

A szubmikronos száraz keverőmalmi őrlés lehetőségei és problémái, 1. rész

RÁCZ ÁDÁM ■ Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet ■
ejtracz@uni-miskolc.hu

Érkezett: 2010.05.14. ■ Received: 14.05.2010. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2010.10>

Possibilities and problems of the submicron dry grinding in stirred ball mill (Part I)

Growing demand was shown for the products of fine- and ultrafine grinding by the industry. But the production of ultrafine products has several problems, firstly the big specific grinding energy demand. In these days it is unequivocal that the stirred media mills are one of the best equipments for ultrafine grinding. But the optimization of the process is necessary to carry out this procedure economically. The dry ultrafine grinding in stirred media mill is influenced by the following grinding parameters: mill geometry, parameters of the grinding media, grinding time, circumferential velocity of the rotor, ball filling ratio, material filling ratio, use of grinding aid. The biggest problem of the dry stirred ball milling is the aggregation or agglomeration of the particles and material sticking on the grinding media and the mill wall. The general aim is to optimize these parameters to diminish these sticking and agglomeration effects. The objective of this study was to overview the effects of the grinding parameters in case of dry stirred ball milling.

Keywords: ultrafine dry grinding, stirred media mill

1. Bevezetés

A finomörlés és ultrafinom (szubmikronos) őrlés iránt az elmúlt évtizedekben egyre növekvő igényt mutat az ipar. A nagy finomságú őrlémények előállításának több problémája is van, elsődlegesen a nagy fajlagos őrlési energiaszükséglet. A nagy finomságú őrlémények előállításához kezdetben az ásványelőkészítésben elterjedt berendezéseknek számító dobmalomokat, golyósmalmokat alkalmazták ezekre a feladatokra. Idővel viszont nyilvánvalóvá vált, hogy az ultrafinom (szubmikronos) tartományban történő őrléshez ezek a berendezések már nem alkalmazhatóak energiahatékonyan, így egyéb malomtípusok alkalmazása és kutatása került előtérbe. A nedves szubmikronos őrlésre leggyakrabban alkalmazott berendezések az ún. keverőmalmok. A keverőmalomokkal előállított nagy finomságú (<10 μm) termékekre elsősorban a gyógyszeripar, vegyipar, festékipar és kerámiaipar tart igényt. A száraz szubmikronos őrlés területén viszont az aggregáció, agglomeráció, betapadás, nagy fajlagos őrlési energiaigény miatt ez a kérdés eldöntetlen maradt. Jelen tanulmány erre a kérdésre keresi a választ, a száraz keverőmalmi őrlés lehetőségeit és problémáit vizsgálva. A cikk második részének témája a kutatási eredmények részletes bemutatása; az egyes paraméterek hatása az őrlémény szemcseméret-eloszlására, fajlagos felületére és az őrlés energiaigényére.

2. Keverőmalomi őrlés elméleti alapjai

Mára egyértelművé vált, hogy az ultrafinom és szubmikronos tartományában a keverőmalom egyike a legalkalmasabb berendezéseknek. A technológiák ipari körülmények közötti gazdaságosságának feltétele az üzemi paraméterek optimalizálása, ezek a malom geometriája, az őrlőtestek tulajdonságai, a malom üzemeltetési módja és paraméterei, valamint az őrlést segítő anyag használata. Ahhoz, hogy a fentebb írtak szerint gazdasá-

gossá tudjuk tenni a keverőmalmi őrlést fontos, hogy megértsük a berendezésben lezajló folyamatokat, és azokat elméleti úton megpróbáljuk leírni. *Kwade és szerzőtársai* [1, 2, 3] részletes leírást adtak ezen a téren, a következő megközelítést adták a keverőmalmi őrlésnek. Véleményük szerint a keverőmalmi őrlés hatékonysága alapvetően két fő tényezőtől függ:

- a feladás szemcséi vagy agglomerátumai milyen gyakran vannak igénybevételnek kitéve (igénybevételek száma),
- mekkora az igénybevételek mértéke (nagysága), intenzitása.

Igénybevételek száma

Szakaszos üzemű őrléskor az igénybevételek körülbelüli száma (SN), meghatározható az őrlőtestek ütközésének számából (N_c), a szemcse befogódásának és törésének valószínűségéből (PS) és a feladásban lévő szemcsék számából (N_p).

$$SN = \frac{N_c \cdot PS}{N_p}$$

Kwade és szerzőtársai [1, 2, 3] rámutattak arra, hogy a töltöttségi fok növelésével az őrlőtestek ütközése hatványozottan nő. Az őrlőtestek ütközési száma nedves őrlés esetén összefüggésben van még a szuszpenzió viszkozitásával, továbbá a termék finomságával is. A szemcse befogódásának és törésének valószínűsége több más tényezőtől is függ az őrlési módtól és az anyag törési viselkedésétől.

Igénybevételek mértéke, intenzitása

Az őrlés a keverőmalomokban egyrészt az őrlőtestek egymáshoz ütdésének következménye, vagyis a nagy sebességgel mozgó őrlőtestek nekiütődnek a kisebb sebességgel mozgóknak, az ekkor felszabaduló mozgási energia hasznosítható őrlésre. Másrészt az őrlőtér falának közelében az őrlőtestek nekiütődnek a falnak a centrifugális gyorsulás

RÁCZ ÁDÁM

(1985) 2008-ban végzett a Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Karán, előkészítéstechnikai mérnök szakon. Ugyanebben az évben felvételt nyert a Mikoviny Sámuel Földtudományi Doktori Iskolába, ahol jelenleg másodéves doktoranduszhallgató. Kutatási témája a száraz szubmikronos őrlés, kutatási témavezetője Prof. Dr. Csőke Barnabás.

következtében. Ebben a zónában a szemcsék az őrlőtestek nyomásának vannak kitéve. Mivel a centrifugális erő hatására kialakuló nyomás igénybevétele relatíve kicsi az őrlőtestek ütközéséből származó kinetikus energiához képest, így azt lehet mondani, hogy az igénybevétel intenzitása az őrlőtestek kinetikus energiájával arányos. Dezaggregálás és könnyen, illetve közepesen nehezen őrlhető kristályos anyagok esetén (pl. mészkő) az anyag rugalmassága sokkal kisebb, mint az őrlőtest rugalmassága, tehát ebben az esetben az őrlésre fordított energia nagysága nem függ az őrlőtest és a feladás anyagától. Ebben az esetben az őrlésre fordított energia arányos az őrlőtestek energiájával.

$$SI \propto SI_{GM} = d_{GM}^3 \cdot \rho_{GM} \cdot v_t^2$$

Ha a feladás anyagának rugalmassága közel azonos vagy nagyobb, mint az őrlőtest anyagának rugalmassága, abban az esetben már ezt is számításba kell vennünk. Kemény anyagok őrlésére a következőkkel lesz arányos az igénybevétel nagysága.

$$SI \propto SI_P = d_{GM}^3 \cdot \rho_{GM} \cdot v_t^2 \left(1 + \frac{El_P}{El_{GM}}\right)^{-1}$$

Az igénybevétel nagysága egy optimummal rendelkező paraméter. Optimumnak ebben az esetben azt nevezzük mikor az agglomerátumok szétesnek vagy a kristályos anyagok szétörnek. Ha az igénybevétel az optimumtól kisebb, az agglomerátumok és a kristályos anyagok ugyanúgy viselkednek, az igénybevétel növelésével nő a termék finomsága, fajlagos felülete. Azonban ha az igénybevétel nagyobb, mint az optimális, abban az esetben a két eset eltér egymástól. Az agglomerátumok esetén a termék finomsága tovább nem nő, mert már az agglomerátumok szétesnek. Kristályos anyagok esetén az egyre nagyobb igénybevétel hatására egyre finomabb lesz az anyagunk [1, 2, 3].

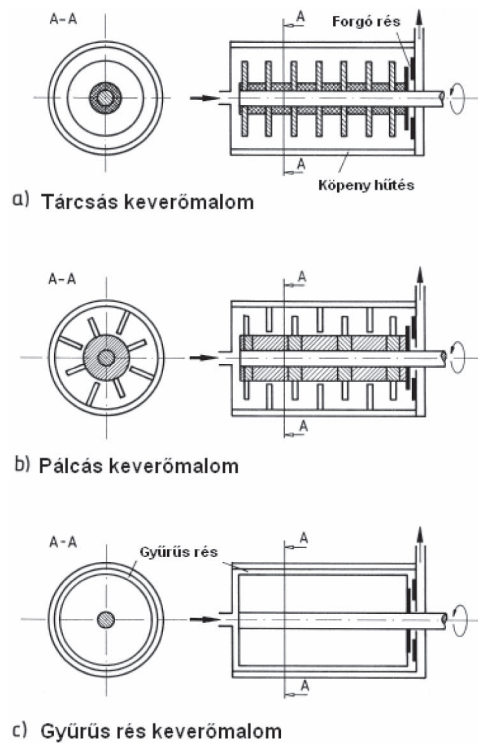
A fajlagos őrlési energia jelentősége

Az igénybevételek számának és az igénybevétel nagyságának mérésére egy jó lehetőség a malom által felvett összes fajlagos energia mérése. A termékre vonatkoztatott fajlagos energia állandó, ha az igénybevételek száma és nagysága állandó, vagy ha az igénybevételek száma állandó, akkor a nagyságuk és a fajlagos energia is állandó. Ezáltal, állandó igénybevétel mellett, a termék finomság összefüggésbe hozható az igénybevételek számával vagy a fajlagos őrlési energiával [1, 2, 3]. Az őrlés során befektetett fajlagos őrlési munka, ill. szükség esetén a Bond-munkaindex meghatározható. Erre vonatkozó mérési és kiértékelési eljárást vezetett be *Mucsi* [13, 14] a laboratóriumi golyós- és keverőmalmi finomőrlés területén.

3. Keverőmalom típusok

Az őrlőtér és keverő geometriája alapján három keverőmalom típus különböztethető meg (1. ábra):

- tárcsás keverőmalom,
- pálcás keverőmalom,
- gyűrűs rés keverőmalom [3].



1. ábra Folyamatos üzemi nedves keverőmalom típusok [3]
Fig 1. Different types of continuous operation wet stirred ball mill

Kwade ezt a csoportosítást folyamatos nedves üzemi berendezésekre tette, azonban ezek a kialakítások száraz szakaszos üzemi berendezésként is üzemeltethetők lennének (forgó rész nélkül), tehát véleményem szerint általánosítható a geometria szempontjából ez a csoportosítás.

A legegyszerűbb keverőmalom kialakítás a tárcsás keverő. Itt, az energiaátadás a keverő és az őrlőtestek között főként súrlódással történik. A tárcsákat el lehet látni lyukakkal, nyílásokkal és/vagy excentrikusan lehet felhelyezni a rotorra. Az így kialakuló helyváltoztató erők által plusz energiaátadás valósítható meg a keverő és az őrlőtestek között [3].

A pálcás keverőmalom pálcái kiszorítván az anyagot, adják át az energiájukat az őrlőtesteknek. Főként, ha a falazaton és a keverőn is található pálcák, akkor a pálcás keverőmalom energiasűrűsége nagyobb, mint a tárcsás keverőmalomé azonos rotor kerületi sebesség mellett. A legnagyobb energiasűrűség az őrlőtérben a gyűrűs rés keverőmalommal érhető el. A gyűrűs rés mérete általában kicsi, 4–10-szerese az őrlőtest átmérőnek. Ha a malomfalazat és a rotor felülete sima, akkor az energiaátadás csak súrlódással történik, ebben az esetben az energiasűrűség nagyon egyenletes. A gyűrűs rés malom kialakításánál is lehet pálcákat felhelyezni a rotorra, minek hatására a helyváltoztató erők is szerephez jutnak. Ezzel a kialakítással még nagyobb energiasűrűség állítható elő. A fent felsorolt előnyök miatt a rés gyűrűs malmot sokan fejlesztik, melynek hatására sok, különböző kialakítás valósult meg [3].

A malom kialakítás egyik fő jellemzője az energia sűrűség, melyet a következő képlettel számíthatunk:

$$P_{v,GC} = \frac{(P - P_0)}{V_{GC}}$$

ahol

$P [W]$ a malom teljesítményszükséglete,

$P_0 [W]$ az üresjárási teljesítményszükséglet, és

$V_{G,C}$ az őrlőtér térfogata [2].

4. Száraz keverőmalmi őrlést befolyásoló tényezők

A száraz keverőmalmi őrlés befolyásoló tényezőket alapvetően öt csoportba sorolhatjuk.

1. malom geometria
 - a. L/D arány
 - b. keverőtárcsák alakja, mérete
2. üzemeltetési mód
 - a. vízszintes vagy függőleges
 - b. szakaszos vagy körfolyamatos
3. üzemeltetési paraméterek
 - a. rotor kerületi sebesség
 - b. anyag töltöttségi fok
 - c. őrlőtest töltöttségi fok
 - d. őrlési idő
4. őrlőtestek
 - a. őrlőtestek anyaga, sűrűsége
 - b. méretük, méret-eloszlásuk
5. őrlést segítő anyag
 - a. adagolás módja (csepegtetés, porlasztás)
 - b. adagolása (m/m%;v/v%)

Malom geometria

A tárcsás malmok tervezésénél fontos szabály, hogy a keverőtárcsa és malomfal közötti távolságnak minimum a legnagyobb őrlőtest átmérőjének az ötszörösének kell lennie [10]. Tehát a malmok mérete korlátozza a használható őrlőtesteket. A tárcsa kialakításának figyelembe kell venni, hogy a legnagyobb igénybevételi erők a keverőtárcsák felületén, illetve a lyukakban alakulnak ki [12].

Üzemeltetési mód

A keverőmalom üzemeltetési helyzete *Kwade* szerint vízszintes helyzetben kedvezőbb, mert ebben az esetben az energiasűrűség eloszlása a malomtérben egyenletesebb, mint függőleges esetben. A malmok folyamatos üzeme előnyt jelent, mert a finom szemek kivétele az őrlőtérből csökkenti a betapadás mértékét.

Rotor kerületi sebessége

A rotor kerületi sebessége jelentősen befolyásolja a malom hőmérsékletét és a betapadás mértékét. Különböző anyagú, sűrűségű és méretű őrlőtestekhez különböző rotor kerületi sebesség az ideális. Adott őrlőtest esetén, ha a rotor kerületi sebessége túl alacsony, a malom nem képes mozgásba hozni a teljes töltetet, illetve a golyók nem rendelkeznek megfelelő kinetikus energiával a szemcsék eltöréséhez. Ha a rotor kerületi sebessége túl nagy, akkor pedig a malom túlmelegedése lesz megfigyelhető, mely a betapadás mértékét jelentősen növelni fogja. Egyre kisebb méretű őrlőtestekhez pedig egyre nagyobb kerületi sebesség megválasztása lesz az optimális, hiszen csak így tudjuk biztosítani a szemcsék eltöréséhez szükséges kinetikus energiát.

Anyag és golyó töltöttségi fok

A keverőmalom őrlőtest töltöttségi foka 50–80% között változtatható, míg az anyag töltöttségi fok 60–100% között. Az anyag töltöttségi fok megválasztásánál figyelembe kell venni, hogy túlzottan nagy érték megválasztásánál a malom üzemeltetése veszélybe kerülhet, mivel a falazatra feltapadó anyag meggátolja az őrlőtét mozgását a malomtsten belül.

Őrlési idő

Ha az őrlési idő függvényében vizsgáljuk az őrlemény finomságát, három különböző szakaszt különíthetünk el egymástól. Az őrlés megindulásakor az anyag aránylag gyorsan finomodik, ezt Rittinger-szakasznak nevezünk, a részecske-kölcsönhatás ekkor elhanyagolhatóan kicsi. Az őrlés előrehaladtával, az őrlemény diszperzitásfokának növekedésével csökken az anyag hibahelysűrűsége és nő a törési szilárdság. Ezzel párhuzamosan megkezdődik a részecskéknek az őrlőtestekre és a malom falára, valamint egymáshoz való tapadása, ezt az aggregáció szakaszának nevezzük. Hosszabb ideig tartó őrlés után a finomság növekedése minimumra csökken, majd teljesen megszűnik, sőt a diszperzitásfok csökkenése, azaz az őrlemény durvulása következik be. Ezen a szakaszon a rideg anyagok általában kristályszerkezeti, illetve mechanokémiai változásokat is szenvednek, ezt az agglomeráció szakaszának nevezzük [7]. A szükséges őrlési időt úgy érdemes meghatározni, hogy az őrlés a Rittinger vagy aggregációs szakaszban fejeződjön be, ha a minél nagyobb diszperzitásfok, vagy fajlagos felület elérése a cél.

Őrlőtestek anyaga és mérete

A megfelelő őrlőtestek kiválasztása igen fontos pontja a száraz keverőmalmi őrlésnek. Egyrészt a golyók méretének, másrészt az anyagának meghatározása is nagy jelentőségű. Nyilvánvaló, hogy finomabb termék eléréséhez egyre kisebb átmérőjű őrlőtestek szükségesek. Az őrlőtestek optimális méretének kiválasztására *Mankosa és szerzőtársai* [11] közöltek egy szabályt, melyet szén nedves őrlésére állapítottak meg. Véleményük szerint az őrlőtestek átmérője és a feladás szemcsemérete között 20:1-hez arálynak kell lenni. Régebben elsősorban üveg őrlőtesteket alkalmaztak, azonban a kerámiaipar fejlődése által elérhetővé váltak a kerámia (Al_2O_3 , ZrO_2) őrlőtestek. Ezeknek nagy előnye, hogy anyaguk inert és a sűrűségük széles skálán mozog, így bármilyen üzemeltetési módhoz ki lehet választani a legmegfelelőbbet. Az őrlőtest anyagának kiválasztásakor legfontosabb szempont az anyag sűrűsége és a keménysége. A nagyobb sűrűségű őrlőtestek azonos méretben nagyobb tömegűek, mint a kisebb sűrűségűek, ezért azok nagyobb igénybevételi erőt képesek kifejteni azonos körülmények között. A keménység kérdése egyrészt a kopás miatt fontos, mely az üzemeltetési költségre és a termék tisztaságára van nagy hatással, másrészt a golyóknak ki kell bírniuk a keverő által közvetített erő hatását [10]. Ha a termék szennyeződése nem megengedett, akkor érdemes olyan malmok alkalmazása, fejlesztése melyben a falazat és az őrlőgolyók anyaga is meg-egyeznek az őrlendő anyaggal.

Örlést segítő anyag adagolása

Az örlést segítő anyagok vizsgálatával hazánkban *Opoczky és Juhász* [5, 6, 7] munkái foglalkoznak átfogóan, ennek eredményeképpen a szilikátipari finomörléshez használatos örlési segédanyagok hatásmechanizmusáról átfogó képet kaptunk. Nyilvánvalóvá vált, hogy száraz finomörlés területén nagyfokú kapacitásnövekedés és szemcseméret-csökkenés érhető el a megfelelő örlést segítő anyagok használatával.

5. Problémafelvetés

A száraz keverőmalmi örlés legnagyobb problémája az anyag örlőtestekre, keverőtárcsákra, malomfalazatra, illetve egymáshoz történő tapadása, mely nyilvánvalóan rontja az örlés hatékonyságát. A cél az örlés gépi és üzemi paramétereinek oly módon történő beállítása és a megfelelő örlést segítő anyag alkalmazása, hogy a tapadás mértéke minél kisebb legyen. A legfontosabb jellemzők, amelyek jelentősen befolyásolják a betapadás mértékét a golyó töltöttségi fok, anyag töltöttségi fok, örlőtest anyaga és mérete, rotor kerületi sebessége, örlési idő, örlést segítő anyag adagolása.

További probléma a malom melege, mely a fentebb felsorolt paraméterekkel összefüggésben van. A keverőmalmi finomörlés során, mint köztudott, a teljes bevitt energia pusztán <1%-a fordítódik ténylegesen örlésre, a fennmaradó energia jelentős része pedig az örlőterben hővé alakul, mely tovább növeli a betapadás mértékét, illetve elősegíti a szemcsék egymáshoz való tapadását. Kísérleteink során nagyon szélsőséges esetek is előfordultak, mikor is a malom belső hőmérséklete 100 °C fölé emelkedett. Összességében, a malomhűtés egy fontos kérdés, melyre tapasztalataink szerint a köpenyhűtés önmagában nem jelent megoldást, továbblépési lehetőség a rotor hűtése lehet.

6. Jelölések listája

- d_{GM} - örlőtestek átmérője [m]
- EI_{GM} - örlőtest rugalmassági modulusa [Pa]
- EI_p - termék szemcsék rugalmassági modulusa [Pa]
- N_C - örlőtestek ütközési száma [-]
- N_p - feladás szemcséinek száma a malomban [-]
- SI_{GM} - örlőtestek igénybevétele [Nm]
- SI_p - szemcséket erő igénybevétel nagysága [Nm]

SN - igénybevételek száma [-]

t - örlési idő [s]

V_{GC} - malom hasznos térfogat [m³]

v_t - keverő kerületi sebessége [m/s]

ρ_{GM} - örlőtestek sűrűsége [kg/m³]

φ_{GM} - örlőtest töltési fok [-]

Felhasznált irodalom

- [1] Kwade, A. – Schwedes, J.: *Breaking characteristic of different materials and their effect on stress intensity and stress number in stirred media mills*. Science direct, Powder Technology
- [2] Breitung-Faes, S. – Kwade, A.: *Nano particle production in high-power-density mills*. Science direct, Powder Technology
- [3] Kwade, A.: *Wet comminution in stirred media mills – research and its practical application*. Science direct, Powder Technology
- [4] Fadhel, H. B. – Frances, C.: *Wet batch grinding of alumina hydrate in a stirred bead mill*. Science direct, Powder Technology
- [5] Juhász, A. Z. – Opoczky, L.: *Szilikátok mechanikai aktiválása finomörléssel*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982
- [6] Opoczky, L.: *Felületaktív anyagok hatása a cementklinker örlési folyamataira*. Építőanyag XXI. Évfolyam, 1969. 5. szám
- [7] Juhász, A. Z. – Opoczky, L.: *Mechanokémia és agglomeráció*. Építőanyag 55. Évfolyam, 2003. 3. szám
- [8] Beke, B. – Opoczky, L.: *Cementklinker örlése nagy finomságra*. Építőanyag, 21. évfolyam, 8. szám
- [9] Opoczky, L.: *A felületaktív anyagok örléstechnológiai alkalmazásának lehetőségei*. Tudományos Közlemények, Budapest, SZIKKTI, 1983
- [10] Hassal, P. – Nonnet, E.: *Optimized media solution for horizontal mills, Grinding and Dispersing with Stirred Media Mills, Research and Application 5*. Colloquium, Braunschweig, 24. /25. October 2007
- [11] Mankosa, M. J. – Adel, G.T. – Yoon, R. H.: *Effect of media size in stirred ball mill grinding of coal*. Powder technology 49 (1986), Science direct
- [12] Piechatek, T. – Kwade, A.: *Numerical investigation of stirred media mills based on Discrete Element Method (DEM)*. Grinding and Dispersing with Stirred Media Mills, Research and Application 5. Colloquium, Braunschweig, 24. /25. October 2007
- [13] Mucsi, G.: *Fast test method for the determination of the grindability of fine materials*. ELSEVIER, Chemical Engineering Research and Design, Vol. 86/4 (2008) ISSN: 0263-8762 pp. 395–400.
- [14] Mucsi, G.: *Vizsgálati eljárások fejlesztése finom szemcseméretű anyagok örölhetőségének, valamint különleges körülmények mellett történő örlés energiaszükségletének meghatározására*. 2009. május, PhD értekezés

Ref.: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2010.10>

Rác. Á.: *A szubmikronos száraz keverőmalmi örlés lehetőségei és problémái, 1. rész*. Építőanyag, 61. évf. 2. szám (2010), 34–38. p.