

Krzysztof Przybyszewski*, Krzysztof Łukasiak*

Symulacja procesu rozdrabniania ultradrobego dla niejednomodalnych rozkładów rozmiarowych ziaren

1. Wprowadzenie

Niekwantowymi procesami kolektywnymi są procesy przebiegające w licznych zbiorach ziaren (czy też ogólnie – elementów) powodujące zmianę rozkładu określonej cechy w tych zbiorach [11, 10]. W przypadku procesów kolektywnych, ogromne znaczenie dla przebiegu procesu mają interakcje wewnętrzne między elementami licznego zbioru, które decydują w znacznym stopniu o jego przebiegu. W przypadku procesu rozdrabniania zmianom podlega rozkład rozmiarowy ziaren $p(l)$.

Proces rozdrabniania ultradrobego ciał stałych doprowadza do zmiany rozkładu rozmiarowego ziaren w próbce. W przypadku barwników syntenowych, dla których dokonano pomiarów w doświadczeniach, i dla których będą testowane modele, mamy do czynienia z kryształami molekularnymi, których rozmiary są zawarte w przedziale między setnymi częściami μm (rozmiar zarodków krystalizacji) i kilkunastoma μm . Liczba ziaren we frakcjach wynosi od 1 do kilkunastu milionów. Z natury rzeczy, rozkłady rozmiarowe tych kryształów $p(l)$ są rozkładami dyskretnymi. Z uwagi na liczebność frakcji i bardzo małą szerokość przedziałów frakcyjnych, można, w takim przypadku, rozkłady rozmiarowe przybliżać ciągłymi funkcjami. Ze względu na charakter ich powstawania (krystalizacja masowa z roztworów), można do przybliżeń używać ciągłych rozkładów prawdopodobieństwa. Gęstości rozkładów rozmiarowych przybliżane są wtedy dwuparametrycznymi funkcjami gęstości rozkładów prawdopodobieństw [6]. Najlepszym przybliżeniem jest gęstość rozkładu logarytmiczno-normalnego (co jest zupełnie naturalne i zostało udowodnione jako twierdzenie Edgewortha–Kapteyna [7, 8])

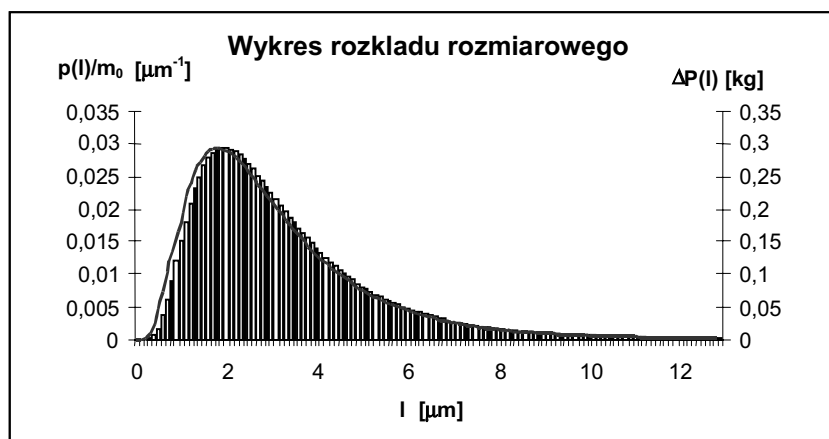
$$p(l) = \begin{cases} 0 & \text{dla } l = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma l}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln l - m}{\sigma}\right)^2} & \text{dla } l > 0 \end{cases} \quad (1)$$

* Wyższa Szkoła Humanistyczno-Ekonomiczna, Łódź

gdzie:

l – średnica ziarna,
 m i σ – parametry gęstości rozkładu.

Przykładową postać rozkładu log-nor przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Przykładowe przybliżenie rozkładu rozmiarowego (wykres słupkowy) $p(l)$ jest gęstością rozkładu log-nor $p(l)$, $\Delta p(l)$ jest udziałem frakcji w całej próbie, a m_0 jest masą całej próby

Do obliczeń można używać dwóch postaci gęstości rozkładów rozmiarowych: gęstości masowego rozkładu rozmiarowego $p(l)$ i gęstości ilościowego rozkładu rozmiarowego $p_l(l)$. Z uwagi na stosowalność twierdzenia Edgewortha–Kapteyna, dla obliczeń modelowych zastosowano gęstość masowego rozkładu rozmiarowego.

Zadaniem symulacji procesu jest określenie zmian rozkładu rozmiarowego w czasie.

Do symulacji kinetyki procesu rozdrabniania $p(l, t)$ stosowane są modele stochastyczne oraz modele empiryczne oparte na przybliżeniu funkcjonałów określonych na gęstościach rozkładów rozmiarowych.

Modele stochastyczne, oparte na równowadze masowo-rozmiarowej [2] zakładają konieczność wyznaczenia wartości współczynników macierzy „narodzin” ($B_{i,j}$ dla $j > i$) i „śmierci” (S_i) (przesypywania) ziaren we frakcjach. Wartości elementów tych macierzy wyznaczane są doświadczalnie, co wymaga dużych nakładów czasowych i materiałowych [3]. Równowaga masowo-rozmiarowa opisana jest równaniem [2]

$$\frac{\Delta(\Delta P(l_i, t))}{\Delta t} = S_i \cdot \Delta P(l_i, t) + \sum_{j=i+1}^N B_{i,j} \cdot S_j \cdot \Delta P(l_j, t) \quad (2)$$

gdzie:

$\Delta P(l, t)$ – względna masa frakcji o średnim rozmiarze l ,

S_i – element macierzy zaniku ziaren we frakcji i ,

$B_{i,j}$ – element macierzy przesypywania ziaren z frakcji j do frakcji i .

Równanie różnicowe można zapisać jako równanie całkowe Volterra [12, 1]

$$P(l, t) = P(l, 0) + \int_0^t \int_l^{l_{\max}} \frac{\partial P(y, t')}{\partial y} \cdot S(y) \cdot B(l, y) dy dt' \quad (3)$$

gdzie: $S(y)$ i $B(l, y)$ jak poprzednio (z tą różnicą, że są to funkcje wielu zmiennych), natomiast $P(l)$ jest wartością rozkładu skumulowanego.

Jak łatwo zauważyć, elementy macierzy przesypywania S_i i B_{ij} są niezależne od czasu, co jest całkiem zrozumiałe – są one parametrami określającymi prawdopodobieństwo rozpadu ziaren w danej frakcji. Przy takim sposobie opisu procesu, jego kinetyka jest charakteryzowana poprzez określenie postaci matematycznej zmian liczebności lub masy w poszczególnych frakcjach w czasie $\Delta P(l, t)$ [12, 1].

Modele empiryczne oparte są na przybliżaniu funkcjonalów określonych na zbiorze gęstości rozkładów rozmiarowych. Najczęściej stosowane są wybrane momenty przybliżeń gęstości rozkładów rozmiarowych gęstościami rozkładów prawdopodobieństw. Przykładowo, stosowane są: średnia rozkładu μ lub rozmiar ziarna l_w , dla którego wartość przybliżenia skumulowanego rozkładu rozmiarowego przybiera określoną wartość $w(l_w)$ [6, 3]. Zależności $\mu(t)$ lub $l_w(t)$ przybliżają kinetykę procesu, a funkcje przybliżające stanowią podstawę algorytmów optymalizacyjnych i automatyzacji procesu [12, 4], ale nie umożliwiają symulowania procesu w środowisku wirtualnym. Dopiero niedawne prace Bertoina (2001) umożliwiły taką symulację omawianego procesu.

Znane są także metody obliczania wartości macierzy B_{ij} oraz S_i na podstawie wyników przybliżeń kinetyki procesu [12, 1]. Metody te są zależne od wielu parametrów, a przede wszystkim, czas ich realizacji zależy od dokładności podziału na frakcje przybliżenia rozkładów oraz przyjętego skoku czasu Δt . Sprawdza się dla rozdrabniania dużych ziaren (o rozmiarach centymetrowych), natomiast przy rozdrabnianiu ultradrobным jest mało stabilny.

2. Model symulacyjny rozdrabniania ultradrobного

Punktem wyjścia wykorzystywanego do symulacji modelu jest założenie, że pojedyncze ziarno może rozpaść się na kolekcję ziaren o mniejszych rozmiarach, a prawdopodobieństwo utworzenia kolekcji o określonych rozmiarach ziaren zależy od entalpii poszczególnych elementów kolekcji [11, 5].

Entalpia danego ziarna (G_z) jest sumą jego entalpii powierzchniowej (G_{zS}) i entalpii objętościowej (G_{zV}).

Entalpia powierzchniowa jest związana z budową powierzchni ziarna (S_z) i jest do wartości pola powierzchni wprost proporcjonalna

$$G_{zS} = g_s \cdot S_z \quad (4)$$

gdzie g_s jest entalpią powierzchniową właściwą, stałą dla danej substancji.

Entalpia objętościowa ziarna jest związana z jego strukturą wewnętrzną (budowaniem ziarna z najmniejszych elementów – zarodków – w trakcie krystalizacji oraz budowaniem ziarna jako polikryształu, agregatu lub aglomeratu) i jest wprost proporcjonalna do jego objętości (V_z)

$$G_{zV} = g_v \cdot V_z \quad (5)$$

gdzie g_v jest entalpią objętościową właściwą, stałą dla danej substancji.

W trakcie rozpadu ziarna entalpia objętościowa nie ulega zmianie (to znaczy entalpia objętościowa ziarna pierwotnego jest równa sumie entalpii objętościowych wszystkich ziaren w kolekcji, ponieważ zakładamy, że nie ma strat masy w układzie).

Niech do układu (w przeliczeniu na pojedyncze ziarno) dostarczana jest energia ΔE_0 oraz $\{K_i\}_N$ jest zbiorem kolekcji ziaren o mniejszych rozmiarach powstałych z ziarna pierwotnego.

Kolekcja K_N jest zbiorem ziaren o tych samych rozmiarach równych rozmiarowi zarodka krystalizacji.

Dla każdej kolekcji K_i można określić minimalną energię potrzebną do utworzenia nowej powierzchni ΔE_i

$$\Delta E_i = \Delta E_0 - \sum_{j=1}^J \left(\sum_{l=1}^L G_{Slji} \right) \quad (6)$$

gdzie:

- L – liczebność zbioru ziaren o tych samych rozmiarach w kolekcji K_j ,
- G_{Slji} – entalpia powierzchniowa pojedynczego ziarna o rozmiarze odpowiadającym indeksowi l w kolekcji K_j ,
- j – indeks frakcji w kolekcji.

Sumując wszystkie ΔE_i dla $i \in \langle 1; N \rangle$ otrzymujemy

$$E_K = \sum_{i=1}^N (\Delta E_i) \quad (7)$$

co jest czynnikiem normalizującym przestrzeń prawdopodobieństwa.

Prawdopodobieństwo p_i rozpadu ziarna pierwotnego do danej kolekcji K_i wynosi

$$p_i = \frac{\Delta E_i}{E_K} \quad (8)$$

W przeprowadzonych symulacjach przyjęto energię E_0 (energia potrzebna do rozpadu ziarna na ziarna o rozmiarach zarodków) za energię standardową dostarczaną podczas jednego aktu rozdrabniania pojedynczego ziarna. Okazało się, że takie założenie pozwala znormalizować obliczenia.

$$E_0 = \sum_{l=1}^N G_{SIN} \quad (9)$$

W praktyce oznacza to, że bez względu na rozmiar ziarna pierwotnego proces będzie przebiegał zawsze tak samo dla określonej współczynnikiem k energii dostarczonej do ziarna E_0

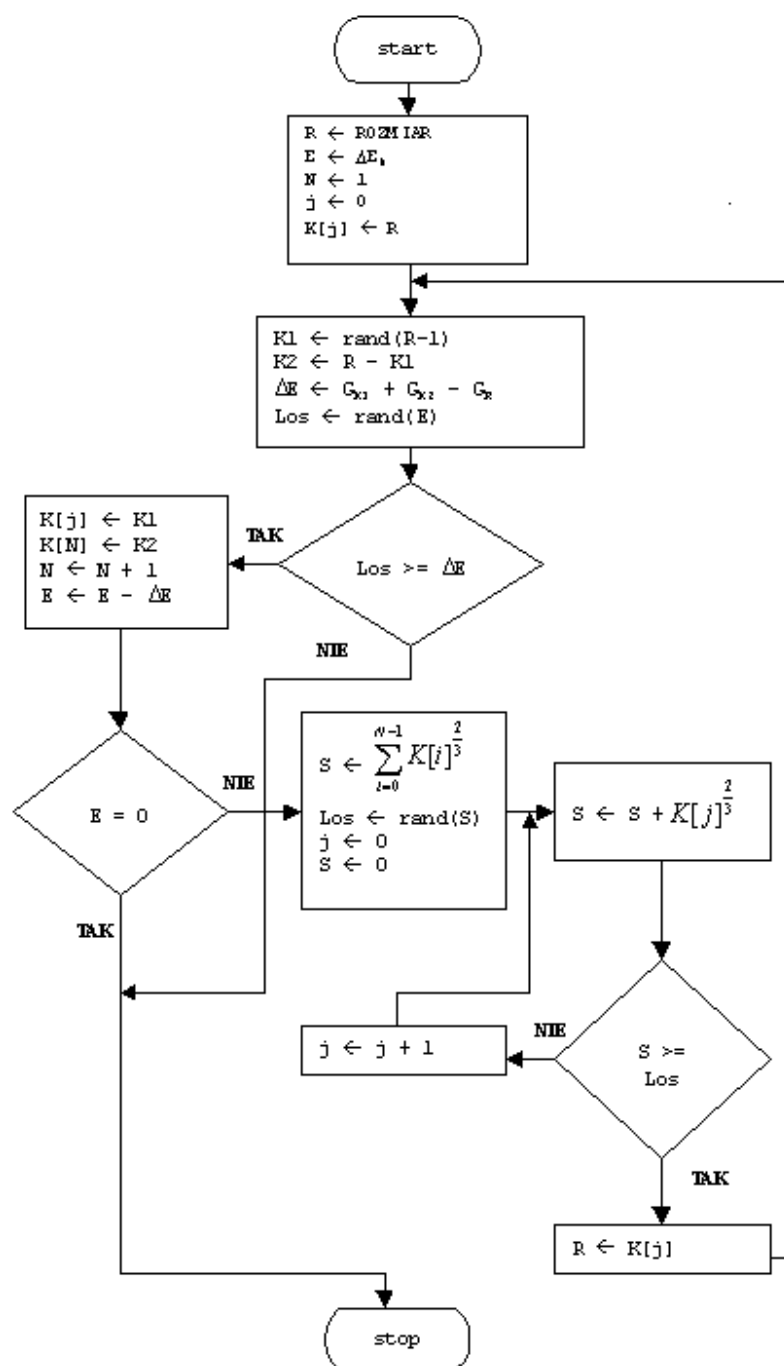
$$\Delta E_0 = k \cdot E_0 \quad (10)$$

Założono homogeniczność rozpadu ziaren, co oznacza, że kształt ziaren pochodnych jest taki sam jak kształt ziarna pierwotnego. Oczywiście, to założenie jest bardzo dużym uproszczeniem, ale jest możliwe (i niestety konieczne) w początkowej fazie badań testowych. Jest to także założenie, które nie powinno prowadzić do dużych błędów wyników symulacji w przypadku ziaren zbudowanych z dużej ilości zarodków oraz w przypadku kryształów molekularnych.

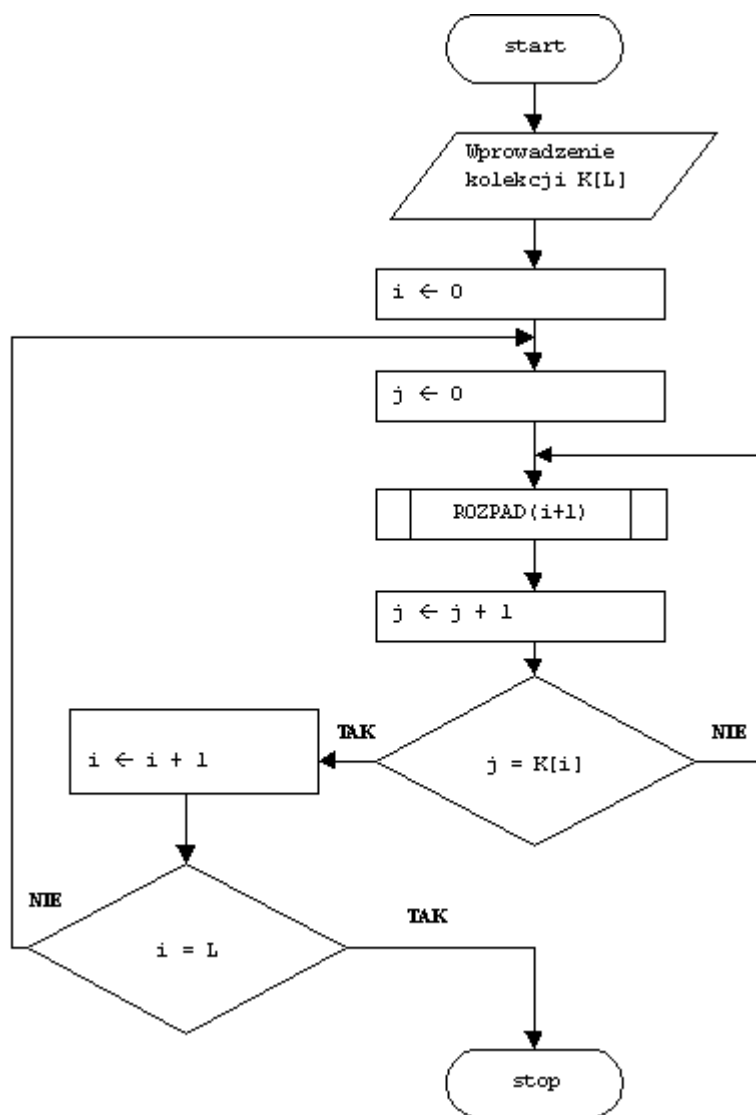
Prawdopodobieństwo rozpadu pojedynczego kryształu uzależniono dodatkowo od jego przekroju czynnego. W rzeczywistych układach im większy jest przekrój ziarna, tym większe prawdopodobieństwo przekazania mu energii od czynnika rozdrabniającego w wyniku zderzenia, czyli zarazem większe prawdopodobieństwo rozpadu kryształu.

Na rysunku 2 przedstawiono użyty w symulacji algorytm, opisujący rozpad pojedynczego ziarna na kolekcję mniejszych kryształów. *ROZMIAR* oznacza tu liczbę zarodków, z których składa się początkowy kryształ. $K[]$ jest kolekcją ziaren pochodnych, w której element $K[i]$ to rozmiar i -tego kryształu w kolekcji (liczba zarodków, z których jest on zbudowany). G_j oznacza entalpię ziarna o rozmiarze j , natomiast funkcja $rand(x)$ zwraca liczby pseudolosowe z przedziału $<0; x>$ o rozkładzie jednostajnym.

Na rysunku 3 przedstawiono algorytm użyty do symulacji rozdrabniania próbki złożonej z ziaren o logarytmiczno-normalnym rozkładzie masowym. L oznacza liczbę frakcji, $K[i]$ jest liczbą kryształów w i -tej frakcji. Dla każdego ziarna z początkowej próbki wyznaczana jest kolekcja ziaren potomnych przy użyciu algorytmu *ROZPAD(ROZMIAR)*, pokazanego na rysunku 2.



Rys. 2. Algorytm rozpadu pojedynczego ziarna na mniejsze fragmenty ROZPAD(ROZMIAR)

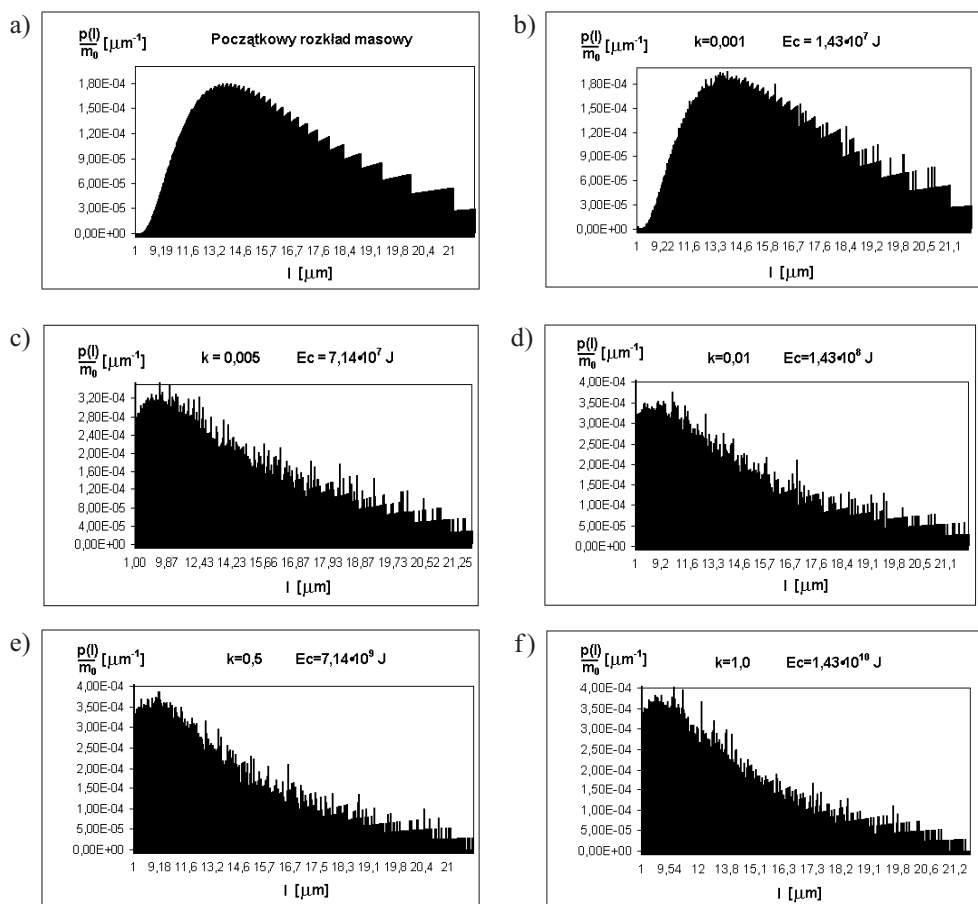


Rys. 3. Algorytm rozdrabniania ziaren z próbki początkowej o logarytmiczno-normalnym rozkładzie masowym ziaren

3. Wyniki symulacji

Na rysunku 4 przedstawiono otrzymane w symulacji histogramy rozkładów masowych ziaren we frakcjach. Początkowa próbka o masowym rozkładzie logarytmiczno-normalnym $m = -13,04$ i $\sigma = 0,8$ (rys. 4a) podzielona została na 10 000 frakcji, odpowiadających rozmi-

rom kryształów złożonych kolejno od 1 do 10 000 zarodków. Do próbki dostarczane były różne wartości energii ΔE_0 (10) przypadającej na jeden kryształ, współczynnik k wynosił: 0,001 (rys. 4b), 0,005 (rys. 4c), 0,01 (rys. 4d), 0,5 (rys. 4e), 1 (rys. 4f). Do obliczeń przyjęto jednostkową entalpię powierzchniową właściwą ($g_s = 1 \text{ J/m}^2$); przy takim założeniu całkowita energia dostarczona do próbki równa była odpowiednio: $1,43 \cdot 10^7 \text{ J}$, $7,14 \cdot 10^7 \text{ J}$, $1,43 \cdot 10^8 \text{ J}$, $7,14 \cdot 10^9 \text{ J}$, $1,43 \cdot 10^{10} \text{ J}$, a $E_0 = 1,26 \cdot 10^5 \text{ J}$.



Rys. 4. Wyniki symulacji – rozkłady masowe dla różnych wartości energii całkowitej dostarczonej do początkowej próbki i różnych wartości współczynnika k (k – współczynnik energii przekazywanej do pojedynczego kryształu)

Objaśnienia w tekście

Początkowy rozkład logarytmiczno-normalny został wyznaczony dla rzeczywistej próbki barwnika – brunatu syntenowego P-BL w trakcie badań procesu rozdrabniania tego barwnika w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Przemysłu Barwników w Zgierzu. Badania

były prowadzone przez jednego z autorów niniejszego opracowania, a ich wyniki zostały opublikowane w pracy Przybyszewskiego [11]. Uzyskane podczas symulacji wyniki są jakościowo zgodne z opublikowanymi wynikami eksperymentów.

4. Wnioski

Histogramy przedstawione na rysunku 4 pokazują, jak w trakcie procesu rozdrabniania wraz ze wzrostem energii przekazanej do początkowej próbki (o rozkładzie logarytmiczno-normalnym) zmienia się rozkład masowy ziaren we frakcjach. Z wykresów zauważyć można przesuwanie się wartości l_{max} (promienia ziaren, dla którego rozkład przyjmuje maksymalną wartość) i kształtu rozkładu wraz ze wzrostem energii ΔE_0 i E_c (energii całkowitej) dostarczanej do początkowej próbki. Uzależnienie prawdopodobieństwa rozpadu kryształu od jego przekroju przybliża jakościowo wyniki symulacji do wyników eksperymentalnych [10]. Nieuwzględnienie tej poprawki powodowało zwiększanie się wartości l_{max} dla dużych wartości ΔE_0 i E_c wraz z ich wzrostem, co nie jest zgodne z wynikami doświadczalnymi.

Energia całkowita E_c dostarczona do próbki jest parametrem sterującym procesem i zostanie w trakcie dalszych badań użyta do określenia kinetyki procesu.

Literatura

- [1] Auer A.: *Das probabilistische modell des kontinuierlichen Zerkleinern*. Powder Technology, 28, 1981, 77–82
- [2] Austin L.G.: *A Review: Introduction to the mathematical description of grinding as a rate process*. Powder Technology, 5, 1971/72, 1–17
- [3] Austin L.G., Shojk K., Bhatia V.K., Jindal V., Savage K., Klimpel R.R.: *Some results on the description of size reduction as a rate process in various mills*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 15(1), 1976, 215–222
- [4] Beke B.: *Fine grinding*. Budapest, Kovo 1981
- [5] Bertoin J.: *Homogeneous fragmentation processes*. Probab. Theory Relat. Fields, 121, 2001, 301–318
- [6] Cadle R.D.: *Particle Size. Theory and Industrial Application*. New York, Reinhold 1965
- [7] Hukki R.T., Reddy I.G.: *Dachema Monographien*, 57, 1967, 313
- [8] Kapteyn J.C.: *Skew Frequency Curves in Biology and Statistics*. Grüntugen, 1906 [w:] Bennet J.G., Journal of the Institute of Fuel, London, October, 1936, 22–54
- [9] Łukasiak K., Przybyszewski K.: *Normalizacja parametrów symulacji procesu rozdrabniania ultradrobno*. [w:] Selected Problems of Computer Science, 2005, Rutkowska D. (red.), w druku
- [10] Przybyszewski K., Łukasiak K.: *Modelowanie i symulacja procesów kolektywnych na przykładzie rozdrabniania ultradrobno barwników*. [w:] Environmental Mechanics, Methods of Computer Science and Simulations. Part 2: Methods of Computer Science and Simulations, Lviv, 2004, 174–196
- [11] Przybyszewski K.: *Badania doświadczalne procesów kolektywnych*. Biul. Barwniki i Środki Pomocnicze, XXXII, 2, 1988, 37–43
- [12] Randolph A.D., Larson M.A.: *The Theory of Particulate Processes*. New York, Academic Press 1971

