

PIOTR RADOMSKI, ANDRZEJ JAROSIŃSKI\*

WYZNACZANIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ  
MATERIAŁÓW ZIARNISTYCH  
W ASPEKTCIE STOSOWANIA JEJ WIELKOŚCI  
W WYBRANYCH PROCESACH TECHNOLOGICZNYCH

DETERMINATION OF SPECIFIC SURFACE AREA  
OF THE GRANULAR MATERIALS IN ASPECT OF ITS USE  
IN SELECTED TECHNOLOGICAL PROCESSES

Streszczenie

W artykule dokonano porównania wybranych metod wyznaczania powierzchni właściwej materiału ziarnistego. Zwrócono uwagę na zasady oznaczania powierzchni właściwej ze składu ziarnowego. Ustosunkowano się do wyboru metod określania powierzchni właściwej materiałów ziarnistych.

*Słowa kluczowe: powierzchnia właściwa, porowatość*

Abstract

Selected methods of specific surface area determination of the granular material were compared in this paper. Specific surface area was examined for different material granulations. The methods of specific surface area determination were analyzed and discussed for different grain size materials.

*Keywords: surface area, porosity*

\* Mgr inż. Piotr Radomski, dr hab. inż. Andrzej Jarosiński, prof. PK, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Wielkościami stosowanymi do opisu materiałów ziarnistych są zazwyczaj skład ziarnowy względnie powierzchnia właściwa. Z punktu widzenia licznych procesów technologicznych znajomość tych parametrów odgrywa istotną rolę. Przykładem mogą być takie gałęzie przemysłu, jak: przemysł chemiczny, w tym kataliza, hydrometalurgia, metalurgia proszków, przemysł cementowy, czy przeróbka surowców mineralnych. Powierzchnia właściwa determinuje właściwości powierzchniowe materiału, z czym wiąże się energia powierzchni, a z nią reaktywność, w tym adsorpcja lub chemisorpcja. W przeróbce surowców mineralnych skład ziarnowy lub powierzchnia właściwa rzutuje na jego podatność na różne rodzaje wzbogacania np. na flotację. Ponadto znajomość składu ziarnowego jest istotna w licznych operacjach jednostkowych np. filtracja, krystalizacja, suszenie, odpylanie gazów itp.

Na ogół ziarna materiałów drobnoziarnistych mają kształt nieregularny wykazując morfologię igiełkową, słupkową, płytkową. Rzadziej występują w postaci brył sferycznych. Ponadto z uwagi na molekularną budowę materii oraz fraktalną naturę rzeczywistych substancji stałych definicja powierzchni nie jest w pełni jednoznaczna. Z tych też względów występują trudności w jednoznacznym zdefiniowaniu charakterystycznego wymiaru liniowego ziarna w tym też powierzchni właściwej. Wybór metody wyznaczania powierzchni właściwej, szczególnie dla materiałów drobnoziarnistych o skomplikowanej morfologii, odgrywa istotną rolę.

Powierzchnie właściwą można określać na podstawie dowolnie wybranej analizy składu ziarnowego, a obliczanie sprowadza się do zsumowania powierzchni wszystkich elementów na drodze bezpośredniej lub z zastosowaniem równań aproksymacyjnych opisujących skład ziarnowy.

Do innej grupy metod pomiarowych powierzchni właściwej jako wielkości fizykochemicznej należą metody, w których wykorzystuje się różne zjawiska fizyczne. Każda więc metoda pomiarowa opiera się na innych zasadach.

W pracy tej skoncentrowano się na ocenie wyznaczania powierzchni właściwej na podstawie składu ziarnowego otrzymanego z dowolnej analizy ziarnowej oraz poprzez pomiary bezpośrednie. Zwrócono uwagę na możliwości porównania wyników oznaczeń bezpośrednich z rezultatami obliczonymi na podstawie składu ziarnowego.

## 2. Wyznaczanie powierzchni właściwej z analizy składu ziarnowego

Przez powierzchnię właściwą  $S_w$  materiału drobnoziarnistego rozumie się powierzchnię przypadającą na jednostkę jego masy. Znajomość składu ziarnowego materiału zezwala na obliczanie powierzchni właściwej ze znanego w literaturze [1] wzoru

$$S_w = \frac{6}{\rho} \cdot \frac{1}{d} \quad (1)$$

Jeżeli masa ziaren o średnicy  $d$  wynosi  $dG$ , to sumaryczną powierzchnię ziaren wyraża wzór

$$dS = \frac{6}{\rho} \cdot \frac{1}{d} dG \quad (2)$$

Uwzględniając zależność pomiędzy masą a wychodem ziaren o średnicy  $d$ , powyższa zależność sprowadza się do wyrażenia

$$dS = \frac{0,06}{\rho} \cdot \frac{1}{d} dGd\gamma \quad (3)$$

odnosząc do jednostki masy otrzymuje się wzór na powierzchnię właściwą

$$S = \frac{0,06}{\rho} \cdot \int_0^{100} \frac{1}{d} d\gamma \quad (4)$$

Z powyższego wzoru wynika, że do wyznaczenia powierzchni właściwej wymagana jest znajomość zależności między  $d$  a  $d\gamma$ .

W praktyce do obliczania powierzchni właściwej stosuje się równanie przybliżone

$$S_w = \frac{6}{\rho} \cdot \sum_{i=1}^n k \cdot \frac{\gamma_i}{d_i} \quad (5)$$

gdzie:

- $\rho$  – gęstość materiału,
- $\gamma_i$  – zawartość procentowa (wychód)  $i$  klasy ziarnowej,
- $k$  – współczynnik kształtu ziarna,
- $n$  – liczba klas ziarnowych,
- $d_i$  – średnia wielkość ziarna.

Na ogół wyboru  $d_i$  dokonuje się w sposób arbitralny, stosując na przykład średnicę arytmetyczną. W przypadku szeregu klas ziarnowych o przeciętnych średnicach ziaren  $d_{i1}$ ,  $d_{i2}$ , ...,  $d_{in}$ , a wychody poszczególnych klas wynoszą odpowiednio  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , ...,  $\gamma_n$ , przeciętną średnicę zastępczą oblicza się addytywnie ze wzoru

$$d_z = \sum_{i=1}^n \gamma_i d_i \quad (6)$$

Wyznaczona powierzchnia będzie tym bliższa rzeczywistej, im węższe klasy ziarnowe wydzielono z badanego materiału. Dokładność wyznaczenia powierzchni właściwej według tej metody zależy od ilości klas ziarnowych oraz kształtu ziaren.

W pracy [2] zastosowano podobny sposób obliczenia powierzchni właściwej, w której postuluje się określenie zależności funkcyjnej między wychodem ziaren, a wielkością ziaren  $d_z$ . Skład ziarnowy materiału opisano za pomocą równania aproksymacyjnego Rosina-Rammlera-Benatta. Z uwagi na to, że całka opisująca powierzchnię właściwą jest nieefektywna to rozwiązać ją można poprzez rozwinięcie w szereg potęgowy. Autorzy tej pracy obliczali wartość powierzchni właściwej w rzeczywistych granicach całkowania korzystając z rozwinięcia równania w szereg Taylora.

### 3. Określanie składu granulometrycznego

Opracowano wiele metod określania składu granulometrycznego a ich podział oraz tok postępowania przy oznaczaniu uziarnienia podano między innymi w pracy [3]. Do konwen-

cyjnych metod zalicza się między innymi analizę sitową, mikroskopową, sedymentacyjną itp. Analiza sitowa jest najczęściej stosowaną metodą do scharakteryzowania materiału droбноziarnistego ze względu na szybkość analizy i jej prostotę. Należy zaznaczyć, że analiza sitowa ma ograniczone zastosowanie dla materiałów droбноziarnistych. Za graniczną wielkość otworów sita przyjmuje się 63  $\mu\text{m}$ . Powyższą analizę wykonuje się metodą mokrą bądź suchą zgodnie z normą PN-75/H-04933. Dla materiałów o niższym uziarnieniu można stosować metodę sedymentacyjną. Jednakże w tym przypadku za rozmiar wielkości ziarna uważa się średnicę Stokesa (średnica efektywna  $d_e$ ), która to wielkość nie odpowiada wielkości sitowej. Niemniej istnieje możliwość składania rozkładów wielkości ziaren otrzymanych z różnych metod pomiarowych [4]. Analizę sedymentacyjną wykonuje się według normy PN-75/H-04933 przy założeniu, że ziarno porusza się względem ośrodka ruchem laminarnym. Na ogół przepływ taki zachodzi dla wartości liczby Reynoldsa zawartej w przedziale 0,4–10 [5].

Szczególnie przydatne jest użycie analizatora IPS (Infrared Particle Sizer) umożliwiającego wyznaczenie składu ziarnowego w zakresie od 0,5  $\mu\text{m}$  w warunkach powietrzno-suchych. Zaletą tej metody w stosunku do metod mokrych jest zapewnienie stałych właściwości badanego materiału. Pomiar sprowadza się do wprowadzenia materiału przez dyszę wspomaganą ultradźwiękami do celi pomiarowej. Ziarna przecinające strumień światła ultraczernowego inicjują proporcjonalnie do swoich wymiarów sygnał który zlicza sonda pomiarowa. Program komputerowy zlicza poszczególne impulsy, a w konsekwencji wyznacza skład ziarnowy.

Do nowoczesnych urządzeń pomiarowych zalicza się także DL (dyfraktometr laserowy) umożliwiający oszacowanie składu ziarnowego materiału o uziarnieniu od 0,16  $\mu\text{m}$ . W tym przypadku materiał dostarczany jest w postaci zawiesiny. Źródłem światła jest laser helowo-neonowy o mocy 0,2 W [4, 6].

Do pomiarów klasyfikacji ziaren można stosować metody, w których wykorzystuje się różnicę ruchu ziaren w ośrodkach płynnych pod wpływem wypadkowej sił masowych i sił oddziaływania ośrodka. W przypadku ziaren bardzo drobnych od 1 do kilkunastu  $\mu\text{m}$  w toku analizy ziaren mogą wystąpić agregacja ziaren, ruchy dyfuzyjne cząstek itp., co ogranicza stosowanie tych metod dla materiałów bardzo droбноziarnistych. Łączeniu się ziaren w aglomeraty można odpowiednio przeciwdziałać poprzez zastosowanie odpowiedniego dyspergatora (np. pirofosforanu sodu). Dodatki takie stosuje się bezpośrednio przed pomiarem dodając je do wodnej zawiesiny substancji badanej. Można zastosować także inne techniki pomocnicze jak np. traktowanie zawiesiny ultradźwiękami.

Przydatną do oceny składu granulometrycznego, szczególnie materiałów droбноziarnistych, wydaje się dokonanie pomiarów za pomocą licznika Coulter Counter. Metoda ta opiera się na pomiarze oporności elektrolitu podczas przepływu ziaren przez kalibrowaną diafragmę [7]. Zaletą tej metody jest nieskomplikowany sposób wykonania pomiarów z dużą dokładnością, prostota wykonania pomiarów oraz duża dokładność przy stosunkowo krótkim czasie pomiaru, natomiast wadą pomiaru to ograniczenie jego przez wielkość diafragmy. Z tych też względów postuluje się dobór i wymianę diafragm, gdy wyznaczany skład granulometryczny dotyczy materiałów o szerokim zakresie uziarnienia.

Charakterystycznym wymiarem liniowym ziarna jest zazwyczaj średnica zastępcza, przez którą na ogół uważa się średnicę kuli mającej taką samą objętość, co dane ziarno. Niemniej należy pamiętać, że stosując różne techniki analizy ziarnowej otrzymuje się różne nieporównywalne wielkości opisujące realne wymiary ziaren. Wielkości te można jedynie porównywać, stosując odpowiednie przeliczniki. Z uwagi na nieregularny kształt ziaren rze-

czywistych istotne znaczenie mają: współczynnik kształtu ziaren i średnica ziaren określona w danych warunkach pomiarowych. Wartość współczynnika kształtu ziaren wyznacza się doświadczalnie.

Oprócz wyżej wspomnianych metod coraz częściej stosuje się nowoczesne metody do wyznaczania uziarnienia materiałów przy zastosowaniu nowoczesnych elektronicznych urządzeń pomiarowych wraz z komputerowym analizatorem obrazu umożliwiającym wyznaczanie rozkładu ziaren, średnią wielkość ziaren, kształtu itp. (np. analizatory IPS UA, AWK-3D [8]).

Charakterystykę materiału ziarnistego ilustrują krzywe składu ziarnowego jako procentowa zawartość poszczególnych klas ziarnowych w zależności od zastępczej średnicy ziaren. Do ilościowego opisu tych krzywych stosuje się wzory aproksymacyjne dla składu ziarnowego, a ich znajomość zezwala na wyznaczenie szeregu cech charakteryzujących materiał ziarnisty, w tym powierzchnię ziaren, ich objętość, parametr kształtu, parametr skali itp. W praktyce stosuje się różne wzory umożliwiające linearyzację krzywych ziarnowych. Przykładami takich równań są równanie Weibulla czy Rosina-Rammlera-Benetta. Równanie odnosi się do dystrybuanty składu ziarnowego (pozostałość na sicie)  $R$  i ma postać

$$R(d) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{d}{d_0} \right)^n \right] \quad (7)$$

gdzie:

- $d$  – średnica ziarna,
- $n$  – parametr kształtu,
- $d_0$  – parametr skali.

Nanosząc na wykres wartości pozostałości na sicie  $R$  i wymiary oczek sita  $x$  w układzie: oś odciętych podwójnie logarytmiczna  $\lg[\lg(100/R)]$ , oś rzędnych logarytmiczna  $\lg x$ , otrzymuje się prostą. Na podstawie uzyskanych diagramów siatki podwójnie logarytmicznej można określić powierzchnię właściwą badanego materiału ziarnistego. Takie diagramy wykorzystuje się do wyznaczenia powierzchni właściwej różnych produktów np. pyłu węglowego czy cementów portlandzkich [9]. Również w tym przypadku dokładność wyznaczania powierzchni związana jest ze współczynnikiem kształtu ziarna.

W pracy [10] przedstawiono zagadnienia sposobów aproksymacji krzywych składu ziarnowego oraz zasady wyznaczania powierzchni w oparciu o te rozkłady.

Na ogół w praktyce ma się do czynienia z ziarnami nieregularnymi. Wymaga to zdefiniowania średnicy nie sferycznych ziaren. W pracy [12] podano liczne przykłady interpretacji średnicy nieregularnych ziaren od definicji średnicy arytmetycznej do średnicy Martina. Opisy te przedstawiono w tabeli 1. Należy zaznaczyć, że w analizie kształtu ziaren istnienie szeregu sposobów definiowania tej wielkości co pozwala na różnorodną interpretację badanego materiału. Wybrane współczynniki kształtu ziaren przedstawiono między innymi w pracach [11, 12].

Jedną z nowoczesnych metod określania kształtu ziaren sprowadza się do interpretacji zdjęć z mikroskopu skaningowego stosując program Aphelion [13, 14].

Jednym z prostszych sposobów określania kształtu ziarna jest jego wyznaczenie w oparciu o rezultaty analizy ziarnowej, którą definiuje się jako stosunek różnicy między dziewięćdziesiątym, a dziesiątym percentylem, a medianą [15]. Zależność tą wyraża wzór (8).

$$k = \frac{(d_{90} - d_{10})}{d_{50}} \quad (8)$$

Opis średnicy nieregularnych ziaren [12]

Nazwa	Opis
Średnica arytmetyczna	Średnia arytmetyczna trzech wymiarów (długość, szerokość, wysokość) ziarna
Średnica geometryczna	Średnia geometryczna trzech wymiarów ziarna $(abc)^{1/3}$
Średnica harmoniczna	Średnia harmoniczna trzech wymiarów ziarna $\{1/3(1/a + 1/b + 1/c)\}^{-1}$
Średnica sitowa	Rozmiar kwadratowego oczka sita, przez które ziarno jeszcze przejdzie
Średnica sitowa	Średnia arytmetyczna rozmiaru sita, na którym zatrzymało się ziarno, i rozdziału sąsiedniego sita, przez które ziarno przeszło
Średnica powierzchniowa	Średnica kuli mającej taką samą powierzchnię jak rozpatrywane ziarno
Średnica objętościowa	Średnica kuli mającej taką samą objętość jak rozpatrywane ziarno
Średnica projekcyjna	Średnica kuli mającej taką samą powierzchnię rzutu na płaszczyznę jak ziarno oglądane w kierunku prostopadłym do płaszczyzny stabilności ziarna
Średnica hydrodynamiczna	Średnica kuli stawiającej taki sam opór jak cząstka przy ruchu cieczy o takiej samej lepkości przy tej samej prędkości
Średnica swobodnego opadania	Średnica kuli mającej taką samą gęstość i taką samą prędkość opadania jak cząstka w cieczy w takiej samej gęstości i prędkości
Średnica Stokesa	Średnica swobodnego upadku w laminarnym obszarze opadania $Re_{\text{cząstki}} < 0,2$
Średnica objętościowo-powierzchniowa	Średnica kuli mającej taki sam stosunek powierzchni do objętości jak ziarno
Średnica Fereta	Średnia wartość odległości pomiędzy parą równoległych stycznych do rzutu ziarna na płaszczyznę
Średnica Martina	Średnia długość cięciwy rzutu ziarna na płaszczyznę

Powszechnie do opisu krzywych składu ziarnowego stosuje się takie wzory, jak: Weibulla, Rosina-Rammlera-Benetta, Gaudina-Andrejewa czy dystrybuantę rozkładu logarytmiczno-normalnego. W pracy [16] zastosowano nieparametryczną metodę aproksymacji za pomocą szeregu Fouriera. Ocena statystyczna krzywych składu ziarnowego wskazuje, że najlepszą estymacją uzyskuje się opisując skład za pomocą szeregu Fouriera.

Reasumując z danych literaturowych można stwierdzić, że wyznaczanie powierzchni powyższą metodą jest poprawne i stosowane w praktyce, szczególnie przy założeniu, że z materiału badanego zostaną wydzielone wąskie klasy ziarnowe. Dodatkowo istnieje potrzeba dokonania analizy kształtu ziaren jako integralnej części badań składu ziarnowego materiału drobnodziarnistego. W przypadku szybkiego oznaczania powierzchni właściwej proponuje się wyznaczanie skumulowanej krzywej składu ziarnowego z uwzględnieniem kształtu ziarna wyznaczonego w oparciu o rezultaty analizy ziarnowej. Wyznaczanie współczynnika kształtu ziarna na podstawie analizy zdjęć z mikroskopii skaningowej jest dokładne lecz bardziej skomplikowane. Zaletą tego sposobu wyznaczania powierzchni materiałów drobnodziarnistych jest jego prostota.

#### 4. Bezpośrednie pomiary powierzchni właściwej

Do tej grupy metod pomiarowych należą metody przepływowe, adsorpcyjne czy metody porozymetryczne.

Pomiar powierzchni właściwej za pomocą metod przepływowych opiera się na właściwościach laminarnego przepływu typu Poiseuille'a przez warstwę laminarną.

Przepływ Poiseuille'a ma miejsce, gdy rozmiary porów w materiale są duże w porównaniu z wielkością średniej drogi swobodnej cząsteczki gazu. W przeciwnym wypadku mamy do czynienia z przepływem Knudsena. Teoretyczne równanie przepływu gazu przez warstwę porowatą nosi nazwę prawa Kozeny-Carmana i ma postać

$$U = \frac{B^3 \cdot \Delta p \cdot g}{(1-B)^2 \cdot \rho^2 \cdot K \cdot \mu \cdot L \cdot S^2} \quad (9)$$

gdzie:

- $U$  – prędkość przepływu gazu [m/s],
- $B$  – porowatość warstwy [bezwymiarowe],
- $\Delta p$  – różnica ciśnień [Pa],
- $g$  – przyspieszenie ziemskie [m/s<sup>2</sup>],
- $\rho$  – gęstość materiału [kg/m<sup>3</sup>],
- $K$  – stała dla materiału i przyrządu,
- $\mu$  – lepkość ośrodka [N·s/m<sup>2</sup>],
- $L$  – grubość warstwy proszku [m],
- $S$  – powierzchnia właściwa [m<sup>2</sup>/kg].

W oparciu o prawo Kozeny-Carmana opracowano różne metody pomiarowe powierzchni właściwej – bezpośrednie (aparat Lea-Nurse'a) lub pośrednie. Urządzenia te często są stosowane do pomiarów powierzchni właściwej materiałów wiążących [9, 17]. Wynika to z faktu, że czas trwania pomiaru jest krótki oraz z prostej obsługi aparatu.

Pomiar za pomocą aparatu Blaine'a prowadzi się dla substancji wzorcowej (proszek o znanej powierzchni właściwej), a następnie dla substancji, której wielkość powierzchni jest wyznaczana. Powierzchnię właściwą  $S_x$  badanego materiału oblicza się z proporcji

$$S_x : S_0 = t_x : t_0 \quad (10)$$

przy czym  $S_0$  i  $t_0$  oznaczają odpowiednio powierzchnię właściwą wzorca oraz czas przepływu powietrza przez powierzchnię wzorcową, zaś  $t_x$  czas przepływu powietrza przez badany materiał. Wartość powierzchni właściwej wzorca oznacza się np. aparatem Lea-Nurse'a lub inną metodą. Uzyskanie bezwzględnego oznaczenia powierzchni właściwej za pomocą aparatu Blaine'a wymaga przeprowadzenia dodatkowych obliczeń. Do obliczenia dokładnych wartości wymagana jest znajomość szeregu innych wielkości, takich jak porowatość, gęstość materiału, grubość pastylki. Pomiarów tych należy dokonać na innych specjalistycznym sprzęcie co jest niewątpliwie czasochłonne i kłopotliwe.

Kolejna metoda opiera się na uniwersalnej teorii adsorpcji przedstawionej przez Brunauer-Emmetta-Tellera (BET). Równanie izotermy BET, stosowane w pomiarach sprowadza się do postaci

$$\frac{p/p_0}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (11)$$

gdzie:

- $p$  – ciśnienie pomiaru [Pa],
- $p_0$  – prężność pary nasyconej adsorbowanego gazu, zwykle 760 mm Hg,



- $C$  – stała,  
 $V_a$  – objętość zaabsorbowanego gazu,  
 $V_m$  – objętość zaabsorbowanego gazu gdy powierzchnia adsorbera jest pokryta monomolekularną warstwą gazu.

Zasad oznaczenia tą metodą polega na oznaczeniu ilości zaadsorbowanego gazu w warstwie monomolekularnej na cząsteczkach badanej substancji w temperaturze wrzenia gazu i w próżni – przy ciśnieniu około 0,00133 Pa [18]. Powierzchnię właściwą określa się wzorem

$$S = a_m \cdot N_A \cdot w_m \quad (12)$$

gdzie:

- $a_m$  – pojemność monowarstwy [mol/g],  
 $N_A$  – liczba Avogadro –  $6,0228 \cdot 10^{23}$  [cząstek/mol],  
 $w_m$  – powierzchnia osiadania adsorbatu równa powierzchni płaskiej, przypadającej na jedną cząsteczkę w zwartej monowarstwie.

Pomiar wykonywany metodą BET jest bardzo czasochłonny i wymaga bardzo precyzyjnej aparatury, jednakże oznaczona tą metodą powierzchnia jest najbardziej zbliżona do rzeczywistej powierzchni całkowitej ziaren.

Do tej grupy metod zalicza się także metodę porozymetryczną. Metoda ta polega na oznaczeniu wielkości porów w danym materiale. Pomiar ten opiera się na zjawisku zachowania się cieczy niezwilżających w kapilarach. Do tego celu stosuje się rtęć (porozymetria rtęciowa). Charakterystykę porów ciała stałego można wyznaczyć przez określenie rozkładu objętości porów, wyznaczenie porowatości ogólnej oraz wyznaczenie wartości średnich promieni porów. Rozkład objętości porów wyznacza się bądź na drodze niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji gazów chemicznie biernych, względnie w procesie włączania pod wysokim ciśnieniem rtęci do porów danego materiału [19, 20]. Ciśnienie pod którym rtęć włączana jest do porów o danym promieniu, można wyliczyć na podstawie poniższego wzoru

$$p = \frac{2\delta \cos \Theta}{r} \quad (13)$$

gdzie:

- $p$  – ciśnienie, pod którym włączana jest rtęć [Pa],  
 $\delta$  – napięcie powierzchniowe rtęci [N/m],  
 $\Theta$  – kąt graniczny zwilżania [°],  
 $r$  – promień poru [ $\mu\text{m}$ ].

Z danych doświadczalnych uzyskanych metodą porozymetrii rtęciowej można określić sumaryczną objętość porów w funkcji promieni kapilar lub rozkład objętości porów. Z przyrostu objętości  $\Delta V$  rtęci wprowadzonej w wąskim przedziale promienia porów  $R$ , można określić przyrost efektywnie uwzględnionej powierzchni właściwej

$$\Delta S = \frac{2 \cdot \Delta V}{R} \quad (14)$$

następnie można obliczyć powierzchnie właściwą

$$S = \sum_{i=1}^n \Delta S_i \quad (15)$$



przy założeniu cylindrycznego kształtu porów. Poczynione założenia przyczyniają się do zawyżenia wartości otrzymanych wyników.

## 5. Wnioski

Wielkości powierzchni właściwej tego samego materiału, zmierzona różnymi metodami różnią się między sobą. Błąd ten powstaje na wskutek różnych założeń teoretycznych, na których oparto konstrukcje aparatu do pomiaru powierzchni właściwej oraz warunków brzegowych. Otrzymane z pomiarów wartości powierzchni właściwej są mniej lub bardziej umownymi wielkościami względnymi i zależą w dużym stopniu od metody pomiarowej.

Do prostych metod określania powierzchni właściwej należą sposoby oparte na analizie składu ziarnowego. Dokładność wyznaczania związana jest z doborem metod analizy. Uzasadnione jest łączenie rozkładów dla analizy sitowej (dla większych ziaren) z rozkładami dla analizy sedymentacyjnej. Rozkład łączony jest innego typu niż przyjęty rozkład dla analizy sitowej.

Do szczególnie prostych metod pomiarowych powierzchni należy zaliczyć metodę Blaine'a, ze względu na małe gabaryty i łatwość w użyciu. Niestety wyniki otrzymane za pomocą tej metody są niedokładne w stosunku do innych metod bezpośrednich. Z tych też względów wartości powierzchni można traktować jako wartości orientacyjne powierzchni właściwej. Dokładniejsze wartości powierzchni właściwej uzyskuje się stosując takie metody, jak: np. Lea-Nurse'a czy metody BET. Najdokładniejsze wartości powierzchni właściwej odpowiadającej powierzchni rzeczywistej uzyskuje się metodą BET. Jednakże pomiar powierzchni właściwej metodą BET czy porozymetryczną jest czasochłonny i wymaga skomplikowanej aparatury. Są to metody typowo laboratoryjne, ale zarazem najdokładniejsze.

Z analizy danych zamieszczonych w cytowanej w tej pracy literaturze można wnioskować, że wartości powierzchni właściwej wyznaczone na podstawie analiz składu ziarnowego są na ogół porównywalne. Wartości wyznaczone metodą IPS są zaniżone w stosunku do wartości powierzchni określonych za pomocą DL. Z danych literaturowych wynika możliwość szybkiego, wzajemnego przeliczania powierzchni wyznaczonymi tymi metodami. Zależność tę można skorelować równaniem prostym.

Metody bezpośrednie np. Blaine'a czy BET dają wartości powierzchni właściwej, które nie mogą być porównywalne z wynikami wyliczonymi z analizy składu ziarnowego. Wartości powierzchni właściwej określone metodą Blaine'a są wyższe w stosunku do wartości wyznaczonych metodą DL, ale są tego samego rzędu.

Wartości powierzchni uzyskane metodami adsorpcyjnymi czy porozymetryczną nie mogą być porównywalne do wartości określonymi innymi metodami.

Biorąc pod uwagę powyższe spostrzeżenia należy stwierdzić, że wartości powierzchni powinny być odnoszone do metody ich wyznaczania.

## Literatura

- [1] Synowiec J., *Projektowanie Technologiczne dla inżynierów chemików*, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1974.
- [2] Kordek J., Gawęda T., Kępy W., *Powierzchnia właściwa proszków, porównywanie wyników policzonych i zmierzonych metodami przepływowymi i adsorpcyjnymi*, Górnictwo i Geoinżynieria, z. 3, Kraków 2006, 147-154.

- [3] Bolewski A., Żabiński W., *Metody badań mineralów i skał*, Wyd. Geolog. Warszawa 1979.
- [4] Allen T., *Particle Size Measurement*, Chapman and Hall, London 1997.
- [5] Kordek J., Niedoba T., *Oznaczanie składu ziarnowego proszków-porównanie wyników otrzymanych różnymi metodami pomiarowymi*, *Górnictwo i Geoinżynieria*, z. 3/1, Kraków 2006, 155-163.
- [6] Kordek J., Niećwieja A., *Wpływ czynników regulacyjnych na wyniki analiz granulometrycznych wykonywanych laserowym miernikiem cząstek*, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, tom 13, CPPGSMiE PAN, Kraków 1997, 261-274.
- [7] Coulter Multisizer II, Reference Manual Coulter, 1999.
- [8] Kamiński S., Kamińska D., *Pomiar granulacji surowców w mineralurgii przy użyciu nowoczesnych elektronicznych urządzeń pomiarowych*, *Górnictwo i Geoinżynieria*, z. 4, Kraków 2009, 135-140.
- [9] Kurdowski W., *Poradnik technologa przemysłu cementowego*, Warszawa 1981.
- [10] Saramak D., Tumidajski T., *Rola i sens aproksymacji krzywych składu ziarnowego surowców mineralnych*, *Górnictwo i Geoinżynieria*, z. 3/1, Kraków 2006, 301-313.
- [11] Peszko B., Niedoba T., *Wpływ kształtu ziaren na łączny rozkład ich wielkości wyznaczony metodą licznika Coultera*, *Górnictwo i Geoinżynieria*, z. 4, Kraków 2009, 277-285.
- [12] Drzymała J., *Podstawy mineralurgii*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
- [13] Peszko B., Kordek J., Niedoba T., Krawczykowska A., *The analysis of shape coefficients for selected raw materials*, *Journal of Applied Sciences*, 7, 2007, 2084-2087.
- [14] Hayakawa O., Nakahira K., Natio M., Tsubaki J., *Experimental analysis of sample preparation conditions for particle size measurement*, *Powder Technology* 100, 1998, 61-68.
- [15] Natio M., Hayakawa O., Nakahira K., Mori H., Tsubaki J., *Effect on particle shape on the particle size distribution measured with commercial equipment*, *Powder Technology* 100, 1998, 52-60.
- [16] Niedoba T., Tumidajski T., *Aproksymacja krzywych składu ziarnowego za pomocą różnych metod statystycznych*, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Górnictwo*, z. 266, Gliwice 2005, 125-138.
- [17] Jarosiński A., *Correlation between specific surface area of anhydrite obtained from phosphogypsum and mechanical properties of anhydrite cement*, *Fiz. Prob. Mineralurgii*, 28, 1994, 153-158.
- [18] Rymon-Lipiński T., Zborowski J., *Fizykochemiczne metody badań w ceramice*, skrypt uczelniany nr 606, AGH, Kraków 1978.
- [19] Szymańska-Czaja M., *Porównanie metod pomiaru powierzchni właściwej materiałów drobno uziarnionych ze względu na zastosowanie tej wielkości w niektórych procesach technologicznych*, *Gospodarka surowcami mineralnymi*, tom 13, CPPGSMiE PAN, Kraków 1997, 197-204.
- [20] Czeremieskiej P.G., *Metody issledowania porostosti twierdych tiel*, *Energoatomizdat*, Moskwa 1985.