ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ СУСПЕНЗИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИСЕРНЫХ МЕЛЬНИЦ

Носов Г.А., доктор технических наук, профессор,
МИРЭА – Российский технологический университет,
Елиневская Л.С., кандидат химических наук,
Дзарданов Д.В.,
Иванов Р.Н.,
АО Фирма «Август»

Аннотация: *в статье приведены результаты экспериментальных исследований процесса диспергирования твёрдых материалов в жидкой среде с использованием бисерной мельницы. Описана методика проведения экспериментов. Для характеристики исследуемого процесса были использованы дифференциальные и интегральные функции распределения частиц твёрдой фазы в суспензиях. В результате проведенных исследований установлено влияние на дисперсный состав получаемых суспензий и удельную поверхность твёрдой фазы основных технологических параметров: продолжительности размола, расхода суспензии, частоты вращения ротора мельницы, количества твёрдой фазы и добавления в исходную суспензию поверхностно активного вещества. Установлено, что в бисерной мельнице происходит преимущественно дробление крупных фракций твёрдого материала, находящегося в исходных суспензиях. Был также исследован многократный процесс измельчения.*

Ключевые слова: *бисерная мельница, диспергирование, дисперсный состав, размер частиц, суспензии, функции распределения*

PARTICLE SIZE DISTRIBUTIONS OF SUSPENSIONS PRODUCED BY USING BEAD MILLS

Nosov G.A., Doctor of Engineering Sciences (Advanced doctor), Professor,
MIREA – Russian Technological University,
Elinevskaya L.S., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.),
Dzardanov D.V.,
Ivanov R.N.,
JSC «August»

Abstract: *the results of the experimental studies of dispersion process of solid material in liquid medium using bead milling were presented in this article. The method of the experiment conducting was described. Differential and integral functions of distribution of solid phase particles in the suspensions were used. As a result of the research, the influence of the main technological parameters on the particle size distributions of the obtained suspensions and the specific surface of solid phase was established. The main considered parameters were: the duration*

of grinding, the consumption of the suspension, the speed of the mill rotor and the addition of a surfactant to the initial suspension. It was established, that the main process occurring in a bead mill is the crushing of large fractions of solid material in the initial suspensions. The process of the multiple grinding was also investigated.

Keywords: *bead mill, dispersion, particle size distributions, particle size, suspensions, distribution functions*

Введение

Тонкодисперсные суспензии находят применение в производстве целого ряда продуктов: различные лекарственные препараты, краски, химические средства защиты растений, аккумуляторные суспензии, строительные смеси, продукты питания, пищевые добавки и многое другое. При их приготовлении часто используются бисерные мельницы [1-6, 9-11]. Несмотря на это, информации о процессе размола твёрдых продуктов в таких аппаратах в доступной литературе крайне мало. В тоже время его закономерности сильно зависят от технологических режимов работы бисерных мельниц, их конструкции, физико-химических свойств размалываемых материалов и жидких сред [3-5].

Здесь следует отметить, что расход измельчаемого материала и частота вращения ротора мельницы определяют спектр времен пребывания частиц потока в рабочей камере. Поэтому варьирование данных параметров может влиять на дисперсный состав измельченного продукта, так как при изменении среднего значения и дисперсии распределения времени пребывания частиц в размольной камере будет изменяться и финальная степень обработки измельчаемого материала бисером. К тому же, при изменении скорости вращения ротора мельницы меняется кинетическая энергия и количество соударений бисера [3, 4], что может оказывать влияние на интенсивность процесса измельчения и дисперсный состав готового продукта. Число обработанных частиц измельчаемого материала и вероятность их нахождения между частицами бисера в момент столкновения последних зависит от количества твёрдых частиц в измельчаемом материале [3, 4]. Следовательно, концентрация твёрдой фазы в измельчаемом материале также может влиять на итоговый дисперсный состав получаемых жидких продуктов. Влияние размеров частиц твёрдой фазы на вероятность их нахождения и измельчения в образованной зоне контакта при соударениях бисера определенного диаметра требует отдельного внимания и изучения. Таким образом, данные основные технологические параметры работы бисерных мельниц влияют на итоговый дисперсный состав измельченных жидких продуктов.

Помимо того, что процесс размола суспензий в бисерных мельницах зависит от множества технологических параметров [2], он также осложнен наличием межфазных поверхностных явлений внутри самого продукта, способных влиять на ход процесса. При размоле происходит увеличение поверхности твердой фазы и образуется избыточная поверхностная энергия. Поэтому свойства межфазной поверхности определяют свойства измельчаемого материла в процессе размола. Дело в том, что образованные при помоле частицы могут быть как агрегативно устойчивыми, так и агрегировать. Поэтому одна и та же твердая фаза в различных суспензиях может размалываться хорошо (например, при добавлении определенного ПАВ или при хорошем смачивании дисперсионной среды), либо не размалываться вообще (отсутствие

ПАВ, несовместимость химической природы ПАВ с одной или двумя фазами суспензии, плохая смачиваемость дисперсионной средой дисперсной фазы).

Учитывая вышесказанное, целью данной работы было проведение экспериментальных исследований влияния технологических режимов работы бисерной мельницы (расхода измельчаемого материала, концентрации твёрдой фазы в получаемой суспензии, скорости вращения ротора мельницы и др.) на дисперсный состав получаемых суспензий и удельную поверхность твёрдой фазы.

Материалы и методы исследований

В качестве объекта исследования использовалась лабораторная мельница LabStar фирмы Netzsch с размольной камерой 0,9 л. Внутренний диаметр размольной камеры 90 мм, её длина составляет 187,9 мм. В качестве системы отделения бисера от продукта в данной мельнице используется сетчатый патрон с центробежной системой отбрасывания бисера. В размольную камеру был загружен керамический бисер ZetaBeads 0,6. Степень загрузки составляла 61,7% от свободного объёма камеры.

В качестве измельчаемого материала были выбраны водные суспензии мела в воде. Заметим, что такие суспензии используются при производстве целого ряда продуктов: тонкодисперсный мел, стройматериалы и строительные смеси, изделия из бумаги и стекла, краски, косметика и др. Следует также отметить, что данные суспензии обладают достаточной агрегативной устойчивостью, чтобы пренебречь влиянием поверхностных явлений на процесс размола и сфокусировать внимание на изучении влияния выбранных технологических параметров. Для сравнения с обычными водными суспензиями мела был также проведен размол водной суспензии мела, содержащей ПАВ – этоксилированный жирный спирт. В ходе экспериментов использовали мел марки МТД-2 фирмы АО «МелСтром», поверхностно-активное вещество Rhodasurf 860P фирмы Solvay и дистиллированную воду по ГОСТ Р 58144-2018. Эксперименты проводили на лабораторной установке, схема которой изображена на рис. 1.

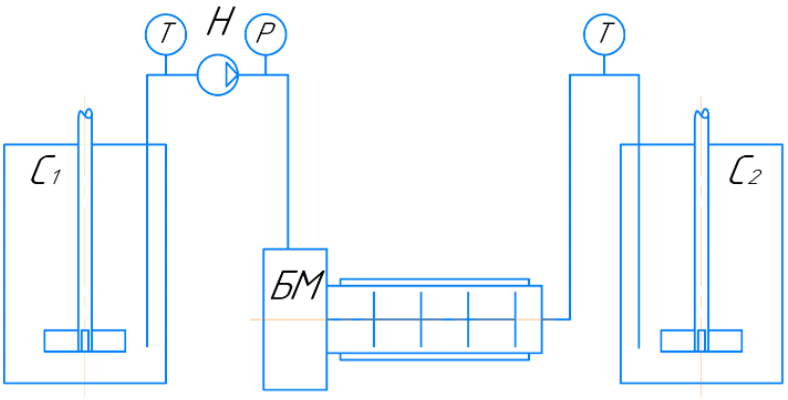

Рис. 1. Схема лабораторной установки: C_1, C_2 – лабораторные стаканы с верхнеприводной мешалкой, Н – перельстатический насос, БМ – бисерная мельница, Т – термометры, Р – манометр

Приготовление исходной суспензии производили в стакане C_1. При этом для перемешивания суспензии использовали лопастную мешалку. Первоначально в стакан C_1 загружали заданное количество дистиллированной воды. После этого включали мешалку и при перемешивании добавляли заданное количество мела. В опытах с использованием ПАВ в воду добавляли необходимое количество ПАВ и перемешивали до его полного растворения. Затем загружали расчётное количество мела. После загрузки всех компонентов полученную суспензию дополнительно перемешивали 10-15 мин. Далее отбирали пробу полученной суспензии для измерения её дисперсности.

После приготовления исходной суспензии устанавливали определенные параметры эксперимента и проводили размол суспензии в проходном режиме. Исходную суспензию подавали в бисерную мельницу БМ с помощью перистальтического насоса Н, снабженного питающим шлангом диаметром 13х2,5 мм. Заполнение мельницы обычно проводили при частоте вращения ротора насоса 15 об/мин и частоте вращения ротора мельницы 1000 об/мин. После того, как исходная суспензия полностью заполняла рабочую камеру, начинали процесс размола. В процессе размола через заданные промежутки времени на выходе мельницы из потока отбирали образцы суспензии для определения её дисперсности. В экспериментах частоту вращения ротора насоса изменяли от 20 об/мин до 100 об/мин, что соответствует объёмным расходам 140 – 680 мл/мин. Частоту же вращения ротора мельницы изменяли от 1500 до 3000 об/мин. Как только суспензия в C_1 заканчивалась, процесс размола останавливали. После этого, для усреднения свойств, перемешивали полученную суспензию в стакане C_2 10-15 мин. Затем отбирали пробу на измерение дисперсного состава готового продукта. При исследовании многократного диспергирования (помола) стаканы C_2 и C_1 меняли местами и проводили дополнительные проходы.

После каждого эксперимента мельница промывалась водой и просушивалась. Рубашки мельниц были подключены к жидкостному термостату с установленной температурой 3 ˚С и заполненным водно-гликолевым раствором. В процессе каждого эксперимента фиксировались технологические параметры и полученные данные (расход и состав исходной суспензии, температуры суспензии на входе и выходе из мельницы, давление на входе в размольную камеру, дисперсный состав исходной и конечной суспензий, частота вращения ротора мельницы).

Дисперсность исследуемых суспензий измеряли на лазерном анализаторе частиц Mastersizer 2000 компании Malvern Instruments. Для измерения дисперсности образец суспензии в количестве 1 г добавляли к 30 г дистиллированной воды и перемешивали 2 мин стеклянной палочкой с резиновым наконечником. После этого полученную суспензию помещали в измерительную ячейку и измеряли дисперсность.

Для оценки дисперсного состава измельчаемых материалов были выбраны следующие характеристики [6-8]:

– размер частиц, при котором массовая доля на интегральной функции распределения соответствует 10%, $d(0,1)$ (0,1-квантиль распределения)

– размер частиц, при котором массовая доля на интегральной функции распределения соответствует 50%, $d(0,5)$ (медиана распределения)

– размер частиц, при котором массовая доля на интегральной функции распределения соответствует 90%, $d(0,9)$ (0,9-квантиль распределения)

– средне-арифметический диаметр частиц, $d(1,0)$

– средневзвешенный объёмный диаметр частиц, $d(4,3)$

– средневзвешенный поверхностный диаметр частиц, $d(3,2)$

– удельная поверхность твёрдой фазы, $S_{уд}$

– процент частиц менее 5 мкм, a_5

Результаты и обсуждения

Типичный вид распределения частиц в исходных суспензиях мела приведен на рис. 2. Из представленных данных видно, что диаметры частиц в исходных суспензиях изменяются в диапазоне 0,3 до 300 мкм. При этом на дифференциальной функции распределения частиц по размерам имеется два максимума: один в диапазоне диаметров 2-3 мкм, другой 40 – 60 мкм.

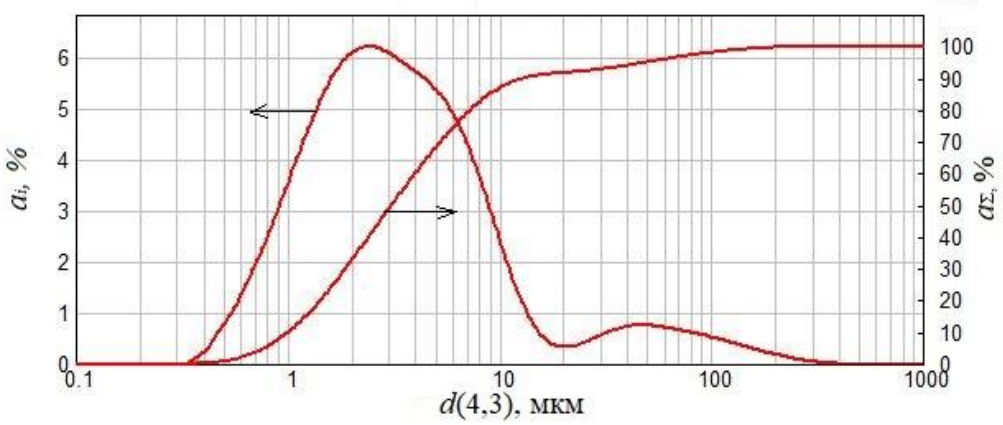

Рис. 2. Дифференциальная a_i и интегральная a_Σ функция распределения частиц по размерам в исходной водной суспензии мела

Одним из важных параметров работы мельниц является продолжительность размола τ_M. На рис.3 приведены функции распределения частиц мела по размерам в суспензиях, получаемых при различном значении τ_M, а на рис. 4 показано изменение характеристик дисперсности от продолжительности размола.

Из представленных данных видно, что после заполнения бисерной мельницы «правый хвост» распределения исходной суспензии уменьшается. Это очевидно связано с тем, что в режиме заполнения происходит деагломерация и деагрегация частиц. То есть бисерная мельница при её загрузке работает как гомогенизатор. При этом наблюдается довольно резкое изменение параметров $d(0,9)$ и $d(4,3)$. Изменение же других характеристик дисперсного состава происходит в меньшей мере. Также из представленных данных на рис. 4 видно, что при увеличении τ_M скорость изменения характеристик дисперсного состава уменьшается и после 1 мин размола выходит на плато. При этом параметр $d(0,9)$ уменьшился в 3,25 раза, а $d(4,3)$ в 5 раз.

На время выхода характеристик дисперсного состава на плато τ_∞ будут влиять такие параметры, как: содержание твёрдой фазы в исходной суспензии - x_T, % масс.; расход измельчаемого материала – V, мл/мин и частота вращения ротора мельницы – ω, об/мин. В ходе экспериментов было обнаружено, что при уменьшении содержания твёрдой фазы с 40 до 20 % время τ_∞ не изменилось. Напротив, при увеличении содержания твёрдой фазы с 40 до 50 % время τ_∞ увеличилось в два раза. При частотах вращения ротора мельницы 2000 и 1500

об/мин время τ_∞ практически равнялось нулю. Поэтому характеристики дисперсного состава не изменялись со временем размола $\tau_М$. Также было обнаружено в ходе экспериментов, что уменьшение объёмного расхода измельчаемой суспензии с 350 до 140 мл/мин и его увеличение с 350 до 680 мл/мин приводило к росту времени τ_∞. В данных экспериментах время выхода на плато было больше 2 мин. При добавлении ПАВ время τ_∞ не изменялось.

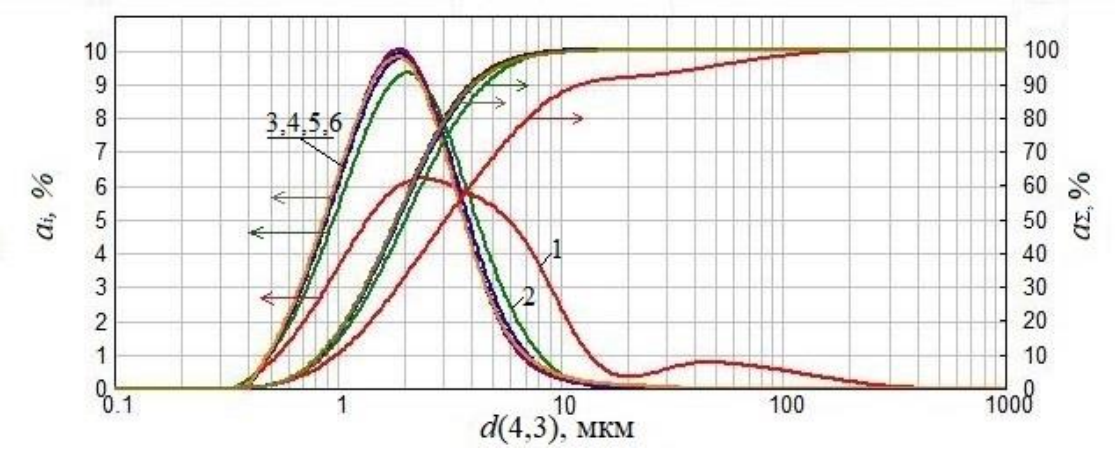

Рис. 3. Распределение частиц мела по размерам в водной суспензии при различной продолжительности размола ($x_Т$ = 40 %, V = 350 мл/мин, ω = 3000 об/мин): 1 – исходная суспензия, 2 - $\tau_М$ = 0,5 мин, 3 - $\tau_М$ = 1 мин, 4 - $\tau_М$ = 2 мин, 5- $\tau_М$ = 3 мин, 6 - $\tau_М$ = 4 мин

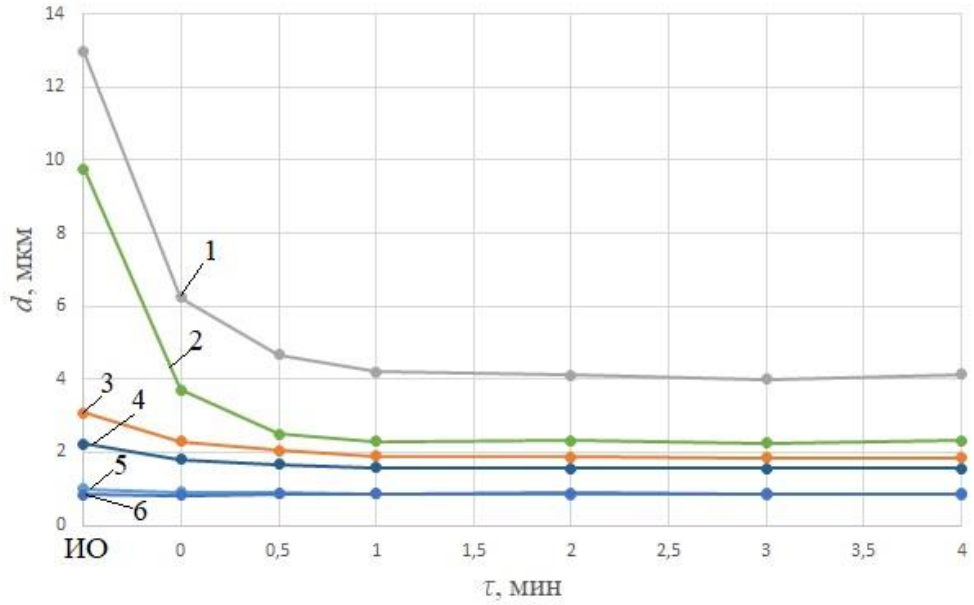

Рис. 4. Зависимость изменения дисперсности от времени размола ($x_Т$ = 40 %, V = 350 мл/мин, ω = 3000, об/мин): ИО – исходная шихта, 1 – d(0,9), 2 – d(4,3), 3 – d(0,5), 4 – d(3,2), 5 – d(0,1), 6 – d(1,0)

Проведённые исследования показали, что при увеличении числа оборотов ротора мельницы характеристики дисперсности 0,9-квантиль и средневзвешенный объёмный диаметр уменьшаются (рис. 5), а при увеличении объёмного расхода исходной суспензии они возрастают (рис. 6). На рис.7 показано влияние содержания твёрдой фазы $x_Т$ на показатели $d(0,9)$ и $d(4,3)$. Из представленных данных видно, что с увеличением $x_Т$ показатель 0,9-квантиль несколько возрастает, а средневзвешенный объёмный диаметр практически не зависит от $x_Т$.

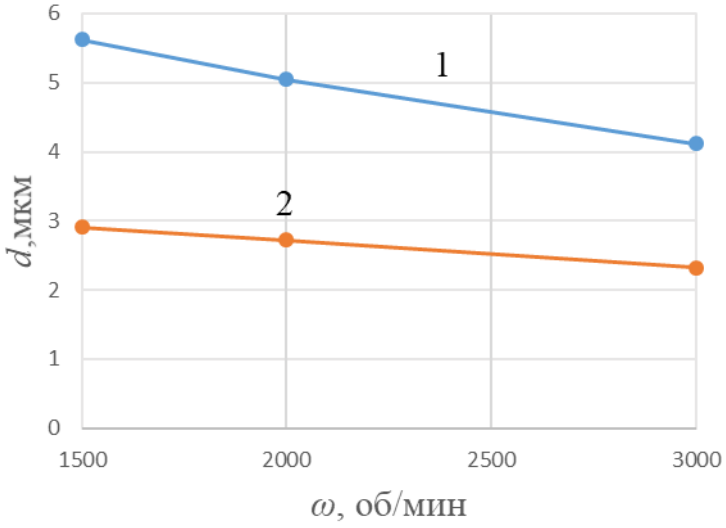

Рис. 5. Зависимость изменения характеристик $d(0,9)$ и $d(4,3)$ от частоты вращения ротора мельницы ω, об/мин ($x_Т$ = 40 %, V = 350 мл/мин, $\tau_М$ = 2 мин): 1 – $d(0,9)$, 2 – $d(4,3)$

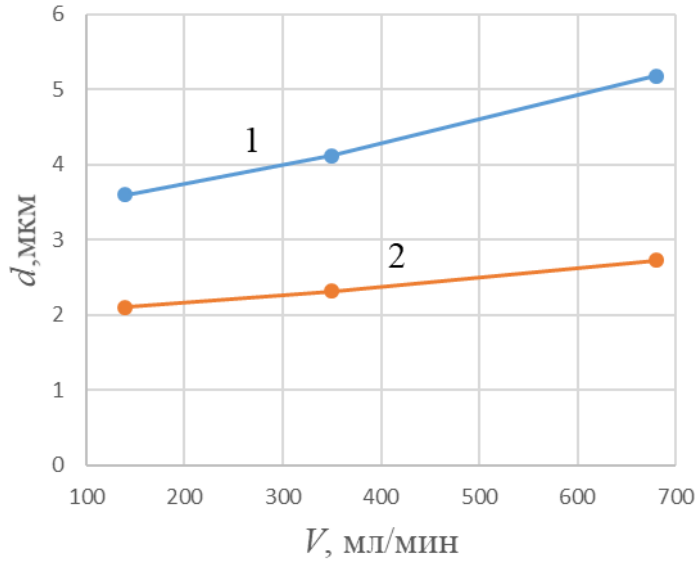

Рис. 6. Зависимость изменения характеристик $d(0,9)$ и $d(4,3)$ от расхода измельчаемого материала V, мл/мин ($x_Т$ = 40 %, ω = 3000 об/мин, $\tau_М$ = 2 мин): 1 – $d(0,9)$, 2 – $d(4,3)$

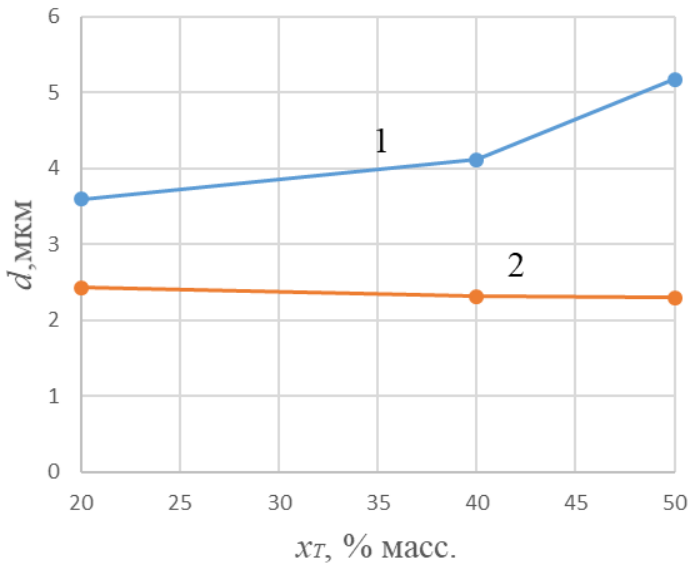

Рис. 7. Зависимость изменения характеристик $d(0,9)$ и $d(4,3)$ от содержания твёрдой фазы $x_т$, %, (V = 350 мл/мин, ω = 3000 об/мин, $\tau_м$ = 2 мин): 1 – d(0,9), 2 – d(4,3)

Было также установлено, что добавление в количестве до 2,5% масс. ПАВ (этоксилированного изодецилового спирта) не оказывает влияние на дисперсный состав получаемых суспензий.

Если за одну операцию измельчения не удаётся достичь требуемого дисперсного состава суспензий, тогда проводят дополнительное количество проходов. На рис. 8 показаны функции распределения частиц по размерам после различного числа стадий измельчения. Из представленных данных видно, что с каждым проходом пик распределения смещается в сторону более низких значений размеров частиц и становится мономодальным, и уменьшается дисперсия функции распределения.

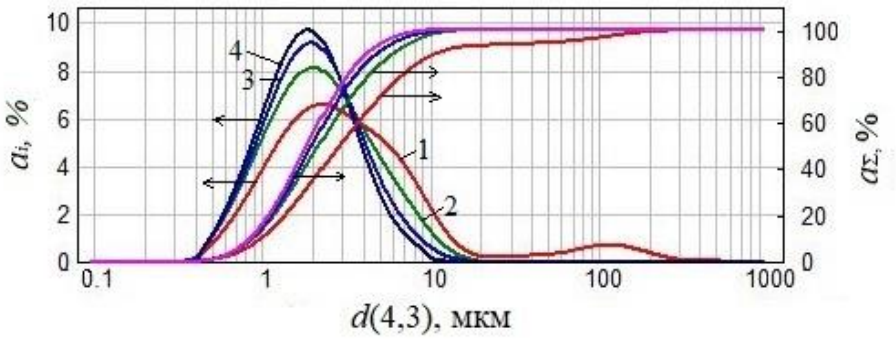

Рис. 8. Распределение частиц суспензии мела в воде при различном количестве проходов ($x_т$ = 40 %, V = 350 мл/мин, ω = 3000 об/мин, $\tau_м$ = 6,5 мин): 1 – исходная суспензия, 2 – один проход, 3 – два прохода, 4 – три прохода

Влияние числа проходов на параметры дисперсного состава получаемых суспензий показано на рис. 9. Из представленных данных видно, что все характеристики дисперсности, кроме $d(1,0)$ с каждым проходом уменьшаются и после второго прохода практически выходят на плато. Больше всего за три прохода изменились параметры $d(0,9)$ и $d(4,3)$. При этом величина $d(0,9)$ уменьшилась в

4 раза, а $d(4,3)$ в 6 раз. Параметры $d(0,5)$, $d(3,2)$ за три прохода изменились не так сильно как предыдущие. $d(0,5)$ уменьшился в 1,9 раз, $d(3,2)$ – в 1,6 раз Параметры $d(0,1)$ и $d(1,0)$ с увеличением числа проходов практически не изменяются. Из этого можно сделать вывод о том, что при многократном измельчении происходит преимущественное размалывание крупных частиц, содержащихся в исходных суспензиях. Причем, с увеличением числа проходов интенсивность размола существенно падает. Для рассматриваемых нами суспензий преимущественно размалывались частицы выше 3 мкм.

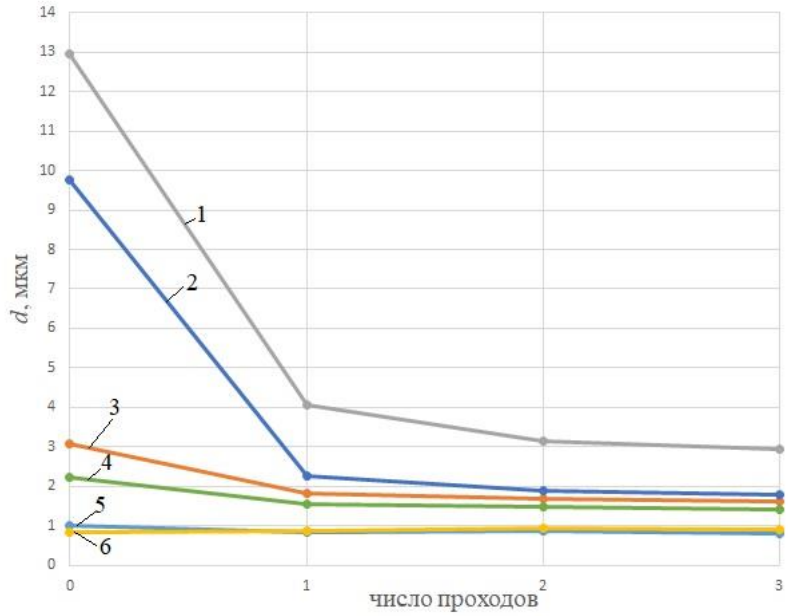

Рис. 9. Зависимость дисперсности суспензии от количества проходов (x_T = 40 %, V = 350 мл/мин, ω = 3000 об/мин, τ_M = 6,5 мин): 1 – $d(0,9)$, 2 – $d(4,3)$, 3 – $d(0,5)$, 4 – $d(3,2)$, 5 – $d(0,1)$, 6 – $d(1,0)$

При получении многих продуктов важными их характеристиками являются процентное содержание частиц менее определенного размера и удельная поверхность частиц дисперсной фазы. На рис. 10, *а* показано как изменяется массовая доля частиц a_5 с размером менее 5 мкм от числа проходов измельчаемой суспензии. Из представленных данных видно, что с увеличением числа проходов величина a_5 увеличивается. При этом после второго прохода данная характеристика практически выходит на плато.

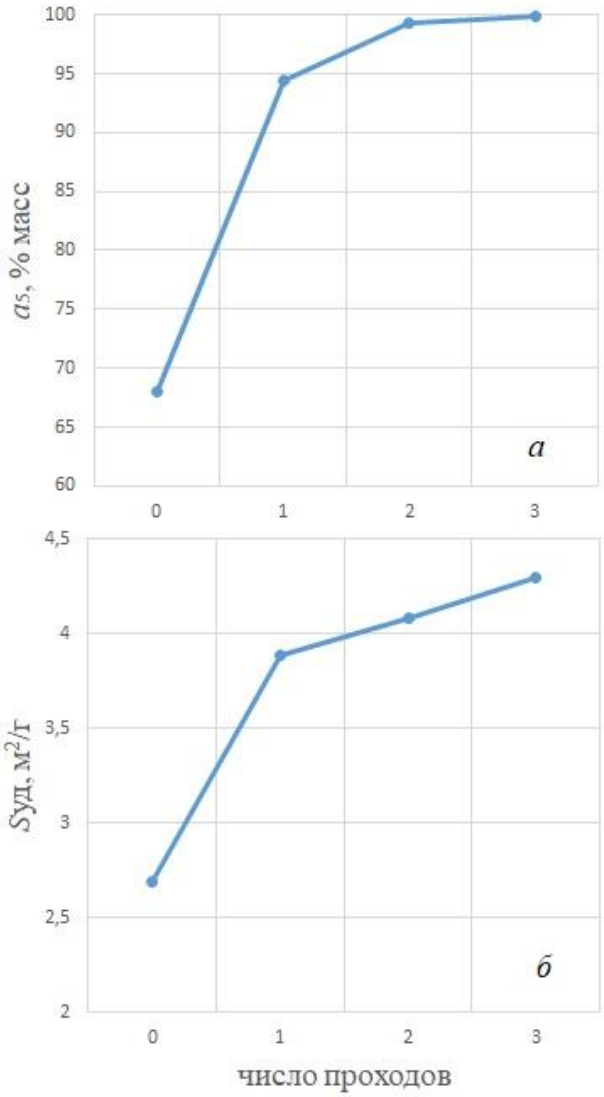

Рис. 10. Зависимость величины a_5 (а) и *S*уд (б) от количества проходов (x_T = 40 %, V = 350 мл/мин, ω = 3000 об/мин, τ_M = 6,5 мин)

Зависимость удельной поверхности частиц твёрдой фазы *S*уд от числа проходов показана на рис. 10, *б*. Как видно из приведенных данных с увеличением числа проходов величина *S*уд в отличии от изменения a_5 монотонно увеличивается. Возможно это связано с тем, что при линейном изменении размеров удельная поверхность изменяется в квадрате.

Выводы

Таким образом, были проведены экспериментальные исследования по влиянию основных технологических параметров на процесс измельчения суспензий мела в бисерных мельницах. Также было изучено изменение дисперсного состава и удельной поверхности частиц твёрдой фазы при многократном измельчении.

Литература

1. Norbert Stehr Zerkleinerung und Materialtransport in einer Rührwerkskugelmühle. Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 1982.

2. Schwedes J., Bunge F. Comminution and transport behaviour in agitated ball mills // Advanced Powder Technology. 1992. Vol 3. P. 55 – 70.

3. Kwade A., Schwedes J. Breaking characteristics of different materials and their effect on stress intensity and stress number in stirred media mills // Powder Technology. 2002. Vol 122. P. 109 – 121.

4. Blecher L., Kwade A., Schwedes J. Motion and stress intensity of grinding beads in a stirred media mill. Part 1: Energy density distribution and motion of single grinding beads // Powder Technology. 1996. Vol. 86. P. 59 – 68.

5. Kwade A. Determination of the most important grinding mechanism in stirred media mills by calculating stress intensity and stress number // Powder Technology. 1999. Vol. 105. P. 382 – 388.

6. Островский Г.М. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч. 1. СПб.: АНО НПО «Профессионал». 2004. 848 с.

7. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. и др. Процессы и аппараты химической технологии. М.: БИНОМ. 2014. 1758 с

8. Rawle A. Basic principle of particle size. Malwern Instruments Limited. 2009. 12 p.

9. Аксенов А.В., Васильев А.А., Швец А.А., Охотин В.Н. Применение ультратонкого измельчения при переработке минерального сырья // Известия вузов. Цветная металлургия. 2014. № 2. С. 20 – 25.

10. Montalescot V., Rinaldi T., Touchard R., Jubeau S., Frappart M., Jaouen P., Marchal L. Optimization of bead milling parameters for the cell disruption of microalgae: Process modeling and application to Porphyridium cruentum and Nannochloropsis oculata // Bioresource Technology. 2015. Vol. 196. P. 339 – 346.

11. Garcia E. Suarez, Lo C., Eppink M.H.M., Wijffels R.H., Van den Berg C. Understanding mild cell disintegration of microalgae in bead mills for the release of biomolecules // Chemical Engineering Science. 2019. Vol. 203. P. 380 – 390.

References

1. Norbert Stehr Zerkleinerung und Materialtransport in einer Rührwerkskugelmühle. Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 1982.

2. Schwedes J., Bunge F. Comminution and transport behaviour in agitated ball mills. Advanced Powder Technology. 1992. Vol 3. P. 55 – 70.

3. Kwade A., Schwedes J. Breaking characteristics of different materials and their effect on stress intensity and stress number in stirred media mills. Powder Technology. 2002. Vol 122. P. 109 – 121.

4. Blecher L., Kwade A., Schwedes J. Motion and stress intensity of grinding beads in a stirred media mill. Part 1: Energy density distribution and motion of single grinding beads. Powder Technology. 1996. Vol. 86. P. 59 – 68.

5. Kwade A. Determination of the most important grinding mechanism in stirred media mills by calculating stress intensity and stress number. Powder Technology. 1999. Vol. 105. P. 382 – 388.

6. Ostrovskij G.M. Novyj spravochnik himika i tehnologa. Processy i apparaty himicheskih tehnologij. Ch. 1. SPb.: ANO NPO «Professional». 2004. 848 s.

7. Ajnshtejn V.G., Zaharov M.K., Nosov G.A. i dr. Processy i apparaty himicheskoj tehnologii. M.: BINOM. 2014. 1758 s

8. Rawle A. Basic principle of particle size. Malwern Instruments Limited. 2009. 12 p.

9. Aksenov A.V., Vasil'ev A.A., Shvec A.A., Ohotin V.N. Primenenie ul'tratonkogo izmel'chenija pri pererabotke mineral'nogo syr'ja. Izvestija vuzov. Cvetnaja metallurgija. 2014. № 2. S. 20 – 25.

10. Montalescot V., Rinaldi T., Touchard R., Jubeau S., Frappart M., Jaouen P., Marchal L. Optimization of bead milling parameters for the cell disruption of microalgae: Process modeling and application to Porphyridium cruentum and Nannochloropsis oculata. Bioresource Technology. 2015. Vol. 196. P. 339 – 346.

11. Garcia E. Suarez, Lo C., Eppink M.H.M., Wijffels R.H., Van den Berg C. Understanding mild cell disintegration of microalgae in bead mills for the release of biomolecules. Chemical Engineering Science. 2019. Vol. 203. P. 380 – 390.