla dokładniejszej oceny wpływu zawartości cieczy na wytrzymałość granul zaproponowano trzy nowe parametry-liczby zmęczenia: n_{10} , n_{25} i n_{50} , oznaczające liczbę zderzeń koniecznych do rozbicia określonego udziału masowego cząstek (10, 25 lub 50%). Zależność tych liczb od wilgotności cząstek ilustruje rys. 8.17, z którego wynika, że największą wytrzymałość mają granule o zawartości cieczy między 0.20 i 0.25 (masa cieczy/masy całkowitej).



Rys. 8.17. Charakterystyczna liczba zmęczenia w funkcji zawartości cieczy (źródło: [8.42])

Fig. 8.17. Characteristic fatigue numbers as a function of moisture content (Source: Ref. [8.42])

Ścieranie jest pojęciem używanym do opisu zarówno zużywania się (ciągłej utraty niewielkich ilości materiału), jak również rozpadania się (nagłe zniszczenie) materiału w czasie eksploatacji. W odniesieniu do granulatu ścieranie jest zjawiskiem rozpowszechnionym w wielu procesach i gałęziach przemysłu, lecz nie ma zunifikowanych opisów lub metod oceny ilościowej tego zjawiska, jak również jego przewidywania. Pomimo że ścieranie nie jest właściwością mechaniczną, jest opisywane wielkościami, które określają odkształcalność materiału (E , H , ν , σ_y), a także parametrami określającymi pękanie (łamanie) materiału. Biorąc pod uwagę, że ścieranie jest zależne również od wielu czynników zewnętrznych, można stwierdzić, że jest to zjawisko dynamiczne.

Podstawy do analizy ścierania (*attrition*) w wyniku uderzenia dali Evans i Wilshaw [8.43]. Opracowali oni zależność między odpornością na kruche pękanie, twardością i modułem sprężystości i wykazali, że objętość V materiału zdjętego w wyniku ścierania wykazuje związek z powyższymi właściwościami mechanicznymi:

$$K_c = \beta \sqrt{\frac{E}{H}} \frac{P}{a^{3/2}} \quad \text{oraz} \quad V \sim \frac{d_i^{1/2}}{A^{1/4} K_c^{3/4} H^{1/2}} P^{5/4} \quad (8.15)$$

gdzie: K_c – czynnik intensywności naprężeń krytycznych lub płaski stan naprężeń przy kruchym pękaniu,

E – moduł sprężystości (Younga), Pa,

H – twardość,

β – parametr zależny od geometrii wgniecenia (pęknięcia),

d_i – średnica wglębienia, m,

A – powierzchnia wgniecenia mierzona przy określonym obciążeniu P , m²,

a – długość promieniowego pęknięcia powstałego przy obciążeniu, m.

Autorzy ci potwierdzili eksperymentalnie zaproponowaną zależność.

Empiryczny model ścierania układów ziarnistych przedstawił Gwyn [8.44], w oparciu o wyniki uzyskane podczas podawania strumieni powietrza o wysokiej prędkości do cylindrycznego złoza fluidalnego wypełnionego początkowo monodispersyjnymi cząstkami. Stwierdzono, że masa ścieru jest proporcjonalna do czasu zgodnie z zależnością:

$$W \propto t^m \quad (8.16)$$

gdzie: W – masa, która uległa ścieraniu w czasie t ,

m – stała empiryczna.

Autor stwierdził, że w czasie testu cząstki złoza podlegają zarówno powierzchniowemu ścieraniu, wytwarzając pył o wąskim zakresie rozmiarów ziaren, oraz w mniejszym zakresie kruszeniu cząstek na pośredniej wielkości fragmenty.

Dla cząstek o wąskim składzie ziarnowym wyniki dobrze opisuje zależność:

$$x = Kt^m \quad (8.17)$$

gdzie: x – udział masowy ziaren zdegradowanych,

K – stała zależna od początkowych rozmiarów ziaren.

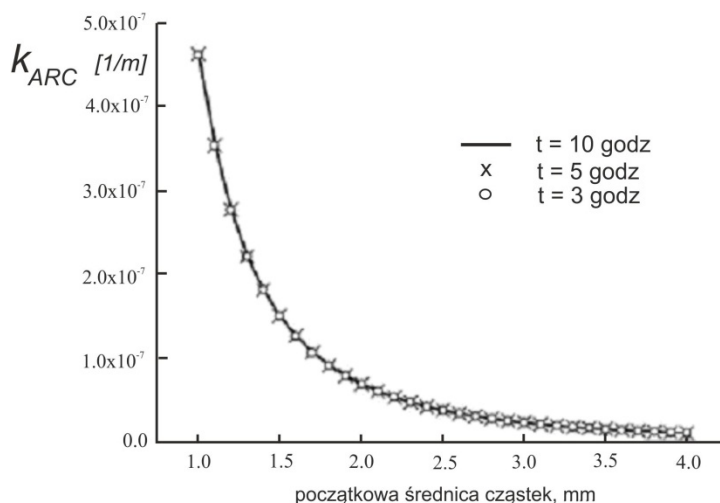
Neil i Bridgwater [8.45] badali niszczenie (attrition) aglomeratów podczas różnych form mechanicznego oddziaływania. Przebadali dwa układy ziarniste o różnej wielkości cząstek, poddawane ścieraniu w złożu fluidalnym, obrotowej mieszarce łopatkowej i pierścieniowej celce ścinającej. Dla każdego systemu ziarnistego opracowano funkcję Gwyn'a dla scharakteryzowania przebiegu niszczenia spowodowanego przez trzy różne typy urządzeń. Uzyskana wartość parametru m dla każdego z materiałów różniła się nieznacznie dla poszczególnych urządzeń.

Jiang et al. [8.46] opracowali model niszczenia (attrition) cząstek kwarcytu w złożu fluidalnym w wyniku zderzeń między cząstkami. Do opisu procesu zastosowali wyrażenie k_{ARC} , określające stałą szybkości niszczenia cząstek w złożu opisaną zależnością:

$$k_{ARC} = \frac{1 - \left(\frac{(D_{p1}^4 - 4\lambda t)^{\frac{1}{4}}}{D_{p1}} \right)^3}{(N_{flu} - 1)U_{mf}t} \quad (8.18)$$

gdzie: D_{p1} – średnica początkowa ziaren kwarcytu, m,
 $N_{flu} = U_o/U_{mf}$ – liczba fluidyzacji, -,
 U_o – prędkość gazu z złożu fluidalnym, m/s,
 U_{mf} – minimalna prędkość fluidyzacji cząstek w złożu fluidalnym, m/s,
 t – czas trwania procesu, s,
 λ – parametr, m^4/s .

Zależność k_{ARC} od początkowego rozmiaru cząstek w złożu fluidalnym przedstawia rys. 8.18.



Rys. 8.18. Wpływ początkowego rozmiaru cząstki na k_{ARC} przy trzech różnych czasach ścierania (temperatura złoża 850°C, liczba fluidyzacji 4) (źródło: [8.46])

Fig. 8.18. Effects of initial particle size on k_{ARC} with three different attrition times (the bed temperature is 850°C and the fluidized number is 4) (Source: Ref. [8.46])

Stwierdzono, że wyrażenie k_{ARC} maleje wykładniczo ze wzrostem początkowej średnicy cząstek i jest praktycznie niezależne od czasu ścierania, natomiast nieznacznie wzrasta ze wzrostem liczby fluidyzacji.

Pepin et al. [8.47] badali twardość mokrych aglomeratów w zależności od tarcia międzyziarnowego, zawartości cieczy w granulach oraz ich właściwości. Stwierdzili, że twardość mokrych aglomeratów jest zależna od trzech czynników: napięcia powierzchniowego i lepkości cieczy wiążącej oraz tarcia międzyziarnowego.

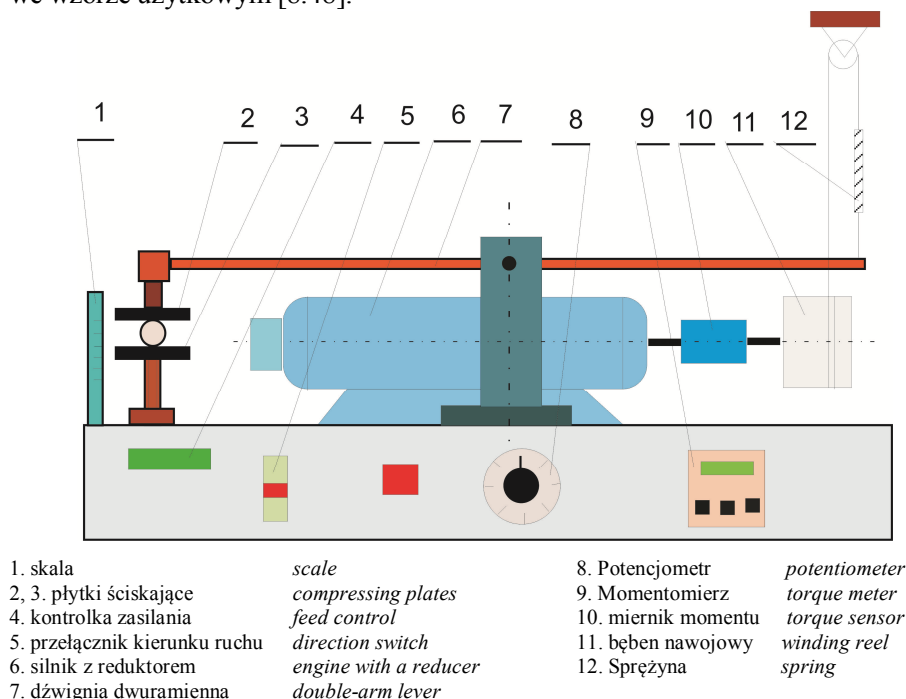
Opracowali prosty model, uwzględniający właściwości materiału proszkowego i cieczy wiążącej, który wykazał, że siły związane z tarciem międzyziarnowym przeważają w mokrych aglomeratach wytworzonych z niekulistych cząstek. Choć w tym modelu nie jest uwzględniane mechaniczne blokowanie ziaren, daje on możliwość przewidywania twardości mokrych aglomeratów na podstawie niezależnych pomiarów dla mokrych układów o różnych kompozycjach.

W dalszej części rozdziału przedstawiono wyniki badań właściwości wytrzymałościowych granul wytworzonych z surowców o różnych składach ziarnowych w procesie mokrej granulacji bębnowej. Badaniom wytrzymałościowym poddawano zarówno pojedyncze granule za pomocą testu na ściskanie, jak i próbki całego złoża, stosując test na ścieranie. Oceny wytrzymałości dokonywano dla granul w stanie wysuszonym.

8.1. Badania wytrzymałości granulatu na ściskanie

8.1.1. Aparatura i metodyka badań

Schemat aparatury zastosowanej do badań wytrzymałości granul na ściskanie przedstawiono na rys. 8.19. Jest to zmodyfikowana wersja aparatu przedstawionego we wzorze użytkowym [8.48].



Rys. 8.19. Schemat aparatu do badania wytrzymałości na ściskanie
Fig. 8.19. Schematic diagram of the equipment for compressive strength tests

W celu określenia odporności na ściskanie, pojedynczą granulę z danej frakcji wymiarowej (o znanych wymiarach) umieszczano między dwoma równoległymi płytkami urządzenia do badania wytrzymałości, gdzie obciążano ją wzrastającą siłą ściskającą do chwili uszkodzenia (pęknięcia) próbki. Siła ściskająca jest przenoszona na badaną granulę poprzez górną (ruchomą) płytkę (2) zamocowaną na jednym końcu dźwigni dwuramiennej (7). Wysokość szczeliny między płytkami była każdorazowo równa średnicy badanej granulki, a ustawiana poprzez zmianę w pionie położenia dolnej płytki (3). Drugi koniec dźwigni poprzez układ cięgowy jest połączony ze sprężyną (12). Siła ściskająca powstaje w wyniku rozciągania sprężyny wskutek nawijania się cięgna na bęben (11) obracający się z określoną prędkością obrotową. Odpowiednią prędkość ustawiano za pomocą potencjometru (8). W badaniach stosowano stałą prędkość obrotową bębna, co dawało stałą szybkość wzrostu siły obciążającej $\Delta P = 0.245 \text{ N/s}$. Pomiar siły ściskającej rozpoczynał się od zera w momencie zetknięcia się górnej płytki z granulą, a kończył w chwili uszkodzenia próbki. Ta wartość maksymalna była zapisywana w pamięci rejestratora. Wszystkie dodatkowe opory występujące w układzie zawierały się w wartości brzegowej.

Wartość siły niszczącej wyliczano na podstawie wartości momentu skręcającego M_s zarejestrowanego na wale bębna nawojowego o średnicy D_n , w chwili zniszczenia próbki wg zależności:

$$P_i = \frac{M_{si}}{D_n / 2} \quad (8.19)$$

Jako wartość siły niszczącej dla granulek z danej frakcji wymiarowej przyjmowano średnią arytmetyczną z n wartości uzyskanych dla pojedynczych próbek:

$$P = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i \quad (8.20)$$

Stosowano $n = 10$ pojedynczych granul, z wyjątkiem przypadków, gdy całkowita liczba granul w danej frakcji wymiarowej była mniejsza.

Na podstawie średniej wartości siły niszczącej i średniego rozmiaru granulek wyznaczano umowne niszczące naprężenia ściskające wg wzoru:

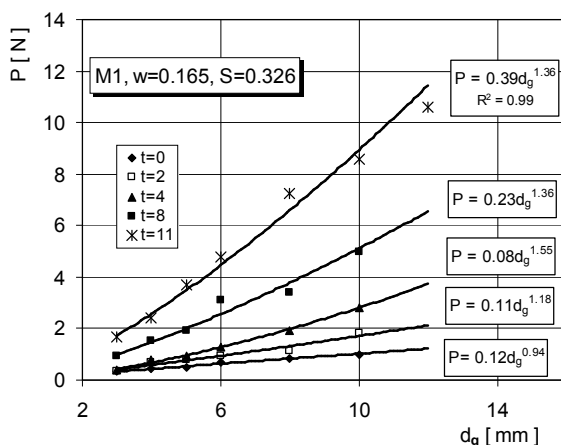
$$\sigma_s = \frac{4P}{\pi \cdot d_g^2} \quad (8.21)$$

8.1.2. Wpływ parametrów procesu mokrej granulacji bębnowej na wytrzymałość granul

Wytrzymałość mechaniczna aglomeratów zależy od wielu parametrów, związanych z właściwościami materiałów biorących udział w procesie (granulowanego surowca i cieczy wiążącej), ich wzajemnych relacji ilościowych, warunków

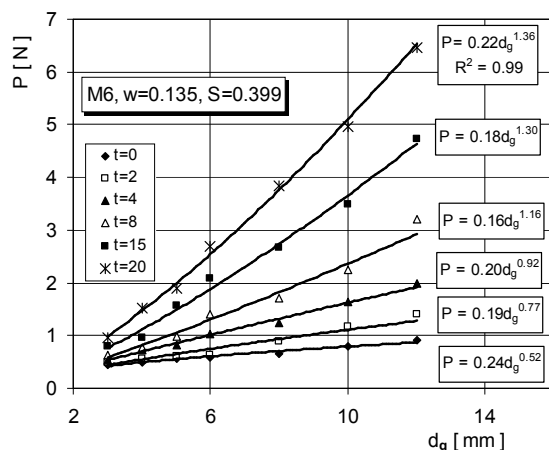
nawilżania, a także parametrów procesowo-aparaturowych. Z praktycznego punktu widzenia, dla danego ziarna granulatu najbardziej istotna jest wytrzymałość na taki rodzaj obciążeń, jakim podlega ono w trakcie dalszych operacji związanych z jego przeróbką bądź zastosowaniem. Dla większości przypadków są to obciążenia zewnętrzne, statyczne, które można sprowadzić do dwóch składowych: normalnej i stycznej oraz obciążenia dynamiczne uderowe. Produkt końcowy przeznaczony do sprzedaży jest na ogół pozbawiony wilgoci, w wyniku suszenia, a więc ocena wytrzymałości aglomeratów w takiej postaci ma duży aspekt praktyczny.

W pracy ocenie wytrzymałościowej poddawano wysuszony granulát, wytworzony w procesie mokrej granulacji bębnowej, przy różnych parametrach prowadzenia procesu. Ocenie poddawano granulát uzyskiwany na różnych etapach procesu granulacji, poczynając od stanu bezpośrednio po zakończeniu nawilżania (czas granulacji $t = 0$), a kończąc na produkcie końcowym. Parametry badań procesowych zestawiono w rozdz. 4. Jako modelowy materiał badawczy do granulacji stosowano mączkę dolomitową o różnych składach ziarnowych ($M1 \div M6$) i ($M7 \div M11$), zestawionych w tabeli 4.1.



Rys. 8.20. Zależność siły niszcącej od wielkości granuł (źródło: [8.49])
Fig. 8.20. Dependence of breaking force on granule size (Source: Ref. [8.49])

Na rys. 8.20 i 8.21 przedstawiono przykładowo zależności siły powodującej niszczenie (pękanie) od wymiarów granuł, wytworzonych z dwóch surowców ziarnistych ($M1$ i $M6$), przy określonej wilgotności wsadu i różnych czasach granulacji po nawilżaniu t [min].



Rys. 8.21. Zależność siły niszczącej od wielkości granul (źródło: [8.49])
 Fig. 8.21. Dependence of breaking force on granule size (Source: Ref. [8.49])

Z przedstawionych wykresów jednoznacznie wynika, że siła konieczna do zniszczenia granul rośnie wraz z ich wymiarami.

Zależność siły niszczącej od średnicy granulki dobrze opisuje funkcja potęgowa postaci:

$$P = A \cdot d_g^B \quad (8.22)$$

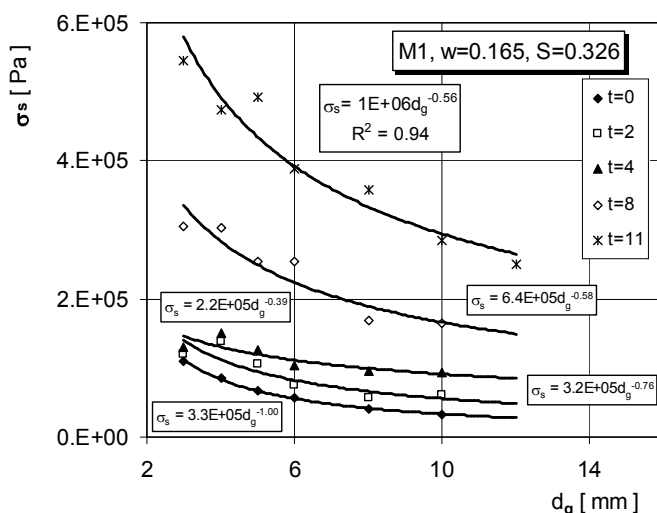
gdzie: A i B – stałe.

Analogiczną zależność na siłę niszczącą otrzymali Biń i Korytkowski [8.50].

Wzrost czasu granulacji (czasu przebywania granul w aparacie) prowadzi w każdym przypadku do stopniowego wzrostu odporności na ściskanie otrzymanych granul. Biorąc pod uwagę fakt, że cieczą zwilżającą w procesie granulacji była woda destylowana, oraz uwzględniając brak rozpuszczalności surowca w cieczy wiążącej, w stanie wysuszonym ziarna tworzące granule utrzymują się dzięki istnieniu sił bezpośredniego przyciągania międzyziarnowego (Van der Waalsa). Siły te mocno zależą od odległości między ziarnami, a więc na ich wartości wpływa zagęszczenie cząstek w granulach, czyli ich porowatość. Większe upakowanie ziaren w granulach skutkuje zarówno wzrostem liczby kontaktów międzyziarnowych, jak i wzrostem sił wiążących na skutek większego zbliżenia ziaren. Skutkuje to wzrostem odporności granul na obciążenia zewnętrzne, w tym na siły ścisające. Obserwacje granul w momencie zniszczenia pozwalają stwierdzić, że charakter ich uszkodzenia jest podobny do tego, jaki ma miejsce dla materiałów kruchych. Ścisane kuliste granule pękają na dwie lub więcej części wzdłuż płaszczyzn zgodnych z kierunkiem obciążenia (rys. 8.3). Przyczyną uszkodzenia

granuli są więc naprężenia rozciągające, które można wyznaczyć na podstawie siły ściskającej powodującej kruszenie granuli [8.17]. Przy dalszym wzroście siły ściskającej następuje najczęściej szybkie zgniecenie całej granuli. Dla granul o niewielkich rozmiarach moment wystąpienia pionowych pęknięć jest nieraz bardzo trudno zauważalny.

Umowne naprężenia niszczące wyznaczone wg zależności (8.21) przedstawiono przykładowo na rys. 8.22 i 8.23.



Rys. 8.22. Zależność naprężeń niszczących od wielkości granul (źródło: [8. 49])

Fig. 8.22. Dependence of breaking stress on granule size (Source: Ref. [8.49])

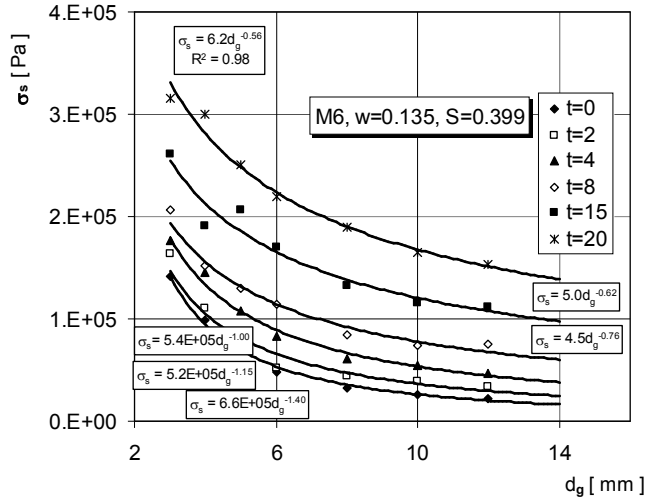
Zależność naprężeń niszczących od wymiarów granul dobrze przybliża funkcja potęgowa postaci:

$$\sigma_s = A_1 \cdot d_g^{-B_1} \quad (8.23)$$

gdzie: A_1 , B_1 – stałe.

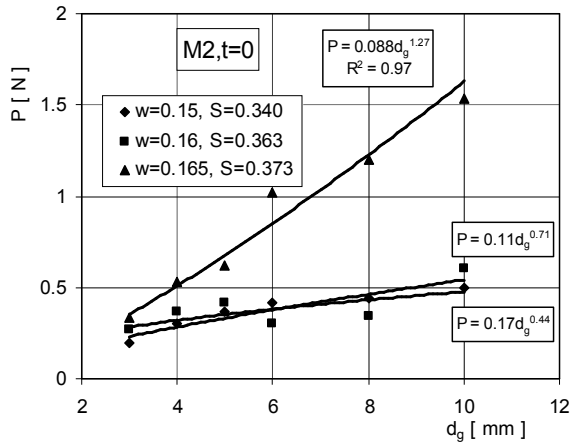
W celu ustalenia wpływu ilości dodanej cieczy wiążącej (wilgotności wsadu) na odporność granulek na ściskanie porównano krzywe $P = f(d_g)$ dla granulek z poszczególnych surowców, przy różnych wartościach stopnia nawilżenia wsadu wyrażonego za pomocą wilgotności średniej złoża w i stopnia saturacji S oznaczającego zawartość cieczy w przestrzeniach międzyziarnowych danego materiału, liczonych w oparciu o jego średnią gęstość nasypową.

Przykładowe porównanie wyników przedstawiono na rys. 8.24 i 8.25.



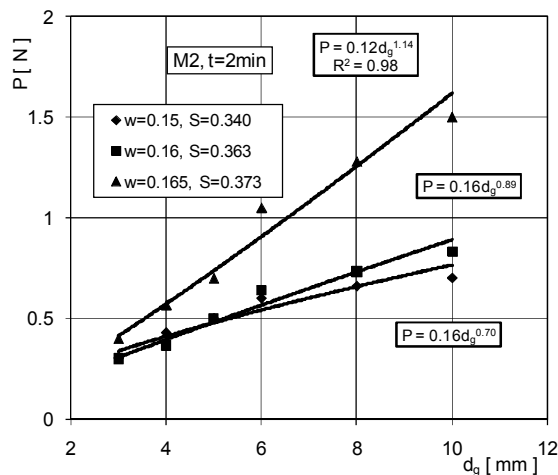
Rys. 8.23. Zależność naprężeń niszczących od rozmiarów granul (źródło: [8.49])

Fig. 8.23. Dependence of breaking stress on granule size (Source: Ref. [8.49])



Rys. 8.24. Porównanie zależności $P = f(d_g)$ dla różnych wilgotności wsadu (źródło: [8.49])

Fig. 8.24. Comparison of $P = f(d_g)$ for different moisture contents of the feed (Source: Ref. [8.49])



Rys. 8.25. Porównanie zależności $P = f(d_g)$ dla różnych wilgotności wsadu (źródło: [8.49])

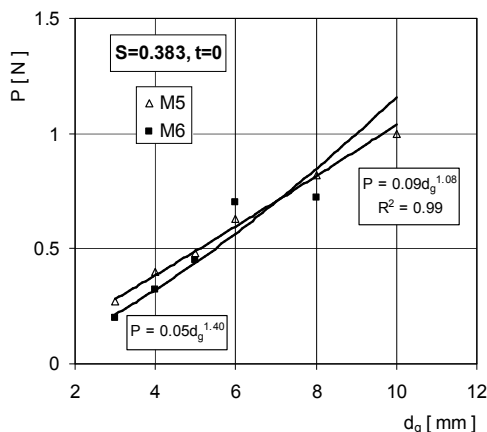
Fig. 8.25. Comparison of $P = f(d_g)$ for different moisture contents of the feed (Source: Ref. [8.49])

Z porównania tego wyniku, że wzrost ilości cieczy wiążącej dodanej w okresie nawilżania (w dobranym dla każdego składu ziarnowego surowca zakresie) prowadzi do powstania granulatu o ziarnach bardziej wytrzymałych mechanicznie. Wzrost wytrzymałości jest szczególnie wyraźny dla granulek otrzymanych przy wilgotności wsadu bliskiej górnej granicy zakresu zmian.

Dla oceny wpływu składu ziarnowego granulowanego materiału na wytrzymałość na ściskanie otrzymanych granul porównano przebiegi $P = f(d_g)$ dla różnych surowców ($M1 \div M6$) przy ustalonych pozostałych parametrach procesowych. Z uwagi na stosunkowo wąski i niepokrywający się zakres zmian wilgotności wymagany podczas granulacji poszczególnych materiałów zbiorcze porównanie wyników uzyskanych dla wszystkich materiałów nie jest możliwe. Porównanie wytrzymałości granul otrzymanych z materiałów o różnych składach ziarnowych, przy jednakowej wilgotności średniej wsadu w nie dało jednoznacznych zależności. Może to oznaczać, że średnia wilgotność wsadu wyrażana jako stosunek masy dodanej wody do masy suchego materiału nie oddaje w pełni relacji ciecz-ciężkość stałe decydujących o zagęszczeniu ziaren w granulach, siłach wiązań międzyziarnowych i w konsekwencji o właściwościach wytrzymałościowych granul. Parametrem, który lepiej ujmuje wpływ ilości dodanej cieczy wiążącej, okazał się stopień saturacji wsadu S .

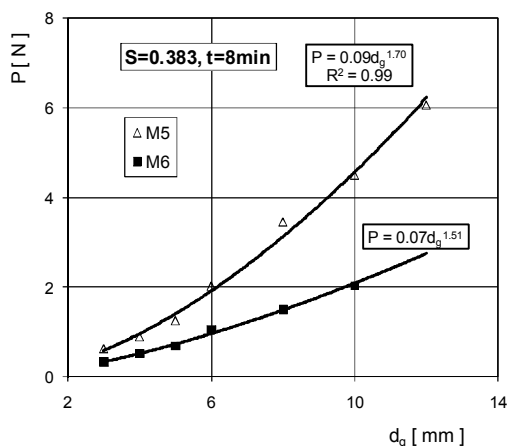
Przykładowe porównanie zależności $P = f(d_g)$ dla różnych składów ziarnowych materiału przy tym samym stopniu saturacji wsadu S i ustalonych czasach granulacji po nawilżaniu przedstawiono na rys. 8.26÷8.28. Wynika z nich, że

przy tej samej wartości S bardziej wytrzymałe granulki uzyskuje się z materiałów o mniejszych ziarnach (o mniejszym średnim wymiarze ziaren).



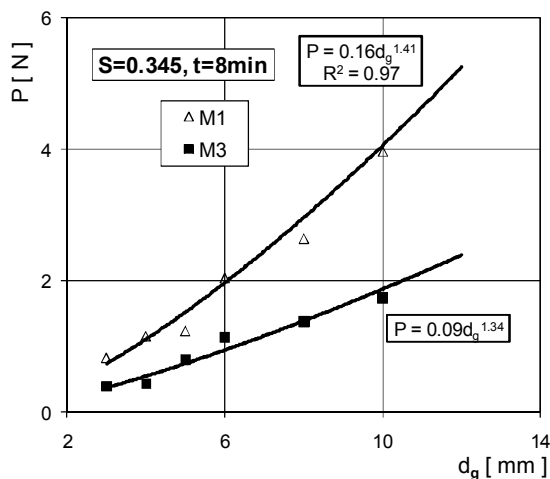
Rys. 8.26. Porównanie zależności $P = f(d_g)$ dla różnych składów ziarnowych materiału (źródło: [8.49])

Fig. 8.26. Comparison of $P = f(d_g)$ for different particle size distributions of the material (Source: Ref. [8.49])



Rys. 8.27. Porównanie zależności $P = f(d_g)$ dla różnych składów ziarnowych materiału (źródło: [8.49])

Fig. 8.27. Comparison of $P = f(d_g)$ for different particle size distributions of the material (Source: Ref. [8.49])



Rys. 8.28. Porównanie zależności $P = f(d_g)$ dla różnych składów ziarnowych materiału (źródło: [8.49])

Fig. 8.28. Comparison of $P = f(d_g)$ for different particle size distributions of the material (Source: Ref. [8.49])

Wpływ badanych parametrów na wytrzymałość cząstek granulatu wytworzonego z surowców o różnym składzie ziarnowym ($M1 \div M6$) opisano za pomocą funkcji potęgowej wielu zmiennych. W wyniku regresji potęgowej otrzymano równania [8.49]:

$$P = 0,4 \cdot d_s^{-0,9} \cdot d_g^{1,3} \cdot S^{4,9} \cdot N^{1,2} \quad (8.24)$$

przy współczynniku korelacji $R = 0.94$ i

$$\sigma_s = 1,12 \cdot 10^6 \cdot d_s^{-0,9} \cdot d_g^{-0,6} \cdot S^{4,9} \cdot N^{1,2} \quad (8.25)$$

przy współczynniku korelacji $R = 0.9$,

gdzie N – liczba obrotów bębna w czasie granulacji.

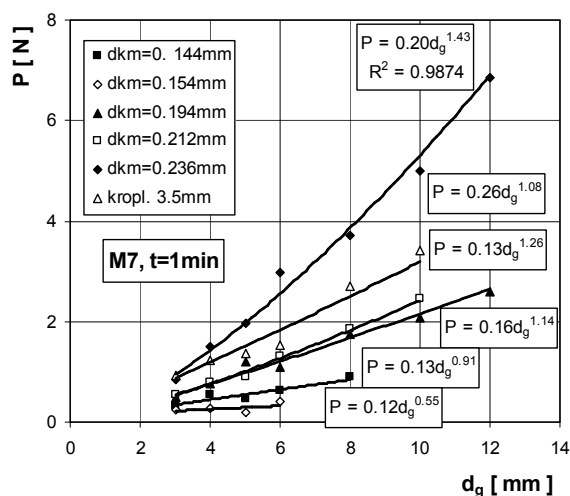
Z otrzymanych równań wynika, że największy wpływ na odporność granul na ściskanie w stanie wysuszonym ma ilość cieczy wiążącej dodanej do złoża podczas etapu nawilżania. Wzrost zawartości cieczy w przestrzeniach międzyziarnowych (stopnia saturacji wsadu S) w określonym przedziale zmienności, prowadzi do powstania granul bardziej wytrzymałych mechanicznie. Znaczący wpływ na odporność granul na ściskanie ma również wielkość ziaren surowca poddanego granulacji. Dla badanych materiałów, o składach ziarnowych podobnych geometrycznie ($M1 \div M6$), wielkością, która charakteryzuje zmienny skład ziarnowy surowca, jest średni rozmiar ziaren (moment zwykły pierwszego rzędu). Wzrost wartości rozmiaru średniego ziaren skutkuje powstaniem granul o mniejszej wytrzymałości mechanicznej.

Z uwagi na bardzo duży wpływ ilości dodanej cieczy wiążącej (wilgotności wsadu) na wytrzymałość wytworzonego granulatu kolejne badania granulacji przeprowadzono przy zmienionych warunkach nawilżania złoża, stosując różny stopień rozproszenia strumienia cieczy wiążącej [8.51, 8.52].

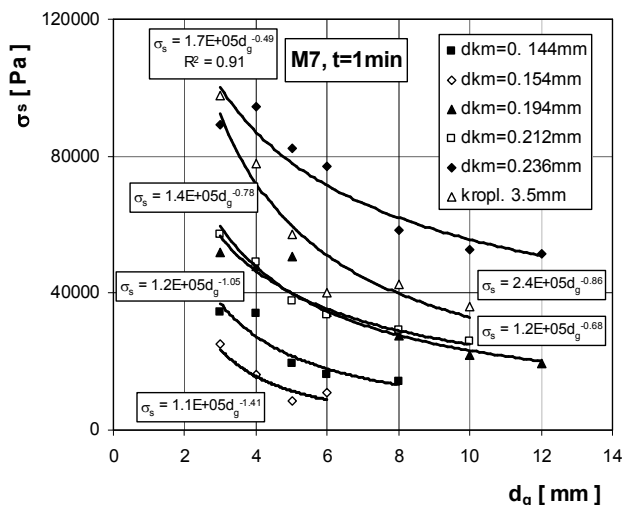
Jako materiał badany zastosowano mączkę dolomitową o dobranych, podobnych geometrycznie składach ziarnowych ($M7 \div M11$) o właściwościach zestawionych w tabeli 4.2 w rozdz. 4. Jako ciecz zwilżającą stosowano wodę destylowaną podawaną za pomocą dwóch dysz pneumatycznych oraz za pomocą zraszacza podającego ciecz w postaci jednakowych kropeł o wielkości ok. 3.5 mm wzdłuż całej długości bębna. Parametry pracy dysz pneumatycznych zestawiono w tabeli 4.3. Zastosowane parametry pracy dysz dawały różny stopień rozproszenia strumienia cieczy (rys. 4.8) o średnim objętościowym (masowym) rozmiarze kropeł w zakresie $0.143 \div 0.236$ mm. Dla wszystkich składów ziarnowych surowca dobrano na podstawie badań wstępnych jednakową wartość stopnia saturacji wsadu $S = 0.293$, przy której proces granulacji przebiegał prawidłowo.

W celu oceny wpływu wielkości kropeł cieczy wiążącej podawanej w okresie nawilżania złoża na wytrzymałość granulatu w stanie wysuszonym porównywano krzywe $P = f(d_g)$ i $\sigma = f(d_g)$ otrzymane dla poszczególnych składów ziarnowych surowca, przy nawilżaniu kroplami o różnej wielkości, przy takim samym czasie granulacji.

Przykładowy charakter otrzymanych zależności dla granulatu wytworzonego z materiału $M7$, po czasie granulacji $t = 1$ min przedstawiono na rys. 8.29 i 8.30.



Rys. 8.29. Zależność siły niszczącej (P) od wielkości granul (źródło: [8.51])
 Fig. 8.29. Dependence of breaking force (P) on granule size (Source: Ref. [8.51])



Rys. 8.30. Zależność naprężenia niszczącego (σ_s) od wielkości granul (źródło: [8.51])

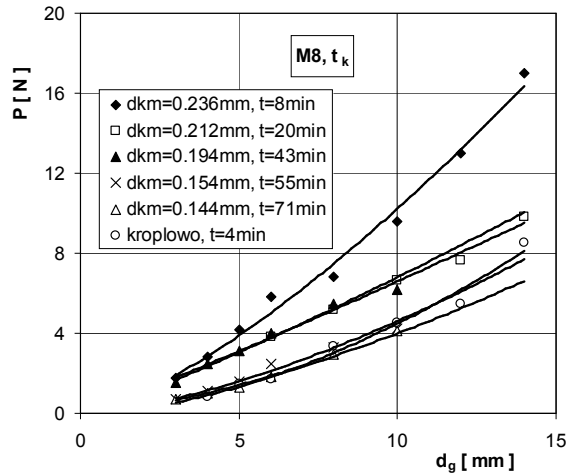
Fig. 8.30. Dependence of breaking stresses (σ_s) on granule size (Source: Ref. [8.51])

Z przedstawionych wykresów wynika, że wytrzymałość aglomeratów powstałych już w początkowym okresie granulacji istotnie zależy od wielkości kropeł cieczy podawanej w okresie nawilżania. Największą wytrzymałość na ściskanie mają granulki wytworzone przy nawilżaniu za pomocą dysz pneumatycznych przy najmniejszym stopniu rozproszenia strumienia cieczy (największych kroplach). Ze wzrostem stopnia rozproszenia strumienia cieczy wiążącej (zmniejszaniem rozmiarów kropeł) wytrzymałość granulki obniża się. Przy nawilżaniu kropłowym (jednakowymi kroplami o wielkości ok. 3.5 mm), wytrzymałość granulki w tym początkowym okresie granulacji kształtuje się nieco poniżej wartości uzyskanych dla nawilżania za pomocą dysz przy największych kroplach. Wynika stąd, że wielkość kropeł cieczy podawanej do złoża w okresie nawilżania wpływa na mechanizmy tworzenia i wzrostu aglomeratów, a w szczególności na wielkość sił wiążących poszczególne ziarna materiału decydujących o ich wzajemnym zbliżeniu. Większe krople cieczy dostarczane do złoża podczas nawilżania stwarzają możliwość wystąpienia silniejszych wiązań kapilarnych i napięcia powierzchniowego, co prowadzi do większego zbliżenia poszczególnych ziaren w utworzonych aglomeratach. Zależność taką, stwierdzoną dla określonego, przebadanego zakresu wielkości kropeł cieczy zwilżającej, nie można jednak rozciągać na dowolne rozmiary kropeł. Przy rozmiarach kropeł znacznie przekraczających wymiary ziaren materiału wsadu, np. takich jakie stosowano podczas nawilżania kropłowego, mechanizmy powstawania i wzrostu aglomeratów mogą być inne. Duża kropla, padając na złożo drobnoziarniste, rozplywa się w pewnym jego obszarze, tworząc duży zarodek, w którym ciecz zajmuje znaczną część przestrzeni międzyziarnowej.

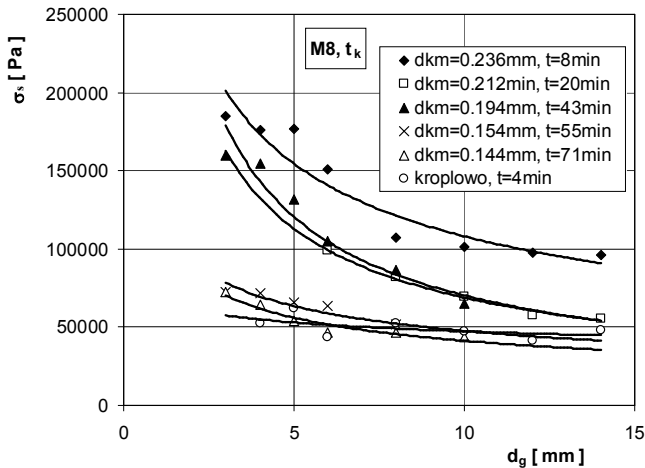
O gęstości ułożenia ziaren w takim zarodku decyduje podciśnienie kapilarne. Całkowita liczba kropeł dostarczanych do złoża podczas nawilżania kropłowego jest wiele razy mniejsza od liczby kropeł cieczy podczas nawilżania dyszami pneumatycznymi, a krople są jednakowych rozmiarów. Daje to po zakończeniu nawilżania wsad o większych rozmiarach zarodków i bardziej jednorodny. Podczas dalszego etapu granulacji w przesypującym się złożu zachodzą różne złożone mechanizmy, konsekwencją których jest zarówno wzrost rozmiarów aglomeratów, jak i systematyczne zagęszczanie ich struktury. Prowadzi to w rezultacie do wyciskania wody z wnętrza granulek na ich powierzchnię. W tym stanie panują sprzyjające warunki do łączenia się mokrych powierzchniowo aglomeratów na drodze koalescencji, co powoduje ich gwałtowny wzrost. Szybkość tych zjawisk istotnie zależy od wielkości kropeł cieczy wiążącej podawanej w czasie nawilżania. Czas niezbędny do osiągnięcia stanu powierzchniowego przewilżenia granul zdecydowanie rośnie wraz ze zmniejszaniem rozmiarów kropeł cieczy w czasie nawilżania. Stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie granulek produktu końcowego (odpowiadającego stanowi powierzchniowego przewilżenia) dla poszczególnych surowców również zależy od rozmiarów kropeł cieczy zwilżającej. Przykładowe zależności $P = f(d_g)$ i $\sigma_s = f(d_g)$ dla produktu końcowego uzyskanego w czasie granulacji równym $t = t_k$ [min], z jednego z materiałów ziarnistych (M8), przy różnej średniej wielkości kropeł cieczy zwilżającej d_{km} przedstawiono na rys. 8.31 i 8.32.

Jak wynika z zamieszczonych na tych rysunkach danych, czas granulacji t niezbędny do uzyskania produktu końcowego bardzo mocno zależy od wielkości kropeł cieczy wiążącej. Przykładowo, dla materiału M8 i nawilżaniu za pomocą dysz pneumatycznych, czas t maleje wraz ze wzrostem średniego rozmiaru kropeł od $t = 71$ min dla $d_{km} = 0.144$ mm do $t = 8$ min dla $d_{km} = 0.236$ mm.

Mimo krótkiego czasu granulacji największą wytrzymałość wykazały aglomeraty wytworzone przy nawilżaniu największymi kroplami podawanymi przez dysze pneumatyczne. Odporność na ściskanie obniża się wraz ze zmniejszaniem rozmiarów kropeł cieczy wiążącej, mimo że czas granulacji znacznie się wydłuża.



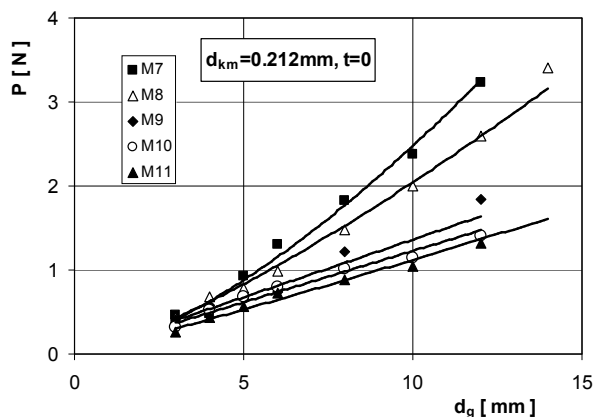
Rys. 8.31. Zależność siły niszczącej (P) od rozmiaru granul (d_g) (źródło: [8.51])
 Fig. 8.31. Dependence of breaking force (P) on granule size (d_g) (Source: Ref. [8.51])



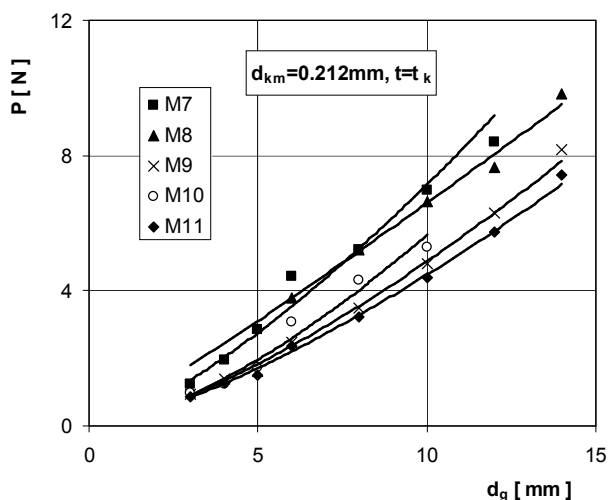
Rys. 8.32. Zależność naprężeń niszczących (σ_s) od rozmiaru granul (d_g) (źródło: [8.51])
 Fig. 8.32. Dependence of breaking stresses (σ_s) on granule size (d_g) (Source: Ref. [8.51])

Najmniejszą odpornością na ściskanie charakteryzowały się aglomeraty otrzymane przy nawilżaniu kropłowym, dla których czas osiągnięcia stanu powierzchniowego przewilżenia jest również najkrótszy. Oznacza to w tym przypadku, że stan struktury wewnętrznej granulek uzyskany po okresie nawilżania zmienia się już nieznacznie w czasie dalszej granulacji. Zarodki utworzone z dużych kropel mają duży udział cieczy w przestrzeniach międzyziarnowych, stąd szybko osiągają stan powierzchniowego przewilżenia, mimo że struktura ułożenia ziaren w granulach nie osiągnęła jeszcze maksymalnego upakowania.

Wpływ składu ziarnowego surowca na odporność granulek na ściskanie przedstawiono przykładowo na rys. 8.33, 8.34, przy ustalonej wielkości kropeł cieczy zwilżającej podawanej dyszami i ustalonym czasie granulacji po nawilżaniu.



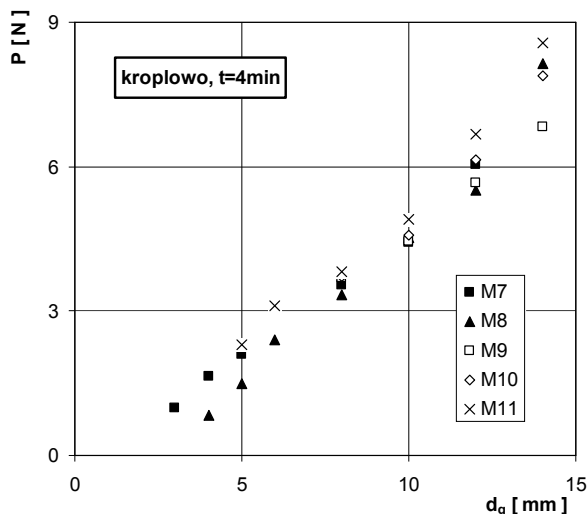
Rys. 8.33. Zależność siły niszczącej (P) od rozmiaru granul (d_g) (źródło: [8.51])
 Fig. 8.33. Dependence of breaking force (P) on granule size (d_g) (Source: Ref. [8.51])



Rys. 8.34. Zależność siły niszczącej (P) od rozmiaru granul (d_g) (źródło: [8.51])
 Fig. 8.34. Dependence of breaking force (P) on granule size (d_g) (Source: Ref. [8.51])

Wpływ składu ziarnowego surowca na odporność na ściskanie cząstek otrzymanego granulatu widać najwyraźniej w początkowym okresie granulacji. W przebadanym zakresie uziarnienia odporność na ściskanie granulek maleje ze wzrostem średniego rozmiaru ziarna materiału. Ze wzrostem czasu granulacji wpływ składu ziarnowego surowca jest nieco mniej zauważalny. Najmniejszy

wpływ składu ziarnowego surowca na wartość siły niszczącej uzyskano dla nawilżania kropłowego. Dla produktu otrzymanego po 4 min. granulacji wartości sił niszczących dla granul z poszczególnych składów ziarnowych surowca są bardzo zbliżone (rys. 8.35).



Rys. 8.35. Zależność siły niszczącej (P) od rozmiaru granul (d_g) (źródło: [8.51])
 Fig. 8.35. Dependence of breaking force (P) on granule size (d_g) (Source: Ref. [8.51])

Nawilżanie złoza i związana z nim nukleacja stanowi bardzo istotny etap, który determinuje dalszy przebieg procesu granulacji, a w konsekwencji rzutuje na właściwości otrzymanego produktu. Mechanizmy powstawania i wzrostu aglomeratów zależą bezpośrednio od zjawisk zachodzących na granicy faz ciecz-ciało stałe-powietrze. Rozwinięcie powierzchni ciała stałego i cieczy wiążącej stanowi zatem istotny czynnik wpływający na oddziaływania między kontaktującymi się fazami, a w konsekwencji również na właściwości wytrzymałościowe granul.

Na podstawie rozkładów wielkości kropeł w strumieniu podawanym przez dysze rozpyłowe przy różnym stopniu rozpadu strugi (rys. 4.8) oraz składów granulometrycznych stosowanych surowców ($M7 \div M11$) (rys. 4.3) obliczono powierzchnie właściwe obu mediów wg zależności (5.17).

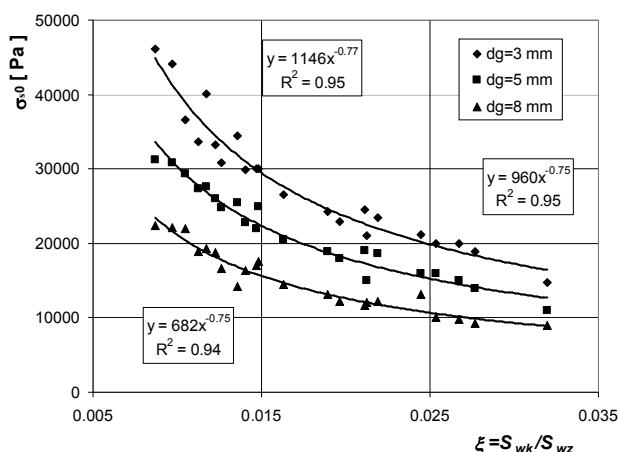
Jako parametr charakteryzujący rozwinięcie powierzchni kontaktu ciecz wiążąca-ciało stałe przyjęto iloraz powierzchni właściwej kropeł w strudze do powierzchni właściwej ziaren danego surowca:

$$\xi = S_{wk}/S_{wz}. \quad (8.26)$$

Stwierdzono, że stopień rozwinięcia powierzchni kontaktu ziaren surowca i kropeł cieczy zwilżającej określony parametrem ξ dobrze opisuje zmiany właściwości wytrzymałościowych cząstek powstającego granulatu.

Wzrost wartości parametru ξ wpływa na obniżenie odporności granulek na ściskanie. Zależność tę stwierdzono zarówno dla cząstek otrzymanych bezpośrednio po etapie nawilżania, jak i dla granul utworzonych w dalszym procesie granulacji. Na rys. 8.36 przedstawiono przykładowo wpływ parametru rozwinięcia powierzchni kontaktu mediów ξ na wytrzymałość na ściskanie granulek otrzymanych bezpośrednio po etapie nawilżania [8.53, 8.54]. Dla określonych rozmiarów granul d_g zależności $\sigma_{s0} = f(\xi)$, dają się z dobrą dokładnością opisać równaniami potęgowymi. Uwzględniając wpływ rozmiarów granul, zależność na wytrzymałość na ściskanie aglomeratów otrzymanych bezpośrednio po nawilżaniu opisano zależnością:

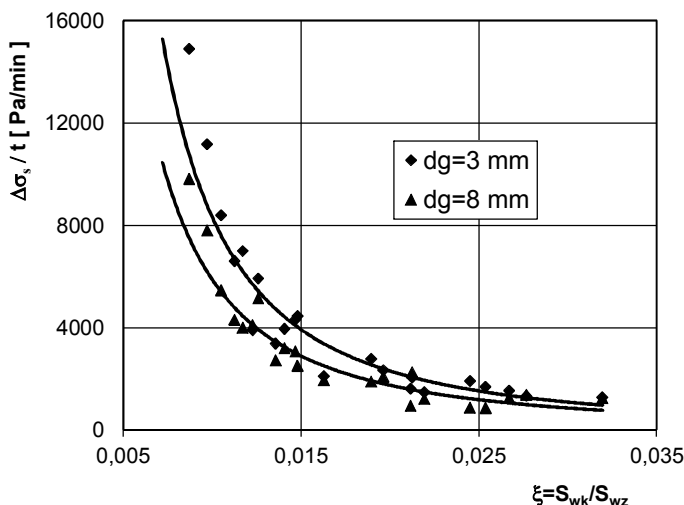
$$\sigma_{s0} = 2.5E + 03 \cdot d_g^{-0.64} \cdot \xi^{-0.76} \quad (8.27)$$



Rys. 8.36. Wytrzymałość na ściskanie aglomeratów otrzymanych po okresie nawilżania (źródło: [8.53])

Fig. 8.36. Compressive strength of agglomerates obtained after wetting period (Source: Ref. [8.53])

Na rys. 8.37 przedstawiono wpływ parametru ξ na szybkość przyrostu wytrzymałości w trakcie etapu granulacji po nawilżaniu dla dwóch wybranych rozmiarów granul d_g .



Rys. 8.37. Szybkość przyrostu wytrzymałości granul na etapie granulacji (źródło: [8.53])
 Fig. 8.37. The rate of strength growth during granulation period (Source: Ref. [8.53])

Dla wszystkich rozmiarów granul otrzymanych w procesie, wpływ parametru ξ na szybkość przyrostu wytrzymałości na ściskanie cząstek produktu opisano równaniem:

$$\Delta\sigma_s / t = (\sigma_s - \sigma_{s0}) / t = 0.046 d_g^{-0.3} \cdot \xi^{-1.8} \quad (8.28)$$

Z otrzymanych zależności wynika bardzo duży wpływ rozwinięcia powierzchni kroplel cieczy wiążącej i ziaren ciała stałego, opisanego parametrem ξ , na właściwości wytrzymałościowe aglomeratów wytworzonych w procesie mokrej granulacji bębnowej. Wpływ ten zaznacza się już na etapie dostarczania cieczy wiążącej do materiału drobnziarnistego i przenosi się na dalszy etap procesu. Wzrost wartości parametru ξ , który jest rezultatem zastosowania cieczy o mniejszych rozmiarach kroplel lub materiału ziarnistego o grubszych ziarnach, wpływa na obniżenie wytrzymałości wytworzonych w procesie granul.

Siły wiążące, związane z obecnością cieczy w przestrzeniach międzyziarnowych, przy drobnych kroplach i grubszych ziarnach surowca są słabsze i w konsekwencji stopień upakowania ziaren w granulach jest mniejszy, co bezpośrednio rzutuje na ich wytrzymałość w stanie wysuszonym. Uzyskane wyniki wykazują, że poprzez zmiany rozwinięcia powierzchni materiału drobnziarnistego i kroplel cieczy wiążącej można w szerokim zakresie wpływać na właściwości wytrzymałościowe produktu mokrej granulacji bębnowej.

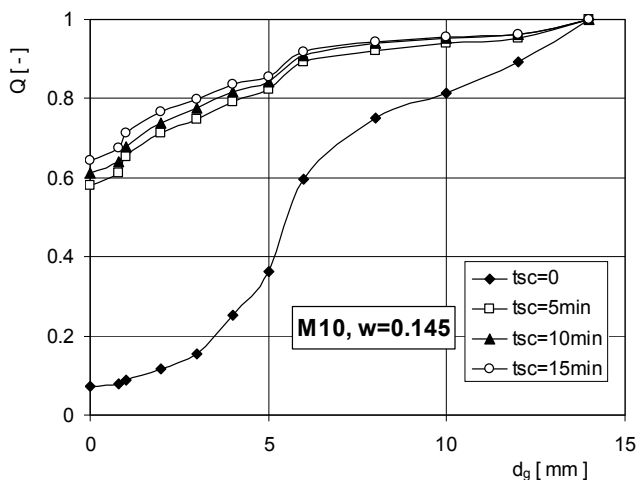
Materiały granulowane podczas różnych procesów występujących w trakcie ich dozowania, przeróbki, transportowania itp. podlegają różnorodnym obciążeniom zarówno normalnym, jak i stycznym, mogącym prowadzić do uszkodzenia bądź zniszczenia pewnej części cząstek. Efektem oddziaływania naprężeń stycznych

(tnących), a także normalnych o niewielkiej wartości jest odrywanie pojedynczych ziaren lub grupy ziaren z powierzchniowej warstwy aglomeratów w wyniku niszczenia wiązań międzyziarnowych, które są znacznie słabsze od sił spójności w ziarnach. O wytrzymałości (odporności) na takie oddziaływania, określane w uproszczeniu jako ścieranie aglomeratów, decydują więc wiązania między ziarnami materiału tworzącego granulę, zarówno ich liczba, jak i siły poszczególnych wiązań. Obie te wielkości są uzależnione od wzajemnego zbliżenia ziaren i ich upakowania, co z kolei zależy między innymi od składu ziarnowego granulowanego surowca, jak i warunków prowadzenia procesu granulacji.

Ocenę wpływu ww. parametrów na wytrzymałość na ścieranie wysuszonego produktu granulacji bębnowej przeprowadzili Gluba i Obraniak [8.55, 8.56]. Jako materiał badawczy zastosowano mączkę dolomitową o dobranych składach ziarnowych ($M7 \div M12$). Badania granulacji prowadzono przy zmiennej wilgotności wsadu i ustalonych pozostałych parametrach procesowo-aparaturowych.

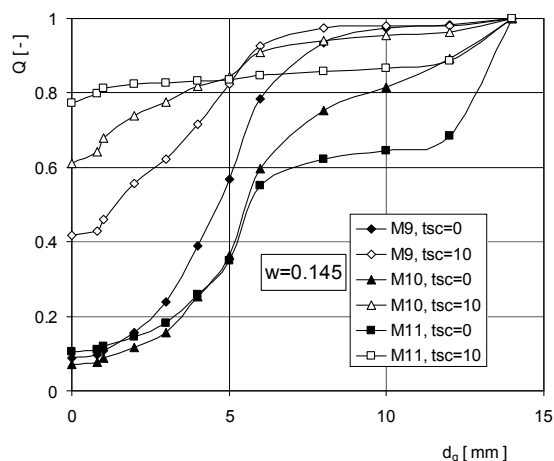
Dla każdego surowca stosowano cztery wartości wilgotności wsadu (w) z zakresu ustalonego w badaniach wstępnych, gwarantujące właściwy przebieg procesu. Po zakończeniu nawilżania proces granulacji kontynuowano do chwili, gdy wskutek wyciśniętej ze środka na powierzchnię granulek wody granulaty zaczynał intensywnie przywierać do ścianki bębna, uniemożliwiając dalsze prowadzenie procesu. Po skończonej granulacji z bębna pobierano próbkę produktu o masie ok. 1 kg, suszono ją, rozdzielano na frakcje wymiarowe w celu ustalenia składu granulometrycznego, a następnie poddawano próbie wytrzymałości na ścieranie. W tym celu próbkę granulatu o masie 600 g umieszczano w poziomym bębnie o średnicy 0,132 m i długości 0,18 m zaopatrzonym w przegrody wzdlużne. Badania prowadzono przy ustalonej prędkości obrotowej bębna równej $0,5 \text{ s}^{-1}$, przy której występował ruch kaskadowy przesypującego się granulatu. Wskutek oddziaływań między warstwami złoża poruszającymi się z różnymi prędkościami, a także między złożem i ściankami bębna następowało stopniowe niszczenie aglomeratów, głównie w wyniku odrywania ziaren z ich powierzchni. Dla każdej próbki produktu stosowano trzy czasy prowadzenia testu: 5, 10 i 15 min. Odporność danego produktu na ścieranie określano na podstawie zmian jego składu granulometrycznego w trakcie próby.

Na rys. 8.38 przedstawiono przykładowo porównanie składów ziarnowych granulatu wyjściowego ($t_{sc} = 0$) i otrzymanego po ścieraniu w czasie 5, 10 i 15 min. Z wykresu tego wynika, że największe zmiany zachodzą w początkowym okresie trwania próby. Przyczyną takiego stanu jest najprawdopodobniej fakt, że powstający ścier, którego masa systematycznie wzrasta, stanowi otulinę dla granulek, zmniejszając możliwość ich bezpośredniego kontaktu w czasie ruchu przesypowego. Z tego względu dokonano tylko analizy jakościowej dotyczącej wpływu składu ziarnowego surowca na odporność granulatu na ścieranie.



Rys. 8.38. Zmiana składów ziarnowych granulatu w czasie prób ścierania (źródło: [8.55])
 Fig. 8.38. Changes of granule size distributions during abrasion/attrition tests
 (Source: Ref. [8.55])

Porównanie krzywych składu ziarnowego przed i po próbie ścierania dla granulatu wytworzonego z trzech surowców ziarnistych (*M9*, *M10* i *M11*) przy tej samej wilgotności wsadu, $w = 0.145$, przedstawiono przykładowo na rys. 8.39. Układ krzywych wyraźnie wskazuje na istotny wpływ składu ziarnowego surowca na właściwości produktu granulacji.



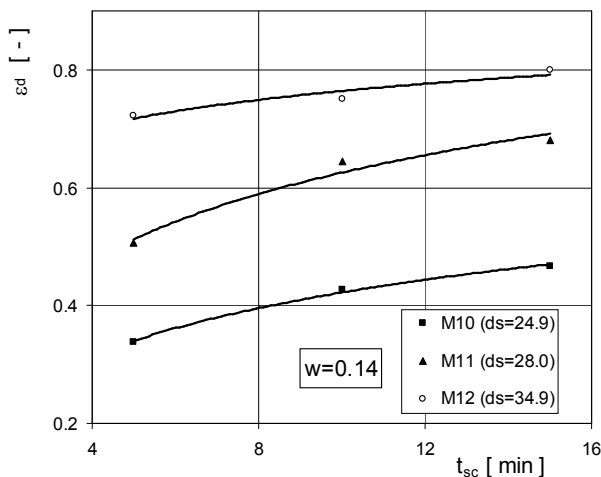
Rys. 8.39. Zmiana składów ziarnowych granulatu w czasie prób ścierania (źródło: [8.55])
 Fig. 8.39. Changes of granule size distributions during abrasion/attrition tests
 (Source: Ref. [8.55])

Podczas stosowanego testu, kiedy zachodzi przesypywanie się granulowanego złoza w bębnie, może następować odrywanie od powierzchni granул zarówno pojedynczych ziaren materiału, jak i ich większych skupisk, a nawet pękanie granул na mniejsze cząstki. Do oceny odporności na zniszczenie cząstek granulowanego złoza przyjęto więc względną zmianę średniego rozmiaru granул przed i po próbie, określoną zależnością:

$$\varepsilon_d = \frac{m_{1g} - m_{1s}}{m_{1g}} \quad (8.29)$$

gdzie: m_{1g} , m_{1s} – moment zwykły pierwszego rzędu (średni rozmiar) odpowiednio dla cząstek złoza przed i po próbie ścierania.

Przykładową zależność względną zmiany średniego rozmiaru granул w wyniku testu ścierania, dla granulatów wytworzonych z różnych surowców (*M10*, *M11*, *M12*), przy ustalonej wartości wilgotności wsadu przedstawiono na rys. 8.40. Charakter zależności uzyskanych dla innych składów ziarnowych surowca, przy innych wartościach wilgotności złoza, okazał się bardzo podobny.



Rys. 8.40. Zmiana ε_d w czasie testu (źródło: [8.55])

Fig. 8.40. Change of ε_d during test (Source: Ref. [8.55])

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że właściwości wytrzymałościowe produktu granulacji bębnowej istotnie zależą od składu ziarnowego granulowanego surowca opisanego średnią średnicą $m_l = d_s$. Dla materiałów stosowanych w czasie badań (podobnych geometrycznie) wzrost średniego rozmiaru ziaren wpływa na powstanie granulatów o mniejszej odporności na ścieranie. Obniżenie wytrzymałości na ścieranie granulatów wraz ze wzrostem wielkości ziaren surowca jest związane ze zmniejszaniem się średniej

liczby punktów styku ziaren w jednostce objętości a więc i liczby wiązań, które decydują o spójności aglomeratów.

8.2. Literatura

- [8.1] H. Błaśiński, T. Gluba, Metody i aparaty do pomiaru wytrzymałości aglomeratów, *Inż. i Aparat. Chem.*, 4, (1981) 29-33.
- [8.2] D.G. Bika, M. Gentzler, J.N. Michaels, Mechanical properties of agglomerates, *Powder Technology*, 117 (2001) 98-112.
- [8.3] W. Pietsch, *Size Enlargement by Agglomeration*, Wiley, UK, 1991.
- [8.4] M.E. Fayed, L. Oten (Eds.), *Handbook of Powder science and Technology*, Chapman & Hall, New York, 1997.
- [8.5] K. Gotoh, H. Masuda, K. Higashitani, *Powder Technology Handbook*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1997.
- [8.6] R.C. Rowe, R.J. Roberts, *Advances in Pharmaceutical Sciences*, Academic Press, London, 1995.
- [8.7] H. Schubert, Tensile strength of agglomerates, *Powder Technology*, 11 (1975) 107-119.
- [8.8] G.A. Turner, M. Balasubramanian, Investigations of the Contributions to the Tensile Strength of Weak Particulate Masses, *Powder Technology* 10 (1974) 121-127.
- [8.9] H. Schubert, W. Herrmann, H. Rumpf, Deformation Behaviour of Agglomerates under Tensile Stress, *Powder Technology* 11 (1975) 121-131.
- [8.10] W. Pietsch, Die Festigkeit von Agglomeraten, *Chem. Techn.*, 19 (1967).
- [8.11] A. Heim, T. Gluba, Wytrzymałość na ściskanie kulistych aglomeratów otrzymanych w procesie mokrej granulacji bębnowej, *Inż. Chem. I Proc.* 5 (1984) 433-448.
- [8.12] T. Gluba, W. Antkowiak, Effect of wetting on granule abrasion resistance. *Aufbereitungs-Technik*, 2 (1988) 76-80.
- [8.13] H. Rumpf, The strength of granules and agglomerates, in W.A. Knepper (Ed.), *AIME, Agglomeration*, Interscience, New York, 1962, pp.379-418.
- [8.14] H.G. Kristensen, P. Holm, T. Schaefer, Mechanical Properties of moist agglomerates in relation to granulation mechanisms: Part 1. Deformability of moist, densified agglomerates; Part 2. Effects of particle size distribution, *Powder Technology*, 44 (1985) 227-247.
- [8.15] H. Rumpf, Grundlagen und methoden der granulierung, *Chem. Ing. Techn.* 30 (1958) 144-158.
- [8.16] K. Kendall in M.J. Adams, B.J. Briscoe (Eds.) *Tribology in Particulate Technology*, IOP Publishing, Bristol, 1987, p. 110.
- [8.17] Y. Hiramatsu, Y. Oka, Determination of the tensile strength of rock by a compression test of an irregular test piece, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 3 (1966) 89-99.
- [8.18] K. Shinohara, C.E. Capes, Effect of distributed loading on stress patterns in discoidal agglomerates during diametrical compression test, *Powder Technol.* 24 (1979) 179-186.
- [8.19] A.A. Griffith, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 221 (1921) 163.
- [8.20] B.W. Darvell, *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 757.
- [8.21] S. Antonyuk, J. Tomas, S. Heinrich, L. Morl, Breakage behavior of spherical granules by compression, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 4031-4044.

- [8.22] S.M. Iveson, N.W. Page, Tensile bond strength development between liquid-bound pellets during compression, *Powder Technology*, 117 (2001) 113-122.
- [8.23] Y. Li, D. Wu, J. Zhang, L. Chang, D. Wu, Z. Fang, Y. Shi, Measurement and statistics of single pellet mechanical strength of differently shaped catalysts, *Powder Technology*, 113 (2000) 176-184.
- [8.24] K.T. Chau, X.X. Wei, R.H.C. Wong, T.X. Yu, Fragmentation of brittle spheres under static and dynamic compressions: experiments and analyses, *Mechanics of Materials* 32 (2000) 543-554.
- [8.25] S.P. Timoshenko, J.N. Goodier, *Theory of Elasticity*, third ed. McGraw-Hill, New York (1973).
- [8.26] G.M. Walker, H.E.M.N. Moursy, C.R. Holland, M.N. Ahmad, Effect of process parameters on the crush strength of granular fertiliser, *Powder Technology* 132 (2003) 81-84.
- [8.27] J. Coury, M. Aguiar, Rupture of dry agglomerates, *Powder Technology* 85 (1995) 37-43.
- [8.28] S.M. Iveson, J.A. Beathe, N.W. Page, The dynamic strength of wet powder compacts at varying strain rates, 1st Asia Particle Technology Forum (APT2000), Bangkok, Thailand, 13-15 Dec. 2000.
- [8.29] S.M. Iveson, N.W. Page, J.D. Litster, The importance of wet powder dynamic mechanical properties in understanding granulation. 7th Int. Symp. on Agglomeration, Albi, France, 29-31 May 2001.
- [8.30] S.M. Iveson, N.W. Page, Dynamic mechanical properties of liquid-bound powder compacts, 3rd Australian Congress on Applied Mechanics, Sydney, Feb. 20-22, 2002.
- [8.31] S.M. Iveson, N.W. Page, The dynamic strength of partially saturated powder compacts; effects of particle shape and density, World Congress of Particle Technology 4, Sydney, Australia, 21-25 July, 2002.
- [8.32] S.M. Iveson, J.A. Beathe, N.W. Page, The dynamic strength of partially saturated powder compacts; the effects of liquid properties, *Powder Technology*, 127 (2002) 149-161.
- [8.33] S.M. Iveson, N.W. Page, Brittle-to-plastic transition in the dynamic mechanical behaviour of partially saturated granular materials, *J. Appl. Mech.* 71 (2004) 470-475.
- [8.34] S.M. Iveson, N.W. Page, J.D. Litster, The importance of wet-powder dynamic mechanical properties in understanding granulation. *Powder Technology* 130 (2003) 97-101.
- [8.35] S.M. Iveson, N.W. Page, dynamic strength of liquid-bound granular materials; The effect of particle size and shape, *Powder Technology*, 152 (2005) 79-89.
- [8.36] G.K. Reynolds, J.S. Fu, Y.S. Cheong, M.J. Hounslow, A.D. Salman, Breakage in granulation: A review, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 3969-3992.
- [8.37] A.D. Salman, G.K. Reynolds, J.S. Fu, Y.S. Cheong, Y. Biggs, C. Adams, M. Gorham, D. Lukenics, J. Hounslow, Descriptive classification of the impact failure modes of spherical particles, *Powder Technology* 143-144 (2004) 19-30.
- [8.38] M.M. Chaudhri, Impact breakage of semi-brittle spheres, *Powder Technology* 143-144 (2004) 31-40.
- [8.39] K. Schönert, Breakage of spheres and circular discs, *Powder Technology* 143-144 (2004) 2-18.
- [8.40] S.M. Iveson, J.D. Litster, Liquid-bound granule impact deformation and coefficient of restitution, *Powder Technology* 99 (1998) 234-242.

- [8.41] C. Thornton, L. Liu, How do agglomerates break?, *Powder Technology* 143-144 (2004) 110-116.
- [8.42] D. Verkoefen, G.M.H. Meesters, P.H.W. Vercoulen, B. Scarlett, Determining granule strength as function of moisture content, *Powder Technology* 124 (2002) 195-200.
- [8.43] A.G. Evans, T.R. Wilshaw, *Acta Metall.* 24 (1976) 939.
- [8.44] J.E. Gwyn, *AIChE J.* 15 (1969) 35. cyt. wg [8.39].
- [8.45] A.U. Neil, J. Bridgwater, Towards a parameter characterising attrition, *Powder Technology* 106 (1999) 37-44.
- [8.46] X. Jiang, L. Zhou, J. Liu, X. Han, A model on attrition of quartzite particles as a bed material in fluidized beds, *Powder Technology* (2009), doi:10.1016/j.powtec.2009.05.009.
- [8.47] X. Pepin, S.J.R. Simons, S. Blanchon, D. Rossetti, G. Couarraze, Hardness of moist agglomerates in relation to interparticle friction, granule liquid content and nature, *Powder Technology* 117 (2001) 123-138.
- [8.48] H. Błasiński, T. Gluba; "Urządzenie do badania wytrzymałości granulatu"; W-73102; 1979-08-01; Wzór użyt. PRL nr 38628; 1984-12-28.
- [8.49] T. Gluba; The effect of particle size distributions of a raw material on the strength properties of a product obtained during drum granulation (summaries: Mechanical and Heat Transfer Processes and Equipment nr 3, s. 241, CD-ROM P1.182); 14th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'2000 (27-31.08); Praha, Czech Republic; 2000.
- [8.50] A. Biń, J. Korytkowski, *Przemysł Chemiczny*, 10 (1982).
- [8.51] T. Gluba, The effect of wetting conditions on the strength of granules, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 36 (2002)233-242.
- [8.52] T. Gluba, Ocena jakości produktu mokrej granulacji bębnowej, *Inż. Apar.Chem.*, nr 3s (2003) 43-45.
- [8.53] T. Gluba, Wpływ rozdrobnienia surowca i wielkości kropeł cieczy zwilżającej na właściwości produktu mokrej granulacji bębnowej, *Inż. Apar. Chem.*, 43 (35) 3s., 43-44, 2004.
- [8.54] T. Gluba, Wpływ rozdrobnienia surowca i wielkości kropeł cieczy zwilżającej na właściwości produktu mokrej granulacji bębnowej, XVIII Konferencja Naukowa Inżynierii Chemicznej i Procesowej (15-18.06), Gliwice-Szczyrk, 2004.
- [8.55] T. Gluba, A. Obraniak; "Wpływ składu ziarnowego surowca na właściwości wytrzymałościowe produktu granulacji bębnowej"; *Zesz. Nauk. P. Łódź Inż. Chem. i Proc.*; 839; z. 28, s. 83-90; 2000.
- [8.56] T. Gluba, A. Obraniak; "Wpływ składu ziarnowego surowca na właściwości wytrzymałościowe produktu granulacji bębnowej"; II Ogólnopolska Konferencja "Operacje mechaniczne inżynierii procesowej" (14-16.06); Łódź-Spała; 2000.

9. DYNAMIKA GRANULOWANEGO ZŁOŻA

Dla wielu operacji zachodzących w obrotowych bębnach rodzaj ruchu umieszczonego w nim złoża determinuje realizowany proces. Odnosi się to również do procesów aglomeracji materiałów drobnziarnistych, w czasie których należy zapewnić ruch złoża najbardziej korzystny dla mechanizmów powstawania i wzrostu aglomeratów. Dla pełnego wyjaśnienia złożonych mechanizmów zachodzących w złożu materiału ziarnistego umieszczonego w obrotowym bębnie, niezbędne jest dokładne poznanie ruchu wsadu, a w szczególności ruchu poszczególnych jego ziaren i grup ziaren. Dla osiągnięcia korzystnych warunków procesu aglomeracji wymagany jest określony ruch cząstek złoża, przy którym zjawiska tworzenia i wzrostu granulek występują głównie na powierzchni swobodnej warstwy ([9.1, 9.2]), a więc jej ukształtowanie i wielkość decydują o przebiegu procesu.

Na cząstki złoża materiału ziarnistego umieszczonego w poziomym, obracającym się bębnie działają siły o różnych składowych, a ruch cząstek jest zależny od właściwości złoża, parametrów procesowych, i cech konstrukcyjnych urządzenia. Podczas obrotów bębna złoże ziarniste jest zabierane przez cylindryczną ściankę i podnoszone na pewną wysokość, przez co środek ciężkości złoża odchyła się od pionu o określony kąt. Kąt ten będący kątem pochylenia powierzchni swobodnej złoża stanowi pewien wyznacznik stanu energetycznego, który charakteryzuje dany proces. Parametrem, który opisuje stan energetyczny wsadu oraz jego dynamikę jest zapotrzebowanie mocy:

$$N = M \cdot \omega \quad (9.1)$$

gdzie: M – moment na wale granulatora konieczny do wywołania ruchu przesypowego złoża,

ω – prędkość kątowna urządzenia.

Po osiągnięciu najwyższego w danych warunkach położenia (położenia kątownego) cząstki znajdujące się w pobliżu powierzchni swobodnej staczają się lub zsuwają w dół po pochylonej powierzchni złoża. Stąd zostają ponownie zabierane przez ściankę i wynoszone do góry, aż do zamknięcia cyklu. W ten sposób każdej cząstce można przypisać pewien określony tor cyrkulacji zawierający się w płaszczyźnie prostopadłej do osi bębna.

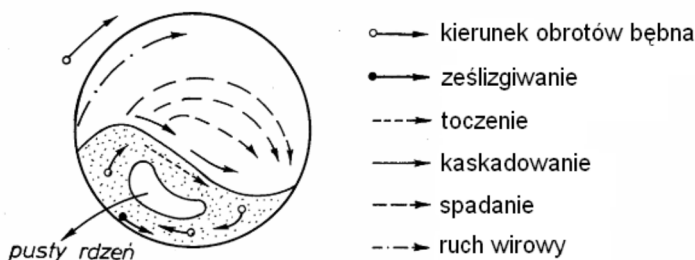
Dla każdego promienia bębna r_B istnieje krytyczna prędkość kątowna ω_{kr} , przy której rozpoczyna się ruch wirowy cząstek wraz z obracającym się bębniem:

$$\omega_{kr} = \sqrt{\frac{g}{r_B}} \quad (9.2)$$

Odpowiadająca jej krytyczna prędkość obrotowa n_{kr} wynosi:

$$n_{kr} = \frac{\omega_{kr}}{2\pi} \quad (9.3)$$

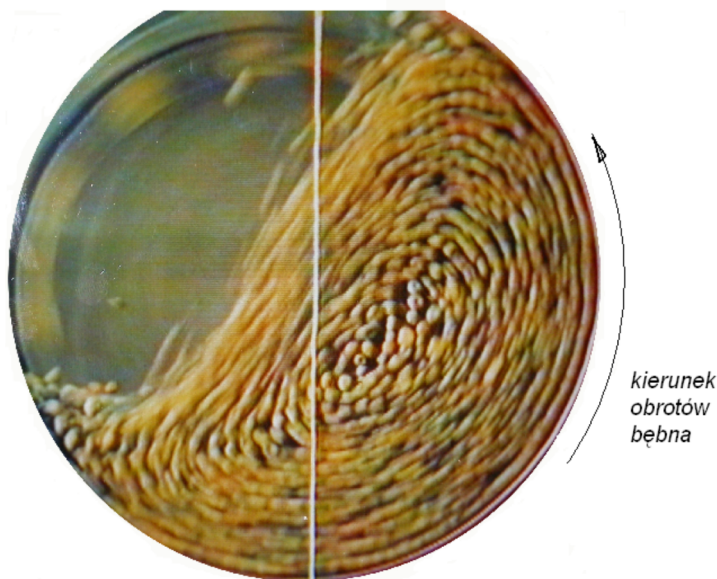
Dla prędkości obrotowych bębna n mniejszych od prędkości krytycznej n_{kr} wyróżnia się kilka charakterystycznych typów ruchu złoża odpowiadających określonym wartościom ilorazu n/n_{kr} (przy założeniu braku poślizgu między złożem a ścianką), przedstawionych na rys. 9.1.



Rys. 9.1. Rodzaje ruchów warstw złoża ziarnistego w bębnie
Fig. 9.1. Types of motion of the bed of granular material in the drum

Dla prędkości obrotowych nieco mniejszych od prędkości krytycznej część ziaren złoża wyniesiona na pewną wysokość odrywa się od ścianki aparatu i swobodnie opada w dół na nachyloną powierzchnię złoża. Ten typ ruchu nazywa się wodospadowym (cataracting) [9.3, 9.4]. Wewnątrz złoża, równoległe do osi obrotu bębna tworzy się wówczas stabilny rdzeń, natomiast po nachylonej powierzchni stacza się lub zsuwa warstwa ziaren o pewnej grubości. Gdy prędkość obrotowa (n/n_{kr}) jeszcze bardziej maleje, powierzchnia swobodna prostuje się, a grubość ruchomej warstwy na powierzchni złoża zmniejsza się. Ruch ziaren złoża przy tych prędkościach nazywa się lawinowym (zsuwanie /cascading/ i toczenie /rolling/). W pewnych warunkach może wystąpić kołysanie się złoża /ześlizgiwanie/ po ścianie wewnętrznej bębna. Ruch ten przypomina kołysanie się ciała sztywnego.

Na rys. 9.2 przedstawiono przykładowo zarejestrowany obraz ruchu warstw modelowego złoża ziarnistego w obracającym się bębnie, przy prędkości obrotowej równej $0.3 n_{kr}$.



Rys. 9.2. Ruch warstw złoża ziarnistego podczas obrotów bębna
Fig. 9.2. Movement of grainy bed layers during drum revolutions

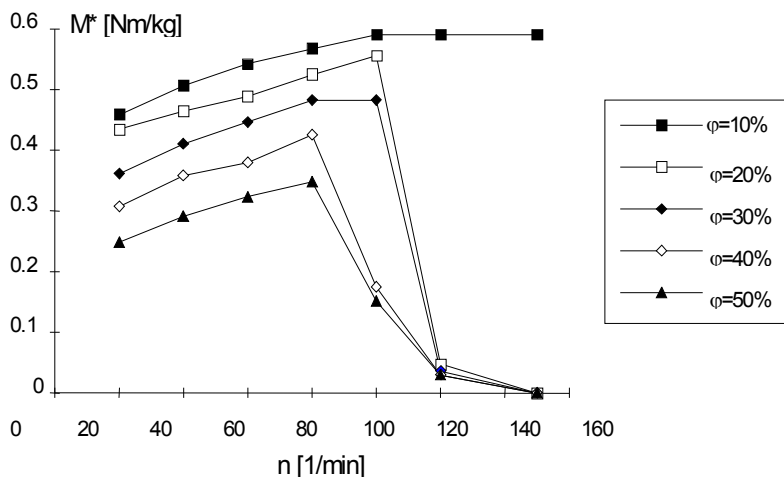
Istotnym zagadnieniem w procesie granulacji przesypowej jest zapewnienie takich warunków procesu, przy których występują dwa rodzaje ruchu ziaren i aglomeratów: toczenie, optymalne z punktu widzenia procesu granulacji oraz zsuwanie [9.5].

Z uwagi na duże znaczenie zachowania się złoża podczas prowadzenia procesu oraz na związek między ruchem ziaren a kątem β -pochylenia powierzchni swobodnej wsadu w bębnie podjęto próbę opisanie procesu granulacji poprzez pomiar kąta β i uzależnienie go od pozostałych parametrów [9.6, 9.7]. Z uwagi na trudności związane z dokładnym pomiarem kąta pochylenia powierzchni swobodnej wsadu β , podjęto próbę zastąpienia tego parametru wartościami momentu obrotowego (zapotrzebowaniem mocy podczas granulacji) [9.8].

Podczas badań operacji prowadzonych na modelowych materiałach ziarnistych w bębnach obrotowych stwierdzono, że wartość momentu mierzonego na wale zależy między innymi od prędkości kątowej i związanego z nią charakteru ruchu złoża.

Na rys. 9.3 przedstawiono przykładowo przebieg wartości momentu obrotowego przeliczonego na jednostkę masy wsadu w funkcji prędkości obrotowej bębna dla modelowego materiału o ziarnach kulistych, przy różnych stopniach wypełnienia aparatu φ .

Na rys. 9.3 można zauważyć występowanie charakterystycznych zakresów związanych z charakterem ruchu wsadu.



Rys. 9.3. Zmiany zredukowanego momentu obrotowego w funkcji prędkości obrotowej bębna dla różnych stopni wypełnienia bębna (źródło: [9.7])

Fig. 9.3. Changes of the reduced torque on rotational speed of the drum for various degrees of drum filling (Source: Ref. [9.7])

W pierwszym okresie moment rośnie praktycznie prostopadnie wraz z prędkością obrotową bębna. Odpowiada to ruchowi złoża, gdy zachowana jest ciągłość ośrodka, tzn. dla przypadku zsuwania i toczenia. Od chwili gdy zaczyna się wyrzucanie materiału, moment obrotowy rośnie wolniej lub jest stały, a następnie, gdy rozpoczyna się wirowanie wsadu, zaczyna spadać. W chwili gdy cały wsad wiruje wraz z bębniem, moment obrotowy spada praktycznie do zera. Prędkość obrotowa, przy której zaczyna się wirowanie wsadu, rośnie wraz ze spadkiem stopnia wypełnienia bębna, co jest związane z częściowym poślizgiem złoża po powierzchni bębna przy zmniejszającym się nacisku materiału. Przy najmniejszym stopniu wypełnienia poślizg okazał się tak duży, że złoże nie przechodziło w stan wirowania mimo znacznego przekroczenia prędkości krytycznej.

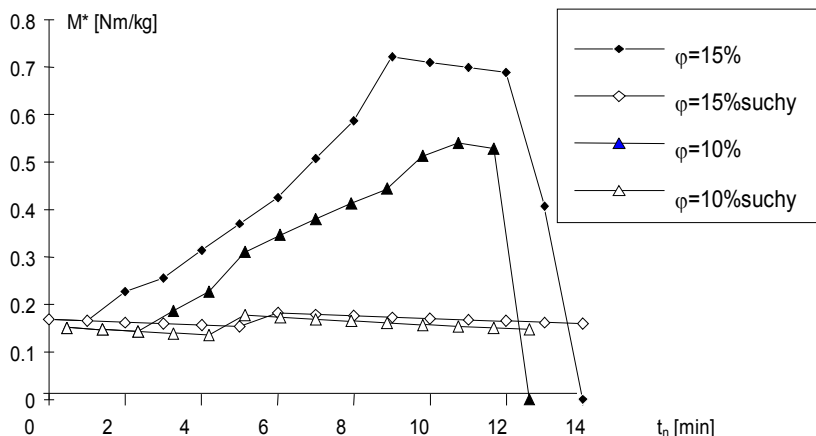
Opierając się na wynikach uzyskanych dla materiałów modelowych, przeprowadzono badania zmian momentu obrotowego w trakcie procesu mokrej granulacji bębnowej.

Na rys. 9.4. przedstawiono wykresy przebiegu wartości zredukowanego momentu obrotowego podczas granulacji bentonitu (w okresie nawilżania) dla dwóch wartości współczynnika wypełnienia bębna materiałem ziarnistym φ .

Zredukowany moment M^* określano zależnością:

$$M^* = \frac{M - M_j}{m_s + m_w} \quad (9.4)$$

gdzie: M – moment mierzony na wale granulatora w czasie procesu, Nm,
 M_j – moment biegu jałowego (na pustym aparacie), Nm,
 m_s – masa wsadu ziarnistego, kg,
 m_w – masa dodanej wody, kg.



Rys. 9.4. Przebieg zmienności zredukowanego momentu obrotowego w funkcji czasu nawilżania (granulacji) $M^* = f(t)$ (źródło: [9.8])

Fig. 9.4. Changes of reduced torque as a function of wetting (granulation) time $M^* = f(t)$ (Source: Ref. [9.8])

Dla porównania, na rys. 9.4 przedstawiono również zależności $M^* = f(t)$ dla materiału suchego, w przypadku gdy zamiast cieczy dostarczano do bębna suchy bentonit o masie równej masie cieczy zwilżającej dostarczanej w tym okresie do złoża. Przebieg funkcji $M^* = f(t)$ jednoznacznie wyjaśnia, że przyczyną wzrostu wartości momentu podczas granulacji nie jest wzrost masy wsadu, ale zmiany charakteru ruchu złoża wywołane zmianą jego właściwości. W początkowym okresie procesu granulacji (nawilżania) następuje wzrost wartości momentu obrotowego w czasie, następnie jego wartość ustala się, a na końcu procesu, w efekcie oblepiania bębna przez przewilżony granulat gwałtownie spada. Moment maleje wtedy wraz ze wzrostem udziału masy wsadu, która wiruje wraz z bębniem i może obniżyć się praktycznie do zera.

Istotnym zagadnieniem w każdym procesie technologicznym jest dążenie do ograniczania zapotrzebowania energii koniecznej do wytworzenia produktu o pożądanych właściwościach, co w znaczący sposób wpływa na obniżenie ogólnych kosztów produkcji.

Może to być osiągnięte poprzez zastosowanie odpowiednich metod prowadzenia danego procesu, jak również dobór parametrów gwarantujących jego prawidłowy przebieg.

W poziomych bębnach obrotowych dynamika granulowanego wsadu jest głównym czynnikiem determinującym moment mierzony na wale granulatora, a w konsekwencji decyduje o mocy silnika napędowego [9.10, 9.11].

Zagadnienia oceny zapotrzebowania mocy w poszczególnych fazach procesu granulacji przesypowej oraz powiązanie jej z charakterem ruchu wsadu i zmieniającymi się w czasie właściwościami granulatu stanowi istotne zagadnienie zarówno poznawcze, jak i praktyczne.

Przetworzenie materiału drobnoziarnistego w formę zgranulowaną o określonych właściwościach fizycznych wymaga określonego czasu, co przy określonym zapotrzebowaniu mocy wyznacza energię niezbędną do wytworzenia zgranulowanego produktu.

Badania procesu mokrej granulacji bębnowej surowców o różnych składach ziarnowych wykazały istotną zależność między energią przetwarzania złoża a warunkami prowadzenia procesu i właściwościami uzyskanego produktu [9.12, 9.13]. Jako materiały badawcze wykorzystano różne składy ziarnowe mączki dolomitowej, których parametry składu zestawiono w tabeli 4.1.

Na podstawie chwilowych wartości momentu $M(t)$ rejestrowanego w odstępach 1 s na wale granulatora w okresie nawilżania i granulacji wyznaczano chwilowe momenty jednostkowe (na jednostkę masy wsadu) $M_u(t)$ z zależności (9.5) i (9.6): dla okresu nawilżania:

$$M_u(t) = \frac{M(t) - M_j}{m_s + Q_w \cdot \rho_w \cdot t_n} \quad (9.5)$$

dla okresu granulacji po nawilżaniu:

$$M_u(t) = \frac{M(t) - M_j}{m_b} \quad (9.6)$$

gdzie: $M(t)$ – chwilowa wartość momentu na wale granulatora, Nm,

M_j – moment biegu jałowego (na pusty aparat), Nm,

m_s – masa suchego wsadu ziarnistego, kg,

m_b – masa nawilżonego wsadu, kg,

Q_w – natężenie dostarczania cieczy, m³/s,

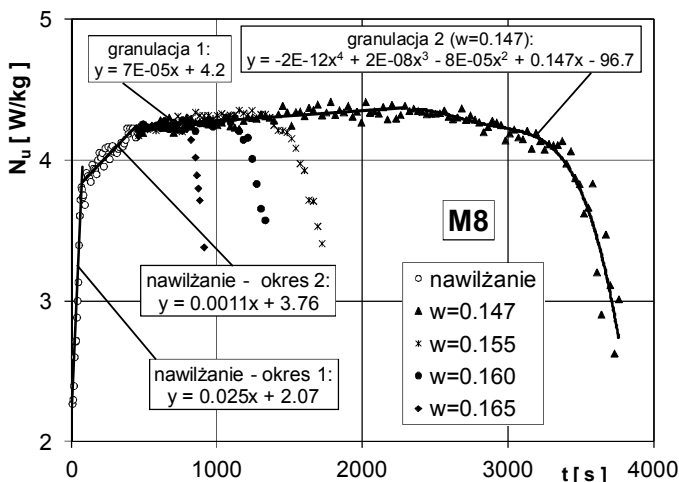
ρ_w – gęstość cieczy, kg/m³,

a następnie chwilowe jednostkowe zapotrzebowanie mocy $N_u(t)$ z równania (9.7)

$$N_u(t) = M_u(t) \cdot \omega \quad (9.7)$$

Na rys. 9.5. przedstawiono przykładowo zmiany zapotrzebowania mocy w czasie dla pełnego cyklu granulacji (etapów nawilżania i granulacji) dla wybranego surowca ziarnistego, przy różnych, założonych wartościach wilgotności granulowanego wsadu.

Przedstawiona na rys. 9.5. zmiana wartości mocy jednostkowej w czasie procesu ma charakterystyczny przebieg. Na początku okresu nawilżania występuje szybki prostoliniowy wzrost zapotrzebowania mocy (segment 1), a następnie szybkość wzrostu wyraźnie maleje (segment 2).



Rys. 9.5. Zmiana zapotrzebowania mocy podczas granulacji (źródło: [9.13])

Fig. 9.5. Change of power demand during granulation (Source: Ref. [9.13])

W początkowym okresie granulacji, po zakończeniu etapu nawilżania (granulacja 1), zależność $N_u(t)$ jest również zbliżona do prostoliniowej, natomiast pod koniec tego okresu obserwuje się pewne zakrzywienie tej zależności (granulacja 2).

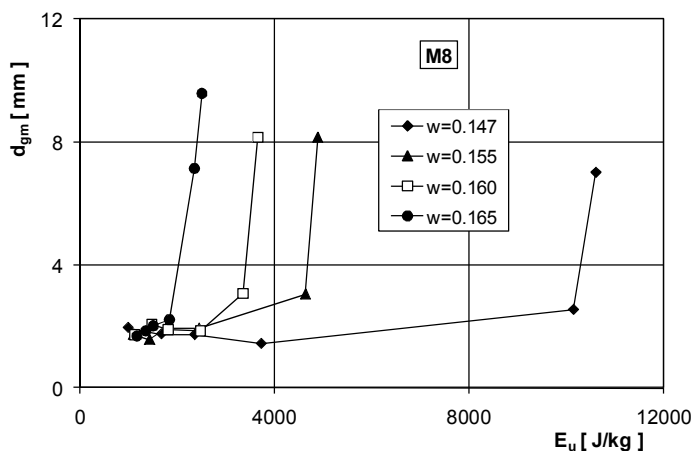
Do opisu zmian zapotrzebowania mocy w poszczególnych etapach procesu zastosowano funkcje liniowe oraz wielomiany. Po ich scałkowaniu w odpowiednich granicach czasowych, zgodnie z równaniem (9.8), otrzymano jednostkowe zużycie energii (na jednostkę masy wsadu) w poszczególnych okresach procesu.

$$E_u(t) = \int_{t_0}^{t_1} N_u(t) dt \quad (9.8)$$

Na rys. 9.6 przedstawiono przykładowo zależność średniego rozmiaru cząstek granulowanego wsadu od jednostkowej energii, koniecznej do wytworzenia cząstek produktu, dla wybranego składu ziarnowego surowca (M8) i dla różnych wilgotności granulowanego wsadu w .

Z rys. 9.6. wynika, że energia konieczna do przetworzenia złoża w granulaty o określonych rozmiarach cząstek wyraźnie zależy od ilości cieczy wiążącej dostarczonej na etapie nawilżania (wilgotności wsadu w). Wzrost wilgotności wsadu (w zakresie dobranym dla każdego składu ziarnowego surowca) powoduje znaczne obniżenie energii koniecznej do wytworzenia granulatu. Już niewielki

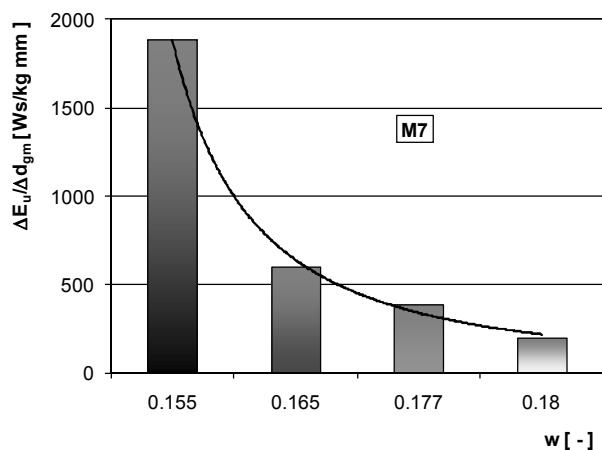
wzrost zawartości cieczy wiążącej powoduje znaczne (nawet kilkukrotne) obniżenie energii koniecznej do wytworzenia produktu.



Rys. 9.6. Zużycie energii na wzrost rozmiarów granul (źródło: [9.13])
 Fig. 9.6. Energy input for the granule size growth (Source: Ref. [9.13])

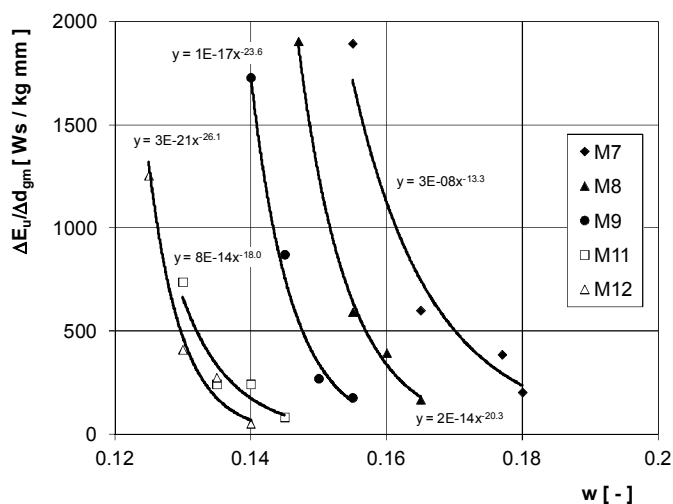
W okresie nawilżania złoża uzyskano porównywalne nakłady energetyczne dla różnych składów ziarnowych surowca i różnych założonych wilgotności wsadu. Również średni wymiar ziaren wsadu uzyskany po tym okresie jest bardzo zbliżony i niewiele zależy od składu ziarnowego surowca i wilgotności złoża. Oba te parametry mają jednak istotny wpływ na przebieg II etapu (granulacji) oraz na szybkość zmian właściwości granulowanego wsadu. Wpływają one bezpośrednio na wzajemne oddziaływania między poszczególnymi cząstkami wsadu, a także na oddziaływania między złożem i ściankami aparatu, co decyduje o charakterze ruchu przesypującego się w bębnie nawilżonego materiału. Jest to związane ze zmianą właściwości nawilżonego złoża i powstającego granulatu, od których zależy charakter ruchu wsadu i związany z nim moment konieczny do zapewnienia cyrkulacji złoża, niezbędnego do zaistnienia mechanizmów formowania, wzrostu i zagęszczania aglomeratów.

Przykładowe porównanie jednostkowego zużycia energii na przyrost średniego rozmiaru granul dla różnych zawartości cieczy wiążącej, dla wybranego składu ziarnowego surowca przedstawiono na rys. 9.7, a dla wszystkich badanych składów granulometrycznych surowca ($M7 \div M12$) na rys. 9.8.



Rys. 9.7. Nakłady energii na jednostkowy przyrost średniego rozmiaru granul (źródło: [9.13])

Fig. 9.7. Energy input for unit growth of mean granule size (Source: Ref. [9.13])



Rys. 9.8. Nakłady energii na jednostkowy przyrost średniego rozmiaru granul (źródło: [9.13])

Fig. 9.8. Energy input for unit growth of mean granule size (Source: Ref. [9.13])

Punkty doświadczalne uzyskane dla poszczególnych surowców można z dobrą dokładnością przybliżyć funkcjami potęgowymi.

Wpływ średniego wymiaru ziaren surowca i wilgotności wsadu na nakłady energetyczne odniesione do jednostkowego przyrostu średniego wymiaru ziaren produktu w etapie granulacji opisano funkcją potęgową dwóch zmiennych:

$$\frac{\Delta E_u}{\Delta d_{gm}} = 1.26 \cdot 10^{-7} \cdot d_s^{-6.9} \cdot w^{-18.5} \quad (9.9)$$

Wartości wykładników potęg w równaniu (9.9) wskazują na bardzo duży wpływ wilgotności wsadu, i nieco mniejszy średniego wymiaru ziaren surowca na wartość nakładów energetycznych koniecznych na przyrost rozmiarów granulek.

Oznacza to, że już nawet bardzo niewielki przyrost masy dodanej cieczy zwilżającej (w zakresie dobranym dla każdego składu ziarnowego surowca) powoduje znaczne obniżenie nakładów energetycznych niezbędnych na przetworzenie nawilżonego materiału proszkowego w granulaty o określonych właściwościach (rozmiarach, porowatości, wytrzymałości). Energia przetwarzania drobnoziarnistego złoza w granulaty jest wykorzystywana nie tylko na procesy tworzenia związane z powstawaniem, wzrostem, a także konsolidacją aglomeratów, ale również na procesy destrukcyjne zachodzące w przesypującym się złożu, a jej część zamieniana jest na ciepło. Rozdzielenie jej na poszczególne, zachodzące równolegle zjawiska nie jest możliwe. Dobierając jednak dla danego składu ziarnowego surowca odpowiednią ilość cieczy zwilżającej (wilgotność wsadu), można osiągnąć znaczne oszczędności energetyczne w procesie przetwarzania proszku w granulaty.

W procesie granulacji określonego materiału drobnoziarnistego pojawia się każdorazowo problem optymalizacji nakładów koniecznych do wytworzenia produktu o określonych, najbardziej korzystnych właściwościach, takich jak wielkość granulek, skład ziarnowy, jednorodność składu, porowatość, wytrzymałość mechaniczna, zawartość środka wiążącego, rozpuszczalność w cieczach itp. Dodanie do materiału drobnoziarnistego większej ilości cieczy zwilżającej wpływa na skrócenie wymaganego czasu granulacji, a przez to na obniżenie nakładów energetycznych na wytworzenie granulatu, ale powoduje również zmianę właściwości otrzymanego produktu, w tym zwiększenie zawartości wilgoci w granulach. Produkt końcowy wymaga najczęściej usunięcia dodanej cieczy wiążącej, stąd konieczność dostarczenia większej ilości energii cieplnej na odparowanie. Wzrost wilgotności wsadu może również wywołać pewne zakłócenia w przebiegu procesu granulacji, związane z przewilżeniem złoza (przywieranie materiału do ścianek granulatora). Ma to szczególnie istotne znaczenie dla materiałów, dla których proces granulacji przebiega prawidłowo w wąskim przedziale wilgotności.

Zwiększanie zawartości cieczy w pobliżu górnej wartości zakresu zmian wilgotności może wskutek szybkiego wzrostu rozmiarów granul utrudniać kontrolę procesu i prowadzić do nadmiernego wzrostu cząstek.

Wielkością, która może być pomocna w kontroli zachodzącego w aparacie procesu granulacji, jest moment obrotowy mierzony na wale granulatora. Ciągła obserwacja zmian jego przebiegu pozwala na bieżącą ocenę przebiegu procesu granulacji [9.14].

9.1. Literatura

- [9.1] Z.B. Kantorowicz, Maszyny przemysłu chemicznego, PWT, Warszawa 1959.
- [9.2] W.I. Koroticz, Dwiżenije sypucziwio materiała wo wraszczajuszczems barabanie, Stal, 8 (1961) 680-686.
- [9.3] Y. Oyama, Studies on Mixing of Binary System of Two Size by Ball Mill Motion, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) No 951, 37 (1940) 17-29.
- [9.4] Y. Oyama, K. Ayaki, Mixing of Particulate Solids, Kagaku Kogaku, 20 (1956) 148-155.
- [9.5] P. Kłassien, I. Griszajew, Podstawy techniki granulacji, WNT, Warszawa 1989.
- [9.6] A. Heim, T. Gluba, B. Kochański, A. Obraniak, T. Załuga, Kształt przekroju poprzecznego warstwy ziarnistej w bębnie obrotowym, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 1, (1995) 95-116.
- [9.7] A. Heim, T. Gluba, B. Kochański, A. Obraniak, T. Załuga Warunki pracy bębna obrotowego z wypełnieniem ziarnistym, XIV Ogólnopolska Konferencja Teorii Maszyn i Mechanizmów Gdańsk/Gdynia (1994), 223-28.
- [9.8] T. Gluba, A. Heim, B. Kochański, A. Obraniak, T. Załuga, Badania dynamiki wsadu ziarnistego w obrotowym bębnie, XV Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynierii Chemicznej i Procesowej Gdańsk 1995, tom I.
- [9.9] A. Heim, T. Gluba, A. Obraniak, Zapotrzebowanie mocy do napędu granulatora bębnowego, V Ogólnopolskie Sympozjum GRANULACJA, Puławy 1995.
- [9.10] J. Mellmann, The transverse motion of solids in rotating cylinders – forms of motion and transition behaviour. Powder Technology, 118 (2001) 251-270.
- [9.11] T. Gluba, A. Heim, A. Obraniak, Driving torque in the process of drum granulation CHISA 2000, Prague.
- [9.12] T. Gluba, Drum granulation conditions for raw material with different particle size distributions, Handbook of Conveying and Handling of Particulate Solids, Elsevier Science B.V., 2001, 717-723.
- [9.13] T. Gluba, The energy of bed processing during drum granulation, Chemical Engineering and Processing 44 (2005) 237-243.
- [9.14] A. Heim, T. Gluba, A. Obraniak, Moment obrotowy, jako wskaźnik realizacji procesu granulacji bębnowej; Inż. Apar. Chem.; 42(34); z. spec. 3, s. 60-61; 2003.

10. PODSUMOWANIE

Granulacja jest procesem przetwarzania materiałów proszkowych lub pylistych w większe cząstki (aglomeraty, granule) zachowujące podstawowe właściwości fizyczne ziaren surowca wyjściowego. Łączenie ziaren surowca w większe skupiska jest możliwe tylko wtedy, gdy zaistnieją odpowiednio duże siły wiążące poszczególne cząstki materiału. Najczęściej są to siły wywołane obecnością cieczy wiążącej w przetwarzanej masie surowca drobnoziarnistego.

Granulowane złożę stanowi układ trójfazowy, zawierający ziarna ciała stałego, ciecz wiążącą oraz powietrze. Oddziaływania pomiędzy poszczególnymi fazami takiego układu są zależne od właściwości każdej z nich, a także od ich wzajemnego powinowactwa.

Jedną z podstawowych właściwości każdego zbioru ziaren jest jego skład granulometryczny, którego zdefiniowanie i opis są dość złożone. Stosunkowo prosty i dokładny opis można uzyskać przez zastosowanie teorii momentów statystycznych. Wykorzystanie momentów zwykłych i centralnych pozwala precyzyjnie opisać skład ziarnowy danego materiału, a także porównywać różne rozkłady granulometryczne. Dotyczy to zarówno drobnoziarnistych surowców poddawanych procesowi granulacji, jak i wytworzonego granulatu.

Badania wpływu szeroko pojętego składu ziarnowego surowca na warunki prowadzenia procesu mokrej granulacji i właściwości otrzymanego produktu są prezentowane w literaturze bardzo rzadko. Parametrem, który jest wykorzystywany do charakteryzowania składów ziarnowych jest najczęściej średni rozmiar ziaren materiału. Stosowanie tylko tego jednego parametru nie pozwala jednak na dokładniejszą ocenę wpływu uziarnienia surowca na przebieg procesu granulacji.

Wyniki badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy wykazały, że w procesie mokrej granulacji prowadzonej w obrotowym bębnie skład ziarnowy surowca istotnie wpływa na warunki procesu i w rezultacie na właściwości otrzymanego granulatu. Porównywanie wpływu różnych, dowolnych składów ziarnowych tego samego materiału jest bardzo utrudnione z uwagi na zbyt dużą liczbę zmiennych parametrów składu. W celu ograniczenia ich liczby jako surowce do granulacji stosowano modelowe materiały drobnoziarniste (mączkę dolomitową) o dobranych, ściśle określonych parametrach składu ziarnowego. Pozwoliło to na ocenę wpływu wielkości ziaren surowca, charakteryzowanych ich średnim rozmiarem (momentem zwykłym pierwszego rzędu) na przebieg procesu i właściwości wytworzonego granulatu.

W procesie mokrej granulacji decydujący wpływ na cały proces odgrywają warunki dostarczania cieczy wiążącej do materiału ziarnistego i związana z nimi nukleacja.

Stwierdzono, że istnieje korelacja między ilością dostarczonej cieczy wiążącej, rozproszaniem strugi cieczy a rozmiarami cząstek granulowanego surowca. Szybkość przetwarzania materiału proszkowego w granulat rośnie wraz ze wzrostem ilości dostarczonej cieczy wiążącej (w określonym dla danego surowca zakresie

zmian). Wymagany dla prawidłowego przebiegu granulacji stopień saturacji cieczy we wsadzie rośnie ze wzrostem średniego rozmiaru cząstek surowca.

Stwierdzono, że przy ustalonym stopniu saturacji wsadu czas konieczny do przetworzenia surowca w granulę mocno zależy zarówno od wielkości ziaren materiału proszkowego, jak i wielkości kropeł cieczy nawilżającej. Przy nawilżaniu złoża za pomocą pneumatycznych dysz rozpyłowych czas wymagany do zgrnulowania wsadu wyraźnie maleje ze wzrostem rozmiarów kropeł cieczy wiążącej i rośnie ze wzrostem wielkości cząstek surowca.

Dla materiałów o różnej wielkości ziaren nawilżanych kroplami o różnych rozmiarach ich wzajemne relacje rozmiarowe można opisać wykorzystując powierzchnie właściwe obu składników. Stwierdzono, że iloraz powierzchni właściwej kropeł do powierzchni właściwej ziaren surowca, charakteryzujący rozwinięcie powierzchni kontaktu cieczy i ziaren materiału, dobrze opisuje szybkość zmian zachodzących w granulowanym złożu zarówno na etapie tworzenia, jak i wzrostu aglomeratów. Szybkość przyrostu średniego rozmiaru zarodków granul na etapie nawilżania, jak również średniego rozmiaru granul na etapie granulacji po nawilżaniu wyraźnie maleją ze wzrostem wartości ww. ilorazu powierzchni właściwych.

Stwierdzono, że wpływu ilości dodanej cieczy wiążącej (wilgotności wsadu) na proces granulacji nie da się oddzielić od wpływu stopnia rozproszenia strumienia cieczy (wielkości kropeł) i proces nawilżania należy traktować kompleksowo. Stopień rozproszenia strumienia cieczy wiążącej ma istotny wpływ na zakres zmian wilgotności wsadu gwarantujący właściwy przebieg granulacji. Wzrost wielkości kropeł cieczy wiążącej podawanej dyszami rozpyłowymi prowadzi do przesunięcia zakresu zmian wilgotności w kierunku mniejszych wartości, a jednocześnie nieco zawęża szerokość tego zakresu. Wpływ obu parametrów nawilżania na warunki granulacji drobnopiękistego wsadu opracowano w formie mapy obszarów granulacji, na której wyodrębniono trzy zakresy o odmiennym przebiegu granulacji wsadu po okresie nawilżania. W obszarze granulacji zarówno przyrost wilgotności złoża, jak i rozmiarów kropeł cieczy wiążącej prowadzi do wzrostu szybkości przyrostu wymiarów granul.

W trakcie granulacji w przesypującym się złożu poszczególne cząstki zderzają się ze sobą oraz ze ściankami urządzenia, co prowadzi zarówno do wzrostu rozmiarów granul, jak i do systematycznego zagęszczania ich struktury.

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że największy wpływ na szybkość zagęszczania ziaren w granulach wytworzonych z materiałów o różnych składach ziarnowych ma wzrost ilości cieczy dodanej do złoża na etapie nawilżania, a nieco mniejszy przyrost rozmiarów ziaren. Zmniejszanie się porowatości granul w trakcie procesu wywołuje wzrost udziału cieczy w ich przestrzeniach międzyziarnowych, czyli wzrost saturacji cieczy w granulach. Szybkość przyrostu saturacji cieczy w granulach zależy od warunków nawilżania złoża: wilgotności wsadu i wielkości podawanych kropeł cieczy.

Stwierdzono, że warunki nawilżania złoża mają również bardzo duży wpływ na wytrzymałość mechaniczną granul w stanie wysuszonym. Wzrost ilości dodanej cieczy wiążącej, w dobranym dla każdego składu ziarnowego surowca zakresie, prowadzi do powstania granul o większej wytrzymałości na ściskanie. W odniesieniu do składu ziarnowego surowców stwierdzono, że przy takiej samej wartości saturacji cieczy w złożu wytrzymałość granul obniża się ze wzrostem średniego rozmiaru ziaren surowca.

Przy ustalonej wartości saturacji cieczy we wsadzie, dla różnych składów ziarnowych surowca i nawilżaniu kroplami różnej wielkości, właściwości wytrzymałościowe otrzymanych granul można uzależnić od stopnia rozwinięcia powierzchni kontaktu obu mediów.

Stwierdzono, że poprzez odpowiedni dobór warunków nawilżania dla danego składu ziarnowego surowca można w znaczny sposób ograniczyć nakłady energetyczne konieczne do wytworzenia granulatu o pożądanych właściwościach (odpowiedniej wielkości cząstek, ich porowatości i wytrzymałości mechanicznej).

DRUM GRANULATION OF FINE-GRAINED MATERIALS WITH DIFFERENT GRAIN COMPOSITIONS

Summary

In the wet granulation process performed in the rotary drum, phenomena and the changes occurring at the interface of media involved in the tumbling of the wetted bed material have major impact on the process course and the properties of formed product. The interactions between individual grains of the material or some their sets depend on the characteristics of the media, in particular, on the grain composition of granulated material.

This paper provides the assessment of the impact of granulation process conditions on the properties of grain particles of product obtained from fine-grained materials with different grain compositions, prepared on the basis of the results of own research and data from subject literature.

In the first part of this work the basic properties of granulated materials and the methods for their determination are characterized.

The next chapter presents the state of knowledge concerning the mechanisms of formation and agglomerates growth. The kinetics of nuclei formation and issues concerning the relationship between binding liquid and fine material are discussed here. Moreover, growth models applying to the nucleation stage and to the further growth of granules via their coalescence, abrasion and layering are presented in this part.

Chapter 4 contains the description of model fine-grained materials used in experimental studies, methods of their preparation and also their basic physical properties. It also describes the equipment used in the study and presents the choice of bed wetting conditions during the granulation process.

Chapter 5 presents the results of the study of agglomerates growth kinetics in the process of drum granulation of various fine-grained materials in different process conditions. The influence of bed wetting conditions (batch moisture content, wetting intensity, binding liquid droplet size) on both the process course and the granulometric composition of the processed batch is described. The map of granulation regions which distinguishes three different areas of the process course depending on the batch moisture and binding liquid droplets size has been suggested.

Chapter 6 is devoted to the assessment of the porosity of the agglomerates formed in the process of wet granulation of materials with different grain sizes and during which different conditions of batch wetting are used. It presents the relations describing the rate of grains concentrations during granulation as a function of both batch moisture content and the mean material grains size. The energy input required for the unit increase in the grains density of granules formed from the material with different grain sizes, depending on batch moisture is specified here.

Chapter 7 presents the results of the study of bulk density of granulate obtained from different raw materials with the use of different wetting conditions. The analysis of changes in bulk density of granulated deposits during the process, which takes into consideration the changes in the grain composition of the batch as well as grains concentration in granules, is presented here.

Chapter 8 presents the study of granules mechanical strength. The methods of strength tests, as well as the means of destruction of granules with different physical properties are described. The experimental part presents the results of compressive strength test for individual granules, in a dried state, which were formed in the process of wet drum granulation with different process parameters. The analysis of the impact of grain composition of granulated material and the conditions of its wetting on the forces and compressive stress which lead to the destruction of the granules with definite dimensions were conducted. The paper also presents the results of granule strength analysis performed with the use of the abrasion test.

Chapter 9 presents the issues related to the dynamics of batch tumbling in the rotary drum. On the basis of the instantaneous torque values registered on the granulator shaft, the power demand in the particular phases of the granulation process, and the unit energy consumption required for the processing of wetted batch into granules have been determined. The influence of mean grain size of raw material and batch moisture content on the energy input relating to a unit increase in mean size of granules have been assessed.

CHARAKTERYSTYKA ZAWODOWA AUTORA

Tadeusz Gluba ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Politechniki Łódzkiej w 1973 r., uzyskując tytuł magistra inżyniera mechanika w specjalności Aparatura Przemysłowa. Po ukończeniu studiów rozpoczął pracę w Instytucie Inżynierii Chemicznej Politechniki Łódzkiej jako nauczyciel akademicki, pracując kolejno na stanowiskach: asystenta stażysty, asystenta i starszego asystenta. W 1982 r. obronił pracę nt. "Wpływ parametrów procesu granulacji bębnowej na wytrzymałość granulek", której promotorem był doc. dr hab. inż. Andrzej Heim i uzyskał stopień naukowy doktora nauk technicznych w zakresie inżynierii chemicznej i procesowej. W tym samym roku został zatrudniony na stanowisku adiunkta, na którym pracuje do chwili obecnej.

Przedmiotem zainteresowań zawodowych są zagadnienia związane z procesami przetwórczymi materiałów ziarnistych, a w szczególności z procesem aglomeracji proszków w granulacjach przesypowych.

Jest autorem bądź współautorem 121 prac naukowych opublikowanych w czasopiśmie krajowych i zagranicznych, a także 118 prac prezentowanych na konferencjach krajowych i zagranicznych. Jest również współautorem 7 patentów, 1 skryptu i 2 rozdziałów w monografiach.

Był kierownikiem projektów badawczych KBN Nr 3T09C 032 12, realizowanego w latach 1997-2000, Nr 4 T09C 023 22, realizowanego w latach 2002-2005 oraz projektu badawczego własnego MNiSW nr N N209 096135 wykonywanego w latach 2008-2011. Był również wykonawcą innych projektów badawczych KBN i obecnie trwającego projektu badawczego rozwojowego.

W 1984 r. uzyskał uprawnienia Rzeczoznawcy przy zarządzie Głównym NOT w zakresie Aparatury Chemicznej.

W ramach zajęć dydaktycznych w Politechnice Łódzkiej prowadzi wykłady, ćwiczenia, laboratoria i projektowanie z następującej tematyki: Rysunek techniczny i maszynowy, Podstawy konstrukcji maszyn, Maszynoznawstwo chemiczne, Podstawy mechaniki i wytrzymałości materiałów, Eksploatacja urządzeń, Operacje z udziałem ciała stałego, Materiały ziarniste.

Był promotorem kilkudziesięciu prac dyplomowych magisterskich i inżynierskich z dziedziny – operacje z materiałami ziarnistymi, a także opiekunem studentów w czasie praktyk krajowych i zagranicznych.

W latach 1982-2002 był pełnomocnikiem Dziekana Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska PŁ ds. domów studenckich, od roku 1990 opiekunem studentów obcokrajowców, a w latach 2002-2006 pełnomocnikiem Dziekana ds. pomocy materialnej dla studentów.

W latach 1988-1991 oraz 1999-2001 był członkiem Rady Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska.

Za działalność naukową, dydaktyczną i organizacyjną był wielokrotnie nagradzany przez JM Rektora PŁ i Dziekana Wydziału, a także odznaczony Srebrnym Krzyżem Zasługi, odznaką Zasłużony dla Politechniki Łódzkiej oraz Medalem Komisji Edukacji Narodowej.

