

Utjecaj vremena mljevenja na djelotvornost usitnjavanja natrijevog klorida u kugličnom mlinu

Šolić, Ana Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:635551>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ VREMENA MLJEVENJA NA DJELOTVORNOST
USITNJAVANJA NATRIJEVOG KLORIDA U KUGLIČNOM MLINU**

ZAVRŠNI RAD

ANA KATARINA ŠOLIĆ

Matični broj: 211

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

UTJECAJ VREMENA MLJEVENJA NA DJELOTVORNOST
USITNJAVANJA NATRIJEVOG KLORIDA U KUGLIČNOM
MLINU

ZAVRŠNI RAD

ANA KATARINA ŠOLIĆ

Matični broj: 211

Split, rujan 2023.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY**

**EFFECT OF GRINDING TIME ON THE MILLING EFFICIENCY
OF SODIUM CHLORIDE IN A BALL MILL**

BACHELOR THESIS

ANA KATARINA ŠOLIĆ

Parent number: 211

Split, September 2023

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Prirediplomski studij prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Mentor: prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić

UTJECAJ VREMENA MLJEVENJA NA DJELOTVORNOST USITNJAVANJA NATRIJEVOG KLOORIDA U KUGLIČNOM MLINU

Ana Katarina Šolić, 211

Sažetak: U ovom radu sagledan je utjecaj vremena mljevenja na proces usitnjavanja natrijevog klorida namijenjenog za komercijalnu uporabu u kugličnom mlinu. Mljevenje je provedeno s dvije različite početne veličinske frakcije natrijevog klorida ($x_{sr} = 650 \mu\text{m}$ i $x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$) i to u vremenskim intervalima od 3 minute, a u sveukupnom trajanju procesa od 15 minuta. Po završetku svakog ciklusa mljevenja izvršena je granulometrijska analiza usitnjenog produkta metodom prosijavanja. Iz rezultata provedenih granulometrijskih analiza uočena je izrazita multimodalnost dobivenih funkcija gustoća raspodjele. Ta multimodalnost se ne mijenja s vremenom mljevenja, ali primjetno je izrazito smanjenje udjela većih frakcija čestica tretiranog partikulskog sustava, odnosno porast udjela onih finijih. Vrijednosti stupnja usitnjavanja značajno se povećavaju s vremenom mljevenja. To se potom odražava na smanjenje vrijednosti srednjeg masenog promjera analiziranog materijala, odnosno na povećanje širine raspodjele, kao i njegove specifične površine.

Ključne riječi: mljevenje, kuglični mlin, vrijeme mljevenja, granulometrijska svojstva, natrijev klorid

Rad sadrži: 56 stranica, 33 slike, 19 literaturnih referenci
Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

- | | |
|--------------------------------------|-------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić | član |
| 3. prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić | mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate Study of Food Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology
Supervisor: PhD Nenad Kuzmanić, Full prof.

EFFECT OF GRINDING TIME ON THE MILLING EFFICIENCY OF SODIUM CHLORIDE IN A BALL MILL

Ana Katarina Šolić, 211

Abstract: In this thesis the influence of grinding time on the process of size reduction of sodium chloride for commercial use in a ball mill has been examined. Grinding was conducted with two fractions of different initial size of sodium chloride ($x_{sr} = 650 \mu\text{m}$ and $x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$) in time intervals of 3 minutes, for a total process duration of 15 minutes. At the end of each grinding cycle, a granulometric analysis of the milled product was performed using the sieving method. From the results of the granulometric analysis, a noticeable multimodality of the obtained density distribution functions was observed. This multimodality does not change with the grinding time, but a significant decrease of larger particle fractions in the treated particle system, i.e. an increase of the finer ones, is noticeable. The values of the degree of size reduction increase significantly with the grinding time. This is then reflected in the decrease in the value of the mean mass diameter of the analyzed material, i.e. in the increase in the span of particle size, as well as its specific surface area.

Keywords: grinding, ball mill, grinding time, granulometric properties, sodium chloride

Thesis contains: 56 pages, 33 figures, 19 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- | | |
|-------------------------------------|--------------|
| 1. PhD Miroslav Labor, Assoc. Prof. | chair person |
| 2. PhD Marija Ćosić, Assoc. Prof. | member |
| 3. PhD Nenad Kuzmanić, Full Prof. | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nenada Kuzmanića, u razdoblju od ožujka do rujna 2023. godine.

Veliku zahvalnost želim izraziti svome mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću na iskazanoj pomoći, pruženim idejama, savjetima i prenesenom znanju te na strpljivosti i blagosti koju je imao pomažući mi u osmišljavanju i izradi završnog rada.

Zahvaljujem se asistentici dr. sc. Aniti Bašić na pomoći, susretljivosti, uloženom vremenu i trudu, te druženju u laboratoriju prilikom provedbe eksperimentalnog dijela završnog rada. Također se zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Mariji Čosić na korisnim savjetima i pruženoj pomoći prilikom izrade rada.

Rad posvećujem svojoj obitelji kojoj posebno zahvaljujem na podršci, strpljenju, razumijevanju, pomoći i ljubavi koju su mi pružili tijekom proživljenih godina života i odrađenih godina studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Provesti mljevenje natrijevog klorida namijenjenog za komercijalnu uporabu u kugličnom mlinu i to za dvije različite veličinske frakcije kristala navedene soli ($x_{sr} = 650 \mu\text{m}$ i $x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$).
2. Za svaku frakciju mljevenje provoditi u vremenskim intervalima od 3 minute, a u sveukupnom trajanju od 15 minuta.
3. Po završetku svakog ciklusa mljevenja izvršiti granulometrijsku analizu usitnjenog produkta metodom prosijavanja.
4. Iz rezultata provedenih granulometrijskih analiza sagledati utjecaj vremena mljevenja na djelotvornost usitnjavanja natrijevog klorida u kugličnom mlinu.

SAŽETAK

UTJECAJ VREMENA MLJEVENJA NA DJELOTVORNOST USITNJAVANJA NATRIJEVOG KLORIDA U KUGLIČNOM MLINU

U ovom radu sagledan je utjecaj vremena mljevenja na proces usitnjavanja natrijevog klorida namijenjenog za komercijalnu uporabu u kugličnom mlinu. Mljevenje je provedeno s dvije različite početne veličinske frakcije natrijevog klorida ($x_{sr} = 650 \mu\text{m}$ i $x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$) i to u vremenskim intervalima od 3 minute, a u sveukupnom trajanju procesa od 15 minuta. Po završetku svakog ciklusa mljevenja izvršena je granulometrijska analiza usitnjenog produkta metodom prosijavanja. Iz rezultata provedenih granulometrijskih analiza uočena je izrazita multimodalnost dobivenih funkcija gustoća raspodjele. Ta multimodalnost se ne mijenja s vremenom mljevenja, ali primjetno je izrazito smanjenje udjela većih frakcija čestica tretiranog partikulskog sustava, odnosno porast udjela onih finijih. Vrijednosti stupnja usitnjavanja značajno se povećavaju s vremenom mljevenja. To se potom odražava na smanjenje vrijednosti srednjeg masenog promjera analiziranog materijala, odnosno na povećanje širine raspodjele, kao i njegove specifične površine.

Ključne riječi: mljevenje, kuglični mlin, vrijeme mljevenja, granulometrijska svojstva, natrijev klorid

SUMMARY

EFFECT OF GRINDING TIME ON THE MILLING EFFICIENCY OF SODIUM CHLORIDE IN A BALL MILL

In this thesis the influence of grinding time on the process of size reduction of sodium chloride for commercial use in a ball mill has been examined. Grinding was conducted with two fractions of different initial size of sodium chloride ($x_{sr} = 650 \mu\text{m}$ and $x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$) in time intervals of 3 minutes, for a total process duration of 15 minutes. At the end of each grinding cycle, a granulometric analysis of the milled product was performed using the sieving method. From the results of the granulometric analysis, a noticeable multimodality of the obtained density distribution functions was observed. This multimodality does not change with the grinding time, but a significant decrease of larger particle fractions in the treated particle system, i.e. an increase of the finer ones, is noticeable. The values of the degree of size reduction increase significantly with the grinding time. This is then reflected in the decrease in the value of the mean mass diameter of the analyzed material, i.e. in the increase in the span of particle size, as well as its specific surface area.

Keywords: grinding, ball mill, grinding time, granulometric properties, sodium chloride

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. PROCESI USITNJAVANJA.....	4
1.1.1. Teorijske postavke mehanizma loma čvrstih čestica	5
1.1.2. Procjena utroška energije kod operacije usitnjavanja.....	8
1.2. UREĐAJI ZA USITNJAVANJE.....	10
1.2.1. Drobilice	10
1.2.2. Mlinovi.....	12
2. EKSPERIMENTALNI DIO	19
2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta	20
2.2. Provedba eksperimenta	22
2.2.1. Granulometrijska analiza natrijevog klorida prosijavanjem.....	25
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	26
3.1. Uvodne naznake uz rezultat i raspravu	27
3.2. Utjecaj vremena mljevenja na funkciju gustoće i kumulativnu funkciju raspodjele veličina čestica usitnjenog natrijevog klorida.....	29
3.3. Utjecaj vremena mljevenja na odabrane statističke veličine raspodjele usitnjenog natrijevog klorida	45
4. ZAKLJUČAK.....	51
5. LITERATURA	54

UVOD

Natrijev klorid (NaCl) je kemijski spoj kojeg je moguće dobiti sintezom natrija i klorovodične kiseline, ali i izdvajanjem iz prirodnih resursa (mora, slanih jezera, podzemnih naslaga itd.). Kao sol namijenjena za komercijalnu uporabu, dijeli se na morsku, varenu i kamenu sol. Najznačajnija primjena natrijevog klorida je u prehrambenoj industriji, i to za konzerviranje i pripremu hrane. Osim te primjene, polazna je sirovina i u brojnim procesima kemijske industrije.

Naime, spomenute primjene natrijevog klorida zahtijevaju njegovu točnu granulaciju koja se obično postiže odgovarajućim postupkom mljevenja. Primarni cilj ove mehaničke operacije, osim postizanja odgovarajuće veličine čestica, je povećanje specifične površine materijala. Povećanjem specifične površine značajno se ubrzava kemijska reakcija u kojoj sudjeluju tretirane čestice uzorka, kao i pojave prijenosa tvari i energije. Osim navedenih razloga, proces usitnjavanja se provodi kako bi se postigao i veći stupanj homogenosti određene partikulske smjese, ubrzalo otapanje materijala te omogućio lakši i jednostavniji transport, skladištenje i uporaba u daljnjim procesnim ciklusima.

Procesi usitnjavanja se mogu podijeliti u dvije kategorije – drobljenje i mljevenje. Drobljenje se odnosi na smanjenje veličina partikula materijala do veličine cca. 20 mm, dok se mljevenje provodi za usitnjavanje materijala čije su čestice manje od 20 mm. I drobljenje i mljevenje mogu se provoditi suhim ili mokrim postupkom. Koji će se postupak koristiti ovisi primarno o karakteristikama materijala (veličini, tvrdoći i količini), kao i konačnom cilju postupka usitnjavanja. Jedan od vrlo često primjenjivanih postupaka mljevenja je i usitnjavanje u kugličnom mlinu.

Cilj ovog rada je sagledati utjecaj vremena mljevenja na granulometrijska svojstva usitnjenog natrijevog korida. Iz dobivenih krivulja raspodjele veličina čestica tretiranog partikuskog sustava pokušat će se utvrditi veza parametara procesa mljevenja, ponajprije vremena mljevenja, s granulometrijskim značajkama usitnjenog materijala.

1. OPĆI DIO

1.1. PROCESI USITNJAVANJA

Usitnjavanje je mehanička operacija kojom se djelovanjem mehaničkih sila smanjuje početna veličina čestica nekog čvrstog materijala (*slika 1*). U određenim proizvodnim procesima usitnjavanje se provodi s ciljem pripreme materijala za daljnji tijek procesa, dok u nekima ono predstavlja posljednji korak u proizvodnom ciklusu radi dobivanja pogodne granulacije za izravnu uporabu.¹

Osnovni cilj ove mehaničke operacije, osim postizanja odgovarajuće veličine čestica, je povećanje specifične površine uzorka. Povećanjem specifične površine značajno se ubrzava kemijska reakcija u kojoj sudjeluju tretirane čestice, kao i prijenosne pojave tj. brzina prijenosa tvari i energije. Osim navedenih primarnih razloga, proces usitnjavanja se provodi kako bi se postigao i veći stupanj homogenosti smjese, s obzirom na to da se usitnjene tvari znatno lakše miješaju. Također, potrebno je napomenuti da iz dobro usitnjene smjese određeni sastojci biljnog ili biološkog materijala se mnogo lakše izdvajaju, što je vrlo bitno kako u prehrambenoj, tako i u farmaceutskoj industrijskoj praksi. Proces sušenja usitnjenih tvari također je mnogo brži, a stoga i energetski povoljniji.²



Slika 1. Prikaz usitnjenog materijala.

Zbog gore navedenih razloga sasvim je razumljivo zašto su procesi usitnjavanja veoma zastupljeni kako u kemijsko procesnoj, tako i njoj srodnim industrijama (*slika 2*).



Slika 2. Postrojenje za proces usitnjavanja u kemijskoj industriji.

Međutim, unatoč brojnim prednostima procesa usitnjavanja i njihovoj velikoj primjeni u procesnoj industriji, postoje i određeni nedostaci tih procesa. Prije svega, ti procesi su energetske i ekonomske neučinkovitosti zbog velikog utroška energije te visokih cijena uređaja i ostale potrebne opreme. Ali zbog njihove jednostavnosti i nemogućnosti izostavljanja kao koraka u obradi disperznih sustava, danas se ulažu veliki naponi kako bi se povećala energetska, ekonomska i ekološka učinkovitost procesa.³

1.1.1. Teorijske postavke mehanizma loma čvrstih čestica

Unutar čvrstog materijala djelovanjem mehaničkih sila nastaju naprezanja koja uzrokuju deformacije, odnosno dolazi do promjene oblika tijela. *Naprezanje* (σ) predstavlja omjer sile i površine materijala na koju ta sila djeluje, a iskazuje se na sljedeći način:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1)$$

Deformacija (ϵ) uzrokovana naprezanjem se definira kao promjena dimenzija i volumena čvrstog tijela. Obično je praćena promjenom oblika tijela. Najjednostavnija deformacija je linearna deformacija koja se može izraziti kao:

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (2)$$

Deformacija tijela može biti plastična i elastična. *Plastična deformacija* se očituje u trajnoj deformaciji kojoj materijal podliježe kada se postigne određeni stupanj naprezanja. Kod *elastične deformacije* s prestankom djelovanja sile, čvrste čestice se vraćaju u svoj početni oblik. Međutim, postoji i *djelomično elastična deformacija* kojom čvrsto tijelo poprimi obilježja i plastičnosti i elastičnosti.

Odnos naprezanja i deformacije dat je **Hookeovim zakonom**:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (3)$$

gdje E predstavlja Youngov modul elastičnosti (GN m^{-2}).

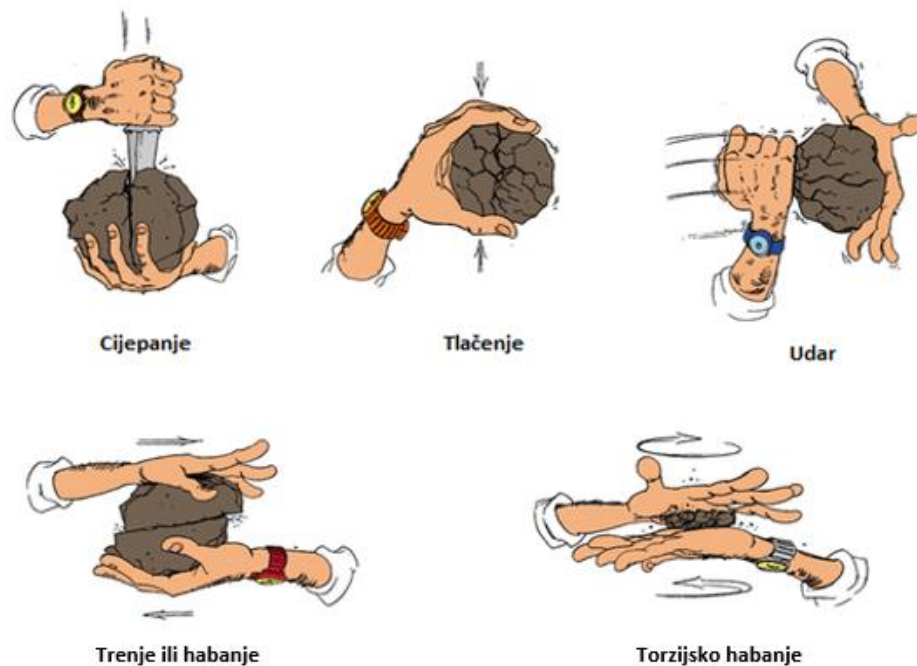
Kako bi se materijal usitnio, mora doći do loma materijala što se postiže primjenom maksimalnog naprezanja koje materijal može podnijeti.⁴

Vanjske sile svojim djelovanjem dovode do loma (prekoračenja čvrstoće) savladavanjem unutarnjih sila tj. otpornosti koju sam materijal pruža svojom građom, krupnoćom i količinom.⁵

Postoje različiti mehanizmi djelovanja vanjskih sila na materijal koji se usitnjava:

- cijepanje ili sječenje (podvrsta udara),
- tlačenje (djelovanje tlačnih sila za nadvladavanje sila kohezije materijala),
- gnječenje ili udar po materijalu,
- habanje ili trenje (otkidanje krhotina s površine materijala),
- torzijsko habanje (podvrsta habanja).

Na slici 3 ilustrativno su prikazani navedeni mehanizmi.



Slika 3. Mehanizmi usitnjavanja čvrstih čestica.⁶

Realna čvrsta tijela imaju strukturu koja sadržava pukotine (defekte) na površini i/ili unutar svoje strukture. Riječ je o mikro i makropukotinama, kao i submikronskim defektima koji smanjuju čvrstoću materijala jer su veze unutar materijala slabije. Iz tog razloga stvarna čvrstoća materijala je i do 1000 puta manja u odnosu na onu koja je teorijski određena korištenjem podataka o jakosti sila vezivanja elementarnih čestica u materijalu.⁵

Osnovna veličina koja ukazuje na učinkovitost procesa usitnjavanja je **stupanj usitnjavanja** ($n_{red.}$). On predstavlja omjer prosječne dimenzije čestica ($x_{poč.}$) prije i prosječne dimenzije čestica ($x_{kon.}$) poslije procesa usitnjavanja, što se opisuje izrazom:

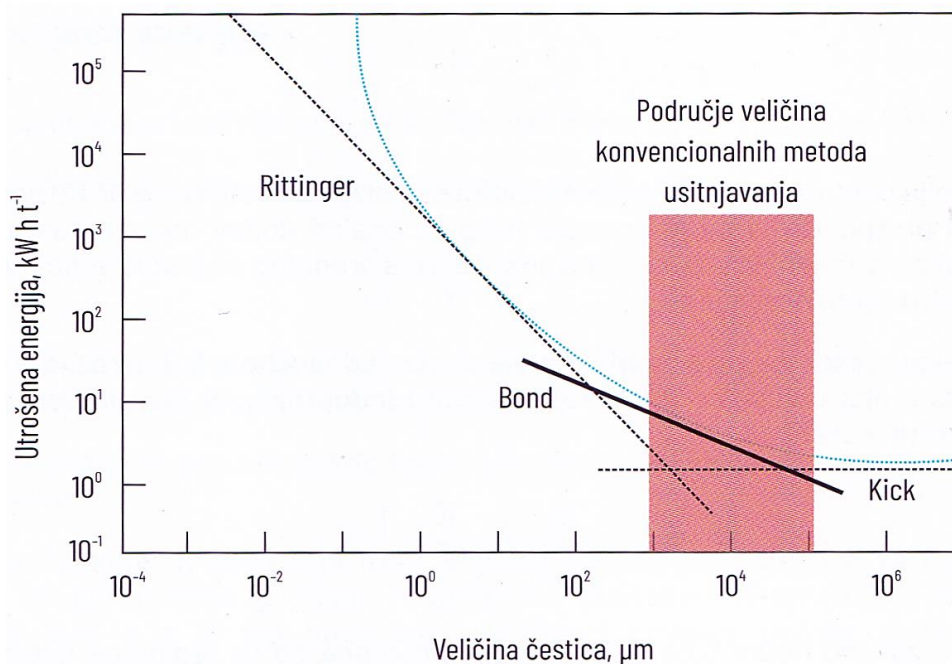
$$n_{red.} = \frac{x_{poč.}}{x_{kon.}} \quad (4)$$

Procesom usitnjavanja povećava se ukupna površina usitnjenog materijala, ali porastom ukupne površine, raste i utrošak energije potreban za daljnju provedbu usitnjavanja.⁷

1.1.2. Procjena utroška energije kod operacije usitnjavanja

Kako bi se mogao provesti bilo koji proces potrebno je utrošiti određenu količinu energije. Tako je i s procesima usitnjavanja. Međutim, usitnjavanje zahtijeva izrazito veliki utrošak energije koji ovisi o veličini, strukturi i fizikalno-mehaničkim svojstvima materijala, o količini materijala, te o unutarnjim i primijenjenim vanjskim silama.⁴

Postoje brojni empirijski izrazi koji povezuju utrošak energije pri usitnjavanju sa stupnjem usitnjavanja. Ti izrazi obično se definiraju kao zakoni usitnjavanja.⁸ Oni koji se u procesnom inženjerstvu najčešće koriste su: Kickov, Bondov i Rittingerov zakon usitnjavanja. Svaki od navedenih zakona primjenjiv je za određeno područje veličina čestica tretiranog partikulskog sustava, što je i prikazano na slici 4.



Slika 4. Grafički prikaz usporedbe područja primjenjivosti zakona za usitnjavanje.⁴

Kickov zakon usitnjavanja - po ovom zakonu utrošena energija je proporcionalna smanjenju volumena čestica određene veličine. Zakon je primjenjiv isključivo za usitnjavanje većih čestica ($x_{sr} > 10^3 \mu\text{m}$):

$$E = C_K \cdot \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right) \quad (5)$$

gdje je E specifična potrošnja energije (kWh t^{-1}), C_K je konstanta koja ovisi o svojstvima sirovine (kWhm t^{-1}), a x_1 i x_2 su veličine čestica prije i nakon usitnjavanja (m).

Bondov zakon usitnjavanja - utrošena energija je u ovom slučaju proporcionalna duljini novonastale pukotine zbog pretpostavke postojanja defekata u strukturi čestice. Zakon se obično iskazuje u sljedećem obliku:

$$E = C_B \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{x_2}} - \frac{1}{\sqrt{x_1}} \right) \quad (6)$$

gdje je E specifična potrošnja energije (kWh t^{-1}), C_B je konstanta koja ovisi o mehaničkim svojstvima sirovine (kWhm t^{-1}), a x_1 i x_2 su veličine čestica prije i nakon usitnjavanja (m). Bondov zakon se vrlo često primjenjuje u industrijskoj praksi, pri čemu se koristi sljedeći izraz:

$$E = E_i \cdot \left(\frac{10}{\sqrt{x_{80,2}}} - \frac{10}{\sqrt{x_{80,1}}} \right) \quad (7)$$

U izrazu (7) E_i je radni indeks, odnosno potrebna energija da se usitni jedinična masa čestice neizmjerne veličine tako da ih je 80 % čestica manjih od $100 \mu\text{m}$ (kWh t^{-1}), indeksi 1 i 2 predstavljaju veličine prije i nakon usitnjavanja, a x_{80} je veličina čestice od koje je 80 % manjih čestica u tretiranom materijalu.

Ritingerov zakon usitnjavanja - utrošena energija proporcionalna je povećanju površine nastale pri lomu materijala. Ovaj zakon se primjenjuje samo pri usitnjavanju manjih čestica ($x_{sr} < 10^2 \mu\text{m}$):

$$E = C_R \cdot \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right) \quad (8)$$

gdje je E specifična potrošnja energije (kWh t^{-1}), C_R je konstanta koja ovisi o mehaničkim svojstvima sirovine (kWhm t^{-1}), a x_1 i x_2 su veličine čestica prije i nakon procesa usitnjavanja (m).

1.2. UREĐAJI ZA USITNJAVANJE

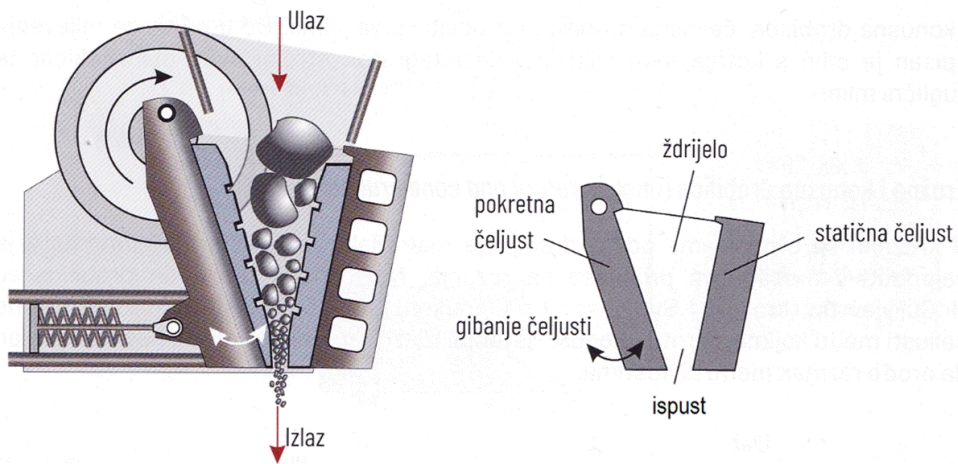
S obzirom na primarnu veličinu materijala koji se usitnjava, procesi usitnjavanja se mogu podijeliti u dvije kategorije – drobljenje i mljevenje. Drobljenje se odnosi na smanjenje veličina partikula materijala do veličine cca. 20 mm. Za usitnjavanje materijala čije su čestice manje od 20 mm koristi se termin mljevenje.¹ I drobljenje i mljevenje mogu se provoditi suhim ili mokrim postupkom, kontinuirano ili šaržno u zatvorenom (materijal se usitnjava i prosijava uz recirkuliranje tj. vraćanje i ponovno usitnjavanje većih čestica) ili otvorenom procesnom krugu (materijal se usitnjava i prosijava bez recirkuliranja).^{3,5} Koji će se postupak koristiti ovisi primarno o karakteristikama materijala (veličini, tvrdoći i količini), kao i konačnom cilju postupka usitnjavanja.

1.2.1. Drobilice

Kao što je gore navedeno postupak drobljenja se odnosi na smanjenje veličine čestica materijala do 20 mm. Materijali se u tom slučaju usitnjavaju u uređajima zvanim – drobilica. Drobljenje se provodi isključivo suhim postupkom. U procesnoj industriji najčešće korištene drobilice su: čeljusna, kružna i konusna drobilica.^{8,9}

• Čeljusna drobilica (engl. *jaw crusher*)

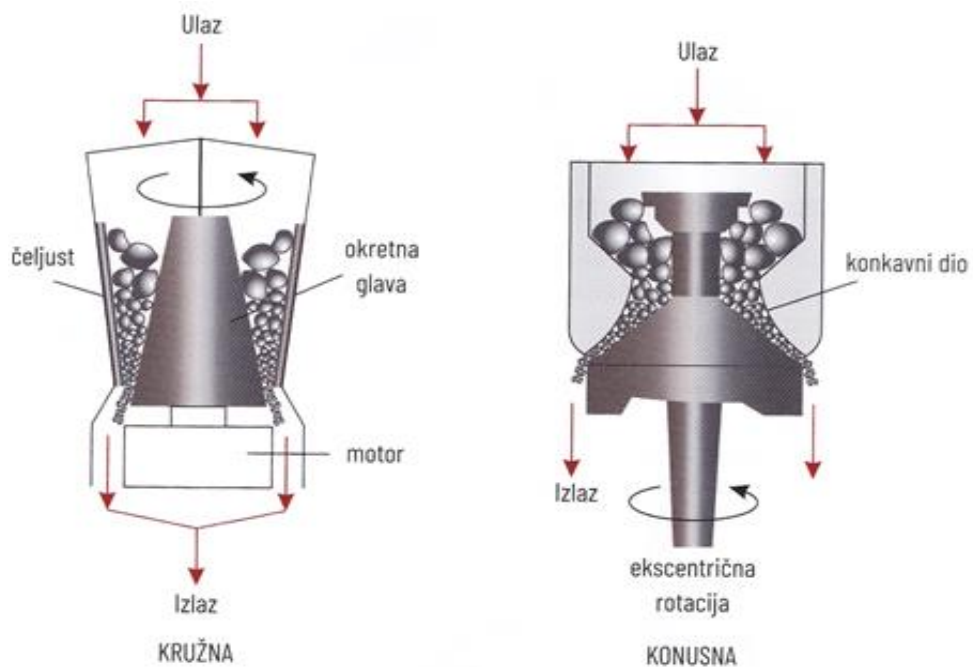
Čeljusna drobilica upotrebljava se za grubo drobljenje materijala (*slika 5*). Materijal se usitnjava istodobno smicanjem i tlačenjem i to u prostoru između nepomične čeljusti postavljene na okvir drobilice i pomične čeljusti koju pokreće motor. Materijal se uvodi na vrh drobilice, u tzv. ždrijelo. Usitnjeni materijal izlazi na dnu kroz tzv. ispust. Postoje dva tipa drobilice koji se razlikuju po položaju osi njihanja pokretne čeljusti. Kod tzv. *Dodge* drobilice os njihanja smještena je na ispustu drobilice, dok kod tzv. *Blake* drobilice os njihanja je u području ždrijela.



Slika 5. Shematski prikaz čeljusne drobilice.⁴

◦ **Kružna i konusna drobilica (engl. *gyratory and cone crusher*)**

Kružna i konusna drobilica se upotrebljavaju za finije drobljenje materijala. Pronalaze široku primjenu u industriji zbog većeg kapaciteta, visokog stupnja usitnjavanja materijala i zbog uravnoteženog rada (*slika 6*).



Slika 6. Shematski prikaz kružne i konusne drobilice.⁴

Kružne drobilice (McCully tip) obavljaju drobljenje materijala gnječenjem dvaju suprotno usmjerena konusa postavljena jedan na drugi, pri čemu je unutarnji konus (koji vrši drobljenje) pokretan, a vanjski nepokretan (*slika 7*).

Konusne drobilice (Symons tip) također obavljaju drobljenje između nepokretnih čeljusti i rotirajućeg konusa, ali su oba dijela postavljena u istom smjeru. Prijenos materijala od ulaza do izlaza iz drobilice se vrši kompresijom te usitnjeni materijal izlazi na dnu uređaja kada postigne najmanju moguću veličinu (*slika 7*).



Slika 7. Kružna (McCully) i konusna (Symons) drobilica u industrijskom pogonu.

1.2.2. Mlinovi

Za usitnjavanje materijala čija je veličina manja od 20 mm, provodi se postupak mljevenja. Mljevenje se može obavljati suhim ili mokrim postupkom (bez ili s primjenom vode). Uređaji za mljevenje nazivaju se mlinovi. Najširu primjenu u industrijskoj i laboratorijskoj praksi imaju: tarionik, dezintegrator, strujni (mlazni) i kuglični mlin.¹⁰

• Tarionik (engl. *mortar*)

Tarionik je vrsta laboratorijskog mlina u kojem se primjenom sile, tj. mehanizmom tlačenja i trenja usitnjavaju manje količine materijala. Postoje dvije vrste tarionika: ručni i automatski (*slika 8*). Izrađeni su od specijalnih materijala kako bi se spriječila kontaminacija tretiranog uzorka. Najčešći materijali za njegovu izradu su: porculan, borosilikatno staklo, mjed, korund, poliuretlan i ahat. Ručni tarionik se najčešće koristi za suho usitnjavanje, a automatski za suho i mokro usitnjavanje.²



Slika 8. Tarionici: a) ručni i b) automatski.

• Dezintegrator (engl. *pin mill*)

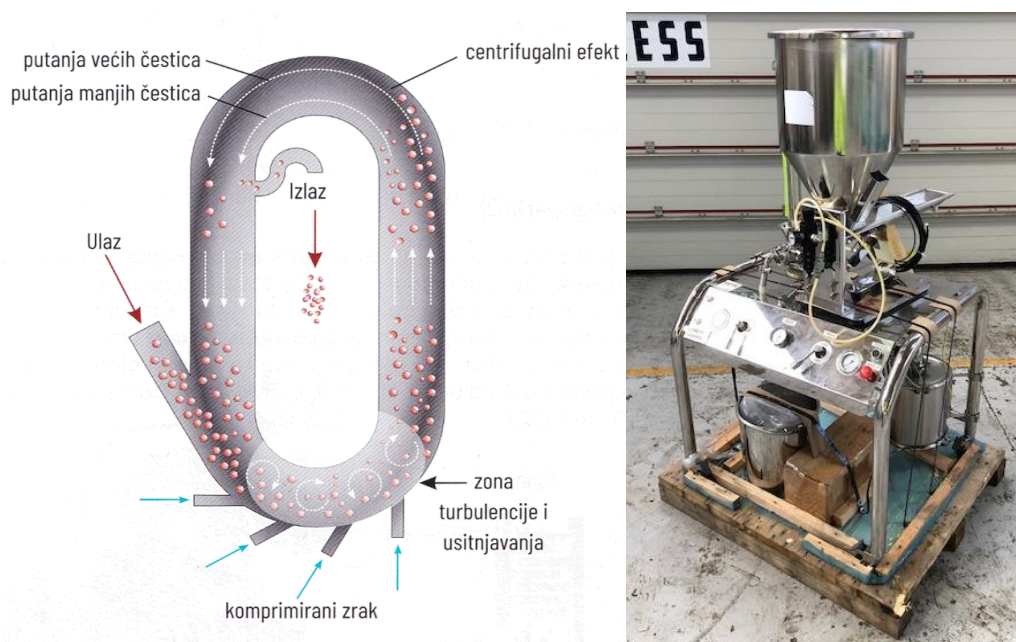
Dezintegrator je vrsta mlina za grubo i fino mljevenje materijala (*slika 9*). Glavni dio mlina je kućište u kojem se nalaze dva diska s horizontalnim klinovima raspoređenim u obliku prstenova. Mljevenje se vrši prolazom klinova jednog, kroz klinove drugog diska. Materijal aksijalno ulazi između dva diska od kojih je jedan statičan, a drugi se pokreće velikim brzinama okretaja (i do 5000 okr. min⁻¹) te se materijal usitnjava uslijed trenja i udara.⁵



Slika 9. Dezintegrator.⁴

◦ Strujni (mlazni) mlin (engl. *fluid energy mill*)

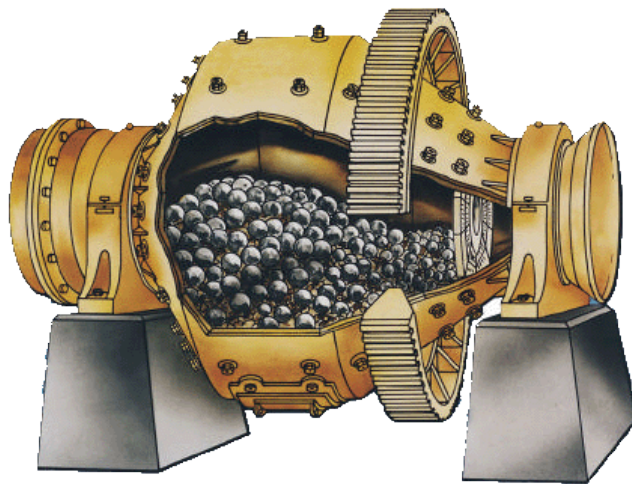
Strujni mlin se koristi za fino mljevenje čestica materijala čija je početna veličina do 1 mm te za mljevenje termolabilnih disperznih sustava. Najčešće se primjenjuje u farmaceutskoj industriji za proizvodnju praškastih lijekova (vitamini, antibiotici). Uređaj se sastoji od komore (horizontalne ili vertikalne) u kojoj se unose čvrste čestice kako bi se usitnile. Za usitnjavanje se koristi energija fluida (zrak ili inertni plin) koji se u uređaj uvodi vrlo velikom brzinom. Materijal se usitnjava zbog međusobnog sudara čestica, ali i sudara čestica sa stijenkom uređaja u tzv. zoni usitnjavanja (*slika 10*).



Slika 10. Strujni mlin.⁴

• **Kuglični mlin (engl. ball mill)**

Zbog jednostavnog rukovanja i postizanja visokog stupnja usitnjavanja kuglični mlin je jedan od najčešće korištenih uređaja za fino mljevenje. Uređaj se sastoji od horizontalnog bubnja cilindričnog oblika u kojem se nalaze tijela za usitnjavanje (obično kugle ili kocke) (slika 11). Bubanj je postavljen na rotirajuće valjke koji uzrokuju njegovu ujednačenu rotaciju oko horizontalne osi.¹¹



Slika 11. Shematski prikaz kugličnog mlina.

Tijela za usitnjavanje se izrađuju od materijala koji su postojani na moguće habanje prilikom provođenja postupka usitnjavanja. Najčešće korišteni materijali od kojih su tijela za usitnjavanje izrađena su plastika, porculan, čelik, kamen itd. Mogu biti različitih dimenzija, ali se preporuča da veličine korištenih kugli trebaju biti 18-25 puta manje od veličine bubnja (slika 12).



Slika 12. Kugle za usitnjavanje u kugličnom mlinu.

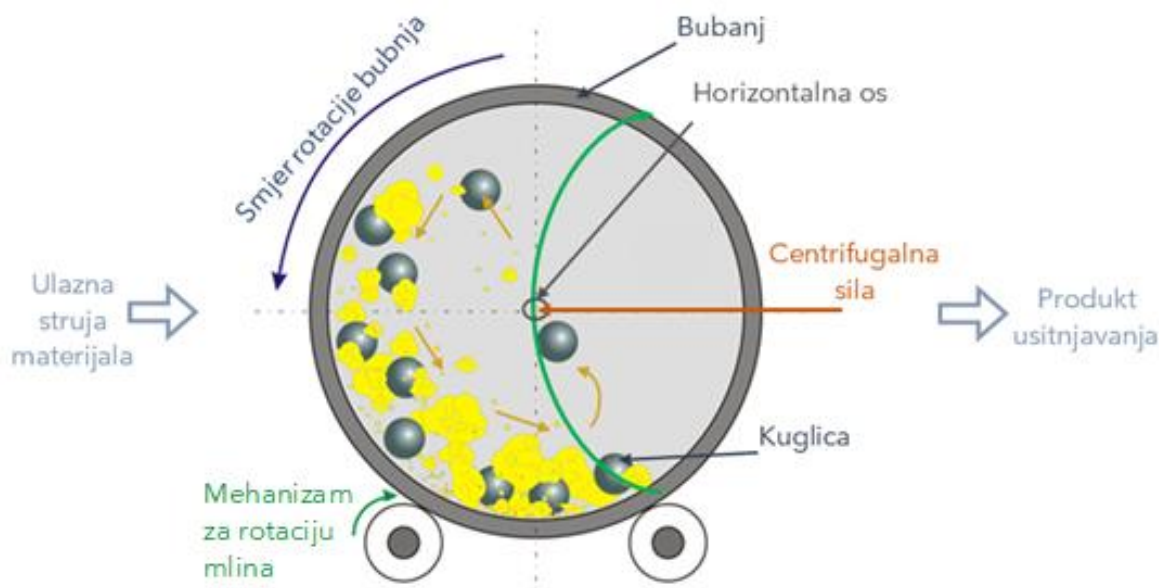
Kugle za usitnjavanje ne smiju zauzimati cijeli volumen, već negdje oko 40-50 % njegovog volumena (*slika 13*). Da bi se izbjeglo habanje kugli, u bubanj se stavlja 5-10 vol % više materijala u odnosu na volumen kojeg ispunjavaju kugle u bubnju.

Prilikom punjenja bubnja materijalom, treba se paziti na količinu koja se stavlja. Ne smije biti slabo popunjen ni prepunjen jer će u protivno doći do smanjenja učinkovitosti usitnjavanja, te oštećenja i habanja samih kugli i ostalih dijelova mlina.¹²



Slika 13. *Ispunjenost kugličnog mlina s kuglama.*

Tijekom rada bubanj se vrti oko svoje horizontalne osi, a na tijela za usitnjavanje djeluju centrifugalna, gravitacijska i sila trenja. Rotiranje bubnja uzrokuje gibanje kugli i čestica materijala koje se međusobno sudaraju i taru jedna od drugu, što u konačnici dovodi do potpunog usitnjavanja materijala (*slika 14*). Osim što se sudar i trenje odvija između čestica i kugli, ono se odvija i između samih čestica materijala, te između kugli i materijala sa stijenkama bubnja.



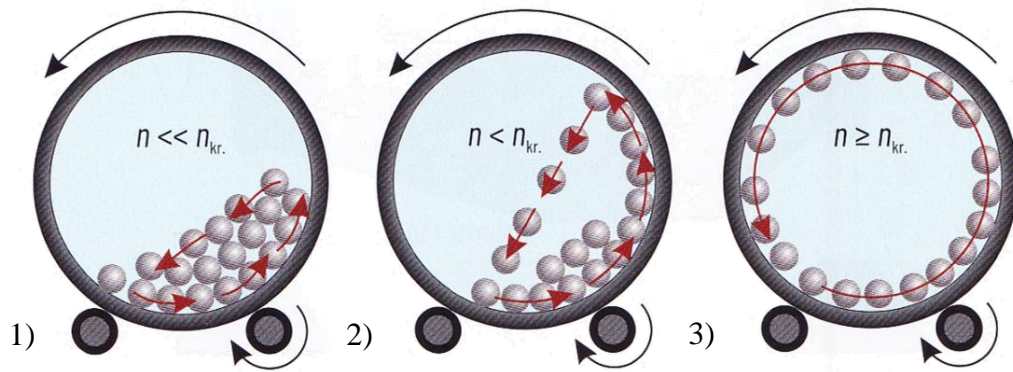
Slika 14. Prikaz mehanizma usitnjavanja u kugličnom mlinu.

Rotiranjem bubnja kugle se u mlinu podižu uz unutrašnju stijenku do određene visine, nakon čega se odvajaju od stijenke kotrljajući se jedna preko druge, te padaju na čvrsti materijal pri čemu dolazi do usitnjavanja. Postizanje ovog načina gibanja kugli je rezultat usklađenosti brzine rotiranja mlina s razvijenim silama unutar bubnja (centrifugalna i gravitacijska sila).¹³

Za učinkovito usitnjavanje kugličnog mlina vrlo bitno je odrediti tzv. **kritičnu brzinu rotacije**. Kritična brzina predstavlja onu brzinu pri kojoj zbog djelovanja centrifugalne sile, ne dolazi do odvajanja kugli materijala od unutrašnje stijenke. Tada je brzina vrtnje jednaka ili veća od kritične brzine ($n \geq n_{kr.}$) (slika 15-3).⁴

Kada je brzina rotacije izrazito niža od kritične brzine ($n \ll n_{kr.}$), zbog prevladavanja gravitacijske sile u odnosu na centrifugalnu, dolazi isključivo do kotrljanja kugli bez njihovog podizanja uz stijenku i pada unutar mlina (slika 15-1).

Uspješno mljevenje kugličnog mlina se odvija pri brzini rotacije bubnja koja je 60-80 % kritične brzine ($n < n_{kr.}$), što je prikazano na slici 15-2.



Slika 15. Kuglični mlin s prikazom kretanja kugli za mljevenje.⁴

Kritičnu brzinu rotiranja kugličnog mlina moguće je odrediti korištenjem empirijskog izraza:

$$n_{krit.} = \frac{42,3}{\sqrt{d_m}} \quad (9)$$

gdje je $n_{krit.}$ predstavlja kritičnu brzinu vrtnje (min^{-1}), a d_m unutarnji promjer mlina (m).

Optimalan broj okretaja kugličnog mlina tijekom mljevenja (koji je $2/3$ vrijednosti $n_{krit.}$), određuje se na sljedeći način:

$$n_{opt.} = \frac{32}{\sqrt{d_m}} \quad (10)$$

gdje je $n_{opt.}$ predstavlja optimalni broj okretaja kugličnog mlina (okr. min^{-1}), a d_m unutarnji promjer mlina (m).

2. EKSPERIMENTALNI DIO

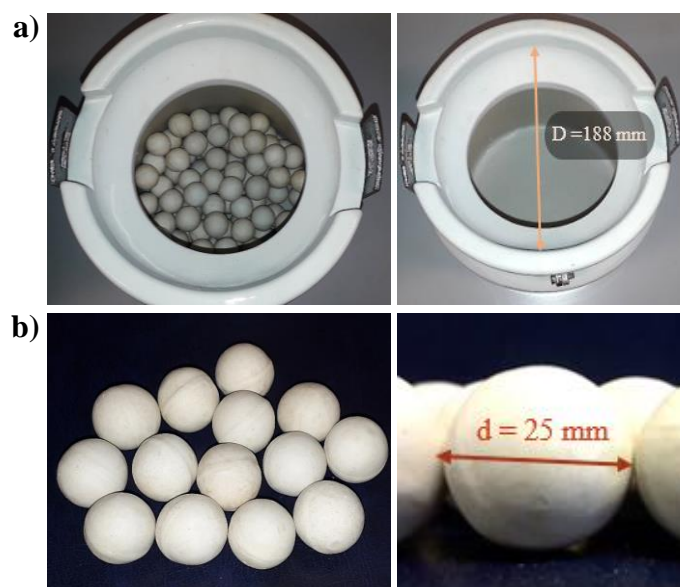
2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

U ovom radu provedba usitnjavanja natrijevog klorida namijenjenog za komercijalnu uporabu odvijala se u laboratorijskim uvjetima uporabom kugličnog mlina prikazanog na slici 16.



Slika 16. Laboratorijski kuglični mlin.

Osnovni dio mlina – keramički bubanj imao je unutarnji promjer 188 mm. Isti je bio postavljen na mehanizam za rotiranje, tj. na valjke koji su se okretali određenom brzinom vrtnje uzrokujući istovremenu rotaciju i bubnja mlina oko njegove horizontalne osi. Bubanj je bio ispunjen keramičkim kuglicama promjera 25 mm kao što je to prikazano na slici 17.



*Slika 17. a) Bubanj mlina s kuglicama i veličina unutrašnjeg promjera
b) Keramičke kuglice i veličina promjera tijela.*

Ispunjenost bubnja keramičkim kuglicama iznosila je cca. 40 % cjelokupnog volumena bubnja. Nakon provedbe mljevenja izvršena je granulometrijska analiza usitnjenog materijala metodom prosijavanja. Pri tome je korištena mehanička tresilica tipa *Retsch AS 200* sa serijom standardiziranih sita tipa *Fisher Scientific* prikazana na slici 18. Pri analizi su korištena sita veličine očica u rasponu od 45 do 4000 μm .



Slika 18. Mehanička tresilica tipa Retsch AS 200 sa serijom sita.

2.2. Provedba eksperimenta

S ciljem sagledavanja utjecaja vremena mljevenja na granulometrijske karakteristike usitnjenog natrijevog klorida, eksperimenti u ovom radu provedeni su na prethodno opisanim aparaturnama (poglavlje 2.1). Tijek cjelokupnog eksperimenta shematski je prikazan na *slici 19*.



Slika 19. Postupak provođenja eksperimenta.

(**1.** materijal za usitnjavanje, **2.** laboratorijska vaga, **3.** kuglični mlin, **4.** mehanička tresilica, **5.** računalo; **a)** uzorak prije mljevenja, **b)** uzorak nakon mljevenja, **c)** analiza prosijavanjem, **d)** klasirane frakcije).

Materijal koji se usitnjavao u ovom radu je natrijev klorid (morska sol) namijenjen za komercijalnu uporabu (*slika 20*).¹⁴ Kako je natrijev klorid kao takav higroskopan, tj. može apsorbirati određenu količinu vlage iz okružja, prije provedbe usitnjavanja podvrgnut je procesu sušenja u sušioniku pri 75 °C do postizanja konstantne težine.

Na taj način se spriječilo okrupnjavanje čestica NaCl-a, kao i njihovo sljepljivanje sa stijenkama mlina čime bi se umanjila učinkovitost procesa usitnjavanja.¹⁵



Slika 20. Materijal usitnjavan tijekom eksperimenta - natrijev klorid (kuhinjska morska sol).

Po završetku sušenja sveukupna količina morske soli je klasirana metodom prosijavanja. Frakcije klasiranja koje su izdvojene i korištene u daljnjem dijelu eksperimenta su:

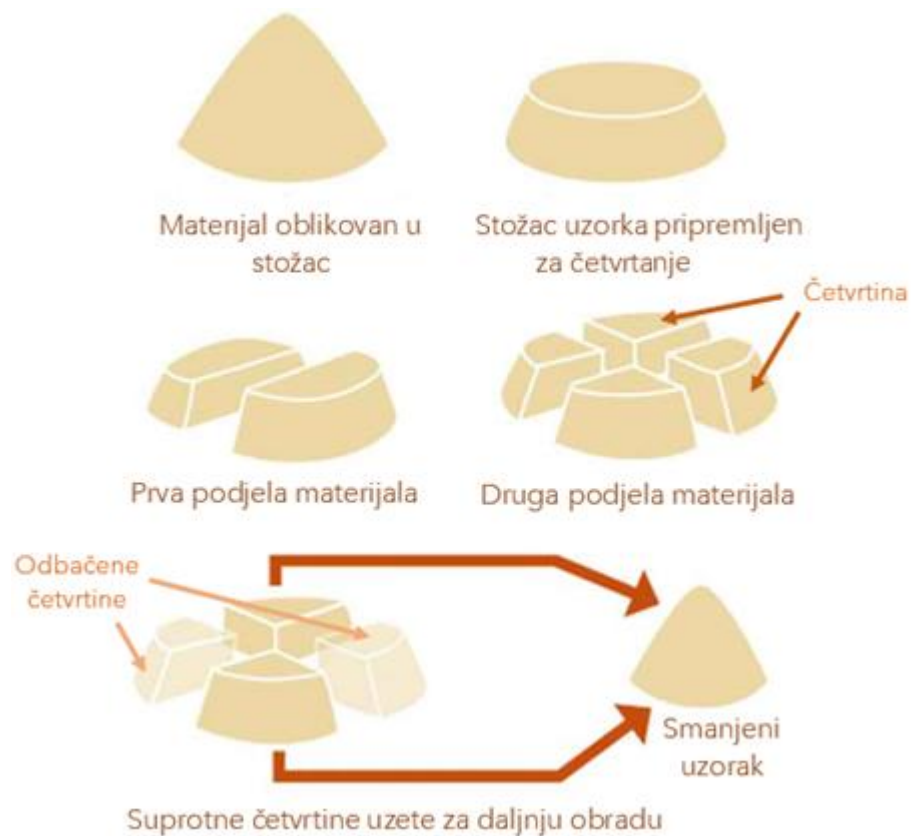
- **frakcija 1:** $x_{sr} = 650 \mu\text{m}$
- **frakcija 2:** $x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$.

Klasiranje je izvršeno s namjerom da se pri provedenom mljevenju sagleda i utjecaj vremena mljevenja na različite početne veličine čvrstih čestica natrijevog klorida.

Mljevenje pojedinih frakcija provedeno je u prethodno opisanom kugličnom mlincu (slika 16) čija je brzina vrtnje bila konstantna, a iznosila je 45 okr. min^{-1} . Brzina vrtnje bubnja određena je i kontrolirana uporabom stroboskopa. U bubanj ispunjen keramičkim kuglicama unosilo se 800 g pojedine frakcije morske soli. Materijal je zajedno s keramičkim kuglicama ispunjavao cca. 50 % volumena bubnja mlina. U preliminarnim ispitivanjima utvrđeno je da se pri navedenoj brzini vrtnje bubnja i tretiranoj masi materijala koji se usitjava postiže optimalan efekt usitnjavanja prikazan shematski na slici 15-2.

Da bi se sagledao utjecaj vremena mljevenja na granulometrijske karakteristike usitnjenog materijala, mljevenje se provodilo u vremenskim intervalima od 3 minute. Ukupno vrijeme usitnjavanja NaCl-a u kugličnom mlinu iznosilo je 15 minuta. Po završetku svakog ciklusa od 3 minute proces je zaustavljan, a materijal se odvajao od keramičkih kuglica kako bi se mogao podvrći granulometrijskoj analizi.

Prije provedbe granulometrijske analize izvršeno je uzorkovanje samljevene morske soli i to postupkom četvrtanja. Usitnjeni materijal je oblikovan u stožac, da bi se potom dijelio na četvrtine (slika 21). Dvije nasuprotne četvrtine su se ponovno četvrtale istom metodom do postizanja mase pogodne za postupak prosijavanja.



Slika 21. Metoda četvrtanja.

2.2.1. Granulometrijska analiza natrijevog klorida prosijavanjem

Metodom četvrtanja razdvojeno je 150 g jedne i druge frakcije koje su dalje podvrgnute granulometrijskoj analizi. Prosijavanje je provedeno serijom standardiziranih sita uz primjenu mehaničke tresilice prikazane na *slici* 18.

Vrijeme prosijavanja je iznosilo 5 minuta uz oscilacijsko djelovanje tresilice, tj. pri amplitudi trešnje od 3 mm. Vrijeme prosijavanja određeno je u preliminarnim eksperimentima na način da se mjerilo vrijeme potrebno da mase uzorka na sitima postanu konstantne, tj. da se više ne mijenjaju s vremenom prosijavanja.

Po završetku prosijavanja mase frakcija, tj. čestica zaostalih na pojedinim sitima su izvagane, a dobiveni podaci su korišteni za određivanje masenih raspodjela veličina čestica.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Uvodne naznake uz rezultat i raspravu

Materijal korišten za usitnjavanje u eksperimentalnom dijelu ovog rada je natrijev klorid namijenjen za komercijalnu uporabu (*slika 22*). Taj ionski spoj je moguće dobiti kemijskom sintezom, ali i izdvajanjem iz prirodnih resursa (mora, slanih jezera, podzemnih naslaga itd.).¹⁶



Slika 22. Kristali natrijevog klorida.

Najznačajnija primjena natrijevog klorida je upravo u prehrambenoj industriji gdje se upotrebljava kao osnovni konzervans, odnosno za očuvanje kvalitete i trajnosti prehrambenog proizvoda, posebice onih životinjskog podrijetla. Pri konzerviranju hrane sol veže vodu iz namirnice i na taj način sprječava razvoj i razmnožavanje mikroorganizama kojima je za rast potrebna voda. Osim toga, sol prehrambenim namirnicama poboljšava senzorska i ostala svojstva poput okusa, boje, arome, teksture itd.¹⁴

Osim primjene u prehrambenoj industriji, polazna je sirovina i u brojnim procesima kemijske industrije. Tu se koristi se za dobivanje npr. natrija, klora, natrijevog sulfata, klorovodične kiseline itd.¹⁷

Međutim, spomenute primjene natrijevog klorida zahtijevaju njegovu točnu granulaciju. Ona se obično postiže odgovarajućim postupkom mljevenja. Jedan od tih postupaka mljevenja je i usitnjavanje u kugličnom mlinu.

Cilj ovog rada je sagledati utjecaj vremena mljevenja na granulometrijska svojstva usitnjenog natrijevog korida. Iz dobivenih krivulja raspodjele veličina čestica tretiranog disperznog sustava pokušat će se utvrditi veza određenih parametara procesa mljevenja, prije svega vremena mljevenja, s granulometrijskim značajkama usitnjenog materijala.

3.2. Utjecaj vremena mljevenja na funkciju gustoće i kumulativnu funkciju raspodjele veličina čestica usitnjenog natrijevog klorida

Eksperimentalni podaci dobiveni metodom prosijavanja grafički su prikazani funkcijom gustoće i kumulativnom funkcijom raspodjele.¹⁸ U prvom dijelu rada posebno su analizirane te krivulje dobivene za obje početne frakcije morske soli.

Funkcija gustoće raspodjele, $q_r(x_i)$ – predstavlja udio čestica u intervalu veličina od x do $x + dx$ (Δx_i). Primjer krivulje funkcije gustoće raspodjele prikazan je na slici 23. Ova funkcija diferencijalnog oblika ukazuje na maseni udio pojedinih veličina čestica u intervalu dx , a određuje se izrazom:

$$q_r(x_i) = \frac{m(x_i)}{m_{uk} dx} \quad (11)$$

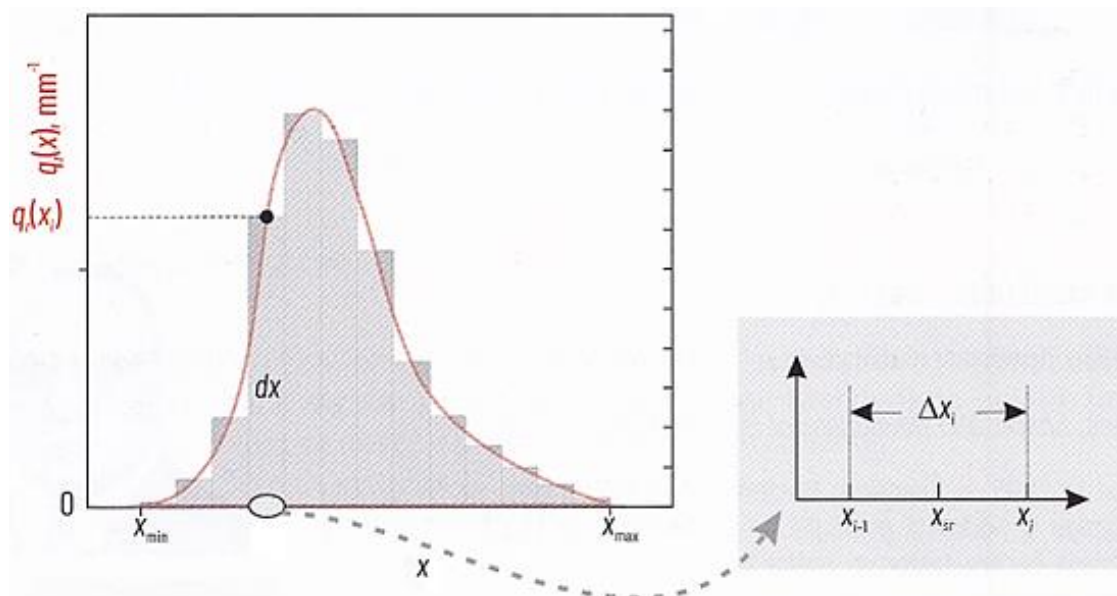
gdje je:

dx - širina intervala veličina čestica zaostalih između dva susjedna sita (m)

$m(x_i)$ - masa čestica pojedine frakcije (kg)

m_{uk} - ukupna masa prosijanog uzorka (kg)

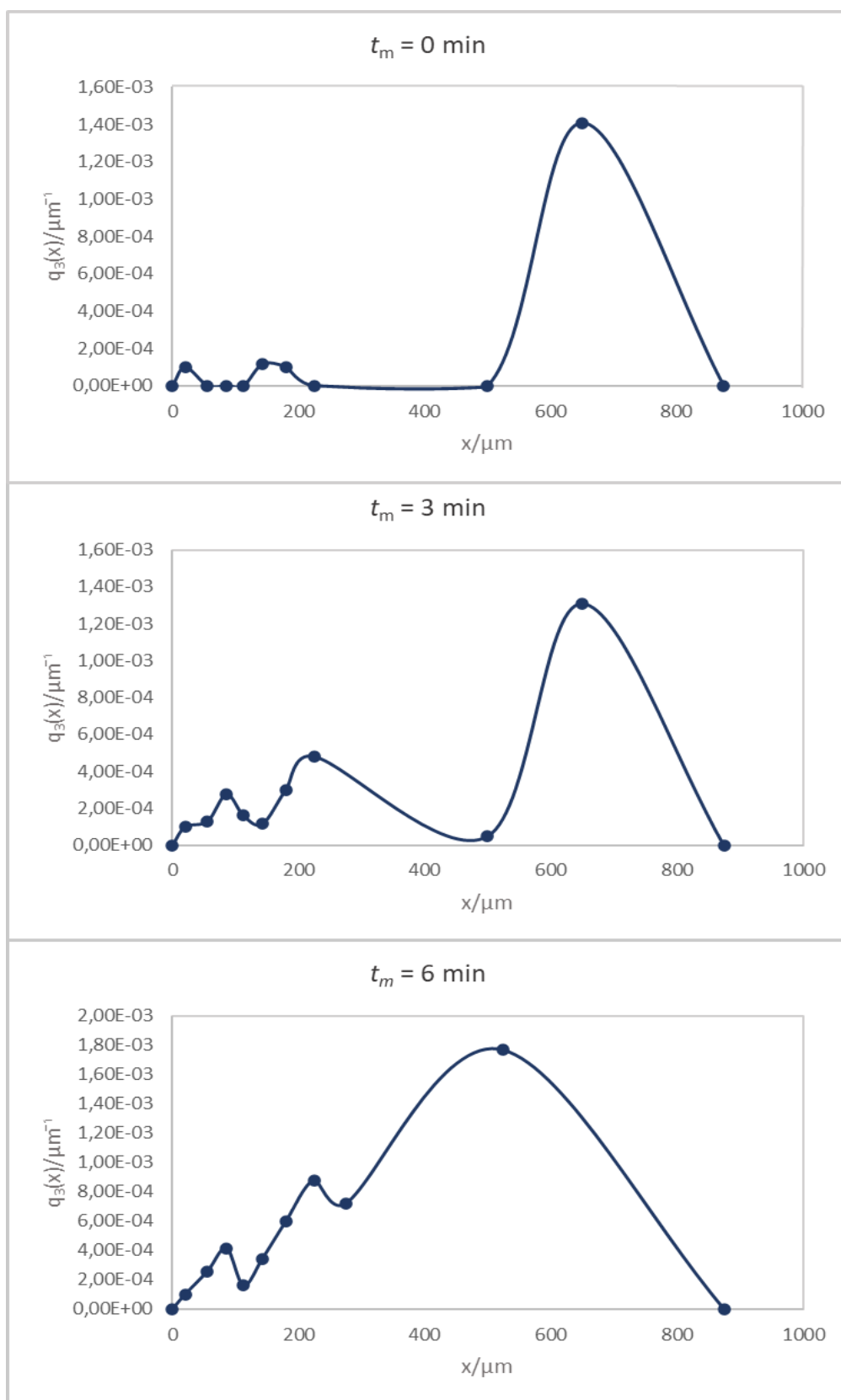
r – indeks koji ukazuje na vrstu raspodjele.



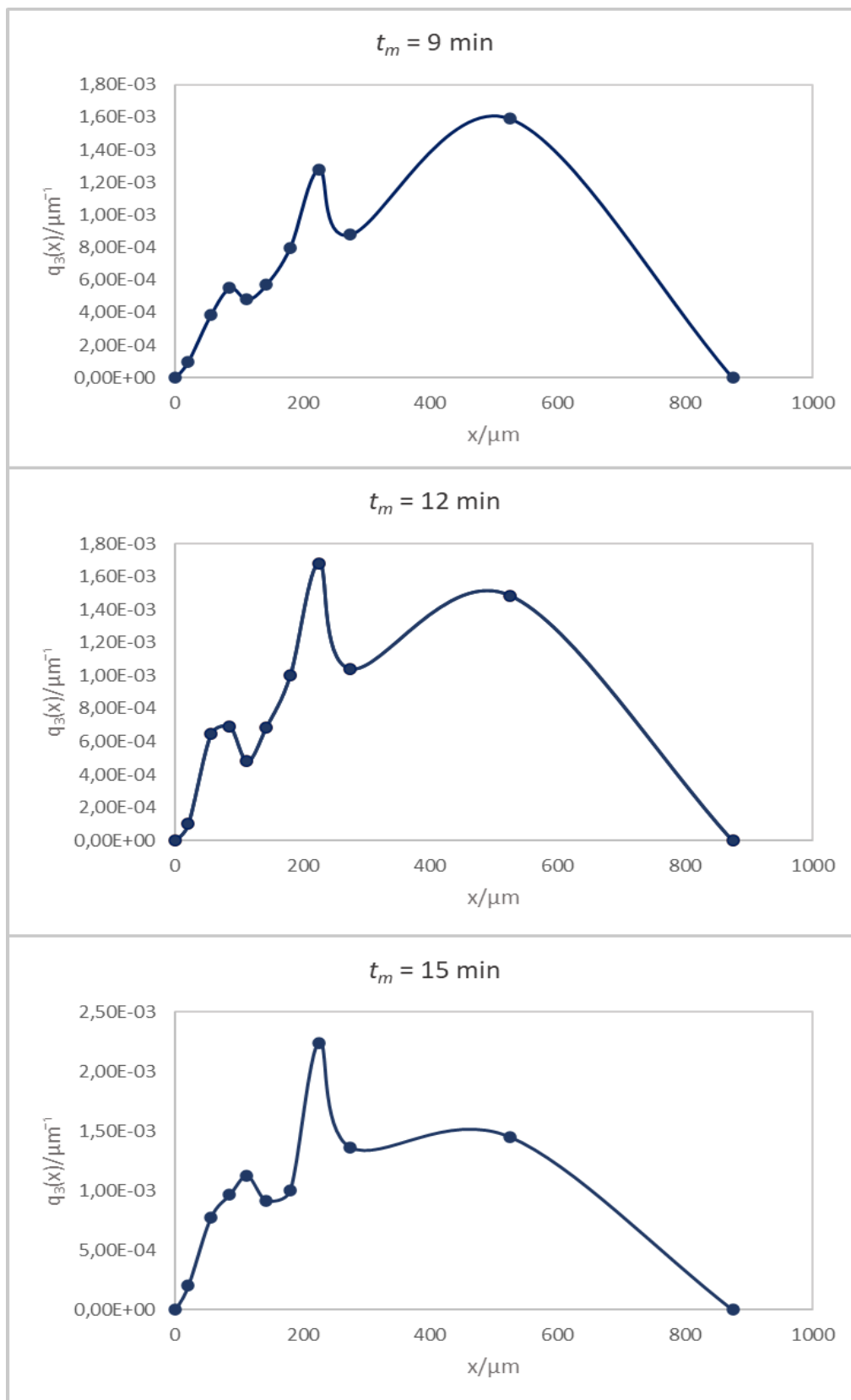
Slika 23. Grafički prikaz funkcije gustoće raspodjele.⁴

Indeks r označava vrstu količinske raspodjele koja može biti brojčana ($r = 0$), duljinska ($r = 1$), površinska ($r = 2$), dok oznaka $r = 3$ ukazuje na volumnu i masenu raspodjelu. U ovom radu funkcija raspodjele izražena je masenom raspodjelom.

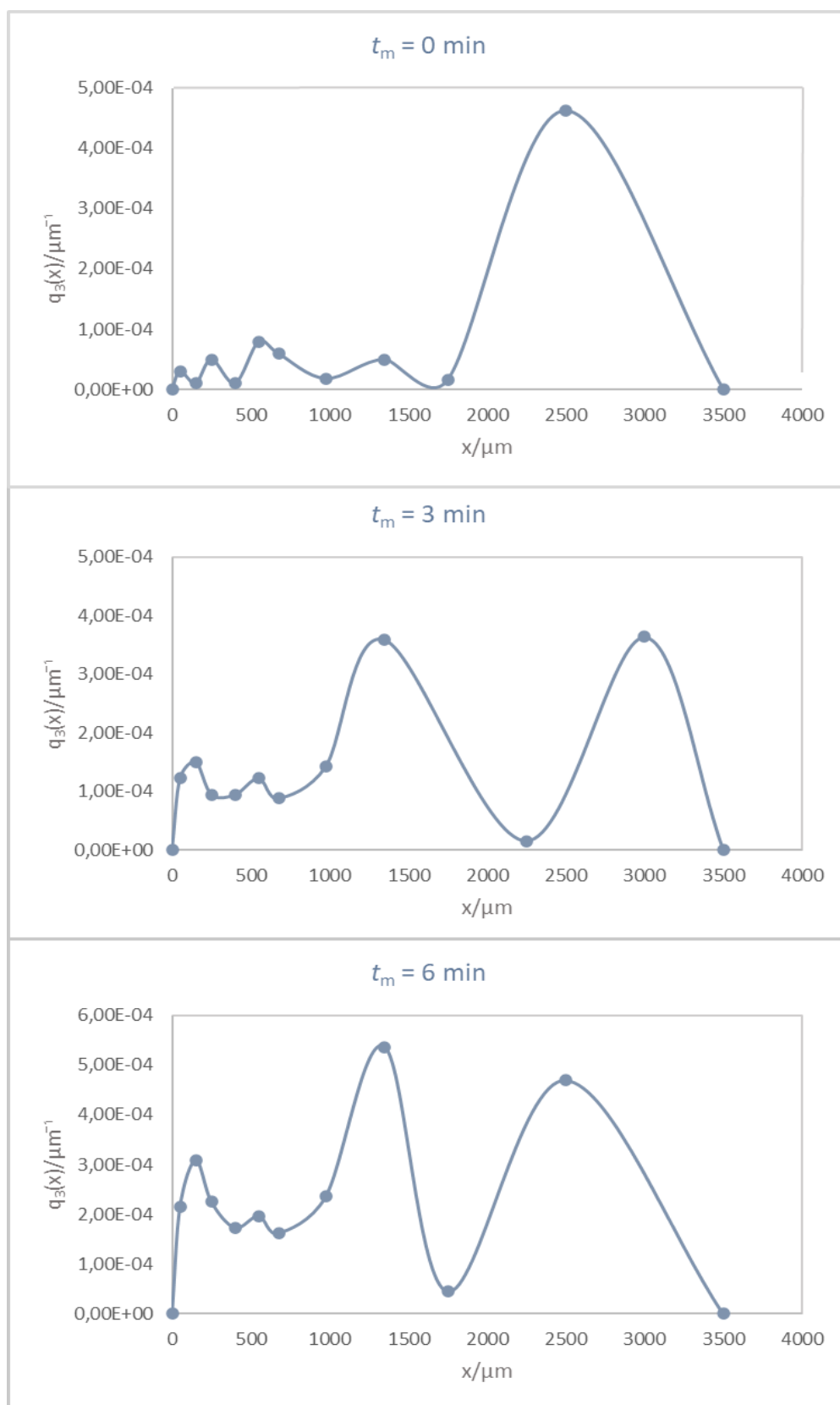
Na *slikama* 24-1 do 25-2 prikazane su funkcije gustoće raspodjele za dvije analizirane frakcije NaCl-a i to dobivene po završetku određenog vremenskog ciklusa usitnjavanja. Kao što je već navedeno, natrijev klorid se mlio u intervalima od 3 minute, a po završetku svakog intervala izvršena je granulometrijska analiza. Ukupno vrijeme usitnjavanja iznosilo je 15 minuta.



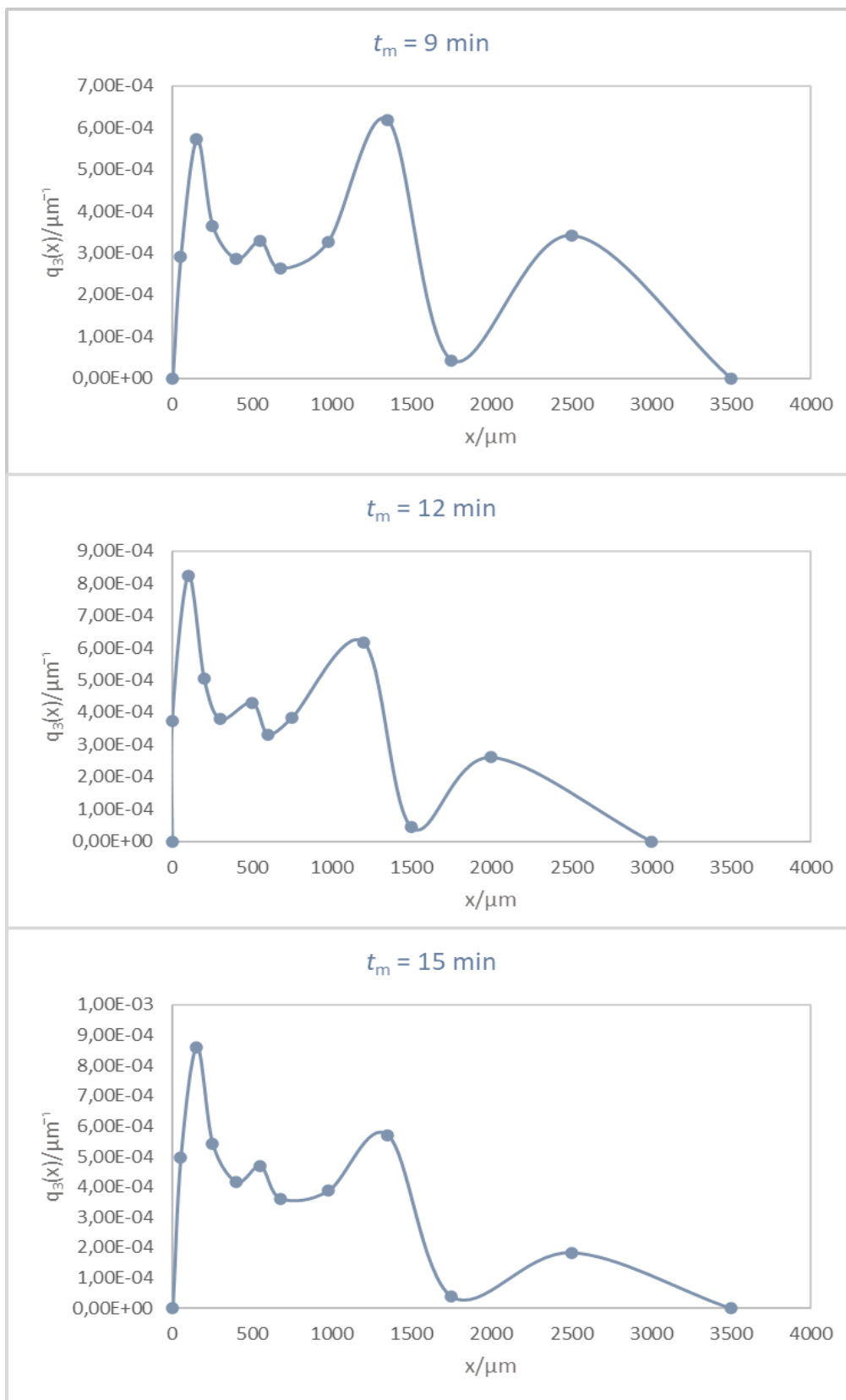
Slika 24-1. Funkcije gustoće raspodjele natrijevog klorida dobivene nakon zadanih ciklusa mljevenja u kugličnom mlinu (frakcija 1; $x_{sr} = 650 \mu\text{m}$).



Slika 24-2. Funkcije gustoće raspodjele natrijevog klorida dobivene nakon zadanih ciklusa mljevenja u kugličnom mlinu (frakcija 1; $x_{sr} = 650 \mu\text{m}$).



Slika 25-1. Funkcije gustoće raspodjele natrijevog klorida dobivene nakon zadanih ciklusa mljevenja u kugličnom mlinu (frakcija 2; $x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$).



Slika 25-2. Funkcije gustoće raspodjele natrijevog klorida dobivene nakon zadanih ciklusa mljevenja u kugličnom mlinu (frakcija 2; $x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$).

Analizirajući dobivene funkcije raspodjele za *frakciju 1* gdje je $x_{sr} = 650 \mu\text{m}$ primjećuje se odsustvo zvonolike raspodjele karakteristične za Gausovu krivulju raspodjele. Na krivuljama se uočava bimodalna i trimodalna raspodjela. Vrhovi krivulje (tzv. modovi; engl. *mode*) naznačenih raspodjela predstavljaju najučestaliju veličinu čestica u promatranom partikulskom sustavu. Kod manje analizirane frakcije ($x_{sr} = 650 \mu\text{m}$), već nakon prve 3 minute mljevenja uočava se smanjenje udjela najzastupljenije klase ($x = 650 \mu\text{m}$), kao i značajno povećanje udjela finijih čestica ($x < 200 \mu\text{m}$). To je naročito izraženo nakon provedenog cjelokupnog procesa usitnjavanja u trajanju od 15 minuta.

Kod funkcija raspodjela koje su prikazane na *slikama 25-1 i 25-2*, a odnose se na *frakciju 2* gdje je $x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$, uočena je izrazita multimodalnost. Primjetne su četiri veličine čestica disperznog sustava čiji su maseni udjeli u cjelokupnom uzorku izraženiji. S vremenom mljevenja i ovdje se osjetno smanjuje udio većih frakcija čestica morske soli, naročito onih za koje vrijedi $x > 2000 \mu\text{m}$.

Kod obje ispitivane frakcije iz prikazanih krivulja mogu se uočiti statističke vrijednosti najmanje i najveće veličine čestica koje se mogu pojaviti u tretiranom uzorku - tzv. minimalna, x_{min} i maksimalna veličina, x_{max} . Analizirajući te parametre može se zaključiti da povećanjem vremena mljevenja njihove vrijednosti ostaju približno iste tijekom cijelog procesa mljevenja.

Sličan zaključak bi se mogao iznijeti kada je u pitanju i modalnost raspodjele veličina čestica. Naime, s vremenom mljevenja krivulje raspodjele za obje ispitivane frakcije zadržavaju svoj multimodalni karakter. Multimodalnost se, dakle, ne smanjuje, ali ni povećava s vremenom usitnjavanja.

Kumulativna funkcija raspodjele, Q_r – integrirani oblik funkcije raspodjele koji predstavlja kumulativni udio čestica manjih od otvora sita, x_i (slika 26).¹⁸ Funkcija je definirana kao suma masenih udjela svih veličinskih klasa manjih od veličine čestice, x_i :

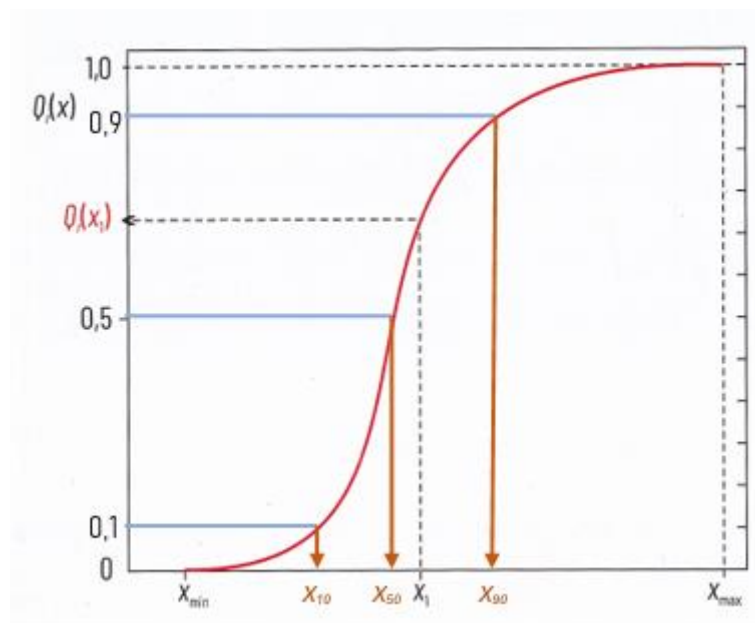
$$Q_r(x_i) = \sum \frac{m(x_i)}{m_{uk}} \quad (12)$$

gdje je:

$m(x_i)$ - masa čestica uzorka pojedine frakcije na situ finoće, x_i (kg)

m_{uk} - ukupna masa prosijanog uzorka (kg).

Ova kumulativna veličina označava koliki je udio čestica prošao kroz pojedino sito otvora x_i . Numeričke vrijednosti kumulativne veličine se nalaze u području od 0 do 1, odnosno od 0 do 100 %, ukoliko se rezultati prikazuju u postocima.

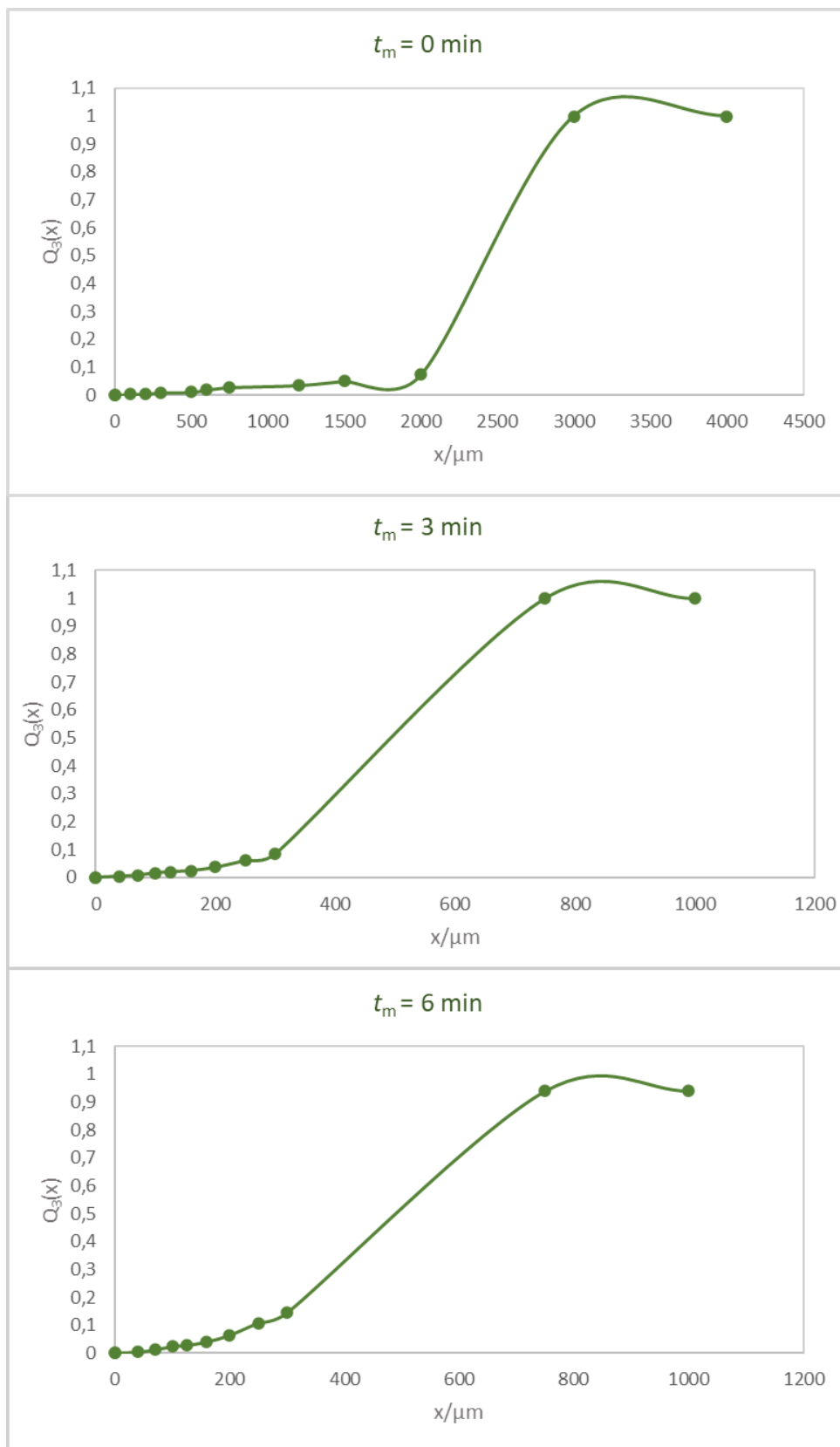


Slika 26. Primjer kumulativne funkcije raspodjele.

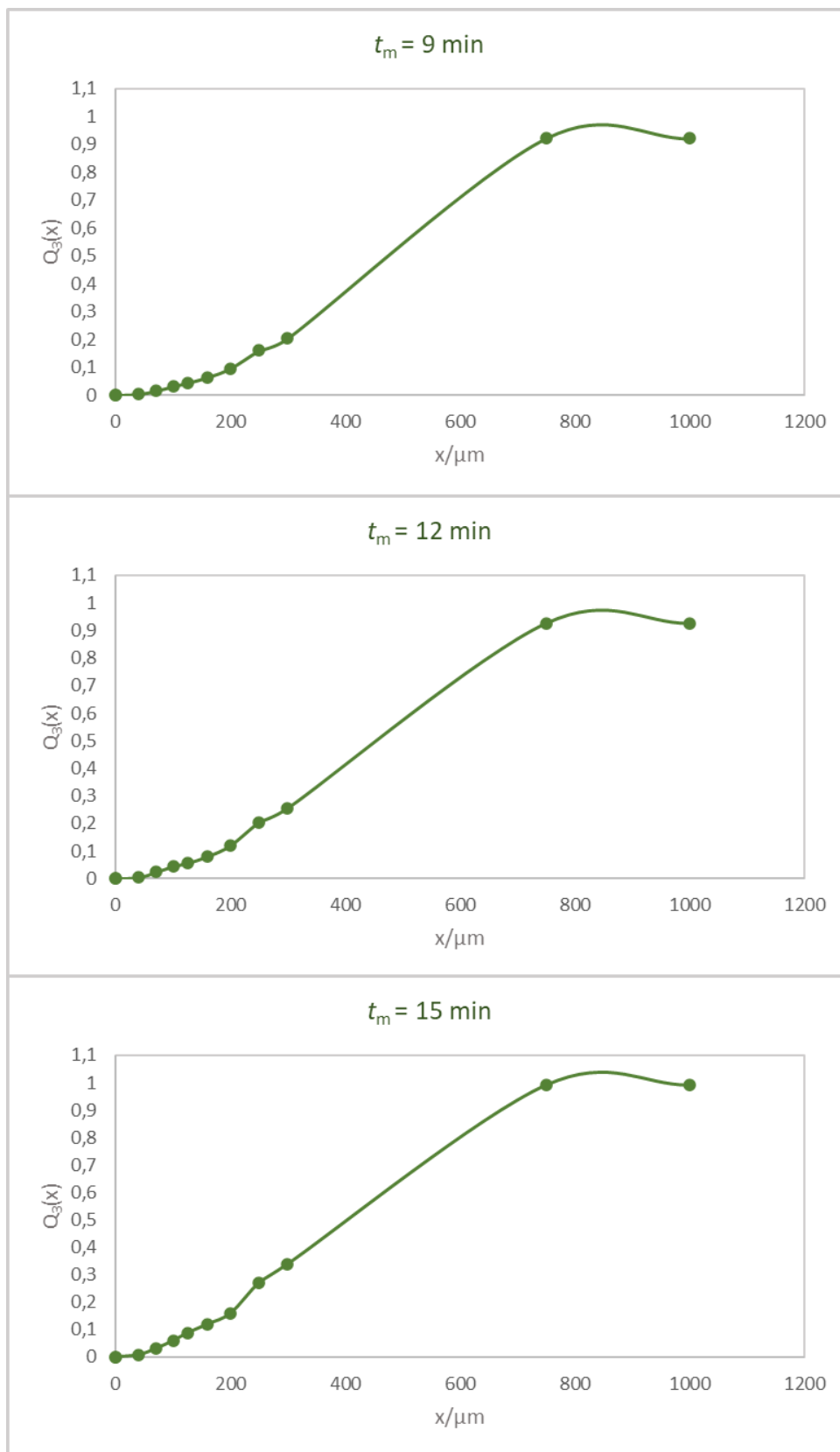
Iz kumulativnih krivulja moguće je odrediti **kvantile**. To su veličine čestica koje odgovaraju određenom kumulativnom udjelu (*slika 26*). Najčešće korišteni kvantili su: x_{10} , x_{50} (medijan) i x_{90} .

Kvantil x_{10} je veličina čestice od koje je u analiziranom uzorku 10 % manjih od te veličine. Dok **kvantil x_{90}** ukazuje na veličinu čestice od koje je u uzorku 90 % manjih. **Kvantil x_{50}** predstavlja medijan raspodjele, tj. veličinu koja dijeli analiziranu grupaciju čestica na dva dijela.

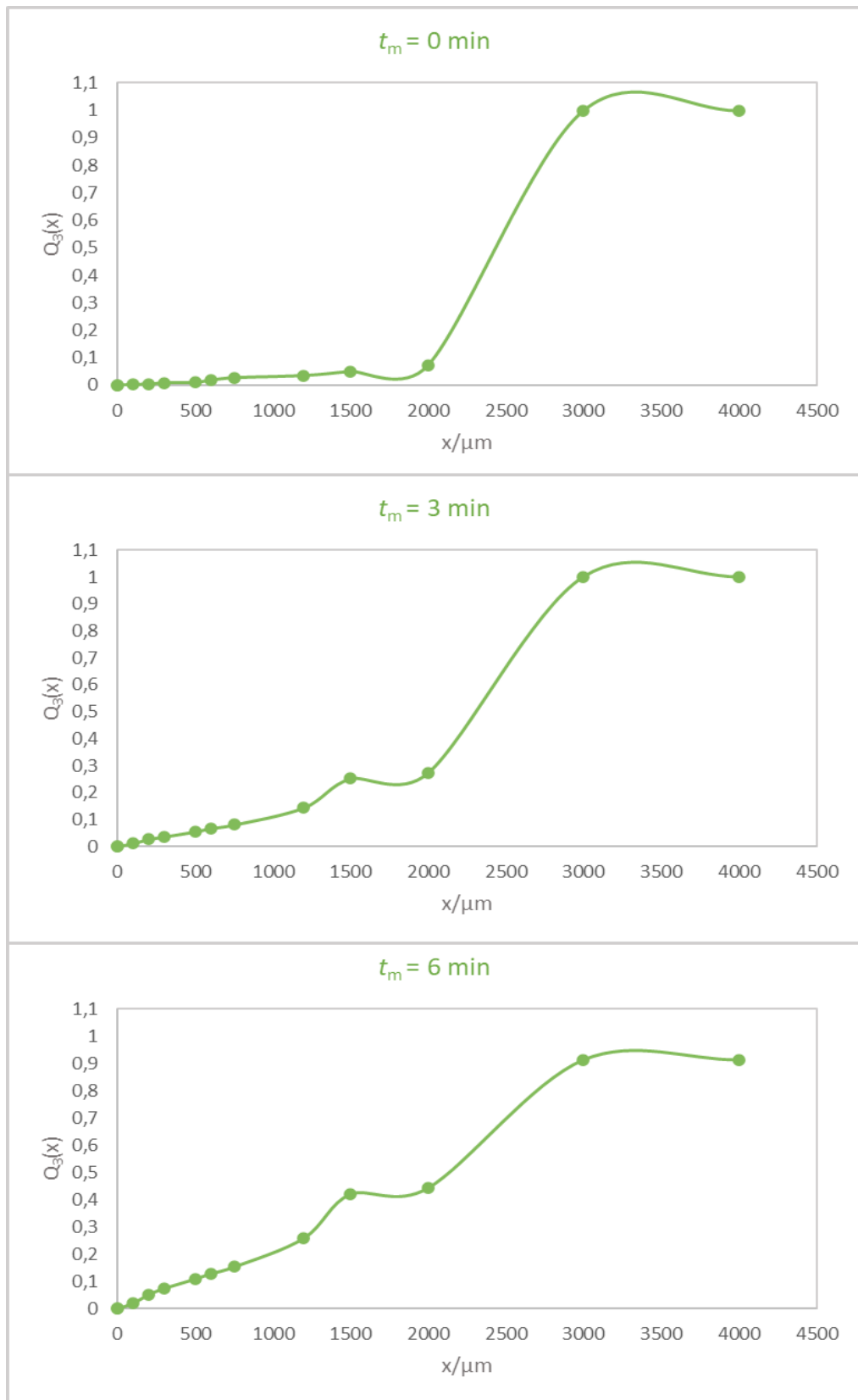
Na *slikama 27-1 do 28-2* prikazane su kumulativne krivulje raspodjele dobivene u ovom radu nakon određenog vremena mljevenja NaCl-a u kugličnom mlinu. Krivulje su prikazane za obje analizirane frakcije morske soli.



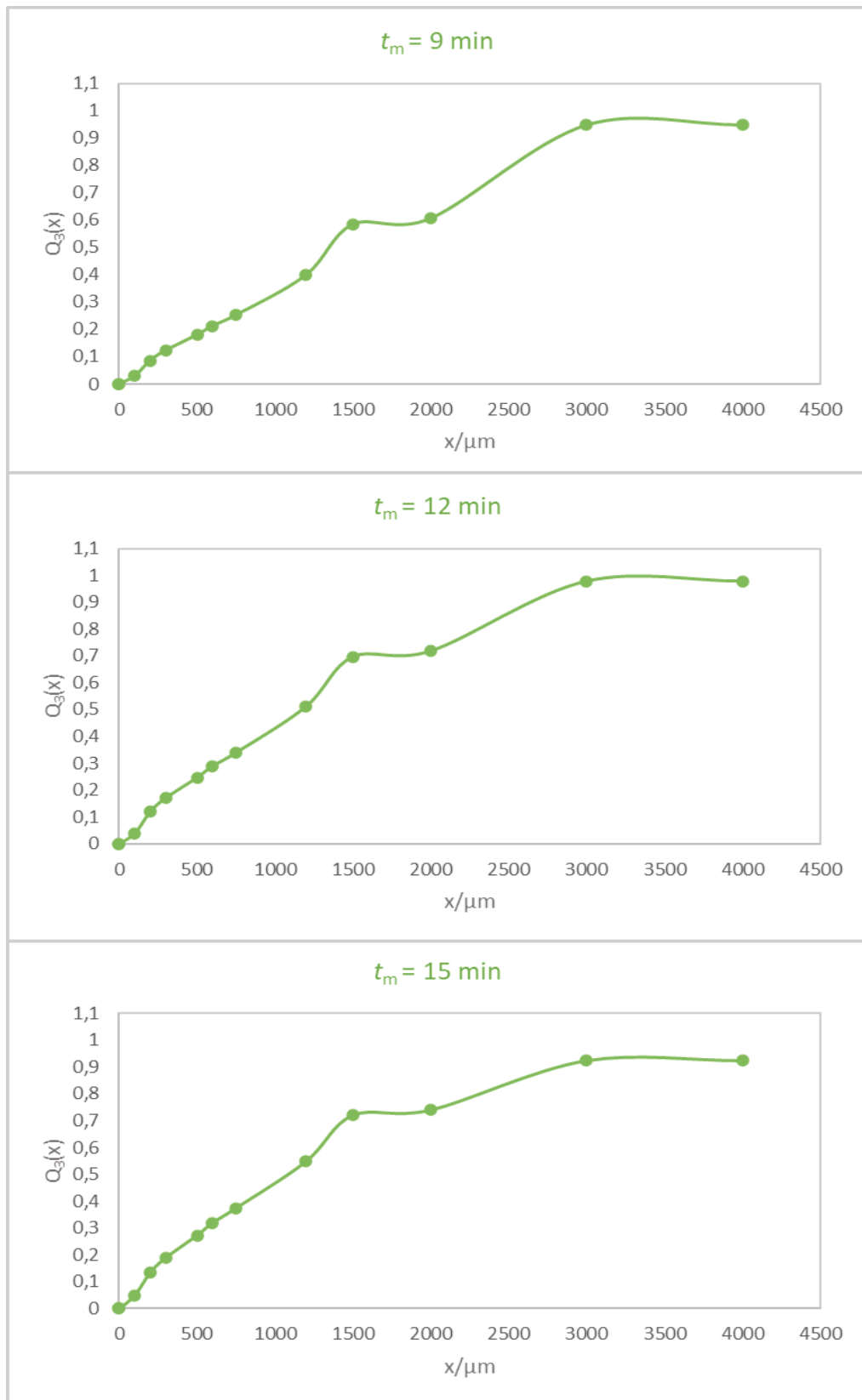
Slika 27-1. Utjecaj vremena mljevenja na kumulativnu funkciju raspodjele morske soli (frakcija 1; $x_{sr} = 650 \mu\text{m}$).



Slika 27-2. Utjecaj vremena mljevenja na kumulativnu funkciju raspodjele morske soli (frakcija 1; $x_{sr} = 650 \mu\text{m}$).



Slika 28-1. Utjecaj vremena mljevenja na kumulativnu funkciju raspodjele morske soli (frakcija 2; $x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$).



Slika 28-2. Utjecaj vremena mljevenja na kumulativnu funkciju raspodjele morske soli (frakcija 2; $x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$).

Iz prikazanih rezultata uočavaju se promjene u obliku analiziranih krivulja. S vremenom mljevenja te promjene su posebno izražene kod finijih frakcija usitnjenog materijala. Naime, to je bilo i za očekivati s obzirom na to da s vremenom mljevenja raste upravo udio manjih čestica. Isti zaključak se može primijeniti i za veću frakciju, s tim što su kod te frakcije promjene još izraženije.

S obzirom na izrazitu nepravilnost oblika kumulativnih krivulja, pri granulometrijskoj karakterizaciji uzoraka vrlo je korisno koristiti kvantile, i to medijan (x_{50}), kao i one kvantile pomoću kojih se određuje širina raspodjele. Stoga je u daljnjem dijelu rada prvo prikazana ovisnost vrijednosti medijana o vremenu mljevenja i to za obje ispitivane početne frakcije (*slika 29*).

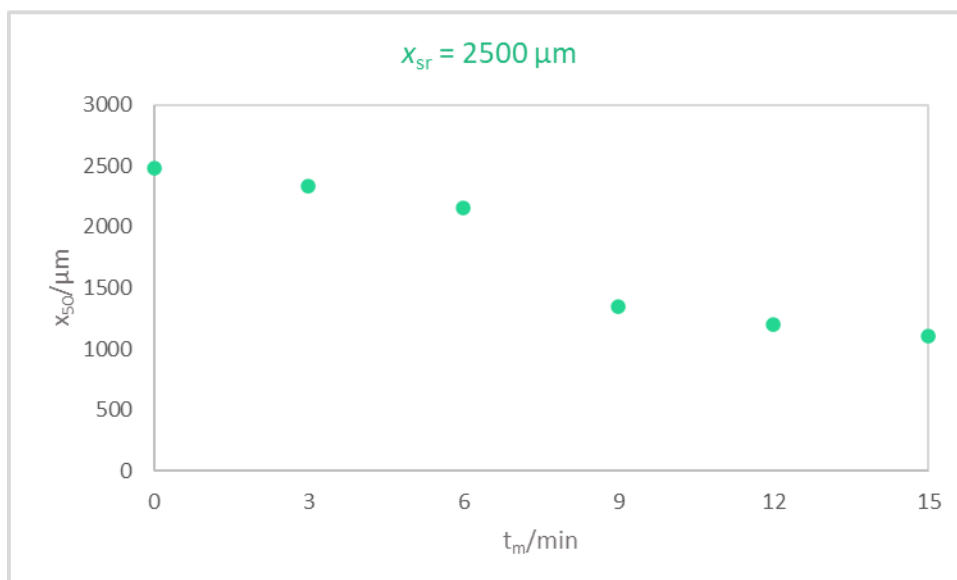
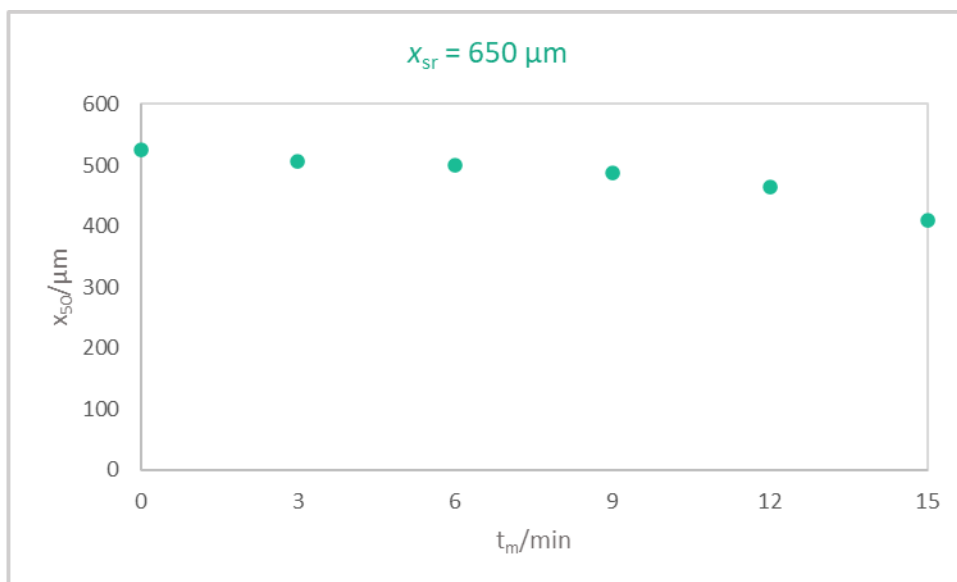
Iz prikaza je uočljivo da povećanjem vremena mljevenja vrijednost medijana se smanjuje. Ta promjena je naročito izračena kod frakcije od 2500 μm . Kod frakcije od 650 μm , smanjenje je također uočljivo, ali je znatno manje naglašeno.

Oblik, tj. nagib kumulativne krivulje raspodjele ukazuje i na **širinu raspodjele** (**engl. span**) analiziranog partikulskog sustava.² Zbog nepravilnog izgleda krivulje širina raspodjele, odnosno raspon veličina čestica zastupljenih u uzorku je određen prema izrazu:

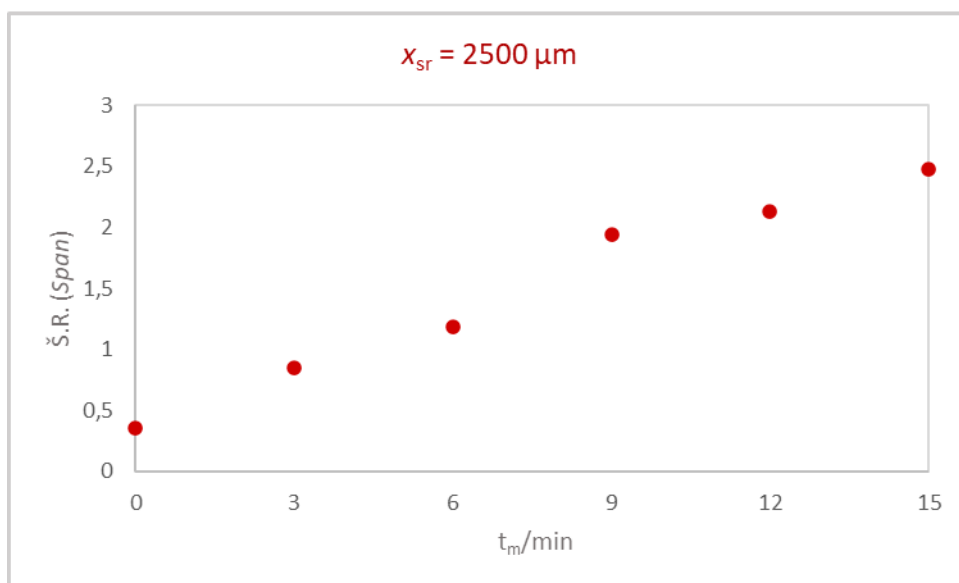
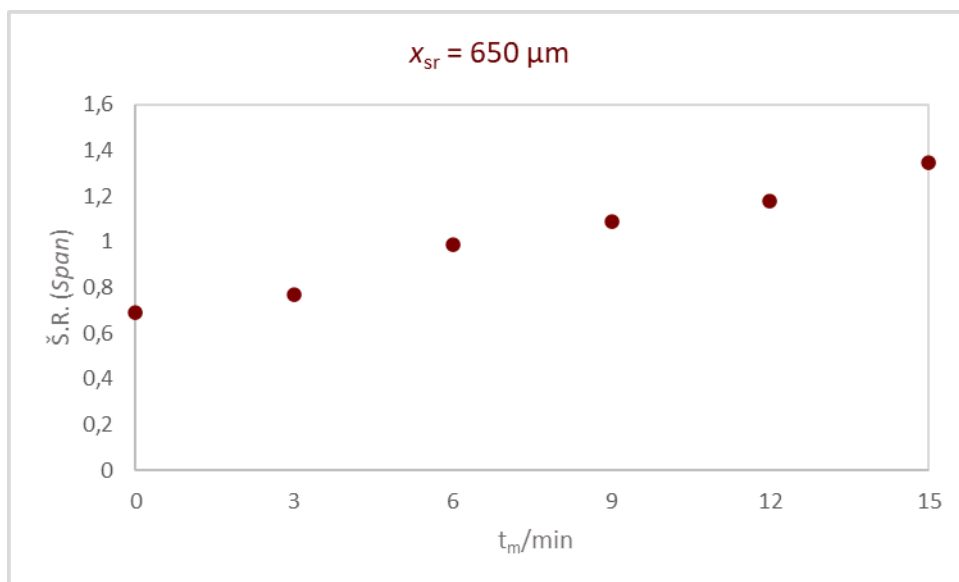
$$\text{Š. R. (Span)} = \frac{x_{90} - x_{10}}{x_{50}} \quad (13)$$

gdje su x_{10} , x_{50} i x_{90} kvantili koji predstavljaju veličine čestica određenih kumulativnih udjela.

Na *slici 30* prikazan je odnos širine raspodjele i vremena mljevenja natrijevog klorida u kugličnom mlinu i to za obje analizirane frakcije. Iz dobivenih rezultata uočava se da porastom vremena mljevenja širina raspodjele se značajno povećava. Vrijednosti *spana* za frakciju od 650 μm ukazuju na relativno usku raspodjelu, tj. mali raspon veličina čestica natrijevog klorida. Kod frakcije od 2500 μm s vremenom mljevenja *span* poprimi mnogo veće vrijednosti.



Slika 29. Utjecaj vremena mljevenja na medijan raspodjele čestica natrijevog klorida (x_{50}).



Slika 30. Utjecaj vremena mljevenja u kugličnom mlinu na širinu raspodjele analiziranog produkta usitnjavanja.

3.3. Utjecaj vremena mljevenja na odabrane statističke veličine raspodjele usitnjenog natrijevog klorida

Raspodjela veličina čestica natrijevog klorida može se opisati određenim statističkim veličinama radi jednostavnijeg povezivanja granulometrijskih karakteristika partikulskog sustava s uvjetima procesa.⁴ U ovom radu su od statističkih veličina sagledani srednji maseni promjer čestica (\bar{x}_3) i specifična površina uzorka (S_m).

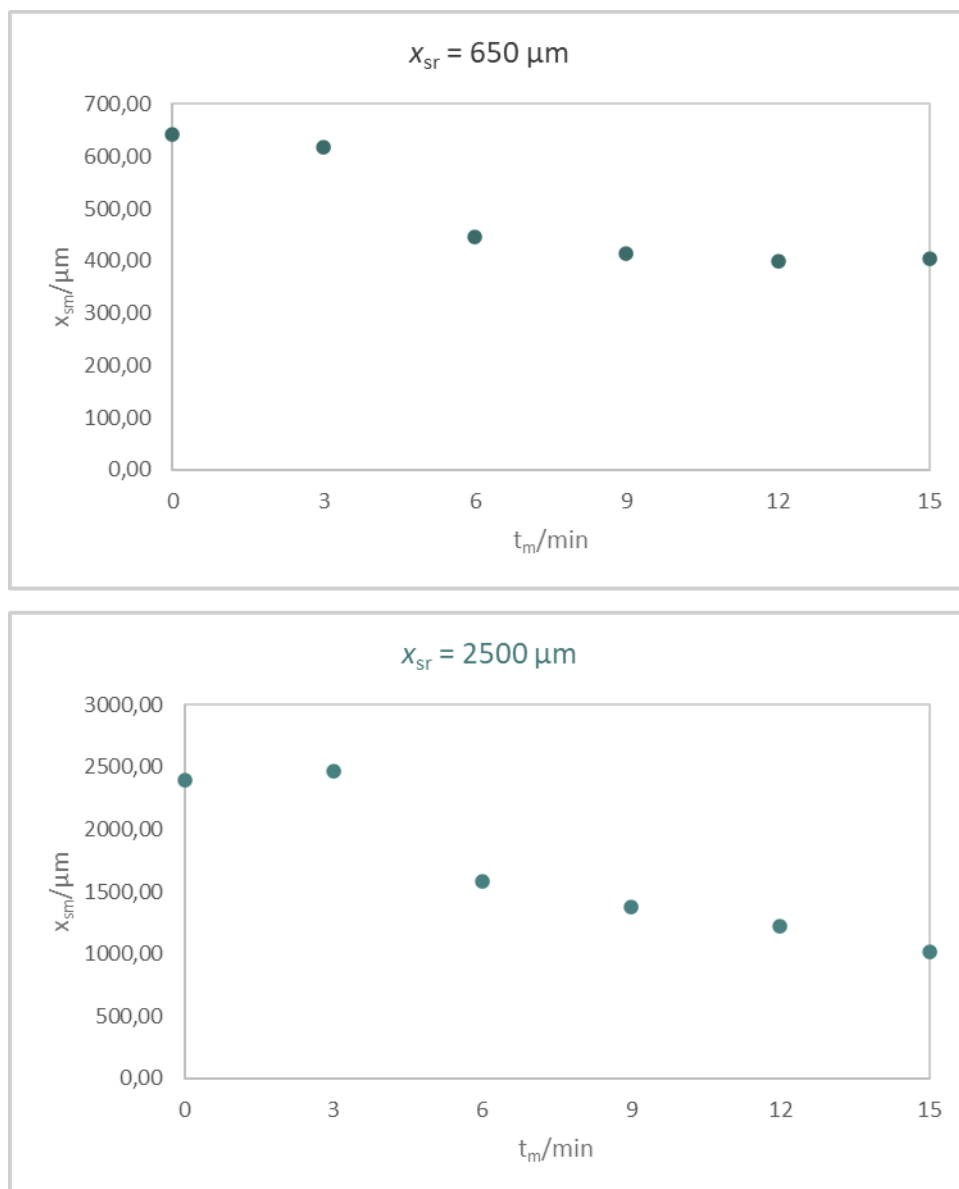
Srednji maseni promjer čestica (engl. mean diameter) određivan je prema izrazu:

$$\bar{x}_3 = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \Delta Q_3(x_i) \quad (14)$$

gdje je \bar{x}_3 srednji maseni promjer čestica, $\Delta Q_3(x_i)$ kumulativni udio čestica veličine i , a x_i veličina čestice i .

Utjecaj vremena mljevenja u kugličnom mlinu na srednji maseni promjer veličina čestica morske soli za obje početne frakcije prikazan je na slici 31.

Iz dobivenih grafova uočava se da povećanjem vremena mljevenja srednji maseni promjer se smanjuje. Potrebno je naglasiti kod manje frakcije nakon 10 minuta mljevenja čestice NaCl-a poprimaju konstantnu vrijednost, tj. da se daljnjim mljevenjem njihova veličina ne mijenja. Kod veće frakcije u analiziranom vremenu se ne postiže asimptotska vrijednost srednjeg promjera, što evidentno dozvoljava nastavak daljnjeg procesa mljevenja.



Slika 31. Ovisnost srednjeg masenog promjera čestica natrijevog klorida s vremenom mljevenja.

Srednji maseni promjer tretiranih čestica je u uskoj vezi sa stupnjem usitnjavanja ili stupnjem redukcije (n), s obzirom na to da on predstavlja odnos srednjih dimenzija zrna prije i poslije usitnjavanja. Na *slici* 32 prikazane su vrijednosti postignutih stupnjeva usitnjavanja za jednu i drugu analiziranu frakciju natrijevog klorida.

Stupanj usitnjavanja za obje frakcije raste s vremenom mljevenja, ali kod manje frakcije nakon 10 minuta mljevenja n poprima konstantnu vrijednost. Slična situacija je i s vrijednostima specifične površine analiziranih disperznih sustava koje su se određivale po završetku svakog ciklusa mljevenja.

Specifična površina ispitanog uzroka (S_m) predstavlja statističku veličinu koja odgovara ukupnoj vanjskoj površini čestica iskazanog po masi uzorka:¹⁹

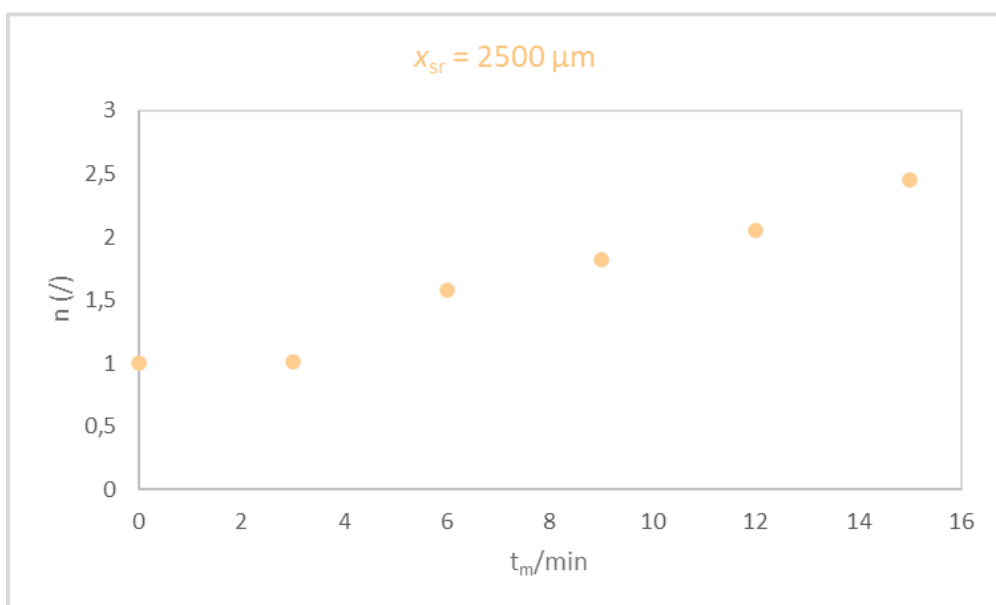
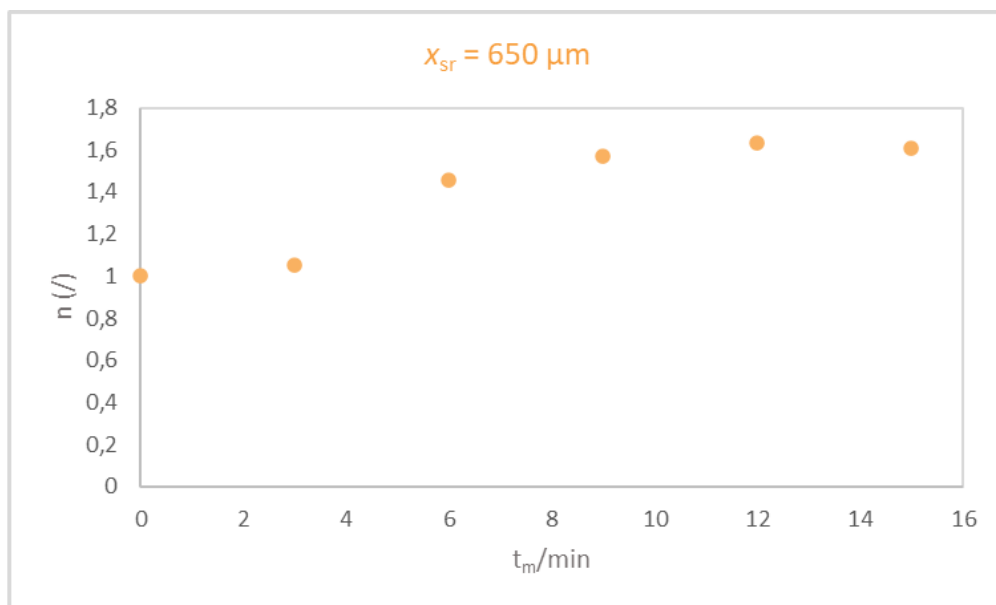
$$S_m = \frac{6}{\rho_c \cdot \bar{x}_r} \quad (15)$$

gdje je S_m specifična površina ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$), ρ_c gustoća čestice (kg m^{-3}), a \bar{x}_r njezina srednja masena veličina (m).

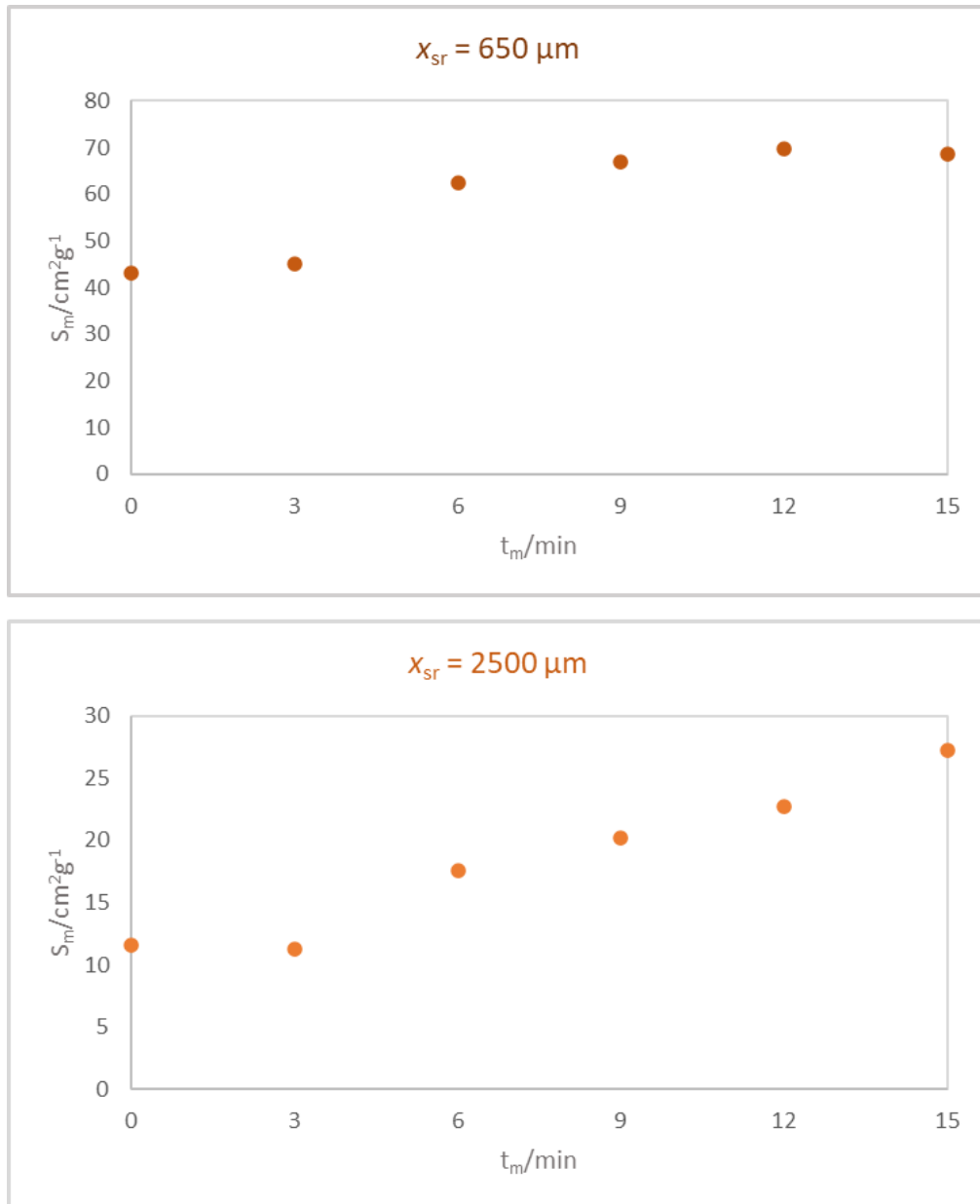
Promjena specifične površine s vremenom mljevenja za obje analizirane frakcije natrijevog klorida prikazana je na *slici* 33.

Specifična površina raste s vremenom mljevenja što je posebno izraženo kod veće početne frakcije. U tom slučaju ona se tijekom 15 minuta mljevenja povećala gotovo za dva puta. Kod manje frakcije se uočava da nakon 10 minuta usitnjavanja vrijednost specifične površine poprima asimptotsku, konstantnu vrijednost i da daljnje mljevenje nema utjecaja na tu veličinu.

Kako je kroz rad već naglašeno, jedan od osnovnih ciljeva operacije usitnjavanja je upravo povećanje specifične površine tretiranog partikulskog sustava. Povećanjem te površine značajno se ubrzava kemijska reakcija (ukoliko je ista prisutna u sustavu), kao i brzine prijenosa tvari i energije.



Slika 32. Promjena stupnja usitnjavanja čestica morske soli s vremenom mljevena.



Slika 33. Promjena specifične površine s vremenom mljevenja analiziranih uzoraka.

S obzirom da kod sitnije analizirane frakcije natrijevog klorida specifična površina nakon 10 minuta mljevenja poprima konstantnu vrijednost, nastavak procesa predstavljao bi samo nepotreban energetska gubitak. Dakle, vrijeme usitnjavanja od 10 minuta za tu frakciju predstavlja optimalno vrijeme mljevenja pri zadatim procesnim uvjetima (kao što su karakteristike bubnja i njegove ispune, brzina rotacije bubnja mlina itd.). Ako je krajnji cilj procesa usitnjavanja odista postizanje što veće specifične površine, a ne npr. postizanje neke određene veličine čestice, za veću analiziranu frakciju NaCl-a postupak mljevenja vremenski bi se još mogao produžiti. To produženje bi se onda također odvijalo do trenutka postizanja konstantne vrijednosti specifične površine disperznog sustava.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata, dobivenih sagledavanjem utjecaja vremena mljevenja na postupak usitnjavanja natrijevog klorida u kugličnom mlinu, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Za obje analizirane frakcije natrijevog klorida ($x_{sr} = 650 \mu\text{m}$ i $x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$) funkcije gustoće raspodjele pokazuju izrazito višemodalnu raspodjelu kod usitnjenog produkta tretirane morske soli. Multimodalnost je značajno izraženija kod veće veličinske frakcije. S vremenom mljevenja ona se ne mijenja, ali je primjetno značajno smanjenje udjela većih frakcija čestica tretiranog partikulskog sustava, odnosno porast udjela onih finijih.
- Značajne promjene u obliku analiziranih kumulativnih funkcija raspodjele uočavaju se s vremenom mljevenja. Te promjene su posebno vidljive kod finijih frakcija usitnjenog materijala s obzirom na to da s vremenom usitnjavanja raste i njihov udio u ukupnoj masi materijala. Navedene promjene uočavaju se kod obje analizirane frakcije, međutim, kod *frakcije 2* ($x_{sr} = 2500 \mu\text{m}$) te promjene su znatno izraženije.
- Primjena kvantila, određenih iz kumulativnih krivulja raspodjele, pokazala se vrlo korisnom pri sagledavanju utjecaja vremena mljevenja na djelotvornost usitnjavanja. Vrijednosti medijana raspodjele (x_{50}) za obje frakcije usitnjenog natrijevog klorida se smanjuju s vremenom mljevenja, dok vrijednosti širina raspodjele (*span*) mljevenog produkta izrazito rastu povećanjem tog vremena.
- Tijekom analize procesa mljevenja pokazalo se svrsishodnim opisivanje raspodjele usitnjenog produkta jednom statističkom veličinom. Ovakvo opisivanje povezuje svojstva disperzne faze s procesnim uvjetima, u ovom slučaju vremenom usitnjavanja. Vrijednost srednjeg masenog promjera smanjuje se s vremenom mljevenja, za razliku od stupnja usitnjavanja i specifične površine. Naime, te dvije vrijednosti se povećavaju s vremenom procesa mljevenja.

- Analizom dobivenih rezultata zaključuje se da kod manje početne frakcije (*frakcija 1*) srednji maseni promjer (\bar{x}_3), stupanj usitnjavanja (n) i specifična površina (S_m) poprimaju konstantnu vrijednost nakon 10 minuta mljevenja. Dakle, pri primijenjenim uvjetima mljevenja nije moguće postići daljnje smanjenje veličine čestica natrijevog klorida *frakcije 1*. Za daljnje smanjenje bilo bi potrebno sagledati utjecaj i ostalih procesnih parametara kao što su brzina vrtnje kugličnog mlina, volumen ispune mlina, vrsta kuglica, itd. Kako nastavak mljevenja ne utječe na promjenu svojstava te disperzne frakcije, daljnje usitnjavanje predstavlja samo nepotreban utrošak energije.
- Ukoliko je konačni cilj procesa mljevenja postizanje što veće specifične površine, a ne npr. postizanje neke određene veličine čestica, za veću početnu frakciju natrijevog klorida (*frakcija 2*) postupak mljevenja vremenski bi se još mogao produljiti. To produljenje bi se onda moglo odvijati do trenutka postizanja konstantne vrijednosti specifične površine disperznog sustava.

5. LITERATURA

1. *M. Hraste*, Mehaničko procesno inženjerstvo. 2. izd., Hinus, Zagreb, 2003, str. 15-19.; 143-154.
2. *N. Kuzmanić*, Predavanja iz Procesnog inženjerstva u zaštiti okoliša (PowerPoint prezentacija), Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2022.
3. *J. M. Coulson, J. F. Richardson, J. H. Harker, J. R. Backhurst*, Chemical Engineering, Particle Technology and Separation Processes, Vol. 2, 5th ed., Butterworth-Heinemann, Bath, 2002, str. 10-13.; 95-137.
4. *G. Matijašić*, Uvod u mehaničko procesno inženjerstvo. HDKI, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2022, str. 16-30.; 166-189.
5. *V. Koharić*, Mehaničke operacije. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1996, str. 14-23.; 135-141.
6. *M. Bustillo Revuelta*, Mineral Processing, Mineral Resources, eBook, Springer Intl. Publ., Cham, 2017, str. 423–530., doi:10.1007/978-3-319-58760-8_6.
7. *S. Rozgaj, A. Glasnović*, Tehnološke operacije, Profil Intl., Zagreb, 2007, str. 52-59.
8. *C. J. Geankoplis*, Transport Processes and Unit Operations, 3rd ed., Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1978, str. 840-844.
9. *D. Simonović, D. Vuković, S. Cvijović, S. Končar-Durđević*, Tehnološke operacije 1, Mehaničke operacije, 6. izd., Tehnološko-metalurški fakultet, Sveučilište u Beogradu, Beograd, 1987, str. 359-402.
10. *Z. Osmanović, Z. Herceg, S. Čorbo*, Procesno-prehrambeno inženjerstvo, B-Eli-m, Lukavac, 2016, str. 65-70.
11. *V. Monov, B. Sokolov, S. Stoenchev*, Grinding in Ball Mills: Modeling and Process Control, CIT, **12**(2) (2013) 51-68, doi: <https://doi.org/10.2478/cait-2012-0012>.
12. *M. Ercegović*, Priprava cementa na laboratorijskom kugličnom mlinu s dodatkom aditiva za meljavu, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017. doi: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:826511>.
13. *G. S. Abdelhaffez, A. Abd Elmajeed, H. M. Ahmed*, Effect of Grinding Media on The Milling Efficiency of a Ball Mill, Rudarsko-geološko-naftni zbornik, MGPB, **37**(2) (2022) 171–177, doi: [10.17794/rgn.2022.2.14](https://doi.org/10.17794/rgn.2022.2.14).
14. *L. Curman, V. Dobranić, T. Mikuš i Ž. Cvrtila*, Značaj upotrebe kuhinjske soli, MESO: Prvi hrvatski časopis o mesu, **21**(2) (2019) 198-205, doi: <https://doi.org/10.31727/m.21.2.1>.

15. *N. Amir, M. Efendy, R. Hidayat, M. Gozan*, The Effects of Dry and Wet Grinding Processes on The Salt Quality, E3S Web Conf., **328** (2021) 1-4, doi: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202132807011>.
16. *G. Westphal, G. Kristen, W. Wegener, P. Ambatiello, H. Geyer, B. Epron et al.*, Sodium Chloride. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (2010) 1-48, doi:10.1002/14356007.a24_317.pub4.
17. URL: https://hr.swewe.net/word_show.htm/?89348_1&Industrijska_sol (28.8.2023.)
18. *H. G. Merkus*, Particle Size Measurements, Springer Science+Business Media B.V., Dordrecht, 2009, str. 13-43.
19. *W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott*, Unit operations of Chemical Engineering, 6th ed., McGraw Hill, New York, 2001, str. 945-981.