

Zur Kinetik und Thermodynamik der Zermahlungsvorgänge. II¹.

Die Anwendung radioaktiver Isotope².

Von

G. F. Hüttig, W. Simm und G. Glawitsch.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Graz.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. August 1954.)

In einem Glaspulver wurden einzelne Siebfraktionen gegen die identischen, aber mit dem radioaktiven ⁶⁰Co homogen indizierten Siebfraktionen ausgetauscht und die Verteilung über die nicht indizierten Fraktionen im Verlaufe der weiteren Mahlung festgestellt. Aus den so erhaltenen Verteilungsfunktionen und aus der Gültigkeit einer Reaktion erster Ordnung für den Mühlenangriff konnten die den Mahlungsverlauf rational beschreibenden Gleichungen und Konstanten gefolgert werden.

I. Experimentelles.

Anordnung und Verlauf der Versuche sind hier die gleichen wie in der Mitteilung I (loc. cit.) angegeben. Das Mahlgut war diesmal nicht Sand, sondern Glas, für dessen Herstellung wir der Glasfabrik Stölzle A. G. in Köflach zu Dank verpflichtet sind. Zwecks Herstellung des indizierten Glases wurde auf je 6,1 kg der Glasschmelze 0,1 g ⁶⁰Co zugesetzt; um die völlige Identität mit dem nicht indizierten Glas zu wahren, wurde auch hier der gleichen Schmelze die gleiche Menge gewöhnlichen Kobalts zugesetzt. In allen Fällen wurde für Durchmischung der Schmelze bis zur vollständigen Homogenität gesorgt. Für völlige Gleichheit in der Zusammensetzung und Herstellungsgeschichte beider Glasarten muß gesorgt werden. Die für die eigentlichen Mahlversuche verwendeten Ausgangspulver waren bereits in der Kugelmühle unter den gleichen Mahlbedingungen vorgemahlen. Über den Austausch einzelner Siebfraktionen des inaktiven Pulvers durch die entsprechenden Fraktionen des aktiven Pulvers, ferner über die Bestimmung

¹ I. Mitteilung: G. F. Hüttig, H. Sales und O. Staufberger, Mh. Chem. 85, 588 (1954).

² Vorgetragen in gekürzter Form auf dem „XXVIIe Congres International de Chimie Industrielle“, Brüssel, September 1954.

des in einer Fraktion enthaltenen radioaktiven Anteiles mit Hilfe des *Geiger-Müller-Zählers* sowie über die Prüfung der Selbstabsorption, der Sekundärindizierung durch Strahlung, des Anhaftens feiner aktiver Teilchen an dem Grobkorn und den Siebmaschen berichtet *W. Simm* ausführlich an anderer Stelle³.

Die Verwendung radioaktiv indizierter Fraktionen ermöglicht auch eine weitgehende Aufdeckung und Beurteilung der Fehler in der Siebanalyse sowie einiger bisher unbekannter Eigentümlichkeiten. Wird aus einem aktiven Pulver eine Fraktion herausgesiebt und diese mit einer bezüglich der Korngröße benachbart liegenden Fraktion des nichtaktiven Pulvers vermischt und diese Mischung dann neuerlich auseinandergesiebt, so erhält man recht genau wieder die Gewichtswerte, wie sie der Mischung einverleibt wurden. Werden aber die so erhaltenen Fraktionen mit dem *Geiger-Müller-Zähler* untersucht, so zeigt es sich, daß ein Teil der ursprünglichen nichtaktiven Fraktion aktiv ist und daß dementsprechend die ursprüngliche aktive Fraktion durch nichtaktive Anteile verdünnt ist. Die Vielgestaltigkeit der einzelnen Körner bewirkt, daß sie einmal durch eine gegebene Öffnung hindurchschlüpfen, ein zweites Mal aber nicht, je nach der Lage, die sie zur Öffnung einnehmen. Die Auswirkung auf die Ergebnisse ist so, daß die Impulsmaxima etwas gedrückt, die Minima etwas gehoben werden.

Die Glaspulver wurden in einer Kugelmühle während der Zeit τ (Min.) gemahlen. Die Porzellantrommel hatte einen Rauminhalt von 1000 ccm und enthielt als Mahlkörper 121 Stahlkugeln von 13 mm Durchmesser und 125 ccm des Glaspulvers. Die Umdrehungszahl pro Minute betrug 80. Nach der Mahlzeit τ wurde von 25,00 g des Glaspulvers eine Siebanalyse vorgenommen, indem diese Menge in 8 Kornfraktionen (= Kornklassen) geteilt wurde, von denen die Fraktion I die Körner mit einem Durchmesser (= x) enthielt, der zwischen 0 bis 65 μ lag, während die Fraktion II die Körner mit dem Durchmesser 65 bis 132, III mit 132 bis 184, IV mit 184 bis 232, V mit 232 bis 260, VI mit 260 bis 322, VII mit 322 bis 370 und VIII mit 370 bis 412 μ enthielten. Körner mit einem x größer als 412 μ waren nicht vorhanden.

2. Ergebnisse.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle I wiedergegeben. Auf die Wiedergabe der eine befriedigende Reproduzierbarkeit veranschaulichenden Parallelversuche wird hier verzichtet. Alle in der Tabelle I wiedergegebenen Werte beziehen sich auf eine Gesamtmenge des Pulvers von 25,00 g. Es sind die Ergebnisse von drei verschiedenen Versuchsreihen aufgenommen. Die Zahlen im oberen Drittel der Tabelle betreffen Versuche, welche ohne indiziertes Glas bzw. ohne Berücksichtigung desselben vorgenommen wurden. Hier bedeutet ΔD die Anzahl Gramm des Pulvers, welche nach der Mahldauer (τ Min.) in den einzelnen Kornklassen (Numerierung mit römischen Zahlen) enthalten waren. Im mittleren Teil der Tabelle sind die Versuche angegeben, bei welchen die Kornklassen (VII + VIII) radioaktiv indiziert waren und im unteren Teil der Tabelle diejenigen Versuche mit der indizierten Kornklasse V.

³ *W. Simm*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz (1954).

Tabelle 1. Die in den einzelnen Kornklassen im Verlaufe der Mahlung vorhandenen insgesamt und radioaktiv indizierten Pulvermengen = ΔD (g).

| $x =$ $\Delta x =$ | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | VII+VIII | |
|--|------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|------|
| | 0-65 | 65-132 | 132-184 | 184-232 | 232-260 | 260-322 | 322-370 | 380-412 | 322-412 | |
| τ Min. | 65 | 67 | 52 | 48 | 28 | 62 | 48 | 42 | 90 | |
| ΔD (g) vom Gesamtpulver | 0 | 0,89 | 3,70 | 3,82 | 4,72 | 2,53 | 5,83 | 2,15 | 1,36 | 3,51 |
| | 7,5 | 1,46 | 4,64 | 4,37 | 4,76 | 2,90 | 4,73 | 1,50 | 0,63 | 2,13 |
| | 15 | 1,90 | 5,45 | 4,53 | 5,12 | 2,48 | 4,04 | 1,09 | 0,39 | 1,48 |
| | 30 | 2,76 | 7,31 | 5,00 | 4,35 | 2,59 | 2,42 | — | — | 0,57 |
| | 60 | 4,50 | 9,08 | 5,84 | 3,42 | 1,23 | 0,83 | — | — | 0,10 |
| | 120 | 6,23 | 11,40 | 5,27 | 1,78 | 0,23 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| ΔD (g) von indizierten Pulvern (VII+VIII) indiz. | 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,11 | 1,92 | 1,36 | 3,28 |
| | 7,5 | 0,03 | 0,11 | 0,12 | 0,21 | 0,21 | 0,66 | 1,38 | 0,64 | 2,02 |
| | 15 | 0,24 | 0,36 | 0,23 | 0,35 | 0,19 | 0,69 | 0,96 | 0,31 | 1,27 |
| | 30 | 0,29 | 0,61 | 0,42 | 0,48 | 0,38 | 0,71 | — | — | 0,51 |
| | 60 | 0,78 | 1,04 | 0,73 | 0,55 | 0,27 | 0,32 | — | — | 0,12 |
| | 120 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| ΔD (g) von indizierten Pulvern V indiziert | 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,33 | 1,78 | 0,64 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | 7,5 | 0,09 | 0,18 | 0,14 | 0,41 | 1,47 | 0,58 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | 15 | 0,11 | 0,23 | 0,27 | 0,67 | 1,15 | 0,47 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | 30 | 0,20 | 0,43 | 0,41 | 0,58 | 0,84 | 0,18 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | 60 | 0,35 | 0,77 | 0,57 | 0,51 | 0,39 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | 120 | — | — | — | — | 0,08 | — | — | — | — |

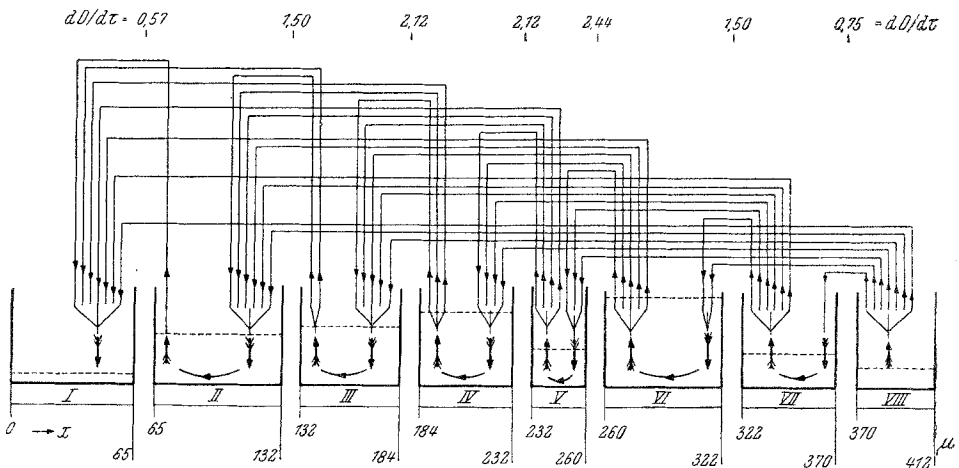


Abb. 1. Schematische Darstellung der Übergänge zwischen den einzelnen Kornklassen während des Mahlvorganges.

Für diese beiden letzteren Versuchsreihen geben die ΔD -Werte die jeweilige Anzahl Gramm des *indizierten* Pulveranteiles an. Der in der Tabelle nicht aufgenommene Quotient $\Delta D/\Delta x$ würde die „Häufigkeit“ (= H) innerhalb eines Intervalles von $\pm 0,5\mu$ angeben.

3. Zuwachs und Abnahme der Menge innerhalb einer Kornklasse.

In der Abb. 1 ist die Pulvermenge, mit welcher jede Kornklasse vertreten ist, als in einem eigenen Gefäß befindlich gezeichnet und die Gefäße sind, nach steigender Korngröße des Inhaltes von links nach rechts geordnet nebeneinandergestellt. Die Anzahl Gramm (= ΔD), welche sich zu Beginn der Mahlung in jedem Gefäß befindet, kann in der Tabelle 1 aus der ersten Versuchsreihe für $\tau = 0$ entnommen werden. An Hand der Abb. 1 läßt sich der Mahlvorgang nun so beschreiben, daß infolge der Kornzertrümmerung dauernd Material von den höheren Kornklassen gegen die niederen abwandert, daß also dauernd ein Materiefluß von rechts nach links stattfindet. Die dadurch hervorgerufenen zeitlichen Veränderungen der ΔD -Werte können gleichfalls für jede Kornklasse der Tabelle 1 [Absatz „ ΔD (g) vom Gesamtpulver“] entnommen werden.

Nun ist diese zeitliche Veränderung, welche das ΔD in einer jeden Kornklasse erleidet, einmal bedingt durch den Zuwachs infolge der Zertrümmerung in den höheren Kornklassen und ferner durch die Abnahme infolge Zertrümmerung innerhalb der eigenen Kornklasse. In der Abb. 1 ist dies dadurch symbolisch ausgedrückt, daß in jeder Kornklasse ein nach innen (Zuwachs) und ein nach außen (Abnahme) gerichteter Pfeil stark eingezeichnet ist. Ausnahmen hievon bilden nur die höchste Kornklasse (VIII), wo keine Zunahme und die niedrigste Kornklasse (I), wo keine Abnahme erfolgen kann. Da bei einer Zertrümmerung im allgemeinen nicht Körner von untereinander gleicher Größe entstehen, so muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Zertrümmerungsprodukte einen — wenn auch durch ein verschiedenes Ausmaß gekennzeichneten — Zuwachs in allen nächst niederen Kornklassen bedeuten. Bedenkt man, daß dies für alle Kornklassen (mit Ausnahme von I) gilt, so führen die in den einzelnen Kornklassen (II bis VIII) verschiedenartig charakterisierten 7 Zertrümmerungsvorgänge zu insgesamt 28 Wegen des Mahlflusses, so wie sie schematisch in der Abb. 1 gezeichnet sind. *Die Gesetze bzw. deren Konstanten für jeden solcher Teilvorgänge festzustellen, ist das Grundproblem der Zermahlungskinetik.*

Gemäß den obigen Darlegungen gilt für jede Kornklasse der Ansatz

$$\frac{\delta \Delta D}{\delta \tau} = \frac{\text{Gewichtszunahme}}{\delta \tau} - \frac{\text{Gewichtsabnahme}}{\delta \tau}.$$

4. Die Gewichtsabnahme. („Wo mahlt die Mühle?“)

Dort, wo die Gewichtszunahme = Null ist, ist das beobachtete $\delta \Delta D / \delta \tau$ ausschließlich ein Maß für die Anzahl der von dem Mühlenangriff erfaßten Körner. Diese Voraussetzung trifft streng zu bei der Kornklasse VIII, und mit hinreichender Näherung bei der Kornklasse VII nach der 7,5. Minute und der Kornklasse VI nach der 15. Minute. Ferner erhält bei der dritten (in der Tabelle I untersten) Versuchsreihe der

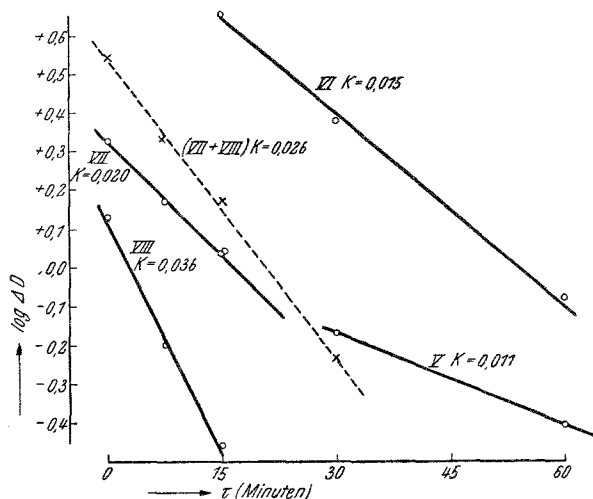


Abb. 2. Prüfung der Gültigkeit einer Reaktion erster Ordnung für den Mühlenangriff.

indizierte Anteil der Kornklasse V etwa von der 30. Minute an praktisch keinen Zufluß von indiziertem Material mehr.

Dort, wo lediglich die Frage nach der von dem Mühlenangriff erfaßten Anzahl der Körner (ohne Rücksicht auf die Verteilungsfunktion der Zerkleinerungsprodukte) gestellt ist, hat sich ein Zerfall nach einer Reaktion erster Ordnung als zuständig erwiesen (vgl. Mitteilung I, loc. cit.). Dies besagt die Gültigkeit des Ansatzes

$$\frac{\delta \Delta D}{\delta \tau} = K \cdot \Delta D \text{ oder } \log \Delta D_1 - \log \Delta D_2 = K (\tau_2 - \tau_1),$$

wobei wir den Faktor K als den „Geschwindigkeitskoeffizient des Mühlenangriffes“ bezeichnen. In der Abb. 2 sind auf der Abszisse die Werte für τ (Min.) und auf der Ordinate die zugehörigen für $\log \Delta D$ beobachteten Werte eingetragen. Wenn K eine zeitunabhängige Konstante ist, so müssen die zu der gleichen Kornklasse gehörigen Punkte auf eine Gerade zu liegen kommen. Die Tangente des Neigungswinkels gegen die Abszisse gibt unmittelbar den Wert der Konstanten K an.

Der Abb. 2 kann entnommen werden, daß für die geprüften Fälle innerhalb des Versuchsfehlers tatsächlich der Mühlenangriff nach einer Reaktion erster Ordnung erfolgt. In der gleichen Abbildung sind auch die Zahlenwerte für den zu jeder Kornklasse zuständigen K -Wert eingetragen. Des ferneren ist auch die Gerade eingezeichnet, welche dann zuständig wäre, wenn man die Kornklassen VIII und VII formal als einzige Kornklasse (VIII + VII) betrachten würde.

Der Abb. 2 kann man ferner entnehmen, daß die Konstante des Mühlenangriffes von der Korngröße deutlich abhängig ist. Diese Art der Abhängigkeit veranschaulicht Abb. 3. Dasselbst ist auf der Abszissenachse die Korngröße $= x (\mu)$ aufgetragen und über der mittleren Korngröße einer jeden Kornklasse ist als Ordinate der zugehörige K -Wert eingezeichnet. Mit dieser Darstellungsweise

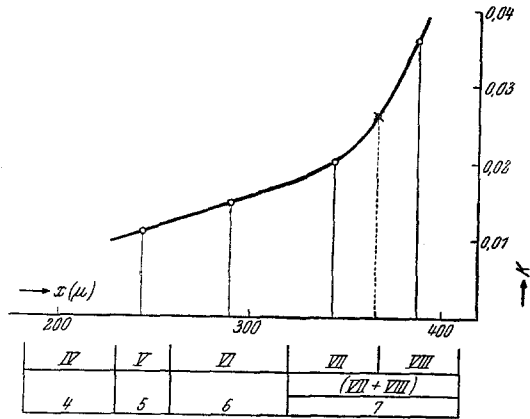


Abb. 3. Die Abhängigkeit der Konstante des Mühlenangriffes ($= K$) von der Korngröße ($= x$).

haben wir auch den Übergang von der willkürlichen Aufteilung in 8 Kornklassen zu einer Aufteilung des Pulvers in unendlich viele Kornklassen beschritten.

5. Die Gewichtszunahme. („*Wohin mahlt die Mühle?*“)

Eine notwendige Einschränkung des hier zunächst völlig Unbestimmten, aber keine eindeutige Antwort ist durch eine Feststellung der zeitlichen Veränderungen der Korngrößenverteilung gegeben. Die Abb. 4 zeigt, wie sich die „Häufigkeiten“ ($= H = \Delta D / \Delta x$) im Verlaufe der Mahlung ändern. Zu jeder dort gezeichneten Kurve ist die Mahldauer $= \tau$ vermerkt. Dieser Abbildung liegen die Beobachtungen zugrunde, wie sie in der obersten Versuchsreihe der Tabelle I aufgenommen sind.

Auffallend häufig läßt sich bei Pulvern, welche durch mechanische Zerkleinerung entstanden sind, die Korngrößenverteilung durch die *Rosin-Rammlersche* Funktion wiedergeben⁴. Es wurde ferner beobachtet, daß die zeitliche Veränderung der Verteilung während des Mahlvorganges sich nur in einer Veränderung der *einen* Konstanten dieser Gleichung auszuwirken braucht, wohingegen die andere Konstante ihren Zahlen-

⁴ K. Konopický, Radex-Rundschau 1948, 141.

wert beibehält⁵. Der bisher empirische Charakter der *Rosin-Rammler*-schen Gleichung ist durch die Deduktionen von *O. Theimer*⁶ mit einem naturwissenschaftlichen Sinn erfüllt worden.

Die Kornverteilungen unserer in der Tabelle 1 gekennzeichneten Pulver lassen sich nicht durch die *Rosin-Rammler*-sche Funktion wiedergeben. Die Ursache hierfür mag darin liegen, daß das für unsere Versuchsreihen als Ausgangsprodukt verwendete Glaspulver eine nicht nach homogenen Prinzipien ausgewählte Vorbehandlung erfahren hat. Wir müssen also auf die Unterstützungen, welche wir von dieser Seite aus erhofft haben, verzichten. Wir haben lediglich an dem oberen Rande der Abb. 1 den Mahlfuß $M = dD/d\tau$ für diejenigen x -Werte eingezeichnet, welche die Grenzen unserer Kornklassen bezeichnen. Es be-

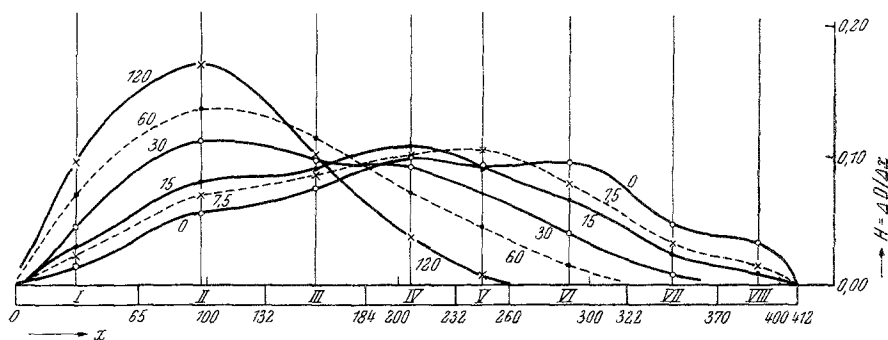


Abb. 4. Die zeitlichen Veränderungen der Korngrößenhäufigkeiten $H = \Delta D/\Delta x$ im Verlaufe der Mahlung.

deutet M die Anzahl g Pulver (bezogen auf eine Mühlenfüllung von 25,00 g), welche in den ersten 7,5 Minuten von Kornklassen $> x$ in solche $< x$ übergegangen sind. Diese Betrachtungen sind bei der nachfolgenden Auswertung nicht mitbenützt worden.

Für die nachfolgenden Betrachtungen wollen wir Vereinfachungen in der Bezeichnungsweise durchführen, indem wir die Numerierung der Kornklassen statt wie bisher mit römischen, nunmehr mit arabischen Ziffern durchführen, wobei wir die beiden bisherigen Kornklassen VIII + VII zu einer einzigen Kornklasse Nr. 7 zusammenziehen. Ferner wollen wir statt ΔD einfach D schreiben und jedem Symbol einen Index hinzufügen, welcher die Kornklasse kennzeichnet, auf welche es sich bezieht; so bedeutet beispielsweise D_5 die Anzahl Gramm Glas, welche sich in einem bestimmten Zeitpunkt in der Kornklasse 5 befindet oder es bedeutet K_7 den für die Kornklasse 7 zuständigen Wert der Konstanten

⁵ G. F. Hüttig, Dechema-Monographien 21, 107 (1952), Abb. 8. — A. Langer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz (1951).

⁶ O. Theimer, Kolloid-Z. 128, 1 (1952).

des Mühlenangriffes. Es ist also beispielsweise die Abnahme von $D_7 =$

$$\frac{\delta D_7}{\delta \tau} = K_7 \cdot D_7 = k_{76} \cdot D_7 + k_{75} \cdot D_7 + k_{74} \cdot D_7 + k_{73} \cdot D_7 + k_{72} \cdot D_7 + k_{71} \cdot D_7.$$

Denn es ist klar, daß die Abnahme $\delta D_7 / \delta \tau$ nach einer bestimmten Verteilungsfunktion als Zunahme in den verschiedenen niedrigeren Kornklassen auftreten muß (vgl. Abb. 1). In dem obigen Ansatz haben wir den Koeffizienten, der den Anteil bestimmt, der von der Klasse 7 nach Klasse 6 geht, mit k_{76} , denjenigen, der von Klasse 7 nach Klasse 5 übergeht, mit k_{75} usw. bezeichnet. Es ist selbstverständlich, daß diese Werte außer von der (experimentell zu bestimmenden) Verteilungsfunktion auch durch die Beziehung

$$K_7 = k_{76} + k_{75} + k_{74} + k_{73} + k_{72} + k_{71}$$

bestimmt sind. Bei einer Aufteilung eines Pulvers in 7 Kornklassen sind es 21 Konstanten k , welche den Mahlungsverlauf eindeutig festlegen.

Tabelle 2. Übersicht über die den Mahlungsablauf bestimmenden Konstanten k und deren Zahlenwerte.

$$k_{76} + k_{75} + k_{74} + k_{73} + k_{72} + k_{71} = K_7 \\ 0,012 \quad 0,004 \quad 0,004 \quad 0,003 \quad 0,002 \quad 0,001 \quad 0,026$$

$$k_{65} + k_{64} + k_{63} + k_{62} + k_{61} = K_6 \\ (0,004) \quad (0,003) \quad (0,003) \quad (0,003) \quad (0,002) \quad 0,015$$

$$k_{54} + k_{53} + k_{52} + k_{51} = K_5 \\ 0,002 \quad 0,003 \quad 0,004 \quad 0,002 \quad 0,011$$

$$k_{43} + k_{42} + k_{41} = K_4$$

$$k_{32} + k_{31} = K_3$$

$$k_{21} = K_2$$

In der Tabelle 2 ist eine Übersicht über die den Mahlungsablauf bestimmenden Konstanten k und deren Zahlenwerte, insoweit sich diese auf der Grundlage der vorliegenden Beobachtungen feststellen ließen, aufgenommen. Die Verteilungsfunktion für die Kornklasse 7 ist an Hand der Tabelle 1 aus der ersten (obersten) Versuchsreihe in dem Zeitintervall von 0 bis 7,5 Minuten erhalten worden; die Verteilungsfunktion für die Kornklasse 5 ist in gleicher Weise auf Grund der zweiten (mittleren) Versuchsreihe festgestellt worden, während die Verteilungsfunktion für die Kornklasse 6 sich durch Interpolation zwischen den Verteilungsfunktionen von Kornklasse 7 und 5 ergab. Zur Festlegung der Verteilungsfunktionen der niederen Kornklassen müßten Ergänzungsversuche durchgeführt werden, bei welchen Indizierungen innerhalb ihres Bereiches vorgenommen werden.

Der Zuwachs in irgendeiner Kornklasse (z. B. in D_4) ist gegeben durch den Ausdruck

$$\frac{\delta D_4}{\delta \tau} = k_{54} \cdot \frac{\delta D_5}{\delta \tau} + k_{64} \cdot \frac{\delta D_6}{\delta \tau} + k_{74} \cdot \frac{\delta D_7}{\delta \tau}.$$

Da angenommen werden darf, daß die Verteilungsfunktion innerhalb einer Kornklasse weitgehend unabhängig ist von der jeweils in dieser Kornklasse enthaltenen Anzahl Körner, so wird man den Verteilungskoeffizienten k den Charakter von über den ganzen Mahlungsverlauf gültigen Konstanten zusprechen müssen. Daß die Summe der für die gleiche Kornklasse zuständigen Verteilungskoeffizienten eine zeitunabhängige Konstante ist, ist überdies durch die Gültigkeit einer Reaktion erster Ordnung für den Mühlenangriff erwiesen.

Grundsätzlich muß festgestellt werden, daß eine zahlenmäßige Festlegung der Konstanten k , wie sie in der Tabelle 2 (nicht ganz vollständig) aufgenommen ist, tatsächlich den gesamten Mahlungsverlauf vollkommen zu beschreiben gestattet.