



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**SYPNÉ VLASTNOSTI VYBRANÝCH PARTIKULÁRNÍCH
LÁTEK Z POHLEDU RŮZNÝCH MĚŘICÍCH TECHNIK**

BULK PROPERTIES OF SELECTED PARTICULATE MATTER FROM THE POINT OF VIEW OF VARIOUS
MEASURING TECHNIQUES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Csilla Bógyiová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1165/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Csilla Bógyiová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Sypné vlastnosti vybraných partikulárních látek z pohledu různých měřicích technik

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše způsobů posuzování sypných vlastností partikulárních látek používaných v praxi.
2. Experimentální práce měření sypných vlastností vybraného partikulárního systému na škále měřicích technik.
3. Posouzení vhodnosti výběru přístrojů pro měření sypných vlastností vybraného partikulárního systému pro obvyklé technologické procesy používané ve farmaceutické praxi.

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Csilla Bógyiová
student(ka)

prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práca zahrňuje informácie o partikulárnych látkach a ich sypkých vlastnostiach. Správanie látok má veľký vplyv predovšetkým na ich skladovanie, dávkovanie a prepravu práškovitých materiálov. Vo farmaceutickom priemysle sa využívajú tokové vlastnosti napríklad na predpoveď výroby tabliet z partikulárnych látok. Pre návrh systému, ktorý sa zaoberá partikulárnymi látkami je nutné poznať alebo aspoň predpovedať tekutosť látok. Správanie materiálu nie je možné zistiť výpočtom. Správanie materiálu môžeme určiť experimentálne pomocou šmykovej skúšky. V tejto práci sú popísané základné typy prístrojov pre meranie tekutosti látok. Na dvoch typoch prístroja (Jenikeho šmykový prístroj a Freeman FT4) boli vykonané experimenty na materiáloch z farmaceutickej praxe. Ako doplnok tejto práce je uvedená správa, ktorá analyzuje havarijný stav výroby pyrolitického koksu v MOL Slovnafť. Havarijný stav bol spôsobený nerešpektovaním sypkého správania materiálu. Experimentálne meranie pri analýze havarijného stavu premerala autorka tejto práce.

ABSTRACT

This thesis focuses on particular materials and their flow properties. Handling of powder materials has an impact on technologic processes like storage, transport or dosage. In pharmacy flow properties are used for tableting process of pills. For a correctly designed technologic process it is necessary to know the flow behaviour of powder materials. Measuring is the best way to study flow properties. The most commonly used instrument for measuring flowability are described in this thesis. Two different devices (Jenike shear device and Freeman FT4) were used to perform the experiments for the comparison of results. The tested materials were particular materials used in pharmacy. To further expand upon the research and to represent the importance of flowability, enclose to this work is a report regarding the examination of pyrolysis coke analyse from MOL Slovnafť.

KĽÚČOVÉ SLOVÁ

Partikulárne látky, šmyková skúška, Jenikeho šmykový prístroj, toková funkcia

KEYWORDS

Particulates, shear cell test, Jenike shear device, flow function

BÓGYIOVÁ, C. *Sypné vlastnosti vybraných partikulárních látek z pohledu různých měřicích technik*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 108 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis studenta

POĎAKOVANIE

Týmto by som chcela poďakovať vedúcemu mojej diplomovej práce prof. Ing. Tomášovi Svěrákovi, CSc. za jeho odborné vedenie, užitočné rady, trpezlivosť a priateľský prístup pri spracovaní tejto práce a tiež za čas, ktorý mi venoval. Ďalej by som poďakovala pracovníkom Ústavu procesného inžinierstva na Strojníckej fakulte STU za možnosť a pomoc pri meraní na prístroji Freeman FT4. Moja vďaka patrí aj rodine a priateľom za podporu a pomoc počas môjho štúdia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Partikulárne látky	8
2.1.1	Tvar a veľkosť častíc tvoriace partikulárne látky	9
2.1.2	Distribúcia veľkosti častíc	10
2.1.3	Hustota a objemová hmotnosť	12
2.1.4	Silové väzby medzi časticami partikulárnych látok.....	12
2.2	Mechanika partikulárnych látok.....	13
2.2.1	Napätie v partikulárnych látok.....	15
2.2.2	Tekutosť partikulárnych látok.....	16
2.3	Princíp a metódy merania šmykových vlastností.....	17
2.3.1	Vyhodnotenie dát	19
2.4	Vonkajšie trenie.....	20
2.5	Prístroje pre meranie šmykových vlastností	21
2.5.1	Jenikeho šmykový prístroj (JSC)	21
2.5.2	Rotačný šmykový prístroj Schulza.....	23
2.5.3	Reometer práškových materiálov Freeman FT4.....	25
2.6	Význam tekutosti vo farmaceutickom praxe	26
2.6.1	Mikrokryštalická celulóza (MCC)	26
2.6.2	Zásobníky a sila	26
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	29
3.1	Použitý materiál.....	29
3.2	Meranie na Jenikovom šmykovom prístroji	29
3.2.1	Popis prístroja a pomôcok merania	29
3.2.2	Príprava vzoriek	31
3.2.3	Šmyková skúška.....	32
3.2.4	Meranie uhlu vonkajšieho trenia.....	32
3.2.5	Vyhodnotenie nameraných dát	33
3.3	Merania na prístroji Freeman FT4.....	33
3.3.1	Vyhodnotenie nameraných dát	34
3.4	Analýza veľkosti častíc.....	34

4	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	36
4.1	Výsledné dáta z Jenikeho šmykového prístroja	36
4.1.1	Optimalizácia konsolidácie.....	36
4.1.2	Šmyková skúška.....	37
4.1.3	Uhol vonkajšieho trenia.....	39
4.2	Výsledné dáta z prístroja Freeman FT4.....	40
4.3	Porovnanie získaných tokových funkcií.....	41
4.4	Analýza veľkosti častíc.....	42
4.5	Návrh veľkosti otvoru a uhlu sklonu výpustného otvoru	43
5	ZÁVER	45
6	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	46
7	ZOZNAM SKRATIEK.....	49
8	PRÍLOHY	51
8.1	Namerané hodnoty na Jenikeho šmykovom prístroji	51
8.1.1	Materiál MCC PH101	51
8.1.2	Materiál MCC PH102	55
8.1.3	Meranie uhlu vonkajšieho trenia.....	59
8.2	Namerané hodnoty na prístroji Freeman FT4.....	61
8.3	Správa	65

1 ÚVOD

Partikulárne látky tvoria veľmi významný a zaujímavý predmet v rámci priemyslu. Používajú sa v stavebníctve, vo farmácii, v potravinárstve ale aj pri práci s polymérmi. Pri navrhovaní procesov, pri ktorých sa tieto látky používajú je dôležité štúdium správania látok. Na to, aby výroba bola kontinuálna je nutné navrhnuť taký systém, v ktorom pri doprave ani pri zásobovaní nedôjde k poruche. Kvôli zložitosti partikulárnych látok nie je možné bez experimentu predpokladať ich správanie. K tomu sa používajú šmykové skúšky. Pomocou šmykových skúšok je možno vypočítať tekutosť látok pri rôznych normálových napätiach. Vyhodnotením získaných hodnôt sa dajú navrhnuť možné zásobníky a vypočítať otvor výsypky tak, aby nedošlo k poruche a aby tok bol objemový.

Teoretická časť tejto práce sa zaoberá vlastnosťami partikulárnych látok. V tejto časti som sa zamerala na popisanie síl, ktoré pôsobia medzi časticami a na odozvu materiálu na napätie. Taktiež sú tu zmienené tokové vlastnosti, ktoré sú základom pre manipuláciu s týmito materiálmi. Pre šmykové skúšky bolo navrhnuté množstvo prístrojov, ktoré boli vytvorené na základe prvého šmykového prístroja, ktorý vytvoril Jenike (Jenike Shear Cell, JSC). Tri najzákladnejšie typy pre možnosť skúšania šmykových vlastností sú Jenikeho šmykový prístroj, rotačný šmykový prístroj a Freeman FT4. V prvej časti práce sa nachádza popis týchto prístrojov a podrobný princíp merania na jednotlivých prístrojoch. Na konci teoretickej časti je zmienený význam tekutosti látok vo farmácii a jednoduchý návrh výpustu výsypky.

Druhá časť práce popisuje presný postup na Jenikeho šmykovom prístroji a na prístroji Freeman FT4, ktoré boli použité pre meranie tokových funkcií látok. Pri meraní boli použité dve vzorky, ktoré sú najpoužívanejšie pomocné látky vo farmaceutickej praxi. Na oboch prístrojoch boli pomocou merania získané tokové funkcie, a okrem merania tokových funkcií boli použité prístroje medzi sebou porovnané. Podľa nameraných hodnôt bola navrhnutá veľkosť výpustného otvoru a uhol sklonu výsypky.

Pre ukážku dôležitosti sypkého správania partikulárnych materiálov je v prílohe je uvedená správa analyzujúca havarijný stav výroby pyrolitického koksu podniku MOL Slovnaft v Bratislave, ktorý bol spôsobený nerešpektovaním sypkých vlastností vyrábaného koksu pri zmenách procesných teplôt. Premeranie sypkých vlastností koksu v tejto správe bolo premerané na Jenikeho šmykovom prístroji.

Cieľom práce je zoznámiť sa s partikulárnymi látkami a ich vlastnosťami. Experimentálnym meraním zistiť ich vlastnosti a následne ich aj vyhodnotiť. Podľa vyhodnotených dát ukázať význam štúdia partikulárnych látok. Tiež je cieľom práce porovnať najpoužívanejšie šmykové prístroje.

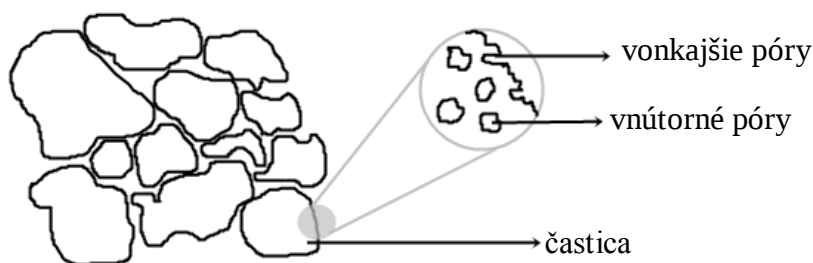
2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Partikulárne látky

Partikulárne látky, tiež označované ako práškovitý materiál tvoria vzájomne sa dotýkajúce tuhé častice. Pod časticami sa rozumie jeden prvok z veľkého množstva hmotných objektov, ktoré tvoria sústavu. Medzi časticami sú póry, ktorú sú zaplnené fázou buď kvapalnou alebo plynnou. [1]

Z mechanického hľadiska sa za časticu dá považovať časť skeletu partikulárnej látky, ktorá sa pohybuje ako celok. Táto častica môže byť vytvorená z viacerých elementárnych častíc. Pri mechanickom namáhaní môže dôjsť k jej rozpadu alebo spojeniu do väčšieho celku. Agregáty častíc sú zoskupené častice, ktoré sa vytvorili pri vzniku častíc. Väzby medzi časticami sú pevné a je ich ťažké rozrušiť. Aglomeráty častíc podobne agregátom sú zoskupené častice. Aglomeráty vznikajú zoskupením voľných častíc samovoľne alebo dôsledkom technologickej operácie. Aglomeráty sa dajú zrušiť jednoduchšie než agregáty.

Partikulárne látky sú tvorené časticami náhodného tvaru a veľkosti. Dutiny, medzery medzi časticami, kanáliky, bubliny, nepravidelné dutiny, ktoré sú štruktúrnou súčasťou materiálu sú označované ako póry. Keď póry nesúvisia s povrchom a sú uzavreté v materiáli (bubliny) označujú sa ako vnútorné póry. Póry spojené s povrchom sa označujú ako vonkajšie póry alebo otvorené póry. Vonkajšie póry ovplyvňujú povrch častice, vnútorné póry majú vplyv na fyzikálne vlastnosti materiálu. Na obrázku 1 sú naznačené vnútorné a vonkajšie póry v partikulárnych látkach. [2, 3]



Obr. 1 Schéma partikulárnej látky tvorená vzájomne sa dotýkajúcimi časticami a znázornenie pórov častíc [2]

Častice pevnej látky, u ktorých pomer najväčšieho rozmeru a najmenšieho rozmeru nepresiahne 10, sú označované ako zrná. Sú charakteristické veľkými časticami a relatívne malou súdržnou silou medzi časticami. Taký materiál sa nazýva sypký materiál alebo sypká hmota. [1]

Tuhé častice sú v neustálom vzájomnom kontakte dôsledkom čoho ich pohybová voľnosť je obmedzená. To znamená, že ich pohybová autonómia, pevnosť a tuhosť sú podmienené. Mechanické správanie partikulárnych látok je odrazom ich štruktúry a síl, ktoré medzi časticami pôsobia. [2, 3]

Medzi partikulárne látky sú zahrnuté mnohé suroviny a produkty chemického, farmaceutického a potravinárskeho priemyslu. Sú to napr. liečivá vo forme tabletiiek, hnojivá, obilie, farbivá, cement, piesok atď. [4]

2.1.1 Tvar a veľkosť častíc tvoriace partikulárne látky

Častice môžu mať tvar: guľôčky, šupinky, ihlice, vlákna atď. Veľkosť a tvar častice sú potrebné, aby bolo možné vypočítať povrch a objem častice a následne odvodiť ďalšie vlastností. Rozmery častíc sa dajú zistiť pomocou merania. [2, 3]



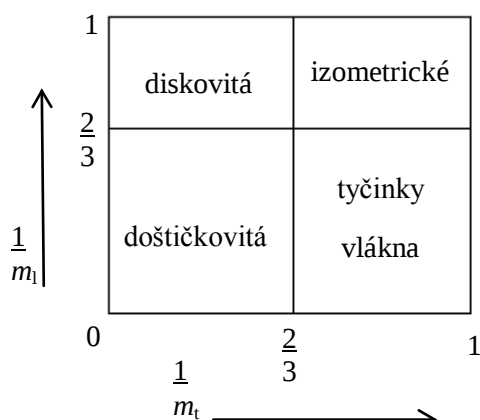
Obr. 2 Schéma roviny stability zrna a popis tvaru

Najdlhší rozmer je považovaný za dĺžku L častice. Hrúbka T je najmenší rozmer častice. Zostávajúci rozmer je šírkou B častice. Keď na časticu pôsobí len gravitačná sila, tak pri dopade častice na vodorovnú rovinu najväčšou pravdepodobnosťou častica dopadne tak, že jej najmenší rozmer bude kolmý na rovinu najväčšej stability (obrázok 2). Z predvolenej polohy sa dajú odvodiť tri vzájomne kolmé rozmery častice, (dĺžka, hrúbka, šírka) z ktorých je možné zadefinovať tvarové faktory: podlhovatosť m_l a plochosť m_t . Tvarové faktory je možné vypočítať podľa vzťahu 2.1 a 2.2. [5, 3]

$$m_l = \frac{L}{B} \quad (2.1)$$

$$m_t = \frac{B}{T} \quad (2.2)$$

Tieto dve parametre podľa vzájomného vzťahu poskytujú základnú informáciu o častici. Vzťah medzi podlhovatosťou a plochosťou je uvedený na obrázku 3. V prípade, že rozmery častice sú vo všetkých smeroch rovnaké, dá sa teda časticu popísať jednou veľkosťou a častica má pravidelný izometrický tvar. Väčšina častíc má ale nepravidelný tvar. Keď dva rozmery prevažujú nad tretím, častica má doštičkovitý tvar. Keď jeden z rozmerov prevláda nad ostatným tvar častice je buď vláknitý, tyčinkový alebo diskovitý. [1, 2, 3]



Obr. 3 Tvar častice podľa jej podlhovatosti a plochosti [2]

Z pohľadu praxe je výhodné vyjadriť veľkosť častice jedným rozmerom. Preto bol zavedený ekvivalentný rozmer častice, ktorý je možné použiť vo vzťahoch pre výpočty. Skutočná častica je nahradená vhodnou guľovou časticou, s ktorou majú spoločnú dobre merateľnú vlastnosť. Priemer takej gule je označovaný ako ekvivalentný priemer. Odchýlky od skutočnej častice sú vyjadrené tvarovými súčiniteľmi. [5]

Podľa spoločnej vlastnosti gule a častice existujú rôzne vzťahy na určenie ekvivalentného priemeru. Najpoužívanější je ekvivalentný priemer podľa Martinsa, Ferreta, podľa rýchlosti sedimentácie, podľa objemu a priemetu. V rovnici 2.3 je uvedený výpočet pre ekvivalentný priemer podľa objemu d_v . Je odvodený za predpokladu, že hmotnosť častice m_ϵ sa rovná hmotnosti náhradnej gule o priemere d_v . V rovnici 2.3 m_ϵ je hmotnosť častice a ρ_ϵ je hustota častice. Rovnica 2.4 vyjadruje ekvivalentný priemer podľa priemetu, ktorý bol odvodený za predpokladu, že plocha priemetu častice A_ϵ je rovnako veľká ako plocha priemetu o priemere d_A .

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{6m_\epsilon}{\pi\rho_\epsilon}} \quad (2.3)$$

$$d_A = \sqrt[3]{\frac{6A_\epsilon}{\pi}} \quad (2.4)$$

Premeranie tvaru častíc je problematické predovšetkým u malých častíc. V takých prípadoch sa často používa fotografické zväčšenie alebo pozorovanie častice pod mikroskopom kde o rovine, na ktorej častica leží sa predpokladá, že je rovinou najväčšej stability. [1, 2]

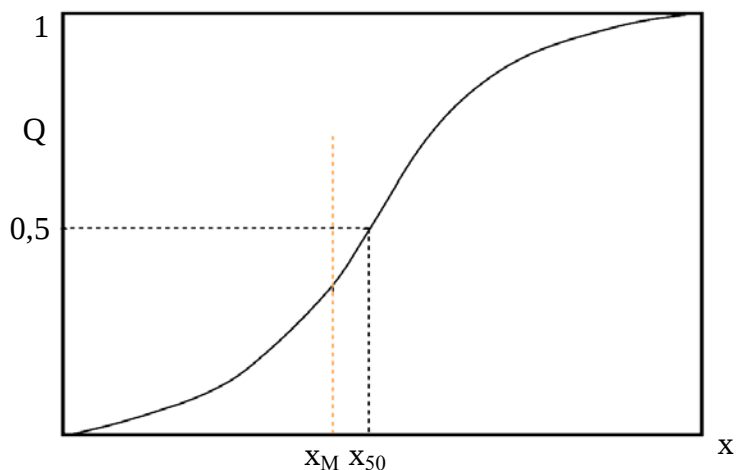
2.1.2 Distribúcia veľkosti častíc

V prechádzajúcej kapitole boli popísané vlastnosti jednotlivých častíc tvoriace partikulárnu látku. V skutočnosti je ale potrebné charakterizovať súbor častíc. Keď všetky častice v systéme sú rovnaké, hovoríme o monodisperznom systéme. Keď častice sú rôznorodé, systém je polydisperzný. [1]

Ohľadom počtu častíc, partikulárna látka má pravdepodobné rozloženie. Rozdelením častíc do rôznych veľkostných skupín sú vytvorené frakcie. Frakcia udáva v akom množstve sú zastúpené častice rôznych veľkostí v partikulárnej látke. Frakčné rozdelenie je možné dostať granulometrickými metódami. Medzi tieto metódy patria merania pomocou drôtených sít, analýza pomocou optickej mikroskopie, metódy Blain, sedimentačné metódy, cyklóny a hydrocyklóny, laserové metódy podľa teórie Mie atď. [1, 6]

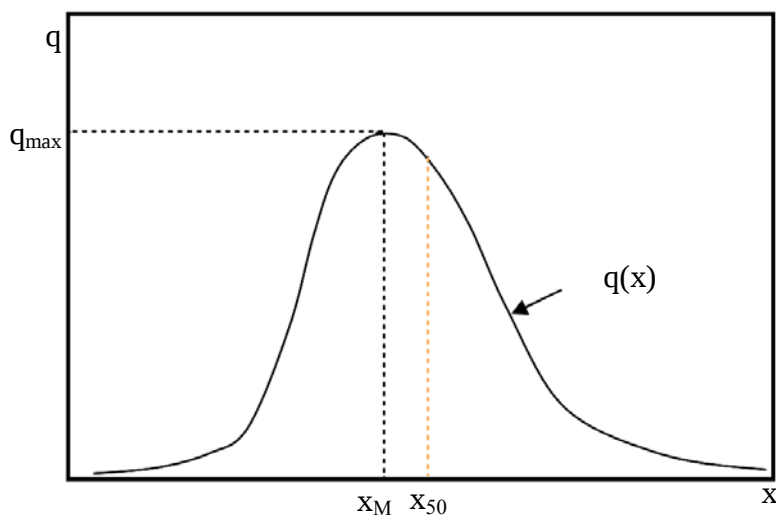
Výsledky popísaných analýz je možné spracovať vo forme tabuliek alebo graficky. Tabuľkové spracovania sú jednoduché a slúžia pre ďalšie spracovanie hodnôt. Najpoužívanějšíe sú hodnoty d_{10} , d_{50} , d_{75} , d_{90} a d_{99} , ktoré znamenajú veľkosť sieti, ktoré by boli potrebné aby cez ne prepadlo 10, 50, 75, 90 alebo 99 hmotnostných percent materiálu. [6, 7]

Graficky sa hodnoty spracovávajú do distribučných diagramov, ktoré sú uvedené na obrázkoch 4 a 5 a sú označené ako histogram. Integrálna (kumulatívna) distribučná funkcia znázorňuje zvyšovanie podielu častíc v systéme s postupným zväčšovaním ich veľkosti. Je možné z nej odčítať častice, ktoré sú väčšie alebo menšie než zvolená hodnota. Na obrázku 4 osa x znamená veľkosť častíc a osa Q znázorňuje relatívny počet častíc s rozmerom x , vzťahnutý na celkový počet častíc. Rozmer najväčšieho počtu častíc udáva hodnota x_M , x_{50} je stredná hodnota rozmeru častíc. [6, 8]



Obr. 4 Integrálna distribučná funkcia [6]

Frekvenčná distribučná funkcia je deriváciou integrálnej krivky. Je možné z nej zistiť podiel častíc s postupným zvyšovaním ich veľkosti. Poloha maxima ukazuje najviac zastúpenú veľkosť častice vo vzorke. Na obrázku 5 osa q je počet častíc a osa x udáva veľkosť častíc. Rozmer najväčšieho počtu častíc udáva x_M , zatiaľ $q_{\max}$ popisuje počet častíc s najväčším rozmerom. Stredná hodnota rozmeru častíc je x_{50} . [6]



Obr. 5 Frekvenčná distribučná funkcia [6]

2.1.3 Hustota a objemová hmotnosť

Hustota ρ je definovaná ako hmotnosť objemovej jednotky látky. Jej jednotka je $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Objemová hmotnosť ρ_v je podobná hustote, ale do tejto veličiny je zahrnutá aj hmotnosť fázi, ktorá vyplní dutiny medzi časticami partikulárnej látky. Hustota je vždy väčšia ako objemová hmotnosť látky. Súvislosť hustoty a objemovej hmotnosti vyjadruje pórovitosť ε , ktorá je definovaná ako pomer objemu vonkajších a vnútorných pórov V_p k celkovému objemu látky (s pórmí) V :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V} \quad (2.5)$$

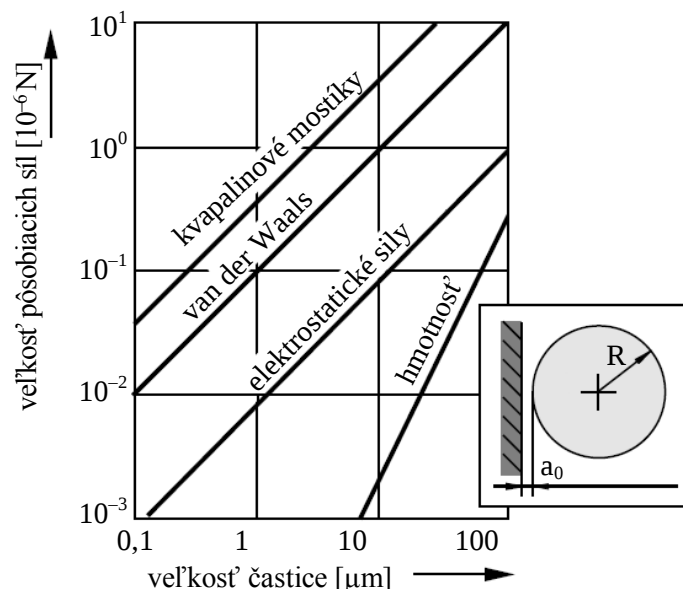
Objemová hmotnosť je závislá v kompaktnom stave materiálu. Stlačením materiálu, konsolidáciou sa zníži obsah pórov, zníži sa pórovitosť a zväčší sa objemová hmotnosť. Čím je materiál viac zatlačený, (obsahuje menej póru) tým je menšia jeho pórovitosť a väčšia jeho objemová hmotnosť. [9, 10]

2.1.4 Silové väzby medzi časticami partikulárnych látok

Na tekutosť látok majú veľký vplyv silové väzby. Príťažlivé sily môžu spôsobiť zlú tekutosť alebo stvrdnutie materiálu, avšak v niektorých aplikáciách sa táto vlastnosť využíva. [1]. Príčinou príťažlivých síl môžu byť sily krátkeho dosahu, kvapalinové mostíky, tvarové väzby a trecie väzby. Väčšina z uvedených síl sa dá z hľadiska teórie pevnosti pokladať za vnútorné súdržné sily pôsobiace medzi časticami. Tieto sily zabezpečujú väzbu medzi časticami aj po zrušení vonkajších síl pôsobiacich na častice. V mieste kontaktu častíc zaťažených vonkajšími silami však vznikajú normálové tlakové a trecie sily aj bez uvažovania väzbových síl podľa mechanizmov. Intenzita príťažlivých síl je závislá na vzdialenosti dvoch častíc. [10]

Sily krátkeho dosahu sa začínajú uplatňovať až vo vzdialenostiach menších ako 10^{-8} m. Do skupiny síl s krátkym dosahom patria van der Waalsové sily, ktoré pôsobia na základe elektrického dipólu atómov a molekúl. Sila van der Waalsovej interakcie je najväčšia pri krátkych vzdialenostiach. So zväčšujúcou sa vzdialenosťou medzi časticami sila náhle poklesne. Elektrostatické sily patria tiež do skupiny síl s krátkym dosahom a vznikajú vďaka rôznym elektrickým potenciálom častíc. Elektrostatické sily sú malé aj pri krátkych vzdialenostiach častíc, ale veľkosť sily s nárastom vzdialenosti neklesá. Pri kratších vzdialenostiach majú väčší vplyv elektrostatické sily.

V látke s určitou vlhkosťou v mieste kontaktu dvoch častíc sa objavujú kvapalinové mostíky v dôsledku povrchových a kapilárnych síl. Kvapalinové mostíky sú schopné spojiť materiál do menších agregátov. Táto sila silne súvisí s vlhkosťou materiálu. Pri menšom obsahu tekutiny v materiáli, sila kvapalinových mostíkov je najväčšia pri malých vzdialenostiach častíc a s väčšou vzdialenosťou sila ubúda. Pri vyšších vlhkostiach, vzdialenosť častíc nemá závažný vplyv na veľkosť adhézne sily. [10, 11]



Obr. 6 Závislosť príťažlivých síl na vzdialenosti častíc [11]

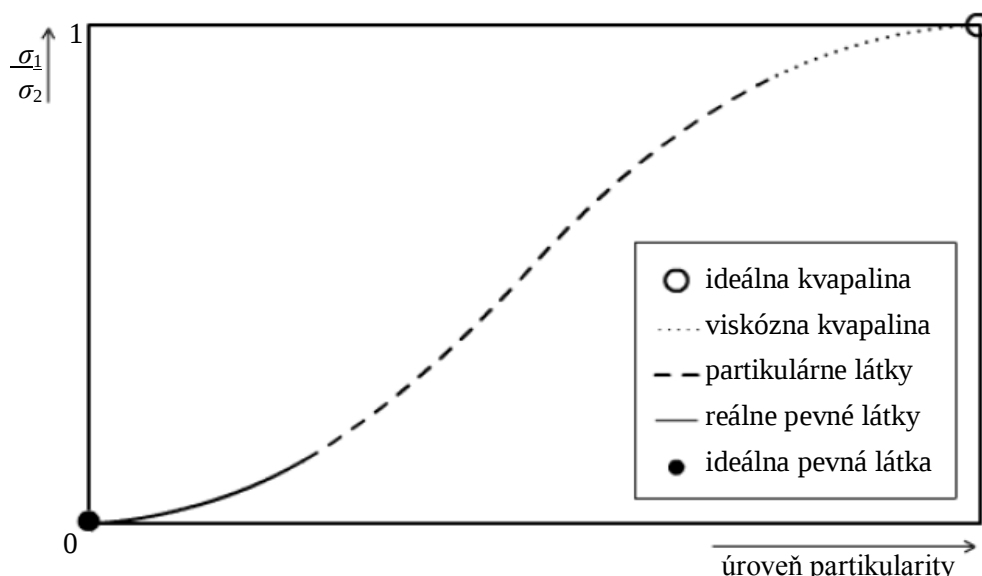
Na obrázku 6 sú naznačené veľkosti pôsobiacich síl v závislosti na veľkosti častice s konštantnou vzdialenosťou (a_0) od steny. Najväčšie sú adhézne sily kvapalinových mostíkov. Podobne k adhéznym silám aj van der Waalsove sily sú veľké pri krátkych vzdialenostiach. Elektrostatické sily sú najmenšie pri malých vzdialenostiach. V obrázku 6 sa do úvahy berie aj vplyv hmotnosti častice, ktorá hrá závažnú rolu až po určitú veľkosť častíc. [11]

Zatiaľ sme uvažovali len o kruhových časticiach bez povrchových nerovností. V prípade častíc s veľkými povrchovými nerovnosťami je ich možné spojiť vhodným pohybom tak, že navzájom preniknú do seba alebo sa zachytia o nerovnosti povrchu. Tieto nerovnosti majú vplyv aj na sily krátkeho dosahu. [2]

Trečiu väzbu vyvoláva normálové napätie a odpor častíc proti relatívnemu pohybu v dôsledku existencie trenia v miestach styku častíc. Jednotlivé trecie väzby medzi jednotlivými časticami nie je možné popísať kvôli rôznym tvarom a veľkosti častíc, ktoré partikulárne látky tvoria. Preto trenie je pozorované v šmykovej zóne, ktorá označuje určitý objem sledovaného materiálu. [12]

2.2 Mechanika partikulárnych látok

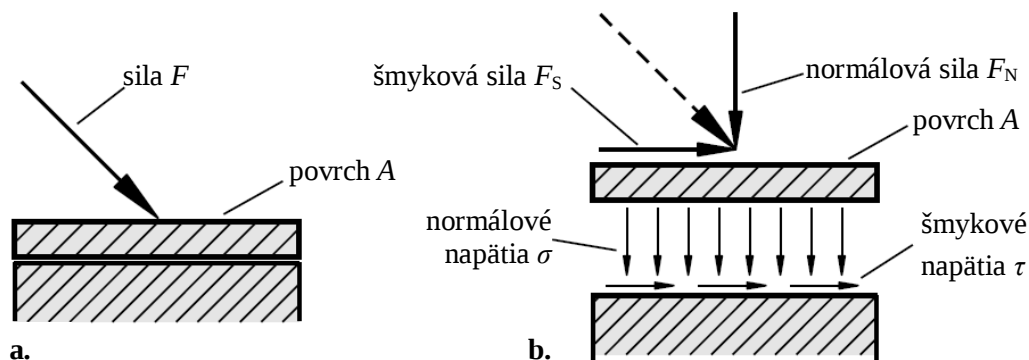
Partikulárne látky by sa dali popísať podľa interakcií jednotlivých častíc, ktoré látku tvoria. Táto možnosť je komplexná, pretože jeden systém je zložený z mnoho častíc, ktoré majú iný tvar a veľkosť kvôli čomu sa obtiažne počítajú ich medzičasticové sily. Pre výpočty a pre skúmanie tekutosti látok je systém popísaný ako kontinuum. Je zvolený tzv. objemový prvok, ktorý je zvolený tak aby sa dali zanedbať medzičasticové interakcie. [1, 10]



Obr. 7 Kézdiho diagram [2]

Látky s rôznym skupenstvom dávajú inú odozvu na pôsobenie vonkajších síl. Na tuhú látku, keď pôsobíme normálovým napätím σ_1 v smere kolmom na smer pôsobenia nebude žiadne normálové napätie σ_2 . Pomer napätia bude nulový. V reálnych pevných telesách pôsobením normálového napätia σ_1 v smere kolmom na túto silu vznikne normálové napätie σ_2 . Pomer bude väčší ako nula. Pre ideálne kvapaliny platí Pascalov zákon, podľa ktorého napätie σ_1 sa bude rovnať σ_2 . Pomer dvoch napätí bude rovný jednej. Pre reálne kvapaliny je ich viskozita konečná. Preto pomer ich napätia je menší ako jeden. Partikulárne látky majú vlastnosti medzi popísanými skupenstvami. Na správanie sypkých látok má vplyv veľkosť častíc tzv. úroveň partikularity. Závislosť pomeru hlavných napätí na úrovni partikularity udáva Kézdiho diagram na obrázku 7. So zväčšujúcou veľkosťou častíc, látka bude mať podobu pevného telesa. V tom prípade úroveň partikularity bude nulová. Zmenšením častíc sa úroveň partikularity zväčší a látka sa bude správať ako kontinuum. [10, 12]

Pri namáhaní systému, ktorý tvorí partikulárna látka sú brané do úvahy sily pôsobiace na objemový prvok a nie sily, ktoré majú účinok na jednotlivé častice systému. Akúkoľvek silu, ktorá pôsobí na látku vieme rozložiť na normálovú a šmykovú silu. Obe sily sú uvedené na obrázku 8. Normálová sila F_N je kolmá na objemový prvok A. Šmyková sila F_S je paralelná na objemový prvok A. [10]



Obr. 8 Vľavo sú znázornené pôsobiace sily, vpravo výsledne sily [10]

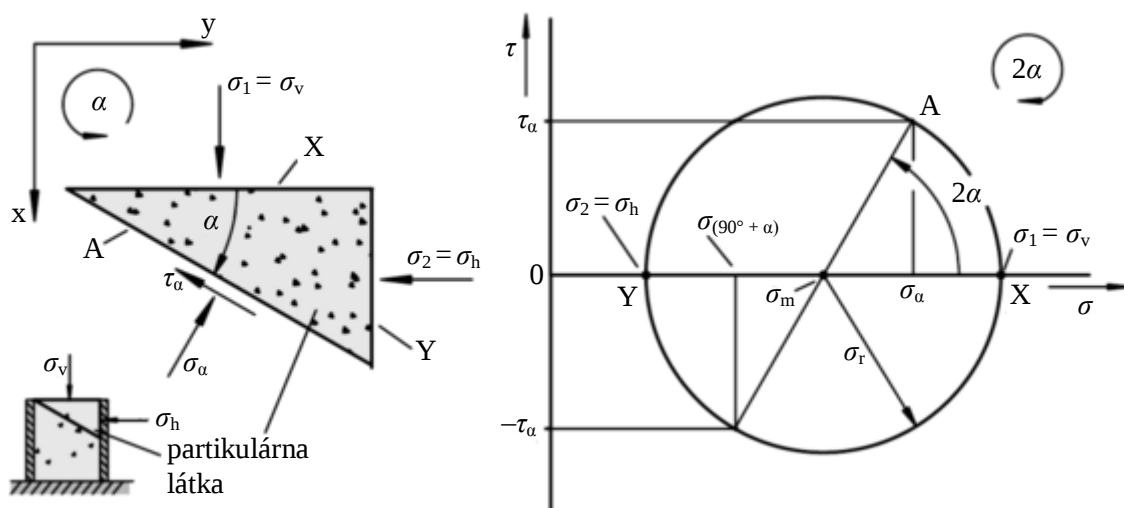
Podiel sily na plochu je napätie. Aby bolo možné charakterizovať zaťaženie látky nezávislej na jednotkách normálového napätia σ a šmykového napätia τ sú vypočítané z pôsobiacich síl:

$$\sigma = \frac{F_N}{A} \quad (2.6)$$

$$\tau = \frac{F_S}{A} \quad (2.7)$$

2.2.1 Napätie v partikulárnych látkach

V ľavom rohu obrázku 9 je nádoba naplnená partikulárnou látkou. Medzi stenou a látkou sa predpokladá, že nie je trenie. Vertikálne na látku pôsobí normálové napätie σ_v . Za predpokladu, že látka sa správa Newtonsky, horizontálne a vertikálne napätie by mali mať rovnaké veľkosti. Partikulárne látky avšak majú inú odozvu na namáhanie. V takých látkach horizontálna sila σ_H vzniká vplyvom vertikálnej. Vzniknutá horizontálna sila je menšia ako vertikálna.



Obr. 9 Vľavo je kocka a trojboký hranol pre znázornenie pôsobiacich síl, vpravo je prevedenie napätí do závislosti pomocou Mohrova kružnice [10]

Z obrázku 9 vľavo vyplýva, že len normálové napätie pôsobí na látku. Orezaním trojbokého hranola z objemového prvku (obrázok 9 vľavo) je možné vypočítať normálovú silu σ_α a šmykovú silu τ_α , ktoré pôsobia pod uhlom α podľa rovníc:

$$\sigma_\alpha = \frac{\sigma_v + \sigma_h}{2} + \frac{\sigma_v - \sigma_h}{2} \cos(2\alpha) \quad (2.8)$$

$$\tau_\alpha = \frac{\sigma_v - \sigma_h}{2} \sin(2\alpha) \quad (2.9)$$

Podľa rovníc 2.8 a 2.9, vypočítané hodnoty σ_α a τ_α pre všetky možné uhly α je možné nakresliť do grafu závislosti šmykového napätia τ na normálovom napätí σ . Spojením bodov σ_α a τ_α pre všetky možné uhly α sa vykresľuje kružnica, ktorá sa volá Mohrova kružnica. Táto kružnica naznačuje všetky napätia v ľubovoľnom sklone pri uhle α . Napätie, ktoré pôsobí v rovine rezu pod uhlom sklonu α sa dá nájsť v Mohrovej kružnici

pod uhlom 2α . Ako bolo zmienené na začiatku tejto kapitoly v smere vertikálneho a horizontálneho napätia nepôsobí šmykové napätia, $\tau = 0$ len normálové napätie σ_v . Vertikálne napätie σ_v je väčšie ako horizontálne σ_h a nazýva sa hlavné normálové napätie σ_1 . Horizontálne napätie σ_h je rovné hodnote menšej ako hlavné napätie σ_2 .

Stredom Mohrovej kružnice je $\tau = 0$ a napätie vypočítané podľa rovnici 2.10. Polomer kružnice udáva rovnica 2.11.

$$\sigma = \sigma_m \frac{\sigma_v + \sigma_h}{2} \quad (2.10)$$

$$\sigma_r = \frac{\sigma_v - \sigma_h}{2} \quad (2.11)$$

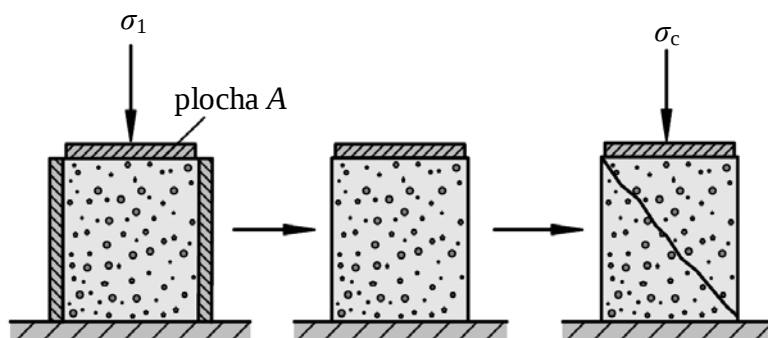
Z popísaných hodnôt vyplýva, že napätie v partikulárnych látkach sa nedá popísať len s jednou číselnou hodnotou. K jednému hlavnému napätiu σ_1 by existovalo nekonečne menšie hlavné napätie σ_2 , preto sa Mohrova kružnica dá presne definovať len minimálne s dvomi hodnotami. [10, 13]

Síce v realite existuje trojdimenzionálna napätosť, ktorá sa nedá popísať len jednou kružnicou. V jednoduchých aplikáciách ako je skúška tekutosti stačí dvojdimenzionálny popis napätia. Predpokladá sa, že za aktuálny stav materiálu je zodpovedné väčšie hlavné napätie σ_1 , ktoré v materiáli pôsobí. [1]

2.2.2 Tekutosť partikulárnych látok

Tekutosť vyjadruje ochotu látky k toku. U partikulárnych látok nie je možný výpočet tekutosti látok podľa materiálových vlastností. Je nutné aby ochota k toku bola zistená pomocou merania. Na meranie tekutosti sa používajú šmykové prístroje, ktoré sú popísané v kapitole 2.5. [1]

Dobre tečúca látka znamená, že k toku nepotrebuje zariadenie, ktoré uľahčuje tekutosť látky. Partikulárne látky tečú kvôli plastickej deformácie, ktorá v nich vzniká pôsobením vonkajších síl. Znázornenie merania tekutosti je pomocou jednoosovej tlakovej skúšky. Na obrázku 10 je dutý valec, u ktorého sa predpokladá, že vnútorné strany spolu s látkou nespôsobujú trenie. V horizontálnom smere pôsobí na látku normálové napätie σ_1 , ktoré je nazývané ako konsolidačné napätie alebo hlavné napätie. Pôsobením hlavného napätia objemová hustota látky poklesne. [10]



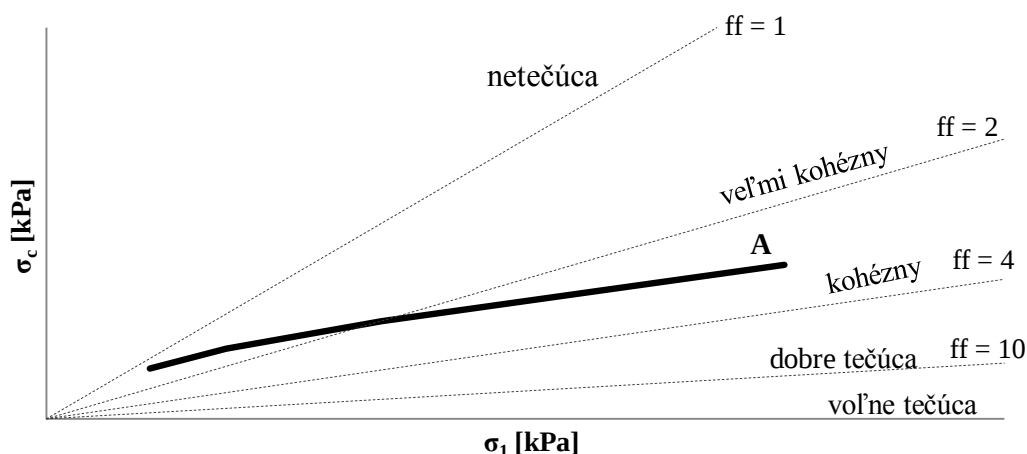
Obr. 10 Znázornenie jednoosovej skúšky tlakom pomocou dutého valca [10]

Po konsolidácii je uvoľnený materiál od konsolidačného napätia a dutý valec je odstránený. Následným pôsobením rastúcej normálovej sily na vzorku pri určitej veľkosti napätia sa vzorka preruší. Napätie, pri ktorom dôjde k prerušeniu materiálu sa nazýva ako hranica, medz klzu alebo tlaková pevnosť σ_c . Látka tečie až po prekročení tejto limitnej hodnoty. Tlakové pevnosti pevných látok je možné nájsť v tabuľkách. U partikulárnych látok veľkosť tejto hodnoty závisí na prechádzajúcej konsolidácii či na histórii materiálu.

Pre matematický popis tekutosti sa používa pomer konsolidačného napätia σ_1 a tlakovej pevnosti σ_c (rovnica 2.12). Vynesením týchto hodnôt do grafu sa získa toková funkcia, ktorá ukazuje predpokladané správanie vlastnosti partikulárnych látok.

$$ff = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad (2.12)$$

Na obrázku 11 je graf závislosti tlakovej pevnosti σ_c na konsolidačnom napätí σ_1 . V grafe je vynesená krivka tekutosti (flow function). Hranice medzi rôznymi vlastnosťami látok sú uvedené ako krivky s konštantnou hodnotou ff . Pri každom konsolidačnom napätí je iná hodnota medzného klzu. Z čoho vyplýva, že tekutosť látok závisí na stupni konsolidácie. Väčšina partikulárnych látok pri vyššom konsolidačnom napätí tečie lepšie. [10, 14]



Obr. 11 Flow function [14]

2.3 Princíp a metódy merania šmykových vlastností

Na základe napätí v partikulárnych látkach popísaných v kapitole 2.2.1 v technológií sypkých materiálov sa používajú testy na základe jednoosových skúšok. Prvý stroj pre meranie šmykových vlastností zostrojil Jenike. Následne boli vyvinuté aj iné zariadenie, ale každý na základe Jenikeho šmykovej cely. [13]

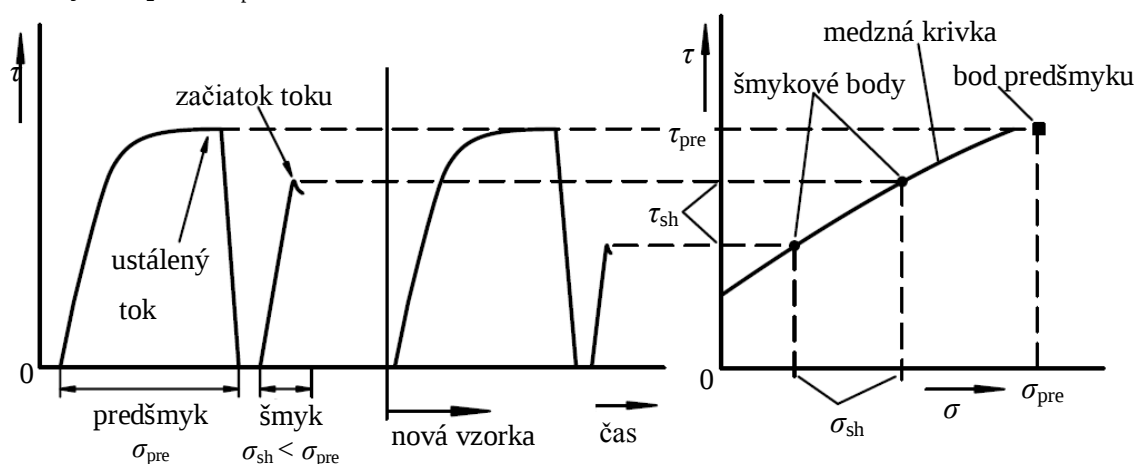
Každé meranie sa skladá z dvoch hlavných krokov: prvý je konsolidácia vzorky, a tento krok sa nazýva ako predšmyk. Druhým krokom je meranie medzného klzu. Tento krok sa nazýva ako šmyk. V prvom kroku je vzorka v šmykovej cele namáhaná vertikálnou normálovou silou F_N . Následne je horná časť šmykovej cely uvedená do pohybu v horizontálnom smere pokiaľ dolná časť cely je zafixovaná. V dôsledku trenia medzi časticami vznikne šmyková sila F_S , ktorá je zaznamenaná. [10]

Konsolidácia má vplyv na výsledky merania. Častice v priebehu merania pôsobia na seba šmykovou silou. Keď vzorka je málo konsolidovaná jednotlivé častice nie sú natlačené na seba a môžu sa voľne pohybovať a rotovať bez obmedzenia. Medzičasticové sily sú malé a celkové napätie bude malé na začiatku merania pri normálovom napätí. Zo zväčšujúcim napätím sú častice natlačené na seba a tak sa zväčší ich objemová hmotnosť a šmykové napätie. Také vzorky sú označené ako podkonsolidované vzorky. Naopak je možné vzorky prekonsolidovať, kedy častice skúšaného materiálu sú blízko vedľa seba s čím veľkosť pôsobiacej sily medzi nimi narastie. Pri prekonsolidovaných látkach tok materiálu nastane až po prekročení všetkých síl medzi časticami a pri tom klesne ich objemová hmotnosť. [12]

Ustálený tok materiálu je získaný pri kritickej konsolidovanej vzorke. Pri jej príprave je používaná väčšia sila ako u podkonsolidovanej vzorky. Šmykové napätie sa zväčšuje, ale časom sa ustáli. Trenie medzi časticami dosiahne maximálnu veľkosť – v závislosti na použitom normálovom napätí. Čím je väčšie normálové napätie, pri ktorom je získaná kritická konsolidácia, tým je väčšie získané šmykové napätie.

Pre šmykové skúšky je potrebné, aby sa vzorka dostala do ustáleného toku. Cieľom konsolidácie je, aby vzorka bola dostatočne konsolidovaná – kriticky konsolidovaná. Šmyk častíc nastane v šmykovej zóne, kde šmykové napätie a objemová hmotnosť sú konštantné. Normálové napätie, pri ktorom je dosiahnutá kritická konsolidácia sa nazýva ako predšmykové napätie σ_{pre} . Týmto napätím keď konsolidujeme vzorku vždy sa dostaneme do kriticky konsolidovaného stavu. Po dosiahnutí ustáleného toku je vzorka meraná pri napätí σ , ktoré je menšie než predšmykové napätie σ_{pre} . Šmykové napätie τ nastane pri normálovom napätí σ keď táto sila prekročí medzu klzu. Každá šmyková skúška obsahuje predšmykový bod a jeden šmykový bod, ktorý je dosiahnutý s normálovým napätím menším ako predšmykové napätie. Aby bolo možné zostaviť medznú krivku, je nutné namerať viac šmykových bodov, ktoré je možné namerať popísaným postupom. Na obrázku 12 je uvedený príklad merania a prepočet hodnôt na šmykové body.

U niektorých prístrojov je možné namerať viac ako jeden bod šmyku v jednej vzorke. Vzorka je najprv konsolidovaná predšmykovým napätím σ_{pre} a následne je zaťažená normálovou silu pre šmyk. Po ustálenom toku vo vzorke je znovu docielený predšmyk s normálovým napätím σ_{pre} . [10, 16]

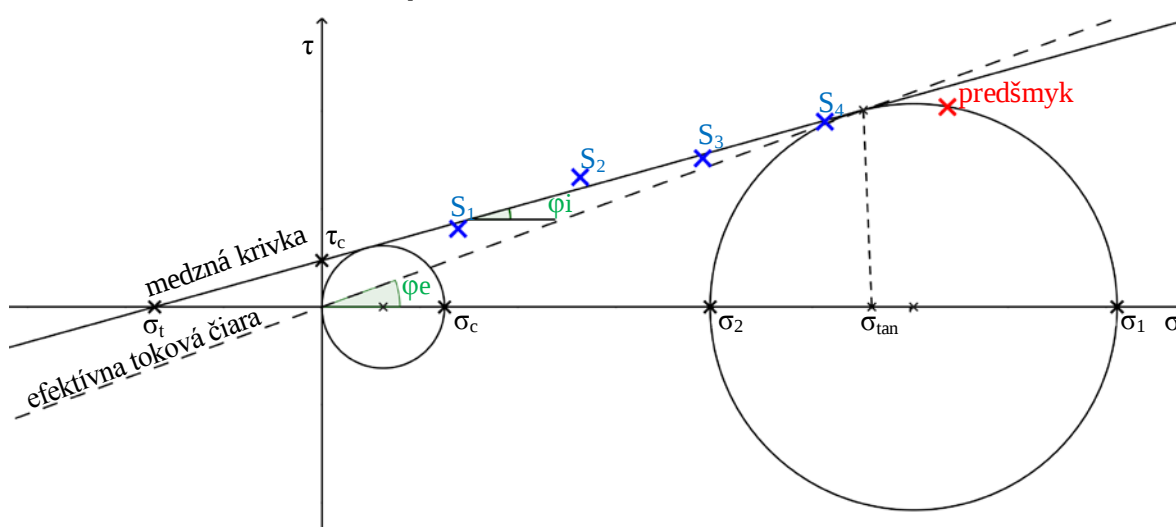


Obr. 12 Príklad záznamu merania a zostavenia medznej krivky z merania [10]

2.3.1 Vyhodnotenie dát

Namerané hodnoty napätia sú vynesené do závislosti šmykového napätia na normálovom napätí. Jednotlivé šmykové body sú predĺžené priamkou, ktorá sa nazýva ako medzná krivka. Bod predšmyku vždy musí ležať buď na alebo pod krivkou v inom prípade je nutné meranie opakovať. [16]

Po zistení medznej krivky sa dá nakresliť Mohrovu kružnicu tak, aby jej stred ležal na ose normálového napätia σ . Bod predšmyku bol bodom kružnice a bol dotyčnicou medznej krivky. Bod, v ktorom sa kružnica a priamka dotýkajú, sa nazýva ako stykové napätie σ_{tan} . Body, v ktorých kružnica pretína os σ udávajú body hlavného normálového napätia. Väčšie normálové napätie σ_1 je najväčšie z pôsobiacich síl počas ustáleného toku. Tokové vlastnosti sú vynesené v závislosti väčšieho normálového napätia σ_1 a nie na predšmykovom napätí σ_{pre} .



Obr. 13 Medzná krivka, Mohrovy kružnice a významné body vlastnosti látok [16]

Tlaková pevnosť σ_c sa nedá namerať šmykovou skúškou, ale dá sa predpokladať pomocou Mohrovej kružnice a medznej krivky. Odhad tlakovej pevnosti σ_c vychádza z úvahy, že pri začiatku toku na hornú časť látky nepôsobí šmyková sila τ len normálová sila σ . Na bočné strany látky nepôsobí ani jedna zo zmienených síl ($\sigma = 0$, $\tau = 0$). Mohrova kružnica je nakreslená tak, aby bola dotyčnicou medznej krivky a kružnica prechádzala stredom súradnicového systému diagramu. Bod, v ktorom kružnica pretína osu σ je tlaková pevnosť σ_c . Z pomeru väčšieho normálového napätia σ_1 a tlakovej pevnosti σ_c sa dá vypočítať tekutosť látky. Aby bolo možné nakresliť flow function (obrázok 11) látky je nutné uskutočniť meranie pre rôzne konsolidácie látky, aby boli namerané hodnoty medzného klzu pre rôzne normálové napätie. [10, 14, 16]

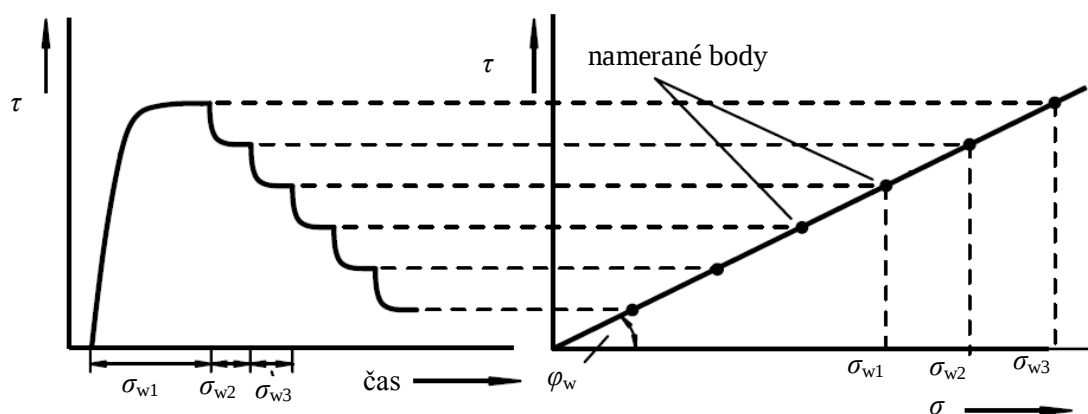
Pomer medzi normálovými a trecími silami udáva uhol vnútorného trenia ϕ_i a efektívny uhol trenia ϕ_e . Tieto sily vznikajú pri pohybe partikulárnej látky. Vzťah medzi normálovým a šmykovým napätím je daný medznou krivkou, ktorá popisuje uhol vnútorného trenia ϕ_i . Ak je táto krivka dotyčnicou Mohrovej kružnice, uhol je nazývaný ako efektívny uhol trenia ϕ_e . [17]

V bode, kde medzná krivka pretína osu τ je hodnota súdržnosti τ_c . S osou σ medzná krivka udáva bod σ_t pevnosť v ťahu. Napriek tomu, že obe hodnoty sú dobre definované, je ich ťažké priamo namerať u sypkých látok. [10]

2.4 Vonkajšie trenie

Pri pohybe partikulárnej látky po povrchu, s ktorou sa dotýka vzniká trenie, ktoré kladie odpor voči pohybu a je nazývané ako vonkajšie alebo stenové trenie. Parameter závisí ako na partikulárnej látke rovnako aj na kvalite povrchu. Uhol stenového trenia φ_w je parametrom, ktorý definuje vonkajšie trenie. Tento parameter je využívaný pri návrhu zásobníkov alebo sila. [17]

Meranie uhlu stenového trenia sa uskutočňuje na doštičke z materiálu, voči ktorému sa meria stenové trenie. Partikulárna látka sa dopĺňa do posuvného krúžku a je na ňu priložené veko. Po naplnení materiálu do posuvného krúžku je nutné twistovanie s najväčším použitým závažím, aby sa zmenšila objemová hmotnosť látky ešte pred vlastným meraním a nie počas merania vonkajšieho trenia. Vzorka je zaťažaná normálovou silou F_N . Sila, ktorá vzniká medzi materiálom a doštičkou je normálové napätie σ_w . Na povrchu doštičky je posuvný krúžok posunutý s konštantnou šmykovou silou F_S čím vzniká šmykové napätie τ . Po ustálení hodnoty šmykového napätia τ je vymenené závažie s menšou hmotnosťou, a tak sa zmenší aj normálová sila F_N . Tento postup je opakovaný pokiaľ nie sú namerané všetky vybrané hodnoty normálového napätia σ_w .

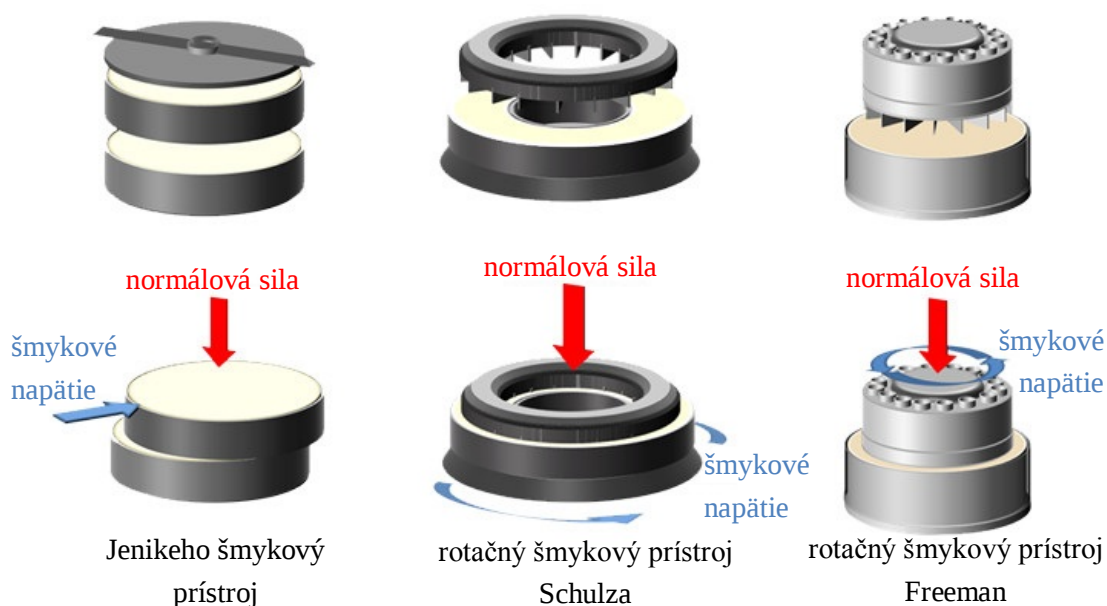


Obr. 14 Schéma zaznamenaných hodnôt počas merania vonkajšieho trenia a graf závislosti šmykového napätia na normálovom napätí [10]

Nameraná šmyková sila a normálová sila sú prepočítané na napätie a sú zobrazené v grafe uvedenom na obrázku 14. Závislosť medzi normálovým a šmykovým napätím udáva lineárna krivka a jej tangenta je uhol vonkajšieho trenia φ_w . [10, 17]

2.5 Prístroje pre meranie šmykových vlastností

Každý prístroj používa ako základ šmykovú celú, na ktorú vertikálne pôsobí normálové napätie σ . Pohyblivosť hornej a dolnej časti cely v horizontálnom smere umožní šmyk v materiáli. Zaznamenaná je sila, ktorá pohybuje celou. Odlišnosť jednotlivých prístrojov je v odlišnom posuvaní častí ciel. Keď posuv je v translačnom smere, prístroj je pomenovaný ako translačný šmykový prístroj. Do tejto skupiny patrí napr. Jenikeho šmykový prístroj (obrázok 15 vľavo). Prístroje, u ktorých je posun dosiahnutý rotovaním hornej časti šmykovej cely sa nazývajú ako rotačný šmykový prístroj. Rotačné šmykové prístroje je možné rozdeliť na torzné a prstencové prístroje. V oboch prípadoch je zaznamenaný moment sily prepočítaný na šmykové napätie. [14]



Obr. 15 Typy šmykových prístrojov a šmykových ciel [18]

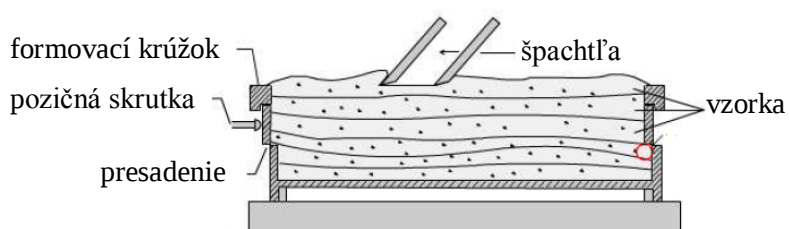
Rotačný šmykový prístroj Freeman (obrázok 15 vpravo) má šmykovú celú podobnú Jenikeho. Pohyblivou časťou je ale kotúč. Rotačný šmykový prístroj Schulza v strede obrázku 15 má šmykovú celú vo tvare prstenca. Výsledky meranie sú závislé na veľkosti vonkajšieho a vnútorného kruhu, ktorý ohraničuje vzorku. Dolná časť cely je pohyblivá, kým horná časť prístroja je zafixovaná. Zaznamenaný je moment sily, ktorý je potom prepočítaný na napätie. Zásadným rozdielom rotačných a translačných prístrojov je dráha šmyku, ktorá je u rotačných prístrojov neobmedzená. [10, 13, 14]

2.5.1 Jenikeho šmykový prístroj (JSC)

Šmykovú celú Jenikeho prístroja tvorí zafixovaná šmyková miska, ktorá tvorí podstavu pre šmykový krúžok. Skúšaný materiál je v miske s krúžkom a je pokrytý šmykovým vekom. Na šmykové veko sa dá pripojiť ramienko, na ktoré sa dá zavesiť závažie. Pomocou tohto ramienka sa pôsobí normálovou silou F_N . [19]

Šmykové napätie vo vzorke je vyvolávané posunom šmykového krúžku ku šmykovej miske v horizontálnom smeru. Posuv zabezpečí snímací hrot pohybujúci sa s konštantnou rýchlosťou, a tak pôsobí na šmykovú celu silou F_S . Snímač zaznamenáva šmykovú silu na zosilňovači, z ktorého je potom sila pomocou zapisovača spracovaná.

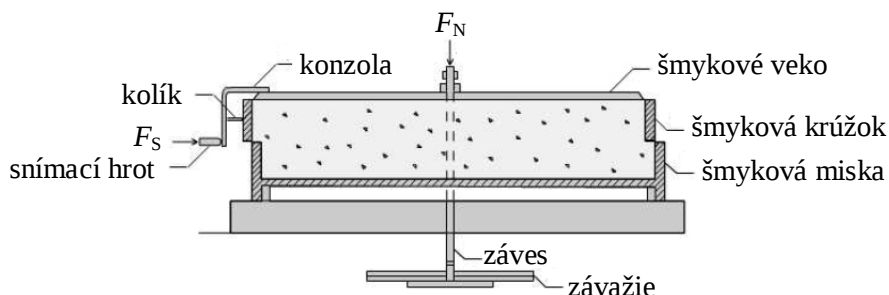
Pre prípravu vzorky je na šmykový krúžok nasadený formovací krúžok. Oba krúžky sú nasadené tak, aby boli v predvolenej pozícii. Materiál je naplnený do zostavenej šmykovej cely tak, aby nevznikli dutiny vo vnútri vzorky. Keď je cela zaplnená až nad formovací krúžok, pomocou špachtle je odstránený zvyšok materiálu jemným pohybom špachtle. Schéma naplnenej šmykovej cely je uvedená na obrázku 16.



Obr. 16 Schéma naplnenej šmykovej cely a zarovnanie povrchu materiálu [12]

Dráha šmyku je limitovaná na dvojnásobok hrúbky steny šmykového krúžku, čo má hodnotu medzi 6 a 8 mm. Aby bolo možné materiál v tak obmedzenej dráhe dostať do ustáleného toku pred vlastným meraním je vzorka vopred konsolidovaná procesom nazvaným ako twistovanie. Pre twistovanie je na formovací krúžok umiestnené konsolidačné veko a konsolidačná páka. Na takto zostavenú aparatúru je zavesené závažie vybrané pre predšmyk. Otočením páky o 90° je vzorka twistovaná. Toto otočenie spolu s pôsobiacou silou F_N konsoliduje vzorku. Počet otočenia závisí na materiáli a je nutné ho zistiť experimentom. Ideálne je, keď následným meraním ustálený tok je dosadený do 80 % z maximálneho posunu krúžku. [10]

Po twistovaní vzorky je odstránené závažie, konsolidačná páka, veko a formovací krúžok. Prebytok materiálu je odstránený špachtľou, ale je nutné dbať na to aby počas odstránenia materiálu obsluha nepôsobila silou. Následne je pripravená vzorka prekrytá šmykovým vekom, na ktorý je nasadené rameno zo závaží aby namáhalo materiál vo vertikálnom smere. [20] Schéma pôsobiacich síl a šmykovej cely je na obrázku 17.



Obr. 17 Schéma šmykovej cely a jej namáhania normálovou silou [12]

Normálové napätie je vypočítaná z pôsobiacej normálovej sily, ktorú zabezpečuje rameno so závažím. Do napätia je zahnutá aj hmotnosť veka a materiálu nad šmykovou miskou podľa rovnice 2.13.

$$\sigma = \frac{F_N}{A} \quad (2.13)$$

Šmyková sila F_S pôsobí na plochu paralelne a dá sa z nej vypočítať šmykové napätie podľa rovnice 2.14. [16]

$$\tau = \frac{F_S}{A} \quad (2.14)$$

Po ustálení toku je vymenené závažie na závažie s hmotnosťou menšou ako tá prechádzajúca. Týmto meraním je dosiahnutý prvý bod medznej krivky. Pre zistenie ostatných bodov je nutné opakovať popísaný postup. Pre každé meranie by mal byť použitý nový materiál, ale presypaním sa dá ten istý materiál znovu merať. Po nameraní s rôznym závažím je možné vypočítať body medznej krivky. Aby medzná krivka bola dôveryhodná je nutné mať minimálne tri body šmyku.

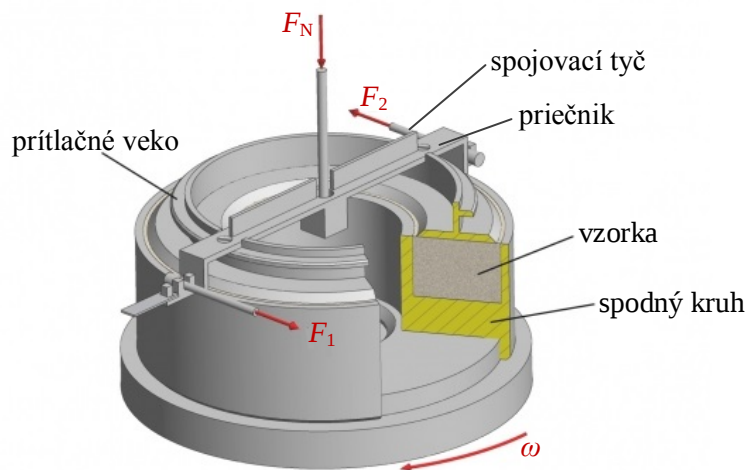
Pre meranie je zásadné dávať pozor na twistovanie vzorky. Keď hodnota zaznamenatej sily narastie počas celej dráhy prístroja je nutné zvýšiť počet twistov. Maximálny počet twistov je 50. Po prekročení tohto počtu je nutné zvýšiť veľkosť závažia. U jemnozrnných partikulárnych látok je počítaná s tou hodnotou, ktorá sa už nezvýši a má konštantnú hodnotu.

Jenikeho šmykový prístroj je veľmi náročný na obsluhu. Optimalizácia merania a počet twistov sa zmenia s materiálom a sú závislé na zručnosti operátora. Aby medzná krivka bola zostavená je nutné namerať minimálne tri body šmyku, a tieto merania aspoň dvakrát opakovať a overiť hodnoty šmyku. [10, 20]

2.5.2 Rotačný šmykový prístroj Schulza

Rotačný šmykový prístroj bol objavený v roku 1930 pre testovanie pôdy. Až v roku 1990 navrhol Schulz prvý typ tohto prístroja formovaný tak, aby ho bolo možné používať pre partikulárne látky. Podobne ako Jenikeho šmykový prístroj aj rotačný šmykový prístroj sa používa ako pre priemyselné tak aj pre výskumné práce. Vďaka možnosti automatizácie a ovládania pomocou počítača je jeho obsluha rýchla. [10]

Na obrázku 18 je uvedený šmykový prístroj podľa Schulza. Prístroj má spodnú, kruhovú časť, v ktorej je umiestnený meraný materiál. Prítlačné veko je nasadené na vrh kruhovej spodnej časti. Veko je udržiavané v mieste spojovacími tyčami. Závažie je zavesené na závese, ktoré je na veku a tak je vytvorená normálová sila F_N . Motor poháňa spodný kruh šmykovej cely v rotačnom pohybe s konštantnou uhlovou rýchlosťou w . Šmyková sila medzi vekom a spojovacou tyčou je prenášaná ako sila F_1 a F_2 a obidve sily sú zaznamenávané. Hmotnosť veka, závesu a spojovacích tyčí je kompenzovaná protiváhou. Vďaka protiváhe je možné používať veľmi malé normálové napätie, menšie ako najmenšie možné aplikovateľné závažie. Spodná strana prítlačného veka je drsná aby sa zabránilo klzaniu materiálu po vnútornej ploche cely. [14]



Obr. 18 Schéma jednotlivých častí rotačného prístroja Schulz [21]

Šmyková sila je zaznamenaná počítačovým systémom a získané údaje sú uložené. Veko je možné napojiť na prevodník, ktorý zaznamenáva zmenu výšky a tak umožňuje spolu s hmotnosťou vzorky vypočítať objemovú hmotnosť vzorky.

Postup merania je podobný postupu Jenikeho prístroja. Spodný kruh je naplnený materiálom a prebytok je odstránený špachtľou. Hmotnosť naplnenej cely je zmeraná, aby počas merania systém mohol automaticky počítať objemovú hmotnosť. Pred meraním nie je nutné twistovanie pretože rotačný šmykový prístroj má nekonečnú dráhu šmyku. Po naplnení je cela prikrytá vekom, ktoré je nasadené do nosníka. Na nosník je pripojený záves so závažím, spojovacie tyče a protiváha. Na záves je zavesené závažie potrebné pre normálovú silu F_N , ktoré vo výsledku vytvorí šmykové napätie σ_{pre} .

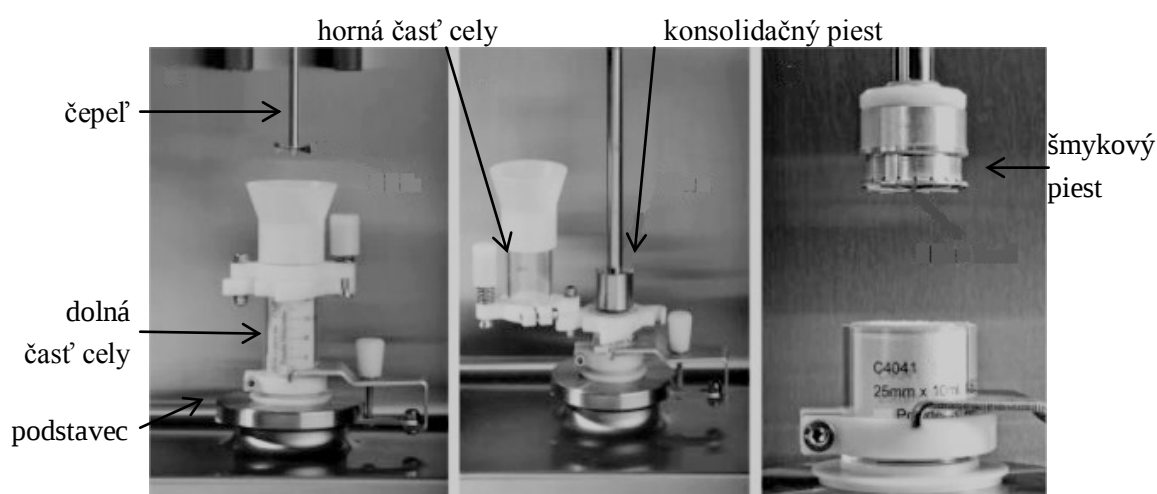
Šmykové napätie je vypočítané zo síl F_1 a F_2 . Ustálený tok je dosiahnutý, keď sa hodnota šmykového napätia ustáli. Vtedy je rotácia spodného kruhu zastavená a šmykové napätie je znížené na nulu. Normálová sila je znížená, aby pôsobilo šmykové napätie σ_{sh} . Vzorka je následne uvedená do šmyku, kým sa namerané napätie neustáli. Takto nameraná hodnota je prvým bodom medznej krivky.

Po nameraní prvého bodu šmyku je vzorka znova zaťažená predšmykovým napätím a popísaný postup je opakovaný dovtedy, kým nie je dostatok bodov pre zostavenie medznej krivky. Pre jednu medznú kriku stačí jedna vzorka čím je urýchlené celé meranie. Zároveň umožňuje meranie automatizovaným systémom. Vyhodnocovací systém musí rozpoznať ustálený tok, aby hneď po jeho dosiahnutí bolo zmenené normálové napätie. Použitie počítača znižuje náklady na operátora a uľahčuje vyhodnotenie výsledkov. [10, 13, 14, 16]

2.5.3 Reometer práškových materiálov Freeman FT4

Freeman FT4 je univerzálny skúšobný prístroj vyrobený Anglickou firmou Freeman Technology. Slúži na dynamickú analýzu vzoriek. Pomocou prístroja sme schopní namerať okrem tekutosti práškov aj objemovú hmotnosť, stlačiteľnosť, uhol stenového trenia, atď. Meraním môžeme získať rôznorodé informácie o meranom materiáli. [18]

Šmykovú celu tvorí priehľadný valec, ktorý je možné rozdeliť na hornú a dolnú časť ako je uvedené na obrázku 19. Dolná časť cely je pripevnená na podstavci prístroja a je možné naplniť celu materiálom. Do podstavca je zabudovaná váha, pomocou ktorej je možné naplniť celu vždy rovnakou hmotnosťou materiálu. [23]



Obr. 19 Jednotlivé časti Freeman FT4 reometru [22]

Pred konsolidáciou vzorky je cez materiál stlačená rotujúca čepel, ktorá slúži k porušeniu medzičasticových síl. Následne piestom pomocou veľmi jemného klepania je materiál konsolidovaný. Po konsolidácii je piest vymenený na piest, ktorý má na spodnej strane radiálne organizované dosičky. Všetky časti prístroja sú uvedené na obrázku 19. Horná časť cely je odstránená spolu s materiálom, ktorý obsahuje. Šmyk vo vzorke vzniká rotáciou piestu. Pri meraní vzorky je zaznamenaná rotačná a normálová sila, z ktorých je vypočítaná medzná krivka. Veľkosť predšmykového napätia je obmedzená na 3, 6, 9 a 15 kPa.

Prístroj je plne automatizovaný. Obsluha má na starosti naplnenie materiálu a výmenu piestov. Všetky pôsobiace sily ovláda počítač podľa zadaných a zvolených hodnôt. Ku prístroju patrí aj softvér, ktorý je schopný podľa nameraných hodnôt vypočítať medznú krivku a nakresliť k nim Mohrové kružnice. [18, 23]

2.6 Význam tekutosti vo farmaceutickej praxi

V technickom priemysle sú sypké vlastnosti skúmané z ohľadu navrhnutí konštrukcie vhodných zariadení pre skladovanie (sila, zásobníky), dopravu (dopravníky) a manipuláciu (tvár a veľkosť násypiek a ich otvorov). Vo farmaceutických technológiach je tekutosť študovaná predovšetkým z ohľadu plynulosti výroby a riešenia problematického správania sa zmesi sypkej hmoty. Pri výrobe pevných liekových foriem je sypkosť zlepšovaná voľbou veľkosti častíc, využitím pevných nosičov alebo pridaním pomocných a klzných látok. [16] Pri výrobe tabliet sú priamo lisované zmesi liečivých látok a pomocné látky. Úspešný výsledok lisovania je závislý na použitom plnive. [24]

Pri stlačení prášku do tabletovej formy (kompaktovanie) je veľmi významné, aby použitý materiál bol dobre kompaktovateľný. Pri lisovaní práškov sa zmení ich objemová hmotnosť v závislosti na použitej sile. Aby v každej tablete bol rovnaký obsah materiálu, a aby bol ich účinok podobný je nutné predvídať sypké vlastnosti použitej látky. [25]

2.6.1 Mikrokryštalická celulóza (MCC)

Mikrokryštalická celulóza je biely, jemný alebo zrnitý prášok prakticky nerozpustný vo vode. Je to čistená, čiastočne depolymerizovaná celulóza. Pripravuje sa pôsobením minerálnych kyselín na α -celulózu, ktorá je získaná ako buničitá z vláknitého rastlinného materiálu. Výrobou mikrokryštalickej celulózy sa zaoberá mnoho firiem a je dodávaná pod rôznymi komerčnými názvami ako napr. MEDICEL, UNIMAC, ELCEMA, VITACEL, atď.

Najstarším a najpoužívanejším typom je AVICEL, ktorá je k dispozícii v niekoľkých rôznych typoch s rozdielnou veľkosťou častíc, vlhkosťou a hustotou. Táto látka je bez chuti a zápachu. Je netoxická a inertná. Je využívaná nielen vo farmácii, ale i v potravinárskom priemysle. Pri výrobe tabliet plní obsah spojiva, kĺzadla a zlepšuje dostupnosť liečiva. Pri miešaní s liekmi zaisťujú homogénne zmiešanie a tým vysokú presnosť dávkovania.

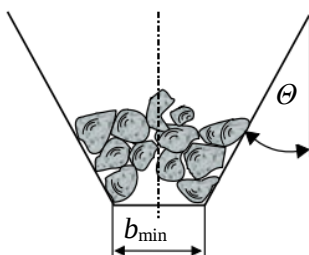
Tablety obsahujúce Avicel sa v dôsledku tvorby kvapalinových mostíkov s liečivom veľmi rýchlo rozpadnú a to bez ohľadu na použitý lisovací tlak. Vďaka rýchlemu rozpadu tabliet vo vode alebo v žalúdku sú účinné látky rýchlo dostupné pre užívateľov. Najstaršie známe a dosiaľ najpoužívanejšie sú typy Avicel PH101 a PH102, ktoré sa odlišujú od seba veľkosťou častíc. [24]

2.6.2 Zásobníky a sila

Plnenie rôznych liekov je zo zásobníku. Zle navrhnuté silo môže mať vplyv na kvalitu produktu alebo môže predĺžiť čas výroby produktu. Keď je otvor sila malý nad otvorom môže vznikať mostík, ktorý zabráni aby materiál nevytiekol zo zásobníku. Môže nastať tzv. jadrový tok, pri ktorom je uvedená do pohybu len jadrová oblasť materiálu. Niektoré časti materiálu sú zadržované v zásobníku dlhšie. V prípade, že materiál vytečie z otvoru veľmi rýchlo môže sa zaprášiť okolie. Vo farmácii sa vyžaduje, aby dochádzalo k trvalému pohybu všetkých častíc v zásobníku. Tento jav je nazvaný ako objemový tok. [25]

K zaisteniu objemového toku je treba zaistiť dostatočný sklonom výsypky k prekonaniu trenia na výsypku a dostatočnú veľkosť výsypného otvoru, aby bol obmedzený vznik mostíkov. Problém je možné riešiť buď modifikáciou výsypky alebo úpravou materiálu [27]. Oba spôsoby sú náročné, ale v rámci tejto práce sa uvažuje len o návrhu najjednoduchšej výsypky, aby sa ukázala zložitosť problematiky a použitie nameraných hodnôt šmykovej skúšky.

Za najjednoduchšie je predpokladaná výsypka s kruhovým otvorom. Je nutné ale vypočítať veľkosť výpustného otvoru a tiež jeho sklon, ktoré sú znázornené na obrázku 20. Tieto hodnoty sa vypočítajú z veľkosti častice, z efektívneho uhlu trenia φ_e a z uhlu stenového trenia φ_w .



Obr. 20 Snímka výpustného otvoru a označenie veľkosti otvoru b_{min} a uhlu sklonu otvoru Θ [28]

Pre voľne tečúce látky je výpočet výpustného otvoru podľa rovnice 2.15, kde d_{90} sa rovná hodnote priemeru častíc zastúpené vo vzorke v 90 % a k je závislé na tvare častíc. Hodnota k môže byť od 0,6 do 1,4. V prípade kohéznych látok je výpočet zložitejší, a výpočet je uvedený v rovnici 2.16. Hodnota m je pre kruhovú výsypku rovná 1, σ_c je tlaková pevnosť, ρ_b je objemová hmotnosť pri napätí σ_c , Θ je uhol sklonu otvoru. [28]

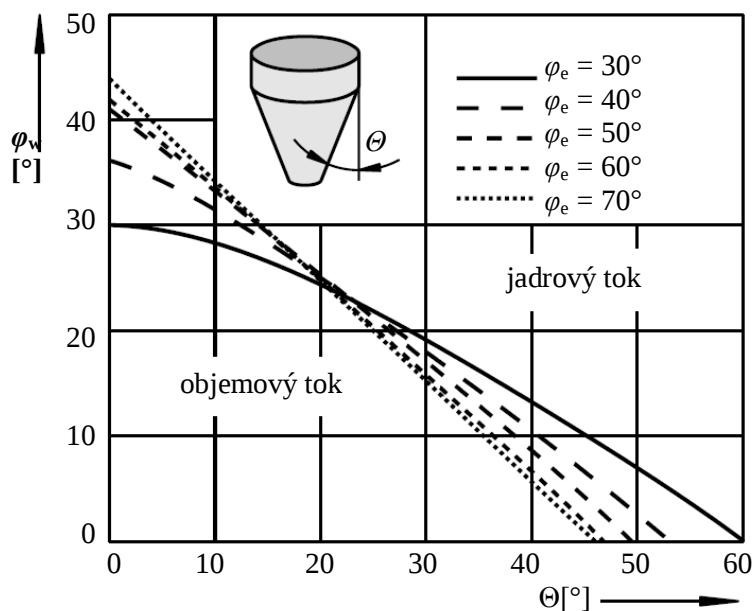
$$b_{min} = 5 \cdot d_{90} \cdot \sqrt{k} \quad (2.15)$$

$$b_{min} = \frac{(m+1) \cdot \sigma_c \cdot \sin 2(\varphi_w + \Theta)}{\rho_b \cdot g} \quad (2.16)$$

Uhol sklonu výpustného otvoru sa zisťuje zo závislosti uhlu stenového trenia φ_w na uhlu sklonu výsypky, v ktorom sú zakreslené krivky efektívneho uhlu trenia φ_e (obrázok 21). Uhol sa dá aj vypočítať podľa rovnici 2.17. [10, 28, 29]

$$\Theta \leq \frac{1}{2} \left[180^\circ - \arccos \left(\frac{1 - \sin \varphi_e}{2 \sin \varphi_e} \right) - \varphi_w - \arcsin \left(\frac{\sin \varphi_w}{\sin \varphi_e} \right) \right] \quad (2.17)$$

Krivky rozdeľujú graf na obrázku 21 na dve oblasti, z ktorých jedna je objemový tok a druhá je jadrový tok. Typ toku je závislý na efektívnom uhle trenia φ_e . Tieto závislosti vypracoval Jenike na základe jeho experimentov. Zistením efektívneho uhlu trenia φ_e a stenového trenia φ_w sa dá zistiť hraničná hodnota uhlu sklonu výpustného otvoru medzi objemovým a jadrovým tokom. Z bezpečnosti je vždy výpočet o 3° až 5° menší ako zistená hodnota



Obr. 21 Diagram objemového toku pre kruhový výpustný otvor [10]

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Použitý materiál

V tejto práci sú prezentované dva typy materiálov, ktoré boli následne premerané:

- MCC Avicel,
- pyrolytický koks – jeho plná prezentácia je v prílohe tejto práce.

Šmykové vlastnosti MCC Avicel boli namerané na dvoch typoch, a to na PH101 a PH102 pri 3,8% vlhkosti. Tieto materiály boli vybrané kvôli ich dobrým vlastnostiam a širokému využitiu vo farmácii. MCC Avicel PH101 bol dodávaný firmou Gujarat Microwax Pvt Ltd. Tento typ je najčastejšie používaný pri lisovaní tabliet. Zlepšuje lisovateľnosť látok a rozpadavosť tabliet. Uplatňuje sa aj ako nosič pre suché extrakty.

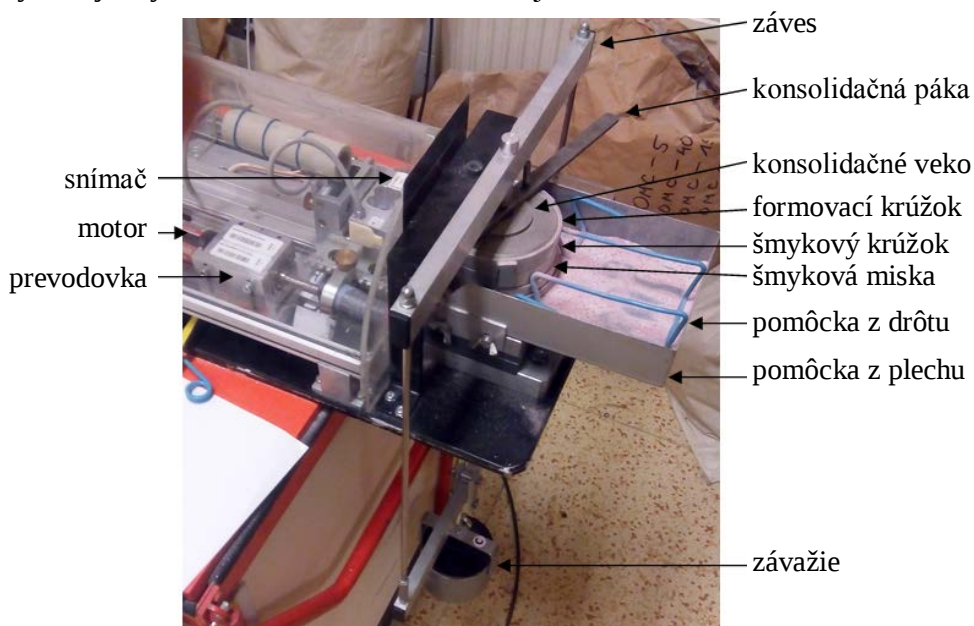
MCC Avicel PH102 bol dodaný firmou Mingtai Chemical Co Ltd. Tento typ Avicelu má podobné vlastnosti ako PH101 a veľkosť jeho častíc je skoro dvojnásobná. Pri jeho použití dochádza k zlepšeniu sypkosti práškových látok. Tento výrobok sa uplatňuje ako spojivo a nosič pre suché extrakty.

3.2 Meranie na Jenikovom šmykovom prístroji

3.2.1 Popis prístroja a pomôcok merania

Meranie na Jenikovom šmykovom prístroji bolo vykonané v Laboratóriu chemického inžinierstva na Fakulte chemickej VUT v Brne. Aby bolo zabezpečené tlmenie vibrácií z okolia, prístroj bol umiestnený na antivibračnom podklade z betónu, ktorý bol pokrytý pieskom. Pre ochranu súčiastok bol prístroj z hora prikrytý plechovým krytom.

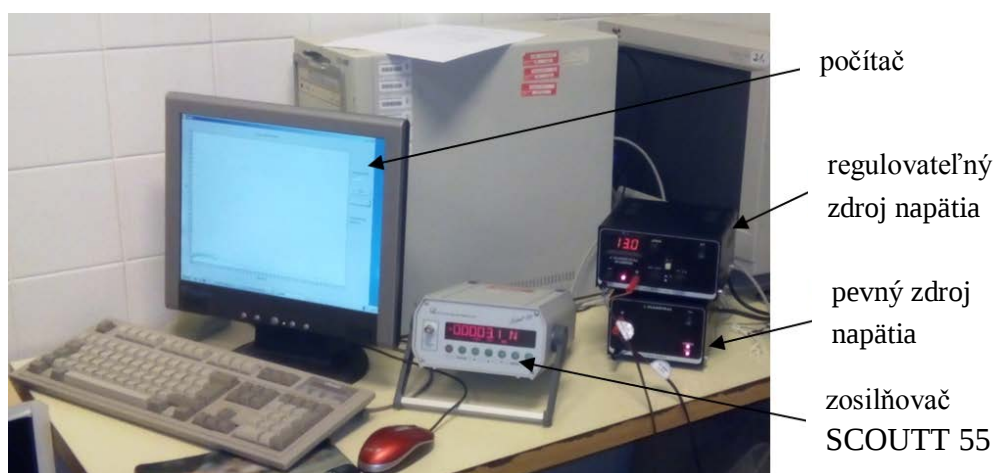
Prístroj tvorí motor, zosilňovač, snímač, šmyková cela, záves, závažie a rôzne pomôcky uľahčujúce naplnenie šmykovej cely, ktoré sú uvedené na obrázku 22. Súčiastky JSC okrem šmykového krúžku, misky, závesu a závažia sú pokryté priehľadným krytom, aby počas naplnenia šmykovej cely materiálom nedochádzalo k jeho znečisteniu.



Obr. 22 Snímka o jednotlivých častiach prístroja JSC a pomôcok

Motor Maxon RE-36 poháňa mernú sústavu. Na premenu rotačného pohybu motora na posuvný pohyb hrotu slúži prevodovka GP32S, ktorá je upevnená na motore. Ovládačom sa dá ovládať motor a tiež smer posunu. Presun je možné nastaviť dopredu na vytvorenie šmykového napätia alebo späť, aby sa snímací hrot vrátil do základnej polohy. V prístroji sú zabudované snímače, aby sa hrot neposúval ďalej ako základná a koncová poloha. Po dosiahnutí maxima sa posuv automaticky vypne.

K prístroju je pripojený snímač, ktorý je upevnený k nosnej doske. Snímač typu S s menovitou silou 50 N a relatívnou chybovosťou 0,05 % je veľmi odolný proti preťaženiu, a odoláva napätiu a tlaku až desaťnásobku menovitej sily. Podľa rozsahu merania sily je možnosť výmeny snímača s inou menovitou silou. Sériovým portom je k počítaču pripojený zosilňovač SCOUT 55, ktorý slúži pre zosilnenie signálu so snímača. Zaznamenané hodnoty sú zapisované v počítači do Excel súboru.



Obr. 23 Schéma pomôcok prístroja JSC

Zdroje napätia, ktoré dodávajú elektrický prúd k prístroju sú na obrázku 23. Na jednom zdroji je možné nastaviť napätie (2,2 – 21,5 V) a prúd (0,02 – 0,09 A). Tento zdroj slúži k nastaveniu rýchlosti posunu a pre pohyb snímacieho hrotu. Pre experimentálne meranie bolo používané napätie 12,9 V a prúd 0,09 A, ktorý posúva hrot s rýchlosťou 6 mm/min. Druhý zdroj napätia má pevné napätie (24 V) a výstupný prúd (1 A). Zdroj umožňuje urýchlený posun hrotu, a preto je používaný pri posune hrotu do základnej polohy.

Normálové napätie bolo vytvorené pomocou závažia s rôznou hmotnosťou. Každé závažie je pomenované od E po A. Najľahšie závažia majú meno x_3 , x_2 , x_1 , hmotnosť klesá podľa vymenovania. Presná hmotnosť závaží je uvedená v tabuľke 1. Závažia sú zavesené na závесе cez naskrutkované oko a karabínu. Do výpočtu pôsobiaceho normálového napätia na meraný materiál je nutné ešte pripočítať hmotnosť vzorky vo šmykovom krúžku m_B , hmotnosť šmykového krúžku m_R , hmotnosť šmykového veka m_L a hmotnosť závesu m_H .

Tab. 1 Tabuľka hmotností závaží

závažie		hmotnosť [g]
E		8 839,6
D		6 882,6
C		4 925,5
B		2 967,5
A		1 009,8
x ₁		199,6
x ₂		499,9
x ₃		752,8
záves	m _H	849,3
šmykové veko	m _R	980
šmykový krúžok	m _L	113,6
šmyková miska	m _M	316,4

3.2.2 Príprava vzoriek

Naplnenie šmykovej cely bolo uskutočnené podľa popisu v kapitole 2.5.1. Veľkosť šmykovej cely je uvedené v tabuľke 2. Šmykovú misku je nutné upevniť tak, aby počas merania a konsolidácie nedošlo ku jej pohybu. Preto je z dolu na okraji šmykovej misky vrub, do ktorého sa pri správnom vložení misky do prístroja zasekne výstupok. Počas merania a naplnenia šmykovej cely materiálom boli používané rôzne pomôcky pre zjednodušenie obsluhy. Šmyková cela a pomôcky sa nachádzajú na obrázku 22. Šmykový krúžok je vložený na misku a na nej je položený formovací krúžok, ktorý je tiež zafixovaný pomocou pomôcky vyrobenej z drôtu. Zafixovanie formovacieho krúžku je nutné, aby počas naplnenia materiálom nedochádzalo k jeho presunutiu.

Tab. 2 Veľkosti použitej šmykovej cely

	vnútorný priemer [cm]	výška [cm]
šmyková miska	10	1,9
šmykový krúžok	10	1,6

Do šmykovej cely boli opatrne nasýpané materiály pomocou lyžice. Aby sa zabránilo sypaniu materiálu do okolia prístroja je k prístroju namontovaný plech (obrázok 22), ktorý zachytí zbytočný materiál a uľahčí čistenie po meraní. Po naplnení cely bol na nej položené konsolidačné veko, konsolidačná páka a záves s určitým závažím. Pomocou konsolidačnej páky bolo vykonané twistovanie, ktoré slúži pre konsolidáciu vzorky. Počet twistov bol zistený meraním pri rôznych twistoch. Konsolidačná páka, veko a formovací krúžok boli odstránené po twistovaní. Povrch materiálu bol vyrovnaný a bol pokrytý šmykovým vekom.

3.2.3 Šmyková skúška

Prvýkrát je nameraný prešmyk so závažím, ktoré slúžilo na prípravu vzorky. Hodnota pôsobiacej sily je hneď zaznamenaná a sledovaná po zapnutí pohonu hrotu. Keď sa sila ustáli na konštantnej hodnote je pohon hrotu vypnutý, a je vymenené závažie na menšiu hmotnosť. Po výmene je hrot znovu zapnutý a je znova zaznamenaná sila, ktorá je už prvým bodom medznej krivky. Keď sa aj táto hodnota ustáli je možno do konca šmykovej dráhy vymeniť závažie a sledovať či sa znova ustáli tok. Túto hodnotu nie je možné brať ako ďalší bod medznej krivky, ale je ju možné brať ako približnú hodnotu pre ďalšie meranie. Na obrázku 24 je uvedená šmyková cela v koncovej pozícii.



Obr. 24 Schéma šmykovej cely počas merania

Po každom meraní je nameraná hmotnosť vzorky v šmykovej cele m_{vzorka} . Táto hmotnosť je nutná pre ďalšie výpočty, aby bolo možné zistiť hmotnosť materiálu v šmykovom krúžku m_B . Výpočet normálového napätia je uvedený v rovnici 3.1. Hmotnosť v šmykovom krúžku je vypočítaná podľa rovnici 3.2.

$$\sigma = \frac{F_N}{A} = \frac{(m_B + m_R + m_L + m_H + m_W) \cdot g}{A} \quad (3.1)$$

$$m_B = \frac{(m_{\text{vzorka}} - m_M - m_R) \cdot V_{\text{š.krúžok}}}{V_{\text{š.krúžok}} + V_{\text{š.miska}}} \quad (3.2)$$

3.2.4 Meranie uhlu vonkajšieho trenia

Pri meraní uhlu vonkajšieho trenia sú odstránené pomôcky prístroja JSC. Ako povrch, na ktorom je materiál posunutý, slúži plech s hladkým povrchom. Plech je pripevnený na prístroj a je na ňom vložený šmykový krúžok. Krúžok je naplnený materiálom a je prikrytý konsolidačným vekom. Materiál je zaťažený najväčším závažím a pomocou konsolidačnej páky je vykonaná konsolidácia. Následne je vymenené konsolidačné veko na šmykové veko a materiál je znovu zaťažený najväčším závažím. Je zapnutý posun a je zaznamenaná pôsobiaca sila šmykového napätia τ . Keď sa táto hodnota ustáli, posun je vypnutý. Je vymenené závažie na menšie a posun sa znovu zapne pokiaľ sa hodnota šmykového napätia neustáli.

Namerané hodnoty sú prepočítané podľa rovnice 2.13 a 2.14 a sú vynesené do závislosti šmykového napätia τ na normálovom napätí σ . Body v grafe sú spojené lineárnou regresiou a tangenta ich smernice krivky udáva uhol vonkajšieho trenia ϕ_w .

3.2.5 Vyhodnotenie nameraných dát

Hodnoty nameraných dát počítač zapíše do csv súboru, ktorý je možné otvoriť v Microsoft Exceli. V Exceli sú prepočítané hodnoty pôsobiacich síl na napätie tak ako je uvedené v kapitole 2.5.1. V programe sú zostavené medzné krivky podľa platných šmykových bodov. V Exceli nie je možné zakresliť Mohrove kružnice, a preto je na vyhodnotenie dát používaný taký program, ktorý to umožňuje.

Pre zakreslenie Mohrových kružníc je využívaný softvér GeoGebra. Kružnica je vkladaná k medznej krivke ručne. Softvér automaticky vyhodnotí veľkosť vyznačených uhlov a umiestnenie bodov na jednotlivých osiach. Obrázok 13 je nakreslený pomocou GeoGebra.

3.3 Merania na prístroji Freeman FT4

Meranie na prístroji Freeman FT4 sa uskutočnilo v Laboratóriu partikulárnych látok Strojníckej fakulty Slovenskej technickej univerzity v Bratislave. Prístroj má rôzne pomôcky, aby umožnil meranie rôznych vlastností partikulárnych látok. Pre experimentálnu časť bola použitá šmyková cela s objemom 160 ml. Ďalej bola použitá čepeľ, konsolidačný piest a šmykový piest.

Pred meraním bola šmyková cela nasadená na podstavec. Pomocou počítača bolo nastavené prekonsolidačné napätie na 3 kPa a bola vytarovaná váha vo vnútri podstavca. Potom bola naplnená cela materiálom pomocou násypky tak aby hmotnosť nepresiahol 5 g. Do prístroja bola nasadená čepeľ (obrázok 25 ľavo), ktorá v materiáli zrušila medzičasticové sily a agregáty.

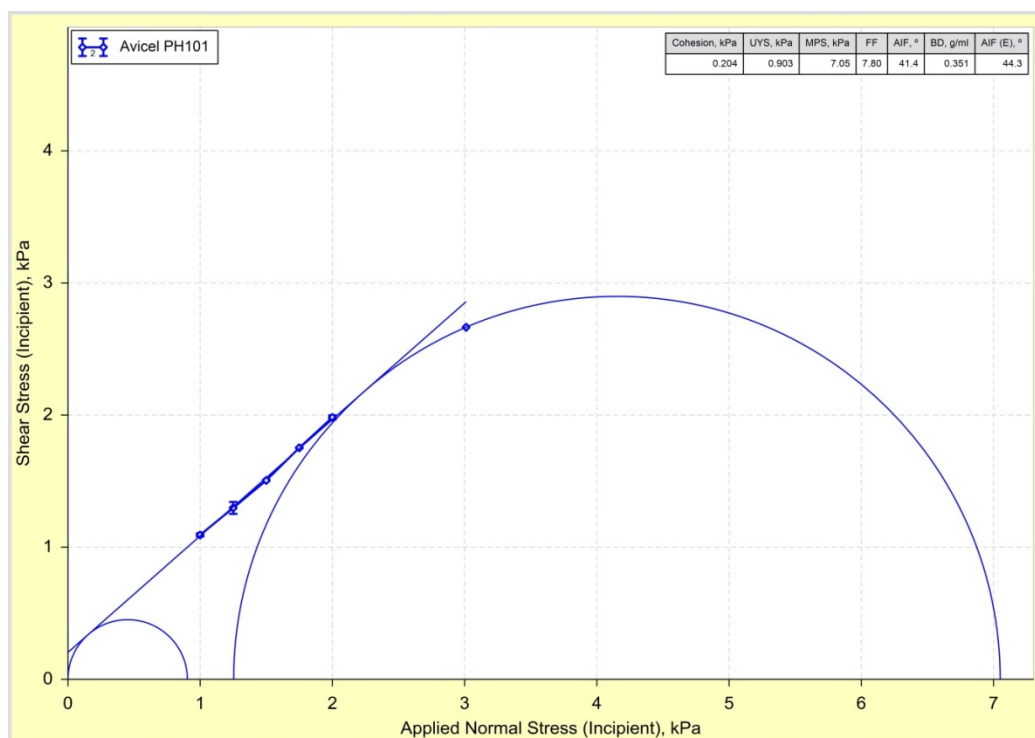
Pred prekonsolidáciou bola vymenená čepeľ na konsolidačný piest (obrázok 25 stred). Ďalšie potrebné práce urobil automatizovaný systém podľa zvoleného napätia. Po prekonsolidácii bola horná časť cely posunutá bokom a bol vymenený piest na šmykový piest (obrázok 25 pravo). Šmykové napätie bolo namerané pre päť rôznych hodnôt normálového napätia: 2; 1,75; 1,5; 1,25 a 1 kPa. Popísaný postup merania bol zopakovaný pre prekonsolidačné napätie 6, 9 a 15 kPa.



Obr. 25 Snímka prístroja Freeman FT4 počas rôznych fáze merania

3.3.1 Vyhodnotenie nameraných dát

Všetky nameraná hodnoty boli uložené do súboru, ktorý sa dá otvoriť programom Microsoft Excel. Ďalej sa namerané hodnoty automaticky vyhodnotia v softvéri, ktorý je vytvorený výrobcom prístroja. Okrem medznej krivky sa dajú do grafu vložiť aj Mohrove kružnice. Program tiež vyhodnotí významné body popísané v kapitole 2.3.1. Príklad na softvérové vyhodnotenie dát je na obrázku 26.



Obr. 26 Snímka softvérového vyhodnotenie nameraných hodnôt prístroja Freeman FT4

3.4 Analýza veľkosti častíc

Veľkosť distribúcie častíc bola vykonaná na analyzátore veľkosti častíc Mastersizer 3000 od firmy Malvern Instruments (obrázok 27). Na meranie veľkosti častíc zariadenie využíva techniku laserovej difrakcie. Princíp merania je založený na meraní intenzity svetla rozptýleného prechodom laserového lúča cez dispergované vzorky častíc.



Obr. 27 Schéma analyzátoru veľkosti častíc Malvern Mastersizer 3000 [30]

Zariadenie je schopné rozložiť veľkosť častíc v rozmedzí od 0,01 až 3 500 μm suchou aj mokrou cestou. Pre meranie bola použitá suchá cesta, pri ktorom vzorka bola sypaná do systému prístroja a tlakom vzduchu bola unášaná do meranej cely. Data boli analyzované príslušným softvérom na určenie veľkosti častíc. Výsledky boli vyhodnotené podľa kapitoly 2.1.2.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

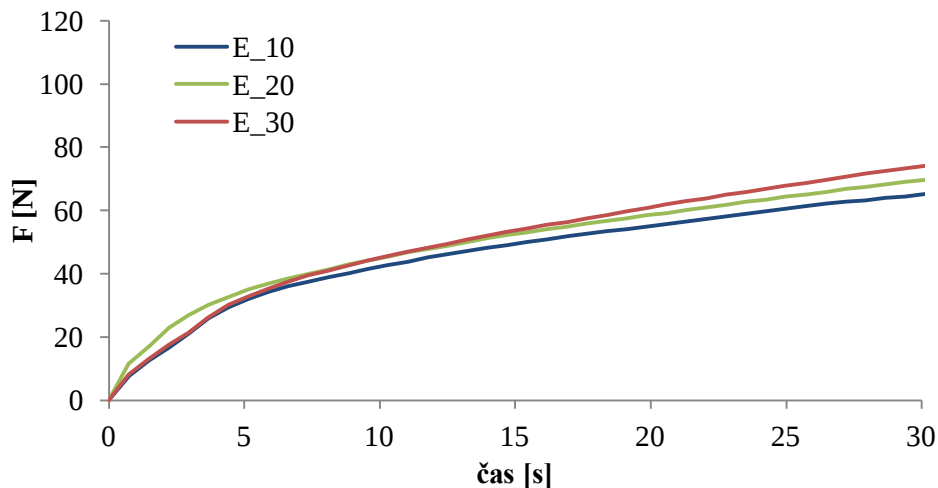
Šmykové testovanie je dôležité pre zistenie reologických vlastností sypkých látok. Vo farmácii je tak možné posúdiť kvalitu surovín alebo zmeny sypkých vlastností pri zmene vonkajších podmienok. Hodnotenie toku sypkých materiálov je zásadné pre plynulosť výroby, pri doprave alebo pri plnení materiálom.

Okrem analýzy veľkosti častíc každý experiment bolo opakované dvakrát. Popísané grafy a tabuľky v tejto kapitole a v prílohe už obsahujú spriemerované hodnoty získaných dát.

4.1 Výsledné dáta z Jenikeho šmykového prístroja

4.1.1 Optimalizácia konsolidácie

Cieľom optimalizácie bolo nájsť vhodné závažie a počet twistov tak aby vzorka látky bola kriticky konsolidovaná. Priebeh konsolidácie bol hodnotený z grafických záznamov pri rôznych počtoch twistu. Napríklad pre vzorku MCC PH102 zo závažím E bol skúšaný počet twistov 10, 20 a 30. Podľa obrázku 28, ktorý je záznamom z merania na šmykovom prístroji, bolo zistené, že ako najvhodnejšie je použitie 20 twistov. Jedine pri tomto počte twistov došlo k nárastu veľkosti zaznamenananej sily a bola dosiahnutá takmer konštantná hodnota. Na základe tohto experimentu bolo rozhodnuté aj o počte twistov so závažím D, C a B pre oba vzorky MCC PH101 a PH102, ktoré sú uvedené v tabuľke 3. Meranie podľa ktorých bolo rozhodnuté o počte twistov pre každé použité predšmykové závažie pre materiálov je uvedené prílohe.



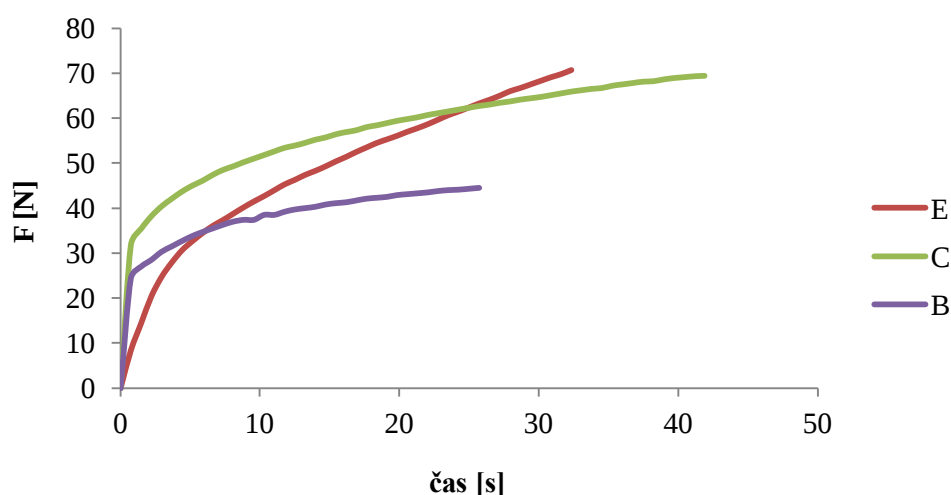
Obr. 28 Priebeh merania pre zistenie počtu twistov

Tab. 3 Počet twistov pre rôzne predkonsolidačné napätie pre skúšané materiály

vzorka	E	D	C	B
PH101	20	20	40	40
PH102	20	20	30	20

4.1.2 Šmyková skúška

Šmyková skúška sa skladá z predšmyku a šmyku, a krivka priebehu je uvedená na obrázku 28. Krivky sú popísané menom podľa závažia, ktoré boli používané počas merania. Po prekonsolidácii vzorky, ako bolo popísané v prechádzajúcej kapitole zo zvoleným závažím bol vykonaný šmyk. Bol zapnutý pohon hrotu a šmykové napätie narástlo až do maximálneho bodu. Po približnom ustálení predšmykového napätia (červená krivka) bol zastavený posun, bolo vymenené závažie s nižším závažím a bol vykonaný šmyk, ktorý znázorňuje zelená krivka. Po ustálení pôsobiacej sily bolo ešte jednou vymenené závažie pre došmyk, ktorý udával odhadovú hodnotu nasledujúceho merania. Po ukončení merania bola vzorka zvážená. Z takto nameraných hodnôt bola vždy vybraná hodnota sily, ktorá vykazuje konštantnú hodnotu. Hodnoty boli následne spriemerované. Zvážené hmotnosti vzorky (m_{vzorku}) a namerané sily F_s pre každé šmykové napätie pri prekonsolidácii zo závažím E už aj s prepočítanými hodnotami podľa rovníc 2.12 a 2.13 sú uvedené v tabuľke 4. Šmyková skúška bola opakovaná dvakrát. Namerané hodnoty boli následne spriemerované, v tabuľke 4 a v prílohe už sú tieto hodnoty, teda hodnoty z dvoch meraní.

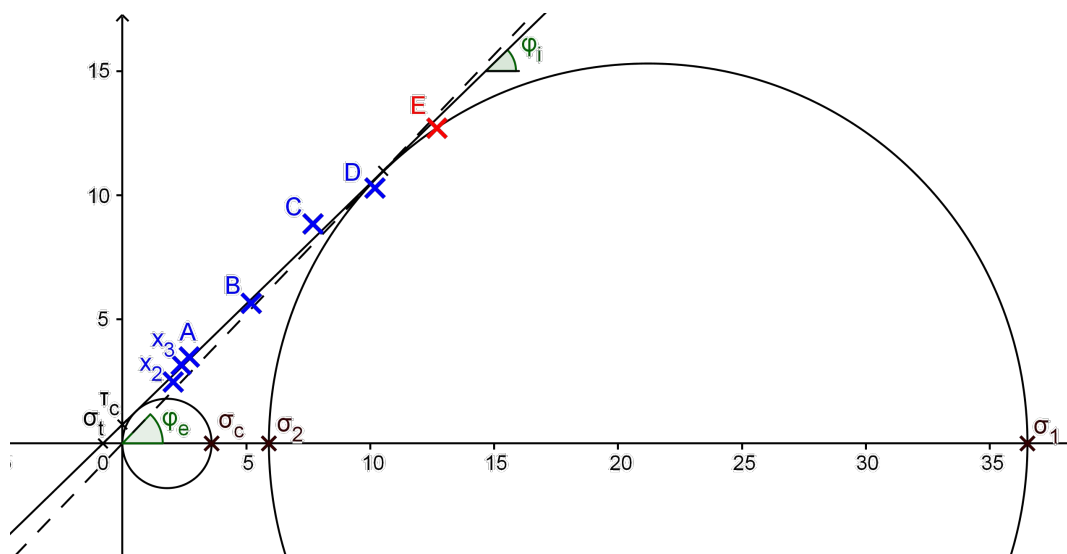


Obr. 29 Graf priebehu šmykovej skúšky

Tab. 4 Namerané hmotnosti a sily a prepočítané hodnoty normálového a šmykového napätia

závažie	m_{vzorku} [g]	σ [kPa]	F_s [N]	τ [kPa]
závažie E	536,1	12,69	97,7	12,698
závažie D	532,9	10,19	79,15	10,287
závažie C	532,4	7,69	68,03	8,842
závažie B	532,3	5,20	43,425	5,644
závažie A	532,9	2,70	26,8	3,483
x_3	532,9	2,37	24,4	3,171
x_2	532,9	2,05	19,05	2,476

Podľa nameraných hodnôt uvedených v tabuľke 4 je možné zostaviť medznú krivku, ktorá je uvedená na obrázku 29. Modré body sú body šmyku a červený bod je bodom predšmyku. Ako bolo popísané v kapitole 2.3.1, predšmykový bod sa má nachádzať pod medznou krivkou, aby vypočítané hodnoty boli považované za správne. Na uvedenom grafe sa zmienený bod nachádza pod medznou krivkou, tým pádom vypočítané hodnoty sú dostatočné pre ďalšie výpočty. Do medznej krivky boli zakreslené Mohrove kružnice pomocou softvéru GeoGebra podľa popisu v kapitole 3.2.5. Podľa závažia, ktoré bolo používané pri meraní sú pomenované body. Pomocou kružníc boli získané hodnoty efektívneho uhlu vnútorného trenia φ_e , pevnosť v ťahu σ_t , tlaková pevnosť (medza klzu) σ_c , väčšie normálové napätie σ_1 , menšie normálové napätie σ_2 , súdržnosť τ_c a uhol vnútorného trenia φ_i . Získané hodnoty pre rôzne predšmykové napätie σ_{pre} sú uvedené v tabuľke 5.



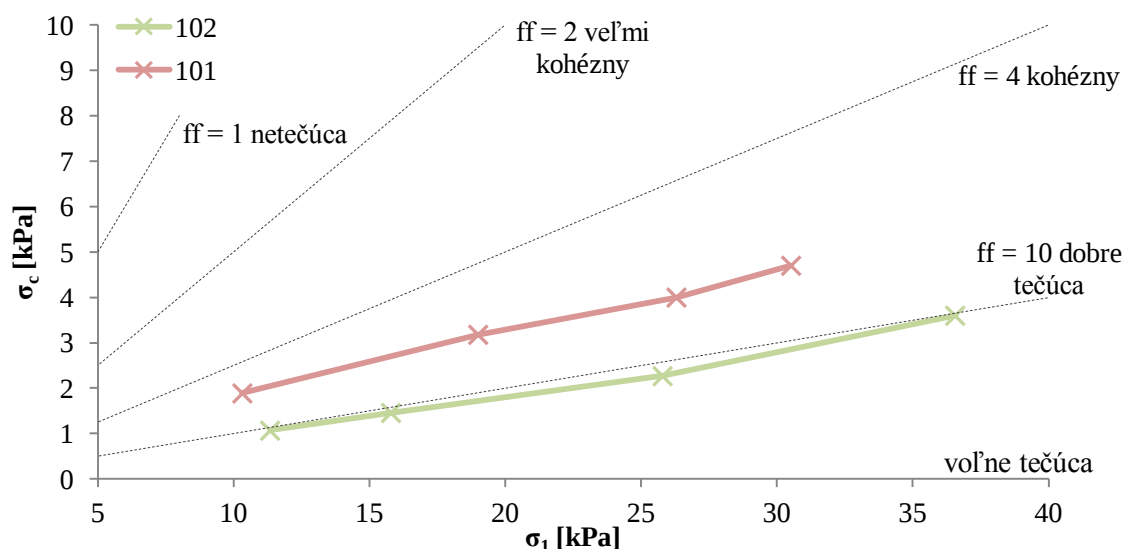
Obr. 30 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami MCC PH102 s predšmykovým napätím E

Body tokovej funkcie boli získané popísaným spôsobom. Z tabuľka 5 vyplýva, že pre materiál MCC PH102 boli vykonané celkom 4 meraní s predkonsolidáciou so závažím E, D, C a B. Takým istým spôsobom boli vyhodnotené namerané hodnoty materiálu MCC PH101. Záznamy merania pre každé závažie a medzné krivky s Mohrovými kružnicami sú uvedené v prílohe. Hodnoty v tabuľke 5 nie sú presné, pretože v softvéri nie je funkcia na presné vytvorenie kružníc a nakreslenie Mohrových kružníc je ručné.

Tab. 5 Hodnoty tokového chovania vzoriek nameraná na prístroji JSC

vzorka	σ_{pre}	φ_e [°]	φ_i [°]	σ_t [kPa]	σ_c [kPa]	σ_1 [kPa]	ff
MCC PH101	E	41,86	40,61	-1,27	4,7	30,52	6,5
	D	44,26	43,83	-0,89	4	26,3	6,6
	C	44,96	46,7	-0,6	3,18	19	6
	B	40,33	45,2	-0,38	1,89	10,32	5,5
MCC PH102	E	46,23	44,17	-0,78	3,6	36,56	10,2
	D	43,9	45,07	-0,47	2,27	25,79	11,4
	C	40,46	45,73	-0,29	1,46	15,79	10,8
	B	42,13	46,69	-0,2	1,07	11,34	10,6

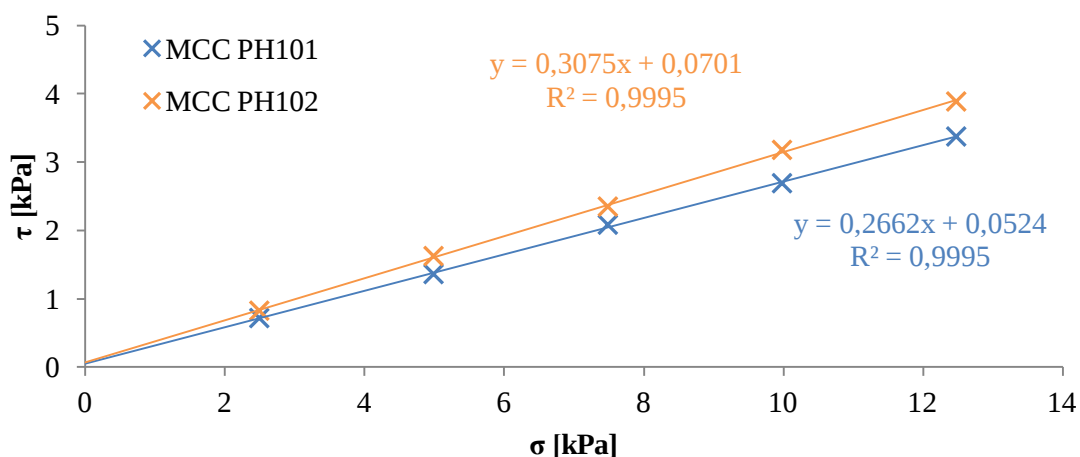
Zo získaných hodnôt σ_c a σ_1 boli nakreslené tokové funkcie pre obe vzorky. Zostrojené krivky sú na obrázku 31. Svetlo červená krivka je flow function materiálu MCC PH101, svetlo zelená krivka patrí materiálu MCC PH102. Hodnoty normálového napätia sú v intervale 10 až 36 kPa. Obe krivky majú priebeh dobre tečúceho materiálu. Materiál MCC PH102 od normálového napätia 25 kPa vykazuje kohéznú smernicu. U materiálu MCC PH101 táto zmena správania nastane až pri normálovom napätí 26 kPa.



Obr. 31 Flow function materiálov namerané na prístroji JSC

4.1.3 Uhol vonkajšieho trenia

Pri meraní uhlu vonkajšieho trenia boli namerané závažia od E až k A. Ku každému závažiu bola nameraná hodnota šmykového napätia. Tieto body boli spojené lineárnou regresiou, ktorou bola zistená rovnica krivky. Pre oba materiály sú krivky vonkajšieho trenia a ich rovnice uvedené na obrázku 32. Modrá čiara znázorňuje namerané hodnoty pre materiál MCC PH101 a žltá čiara patrí materiálu MCC PH102.



Obr. 32 Namerané body vonkajšieho trenia a ich spojenie lineárnou regresiou

Rovnica krivky má tvar $y = k \cdot x + q$, kde k je smernica krivky. Z tejto smernice sa dá podľa rovnice 4.1 vypočítať uhol vonkajšieho trenia φ_w . Veľkosť uhlu pre MCC PH101 je $14,9^\circ$ a pre MCC PH102 $17,1^\circ$.

$$\varphi_w = \arctan\left(k \cdot \frac{180^\circ}{\pi}\right) \quad (4.1)$$

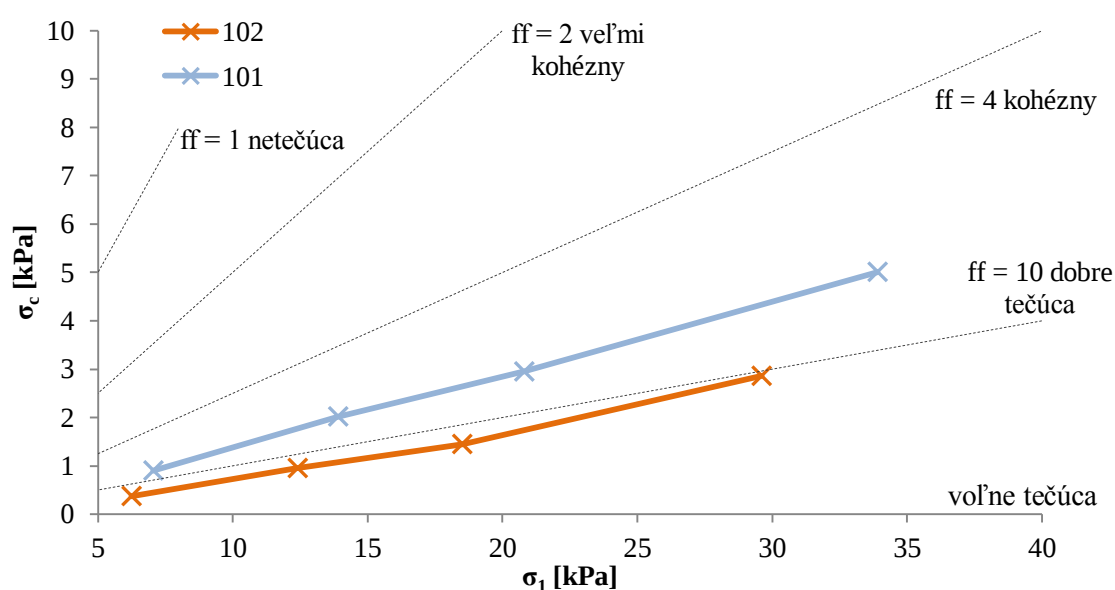
4.2 Výsledné dáta z prístroja Freeman FT4

Funkcia prístroja Freeman FT4 je celá automatizovaná, preto nebolo potrebná optimalizácia vzorky. Systém bol schopný docieľiť meranie bez manipulácie obsluhy. Prístroj má aj softvér pre vyhodnotenie nameraných hodnôt. Príklad je uvedený v kapitole 3.3.1. Namerané hodnoty boli zhrnuté do tabuľky 6. Podľa nameraných hodnôt boli zostavené tokové krivky, ktoré sú znázornené na obrázku 33.

Tab. 6 Hodnoty tokového chovania vzoriek nameraná na prístroji Freeman FT4

vzorka	σ_{pre} [kPa]	φ_e [°]	φ_i [°]	σ_t [kPa]	σ_c [kPa]	σ_1 [kPa]	ff
MCC PH101	3	44,3	41,4	0,204	0,903	7,05	7,8
	6	43,4	40,1	0,471	2,02	13,9	6,9
	9	43,3	40,1	0,687	2,95	20,8	7,1
	15	43,2	39,6	1,26	5,01	33,9	6,8
MCC PH102	3	41,1	39,2	0,128	0,375	6,24	16,6
	6	40,1	37,5	0,231	0,954	12,4	13,0
	9	40,2	37,5	0,35	1,45	18,5	12,8
	15	38,5	35,9	0,725	2,86	29,6	10,3

Interval normálových napätí je od 6 až 33 kPa. Podľa smernice kriviek je jednoznačné, že oba materiály sú dobre tečúce. Správanie vzorky MCC PH101 od normálového napätia 20,8 kPa sa podobá kohéznemu, kým u MCC PH102 táto zmena tekutosti nastane pri normálovom napätí 18,5 kPa.

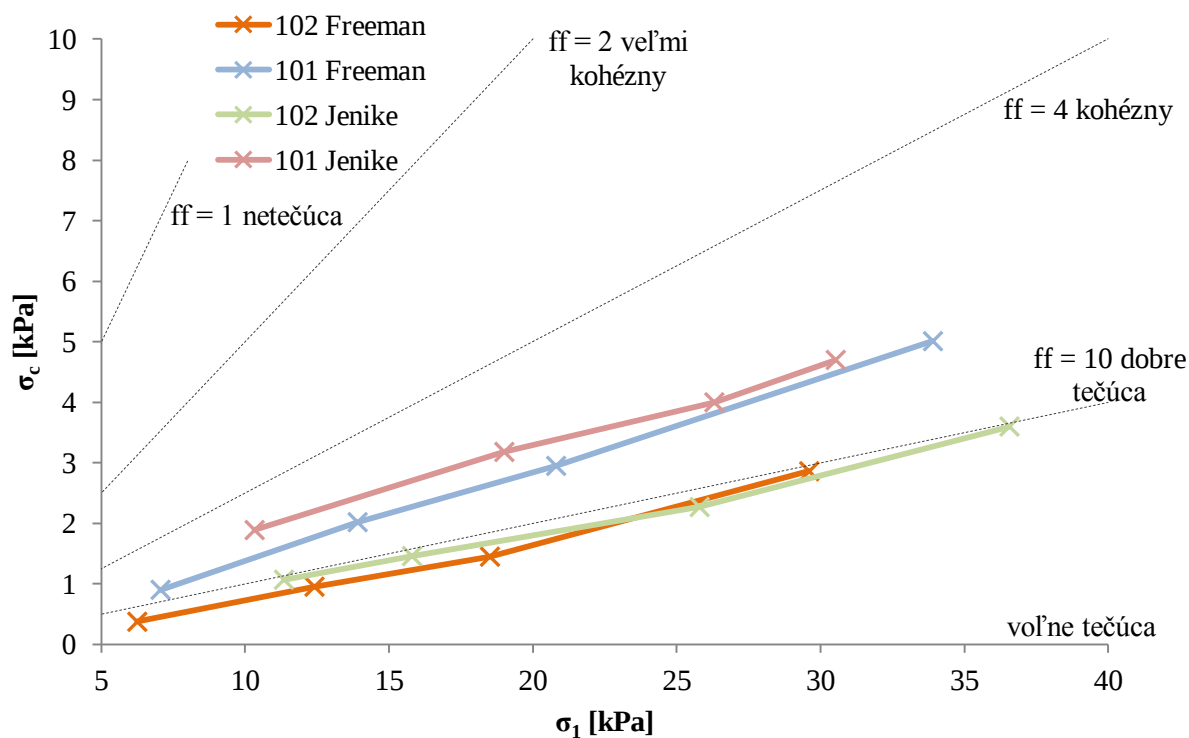


Obr. 33 Flow function materiálov namerané na prístroji Freeman FT4

4.3 Porovnanie získaných tokových funkcií

V prechádzajúcich kapitolách získané funkcie boli zakreslené do jedného grafu pre jednoduchšie porovnanie výsledkov, ktoré boli získané z merania na prístroji JSC a Freeman FT4. Na obrázku 34 je možno vidieť, že tokové funkcie namerané na šmykovom prístroji Freeman FT4 začínajú od nižších napätí, zatiaľ čo výsledky merania na prístroji JSC začínajú skoro pri dvojnásobnom napätí. Priebeh obidvoch kriviek pre rovnaké materiáli je veľmi podobný. Výsledky merané na JSC sú pri vyšších tlakových pevnostiach.

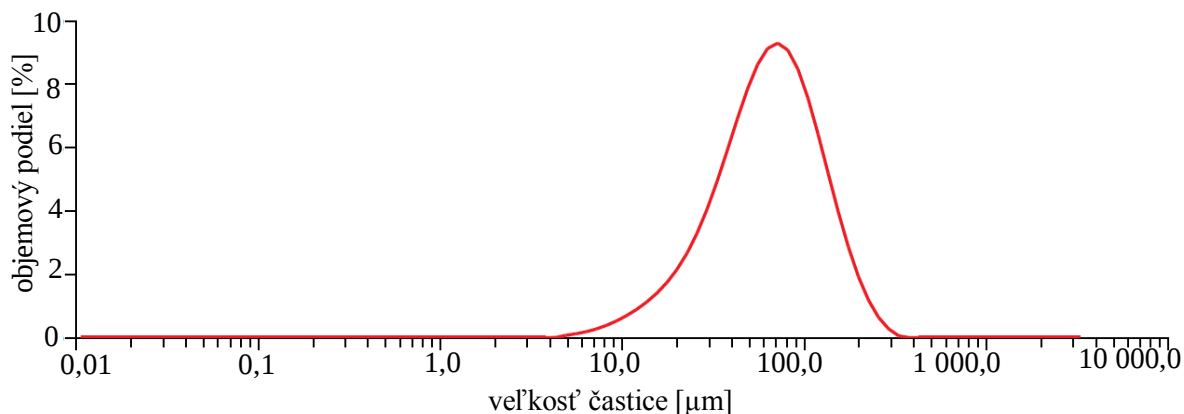
Nižšie hodnoty tlakových pevností pre materiál MCC PH102 môžu byť ovplyvnené ich veľkosťou častíc, ktoré sú skoro dvojnásobkom veľkosti častíc materiálu MCC PH101. Šmyková zóna bude obsahovať viac častíc MCC PH101 než by obsahoval MCC PH102, tým počet medzičasticových síl na objem je väčšia. Pevnosť materiálu MCC PH101, ktorá má viac interakcií medzi časticami bude vyššia než MCC PH102. Tekutosť, hodnota flow function vzorky MCC PH101 je menšia.



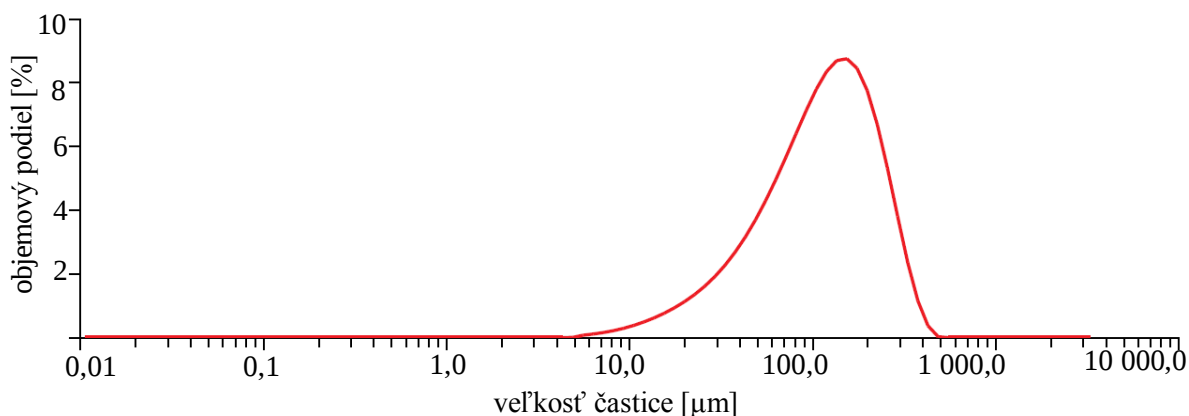
Obr. 34 Namerané tokové krivky na prístroji JSC a Freeman FT4

4.4 Analýza veľkosti častíc

Laserovou analýzou bola určená distribúcia veľkosti častíc pre oba materiáli. Analýza bola urobená v prístroji Malvern Mastersizer 3000. Nameraná distribúcia veľkosti častíc pre materiál MCC PH101 je uvedená na obrázku 35 a pre materiál MCC PH102 na obrázku 36.



Obr. 35 Distribúcia veľkosti častíc materiálu MCC PH101



Obr. 36 Distribúcia veľkosti častíc materiálu MCC PH102

Výsledky analýzy a špecifický povrch a_s sú zahrňané v tabuľke 7. Špecifický povrch je plocha povrchu, vziať na jednotku hmotnosti. Hodnoty d_{10} , d_{50} , d_{90} udávajú hodnotu priemeru častíc v μm zastúpené vo vzorke z 10, 50 a 90 %. Podľa analýzy veľkosti častíc MCC PH102 je skoro dvojnásobkom veľkosti častíc MCC PH101.

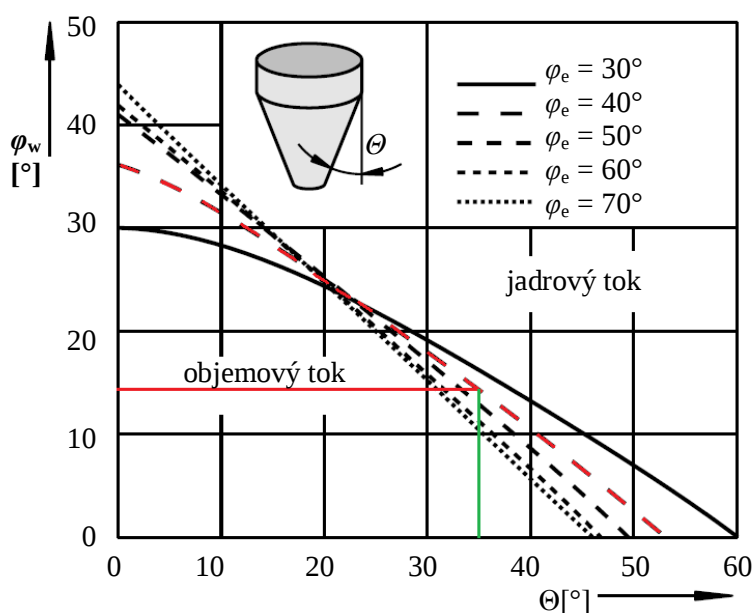
Tab. 7 Výsledky granulometrického merania: hodnoty d_{10} , d_{50} , d_{90} a špecifický povrch

	MCC Avicel PH101	MCC Avicel PH102
$d_{10} [\mu\text{m}]$	23,9	34,7
$d_{50} [\mu\text{m}]$	64,2	115
$d_{90} [\mu\text{m}]$	140	245
$a_s [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	93,09	87,76

4.5 Návrh veľkosti otvoru a uhlu sklonu výpustného otvoru

Pre znázornenie využitia tokových funkcií bol vypočítaný uhol sklonu výpustného otvoru a veľkosť otvoru výsypky. Namerané hodnoty uhlu efektívneho trenia φ_e boli vybrané z nameraných hodnôt na prístroji JSC, a boli spriemerované. Pre materiál MCC PH101 uhol efektívneho trenia má veľkosť 42,85 ° a pre MCC PH102 43,18 °. Uhol stenového trenia pre MCC PH101 je 14,9 ° a pre MCC PH102 je 17,1 °.

Najprv pre približný odhad bol uhol sklonu výsypky zistený z grafu, ktorý je uvedený v kapitole 2.6.2. Na obrázku 37 je červená čiarkovaná čiara uhol efektívneho trenia. Bola vybraná hodnota 40 ° keďže sa jedná o približný odhad. Uhol vonkajšieho trenia je naznačený červenou čiarou. Priesečník dvoch červených čiar udáva uhol sklonu Θ , ktorý je graficky určený na 35 °.



Obr. 37 Diagram objemového toku pre kruhový výpustný otvor pre MCC PH101

Pre presnejšiu hodnotu je použitý vzorec uvedený v kapitole 2.6.2. Pre MCC PH101 boli do rovnice dosadené namerané hodnoty uhlu efektívneho trenia φ_e a vonkajšieho trenia φ_w . Výpočet je uvedený v rovnici 4.2. Uhol sklonu výsypky bol určený na hodnotu 33,2 °. Z bezpečnostných dôvodov sú z tohto uhlu odpočítané 3 °, aby bol zaistený objemový tok. Veľkosť výpustného otvoru bola určená na 7 cm, výpočet je uvedený v rovnici 4.3.

$$\Theta \leq \frac{1}{2} \left[180^\circ - \arccos \left(\frac{1 - \sin 42,85}{2 \sin 42,85} \right) - 14,9 - \arcsin \left(\frac{\sin 14,9}{\sin 42,85} \right) \right] = 33,2 \quad (4.2)$$

$$b_{\min} = 5 \cdot 140 \cdot \sqrt{1} = 7 \text{ cm} \quad (4.3)$$

Pre materiál MCC PH102 bol uhol vypočítaný na hodnotu 30,39 °. Výsledná hodnota tohto uhlu aj s bezpečnostnou rezervou je 27,39 °. Veľkosť výpustného otvoru bola určená na 12,3 cm.

$$\theta \leq \frac{1}{2} \left[180^\circ - \arccos \left(\frac{1 - \sin 43,18}{2 \sin 43,18} \right) - 17,1 - \arcsin \left(\frac{\sin 17,1}{\sin 43,18} \right) \right] = 30,39 \quad (4.1)$$

$$b_{\min} = 5 \cdot 245 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{1} = 12,3 \text{ cm}$$

Uvedený výpočet je pre kruhový tvar výpustného otvoru a predpokladá sa kruhový tvar častíc. Pre presnejšie výpočty by bolo nutné brať do ohľadu veľkosť sila na ktorom je vypočítaná výsypka alebo vlhkosť materiálu. V tom prípade by sa musí zahŕňať chovanie materiálu vo forme tokovej funkcie namerané pri rôznych vlhkostiach materiálu.

5 ZÁVER

Práca sa zaoberá aplikáciou teórie partikulárnych látok, silami pôsobiacimi medzi časticami, ktoré tvoria partikulárny systém alebo napätím v materiáli pri pôsobení normálového napätia. Správanie takto zložitého systému je ovplyvnené rôznymi faktormi, ktoré často nie sú známe, napríklad história vzorky. Existujú faktory, ktoré sa dajú namerať (granulometria) alebo skúmať pomocou mikroskopu (povrch častíc). Ale ani poznanie všetkých faktorov neudáva správanie systému. Na to nám slúžia experimentálne merania, ktorými môžeme získať správanie jednotlivých partikulárnych látok.

V teoretickej časti práce sú popísané vlastnosti partikulárnych látok, väzby medzi časticami, mechanika, napätie v materiáli a tokové vlastnosti. Je popísaný Jenikeho šmykový prístroj, rotačný šmykový prístroj, a Freeman FT4, ktoré patria medzi najvýznamnejšie a najzákladnejšie prístroje pre meranie šmykových vlastností. Sú popísané princípy meranie na jednotlivých prístrojoch.

Pre zistenie správania sa farmaceutických látok bol použitý Jenikeho šmykový prístroj a Freeman FT4. Pre meranie boli použité AVICEL MCC PH101 a PH102. Pri meraní na Jenikeho šmykovom prístroji obidva materiály vykazovali dobre tečúce vlastnosti do normálového napätia približne 25 kPa. Nad normálovým napätím 25 kPa, toková krivka mení smernicu a správanie látok je blízke kohéznemu správaniu. Vďaka dobre tečúcemu charakteru sú skúšané materiály AVICEL veľmi využívané vo farmácii ako klzné látky. MCC PH102 má približne dvojnásobnú veľkosť častíc než MCC PH101, čím jeho tok nastane pri menších hodnotách tlakovej pevnosti. Tekutosť, hodnota flow function vzorky MCC PH101 je menšia.

Výsledky prístroja Freeman FT4 sa veľmi podobajú na výsledky JSC. Priebeh kriviek aj u tohto prístroja ukazuje na dobre tečúci materiál, ale u materiálu PH101 nemá krivka sklon a počas celého priebehu merania je tangenta krivky rovná dobre tečúcej krivky. Krivka materiálu PH102 má nad 18,5 kPa kohézny charakter. Porovnaním dvoch prístrojov, Freeman FT4 je schopný pôsobiť aj menším napätím. Pri tomto meraní už od 6 kPa, kým JSC má najmenšie napätie 10 kPa, čo je skoro dvojnásobok. Oproti tomu JSC je dobrý pre vyššie zaťaženie. Zariadenie Freeman FT4 je oveľa jednoduchšie pre obsluhu a meranie je rýchlejšie, kým u JSC meranie je veľmi náročné na zručnosť a skúsenosť obsluhy s meraním šmykových vlastností, tiež meranie na tomto prístroji potrvá dlhšie, keďže je nutné pred meraním materiál twistovať.

Namerané a vypočítané hodnoty boli použité pre výpočet veľkosti otvoru a uhlu sklonu výpustného otvoru sila. Cieľom bolo ukázať využitie nameraných hodnôt a tiež zložitost' pri navrhovaní zásobníku. Pri výpočte bolo zanedbané napätie pôsobiace v sile, veľkosť sily, vlhkosť materiálu atď. Po zjednodušení bolo zistené, že výpustný otvor pre materiál MCC PH101 má veľkosť 7 cm s uhlom sklonu 30,2 °, a pre materiál MCC PH102 je veľkosť otvoru 12,3 cm s uhlom sklonu 27,39 °.

Pre ukážku dôležitosti sypkého správania partikulárnych materiálov je v prílohe uvedená správa, ktorá vyhodnotila havárijný proces pyrolitického koksu v podniku MOL Slovnaft, kde som premeriavala sypké vlastnosti koksu.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] MEDEK, Jaroslav. *Mechanické pochody*. Vyd. 3. přeprac. Brno: PC-DIR, 1998. ISBN 80-214-1264-X.
- [2] FEDA, Jaroslav. *Základy mechaniky partikulárních látek*. 1. vyd. Praha: Academia, 1977. ISBN 509-21-857.
- [3] VAVRO, Karol a Marián PECIAR. *Procesné strojnictvo I: učebnice pre bakalárske štúdium Technika ochrany životného prostredia*. 1. vyd. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 1998. Edícia monografií. ISBN 80-227-1030-X.
- [4] ZEGZULKA, Jiří. *Mechanika sypaných hmot*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, 2004. ISBN 80-248-0699-1.
- [5] KEEY, R. B. *Drying of loose and particulate materials*. New York: Hemisphere Pub., c1992. ISBN 08-911-6878-8.
- [6] JESENÁK, Karol. *Analýza veľkosti častíc* [online]. Bratislava: Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, 2008 [cit. 2017-11-23]. ISBN 978-80-223-2464-9. Dostupné z: <http://staryweb.fns.uniba.sk/index.php?id=jesenak2008>
- [7] Introduction Powders. *Stefan Luding* [online]. Enschede, Netherlands: UTwente, 2010 [cit. 2017-12-06]. Dostupné z: https://www2.msm.ctw.utwente.nl/sluding/TEACHING/ParticleTechnology/Luding_PowderFlow_PT2010.pdf
- [8] BORGULOVÁ, Eva. *Aktivace procesu ultrajemného mletí povrchově aktivními aditivy*. Brno, 2015. Bakalárska práca. Vysoké učení technické v Brně.
- [9] Objemová hmotnost - fyzikální veličiny. *Izolace-info* [online]. Olomouc: Izolace-info, 2013 [cit. 2018-01-30]. Dostupné z: <https://www.isolace-info.cz/technicke-informace/fyzikalni-veliciny/?nid=9483-objemova-hmotnost-fyzikalni-veliciny.html#.Wt4-FsiFPIU>
- [10] SCHULZE, Dietmar. *Powders and bulk solids: behavior, characterization, storage and flow*. New York: Springer, c2008. ISBN 35-407-3767-7.
- [11] ING. KRIŽAN, Peter. Význam a vplyv vlhkosti materiálu a veľkosti frakcie v procese zhutňovania. In: *Energetický ústav* [online]. Brno: ÚSETM, Strojnícka fakulta STU Bratislava, 2008 [cit. 2018-02-10]. Dostupné z: www.eu.fme.vutbr.cz/file/153_1_1/
- [12] SLANINA, O. Sypné vlastnosti jemných partikulárných materiálov jako funkce vybraných látkových parametrů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 114 s.
- [13] WOODCOCK, C.R. a J.S. MASON. *Bulk Solids Handling an Introduction to the Practice and Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988. ISBN 94-009-2635-9.

- [14] SCHWEDES, Jörg. Review on testers for measuring flow properties of bulk solids. *Granular Matter*. 2003, 5(1), 1-43. DOI: 10.1007/s10035-002-0124-4. ISSN 1434-5021. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10035-002-0124-4>
- [15] JENIKE, Andrew W. *Storage and flow of solids*. 6. vydanie. Salt Lake City: University of Utah, 1964. ISBN 301147603.
- [16] MGR. LEBEDOVÁ, Václava. *Studium smykového chování velikostních frakcí sorbitolu*. Hradec Králové, 2015. RIGORÓZNÍ PRÁCE. Farmaceutická fakulta v Hradci Králové.
- [17] PIRINGER, Karol. *Rozpojovanie kompaktovaného materiálu*. Bratislava, 2011. Diplomová práca. Slovenská technická univerzita.
- [18] Powder Testing with the FT4 Powder Rheometer. *Freeman Technology* [online]. United Kingdom: Freeman Technology, ©2014-2018 [cit. 2018-04-24]. Dostupné z: http://www.freemantech.co.uk/_powders/ft4-powder-rheometer-universal-powder-tester
- [19] *Particle Technology and Engineering An Engineer's Guide to Particles, Powders and Multiphase Systems*. 2. vydanie. United Kingdom: Butterworth-Heinemann, 2015. ISBN 978-008-0983-370.
- [20] *Standard smykové zkoušky partikulárních hmot pomocí Jenikeho smykového stroje: Standard shear testing technique for particulate solids using the Jenike shear cell = Standardmethode zur Charakterisierung von Schüttgütern mit dem Jenike Schergerät*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, c2006. ISBN 80-248-1051-4.
- [21] Flow properties of bulk solids. *Gunt Hambrug* [online]. Germany: G.U.N.T., ©2018 [cit. 2018-02-24]. Dostupné z: http://www.gunt.de/index.php?option=com_gunt&task=gunt.list.category&product_id=13&lang=en&googleTranslate=1
- [22] ZHOU, Qi, Brian ARMSTRONG, Ian LARSON, Peter J. STEWART a David A.V. MORTON. Improving Powder Flow Properties of a Cohesive Lactose Monohydrate Powder by Intensive Mechanical Dry Coating. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2010, **99**(2), 969-981. DOI: 10.1002/jps.21885. ISSN 00223549. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022354916303938>
- [23] FREEMAN, Reg. Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders — A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell. *Powder Technology*. 2007, **174**(1-2), 25-33. DOI: 10.1016/j.powtec.2006.10.016. ISSN 00325910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591006004475>
- [24] MGR. CÍSAŘOVÁ, Daniela. *Vliv rychlosti lisování a doby konstantního zatížení na energetickou bilanci tablet*. Hradec Králové, 2006. Rigorózní práce. Univerzita Karlova.
- [25] FREEMAN, Tim. The importance of powder characterization. *PharmTech.com* [online]. United Kingdom: Pharmaceutical

- Technology Europe, 2010 [cit. 2018-03-05]. Dostupné z: <http://www.pharmtech.com/importance-powder-characterization?id=&sk=&date=&pageID=3>
- [26] Inženýrství chemicko-farmaceutických výrob. *Ústav organické technologie* [online]. Praha: VŠCHT, ©2018 [cit. 2018-03-05]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/kot/wp-content/uploads/2014/09/2015-02-tok-doprava-skladovani-klasifikace-2.pdf>
- [27] *Flow properties and design procedures for coal storage bins*. Australia, 1988. Doctor of Philosophy thesis. University of Wollongong.
- [28] Lecture Storage and Flow of Particulate Solids. *Otto von Guericke University Magdeburg* [online]. Magdeburg: University Magdeburg, ©2018 [cit. 2018-04-30]. Dostupné z: <http://www.mvt.ovgu.de/mvt/en/Lectures/Lecture+SFPS.html>
- [29] HOPPER DESIGN PRINCIPLES. *Chemical Engineering* [online]. USA: Jenike & Johanson, ©2018 [cit. 2018-03-30]. Dostupné z: <http://www.chemengonline.com/hopper-design-principles/?printmode=1>
- [30] Mastersizer 3000. *Malvern Panalytical* [online]. United Kingdom: Malvern Panalytical Ltd i, ©2018 [cit. 2018-03-30]. Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000>

7 ZOZNAM SKRATIEK

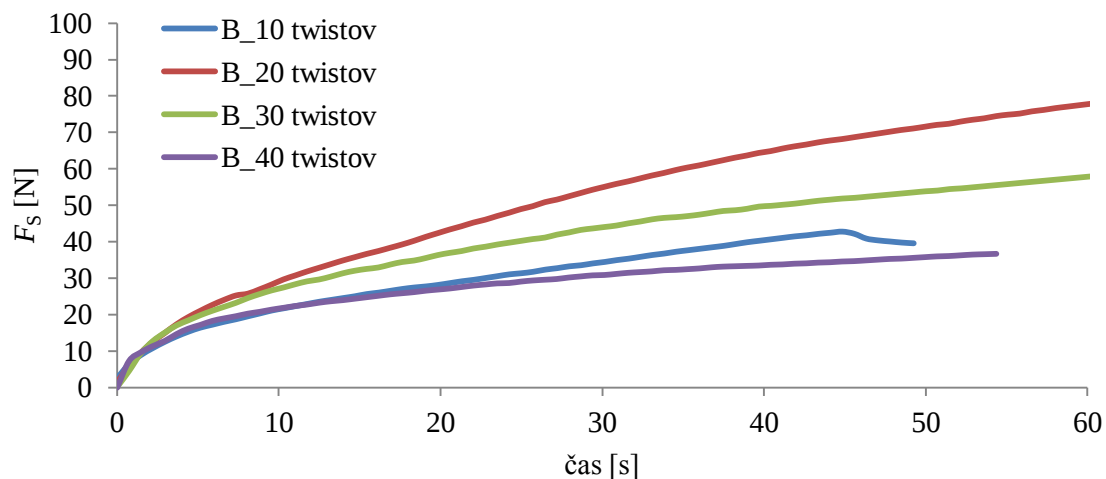
A	$[m^2]$	povrch
$A_{\text{č}}$	$[m^2]$	plocha priemetu častice
a_s	$[m^2 \cdot g^{-1}]$	špecifický povrch
B	$[m]$	šírka častice
$d_{10,50,90,99}$	$[\mu m]$	granulometrické charakteristiky
d_A	$[m]$	ekvivalentný priemer podľa priemetu
d_V	$[m]$	ekvivalentný priemer podľa objemu
ff		index flow function
F_N	$[N]$	normálová sila
F_S	$[N]$	šmyková sila
g	$[m \cdot s^{-2}]$	gravitačné zrýchlenie
L	$[m]$	dĺžka častice
m_B	$[kg]$	hmotnosť vzorky vo šmykovom krúžku
$m_{\text{č}}$	$[kg]$	hmotnosť častice
m_H	$[kg]$	hmotnosť závesu
m_l		podlhovastosť
m_L	$[kg]$	hmotnosť šmykového veka
m_M	$[kg]$	hmotnosť šmykovej misky
m_R	$[kg]$	hmotnosť šmykového krúžku
m_t		plochovosť
m_{vzorka}	$[kg]$	hmotnosť vzorky vo šmykovej cely
m_W	$[kg]$	hmotnosť závažia
Q, q		počet častíc
T	$[m]$	hrúbka častice
V	$[m^3]$	objem materiálu
$V_{\text{š.krúžok}}$	$[m^3]$	objem šmykového krúžku
$V_{\text{š.miska}}$	$[m^3]$	objem šmykovej misky
V_p	$[m^3]$	objem vonkajších pórov
x_{50}	$[m]$	stredná hodnota rozmeru
x_M	$[m]$	najväčší počet častíc

α	[°]	uhol pôsobiacej sily
ε		pórovitosť
θ	[°]	uhol sklonu otvoru
π		Ludolfovo číslo (3,14)
$\rho_{\text{č}}$	[kg·m ⁻³]	hustota častice
σ	[kPa]	normálové napätie
σ_1	[kPa]	väčšie normálové napätie
σ_2	[kPa]	menšie normálové napätie
σ_{α}	[kPa]	normálové napätie v smeru namáhania α
σ_{c}	[kPa]	medz klzu, tlaková pevnosť
σ_{H}	[kPa]	horizontálna sila
σ_{m}	[kPa]	stred Mohrovej kružnice
σ_{pre}	[kPa]	predšmykové napätie
σ_{r}	[kPa]	polomer Mohrovej kružnice
σ_{sh}	[kPa]	smykové napätie
σ_{t}	[kPa]	bod pevnosti
σ_{tan}	[kPa]	stykové napätie
σ_{v}	[kPa]	normálové napätie
σ_{w}	[kPa]	normálové napätie pri meraní vonkajšieho trenia
τ	[kPa]	šmykové napätie
τ_{c}	[kPa]	súdržnosť
τ_{α}	[kPa]	šmyková sila vo smeru namáhania α
φ_{e}	[°]	efektívny uhol trenia
φ_{i}	[°]	uhol vnútorného trenia
φ_{w}	[°]	uhol stenového trenia

8 PRÍLOHY

8.1 Namerané hodnoty na Jenikeho šmykovom prístroji

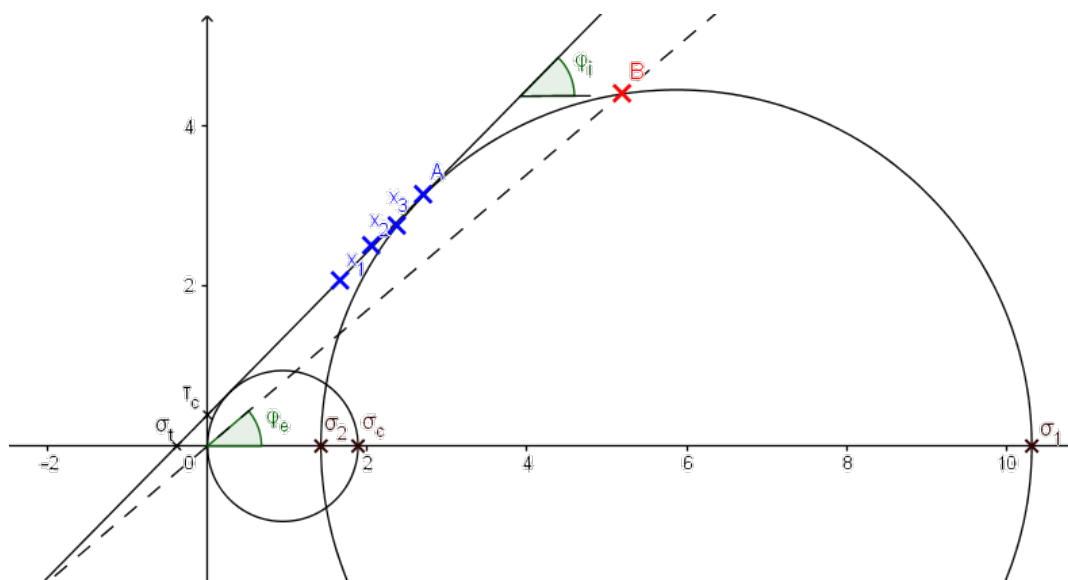
8.1.1 Materiál MCC PH101



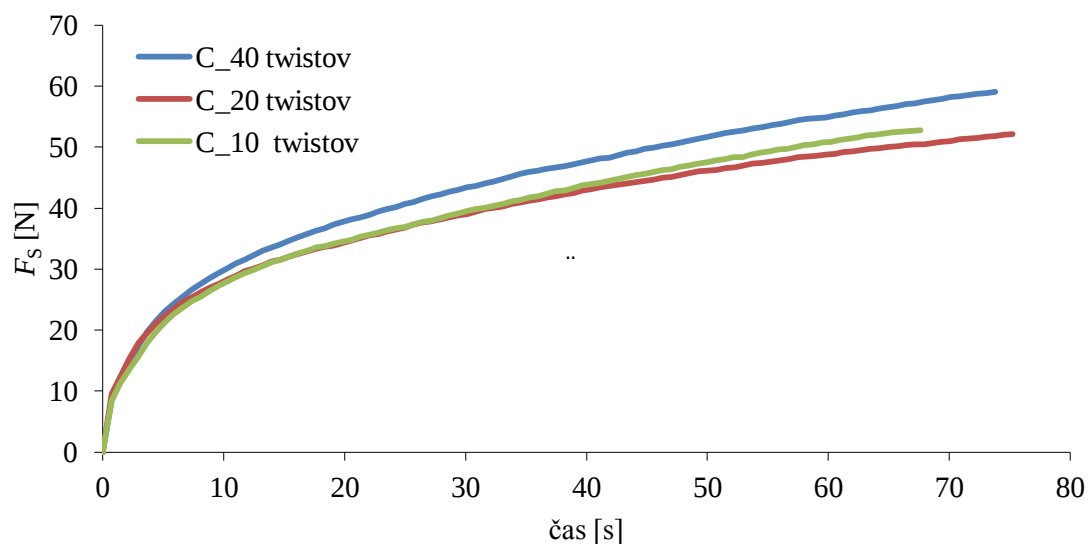
Obr. 38 Priebeh merania pre zistenie počtu twistov zo závaží B

Tab. 8 Vybrané šmykové sily šmykovej skúšky s prekonsolidáciou zo závaží B

závažie	m [kg]	m vzorku [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	F _s	τ [kPa]
závažie B	2,967	528,1	0,044 8	5,19	33,9	4,406
závažie A	1,009	528,1	0,044 8	2,70	24,2	3,145
x ₃	0,752	528,7	0,045 1	2,37	21,2	2,755
x ₂	0,499	528,7	0,045 1	2,05	19,3	2,508
x ₁	0,199	528,7	0,045 1	1,66	15,93	2,070



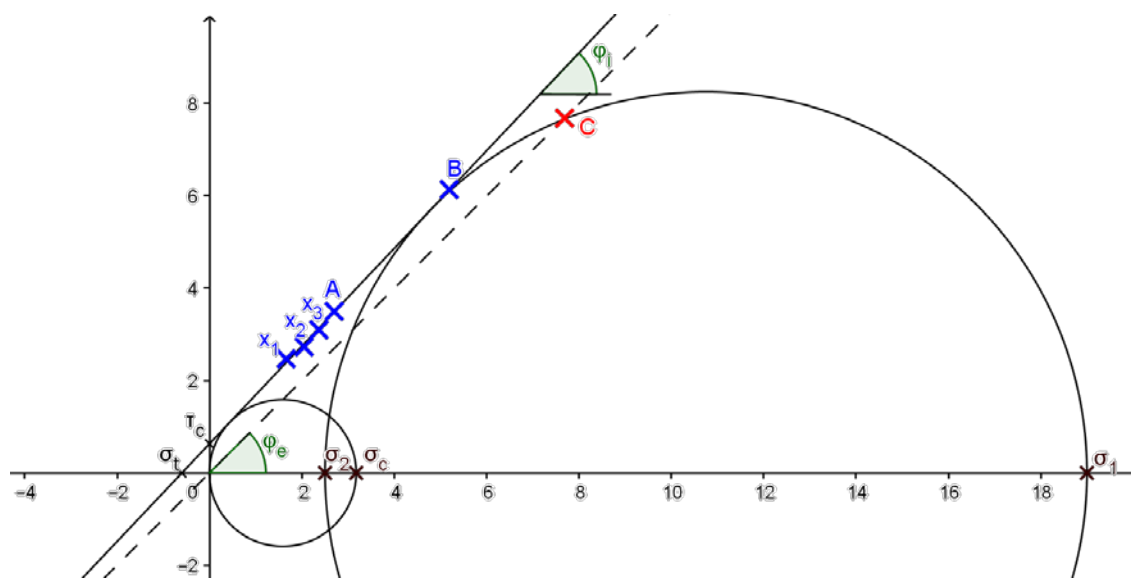
Obr. 39 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou zo závaží B



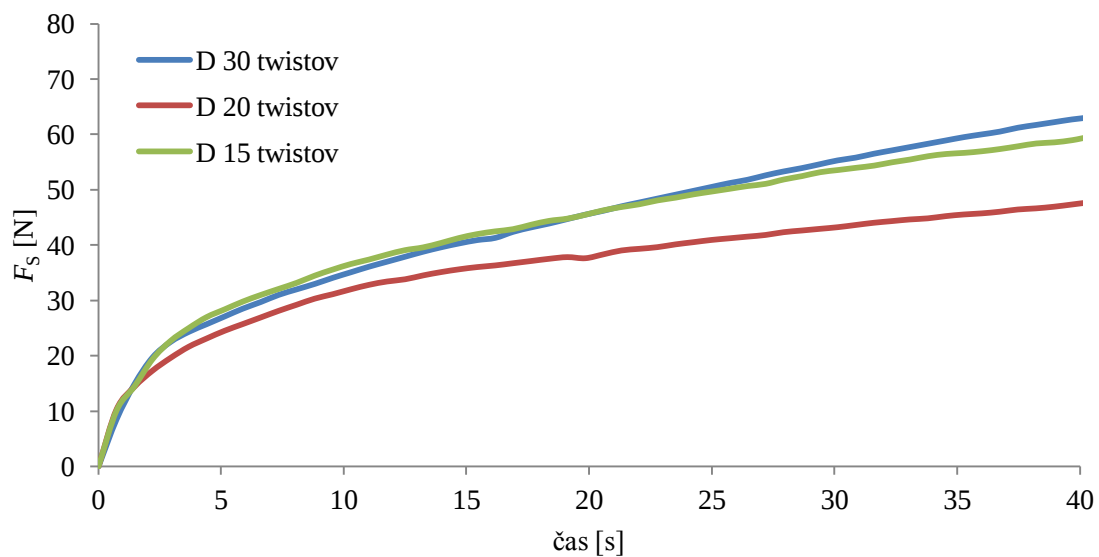
Obr. 40 Priebeh merania pre zistenie počtu twistov zo závaží C

Tab. 9 Vybrané šmykové sily šmykovej skúšky s prekonsolidáciou zo závaží C

závažie	m [kg]	m _{vzorku} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
závažie C	4,925	531	0,046 2	7,69	59,1	7,681
závažie B	2,967	530,2	0,045 8	5,19	47,2	6,135
závažie A	1,009	529,4	0,045 4	2,70	26,9	3,496
x ₃	0,752	529,4	0,045 4	2,37	23,825	3,097
x ₂	0,499	529,4	0,045 4	2,05	21	2,729
x ₁	0,199	528,9	0,045 2	1,66	19	2,469



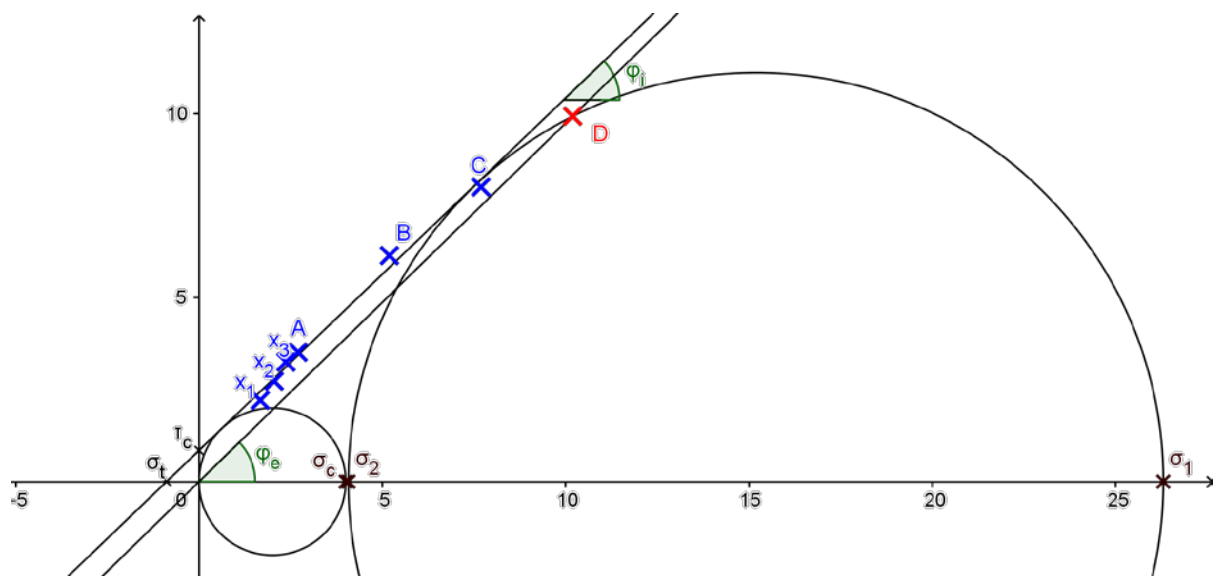
Obr. 41 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou zo závaží C



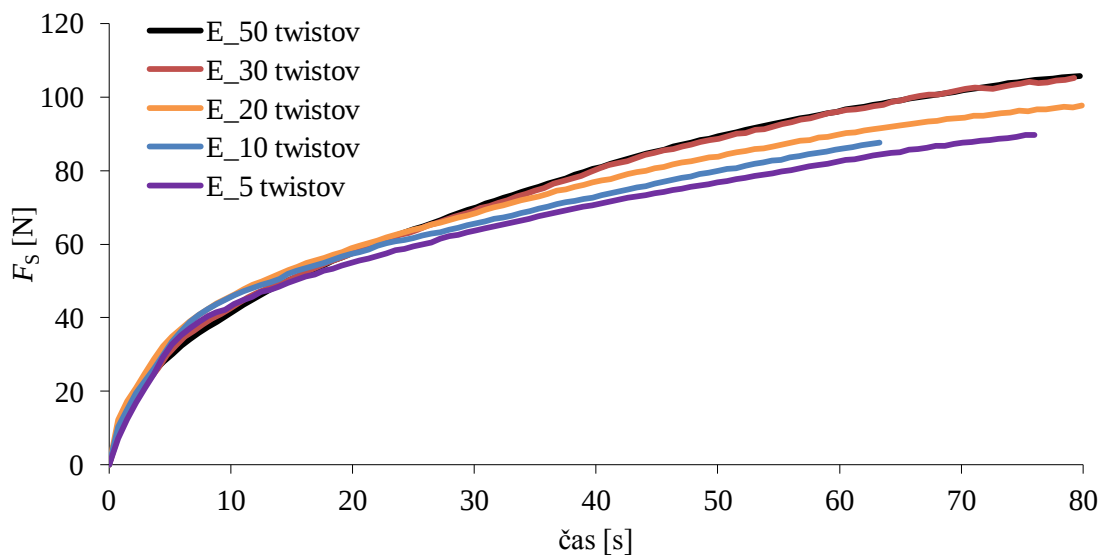
Obr. 42 Priebeh merania pre zistenie počtu twistov zo závažím D

Tab. 10 Vybrané šmykové sily šmykovej skúšky s prekonsolidáciou zo závažím D

závažie	m [kg]	m _{vzorku} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
závažie D	6,882	529,9	0,045 7	10,19	76,4	9,930
závažie C	4,925	529,9	0,045 7	7,69	61,6	8,006
závažie B	2,967	529,2	0,045 3	5,19	47,26	6,142
závažie A	1,009	531,4	0,046 4	2,70	27,06	3,517
x ₃	0,752	531,4	0,046 4	2,37	25	3,249
x ₂	0,499	531,4	0,046 4	2,05	21	2,729
x ₁	0,199	531,4	0,046 4	1,67	17	2,210



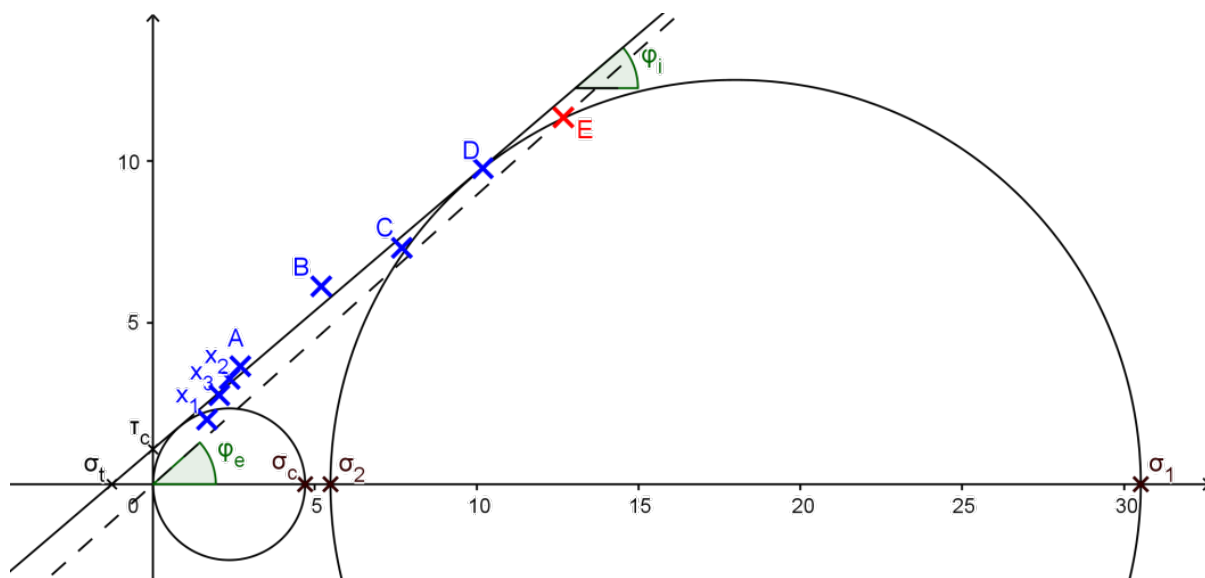
Obr. 43 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou zo závažím D



Obr. 44 Priebek merania pre zistenie počtu twistov zo závaží E

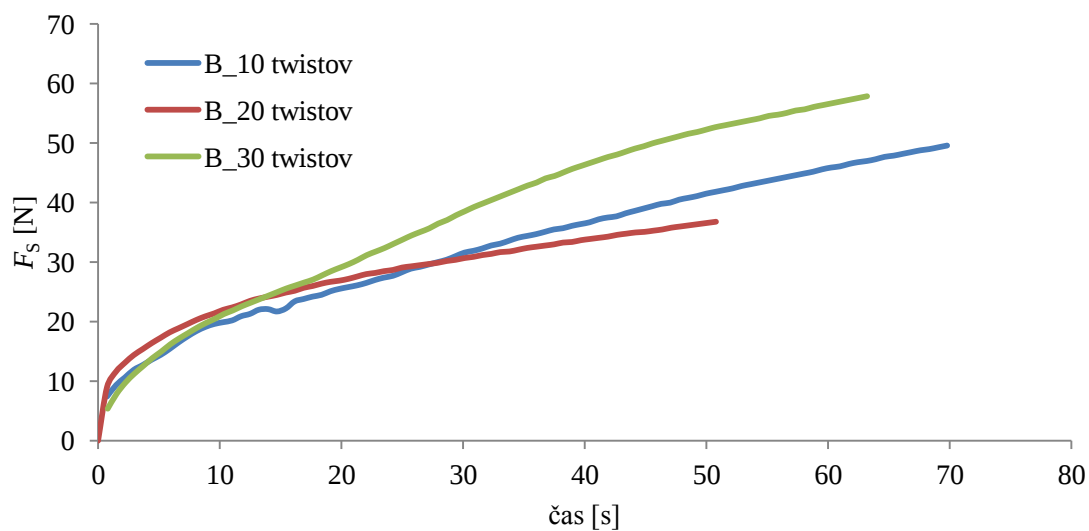
Tab. 11 Vybrané šmykové sily šmykovej skúšky s prekonsolidáciou zo závaží E

závažie	m [kg]	m _{vzorku} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
závažie E	8,839	532,5	0,046 9	12,68	87,36	11,354
závažie D	6,882	532,4	0,046 8	10,19	75,26	9,782
závažie C	4,925	532,4	0,046 8	7,69	56,3	7,317
závažie B	2,967	532,4	0,046 8	5,20	47,125	6,125
závažie A	1,009	533,6	0,047 4	2,70	28,1	3,652
x ₃	0,752	533,6	0,047 4	2,37	25,1	3,262
x ₂	0,499	533,6	0,047 4	2,05	21,2	2,755
x ₁	0,199	533,6	0,047 4	1,67	15,4	2,002



Obr. 45 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou zo závaží E

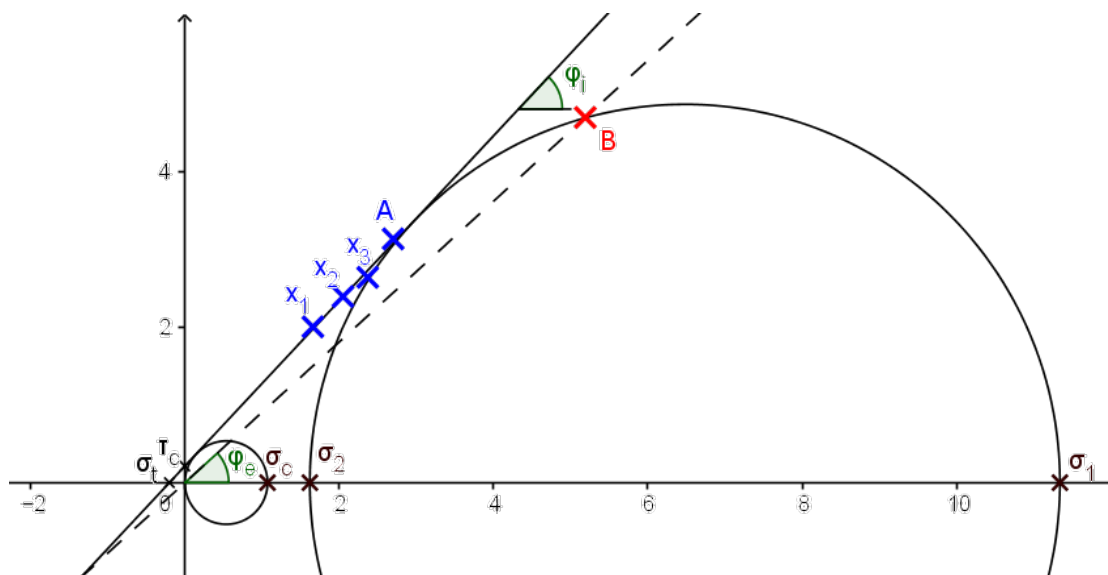
8.1.2 Materiál MCC PH102



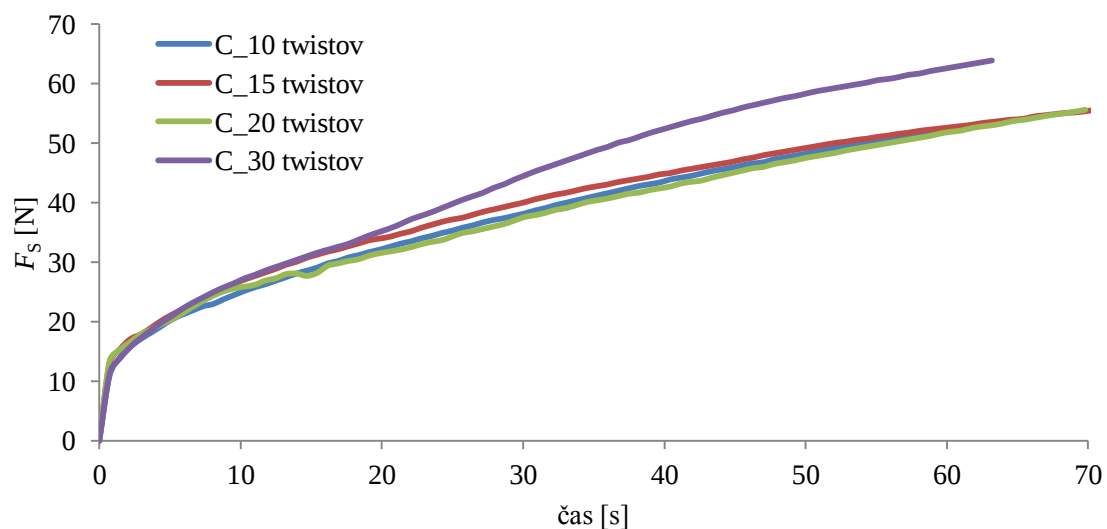
Obr. 46 Priebeh merania pre zistenie počtu twistov zo závaží B

Tab. 12 Vybrané šmykové sily šmykovej skúšky s prekonsolidáciou zo závaží B

závažie	m [kg]	m_vzorku [g]	m_s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
závažie B	2,967	530,2	0,045 8	5,19	36,1	4,692
závažie A	1,009	530,2	0,045 8	2,70	24,1	3,132
x ₃	0,752	528,7	0,045 1	2,37	20,3	2,638
x ₂	0,499	528,7	0,045 1	2,05	18,4	2,391
x ₁	0,199	528,7	0,045 1	1,66	15,4	2,002



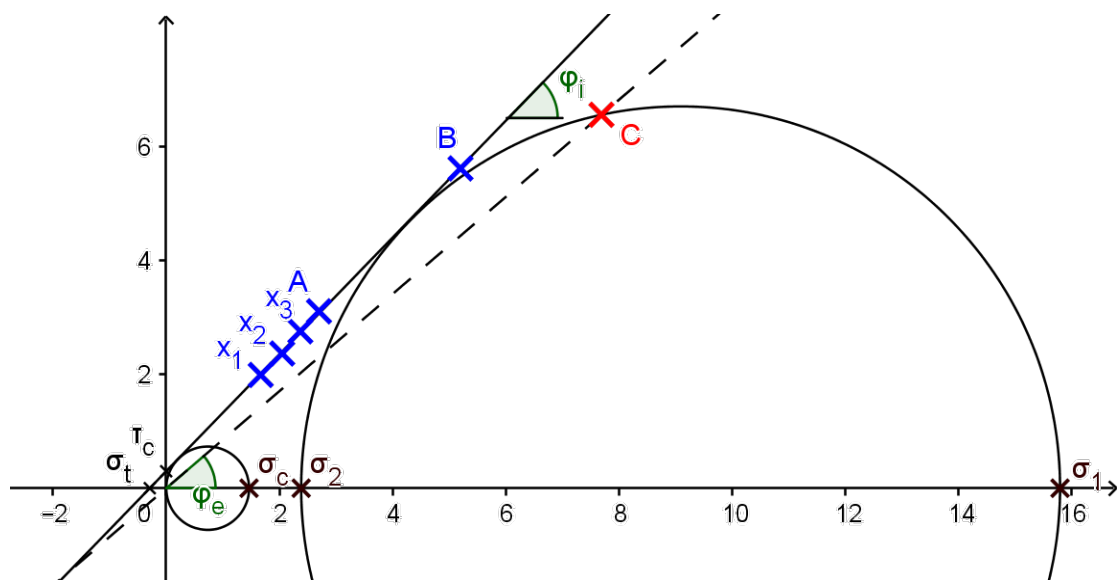
Obr. 47 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou zo závaží B



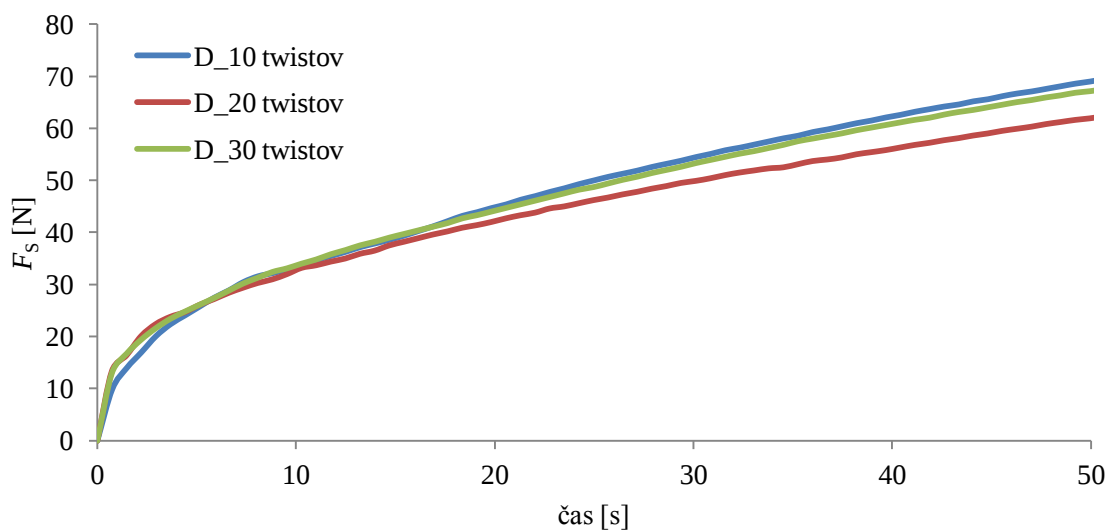
Obr. 48 Priebeh merania pre zistenie počtu twistov zo závaží C

Tab. 13 Vybrané šmykové sily šmykovej skúšky s prekonsolidáciou zo závaží C

závažie	m [kg]	m _{vzorku} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
závažie C	4,925	533,4	0,047 3	7,69	50,45	6,557
závažie B	2,967	531,5	0,046 4	5,20	43,2	5,615
závažie A	1,009	530,2	0,045 8	2,70	23,9	3,106
x ₃	0,752	530,6	0,046 0	2,37	21,2	2,755
x ₂	0,499	530,6	0,046 0	2,05	18,2	2,365
x ₁	0,199	530,6	0,046 0	1,67	15,3	1,989



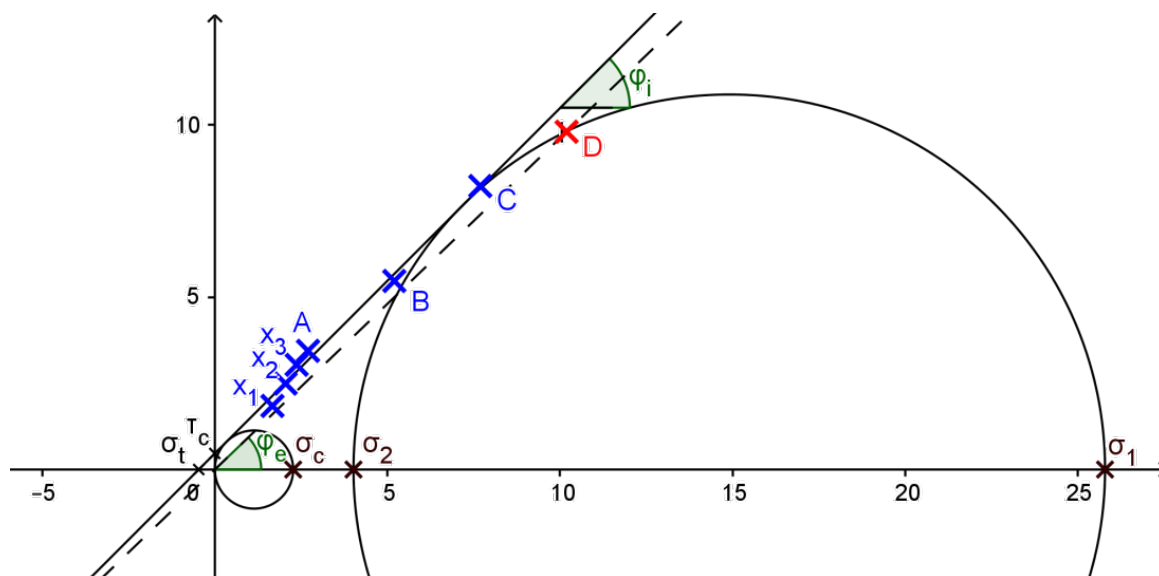
Obr. 49 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou zo závaží C



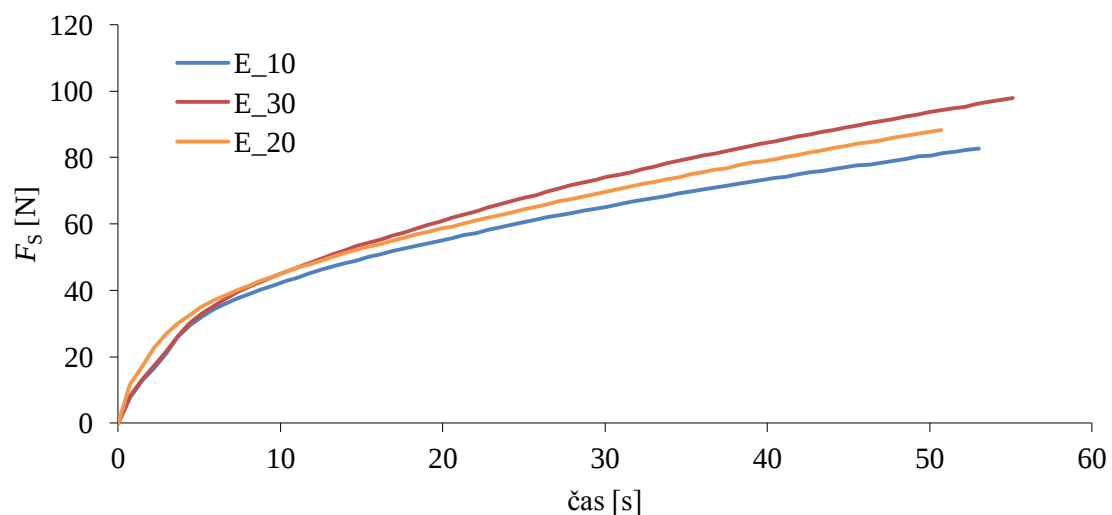
Obr. 50 Priebeh merania pre zistenie počtu twistov zo závaží D

Tab. 14 Vybrané šmykové sily šmykovej skúšky s prekonsolidáciou zo závaží D

závažie	m [kg]	m _{vzorku} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
závažie D	6,882	532,2	0,046 7	10,19	75,43	9,804
závažie C	4,925	530,5	0,045 9	7,69	63,3	8,227
závažie B	2,967	531,5	0,046 4	5,20	42,1	5,472
závažie A	1,009	532,1	0,046 7	2,70	26,5	3,444
x ₃	0,752	531,8	0,046 5	2,37	23,4	3,041
x ₂	0,499	532,1	0,046 7	2,05	19,2	2,495
x ₁	0,199	531,8	0,046 5	1,67	14,2	1,846



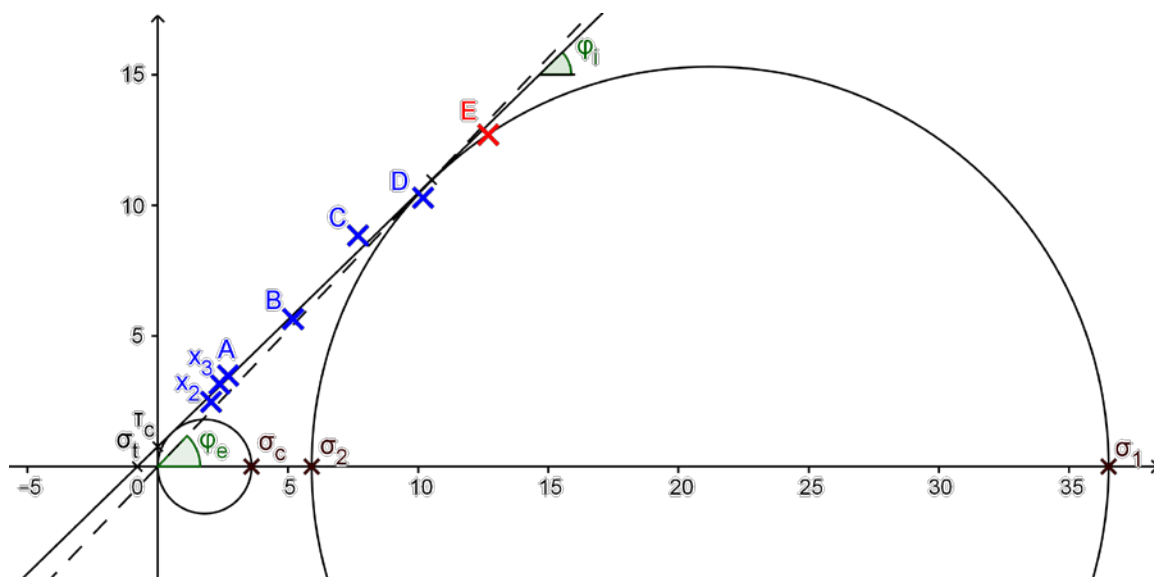
Obr. 51 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou zo závaží D



Obr. 52 Priebeh merania pre zistenie počtu twistov zo závaží E

Tab. 15 Vybrané šmykové sily šmykovej skúšky s prekonsolidáciou zo závaží E

závažie	m [kg]	m vzorku [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
závažie E	8,839	536,1	0,048 5	12,69	97,7	12,698
závažie D	6,882	532,9	0,047 0	10,19	79,15	10,287
závažie C	4,925	532,4	0,046 8	7,69	68,03	8,842
závažie B	2,967	532,3	0,046 8	5,20	43,425	5,644
závažie A	1,009	532,9	0,047 0	2,70	26,8	3,483
x ₃	0,752	532,9	0,047 0	2,37	24,4	3,171
x ₂	0,499	532,9	0,047 0	2,05	19,05	2,476



Obr. 53 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou zo závaží D

8.1.3 Meranie uhlu vonkajšieho trenia

Tab. 16 Data namerané pri meraní uhlu vonkajšieho trenia pre materiál MCC PH101

čas [s]	šmyková sila F_s [N]				
	závažie A	závažie B	závažie C	závažie D	závažie E
0	2,1	5,1	1,6	4,4	4,8
0,735	4,7	8	15,1	10	19,8
1,469	5,2	8,2	15,2	15,9	20,3
2,203	5,6	8,8	15,5	16,7	20,2
2,938	5,6	9,3	15,8	17,7	20,7
3,672	5,9	9,5	15,6	17,3	20,7
4,406	5,3	9,8	15,5	18,3	21,3
5,141	4,7	10,4	15,9	18,1	21,6
5,875	4,9	10,6	16,2	18,2	21,6
6,609	4,9	10,3	16,4	18,4	21,6
7,344	5,2	10,2	15,5	18,1	21,9
8,078	5,8	10,7	16,2	17,9	22,1
8,812	6,3	10	16,3	18,5	22,8
9,547	5,5	10,5	16,4	18,7	22,9
10,281	5,8	10,5	16,3	18,4	23,4
11,015	5,8	10,5	16,2	18,8	23,8
11,749	6,3	10,6	16	19,2	24
12,484	5,5	10	15,9	19,6	24,5
13,218	5,8	10,1	15,7	19,7	24,7
13,952	5,4	10,6	15,9	19,7	25
14,687	5,6	10,7	15,8	19,9	25,2
15,437	5,4	10,7	15,6	20,6	25,7
16,171	5,8	10,5	15,6	20,8	25,8
16,905	5,5	10,1	15,2	20,6	26
17,64	5,2	10,3	15,3	20,8	26,3
18,374	5,2	10,4	15,7	20,3	26,5
19,108	5,2	10,5	15,6	20,5	26,4
19,843	5	10,7	15,4	20,2	26,7
20,577	5	10,2	15,5	20,4	26,7
21,311	5	10,6	15,3	20,3	26,6

Tab. 17 Prepočítané hodnoty vybraných dát pre uhol vonkajšieho trenia pre materiál MCC PH101

závažie	m [kg]	m_{vzorku} [g]	σ [kPa]	F_s [N]	τ [kPa]
závažie E	8,8396	68,9	12,48	29,9	3,89
závažie D	6,8826	68,9	9,98	24,45	3,18
závažie C	4,9255	68,9	7,49	18,07	2,35
závažie B	2,9675	68,9	4,99	12,5	1,62
závažie A	1,0098	68,9	2,50	6,35	0,83

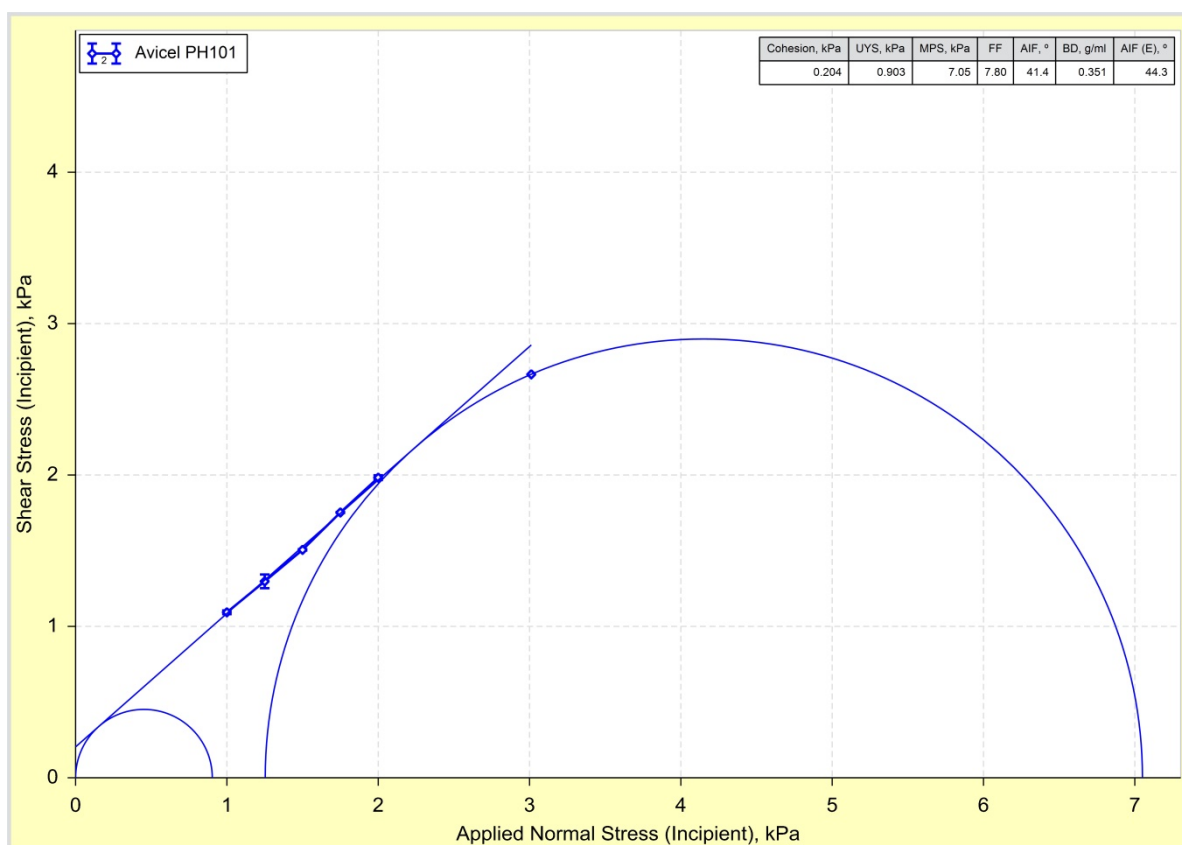
Tab. 18 Data namerané pri meraní uhlu vonkajšieho trenia pre materiál MCC PH102

čas [s]	šmyková sila F_s [N]				
	závažie A	závažie B	závažie C	závažie D	závažie E
0	2,1	0	2,1	0	2,1
0,735	4,7	0,735	4,7	0,735	4,7
1,469	6,2	1,469	6,2	1,469	6,2
2,203	6,6	2,203	6,6	2,203	6,6
2,938	6,6	2,938	6,6	2,938	6,6
3,672	5,9	3,672	5,9	3,672	5,9
4,406	5,3	4,406	5,3	4,406	5,3
5,141	5,7	5,141	5,7	5,141	5,7
5,875	5,9	5,875	5,9	5,875	5,9
6,609	5,9	6,609	5,9	6,609	5,9
7,344	6,2	7,344	6,2	7,344	6,2
8,078	5,8	8,078	5,8	8,078	5,8
8,812	6,3	8,812	6,3	8,812	6,3
9,547	5,5	9,547	5,5	9,547	5,5
10,281	5,8	10,281	5,8	10,281	5,8
11,015	5,4	11,015	5,4	11,015	5,4
11,749	5,6	11,749	5,6	11,749	5,6
12,484	5,3	12,484	5,3	12,484	5,3
13,218	6,2	13,218	6,2	13,218	6,2
13,952	5,7	13,952	5,7	13,952	5,7
14,687	6	14,687	6	14,687	6
15,437	5,5	15,437	5,5	15,437	5,5
16,171	5,2	16,171	5,2	16,171	5,2
16,905	5,5	16,905	5,5	16,905	5,5
17,64	5,6	17,64	5,6	17,64	5,6

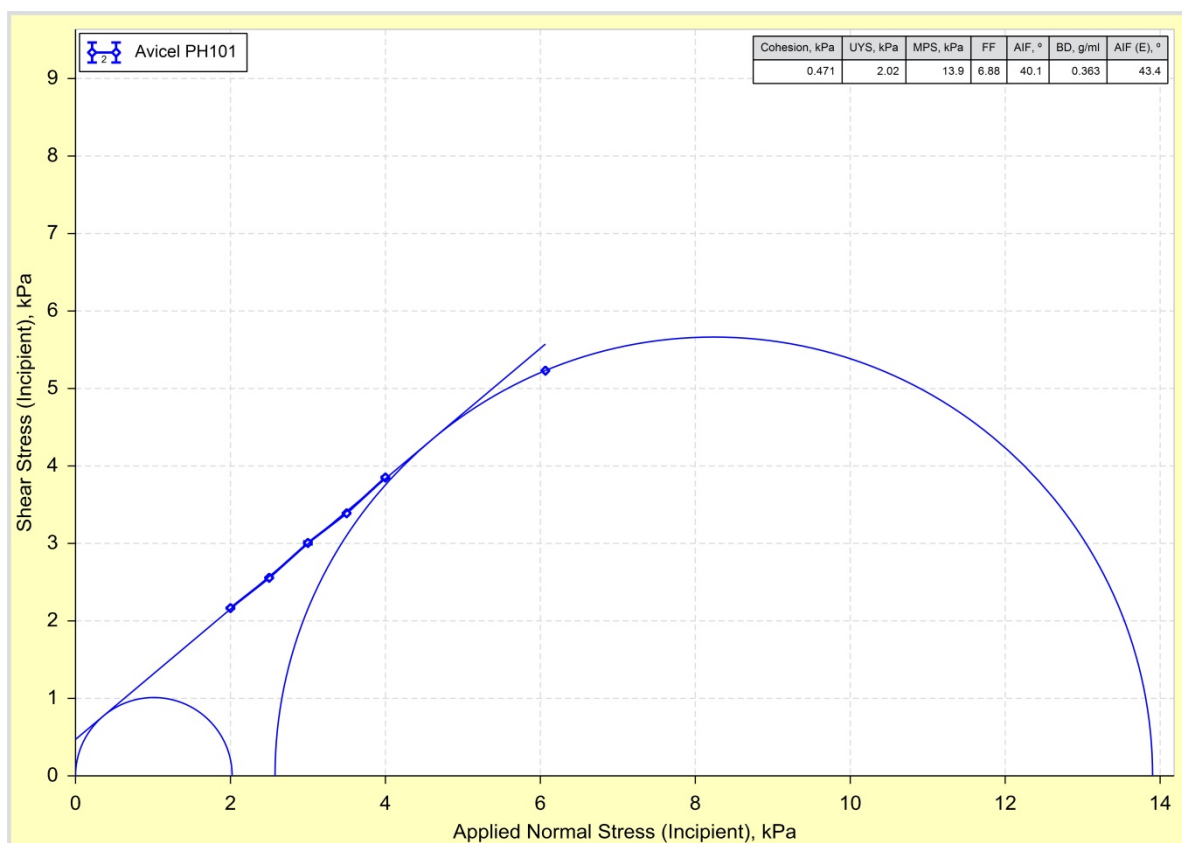
Tab. 19 Prepočítané hodnoty vybraných dat pre uhol vonkajšieho trenia pre materiál MCC PH102

závažie	m [kg]	m vzorku [g]	σ [kPa]	F_s [N]	τ [kPa]
závažie E	8,8396	68,9	12,48	29,9	3,89
závažie D	6,8826	68,9	9,98	24,45	3,18
závažie C	4,9255	68,9	7,49	18,07	2,35
závažie B	2,9675	68,9	4,99	12,5	1,62
závažie A	1,0098	68,9	2,50	6,35	0,83

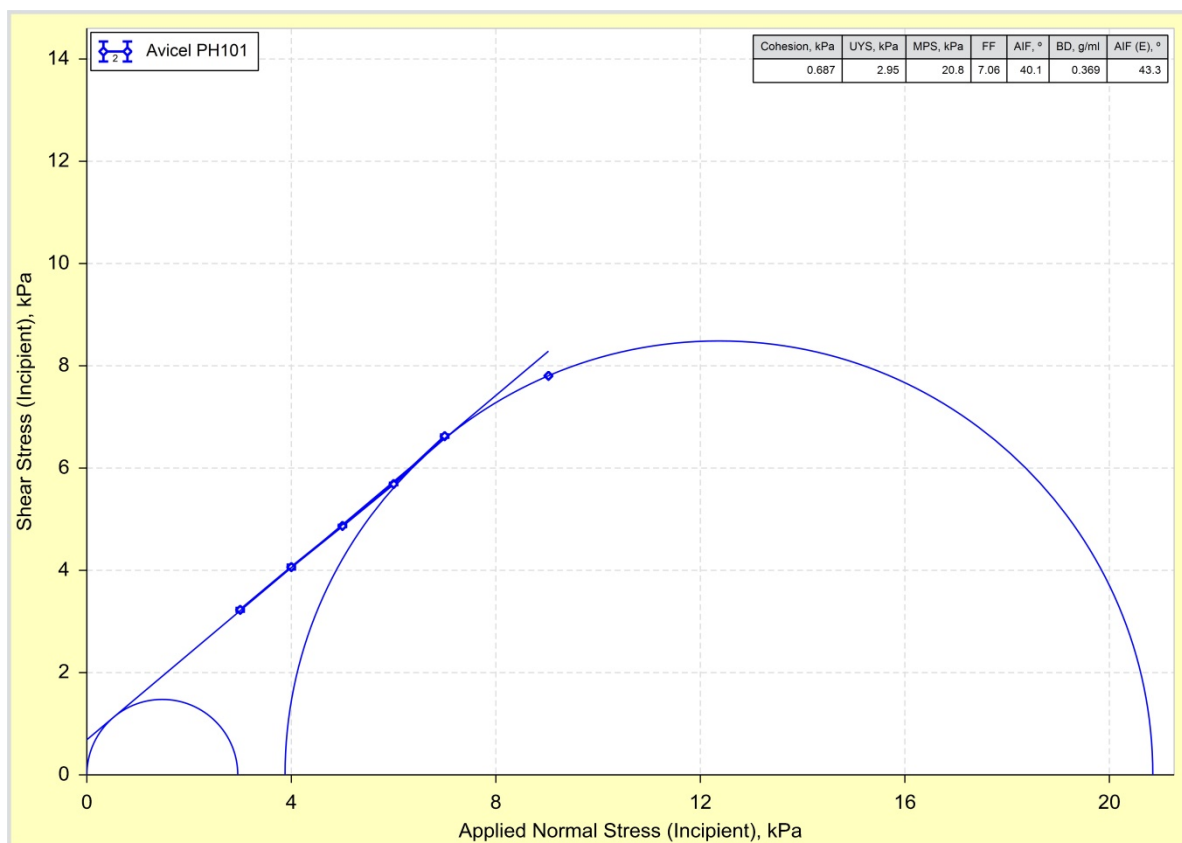
8.2 Namerané hodnoty na prístroji Freeman FT4



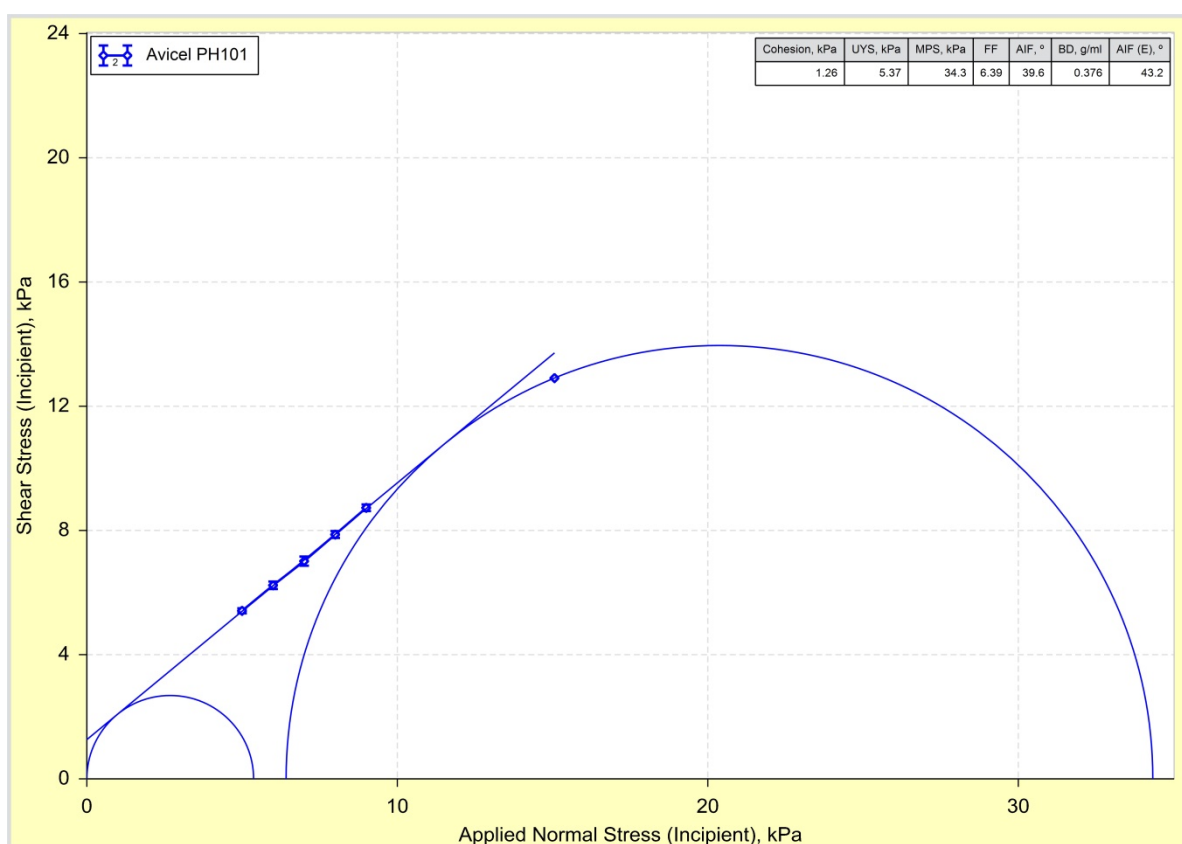
Obr. 54 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou 3 kPa pre materiál MCC PH101



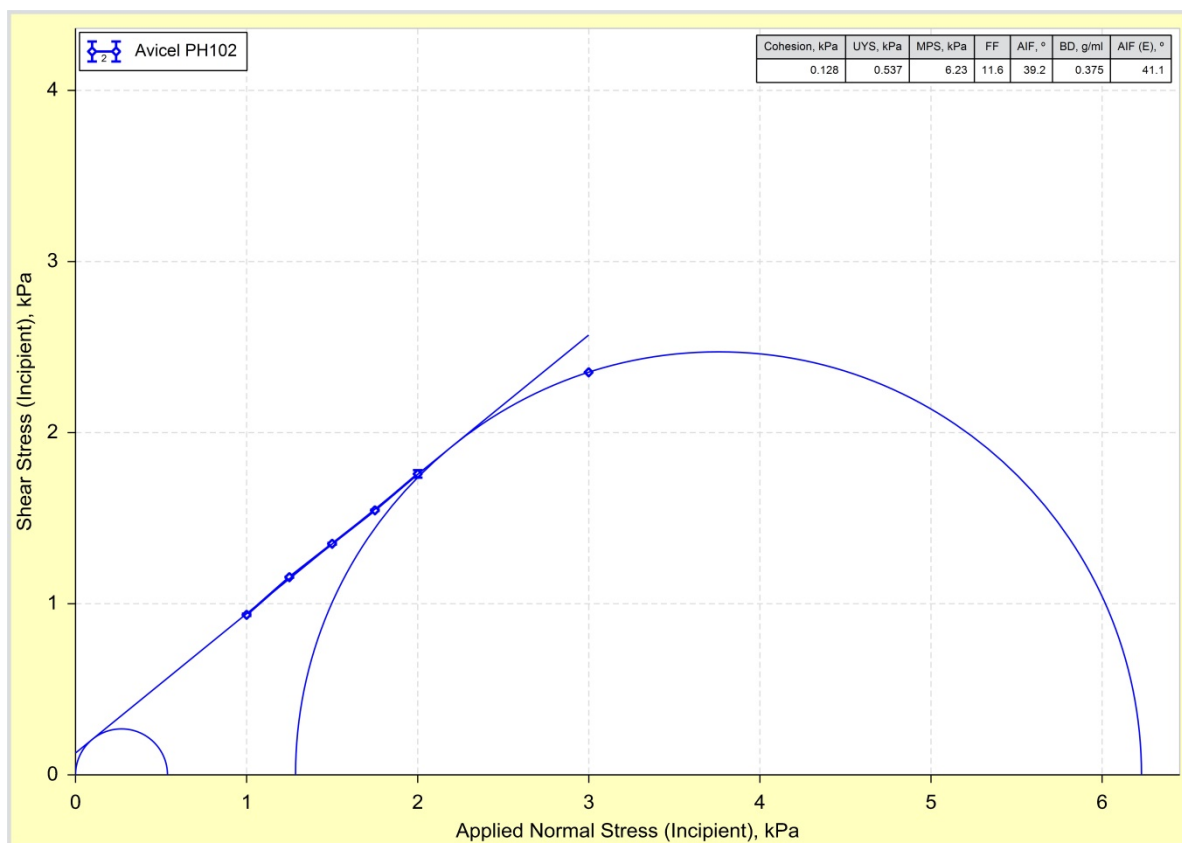
Obr. 55 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou 6 kPa pre materiál MCC PH101



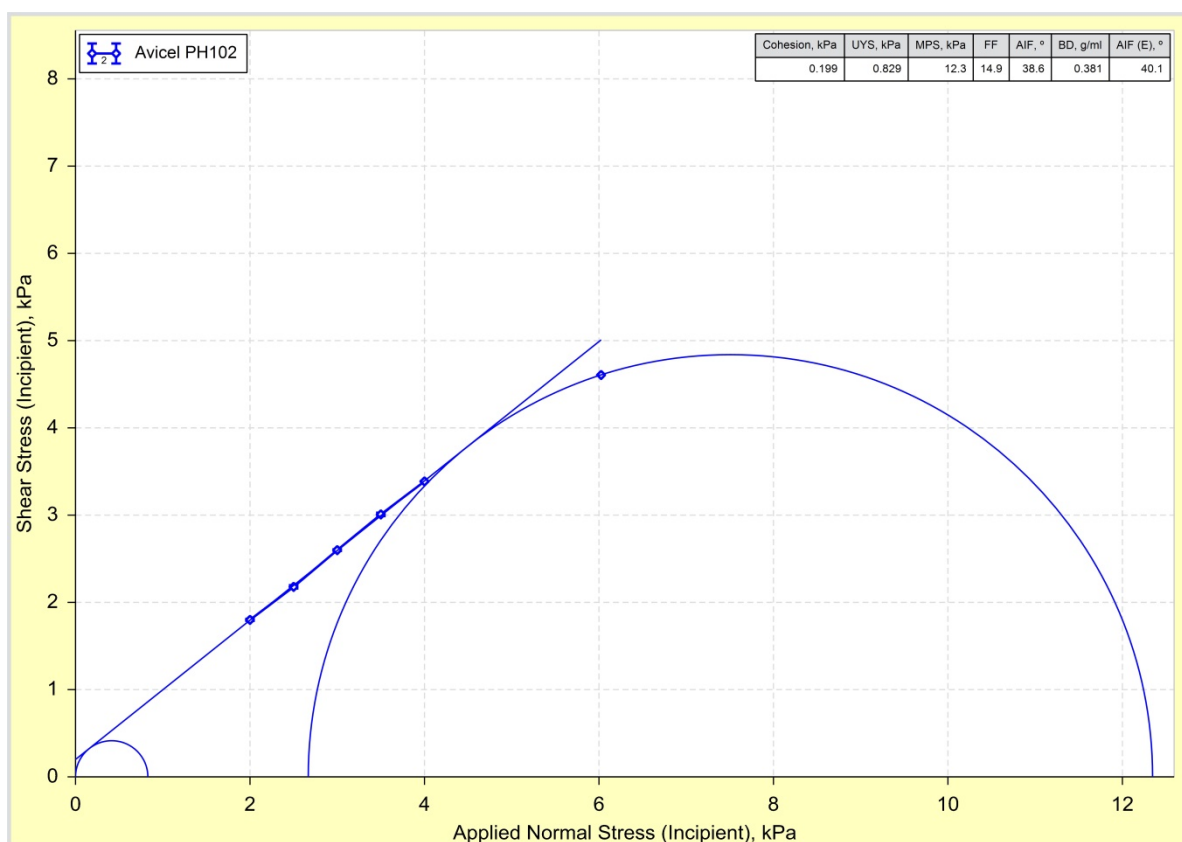
Obr. 56 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou 9 kPa pre materiál MCC PH101



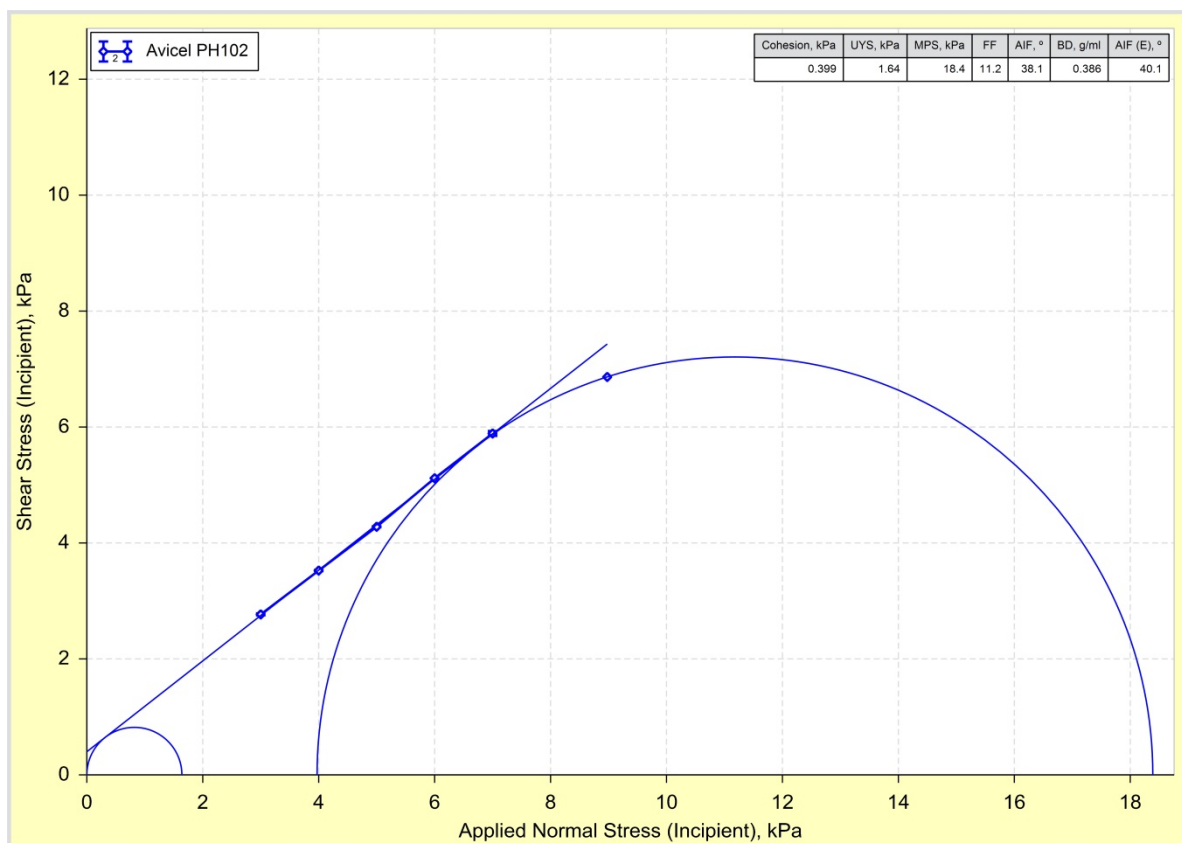
Obr. 57 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou 15 kPa pre materiál MCC PH101



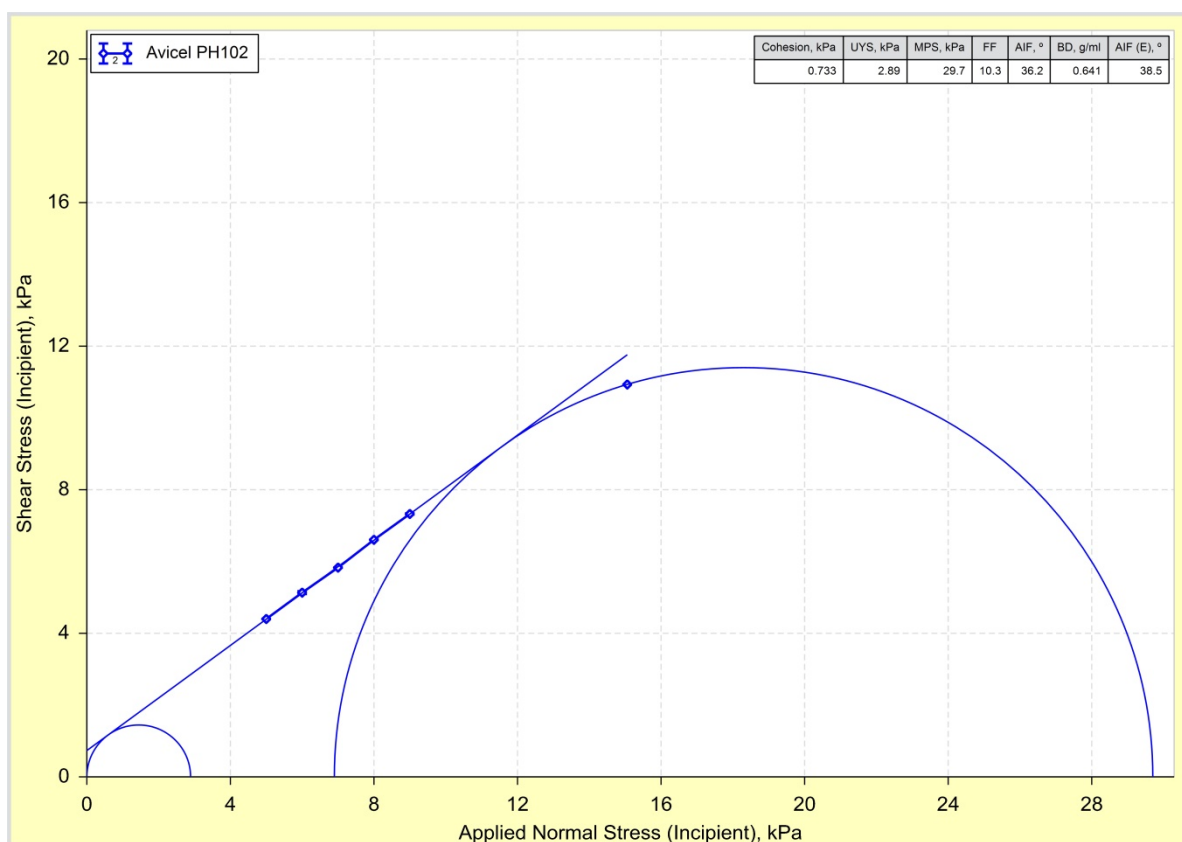
Obr. 58 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou 3 kPa pre materiál MCC PH102



Obr. 59 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou 6 kPa pre materiál MCC PH102



Obr. 60 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou 9 kPa pre materiál MCC PH102



Obr. 61 Medzná krivka s Mohrovými kružnicami s prekonsolidáciou 15 kPa pre materiál MCC PH102

8.3 Správa



Brno University of Technology, Brno

Faculty of Chemistry

expert report:

BULK PROPERTIES OF PYROLYSIS COKE

Authors:

Bc. Csilla Bogyová, Faculty of Chemistry, BUT Brno, CZ

Ing. Pavel Bulejko, Faculty of Mechanical Engineering, BUT Brno, CZ

Doc. Ing. Roman Fekete, Ph.D., STU Bratislava, SK

Ing. Pavel Kejík, Faculty of Mechanical Engineering, BUT Brno, CZ

Ing. Josef Kalivoda, Ph.D., Faculty of Chemistry, BUT Brno, CZ

Ing. Odřej Křištof, Faculty of Mechanical Engineering, BUT Brno, CZ

Ing. Peter Peciar, Ph.D., STU Bratislava, STU Bratislava, SK

Ing. Jakub Tkacz, Ph.D., Faculty of Chemistry, BUT Brno, CZ

Ing. Jaromír Vlasák, Faculty of Chemistry, BUT Brno, CZ

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D., Faculty of Chemistry, BUT Brno, CZ

Supervisor:

Prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc., Faculty of Chemistry, BUT Brno, CZ

Brno, December 2017

INTRODUCTION

Under Order, No SOB0022017 of November 1, 2017, the customer Intecha, Ltd., Argentinská 320/34, CZ 170 00 Praha 7, and the producer the Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 118, 612 00 Brno entered into an economic contract which implies checking the bulk properties of pyrolysis coke of Slovnaft (MOL Groupe).

The substance of the work consists in determination of the following order quantities:

- Bulk Density of the sample of coke;
- Flow properties of particular material – Yield Locus curve – fixed on the basis of Jenike shearing test;
- Coefficient/angle of outer friction between particular material and steel;
- Grain-sizing distribution of particle material;
- The above properties of particular material will be determined for 0%, 50% and 100% humidity.

CONTENTS	<u>page</u>
1. SURVEY OF SAMPLE TREATMENT	68
2. BULK PROPERTIES MEASUREMENT	69
2.1. Bulk Density	69
2.2. Measurement of the bulk properties on Jenike shear device	70
3. OUTER-FRICTION COEFFICIENT MEASUREMENT	72
4. GRAIN - SIZING MEASUREMENT	73
5. HUMIDITY RATING / SORPTION OF HUMIDITY	75
6. ELECTRON MICROSCOPY OF SAMPLE; SURFACE-CHEMISTRY DISPLAY BY ELECTRON PROBE	76
6.1. Electron microscope pictures	76
6.2. Electron probe	77
7. CONCLUSIONS	78
ad chapt. 2.1 Bulk Density	78
ad chapt. 2.2 Bulk properties measured on Jenike	78
ad chapt. 3. Outer-friction coefficient measurement	79
ad chapt. 4. Grain-sizing	80
ad chapt. 5. Humidity rating and Humidity sorption	80
ad chapt. 6.1 SEM Pictures	80
ad chapt. 6.2 Electron probe	80
REFERENCES	81
SUPPLEMENTS	82
SUPPLEMENTS 1 – 4: Record of Yield Locus curve of shearing stresses measurements for 0 – 15% H ₂ O materials	82 - 97
SUPPLEMENTS 5 – 8: Record of outer-friction coefficient measurement for 0 – 15% H ₂ O materials	98 - 103
SUPPLEMENT 9: Evaluation of the all coefficients of outer friction measuring	104 - 105
SUPPLEMENT 10: Evaluation of particle surface by the Oxford-Instruments electron probe	106 - 108

1. SURVEY OF SAMPLE TREATMENT

a) The material delivered for bulk behavior checking – pyrolysis coke – was delivered by the customer in the quantity of three 20-litres tin vessels. This material was sampled by the customer from different places of the cyclone separation vessel, see Fig.1, and subsequently, by our team, homogenized in a drum mixer (Fig.2) into a single sample of 52 kg total mass, which was gradually measured and treated.

b) The sample delivered with its 10,7 % humidity was measured for bulk behavior (see Chapter 2) and outer-friction coefficient (see chapter 3)..

c) Then the sample was dried in a tray dryer in a layer of 8 mm under temperature of 120°C for 2 hours.

d) When the dried-up material cooled down, samples were taken for measuring grain-sizing (see Chapter 4), picturing the material surface in electron microscope (SEM), and exploring the chemical quality of the surface by the electron probe (see Chapter 6).

e) The dried-up material was then put to the test of moistening by air of 100% relative humidity under different temperatures (see Chapter 5).

f) The dried-up material was „artificially“ moistened in a homogenizer to levels adequate to the sequence of humidity content 0%, 5%, 10%, 15% and 18%.

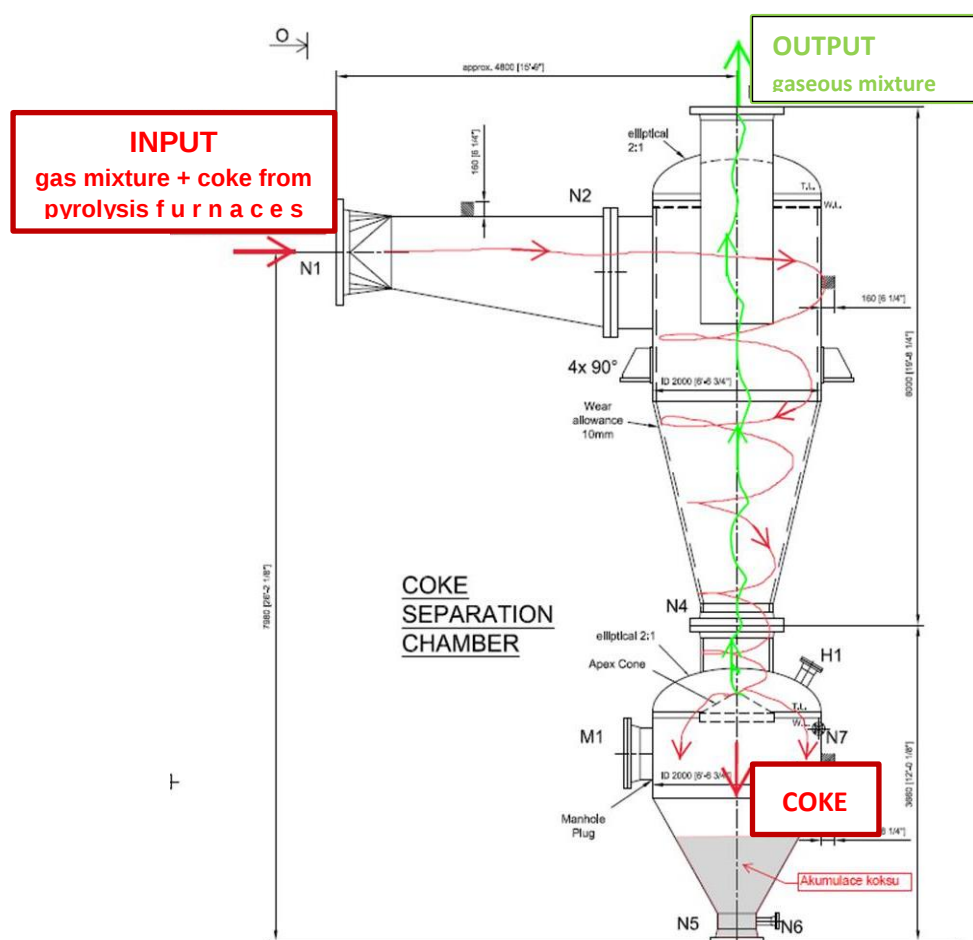


Figure 1: Scheme of coke separation in production line



Figure 2: Samples homogenization

2. BULK BEHAVIOUR MEASUREMENT

2.1 Bulk Density

Bulk mass is a technological parameter primarily depending on consolidation processes in the material under normal pressures of its treatment: we specify this parameter through measurement on Jenike shear device (see Chapter 2.2 and Fig.3 and Fig.4). Considering the evaluation cycle of shear properties of the material and the fact that the entire cycle of these measurements was repeated twice, the values of the bulk density were specified 32 times for each humidity content, and the range of the recorded values was given in Tab.2.

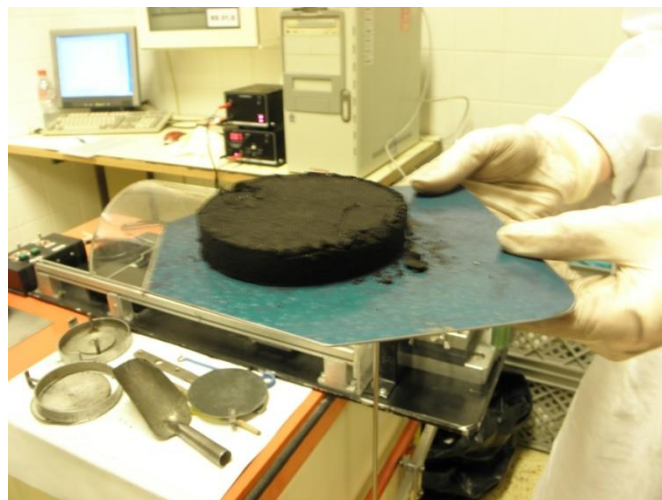


Figure 3: Bulk density measurement of cohesive samples after normal stress consolidation

Values of Bulk Density recorded by our team are given in Tab.1.

Tab. 1: Bulk density as function of standard pressure and method of consolidation

Material	Specific Density	Porosity	0 % H ₂ O	5 % H ₂ O	10 % H ₂ O	15 % H ₂ O
Bulk Density (kg/m ³)	1 798	0,548	736 – 803	755 - 998	826 - 943	851 – 1 017
Tapped Density (kg/m ³)	--	--	1 150 – 1 203	1 199 – 1 212	1 185 – 1 298	1 202 – 1 293

2.2 Bulk properties measurement on Jenike shear device

Bulk properties measurement on Jenike shear device corresponds to the ASTM-D-6128-Jenike-Shear-Tester-Standard, See [lit 1] [lit 2] [lit 3] and Fig.4.



Figure 4: Measurement on Jenike shear device

Tab.2: Evaluated parameters to determine Flow Functions of all measured materials

vlhkost'	σ_c [kPa]	σ_1 [kPa]
15%	4,05	7,96
	4,74	10,82
	6,45	15,22
	7,71	18,36
10%	4,13	7,43
	4,74	10,79
	4,63	10,13
	6,72	18,87
5%	4,36	7,67
	4,86	12
	5,58	15,08
	6,37	18,79
dried	0,86	12,9
	1,02	15,26
	1,18	18,33
	1,41	25,18

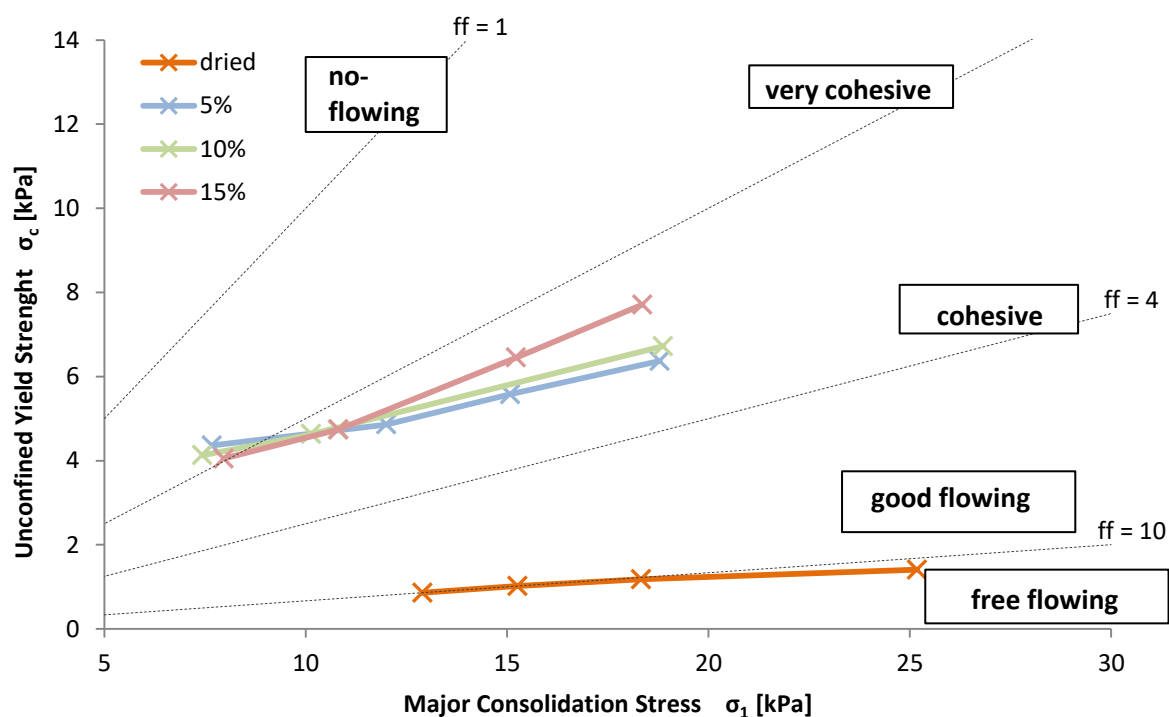


Figure 5: Flow Functions

A complete survey of the measured and evaluated data for specifying the Flow Functions are given in Tab.2, Fig. 5 and Supplements 1 to 5.

3. MEASUREMENT OF THE OUTER-FRICTION COEFFICIENT

Measurement of the outer friction coefficient corresponding to the force scheme in Fig.6 implies that it is rather difficult to universally evaluate the force stress of a particular sample.

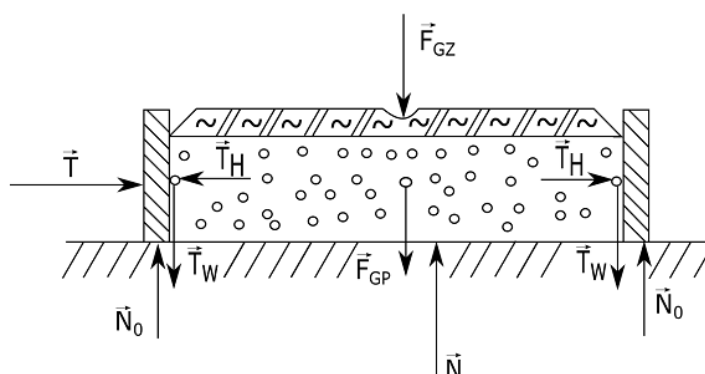


Figure 6: The force pattern of particulate material loaded by normal forces in the process of the external friction coefficient measuring

The outer-friction coefficient measurement was done on Jenike device (See Fig.7). On the right side of the figure is the cell filled with measured particulate material, which is loaded by normal forces by a scale of weights. The left side of the figure shows the horizontal movement mechanism of the measuring cell that runs along the measured sample of particulate material on a defined surface of the steel sheet when recording the frictional forces required for the movement of the cell.

The steel material on which the coefficient of external friction of the pyrolysis coke was measured was chosen from the 2 mm steel sheet 1.4435 - AISI 316L (DIN 2 Ni Mo 18 14 3, ČSN 17 350) cold rolled, which represents the standard construction material for the apparatus of chemical industry. Selected surface of material: matte surface.

Estimated motion of the cell: 4 mm / min, range of normal stress: 2.75; 5.24; 7.74; 10.23 and 12.75 kPa. Revision repetition of the measurement: 3 times.

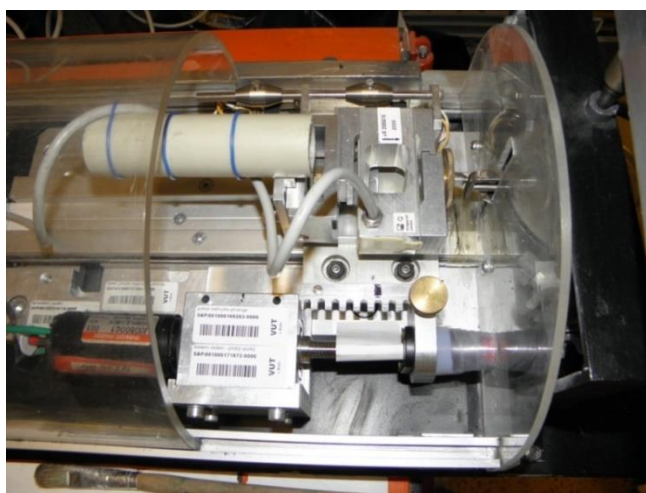


Figure 7: Measurement of the external friction coefficient on the Jenike shear box

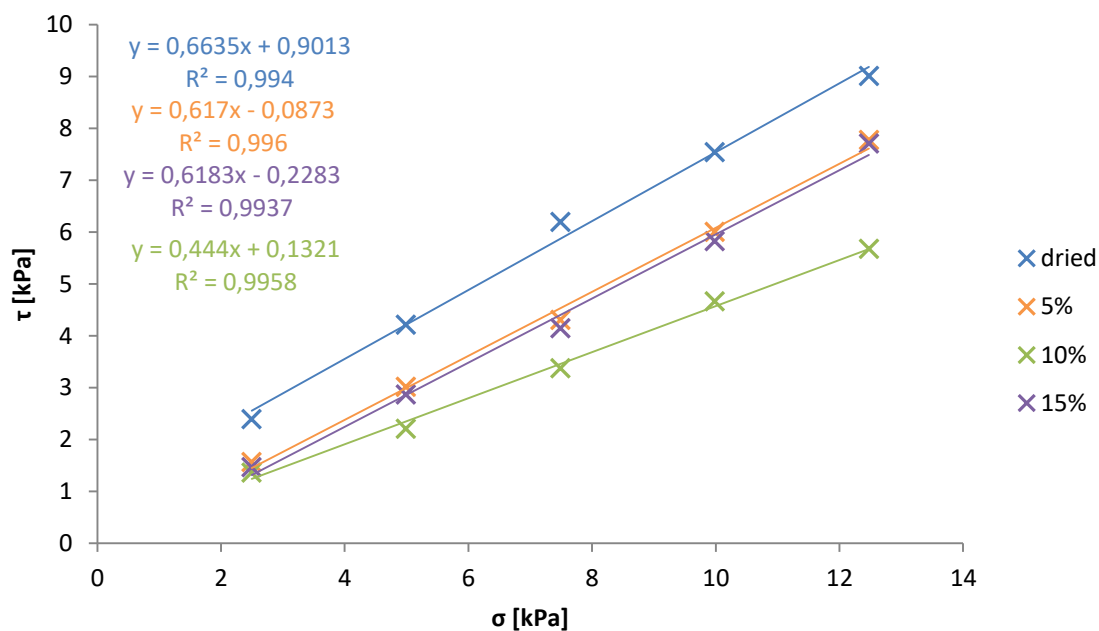


Figure 8: Dependence of the coefficient of external friction on particulate material moisture

Tab. 3: Dependence of the coefficient of external friction on particulate material moisture

Material	0% H ₂ O	5% H ₂ O	10% H ₂ O	15% H ₂ O
Angel of external friction [°]	33,56	31,67	23,94	31,73

Detailed results of the outer friction coefficient measurement are given on Fig. 8, Tab. 3 and in Supplements 5 to 9.

4. GRAIN-SIZING

Grain sizing was determined in "dry" mode on the Malvern, Mastersizer 2000 laser instrument after drying the sample in a standard manner with a differential grain-sizing curve. To obtain more accurate data on grain-sizing fractions of the material particles less than 0.5 mm, this material was separated into 0.5 mm mesh and the fine fraction was re-measured on the grain-sizer in parallel - see the „red colour“ record. See Fig.9.



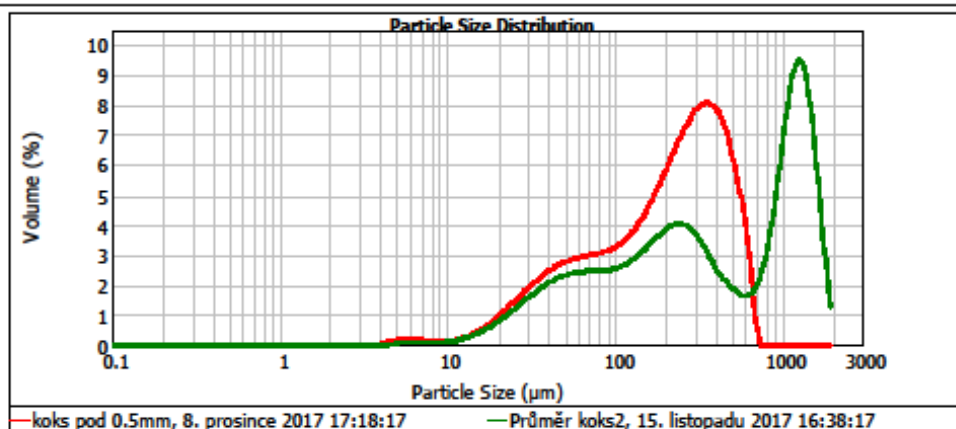
MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name: Průměr koks2	SOP Name:	Measured: 15. listopadu 2017 16:38:17	
Sample Source & type: Supplier	Measured by: Mastersizer	Analysed: 15. listopadu 2017 16:38:18	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged		
Particle Name: Black pigment	Accessory Name: Sirocco 2000	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 1.680	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 2000.000 μm	Obscuration: 3.60 %
Dispersant Name: Dry dispersion	Dispersant RI: 1.000	Weighted Residual: 2.031 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0146 %Vol	Span : 4.129	Uniformity: 1.41	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.049 m^2/g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 122.410 μm	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 607.526 μm	

d(0.1): 44.658 μm **d(0.5):** 336.397 μm **d(0.9):** 1433.716 μm



— koks pod 0.5mm, 8. prosince 2017 17:18:17 — Průměr koks2, 15. listopadu 2017 16:38:17

Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.006	0.00	11.482	0.18	120.226	2.58	1258.025	8.34
0.011	0.00	0.120	0.00	1.250	0.00	13.183	0.18	136.098	2.84	1445.440	8.16
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.00	15.138	0.28	158.480	3.15	1650.587	2.87
0.015	0.00	0.158	0.00	1.690	0.00	17.378	0.40	181.870	3.43	1905.461	0.52
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.00	19.963	0.81	208.890	3.62	2187.782	0.00
0.020	0.00	0.200	0.00	2.188	0.00	22.000	1.05	230.883	3.41	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.00	26.303	1.29	275.423	2.98	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.00	30.200	1.53	316.228	2.43	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.00	34.674	1.75	363.078	1.98	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	0.00	39.811	1.94	418.889	1.86	4385.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	0.02	45.700	2.08	478.830	1.48	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.470	0.00	5.012	0.06	52.481	2.17	540.541	1.65	5754.300	0.00
0.052	0.00	0.550	0.00	5.754	0.08	60.256	2.22	600.957	1.85	6606.034	0.00
0.060	0.00	0.631	0.00	6.607	0.08	69.183	2.23	724.436	2.44	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.00	7.596	0.07	79.433	2.24	831.764	4.12	8709.836	0.00
0.079	0.00	0.832	0.00	8.710	0.08	91.201	2.28	954.903	6.45	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.965	0.00	10.000	0.11	104.713	2.30	1098.478	8.33		
0.105	0.00	1.006	0.00	11.482	0.11	120.226	2.58	1258.025	8.33		

Operator notes: Average of 3 measurements from koks Slovnaft

Figure 9: Grain-sizing of the homogenized sample of pyrolysis coke

5. HUMIDITY RATING AND MOISTURE SORPTION

The material humidity was examined on 10-gram samples in a standard method using a drying chamber at 120°C/1hour. Sorption properties of the materials were measured on a desiccator, see Fig.10, where the samples – after homogenization – were exposed to 100% air humidity at temperatures of 20, 40, 60, 80, 90, 95 and 100°C. Samples for sorption measurement were poured into Petri dishes alternately in 2, 4, 6, 8, 10 mm layers and exposed in the desiccator by humid air mass for 24 hours. The sorption results are given in Tab. 4.



Figure 10: Measurement of sorption properties of samples by air humidity in the desiccator

Tab.4. Humidity sorption in dried-out pyrolysis coke during 24-hour exposition by air mass containing 100% relative humidity at the given temperatures.

Temperature [°C]	20	40	60	80	90	95	100
Absorbed moisture [%]	--	--	--	--	--	--	0,34

6. ELECTRON MICROSCOPY OF SAMPLES; SURFACE-CHEMISM
DISPLAY BY AN ELECTRON PROBE

6.1 Electron-microscope pictures (SEM)

The Zeiss EVO LS10 scanning electron microscope was used.

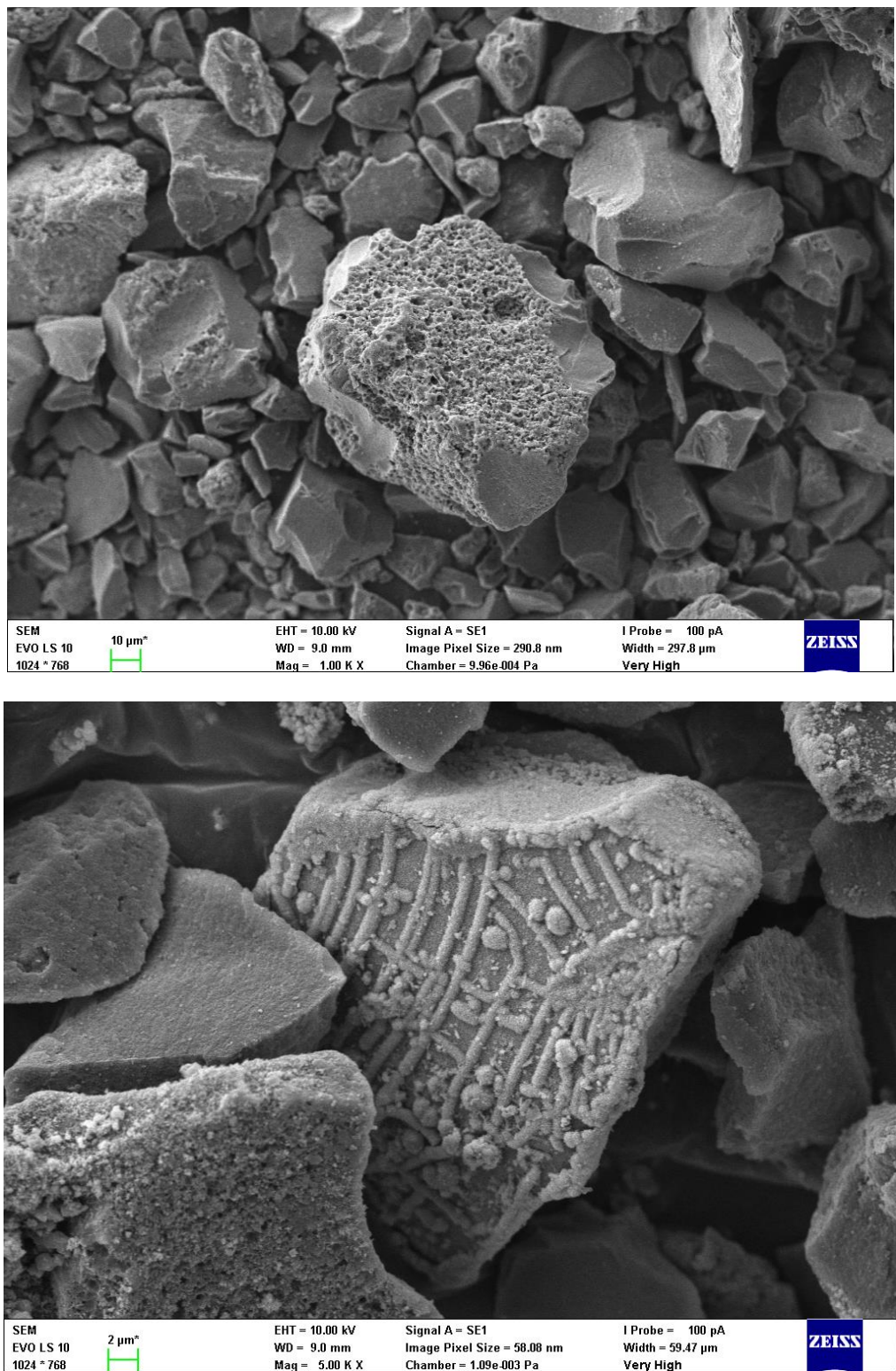


Figure 11: SEM pictures at magnification 1 000x and 5 000x

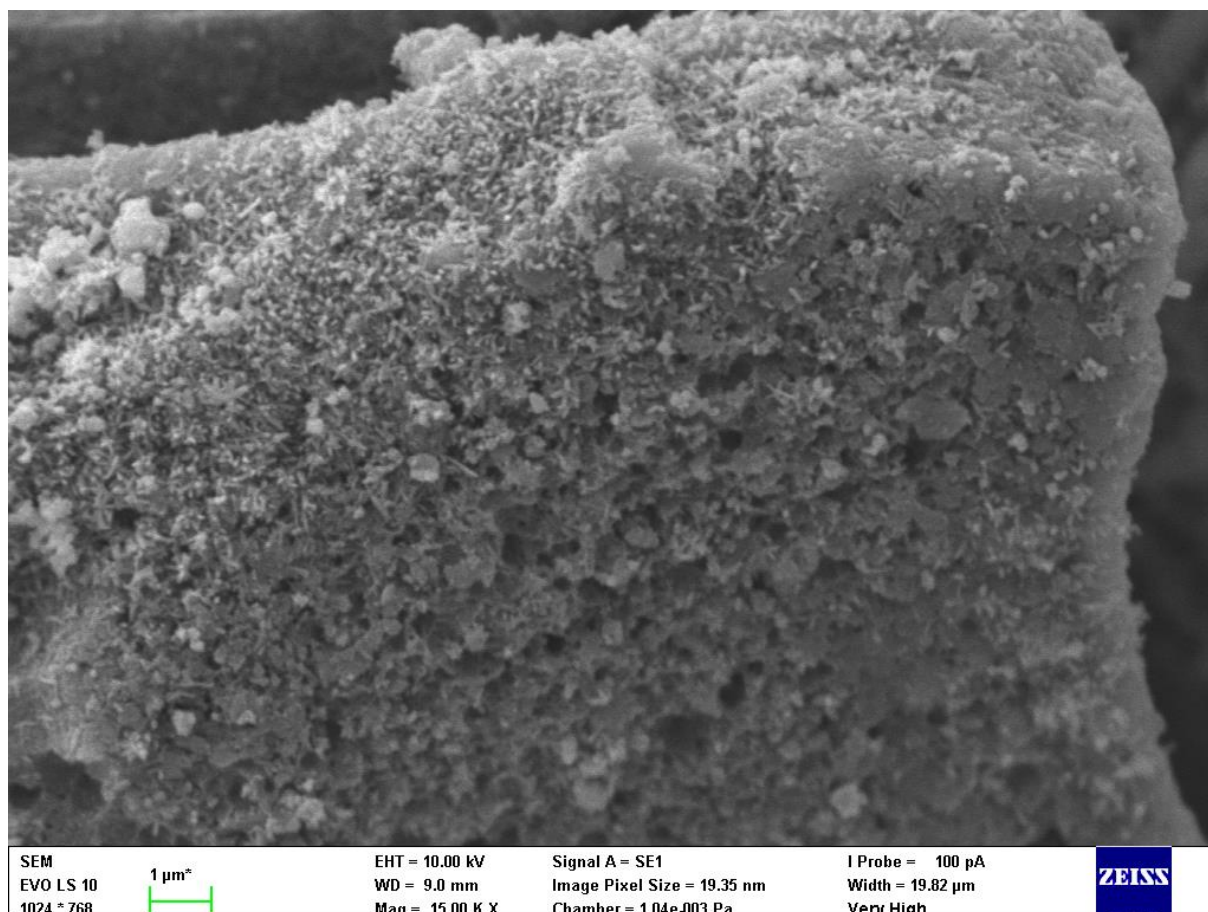


Figure 12: Coke surface SEM, magnification 15 000x

6.2 Electron probe

To extend our view of pyrolysis-coke hydrophobic behavior, we tested the surface chemism of the material by an electron probe. See Supplement 10.

The first picture, Fig.33 in Supplement 10 shows the overall SEM picture of the examined area, whereas Fig.34 shows the overall picture of electron detection by the EDS Layered Image method in the element scale of Ni, Mn, Si, S, Al, Cr, O, Fe, C, the subsequent 6 photographs Fig.35 – Fig.40 displays the results of EDS analysis for selected elements C, O, Fe, Mn, Ni, S, and the last picture Fig.40 quantifies the occurrence of all examined elements in graphic dependence.

7. CONCLUSIONS

ad chapter 2.1 Bulk Density

Dispersion of the measured bulk-density values in samples with 0% H₂O, presented in Tab.1 and also shown in the m_s data in Supplements 1 – 9, is relatively frequent in materials involving high polydispersity, such as the present coke, up to 10% level. In addition, it indicates a lower effectivity of the drum mixer used in this particular case as well, probably. Dispersions of measurement results in the area of taped-density samples involving humidity certainly gives more evidence of a considerable range of normal stresses used in the measurement process of Jenike device.

ad chapter 2.2 Bulk properties measurement on Jenike shear device

See also Supplements 1 – 4. Record of shear-stress measurements in 0 – 15% H₂O materials. Tab.2 Evaluated parameters for indicating the flow functions of all measured materials shows the fundamental quantities occurring in the evaluation of the bulk behavior by means of flow function, which is presented in Fig.5.

As Fig 5 shows, the flow factor ff in a dry material is within values close to $ff = 10$, which represent bulk properties on the level of transition between “free flowing” and “well flowing” substances. In coke with the content of humidity within the measured area of 5% - 15% H₂O the flowing ability of these materials gets slightly worse but these materials generally move in the area of $ff \geq 4$, which represents the limit of substances slightly more flowing than those classified as “cohesive”. Only the coke with humidity content of 15% H₂O has the bulk properties under normal stress level higher than $\sigma_1 = 10 \text{ kPa}$ in the sphere of “very cohesive” substances.

At his stage, after bulk-behavior measurement of the material, it would be possible to check and, if necessary, to adapt the outflow opening of the pyrolysis coke separation cyclone and the angle of the cyclone discharge part so that they correspond [e.g. Lit.4] to the relations:

$$d_{min} = \frac{(m+1) \cdot \sigma_c \cdot \sin 2(\phi_w + \theta)}{\rho_{bulk} \cdot g} ; \quad (1)$$

where :

- m [-] : coefficient that acquires values of "1" for the conical stack
- σ_c [N/m²] : Unconfined Yield Strength (See Table 2)
- ϕ_w [°] : External friction angle (See Table 3)
- θ [°] : Slope angle of the hopper (measured from verticals)
- ρ_{bulk} [kg/m³] : Bulk Density (See Table 1)
- g [m/s²] : Gravitational constant

$$\vartheta \leq \frac{1}{2} \left[180 - \arccos \left(\frac{1 - \sin \varphi_e}{2 \cdot \sin \varphi_e} \right) - \varphi_w - \arcsin \left(\frac{\sin \varphi_w}{\sin \varphi_e} \right) \right] ; \quad (2)$$

where :

φ_e [°] : Effective angle of internal friction

In our opinion, however, the process of pyrolysis-coke bulk behavior in the separation cyclone is relatively more complicated than our particular system measurement using the material that was delivered to be measured. Therefore, it would be of very little purpose to devise adjustments of the separation cyclone.

Apparently, problems can be found in the following facts:

- the coke is separated at temperatures ca 350°C and relatively slowly cooled under gradual precipitation of a part of gaseous phase into liquid phase which, under further cooling and subsequent drying, passes to surface crystalline layers, as can be seen in scan pictures Fig. 11 – 12 and Fig. 33 – 41;
- crystalline layers partially develop already during the cooling of the material in cyclones;
- the liquid-phase mother layer which gives existence to crystalline solid phase on the particle surface, possesses evidently a higher adhesive strength than the residual liquid phase on the coke particles in ca 20°C;
- the bonds that developed inside the crystalline phase on the coke-particles surface under cooling and also formed mutual bridges between coke particles, did not occur any more during the measurement of shear behavior on Jenike device because the initial pre-skid, a part of material consolidation during the measurement, is likely to „tear off“ these bridges.

This hypothesis could certainly be checked by measuring the material “in situ” at gradual cooling of the pyrolysis-coke particular system from temperatures on the level of 350°C to the temperature of the final cooling, but there is currently no adequate experimental device.

ad chapter 3. Outer –friction coefficient measurement .

See also: Supplements 5 – 8 Records of outer-friction coefficient measurement for materials 0 - 15 % H₂O and Supplement 9 Evaluated data of outer-friction coefficient measurement.

Tabular values and diagrammatic representation of the outer-friction coefficient measurement are given in Fig 8 and in Tab.3. Worthy of note is the anomaly in measuring 10% humidity material which displays a lower coefficient than that of either dry material or that of 5% or 15% humidity material. The recorded values of the coefficient were checked by a repeated measurement and the results were confirmed.

This effect may be explained by the following fact: For 10% humidity material, our team used the original material delivered by the customer (containing exactly 10,7 % H₂O) while further materials to be measured were taken from dried-up original material, which was afterwards altered to contain 5% and 15% H₂O respectively. Due to the process of drying and

subsequent moistening, the procedure probably did not result in the surface identical to the original material.

ad chapter 4. Grain-sizing measurement

Even if the scanning range of the granulometer was set from the limit of 0,02 μm on, the beginning of the grain-sizing curve start to record particle-sizes higher even by two orders. Pyrolysis coke certainly contains submicron fractions but the essential quantity of this fraction is carried out of the cyclone on further filters, so there only remained a minimal quantity of this fraction in the material. The absence of the submicron fraction is also confirmed by SEM pictures, Fig. 11 and 12.

ad chapter 5: Humidity rating and humidity sorption

After drying of a raw sample of pyrolysis coke delivered by the customer, the material surprisingly started to display a highly hydrophobic surface. As shown in Tab.4, a very faint catching of water vapor on material surface begins only at temperatures of the boiling point under normal pressure. Due to the fact that higher temperatures result in forming adsorbed water, we can assume that, with increasing temperature, Gibbs' carbon-surface energy is changed to the disadvantage of the coke-surface hydrophoby; thus the increasing temperatures above 100°C make the vapor sorption more distinctive. Water-soluble coke-fragments will develop, by solution in water, a mother lye, from which then, during the procedure of drying and cooling the material, the sorbed water will be released and crystalline coating will form on the coke surface. Water released off the coke surface by drying and cooling is partly drained away beyond the process and partly remains in the material in the form of humidity kept within the coke by capillary forces.

ad chapter 6.1 : Electron microscope pictures (SEM)

SEM helped identifying the grain-sizing proportion of ultrafine fractions and showed the presence of crystalline fraction on the surface of pyrolysis coke particles, which has impact on shear properties measurement, on outer-friction coefficient measurement, and also on sorption abilities and drying process of this material.

ad chapter 6.2 Electron probe

See also Supplement 10. Particle surface evaluation by the Oxford-Instruments electron probe. This chapter indicates what materials the pyrolysis coke consists of, and shows what soluble materials settle on pyrolysis coke surface by the process of carbonization.

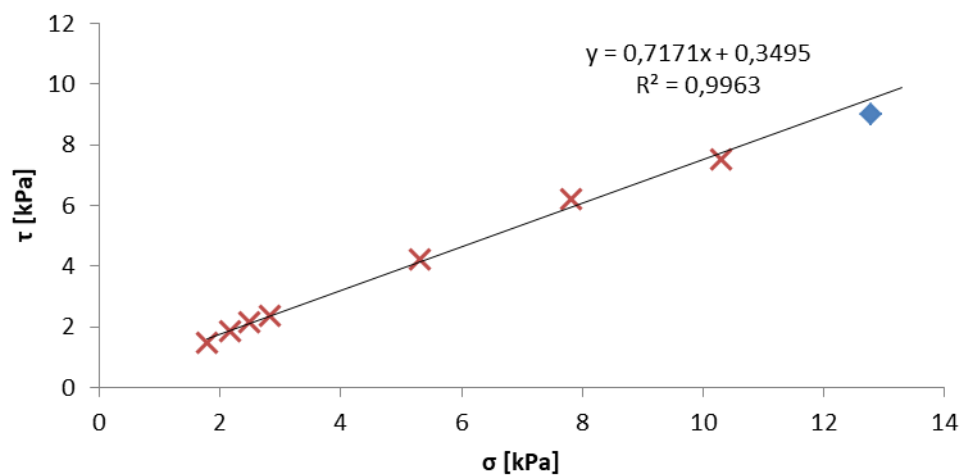
REFERENCES

1. ASTM-D-6128-Jenike-Shear-Tester-Standard
2. Wei Chen, Allan Roberts, Kenneth Williams, Jeremy Miller, Jens Plinke: On uniaxial compression and Jenike direct shear testings of cohesive iron ore materials, *Powder Technology* 312 (2017) 184 – 193
3. Tomas Sverak, Pavel Bulejko, Csilla Bogyova, Ondrej Kristof, Pavel Kejik, Josef Kalivoda and Katerina Mayerova: Bulk properties of instant beverages powders as a function of powders quality, *PGBSIA 2016, 2nd International Conference on Powder, Granule and Bulk Solids*, December 1-3, 2016, Jaipur (Rajasthan), India
4. http://www.mvt.ovgu.de/mvt_media/Vorlesungen/Lecture_SFPS/Folien_SFPS_4.pdf

SUPPLEMENTS

Supplement 1 – Shear stress measurements for the material 0 % H₂O

	m [kg]	d [m]	h [m]	V [m ³]		
shear bowl	0,3164	0,1	0,019	0,000149		
shear ring	0,1136	0,1	0,016	0,000126		
shear cap	0,098	0,099	0,0002			
hinge	0,8493					
A [m ²]	0,007694					
30 twists		Consolidation E				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
weight E	8,8396	726,4	0,1355	12,80	69,3	9,007
weight D	6,8826	733,5	0,1387	10,31	58	7,538
weight C	4,9255	735,9	0,1398	7,81	47,67	6,196
weight B	2,9675	726,9	0,1357	5,31	32,4	4,211
weight A	1,0098	726,9	0,1357	2,81	18,4	2,391
x ₃	0,7528	731,2	0,1377	2,49	16,73	2,174
x ₂	0,4999	731,2	0,1377	2,17	14,4	1,872
x ₁	0,1996	731,2	0,1377	1,78	11,5	1,495

Figure 13: Yield Locus for material of 0% H₂O and $\sigma_1 = 12,80$ kPa

Supplement 1 – Shear stress measurements for the material 0 % H₂O (continuation)

20 twists		Consolidation D				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	F _s	τ [kPa]
weight E				x		y
weight D	6,8826	728,4	0,1364	10,31	50,9	6,616
weight C	4,9255	730,5	0,1374	7,81	43,03	5,593
weight B	2,9675	729	0,1367	5,31	30,25	3,932
weight A	1,0098	734,1	0,1390	2,81	19	2,469
x ₃	0,7528	728,4	0,1364	2,49	14	1,820
x ₂	0,4999	728,4	0,1364	2,17	13,8	1,794
x ₁	0,1996	728,4	0,1364	1,78	11,3	1,469

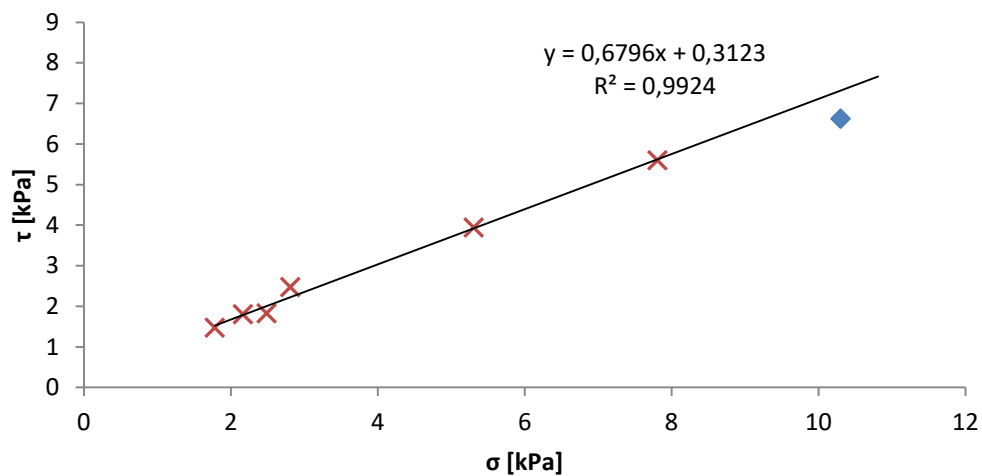


Figure 14: Yield Locus for material of 0% H₂O and $\sigma_1 = 10,31$ kPa

Supplement 1 – Shear stress measurements for the material 0 % H₂O (continuation)

20 twists		Consolidation C				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	F _s	τ [kPa]
weight E				x		y
weight D						
weight C	4,9255	732,6	0,1383	7,81	38,5	5,004
weight B	2,9675	724,6	0,1347	5,31	27,23	3,539
weight A	1,0098	736,9	0,1403	2,81	16	2,080
x ₃	0,7528	736,9	0,1403	2,49	13,98	1,817
x ₂	0,4999	738,9	0,1412	2,17	12,9	1,677
x ₁	0,1996	737,6	0,1406	1,78	9,96	1,295

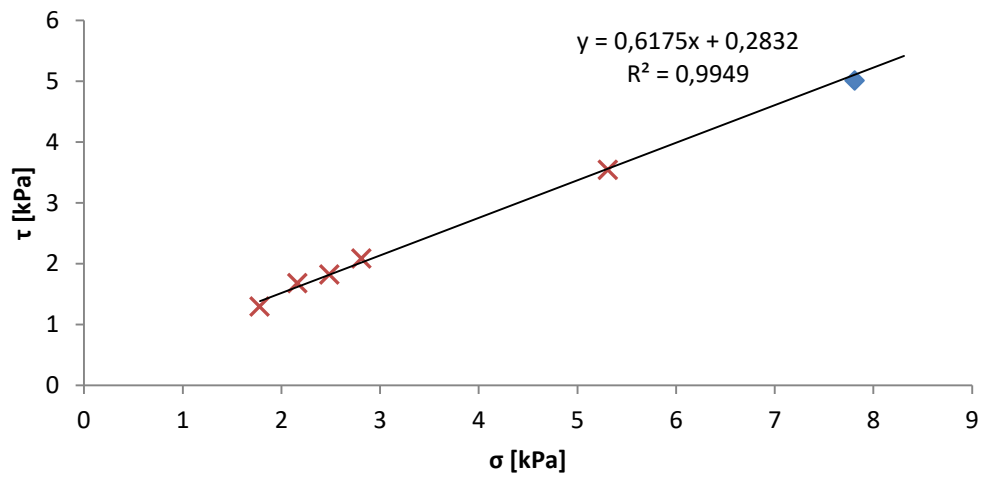


Figure 15: Yield Locus for material of 0% H₂O and $\sigma_1 = 7,81$ kPa

Supplement 1 – Shear stress measurements for the material 0 % H₂O (continuation)

20 twists		Consolidation B				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
weight E				x		y
weight D						
weight C						
weight B	2,9675	729,8	0,1371	5,31	30,65	3,984
weight A	1,0098	729,8	0,1371	2,81	16,56	2,152
x ₃	0,7528	732,3	0,1382	2,49	15,9	2,067
x ₂	0,4999	726,6	0,1356	2,17	14,4	1,872
x ₁	0,1996	732,6	0,1383	1,78	10,9	1,417

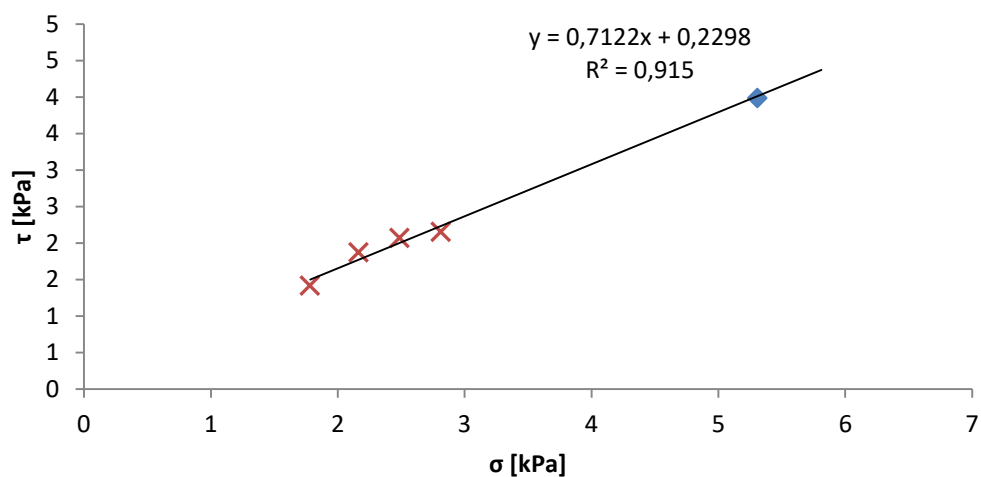


Figure 16: Yield Locus for material of 0% H₂O and $\sigma_1 = 5,31$ kPa

Supplement 2 – Shear stress measurements for the material 5 % H₂O

	m [kg]	d [m]	h [m]	V [m ³]		
shear bowl	0,3164	0,1	0,019	0,000149		
shear ring	0,1136	0,1	0,016	0,000126		
shear cap	0,098	0,099	0,0002			
hinge	0,8493					
A [m ²]	0,007694					
30 twists		Consolidation E				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
weight	8,8396	656,3	0,1035	12,76	54,366	7,066
weight D	6,8826	656,3	0,1035	10,26	54,13	7,035
weight C	4,9255	656,3	0,1035	7,76	49,663	6,455
weight B	2,9675	657,5	0,1040	5,27	40	5,199
weight A	1,0098	654,8	0,1028	2,77	27,64	3,592
x ₃	0,7528	654,8	0,1028	2,44	25,5	3,314
x ₂	0,4999	654,8	0,1028	2,12	22,075	2,869
x ₁	0,1996	659,4	0,1049	1,74	18,8	2,443

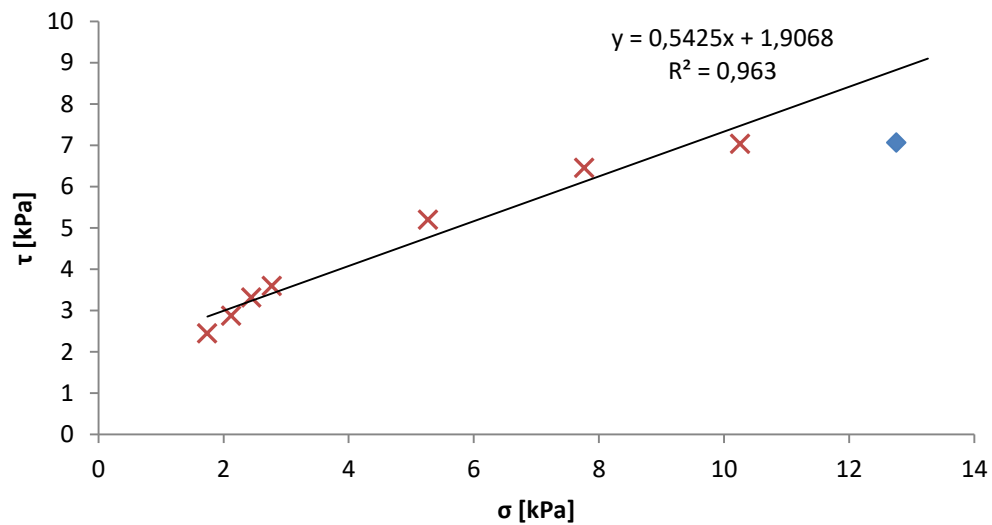


Figure 17: Yield Locus for material of 5% H₂O and $\sigma_1 = 12,80$ kPa

Supplement 2 – Shear stress measurements for the material 5 % H₂O (continuation)

20 twists		Consolidation D				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
weight E						
weight D	6,8826	648,2	0,0997	10,26	44,9	5,836
weight C	4,9255	648,2	0,0997	7,76	45,4	5,901
weight B	2,9675	650,5	0,1008	5,27	37	4,809
weight A	1,0098	650,9	0,1010	2,77	27,33	3,552
x ₃	0,7528	649,8	0,1005	2,44	23,5	3,054
x ₂	0,4999	647,9	0,0996	2,12	21	2,729
x ₁	0,1996	644,3	0,0980	1,74	18	2,339

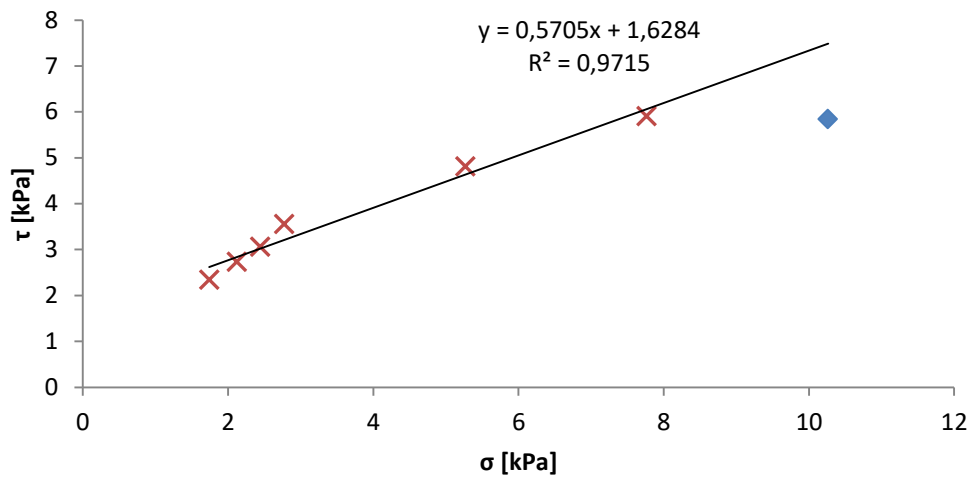


Figure 18: Yield Locus for material of 5% H₂O and $\sigma_1 = 10,31$ kPa

Supplement 2 – Shear stress measurements for the material 5 % H₂O (continuation)

30 twists		Consolidation C				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	F _s	τ [kPa]
weight E						
weight D						
weight C	4,9255	646,6	0,0990	7,76	37,32	4,851
weight B	2,9675	646,6	0,0990	5,27	35,2	4,575
weight A	1,0098	646,2	0,0988	2,77	24,8	3,223
x ₃	0,7528	646,3	0,0989	2,44	21,9	2,846
x ₂	0,4999	649,4	0,1003	2,12	20,35	2,645
x ₁	0,1996	649,4	0,1003	1,74	18,13	2,356

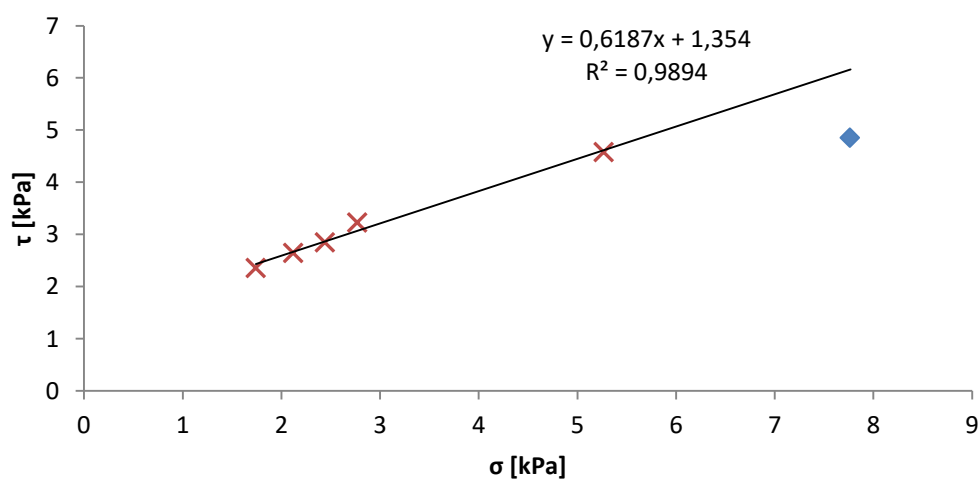


Figure 19: Yield Locus for material of 5% H₂O and $\sigma_1 = 7,81$ kPa

Supplement 2 – Shear stress measurements for the material 5 % H₂O (continuation)

10 twists		Consolidation B				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	F _s	τ [kPa]
weight E						
weight D						
weight C						
weight B	2,9675	635,8	0,0941	5,27	23,88	3,104
weight A	1,0098	635,8	0,0941	2,77	20,9	2,716
x ₃	0,7528	635,8	0,0941	2,44	20,1	2,612
x ₂	0,4999	636,9	0,0946	2,12	18,6	2,417
x ₁	0,1996	640,7	0,0963	1,74	17,03	2,213

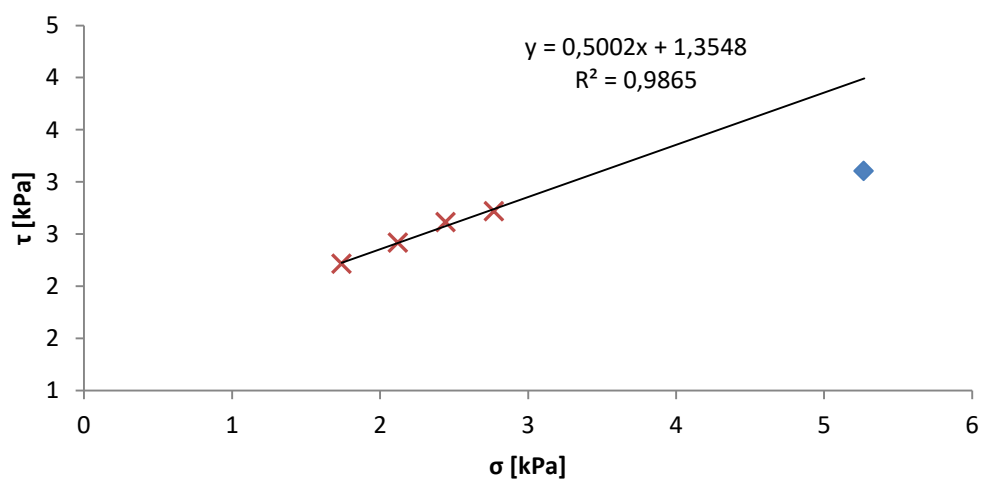


Figure 20: Yield Locus for material of 5% H₂O and $\sigma_1 = 5,31$ kPa

Supplement 3 – Shear stress measurements for the material 10 % H₂O

	m [kg]	d [m]	h [m]	V [m ³]		
shear bowl	0,3164	0,1	0,019	0,000149		
shear ring	0,1136	0,1	0,016	0,000126		
shear cap	0,098	0,099	0,0002			
hinge	0,8493					
A [m ²]	0,007694					
30 twists		Consolidation E				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
weight E	8,8396	664	0,1070	12,76	53,8	6,992
weight D	6,8826	664	0,1070	10,26	52,5	6,823
weight C	4,9255	667,1	0,1084	7,77	46,88	6,093
weight B	2,9675	664	0,1070	5,27	36,97	4,805
weight A	1,0098	656	0,1033	2,77	27,16	3,530
x ₃	0,7528	656,9	0,1037	2,44	26,7	3,470
x ₂	0,4999	656,9	0,1037	2,12	23,8	3,093
x ₁	0,1996	656,9	0,1037	1,74	20,03	2,603

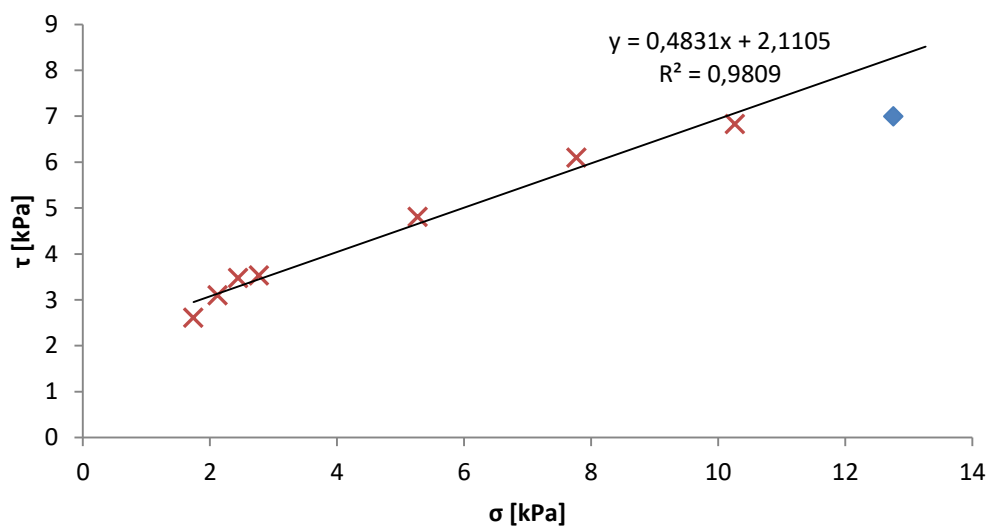


Figure 21: Yield Locus for material of 10% H₂O and $\sigma_1 = 12,80$ kPa

Supplement 3 – Shear stress measurements for the material 10 % H₂O (continuation)

30 twists		Consolidation D				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
weight E						
weight D	6,8826	663	0,1065	10,26	44,5	5,784
weight C	4,9255	663	0,1065	7,77	44,76	5,818
weight B	2,9675	663,6	0,1068	5,27	34,9	4,536
weight A	1,0098	658,9	0,1046	2,77	25,82	3,356
x ₃	0,7528	656,7	0,1036	2,44	23,755	3,087
x ₂	0,4999	656,7	0,1036	2,12	22,5	2,924
x ₁	0,1996	656,7	0,1036	1,74	20,025	2,603

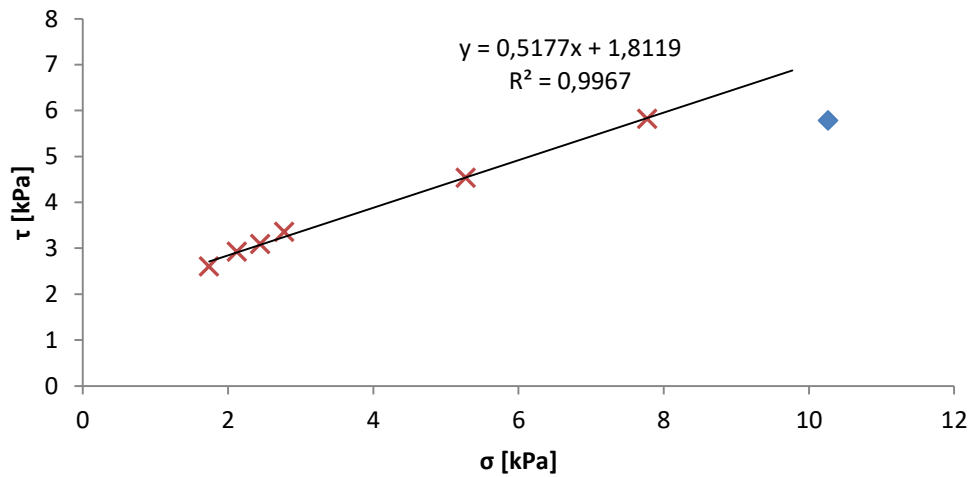


Figure 22: Yield Locus for material of 10% H₂O and $\sigma_1 = 10,31$ kPa

Supplement 3 – Shear stress measurements for the material 10 % H₂O (continuation)

10 twists		Consolidation C				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	F _s	τ [kPa]
weight E						
weight D						
weight C	4,9255	649	0,1001	7,77	27,85	3,620
weight B	2,9675	649	0,1001	5,27	30	3,899
weight A	1,0098	648,3	0,0998	2,77	21,65	2,814
x ₃	0,7528	647,8	0,0996	2,44	20,4	2,651
x ₂	0,4999	647,8	0,0996	2,12	18,9	2,456
x ₁	0,1996	647,8	0,0996	1,74	17,2	2,236

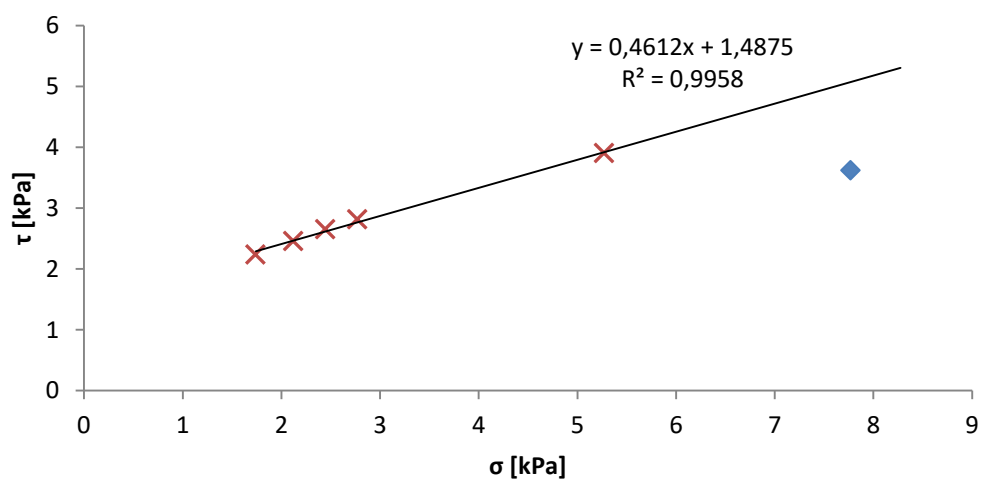


Figure 23: Yield Locus for material of 10% H₂O and $\sigma_1 = 7,81$ kPa

Supplement 3 – Shear stress measurements for the material 10 % H₂O (continuation)

10 twists		Consolidation B				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	F _s	τ [kPa]
weight E						
weight D						
weight C						
weight B	2,9675	637,4	0,0948	5,27	21,16	2,750
weight A	1,0098	637,4	0,0948	2,77	18,43	2,395
x ₃	0,7528	643,6	0,0976	2,44	17,5	2,274
x ₂	0,4999	643,6	0,0976	2,12	16,87	2,193
x ₁	0,1996	643,6	0,0976	1,74	15,9	2,067

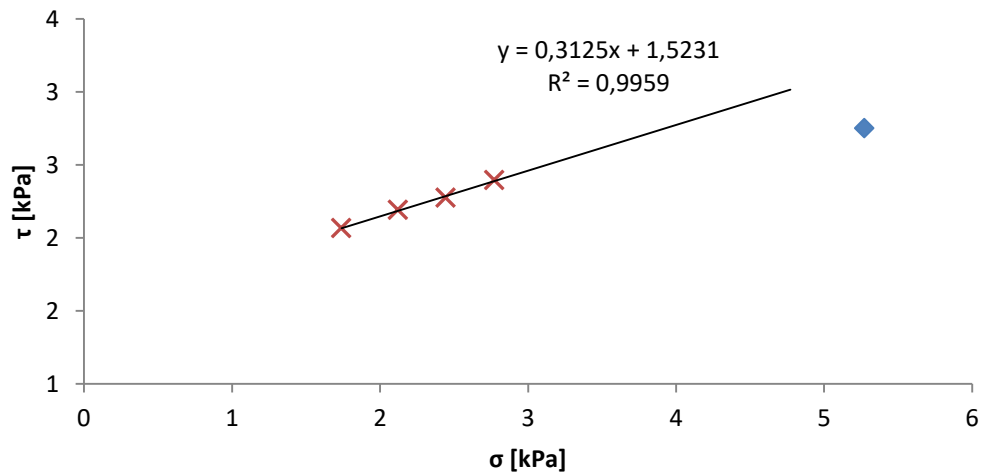
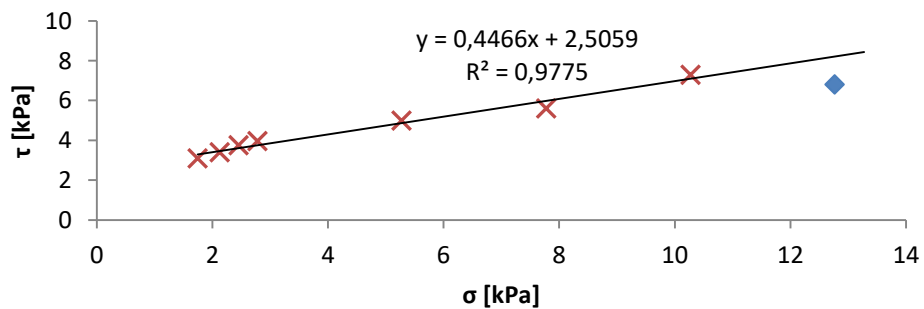


Figure 24: Yield Locus for material of 10% H₂O and $\sigma_1 = 5,31$ kPa

Supplement 4 – Shear stress measurements for the material 15 % H₂O

	m [kg]	d [m]	h [m]	V [m ³]		
shear bowl	0,3164	0,1	0,019	0,000149		
shear ring	0,1136	0,1	0,016	0,000126		
shear cap	0,098	0,099	0,0002			
hinge	0,8493					
A [m ²]	0,007694					
30 twists		Consolidation E				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
weight E	8,8396	679,2	0,1139	12,77	52,35	6,804
weight D	6,8826	679,2	0,1139	10,27	56	7,278
weight C	4,9255	680,2	0,1144	7,78	43,1	5,602
weight B	2,9675	673,9	0,1115	5,28	38,36	4,986
weight A	1,0098	677,1	0,1130	2,78	30,4	3,951
x ₃	0,7528	677,1	0,1130	2,46	28,8	3,743
x ₂	0,4999	671,9	0,1106	2,13	26,1	3,392
x ₁	0,1996	671,9	0,1106	1,75	23,72	3,083

Figure 25: Yield Locus for material of 15% H₂O and $\sigma_1 = 12,80$ kPa

Supplement 4 – Shear stress measurements for the material 15 % H₂O (continuation)

30 twists		Consolidation D				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	F _s	τ [kPa]
weight E						
weight D	6,8826	667,4	0,1085	10,27	44,15	5,738
weight C	4,9255	677,4	0,1131	7,78	43,7	5,680
weight B	2,9675	670,9	0,1101	5,28	33,7	4,380
weight A	1,0098	670,9	0,1101	2,78	27,3	3,548
x ₃	0,7528	674,5	0,1118	2,46	25,1	3,262
x ₂	0,4999	672,3	0,1108	2,13	23,15	3,009
x ₁	0,1996	672,3	0,1108	1,75	20,8	2,703

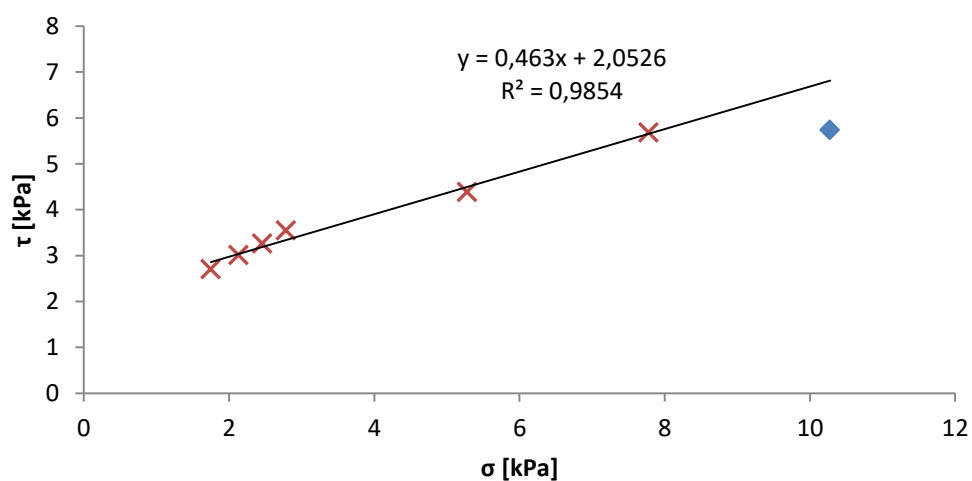


Figure 26: Yield Locus for material 15% H₂O and $\sigma_1 = 10,31$ kPa

Supplement 4 – Shear stress measurements for the material 15 % H₂O (continuation)

10 twists		Consolidation C				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	F _s	τ [kPa]
weight E						
weight D						
weight C	4,9255	664,6	0,1072	7,78	30,4	3,951
weight B	2,9675	664,6	0,1072	5,28	29,625	3,850
weight A	1,0098	655,2	0,1029	2,78	20,2	2,625
x ₃	0,7528	655,2	0,1029	2,46	19,9	2,586
x ₂	0,4999	658,9	0,1046	2,13	19,6	2,547
x ₁	0,1996	658,9	0,1046	1,75	18,2	2,365

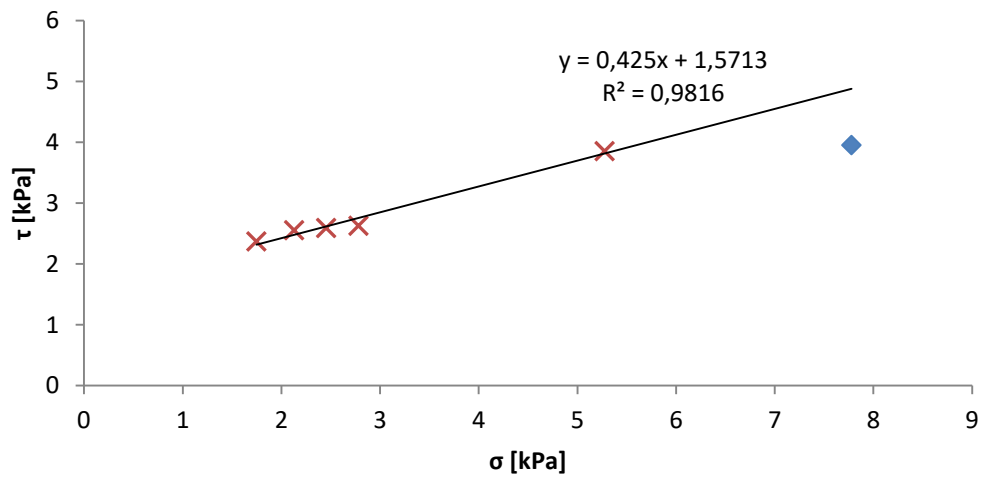


Figure 27: Yield Locus for material 15% H₂O and $\sigma_1 = 7,81$ kPa

Supplement 4 – Shear stress measurements for the material 15 % H₂O (continuation)

10 twists		Consolidation B				
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	m _s [kg]	σ [kPa]	Fs	τ [kPa]
weight E						
weight D						
weight C						
weight B	2,9675	647,3	0,0993	5,28	19,43	2,525
weight A	1,0098	647,3	0,0993	2,78	16,6	2,158
x ₃	0,7528	647,3	0,0993	2,46	16,175	2,102
x ₂	0,4999	645,3	0,0984	2,13	16,1	2,093
x ₁	0,1996	645,3	0,0984	1,75	15,3	1,989

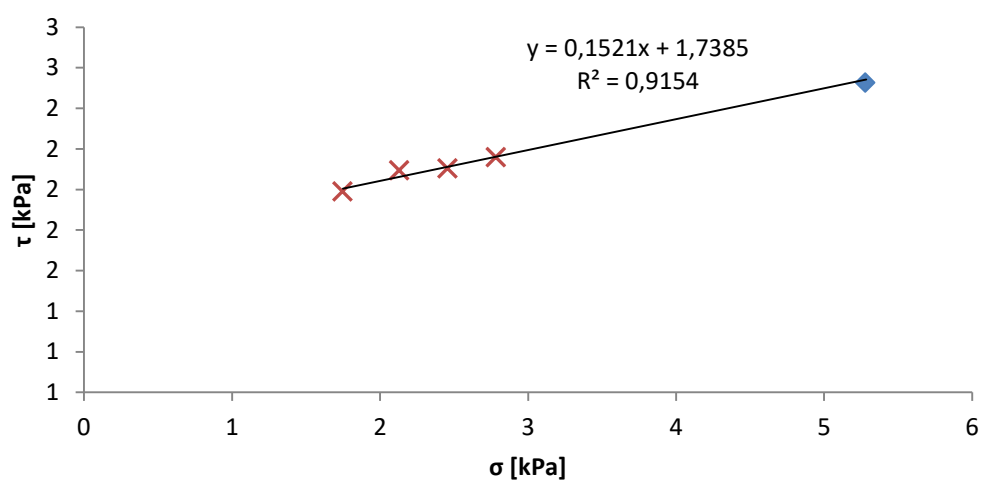


Figure 28: Yield Locus for material 15% H₂O and $\sigma_1 = 5,31$ kPa

Supplement 5 - Recording of the outer friction coefficient measurements with the material of 0% H₂O

A		B		C		D		E	
TIME	N	TIME	N	TIME	N	TIME	N	TIME	N
0 00005.1		0 00001.6		0 00002.5		0 00004.1		0 00001.0	
0,75	6,8	0,734	1,4	0,735	10,2	0,734	13,3	0,734	10,1
1,484	7,5	1,469	7,2	1,469	15,2	1,469	19	1,469	16,3
2,219	7,9	2,203	10,3	2,203	18,3	2,203	23,9	2,203	22,1
2,953	8,6	2,937	14,6	2,938	20,8	2,953	26,9	2,937	26,6
3,687	9,1	3,672	15,9	3,672	22,8	3,687	29,6	3,672	30,8
4,422	9,5	4,406	17,3	4,406	24	4,422	30,9	4,406	33
5,156	9,1	5,14	17,6	5,14	24,8	5,156	32	5,14	35,8
5,906	9,2	5,89	18,2	5,875	24,2	5,89	32,8	5,875	37,5
6,64	9	6,624	17,9	6,609	24,8	6,624	32,3	6,609	39
7,375	8,8	7,359	17,8	7,343	24,1	7,359	32,6	7,343	40,2
8,109	8,6	8,093	18,4	8,078	24,5	8,093	32,1	8,078	40,4
8,843	8,4	8,827	17,6	8,812	23,9	8,827	32,3	8,812	41,1
9,578	8,6	9,562	18	9,546	25,1	9,562	33,2	9,546	40,4
10,312	8,9	10,296	17,4	10,281	24,7	10,296	33,2	10,281	40,8
11,047	8,7	11,03	18,1	11,015	24,9	11,03	32,8	11,015	40,6
11,781	8	11,765	16,7	11,765	25	11,765	33,3	11,75	41,3
12,515	8	12,499	17,4	12,515	25,2	12,499	32,9	12,484	41,7
13,265	8,7	13,233	16,6	13,249	25,5	13,233	31,9	13,218	41,9
14	8,4	13,968	17,4	13,983	24,4	13,968	32,6	13,953	42
14,734	7,9	14,702	16,2	14,718	24,4	14,702	32,3	14,703	41,7
		15,436	16,4			15,436	32,5	15,437	42,6
		16,17	15,5			16,17	32,3	16,171	40,7
		16,905	14,8			16,905	33	16,906	35,5
		17,639	14,6			17,639	33,1		
						18,373	33,3		
						19,108	32,7		
						19,842	32,1		
						20,576	31,5		
						21,311	31,5		
						22,045	32,5		
						22,779	33,4		
						23,514	33,4		
						24,248	32,3		

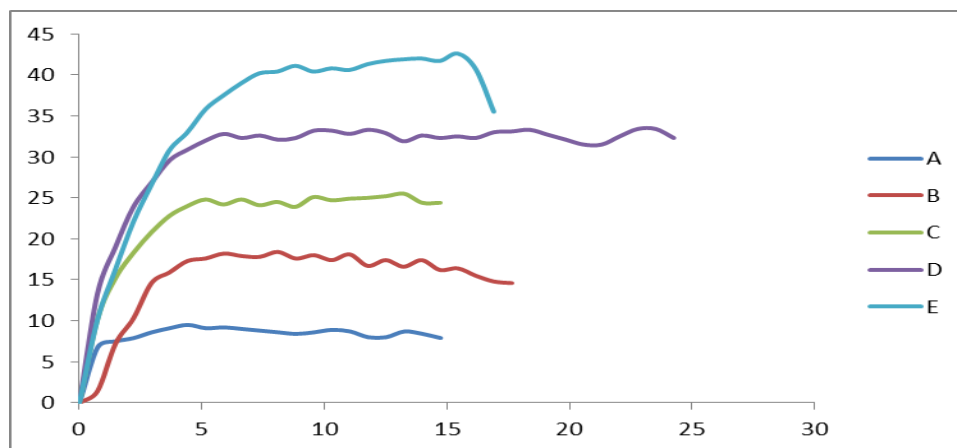


Figure 29: Friction force N [N] records as the function of stroke length L [mm] for 0% H₂O material and normal stress range A to E (see chapter 3.)

Supplement 6 - Recording of the outer friction coefficient measurements with the material of 5% H₂O

A			B			C			D			E		
TIME	N		TIME	N		TIME	N		TIME	N		TIME	N	
0 00006.7			0 00004.5			0 00008.1			0 00008.6			0 00011.0		
0,735	10,1		0,734	10		0,735	13,3		0,734	9,4		0,735	20,4	
1,469	11,4		1,468	16,9		1,469	22,9		1,468	22,5		1,469	31,4	
2,203	12		2,203	19,1		2,203	26,9		2,203	33,1		2,203	39,8	
2,938	12,4		2,937	20,2		2,938	29		2,937	37,4		2,938	44,5	
3,672	11,9		3,672	20,5		3,672	30,8		3,687	40,3		3,672	48,9	
4,407	11,6		4,406	21,9		4,407	31,4		4,422	41,4		4,406	50,3	
5,141	11,8		5,14	22,5		5,141	32,2		5,156	41,6		5,141	51,9	
5,875	11,8		5,875	22,7		5,875	32,2		5,89	43,3		5,875	52,7	
6,61	11,9		6,609	22,8		6,61	33,2		6,625	42,3		6,61	54	
7,344	11,9		7,343	22,9		7,375	32,3		7,359	44,3		7,344	54,7	
8,078	11,8		8,078	23,2		8,11	32,8		8,093	42,4		8,078	55,3	
8,813	11,8		8,812	23,1		8,844	32,2		8,828	44,1		8,813	56,8	
9,547	11,9		9,547	23,6		9,578	33,4		9,562	42,4		9,547	56,9	
10,282	12,2		10,281	22,9		10,313	33		10,297	44,2		10,281	57	
11,016	12,1		11,015	23,2	23,2	11,047	33,1		11,031	43,5		11,016	56,3	
11,75	12		11,75	23		11,782	33	33,125	11,765	43,8		11,75	57,2	
12,485	11,9	12,05	12,484	23,6		12,516	32,7		12,5	44,8		12,5	56,5	
13,219	11,7		13,218	23,1		13,25	32,7		13,234	44,2		13,235	56,6	
13,953	11,6		13,953	23,5		13,985	31,7		13,968	46,4		13,969	56,3	
14,688	12,2		14,687	22,7		14,719	31,7		14,703	43,9		14,703	56,1	
15,422	11,9		15,422	22,4		15,453	30,5		15,437	46,3		15,438	57,1	
16,157	11,8		16,156	22,8		16,188	30,8		16,172	45,2		16,172	56,5	
16,891	12		16,89	22,9		16,922	30,3		16,906	47,1		16,906	57,8	
17,625	11,8		17,625	22,8		17,657	31,5		17,64	46,1	46,175	17,641	57,2	
18,36	11,5		18,359	22,9		18,391	30,1		18,375	46,5		18,375	58,5	
19,094	11,6		19,093	23,3		19,125	31,2		19,109	45,5		19,11	58,5	
19,828	11,8		19,828	22,8		19,86	30,6		19,843	46,1		19,844	58,7	
20,563	11,5		20,578	23,2		20,594	30,8		20,578	47,4		20,578	59,3	
21,313	11,2		21,312	22,8		21,328	30,5		21,312	45,3		21,313	59	
22,047	11,1		22,047	23,4		22,063	30		22,047	46		22,047	60,2	
			22,781	22,5		22,797	30,8		22,781	47,1		22,781	59,5	
			23,515	23,2		23,532	31,7		23,515	48,5		23,516	60,5	
			24,25	23,1		24,266	32,7		24,25	46,1		24,25	59,7	
			24,984	23,5		25	31,5		24,984	47,4		24,985	59,6	
			25,718	23,3		25,735	32,7		25,718	47,1		25,719	58,7	
			26,453	23,9		26,469	32,4		26,453	46,6		26,453	58,6	
			27,187	24,1		27,203	32,4		27,187	47,4		27,188	58,6	
			27,922	23,7		27,938	32,6		27,922	46,1		27,922	58,9	
			28,656	23,4		28,672	33,3		28,656	46,8		28,656	59,5	
			29,39	23,3		29,407	33,5		29,39	45		29,391	59	
			30,125	23,7		30,141	33,5		30,125	44,6		30,125	59,8	
			30,859	23,3		30,875	32,8					30,86	59,5	
			31,593	23,8		31,61	33					31,594	60,2	
			32,328	23,1		32,344	33,6					32,328	60,2	
			33,062	23,5		33,078	33,1					33,063	59,5	
			33,797	22,1		33,813	34					33,797	59,7	
			34,531	21,9		34,547	32,2					34,531	59,6	
			35,265	21,5		35,282	32,6					35,266	60,3	
			36	21,4		36,016	32,8					36	59,3	
			36,734	21,2		36,75	32,5					36,735	58,5	
			37,468	21,1		37,485	31,6					37,469	58	
			38,203	21,1		38,219	31,8					38,203	57,4	
			38,937	21		38,953	32,1					38,938	57,4	
						39,688	32,3							
						40,422	33,1							
						41,157	32,1							
						41,891	32,5							
						42,625	31,8							

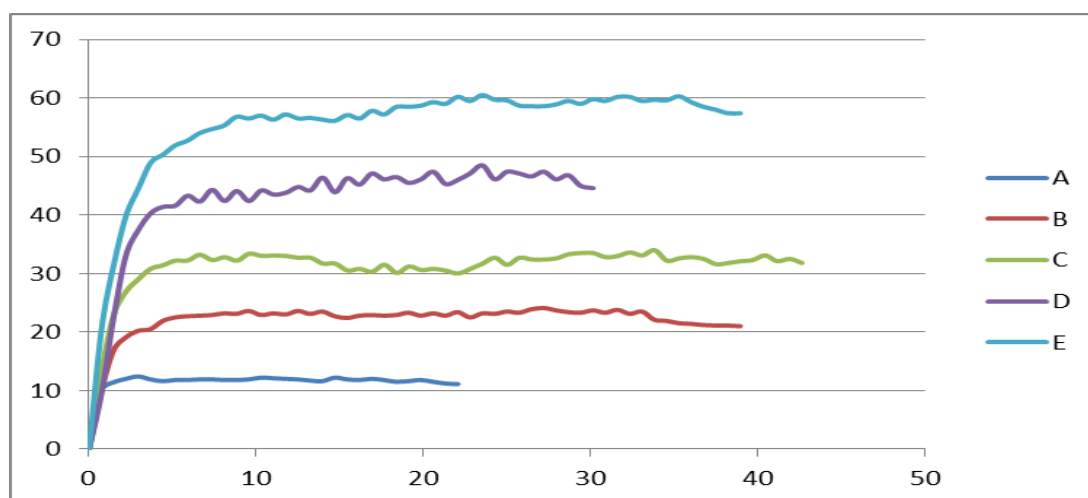


Figure 30: Friction force N [N] records as the function of stroke length L [mm] for 5% H_2O material and normal stress range A to E (see chapter 3.)

Supplement 7 - Recording of the outer friction coefficient measurements with the material of 10% H₂O

A			B			C			D			E		
TIME	N		TIME	N		TIME	N		TIME	N		TIME	N	
0 00002.1			0 00002.2			0 00004.8			0 00003.7			0 00012.6		
0,735	4,7		0,735	2,6		0,734	3,5		0,734	10,8		0,734	18,8	
1,469	6,2		1,469	8,1		1,469	4,1		1,469	16,2		1,468	26,4	
2,203	6,6		2,203	12,3		2,203	10,9		2,203	19,3		2,202	33,1	
2,938	6,6		2,938	14,5		2,937	16,7		2,937	21,2		2,937	36,1	
3,672	5,9		3,672	14,7		3,672	18,4		3,671	22,2		3,671	37,5	
4,406	5,3		4,406	14,9		4,406	17,3		4,406	23,9		4,405	38,9	
5,141	4,7		5,141	15,2		5,14	17,6		5,14	25,4		5,14	39,2	
5,875	4,9		5,875	15,3		5,875	18,1		5,874	26,3		5,874	39,4	
6,609	4,9		6,609	15,7		6,609	19,1		6,609	27		6,608	40,5	
7,344	5,2		7,344	16,1		7,343	19,4		7,343	28,5		7,342	40,6	
8,078	5,8		8,078	16		8,077	19,6		8,077	29,2		8,077	41,3	
8,812	6,3		8,812	16		8,812	19		8,811	30,3		8,811	41,1	
9,547	5,5		9,547	16,4		9,546	19,1		9,546	30,6		9,545	41,5	
10,281	5,8		10,281	16,8		10,28	19,2		10,28	31,3		10,28	41,7	
11,015	6,4		11,015	17,2		11,015	19,8		11,014	30,4		11,014	42	
11,749	6,6		11,749	17		11,749	20,3		11,749	31,6		11,748	42,8	
12,484	7,3		12,484	17	17	12,483	20,2		12,483	31,4		12,482	43,9	
13,218	7,2		13,218	16		13,218	20,7		13,217	32,5		13,217	43,8	
13,952	7,7		13,952	15,9		13,952	20,7		13,951	31,8		13,951	43,3	
14,687	8		14,687	16,5		14,686	21,3		14,686	32,3		14,701	42,6	
15,437	7,5		15,421	16,6		15,421	21,6		15,42	33,5		15,435	42,6	
16,171	8,2		16,155	16,9		16,155	21,6		16,154	34,4		16,169	43,3	
16,905	8,5		16,89	17,1		16,889	21,6		16,889	34,2		16,904	43,4	
17,64	8,6		17,624	17,4		17,624	21,9		17,623	34,7		17,638	43,2	
18,374	9		18,358	17,1		18,358	22,1		18,357	35,6		18,372	43,9	
19,108	9,1		19,093	17,6		19,092	22,8		19,091	36,1		19,107	43,9	
19,843	9,6		19,827	17,7		19,827	22,9		19,826	36,1		19,841	39,3	
20,577	9,7		20,561	18		20,561	23,4		20,56	35,8	35,9			
21,311	9,7		21,296	18,1		21,295	23,8		21,294	35,3				
22,045	10		22,03	15,9		22,029	24		22,029	34,5				
22,78	10,1		22,764	14,2		22,764	24,5		22,763	34,5				
23,514	10,3		23,498	13		23,498	24,7		23,497	35,2				
24,248	10,4					24,232	25		24,231	35,3				
24,983	10,5					24,967	25,2		24,966	34,7				
25,717	10,7	10,475				25,701	25,7		25,7	35,3				
26,451	10,2					26,435	25,8		26,434	36,1				
27,186	10,6					27,17	26							
27,936	10,4					27,904	26,3	25,95						
28,67	8,9					28,654	26,5							
29,404	7,5					29,388	26,4							
30,139	6,1					30,123	26,7							
						30,857	26,7							
						31,591	26,6							
						32,325	26,9							
						33,06	26,6							
						33,794	26,7							
						34,528	25,8							
						35,263	25,6							
						35,997	26							
						36,731	23							
						37,466	17							

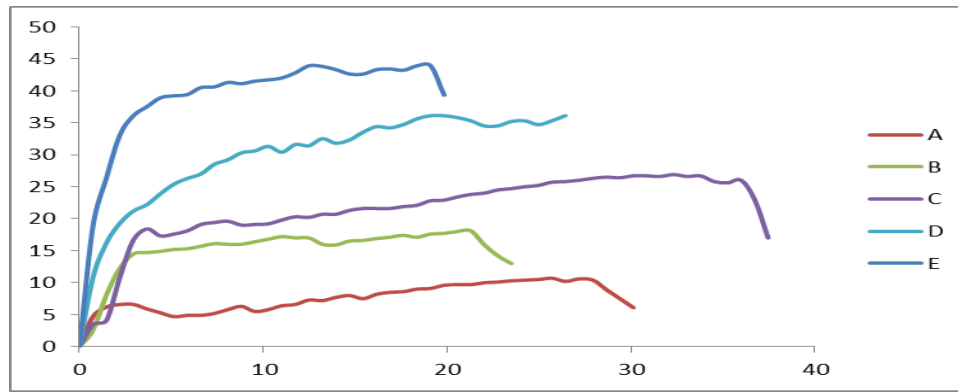


Figure 31: Friction force N [N] records as the function of stroke length L [mm] for 10% H_2O material and normal stress range A to E (see chapter 3.)

Supplement 8 - Recording of the outer friction coefficient measurements with the material of 15% H₂O

A			B			C			D			E		
TIME	N		TIME	N		TIME	N		TIME	N		TIME	N	
0	00004.6		0	00004.4		0	00002.9		0	00005.2		0	00005.2	
0,735	8,6		0,735	10		0,734	9,6		0,735	13,9		0,735	18,8	
1,469	10,6		1,469	15,9		1,469	18,4		1,485	24,9		1,469	28,5	
2,203	11,4		2,203	16,7		2,203	24,4		2,219	32,2		2,203	36,2	
2,938	11,3		2,938	17,7		2,937	26,5		2,953	36,2		2,938	42	
3,672	11,3		3,672	17,3		3,672	28,4		3,688	38,1		3,672	44,4	
4,406	11,1		4,407	18,3		4,406	27,6		4,422	39		4,407	48,8	
5,141	11,2		5,141	18,1		5,141	28,1		5,156	40,9		5,141	48,3	
5,875	11,5	11,275	5,875	18,2		5,875	26		5,891	39,8		5,875	52	
6,61	10,4		6,61	18,4		6,609	28,2		6,625	41,4		6,61	50,4	
7,344	9,1		7,344	18,1		7,344	28,1		7,36	40,9		7,344	53	
8,078	8,7		8,078	17,9		8,078	28,4		8,094	42,8		8,094	52,8	
8,813	9,1		8,813	18,5		8,812	27,1		8,828	42,3		8,828	53,3	
9,547	9,4		9,547	18,7		9,547	29,9		9,563	43,7		9,563	54,6	
10,281	9,7		10,282	18,4		10,281	31,3		10,297	43,7		10,297	54	
11,016	10,1		11,016	17,7		11,016	31,5		11,031	44		11,032	57,2	
11,75	9,8		11,75	19,2		11,75	31,9		11,766	45,2		11,766	55,1	
12,485	9,3		12,485	19,6		12,484	31,4		12,5	44,3		12,5	58	
13,219	9,6		13,219	18,4		13,219	32,7	31,875	13,235	45,2		13,235	56,1	
13,953	10,2		13,953	18,7		13,953	31,9		13,969	44,5	44,8	13,969	57,4	
14,688	10		14,688	19		14,687	32,2		14,703	45,9		14,703	57,3	
15,422	9,7		15,422	20,6		15,422	31,4		15,438	44,6		15,438	56,6	
16,156	10,2		16,157	20,8		16,156	32,2		16,172	45		16,172	58,5	
16,891	9,9		16,891	21,7		16,891	32		16,906	45,1		16,907	57,3	
17,625	9,8		17,625	21,9		17,625	32,3		17,641	45,5		17,641	59,7	
18,36	8,6		18,36	22,3		18,359	31,4		18,375	45,9		18,375	57,6	
19,094	6,8		19,094	21,9		19,094	32		19,11	45,1		19,11	59,8	
19,828	2,4		19,828	22,2	22,075				19,844	45,5		19,844	57,8	
			20,563	22,3								20,578	59,2	
			21,297	22,2								21,313	59,6	
			22,032	22,3								22,047	58,9	
			22,766	22,7								22,782	59,4	
			23,5	22,1								23,516	57,3	
			24,235	22,2								24,25	59,5	
			24,969	22,4								24,985	58,2	
			25,703	22,6								25,719	60,7	
												26,453	60	
												27,188	60,2	
												27,922	59,4	
												28,657	58,3	
												29,391	59,4	
												30,125	58,9	
												30,86	60,3	
												31,594	58	

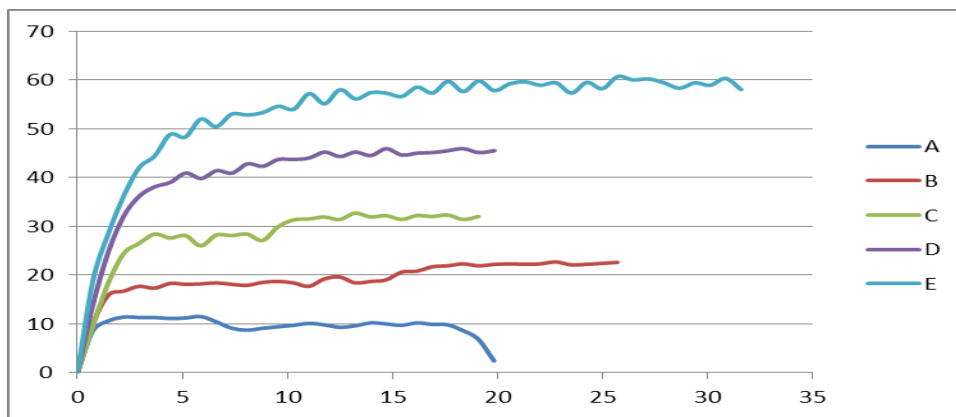


Figure 32: Friction force N [N] records as the function of stroke length L [mm] for 15% H₂O material and normal stress range A to E (see chapter 3.)

Supplement 9 - Evaluation of the all coefficients of outer friction measuring

	m [kg]	d [m]	h [m]	V [m ³]				
shear bowl	0,3164	0,1	0,019	0,000149				
shear ring	0,1136	0,1	0,016	0,000126				
shear cap	0,098	0,099	0,0002					
hinge	0,8493							
A [m ²]	0,00769 4							
		dried						
weight	m [kg]	m _{sample} [g]	σ [kPa]	F _s	τ [kPa]	equation		angle [°]
weight E	8,8396	83,8	12,48	69,3	9,01	0,66345	0,90127	
weight D	6,8826	83,8	9,98	58	7,54	0,02963	0,24533	
weight C	4,9255	83,8	7,49	47,67	6,20			33,5623
weight B	2,9675	83,8	4,99	32,4	4,21			
weight A	1,0098	83,8	2,50	18,4	2,39			
		5%						
weight E	8,8396	250,1	12,48	59,8	7,77	0,61696	- 0,08729	
weight D	6,8826	250,1	9,98	46,175	6,00	0,02266	0,18758	
weight C	4,9255	250,1	7,49	33,125	4,31			31,6730
weight B	2,9675	250,1	4,99	23,2	3,02			
weight A	1,0098	250,1	2,50	12,05	1,57			
		10%						
weight E	8,8396	133,4	12,48	43,66	5,67	0,44404	0,13212	
weight D	6,8826	133,4	9,98	35,9	4,67	0,01657	0,13717	
weight C	4,9255	133,4	7,49	25,95	3,37			23,9435
weight	2,9675	133,4	4,99	17	2,21			

B								
weight A	1,0098	133,4	2,50	10,475	1,36			
		15%						
weight E	8,8396	249,4	12,48	59,275	7,70	0,6182	-0,2283	
weight D	6,8826	250,1	9,98	44,8	5,82	0,02848	0,23578	
weight C	4,9255	250,1	7,49	31,875	4,14			31,7270
weight B	2,9675	250,1	4,99	22,075	2,87			
weight A	1,0098	250,1	2,50	11,275	1,47			

Supplement 10– Oxford Instruments Electron Spectrum Evaluation of the Particle Surface

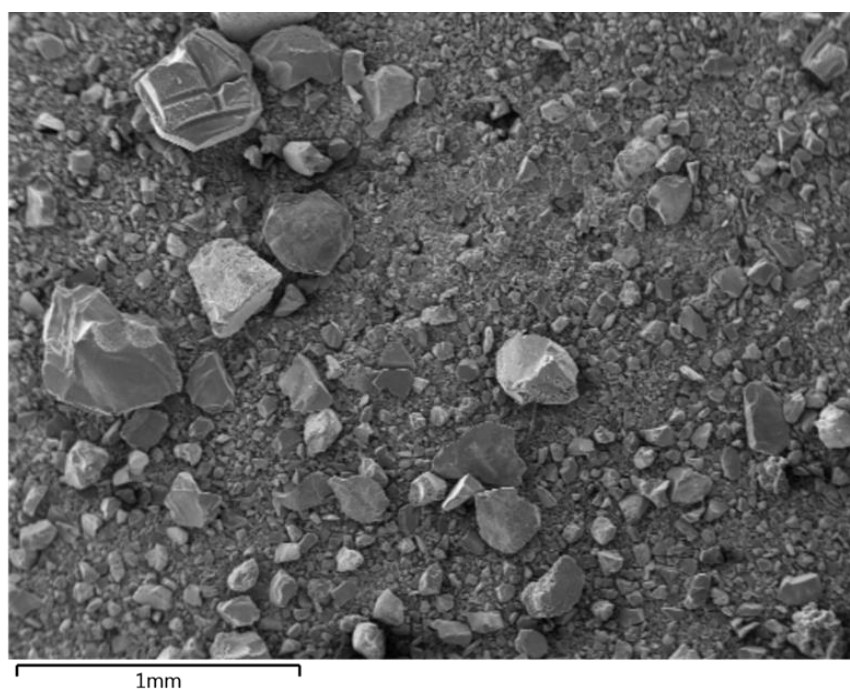


Figure 33: Basic SEM pictures

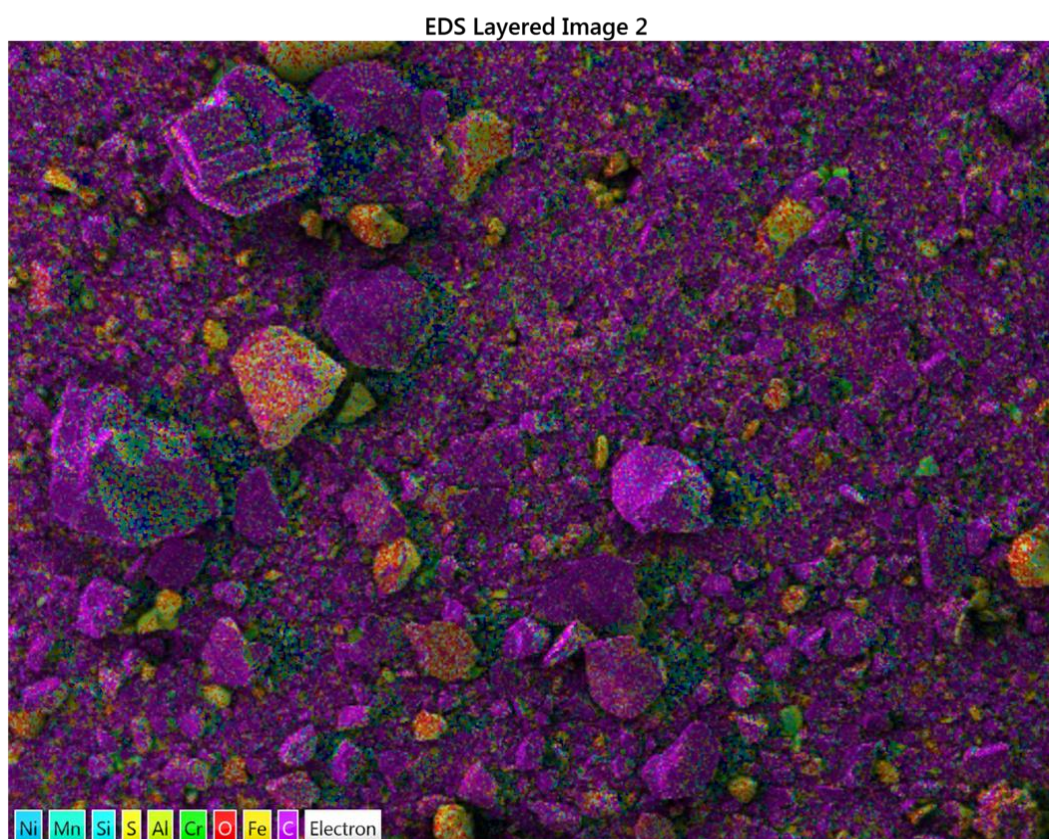


Figure 34: Oxford Instruments ESE of the particle surface in all chemical elements spectra used

Supplement 10 Oxford Instruments Electron Spectrum Evaluation of the Particle Surface

(continuation)

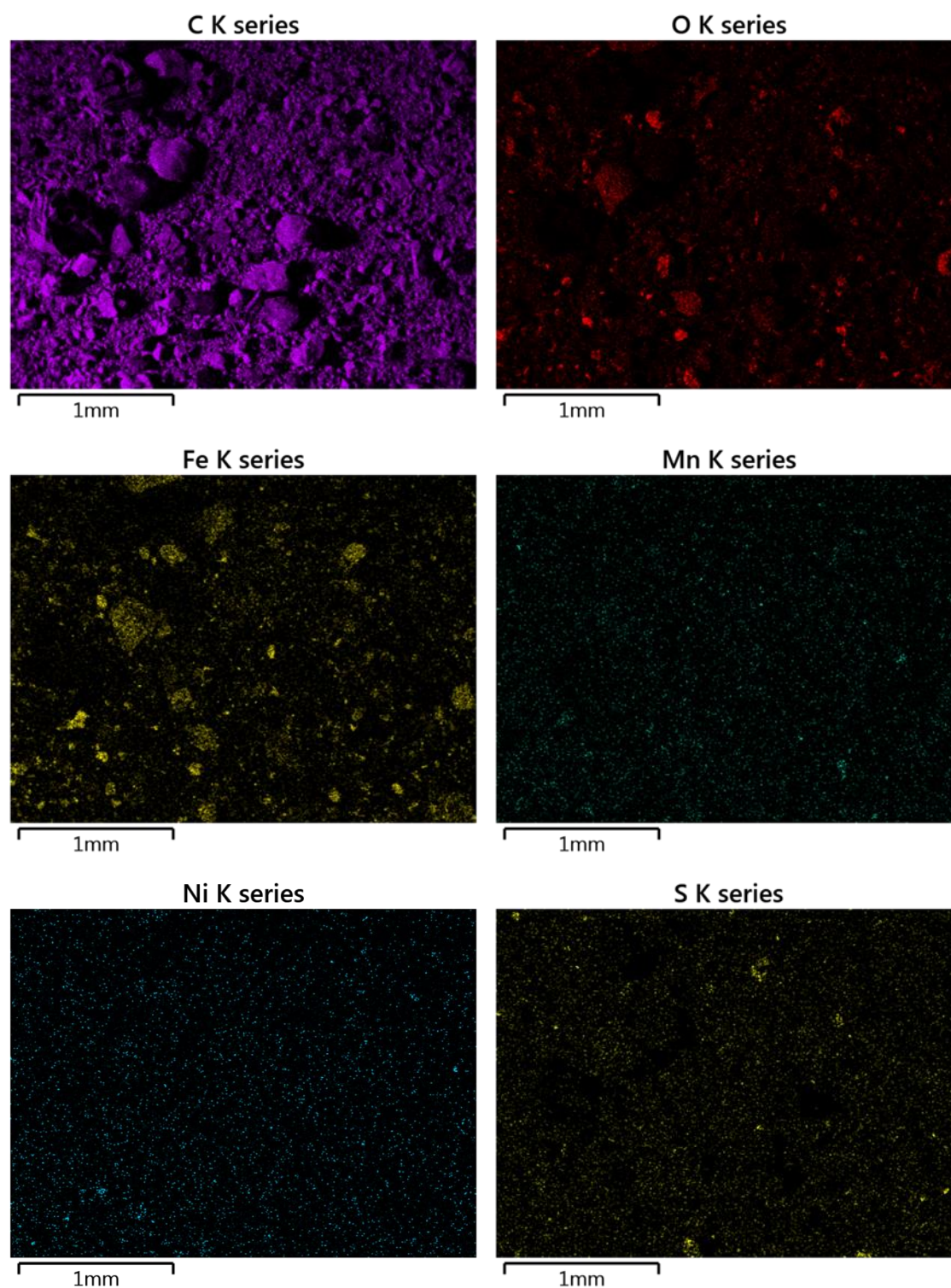


Figure 35 – Figure 40: Oxford Instruments ESE of the particle surface in selected chemical elements spectra used

Supplement 10 Oxford Instruments Electron Spectrum Evaluation of the Particle Surface

(continuation)

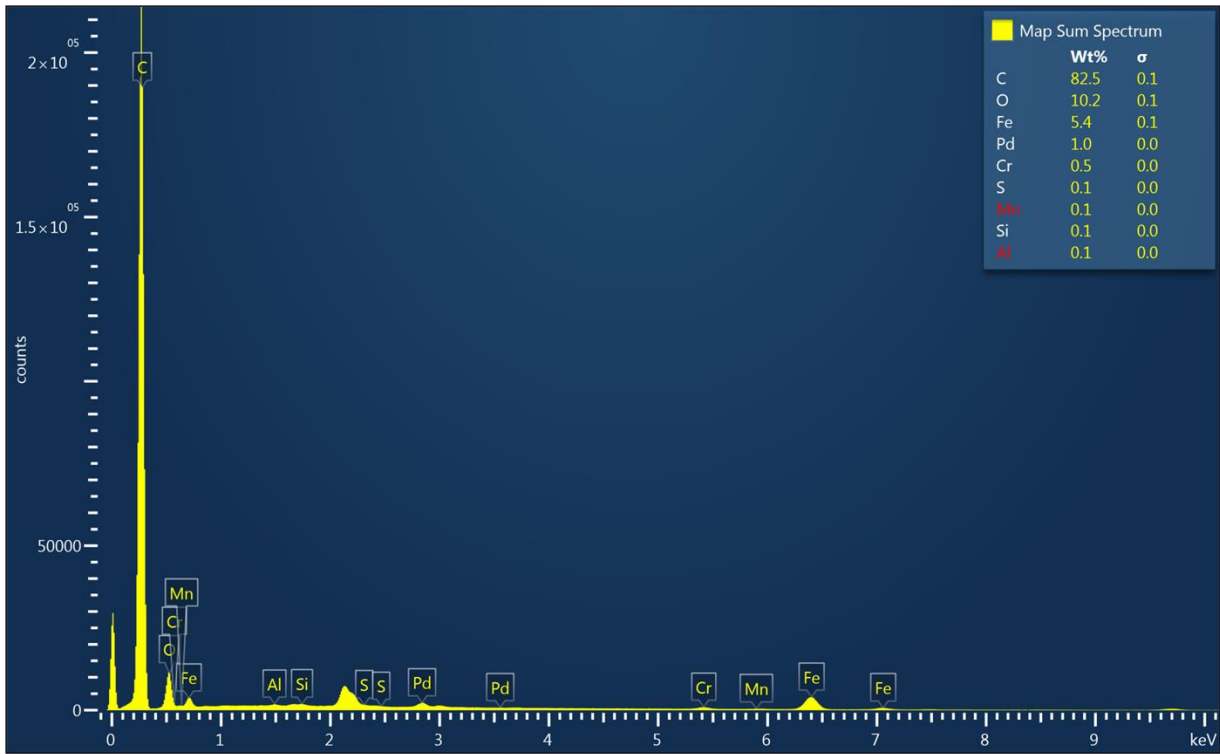


Figure 41: Oxford Instruments ESE of the particle surface in all chemical elements spectra used in graphical form