

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

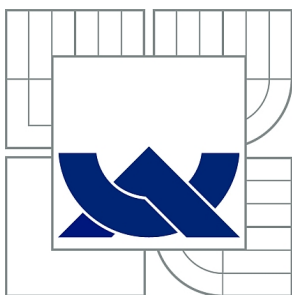
KINETIKA VZNIKU ULTRAJEMNÝCH ČÁSTIC MELIVA PŘI EXPOZICI V
DEZINTEGRAČNÍM SYSTÉMU.

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

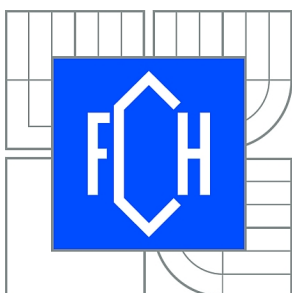
Bc. PAVEL KEJÍK

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

KINETIKA VZNIKU ULTRAJEMNÝCH ČÁSTIC MELIVA PŘI EXPOZICI V DEZINTEGRAČNÍM SYSTÉMU.

GENESIS OF NEW ULTRA-FINE PARTICLES OF MILLING STOCK IN THE COURSE
OF THE MILL EXPOSURE.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. PAVEL KEJÍK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. TOMÁŠ SVĚRÁK, CSc.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0637/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Pavel Kejík	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Kinetika vzniku ultrajemných částic meliva při expozici v dezintegračním systému.

Zadání diplomové práce:

- 1) Literární rešerše teoretického popisu procesů dezintegrace směřující do ultrajemné oblasti
- 2) Teoretické zpracování kinetiky vzniku ultrajemných částic při dezintegračním procesu vsádkového režimu promíchávaného mlýnu atritolového typu.
- 3) Experimentální práce směřující k charakterizování možností dosažení ultrajemného zrna dezintegrované vsádky.
- 4) Mapování změny kvality materiálu vsádky v procesu ultrajemného mletí.

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Pavel Kejík
Student(ka)

doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá studiem suchého mletí vápence a korundu s využitím promíchávaného mlýna atritorového typu se vsádkovým režimem mletí. Pro experimentální část užitými povrchově aktivními látkami byli stearin a polyethylenglykol, mlecími elementy ocelová kulová tělesa.

Těžištěm práce bylo prověřit chování zvoleného typu meliva při dlouhodobější expozici mlecích sil za zvolených podmínek ultrajemného suchého mletí, směřujících do submikronové oblasti. K charakterizaci vzorků bylo využito metod laserové granulometrie, rentgenové práškové difrakční analýzy, plamenové atomové absorpční spektrometrie, objektivního stanovení barevnosti a měření elektrokinetického potenciálu.

Z naměřených dat vyplývá, že ve všech případech došlo, i když v různých fázích dezintegračního procesu a ve vzájemně odlišné míře, k reaglomeraci částic meliva. V submikronové velikosti částic lze také, dle výsledků analýz, usoudit na rozrušování krystalových struktur a s ním spojené zvyšování amorfního podílu vzorků.

ABSTRACT

This work deals with the study of limestone and corundum dry milling using attritor-type stirred mill in a batch mode. There were stearin and polyethylene glycol used as surfactants and spherical shaped steel grinding elements used for the experimental part of the work.

The main idea was to examine behavior of the selected grinding stock type within a long-term grinding forces exposure in selected conditions of ultrafine dry milling leading up to the submicron area. Characterization of samples was performed by laser granulometry, X-ray powder diffraction analysis, flame atomic absorption spectroscopy, objective color determination and electrokinetic potential measurement.

Experimentally measured data implies that in all cases there was a re-agglomeration of the grinding stock particles occurring, although in different stages of the disintegration process and in mutually various degree. The analysis results denote that a larger erosion of the crystal structures with the associated increase of the amorphous phase in the submicron particle size took place in the grinding stock.

KLÍČOVÁ SLOVA

Zdrobňování, ultrajemné suché mletí, promíchávaný mlýn, vápenec, korund

KEY WORDS

Comminution, ultrafine dry milling, stirred mill, limestone, corundum

KEJÍK, P. *Kinetika vzniku ultrajemných částic meliva při expozici v dezintegračním systému..* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 100 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Tomáši Svěrákovi Csc. za pomoc, teoretické i praktické rady a korekturu této práce. Poděkování patří také Centru materiálového výzkumu a Polz Instruments s.r.o. za zapůjčené přístroje.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Partikulární systémy	8
2.1.1	Definice	8
2.1.2	Historie partikulární látky	8
2.1.3	Sypné vlastnosti partikulární látky	8
2.1.4	Elektrokinetický potenciál.....	10
2.2	Zdrobňovací procesy	12
2.2.1	Účel a význam zdrobňovacích procesů	12
2.2.2	Teoretické dělení typů zdrobňování	12
2.2.3	Podstata zdrobňovacího procesu	13
2.2.4	Hypotézy zdrobňování	14
2.2.5	Zdrobňované materiály a získávané produkty	17
2.2.6	Granulometrické křivky a diagramy zrnitosti	21
2.2.7	Drtitelnost a melitelnost	22
2.2.8	Mletí	23
2.2.9	Intezifikační mlecí přísady	23
2.2.10	Energetická účinnost mlýnů	24
2.2.11	Opotřebení pracovních součástí mlýna	25
2.2.12	Rozdělení mlýnů	26
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1	Použité melivo	31
3.1.1	Vápenec	31
3.1.2	Korund.....	34
3.2	Mlecí zařízení	35
3.3	Postup přípravy vzorků	37
3.4	Testovací metody a přístroje	41
3.4.1	Granulometrická analýza vzorků	41
3.4.2	Rentgenová prášková difrakční analýza.....	43
3.4.3	Plamenová atomová absorpční spektrometrie	45
3.4.4	Objektivní stanovení barevnosti.....	48
3.4.5	Měření elektrokinetického potenciálu	50
3.5	Mlecí energie elektromotoru mlýna	51
3.5.1	Výpočet mlecího koeficientu K.....	54
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	55
4.1	Vyhodnocení laserové difrakční granulometrie	55
4.2	Vyhodnocení XRD práškové difrakční analýzy	65
4.3	Elektrokinetický potenciál	72
4.4	Plamenová emisní spektrometrie	73
4.5	Objektivní stanovení barevnosti	74
5	ZÁVĚR	76
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	78
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	81
8	SEZNAM PŘÍLOH	83
9	PŘÍLOHY	84

1 ÚVOD

Moderní civilizace nemůže existovat bez využívání velice širokého spektra zdrobňovacích technologií, od hrubého drcení vytěžených rud a lomového kamene až po velmi jemné mletí při zpracování cementu, pigmentů, nebo výrobu speciální keramiky a jiných moderních materiálů. Dokonce samotný odstřel či jiné procesy těžby splňují význam pojmu zdrobňování, a lze je tedy považovat za primární zdrobňovací proces v těžbě a dobývání surovin. Tyto postupy však přes jejich obrovský význam bývají málokdy posuzovány jako samostatné odvětví nebo nahlíženy odděleně od ostatních elementů výroby a zpracovatelské činnosti. Většinou jsou tedy zahrnuty v komplexnějších celcích s dalšími procesy.

Historie zdrobňování je velice dlouhá. Počátky tohoto oboru jdou do dob prehistorických, kdy bylo třeba lámat a zpracovávat kámen, nejdříve na výrobu zbraní a stavbu obydlí, později také chrámů, cest atd.

Za počátek rozvoje soudobých mlýnů lze označit přelom 19. a 20. století. Do té doby používané konstrukce zařízení byly velice jednoduché a vzhledem ke dnešním poměrně málo výkonné. Patrně nejstarší písemnost týkající se zdrobňovacích zařízení, která byla používána ponejvíce k mletí rud, lze nalézt v díle Georgia Agricoly nazvaném *De re metallica libri XII.* napsaném v Basileji a datovaném do roku 1556.

Vývoj mlýnů a jim podobných zařízení a později jejich celých systémů urychlila rostoucí spotřeba různých typů kovů a mnohých dalších nerostných surovin, prudký vzrůst výroby cementu a v neposlední řadě i požadavky četných průmyslových odvětví zpracovávajících práškové produkty. K velkému rozvoji ve výrobě nových typů mlýnů došlo v průběhu posledních tří až čtyř dekad. Současný stav je charakterizován nepřeborným počtem mlýnů nejrůznějších typů lišících se, dle požadavků a zaměření, konstrukcí a velikostí. [1]

Pokud by snad byly nějaké pochybnosti o důležitosti tohoto odvětví v moderním světě, americká National Materials Advisory Board (NMAB) ve své studii postupů ke zvýšení účinnosti spotřeby energie zdrobňovacími procesy z roku 1981 odhadla, že více jak 1,5 % veškeré elektrické energie vyrobené ve Spojených státech bylo spotřebováno těmito procesy (1,5 % by odpovídalo více než 29 TWh = 29mld. kWh, což je pro představu polovina loňské spotřeby České republiky). Celosvětově se tato hodnota měla však pohybovat mezi 3 a 4 %.

Novější a komplexnější data zveřejněná organizací State of the World ve zprávě *Progress Toward a Sustainable Society* z roku 2003 hovoří celosvětově o 7 až 10 % elektrické energie spotřebované těžebním průmyslem. Za rok 2003 by se jednalo o podíl z celosvětově spotřebovaných 4900 až 6600 TWh, už v roce 2004 se však světová spotřeba více než zdvojnásobila na hodnotu přibližně 15500 TWh.

Pokud navíc vezmeme v úvahu fakt, že spotřeba suroviny-zpracujících závodů na zdrobňovací procesy se pohybuje kolem 50 % jejich celkové energetické spotřeby (pro tvrdé rudy je tato hodnota dokonce až kolem 70 %) [1], lze jednoduše dospět k roční celosvětové spotřebě zdrobňovacích procesů mezi 540 a 775 TWh elektrické energie. Z těchto čísel lze zpětně vypočítat, že celková světová spotřeba elektrické energie na zdrobňovací procesy je 3,5 až 5 % (založeno na datech z roku 2004). Jde o znatelný nárůst oproti výše uvedené hodnotě uveřejněné v roce 1981 a lze jej přisoudit těžbě masivnějších kusů primárních rud, ale především těžbě rud čím dál méně bohatých na požadovanou surovinu.

Navíc je nutno si uvědomit, že tento nárůst pokračuje nejen procentuelně v rámci celosvětové spotřeby, ale že sama tato spotřeba rok od roku roste.

Zajímavým faktem také je, že ona zpráva z roku 1981 usuzuje, že zlepšením účinnosti a lepší kontrolou zdrobnovacích procesů lze z tehdejších výše zmíněných 29 TWh ušetřit téměř dvě třetiny, což je bezesporu nezanedbatelné. I z tohoto důvodu je velice důležité se procesy zdrobnování zabývat a věnovat se jejich zkoumání vedoucímu k lepšímu porozumění, zefektivnění a velkým energetickým úsporám v celosvětovém měřítku. [2]

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Partikulární systémy

2.1.1 Definice

Partikulární látky jsou definovány jako heterogenní systémy pevných částic suspendovaných ve fluidní složce, kterou může být plyn nebo kapalina. Pevné částice těchto systémů jsou navzájem v neustálém proměnlivém kontaktu. Vzájemné interakce částic mezi sebou, ale i interakce s fluidním prostředím, hrají velkou roli v makroskopickém chování celého systému. Projevují se tedy v mnoha jeho vlastnostech.

2.1.2 Historie partikulární látky

Historií partikulární látky zde nejsou myšleny dějiny celé skupiny těchto systémů, nýbrž fenomén, projevující se v definici individuálních vlastností těchto látek, který určitým způsobem lze připodobnit například k tepelné historii termoplastů. Jedná se o projev neideality tvaru, pružnosti a povrchu pevných částic těchto systémů, jak lze obvykle uvažovat o molekulách plynů a kapalin. Mezi částicemi se krom normálových sil projevují v plném rozsahu i síly třecí. V partikulárních látkách neplatí Pascalův zákon o rovnoměrném šíření tlaku všemi směry. Silové poměry v systému jsou, především u jemnozrnných látek, výrazně ovlivňovány působením časově proměnlivých povrchových sil a silových poměrů mezi částicemi vytvořených v systémech v průběhu předchozích manipulací s nimi. Takto si tedy lze představit pojem jakési individuální historie těchto systémů. [3]

2.1.3 Sypné vlastnosti partikulární látky

Sypné, jinak také zrnité, vlastnosti partikulární látky určují schopnost pohybu látky nebo manipulace s ní v technologickém procesu. Parametry určujícími sypné vlastnosti jsou:

Sypná hmotnost

Sypná (objemová) hmotnost ρ_s je spíše hustotou než hmotností jako takovou. Jedná se o hmotnost jednotky objemu sypané směsi (tedy včetně pórů, mezer a dutin) za definovaných podmínek. Objem je v tomto případě měřen z tzv. vnějších rozměrů. Souvisí se specifickou hmotností pevných částic i fluidní fáze, tvarem částic a je funkcí množiny velikostí částic, potažmo spíše velikostí mezer mezi nimi vyplněnými fluidem. Na rozdíl od měrné hmotnosti není sypná hmotnost látkovou vlastností. Již z předchozích řádků je totiž zřejmé, že s rozměrem zrn a nepravidlostí jejich tvaru se tato veličina podstatně mění. Stanovení závisí také na způsobu nasypání, setřesení a mnohdy také např. vlhkosti, což v důsledku dosti ztěžuje definici podmínek pro stanovení této veličiny a reprodukovatelnost takového měření.

Morfologické (tvarové) vlastnosti částic

Ze všech možných tvarů, ze kterých nejlépe charakterizovatelné jsou tvary geometrické je, jak známo z běžného života, téměř nemožné dosáhnout v reálu absolutní ideality. Málokdy tedy najdeme částice kulové, či například kubické. U většiny částic se právě naopak jedná o tvary velice komplexní, u kterých je obtížné stanovit jedinou geometrickou charakteristiku. Proto je nutné k základnímu rozměru doplnit další údaje alespoň nějakým způsobem charakterizující takové částice nebo jejich soubor.

Sféricita je poměr povrchu koule o objemu částice ke skutečnému povrchu dané částice.

Rozměrový poměr je poměr mezi maximálním a minimálním rozměrem částice.

Měrný (specifický) povrch je:

- *absolutní* a , tj. celkový povrch všech částic v jednotce objemu zaujímaného sypkou látkou.
- *relativní* a_r , tj. povrch částice vztažený na jednotku vlastního objemu částice.
- *specifický* a_s , definován jako povrch všech částic příslušejících měrné hmotnostní jednotce.

Mezi měrnými povrchy platí poměrně jednoduché vztahy:

$$a = a_r \cdot (1 - \varepsilon) \quad (1)$$

$$a_s = a_r \cdot \rho_s \quad (2)$$

kde ε je mezerovitost vrstvy partikulární látky a ρ je specifická hmotnost částic.

Nejčastější v reálu udávané smluvní rozměry jsou:

- průměr kulové plochy dané částici vepsané, opsané, nebo je použit aritmetický průměr uvedených případů;
- průměr koule o objemu shodném s danou částicí;
- průměr koule o povrchu shodném s danou částicí;
- průměr koule o hmotnosti shodné s danou částicí;
- rozměr dané částice, která odpovídá definovanému způsobu obrazové analýzy nejčastěji dle Martina (délka tětiny rovnoběžná s maximální tětinou částice, půlicí výšku této částice) nebo Ferreta (vzdálenost tečen rovnoběžných s maximální tětinou);
- průměr koule, která by měla při shodných specifických hmotnostech stejnou sedimentační rychlost jako daná částice.

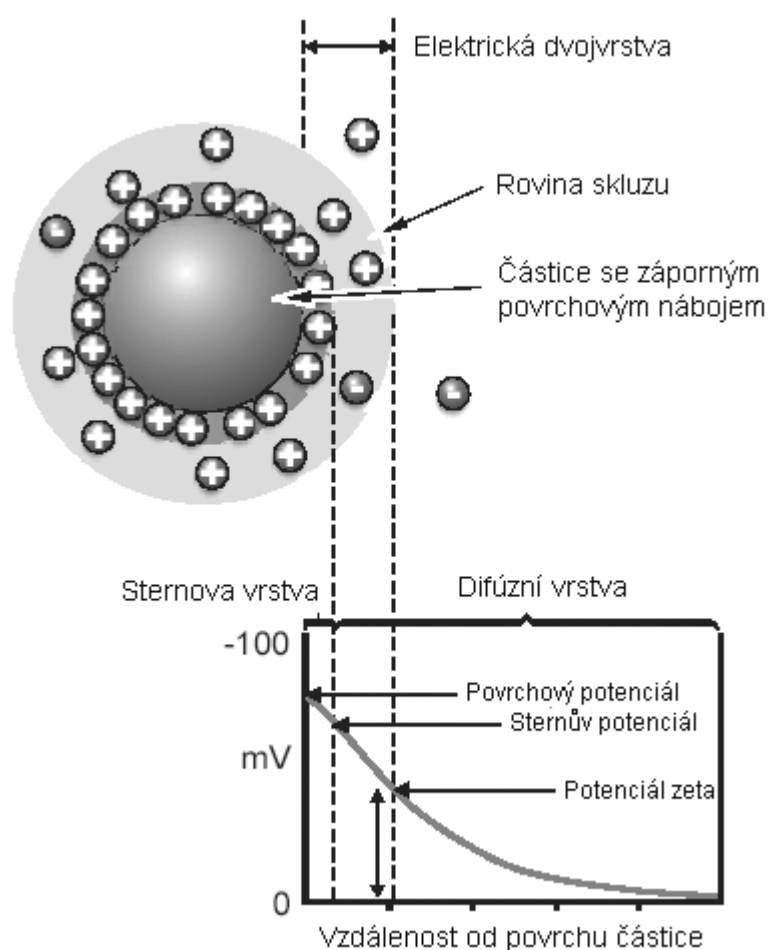
Velikost částic pevné fáze

Velikost částice může být udána hmotností, objemem, plochou, nebo význačným lineárním rozměrem. Jednoznačnost jediného údaje je však omezena pouze na *monodisperzní* soustavy, tedy soustavy se stejně velkými (izometrickými) částicemi, kde postačí údaj o velikosti jedné částice a jejich počtu. Systémy s částicemi různých velikostí – *polydisperzní*, které jsou v reálu mnohem častější, se charakterizují vhodnou střední hodnotou, nejlépe však rozdělovací funkcí velikosti částic. Ta popisuje v jakém množství jsou v konkrétním systému zastoupeny částice určité velikosti, jedná se o tzv. *frakční složení* s definovaným *frakčním rozměrem* zrna. [4]

2.1.4 Elektrokinetický potenciál

Elektrokinetický potenciál, jinak také zeta-potenciál, je měřítkem velikosti elektrostatické přitažlivosti nebo odpuzování částic. Jeho měřením lze nahlédnout do příčin disperze či naopak flokulace (reverzibilní shlukování částic) a agregace (ireverzibilní shlukování) koloidních systémů, a tak ovlivňovat jejich stabilitu. Jelikož jej lze užít ke zlepšení složení rozličných disperzí, emulzí a suspenzí dávkováním jednotlivých komponent, bývá součástí průmyslových výrob jako optimalizační metoda - například v provozech zpracování nerostných surovin, keramiky, výroby léků, úpravy vody aj.

Podstatou tohoto potenciálu je elektrická dvojrstva, což jsou vlastně dvě oblasti s ionty fluida obklopujícího částici. V případě první – vnitřní vrstvy jde o ionty s určitým nábojem (na obrázku níže kladným) silně adsorbované na povrch částice, které tvoří tzv. Sternovu vrstvu. Vnější vrstvou je vrstva difúzní, kde se nacházejí nepříliš silně vázané ionty. Uvnitř této vnější vrstvy se nachází pomyslná hranice, od níž směrem dovnitř tvoří ionty s částicí stabilní subjekt a pohybují se spolu s ní. Ionty vně této hranice náleží sice stále difúzní vrstvě, jsou však při pohybu nahrazovány jinými ionty a nepohybují se spolu s částicí. Právě potenciál na této hranici, kterou lze označit za rovinu skluzu nebo povrch hydrodynamického smyku, je oním elektrokinetickým potenciálem ζ (zeta).



Obr. 1: Schematické znázornění zeta-potenciálu

Velikost tohoto potenciálu je měřítkem stability koloidního systému. Pokud mají všechny částice systému silný náboj stejného znaménka, je jasné, že budou mít tendenci se odpuzovat a v systému nenastane jejich sdružování flokulací ani agregací. Naproti tomu, pokud jsou hodnoty zeta-potenciálu částic nízké, bude nízká i síla udržující částice od sebe. Co se týče jakési hranice stability systému, většinou je za ni brána hodnota 30 mV, a to ať už kladných nebo záporných.

Záleží však na mnohých faktorech, jako například pH v případě vodných roztoků, které by měly být definovány a bez kterých je zeta-potenciál prakticky bezvýznamným číslem. Ve vodném roztoku platí, že přídavek kyseliny způsobí vznik kladnějšího potenciálu částic, přídavek báze naopak zápornějšího. Křivka závislosti elektrokinetického potenciálu na pH bude proto kladná při nízkém pH a záporná při vysokém. Někde mezi nimi se vždy nachází nulová hodnota potenciálu zeta nazývaná izoelektrický bod. V tomto bodě je koloidní systém nejméně stabilní.

Dále záleží na vodivosti média, jinak řečeno na koncentraci iontů v něm, jelikož tento faktor podstatně ovlivňuje tloušťku elektrické dvojvrstvy. Její komprese nastává úměrně zvýšení iontové síly roztoku nebo vyšší valencí příslušných iontů (např. Al^{3+} zúží dvojvrstvu oproti Na^{1+}). K tomu patří i forma adsorpce iontů – nespecifická, která neovlivňuje izoelektrický bod a hodnotu zeta-potenciálu, a specifická, která je ovlivňuje.

Důsledkem existence elektrických nábojů na částicích je jejich reakce na elektrické pole. Tyto reakce jsou souhrně nazývány elektrokinetickými jevy. Dle způsobu, jakým je vyvolán pohyb či ovlivněn elektrokinetický potenciál jsou to:

- elektroforéza – částice s nábojem vnitřní vrstvy iontů se pohybuje v elektrickém poli k elektrodě opačné polarity proti zbytku difúzní vrstvy, pohybujícímu se směrem opačným;
- elektroosmóza – pohyb kapaliny oproti stacionárnímu povrchu s elektrickou dvojvrstvou (např. v kapiláře či porézních hmotách) vyvolaný rozdílným potenciálem na jeho koncích;
- sedimentační potenciál – jev inverzní k elektroforéze je vlastně potenciálem vyvolaným jednosměrným pohybem částic s elektrickou dvojvrstvou v disperzním prostředí vlivem gravitačního nebo i odstředivého pole;
- proudový potenciál – jev inverzní k elektroosmóze, při němž se potenciálový rozdíl ustavuje na koncích prostředí (opět kapiláry, soustavy kapilár, porézní hmoty) na základě proudění kapaliny. [5]

2.2 Zdrobňovací procesy

2.2.1 Účel a význam zdrobňovacích procesů

Zdrobňovací procesy jsou technickými procesy úpravy surovin a zahrnují drcení a mletí. Patří k velice důležitým, až rozhodujícím technologickým pochodům v mnoha průmyslových odvětvích, nejen zpracovávajících nerostné suroviny. Způsoby zdrobňování a konstrukce a parametry používaných zdrobňovacích strojů závisí na požadavcích a podmínkách konkrétních odvětví nebo přímo na společnosti [6].

Účely drcení a mletí:

1. Získ produktů definované zrnitosti nebo alespoň prekurzorů k dalšímu zpracování podle toho, jaké jsou dány požadavky odběratele nebo přímo předepsány příslušnými normami. Většinou je vyžadováno definované, často oboustranně ostré oddělení dané velikosti (v praxi spíše intervalu velikostí) bez výskytu částic menších nebo větších.
2. Očistit požadované suroviny od příměsí (tzv. jaloviny) nebo jiných užitkových složek, kterými jsou „prorostlé“, tedy otevřít a rozmělnit zrna, aby bylo možno od sebe složky při dalších úpravách oddělit. Dokonalého uvolnění komponent velmi jemně prorostlých rud nelze v praxi dosáhnout. Takové otevření zrna by totiž vyžadovalo velmi jemné mletí, při kterém by mohly vznikat nadměrně jemné, posléze nerozdružitelné částice.
3. Získávat produkty s měrným povrchem dostatečně velkým pro danou aplikaci. Zvyšování měrného povrchu surovin podstatně zlepšuje žádané fyzikální a chemické vlastnosti, jako rozpustnost nebo aktivitu a tím rychlost vzájemné reakce apod.
4. Umožnit dobrou homogenizaci různých komponent, což je velice důležité v aplikacích jako výroba cementů, speciálních keramik, práce s pigmenty apod.

2.2.2 Teoretické dělení typů zdrobňování

Předmětem této práce není přímo zdrobňovací instrumentace, takže různé typy dělení budou pouze nastíněny. Nejdříve je vhodné zmínit v praxi nejužívanější rozdělení strojů podle výsledné zrnitosti, upravené technickou normou ČSN 44 7010. Dle této normy se zdrobňovací stroje, jejichž produkty jsou tvořeny částicemi menšími než 1,25 mm, řadí mezi mlýny, ostatní zdrobňovací stroje mezi drtiče. Jak to však mnohdy bývá, toto dělení je pouze teoretické.

V průmyslové praxi se normovaná ustanovení nedodržují a mezi drcením a mletím bývají hranicí zrna produktu o velikosti 2, případně i 3 mm.

Tab. 1: Velikost zrn produktů drcení a mletí dle ČSN 44 7010

Způsob zdrobňování	Velikost zrn produktu [mm]
hrubé (primární) drcení	větší než 125,00
střední (sekundární) drcení	větší než 25,00
jemné drcení	menší než 25,00
mletí	menší než 1,25
jemné mletí	menší než 0,08

Jednou z hlavních charakteristik drtičů a mlýnů je tzv. stupeň zdrobnění s (jinak také stupeň rozmělnění), který vyjadřuje zmenšení velikosti zrn při zdrobnění. Je definován jako poměr zrnitosti výchozího materiálu k zrnitosti produktu.

$$s = \frac{D}{d} \quad (3)$$

kde D je průměr největších zrn před zdrobněním, d je průměr největších zrn produktu.

Obdobný je také vztah mezi zrnitostí zdrobněvaného materiálu a zrnitostí produktu vyjadřující tzv. redukční poměr R (ČSN 44 7010).

$$R_{80} = \frac{D_{80}}{d_{80}} \quad (4)$$

kde D_{80} je průměr kruhového otvoru síta, kterým propadá 80 % hmotnosti zdrobněvaného materiálu, a d_{80} je průměr kruhového otvoru síta, kterým propadá 80 % hmotnosti získávaného produktu. Pro drcení se užívá hodnota 80 %, pro mletí pak většinou 95 %.

Stupeň zdrobnění, resp. redukční poměr drtičů a mlýnů má pro praxi velký význam. Při malém stupni drcení je nutno zařadit za sebou více drtičů a je vždy důležité kalkulovat především mezi investičními položkami řady mlýnů a mezi účinnostmi mletí v jednotlivých stupních. [7]

2.2.3 Podstata zdrobněvacího procesu

Úspěšný zdrobněvací proces, ať už nerostných nebo jiných materiálů, je proces, při kterém se působením vnějších sil překonávají vnitřní síly adhezní a kohezní soudržnosti molekul látky a dochází tak k rozrušení částic. Rozpadem větších kusů tak vzniká soubor menších zrn, současně se tak vytváří nový povrch a vzrůstá celkový povrch systému. Drcení a mletí může být uskutečněno stroji užívajícími různé principy rozrušování zdrobněvaných materiálů. Nejběžnějšími způsoby namáhání při zdrobněvaných zrn je namáhání tlakem, úderem a stříhem. Mnohem méně se potom uplatňuje namáhání ohybem. Namáhání tahem se v těchto aplikacích prakticky neprojevuje. Způsob zdrobněvaných zrn závisí na typu a konstrukci zdrobněvacího stroje, dá se však říci, že ve všech jde o kombinovaný účinek různých způsobů namáhání a průběh zdrobněvaných zrn bývá proto velmi složitý. [6]

Bez ohledu na to, jakým způsobem je ten který materiál zdrobněvan, mají nepravidelnosti ve složení hmoty, jakými jsou trhliny, pukliny, plochy na rozhraní krystalů, smykové plochy, vrostlice cizích minerálů a jiné vady, rozhodující roli. Tato místa nebo rovnou celé oblasti se sníženou pevností snižují svým záporným příspěvkem celkovou pevnost reálných zrn, protože je skutečná, neboli technická pevnost materiálů o dva až tři řády nižší, než je pevnost teoretická, tj. molekulární pevnost stanovená z mřížkové konstanty. V reálném životě však, jak známo, neexistují ideální případy a výjimku tedy netvoří ani mřížky. Existují tedy pouze reálné krystaly s množstvím různých vad. V místech nehomogenity celku se projevuje vnitřní napětí a tyto místa působí v procesech zdrobněvaných zrn jako tzv. koncentrátory napětí.

Ty se dají chápat například jako jakési vruby, které při stejné intenzitě namáhání celku jsou zatíženy více než okolní oblasti. Napětí v těchto místech pak překročí mez mnohem dříve a k destrukci zrn dojde již při poměrně malém vnějším zatížení, protože z vrubů koncentrujících takové napětí se rozšiřují trhliny vyvolávající rozrušení celých zrn.

Skutečná odolnost hmot vůči rozdrčení nebo rozemletí tedy záleží na počtu takových koncentrátorů napětí a vzdálenosti mezi nimi. Největší napětí vyvolává vnější namáhání zrn na jejich povrch, první se tedy začínají uplatňovat vruby povrchové. Při dalším vzrůstu namáhání vzniká dostatečně velké napětí i uvnitř materiálu a uplatňují se postupně i vruby vnitřní. V reálných krystalech bývá vzdálenost mezi jednotlivými vruby 1 až 20 μm . Vliv vrubů byl pokusně ověřen A. Griffithem.

Když tedy vezmeme v úvahu předchozí fakta, je celkem zjevné, že v prvním stádiu zdobňovacího procesu má výchozí materiál velký počet vad a slabých míst, které se postupně projevují a zbylá se dělí mezi vznikající menší částice. Při dalším zdobňování je pak nutné překonávat soudržnost zrn se sníženým počtem vrubů. Zmenšující se počet vrubů má za následek zvýšení měrné energie při zmenšující se zrnitosti látky. Drtitelnost a melitelnost, což je vlastně jen jiné označení odporu látek vůči zdobňování, není tedy stálá.

Je také vhodné poznamenat již v této části textu, že stejně jako jiné procesy, ani tento nemá 100% účinnost, a to ani z daleka. Ve skutečnosti je při zdobňovacích procesech pouze malá část vkládané energie spotřebována na užitečnou práci, tedy k vytváření nového povrchu a tím zvýšení celkové povrchové energie. Spotřeba energie drtičů a mlýnů závisí sice na velikosti nově vznikajícího povrchu, ale dá se říci, že jen do té míry, jak velká je účinnost stroje. Je-li účinnost dostatečná, záleží dále i na stupni drcení nebo mletí, neboť celkový povrch samozřejmě vzrůstá nepřímo úměrně k velikosti zrn získávaných procesem.

2.2.4 Hypotézy zdobňování

2.2.4.1 Rittingerův zákon

První teorií popisující spotřebu energie při fragmentaci je Rittingerova teorie z roku 1867. Rittinger postuluje, že práce spotřebovaná při drcení a mletí je úměrná nově vytvořenému povrchu. Odtud pak jiný název této práce - *povrchová teorie*. Rittinger byl prvním, kdo poukázal na souvislost mezi spotřebou práce a stupněm zdobnění (velikostí zrn před zdobněním a po něm). Ve svých úvahách vycházel Rittinger ze vzrůstu povrchu při zdobňování krychle velikosti D na menší krychle velikosti d . Při této představě lze říci, že nově vytvořený povrch je rozdílem povrchu všech fragmentů zmenšeným o povrch výchozího tělesa. Při zdobňování jednotlivých zrn se využívá veškeré přiváděné energie k vytváření nového povrchu. Při zdobňování souboru zrn však dochází k jejich vzájemnému tření a převážná část dodávané energie se mění v teplo. Proto je rozšíření platnosti Rittingerovy teorie i na zdobňování kolektivů zrn problematické a navíc tato teorie předpokládá, že výchozí a fragmentované částice jsou navzájem podobného tvaru.

Při zdobňování souboru zrn má Rittingerova rovnice tento tvar:

$$W = K_R f_c \left(\frac{1}{d_{stř}} - \frac{1}{D_{stř}} \right) = C_R \left(\frac{1}{d_{stř}} - \frac{1}{D_{stř}} \right) \quad (5)$$

kde W je měrná spotřeba práce, K_R Rittingerova konstanta, f_c pevnost materiálu v tlaku, C_R empiricky stanovovaná konstanta, $D_{stř}$ a $d_{stř}$ jsou střední průměry zrn před zdobňováním a po něm.

2.2.4.2 Kickův zákon

Kick ve své teorii z roku 1885 vychází z předpokladu, že spotřeba energie je úměrná prostému poměru velikostí částic, pročež je známá také jako *objemová teorie*. V jeho pojetí celkové množství technické práce odpovídá množství elastické deformační práce vynaložené k rozrušení zrna. Spotřeba práce vynaložené při zdobňování krychle o délce hrany D na malé krychle o délce hrany $d = D/2^k$ je k -krát větší, než spotřeba práce při zdobňování stejné krychle na malé krychle s hranami délky $d = D/2$.

Shodnou teorii vyslovil již roku 1874 též Kirpičev. Kick, podobně jako Kirpičev, vyšel ze závislosti platných při zdobňování jednotlivých zrn. Zdobňování souboru zrn lze vyjádřit Kickovou teorií následujícím vztahem

$$W = C_K \log \frac{D}{d} \quad (6)$$

kde C_K je konstanta, kterou je nutno stanovit empiricky.

Nedostatek Rittingerovy i Kickovy teorie tkví už jen ve společném předpokladu, že zdobňované materiály jsou homogenní a izotropní. To je však stěží splnitelné u jakéhokoliv materiálu, tím spíše u nerostných surovin, kterých se velká část zdobňovacích procesů týká.

Nezanedbatelnou nepřesností Rittingerovy teorie je mimo jiné domněnka, že velikost nově vytvořeného povrchu je přímo úměrná množství spotřebované práce. Je zřejmě mylná, jelikož podle Kiesskaltových pokusů nevzrůstá v oblasti velmi jemného mletí v kulových mlýnech spotřeba energie s přírůstkem měrného povrchu úměrně, ale s druhou mocninou. Tato teorie dosti zjednodušuje složité vztahy, které jsou pro zdobňování charakteristické, a přehlíží, že se veškerá vložená energie nepřenáší pouze na zdobňovaná zrna. Jak už bylo výše zmíněno, množství energie skutečně přeměněné na užitečnou práci skrze zamýšlený proces závisí na typu a konstrukci zdobňovacích strojů a podmínkách zdobňování. Většina přiváděné energie se v reálném procesu mění v energii tepelnou, kinetickou, energii rázových vln, plastickou deformaci atd. a jen malá část v energii povrchovou.

Jedním z dalších nedostatků Kickovy teorie je tvrzení, že pevnost různých hmot je konstantní a že nezávisí na velikosti zrn, což je v rozporu s teoreticky i prakticky ověřeným, výše zmíněným faktem, že při zmenšující se velikosti zrn se zmenšuje i počet vrubů, vad a různých slabých míst, takže jejich odolnost vůči rozrušení vzrůstá. [6]

Obecně lze říci bez opomenutí uvedených slabin obou teorií, že Rittingerova teorie se přibližuje více skutečnosti při zdobňování vyznačujícím se silným vzrůstem povrchu a je vhodná pro popis velmi jemného mletí. Kickova teorie naopak lépe popisuje drcení, na kterém byla také primárně vyvinuta, jelikož byla vytvořena pro drcení uhlí. Ač obě teorie, ať tak či onak, dosti přispěly k rozvoji znalostí podstaty zdobňovacího procesu, jsou v dnešní době již dávno překonanými. Pokud však nejsou kladeny velké nároky na přesnost a jsou brány v potaz neduhy těchto zákonů, dají se samozřejmě využít dodnes v mnoha aplikacích.

2.2.4.3 Griffithova teorie

Rozpor mezi oběma zákony se snaží rozetnout teorie A. A. Griffitha z roku 1920. Griffith byl první, kdo zformuloval teorii lomu jako nestabilního šíření malé ostrá trhlinky v namáhaném tělese. Zároveň svou práci nepostavil v klasickém pojetí síly a energie, ale na energetické bilanci přeměny napětí na energii lomu. Tento mechanismus je závislý na kontinuálním přísunu energie, jinak se šíření trhliny zastaví. Samotný počátek lomu je dle Griffitha v ideálně křehkém materiálu momentem, kdy energie na špici mikrotrhliny dorovná nebo přesáhne energii potřebnou k vytvoření nového povrchu. Je zde tedy poprvé uvažováno, že deformační energie není rozložena homogenně, ale koncentruje se na poruchy v mikrostruktuře. Fragmentace probíhá tehdy, je-li splněna bilanční podmínka a existuje-li v materiálu porucha, jež by se mohla šířit. Je jasné, že všechny materiály za normálních podmínek poruchy obsahují. Limitní velikost poruchy dostatečné pro šíření ale ovlivňuje koncentrační faktor úměrný velikosti částice. S klesající velikostí částice tedy klesá, protože je pro fragmentaci menší částice ve výsledku potřebná větší měrná deformační energie. [8]

2.2.4.4 Bondova teorie

F. C. Bond v roce 1952 vypracoval také svou teorii zdobňování. Ta s využitím Griffithových představ vyplňuje mezeru mezi dvěma výše popsány zákony. Bond popisuje průběh zdobňování z modernějšího hlediska mechanismu rozrušování zrn. Dle této teorie se množství energie spotřebované na zdobňování skládá z energie určující poměr velikostí částic (a tedy závisí na objemu) a energie potřebné na nově vznikající povrch. Suma potřebné energie je tedy sice úměrná objemu zrna, ale vzhledem k nutné koncentraci napětí, podmiňující vznik trhlin u povrchu zrn, musí být také počítáno s velikostí jeho povrchu. Zdobňování souboru zrn dle Bonda charakterizuje vztah

$$W = C_B \left(\frac{1}{\sqrt{d}} - \frac{1}{\sqrt{D}} \right) \quad (7)$$

kde C_B je opět empirická konstanta.

Tato teorie je, stejně tak jako předchozí zákony, empirická. Dalo by se říci spíše poloempirická. Tato teorie byla ověřena na řadě materiálů a pro běžné mletí je platná a užívaná pro částice v intervalu mezi 0,05 a 50 milimetry.

Rittinger a Kick, se především snažili stanovit množství měrné práce nutné k uskutečnění vlastního zdobňování. Nejpraktičtější rozdíl Bondovy teorie je odstup od tohoto pojetí k práci, kterou je nutno vynaložit včetně započítání energetických ztrát hnacího elektromotoru a převodového mechanismu užitých strojů.

I přes snahu všech zmíněných a mnohých dalších teorií o charakterizaci zdobňovacích procesů, nebyla dosud vypracována všeobecně platná, jednotná a plně vyhovující teorie zdobňování. Univerzální charakteristika nebyla formulována především vzhledem k mimořádné složitosti zdobňovacího procesu. Jak již víme, jeho průběh totiž nezávisí pouze na vlastnostech zdobňovaných látek a jejich partikulárních systémů, ale i na užitém způsobu drcení a mletí, a dokonce individuálně na stavbě a energetických charakteristikách toho kterého zdobňovacího stroje.

2.2.5 Zdobňované materiály a získávané produkty

2.2.5.1 Velikost a tvar zrn

Analýza velikosti zrn je patrně nejzákladnější a většinou v první řadě prováděná laboratorní testovací metoda sypkých materiálů. Analýza produktů zdobňování vypovídá mnohé o kvalitě samotného procesu a také je v těžebním průmyslu určujícím faktorem kvality separace suroviny od hlušiny. Díky tomu je možné například upravit množství nebo velikost vstupního materiálu k dosažení maximální efektivity při minimalizaci ztrát surovin při separaci. Jelikož jsou tedy tato měření natolik určující pro optimalizaci chodu mnohdy celého zpracovatelského závodu, je nutné aby byly přesné a naprosto spolehlivé.

Zároveň je nutné zmínit důležitost už jen samotného odběru vzorků pro laboratorní zpracování. Je totiž základní podmínkou celého tohoto snažení, aby takovýto vzorek byl reprezentativní a tedy charakterizoval co nejlépe celý zpracovávaný objem. [9]

Primárním úkolem takovýchto stanovení je získání kvantitativních údajů o velikosti a distribuci velikostí částic. Jak již bylo zmíněno výše, velikost ve smyslu klasických pojmů, jakými jsou „délka“, „šířka“, „tloušťka“, nebo „průměr“, lze definovat přesně jenom u těles pravidelného tvaru. Čím komplexnější a nepravidelnější tvar tedy je, tím obtížnější je definice této veličiny. Pokud se zrno nijak neprokládá kulovou plochou, jak je to uvedeno v kapitole o sypných vlastnostech partikulárních látek, udává se nejčastěji v praxi tzv. střední průměr zrna. Rozměry zrna opsaného rovnoběžnostěnou se třemi na sebe kolmými osami se označují obvykle: l – dlouhý rozměr (zastupuje délku zrna), s – střední rozměr (zastupuje šířku zrna), t – krátký rozměr (zastupuje tloušťku zrna). Střední průměr se vypočítá jako aritmetický průměr všech tří rozměrů l , s , t . V praxi se však pokládá za střední (ekvivalentní) průměr zrna d jeho rozměr s , tj. $d = s$. S pouze jedním udaným charakterizujícím rozměrem jsme tedy opět u teoreticky kulového zrna. [6]

Mnohdy se při měření zrn lze setkat také s alespoň přibližnou charakterizací jejich tvaru. Některé z těchto pojmů mohou být např.: kulovité, jehlicovité, úhlové (s ostrými úhly nebo mající zhruba tvar mnohostěnu), dendritické (s větvenou krystalickou strukturou), fibrózní (pravidelně nebo nepravidelně vláknité), vločkovité, granulární (nepravidelné, přibližně ekvidimezionální), nepravidelné (postrádající jakoukoliv symetrii), modulární (zaoblené nepravidelné tvary), aj.

2.2.5.2 Způsoby měření rozměrů zrn

K určení frakčního složení sypkých látek se užívá mnoho různých metod. Většinou se jedná o experimentální metody tzv. disperzního rozboru. Metody zabývající se problematikou zrnitosti sypkých materiálů se nazývají granulometrické a pojem granulometrie je vyložen jako měření distribuce velikosti v souboru zrn.

Tab. 2: Nejčastější metody měření granulometrie

Číslo	Způsob měření	Obvyklý rozsah měření	Typ měření
1.	Ručně (posuvné měřítko, mikrometr atd.)	1 – 1000 [mm]	N
2.	Ručně (kalibrační otvor atd.)	25 – 80 [mm]	N, M
3.	Síta lisovaná	5 – 50 [mm]	M
4.	Síta drátěná	0,037 – 4 [mm]	M
5.	Přesná elektricky a laserem vypalovaná síta	5 – 120 [μm]	M
6.	Analýza obrazu optické mikroskopie	0,8 – 150 [μm]	N
7.	Analýza obr. elektronové mikroskopie	0,001 – 5 [μm]	N
8.	Metoda Blain	5 – 100 [μm]	S
9.	Sedimentace – Andreasenova pipeta – sedimentační váhy	2 – 100 [μm]	M
10.	Sedimentace urychlovaná (protipohyb čidla nebo centrifugy)	0,05 – 50 [μm]	M
11.	Elutriační metody	5 – 100 [μm]	M
12.	Vírové články (cyklony a hydrocyklony)	10 – 1000 [μm]	M
13.	Coulter counter	0,5 – 1000 [μm]	N
14.	Laser – Fraunhoferova difrakce	3 – 2000 [μm]	V
15.	Laser – scattering podle Mie teorie	0,1 – 1000 [μm]	V
16.	Fotonová korelační spektroskopie	0,001 – 1 [μm]	M

Ve sloupci „typ měření“ je uvedeno, z jaké veličiny je rozměrová distribuce daného měření stanovena (M – hmotnostně, V – objemově, S – povrchově, N – číselně). [3]

Ruční vyhodnocování

Jedná se obvykle o namátkovou kontrolu kusovosti surovin před a za primárními drtiči, případně před mletím nebo dalším zpracováním.

Sítová analýza

Granulometrické stanovení pomocí sít či roštů je v praxi nejpoužívanějším způsobem, zvláště díky své jednoduchosti a technické nenáročnosti, je ovšem také jednou z nejméně přesných metod stanovení. Velikost zrn je definována velikostí nejmenších otvorů, kterými procházejí. Obvyklým postupem lze určovat velikost a tvar zrn do průměru asi 2 až 3 mm.

Průchod frakce materiálu s částicemi menšími, než otvory právě užitého síta skrze ono síto či rošt je umožněno působením:

- gravitačních sil
- odstředivých sil
- vibrační síty
- unášením částic proudem plynu (obvykle vzduchu)
- promýváním kapalinou

Achylovou patou tohoto způsobu analýzy jsou látky lepivé a problémy způsobující též velmi jemné látky kvůli velkým povrchovým nábojům. Nebezpečím sítování těchto látek je jejich reaglomerace do větších celků, tzv. sbalků, které síty neprocházejí. Gravitační a inerciální síly, umožňující průchod částic materiálu síty, jsou úměrné hmotnosti těchto částic a tedy klesají s třetí mocninou rozměru částice. Zato síly povrchové jsou úměrné povrchu a klesají pouze s druhou mocninou rozměru částic. Z toho vyplývá, že zmenšováním velikosti částic relativně narůstá vliv povrchových sil. Tyto síly od jisté velikosti získají převahu a proces sítování prakticky znemožní. Tato hranice záleží na jiných, převážně kvalitativních, vlastnostech a můžeme tedy mluvit o jakési kvalitě materiálu z hlediska sítovatelnosti. Obecně se pro suché sítování pohybuje v mezích 0,01 až 0,1 mm, pro mokré 0,003 až 0,01 mm.

Mikroskopické vyhodnocování

Tato metoda je velmi vhodná pro posuzování tvaru a tvorby aglomerátu. Jde však o poměrně pracné stanovení, při kterém je navíc možno vyhodnotit relativně velmi malé procento částic materiálu. Ke všemu je kombinace SEM (rastrovací elektronová mikroskopie) s automatickým vyhodnocováním obrazu poměrně dost velkou investicí.

Měrný povrch dle Blaina

Charakteristika jemnosti produktu rozšířená především v cementářském průmyslu, jelikož má vliv na chování betonové směsi. Metoda měří čas, za který, při daném přetlaku, se daným množstvím naspaného vzorku protlačí definované množství vzduchu. Posléze díky kalibraci na definovaných standardech udává měrný povrch.

$$A_{spec} = K \cdot \sqrt{t} \quad (8)$$

kde A_{spec} je specifický povrch, t značí čas a K je konstanta přístroje kalibrovaná na standardech se známou porozitou.

Sedimentační metody

V případě velmi jemnozrnných materiálů s částicemi menšími než 40 až 60 μm se granulometrie dá stanovit sedimentačními metodami. Jde o metody velmi rozšířené, které jsou i standardem světových norem ASTM pro stanovení granulometrie velmi jemných a mikrojemných materiálů.

Základem těchto metod je měření sedimentační rychlosti částice v daném prostředí za definovaných podmínek. Vycházejíc z předpokladu laminárního proudění při obtékání sedimentující částice v gravitačním poli platí:

$$w_s = \frac{1}{18\mu} [d_{sed}^2 \cdot g(\delta_s - \delta_l)] \quad (9)$$

kde w_s je sedimentační rychlost, d_{sed} ekvivalentní sedimentační průměr, $\delta_s - \delta_l$ rozdíl specifických hmotností pevné fáze a sedimentačního prostředí, μ dynamická viskozita prostředí a konečně g je gravitační konstanta.

Ekvivalentní sedimentační průměr pro uvedený Stokesův vztah je pro obvyklé tvary těles uveden v sedimentačních tabulkách. Pro výpočet v případech těles nepravidelného tvaru je nutno tento průměr stanovit experimentálně ve známém sedimentačním prostředí.

Vyplavovací metody

Jinak řečeno elutriční metody jsou založeny na principu vyhodnocování vzdálenosti částic materiálu od trysky, kterou jsou vyplavovány či vyfukovány rovnoběžně s horizontálně umístěnou vyhodnocovací plochou, na kterou posléze částice dopadají. Metody založené na elutriaci jsou však častější ve vertikálním módu užívaném v praxi pro separaci částic do dvou i více frakcí, nežli pro stanovování hodnot.

Vírové (cyklónové) články

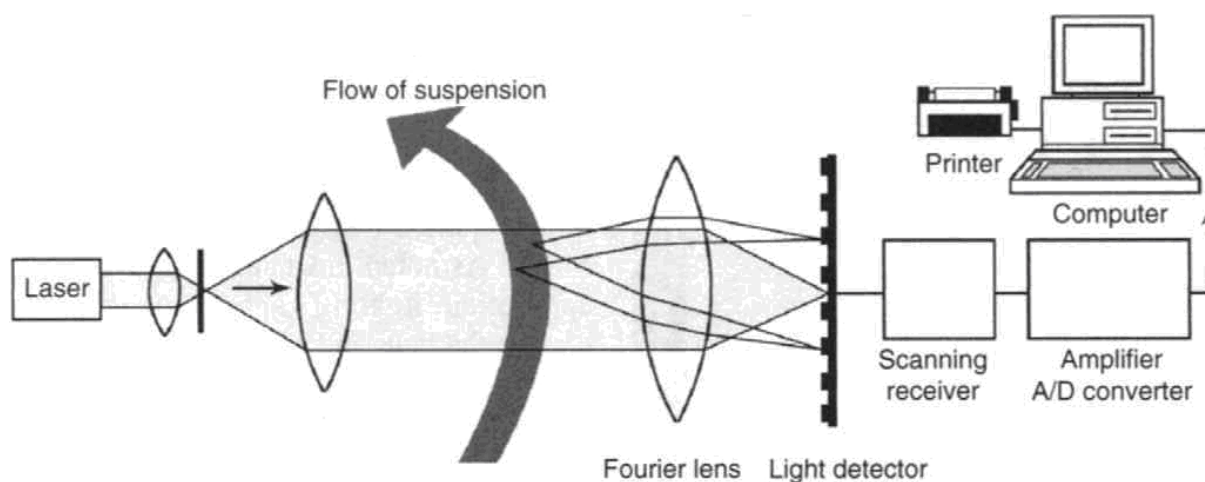
Vírové články pracují na všeobecně známém principu působení odstředivé síly na částice v proudu vzduchu nebo kapaliny tangenciálně zaváděné do válcové komory daného průměru. V průmyslových technologiích jsou cyklóny velmi často používány pro granulometrické třídění partikulárních látek.

Coulter-counter

Metoda z třicátých let minulého století, která je stále poměrně rozšířená. Jedná se o vodivostní metodu na principu pohybu částic partikulární látky, přesněji pevné fáze dispergované v elektrolytu, hydraulickým kanálem přesně definovaného průměru a délky. Pakliže je k hydraulickému kanálu připojeno napětí a zároveň se snímá elektrický proud procházející elektrolytem v hydraulickém kanále, lze z elektrických pulsů, daných zvětšením elektrického odporu elektrolytu vstupem nevodivé částice do hydraulického kanálu, určit objem částice. Pokud známe velikost částic, zjistíme v důsledku i jejich množství. Tato metoda je výborná pro snadno dispergovatelné materiály, ideálně s úzkou distribuční křivkou rozměrů částic.

Laserové difrakční metody

Granulometrické složení partikulárních látek se může zjišťovat i metodami založenými na měření rozptylu světelných paprsků, v tomto případě spíše úhlu rozptýlených paprsků. Jemnější částice rozptylují světlo z laserového zdroje více, než ty hrubší, čehož přístroj využívá při výpočtu velikosti a distribuce velikostí zrn díky světelným kalibračním řadám, které jsou součástí jeho operačního systému.



Obr. 2: Schematické znázornění principu laserové difrakční granulometrické analýzy

Přístroje, jako Microtrac nebo laserový granulometr 715, jsou založeny na difrakci svazku koherentních paprsků procházejících kyvetou s pokud možno homogenní suspenzí zkoušeného partikulárního produktu ve vhodné kapalině. V novějších přístrojích je také možné měření procházejících zrn za sucha v reálném čase.

2.2.6 Granulometrické křivky a diagramy zrnitosti

Výstupem granulometrických stanovení jsou buď tabulky hodnot, nebo se pro přehlednost data graficky zpracovávají do podoby tzv. granulometrických křivek, což není nic jiného, než distribuční křivky velikosti částic v závislosti na zastoupení každé velikosti. V praxi se užívají různé způsoby znázorňování zmíněných křivek. Na vodorovné ose x diagramu bývá obvykle znázorněna stupnice velikosti zrn a na svislou osu y se vynášejí absolutní nebo relativní četnost zastoupení v jednotlivých frakcích. Respektive většinou bývají užity spíše procentuální hmotnostní podíly jednotlivých granulometrických frakcí, jelikož zjišťování přímo počtu částic by bylo zdlouhavé, zbytečné a ze zjevných důvodů většinou zcela neproveditelné. Čili procenta zastoupení jednotlivých frakcí vzhledem ke zkoumanému celku se vynášejí obvykle do diagramů zrnitosti místo absolutní nebo relativní četnosti různých zrn. Takto vznikne jako výstup při stanovení po určitých intervalech velikostí sloupcový diagram, tzv. histogram. Při větším počtu úzce vymezených frakcí pak diagram sloupcový postupně vypadá čím dál více spojitě, až je možné aproximací získat spojitou plynulou granulometrickou křivku. [10]

V praxi se pak většinou využívají praktičtější součtové neboli kumulativní zrnitostní křivky, spojitě vyjadřující v každém bodě závislost součtu výnosů předcházejících frakcí na velikosti zrn. V případě síťových analýz v diagramu máme tedy křivku součtu výnosů

propadů jednotlivými sítí, tzv. součtovou křivku propadu D , a druhou křivku součtů zbytků, tzv. součtovou křivku zbytků R . Jelikož $D + R = 100$, součtová křivka zbytků R je vlastně pouhým zrcadlovým obrazem křivky propadů D . Obě tyto charakteristiky se protínají v jednom bodě odpovídajícím 50 % výnosu. Z takovýchto diagramů lze velice jednoduše odečíst hmotnostní složení podsítného propadu D nebo nadsítného zbytku na síť R , od největších nebo nejmenších zrn postupně až k požadované velikosti částic.

Mezi významné charakteristiky rozdělovacích granulometrických funkcí patří:

- modus (*Mode*), což je hodnota velikosti dané částice s největší pravděpodobností výskytu a tudíž v diagramu nabývá frekvenční křivka pro tuto částici lokálního maxima. Má-li frekvenční křivka právě jeden modus, nazývá se unimodální, má-li více než jeden modus, polymodální.
- medián (*Median*), který dělí plochu frekvenční funkce na dvě stejné části. Jde tedy o hodnotu velikosti částic, která jednoduše znamená, že 50 % částic je větších a 50 % menších než tato hodnota.

2.2.7 Drtitelnost a melitelnost

Drtitelnost a melitelnost nejsou klasickými fyzikálními vlastnostmi zdrobňovaných materiálů, ale spíše závisí na užitém způsobu a podmínkách drcení a mletí. Stejně tak jako v případě formulace jednotné hypotézy zdrobňování, ani zde nelze stanovit obecně platné univerzální kritérium drtitelnosti a melitelnosti zdrobňovaných materiálů. Protože procesy drcení a mletí ovlivňuje souběžně nemalý počet různorodých, většinou rychle proměnlivých, a především velice špatně matematicky charakterizovatelných vlivů, určuje se drtitelnost a melitelnost partikulárních systémů zdrobňovaných materiálů stále empiricky.

V praxi se určují tyto veličiny nejčastěji na konkrétním stroji (jako testovací mlýn se používá obvykle laboratorní kulový mlýn s kulovými mlecími tělesy průměru 20 a 30 mm) porovnáváním množství měrné práce spotřebované při zdrobňování vzorků různých materiálů. Jindy zase porovnáním konečné zrnitosti produktu při stejné, předem definované, spotřebě práce. Při těchto metodách je nutným předpokladem a podmínkou, aby výchozí vzorky látek měly shodné zrnitostní složení, a to v obou případech. V první metodě se pak musí shodovat i zrnitostní složení produktů zdrobňování. Výsledné hodnoty mletí daných vzorků se poté zpravidla porovnávají s hodnotami dosaženými při mletí etalonů, což jsou látky vyznačující se stálou melitelností. Technická norma ČSN 72 1085 určuje melitelnost dle vztahu:

$$M_e = \frac{\Delta A_{m\acute{e}r}}{W} \quad (10)$$

kde M_e vyjadřuje melitelnost pro dobu mletí t , $\Delta A_{m\acute{e}r}$ je změna (přírůstek) měrného povrchu a W spotřeba měrné mlecí práce .

2.2.8 Mletí

Ať už je řeč o zpracování nerostů, hlavních krocích výroby cementu, keramiky, nebo některých úkonech nutných pro mnohá odvětví chemického, hutního a třeba i potravinářského průmyslu, mletí je esenciálním procesem v mnoha aplikacích. Významnou roli hraje dnes, krom výroby věcí každodenní potřeby a spotřeby, kde je využíváno od nepaměti (v energetice, farmacii, kosmetice, koloristice, výrobě kávy atd.), také ve speciálních aplikacích, jakými jsou třeba výroba jaderných palivových článků nebo pevných raketových paliv. Dnes vyráběné a používané mlýny využívají různorodé technologie a postupy, a zohledňují nutné požadavky konkrétních oborů, což na konstruktéry a výrobce klade nemalé nároky. Takto si lze vysvětlit obrovskou paletu mnohdy velice rozdílných typů a konstrukcí dnešních mlýnů. K mlýnům časem nejosvědčenějším a obecně nejznámějším a nejpoužívanějším patří mlýny kulové (nebo mlýny s jinými mlecími tělesy), dále tyčové, rozličné druhy mlýnů běhounových, rotorových a také mlýny vibrační.

Od drcení lze mletí rozlišit, jak už bylo řečeno výše, velikostí v procesu zdobňovaných těles. Také lze říci, že drcení probíhá obecně za sucha, tedy bez zamýšleného a kontrolovaného přídavku vody, kdežto mletí v závislosti na aplikaci suchou, nebo mokrou cestou.

Takzvané suché mletí, tedy mletí bez přídavku vody, je obecně užíváno, když mletý materiál stykem s vodou mění některé své vlastnosti, které by nepříznivě ovlivnili budoucí využití produktu, nebo pokud mění dokonce své složení a strukturu (čehož je někdy naopak využíváno). Hlavní předností mletí suchou cestou je nepoměrně menší opotřebení mlecích těles a vyložení mlýnů a eliminace energeticky a mnohdy i technologicky náročného procesu sušení výsledného produktu. Mnohdy je však vhodné využití mokrého mletí, které v procesech, kdy by přídavek vody byl stejně potřebný v dalším zpracování, ubere procesu alespoň jeden krok a materiál s kapalinou dobře promísí. Takovýto proces je navíc bezprašný, což mnohdy také hraje roli. Obecně tedy nelze vyzdvihnout jednu nebo druhou možnost, jelikož vždy záleží na procesech dalšího zpracování a výsledného využití mletého materiálu a samozřejmě je vždy nahlíženo nejen na technologickou stránku, ale i na finanční bilanci procesu prováděného tou či onou metodou.

2.2.9 Intenzifikační mlecí přísady

Použitím tzv. intenzifikační mlecí přísady je možné získat produkt vyšší jemnosti nebo snížit spotřebu energie při mletí materiálu (což je prakticky jedna a ta samá věc, jen jinak nahlížená). Tyto přísady nejsou vlastně nic jiného, než vhodné povrchově aktivní látky, které jak známo se skládají z dvojakých molekul. Mají jednu část hydrofilní a druhou hydrofobní. Mohou být nejen tuhého, ale kapalného a dokonce i plynného skupenství. Je důležité podotknout, že funkcí těchto přísad mlecího procesu není přímo zmenšování odolnosti částic vůči rozrušování. Pouze zjednodušeně řečeno snižují povrchovou a mezifázovou energii částic, samovolně se koncentrují na rozhraní fází a zabraňují částicím v aglomeraci.

Při procesu mletí, ale například i při třídění, a to především suchou cestou, způsobují aglomeraci částic v nezanedbatelné míře vznikající elektrostatické náboje. Intenzifikační přísady v takovémto případě náboje nenechají vzniknout. Navíc tyto látky omezují nejen

aglomeraci částic mezi sebou, ale i jejich ulpívání na součástech mlýnů a především na mlecích tělesech. V procesech dalšího zpracování například ve vzdušných třídících ovlivňují proudění vzduchu mezi částicemi materiálu a zlepšují tak jejich míru účinnosti, tzv. ostrost třídění. [11]

2.2.10 Energetická účinnost mlýnů

Z předchozích kapitol, ale snad už i z poznatků fyziky základní školy, je dosti zřejmé, že tzv. užitečná práce, tedy práce potřebná k vytvoření nového povrchu, není stoprocentní konverzí přiváděné energie. Ve skutečnosti ani zdaleka, protože zdobňovací zařízení mají obecně obrovské energetické ztráty a jen málo z přivedené energie je skutečně spotřebováno užitečně. Proto je nutné zohlednit parametr energetické účinnosti.

Ztráty jsou dosti komplexním a stále proměnlivým souborem dějů spotřebovávajících energii. V drtičích a mlýnech jsou zdobňovaná zrna více či méně stlačována, přičemž vždy dochází k tření ať už navzájem, nebo o součásti a plochy samotného stroje. Nezanedbatelnou část energie tím pádem stroje spotřebují přeměnou na teplo skrze tření. Z podstatných ztrát ještě mohou být zmíněny např. elastické a plastické deformace nejen zdobňovaných zrn, ale i některých komponent samotných strojů, pohyby meliva aj.

Hlavními faktory ovlivňujícími spotřebu energie procesu zdobňování jsou:

- vlastnosti zdobňovaných materiálů;
- použitý způsob zdobňování;
- stupeň zdobňování (poměr velikosti zrn před procesem a po něm).

Je také potřeba zmínit, že energetickou účinnost má smysl definovat jen u těch strojů, u kterých je přiváděná energie a všechny formy energií vzešlých z přeměny jednoznačně definovatelné a měřitelné. Poměrně dobře lze tyto charakteristiky stanovovat na motorech, čerpadlech, transformátorech apod. U zdobňovacích procesů je stanovení energetické účinnosti složitější. Pojetí povrchové energie, transformované z energie přiváděné, je značně empirické, protože tato energie tuhých hmot není měřitelná.

Energetická účinnost mletí je dosti nízká především v případech velmi jemného mletí a mikromletí. Například mletím ve velice rozšířených kulových mlýnech se v teplo a ostatní formy energie přeměňuje více než 99% přiváděné energie. To znamená, že méně než 1% přiváděné energie je skutečně spotřebováno na zdobňování zrn a tvorbu nového povrchu. Energetická účinnost drcení a mletí je z tohoto důvodu, krom jiných kritérií, také jedním z klíčových faktorů návrhů zdobňovacích procesů.

Faktory brané v potaz při návrzích pro zvyšování efektivnosti zdobňovacích procesů:

- spotřeba energie v procesu;
- energetická účinnost;
- spotřeba materiálu skrze mechanický otěr a korozi drtičích a mlecích částí použitých; zdobňovacích strojů;
- zrnitostní složení obdržených produktů.

V procesech zdobňování nerostných surovin, jako jsou např. rudy, je důraz při posuzování energetické účinnosti kladen pouze na tzv. otevření zrna, což je uvolňování zrn požadované suroviny z částic ostatních, tzv. jalových minerálních částic. Energetická účinnost takového procesu bývá pak hodnocena dle zrnitostního složení obdrženého produktu a velikosti jeho měrného povrchu. V mnoha jiných zdobňovacích procesech však hraje prim změna určitých materiálových vlastností a mechanická aktivace způsobená procesem. V těchto případech se při posuzování energetické účinnosti nevychází jen z přírůstku vytvořeného měrného povrchu meliva, ale kloní se k energii akumulované v získávaných produktech, tedy té energii, která je posléze zdrojem zvýšené aktivity disperzního produktu oproti výchozí surovině. Pokud připočteme k celkové bilanci energetické účinnosti aktivační energii, výsledná energetická účinnost výše zmíněných kulových mlýnů je citelně vyšší, než ono obvykle uváděné $\pm 1\%$. Znova však nutno podotknout, že tento způsob propočtu transformace energie spotřebované procesem na energii aktivační lze s úspěchem aplikovat jen v tom případě, je-li zvýšená povrchová aktivita klíčovým faktorem v dalším zpracování či použití obdrženého produktu.

Samozřejmostí při navrhování procesů zdobňování jsou dnes již počítačové simulace a často také praktické testy ve zmenšeném měřítku - laboratorní testy. Tyto testy v laboratoři, nejen ke stanovení měrné spotřeby energie, ale třeba i určování součinitele melitelnosti, by se vždy měly podmínkami a způsobem zdobňování co možná nejvíce blížit podmínkám skutečného provozu. Příkony drtičů a mlýnů sice lze vypočítat a proces nasimulovat počítačem, používané vzorce a algoritmy jsou však empirické a dostatečně spolehlivě nevystihnou např. rozdílnou drtitelnost a melitelnost různých materiálů a početně určené hodnoty jsou pak ne zcela přesné a někdy poměrně hrubé. Proto je důležité přiblížit se v simulaci podmínkám skutečného procesu opravdu co nejvíce.

2.2.11 Opatření pracovních součástí mlýna

Procesy spojené s abrazí, erozí a v některých případech také korozi drcení- a mletí-exponovaných součástí mlýna, jsou příčinou opotřebení těchto částí zdobňovacích strojů. Vlivem těchto procesů totiž dochází při styku pracovních ploch se zdobňovanými surovinami, mlecími elementy nebo navzájem, k jejich mechanickému otěru. Při korozních procesech jde o chemické reakce spojené s přeměnou povětšinou povrchových ocelových částí mlýna na komplexní hydroxidy železa a jejich uvolňování do meliva. Navíc působením otěru korozních produktů železa stále dochází k tvorbě nového a velice aktivního povrchu a tím i podmínek pro další pokračování opotřebení.

V případě koroze, na rozdíl od dalších dvou výše zmíněných procesů, projevujících se v jakýchkoli zdobňovacích strojích, může k průběhu reakcí docházet pouze v přítomnosti vody. Nabízí se tedy zdobňování mokrou cestou nebo případy kdy zdobňovaná surovina obsahuje větší procento vlhkosti.

Míra opotřebovávání pracovních ploch závisí na mnoha faktorech, mezi které patří například vlastnosti zdobňovaných surovin, vlastnosti a kvalita pracovních součástí stroje, podmínky a způsob konkrétního zdobňovacího procesu aj. Opatření bývá však zpravidla stopovým množstvím celkového množství suroviny procházející strojem, a to díky mnohonásobně větší pevnosti a tvrdosti pracovních elementů oproti surovině. [6]

Často bývá uváděna veličina označovaná jako tzv. měrný otěr drtičů nebo mlýnů, což je otěr ploch vztažený na množství spotřebované energie.

$$O_{m\acute{e}r} = \frac{m_{ot\acute{e}r}}{E_{m\acute{e}r}} \quad (11)$$

Tento parametr je sestaven tak, že zahrnuje vliv mlecího režimu daného typu mlýna, rovnoměrnost zatížení i vliv proměnlivé drtitelnosti či melitelnosti suroviny. Jeho velikost je velice dobrým ukazatelem vlastností a kvality kovů užitých k výrobě pracovních ploch zdobňovacích strojů. Může tak nepřímo ovlivnit náklady způsobené případným nadměrným opotřebením pro určitý účel nevhodně zvoleného stroje či některých jeho částí. Doplnování či výměna nových mlecích elementů a pancéřování mlýnů se totiž velice podstatně promítají do provozních nákladů dané výroby.

Ve snaze o snížení otěru se čelisti různých drtičů, pancéřové vyložení kulových mlýnů a často i mlecí elementy vyrábějí ze speciálních velice odolných materiálů jakými jsou například bílé martenzitické litiny typu Ni-Hard, vysokolegované speciální slitiny, manganové oceli, manganochromové zušlechtěné oceli, slitiny obsahující Cr, CrMo, NiCr aj. Tyto materiály se samozřejmě krom větší odolnosti opotřebením vyznačují svou vyšší cenou, která je však většinou nepoměrně kompenzována zvýšením životnosti pracovních ploch. To je velice přínosné, zvláště uvažuje-li se nutnost častější výměny pracovních elementů s odstávkami provozu.

2.2.12 Rozdělení mlýnů

Tak jako prakticky ve všech oborech, lze zařízení rozdělit dle různých kritérií. Zmíňme zde alespoň nástin základních typů dělení.

- *Dle způsobu práce:*

- statické;
- dynamické.

- *Dle režimu práce:*

- pracující za sucha (mletí tzv. suchou cestou);
- pracující za mokra (mletí tzv. mokrou cestou).

- *Dle způsobu pohybu činných ploch (koncepte celého zařízení):*

- mlýny s vedenými pracovními orgány;
- mlýny s volnými mlecími elementy;
- mlýny bez mlecích elementů.

Většinou se navíc setkáme s kombinací mlýnů s tzv. třídiči, které zachycují podíl zrn hrubších, než je nastaveno pro produkt. Tyto nedostatečně zdobňené částice (v procesech jemného mletí nazývané též krupice) se z třídiče navrací zpět do pracovního prostoru zařízení k jemnějšímu rozemletí. V zařízeních tohoto typu se tedy výchozí materiál zdobňuje, dalo by se říci ne natolik jemně, jak by mělo vypadat zrnitostní složení požadovaného produktu.

Ve spojení s tříděčem však lze obdržet produkt lépe vyhovujícího zrnitostního složením. Ve výsledku tedy lze říci, že třídící zařízení nejsou sice samotnými zdrobňovacími stroji, jsou však nedílnou součástí jakékoliv linky tyto stroje obsahující. Navíc přímo ovlivňují výkon a energetickou účinnost linky a proto jsou součástí dané technologie. [1]

Neoddiskutovatelným nedostatkem mlýnů je, jak bylo vysvětleno výše, opotřebování mlecích elementů přicházejících do přímého styku se zdrobňovaným materiálem. Někdy je tohoto faktu však naopak využíváno, jako v případě přípravy speciálních keramik, jako FeTiO_3 , kde je oxid titaničitý mlet železnými element v kyslíkové atmosféře. Většinou jde však v případě otěru o nedostatek, který v některých oborech, jako například farmacie, může znečišťováním produktů měnit jejich podstatu.

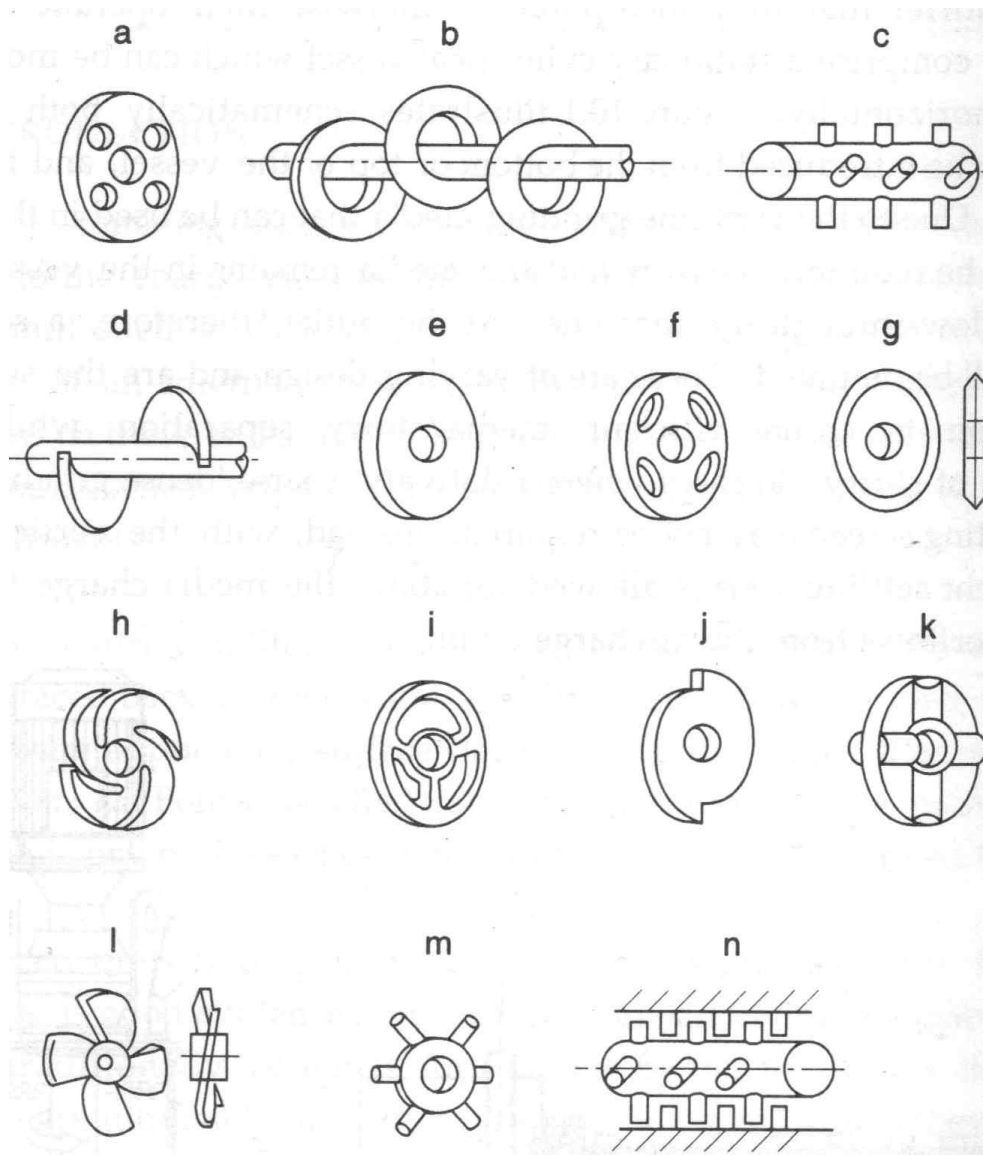
Největším nedostatkem všech dnešních mlýnů však zůstává, jak víme z předchozích kapitol, vysoká spotřeba energie, kdy naprostá většina vložené energie je přeměněna v procesu na energie jiného typu, než je užitečná práce.

2.2.12.1 Promíchávané mlýny

Na rozdíl od nejčastěji používaných bubnových autogenních a kulových mlýnů, kde je pohyb na obsah mlýna přenášen rotujícím pláštěm, je u tohoto typu mlýna plášť stacionární. K rozpořívování vsádky mlýna je zde použito vnitřní míchadlo, přičemž zařízení může být vertikální nebo i horizontální. V poslední dekádě jsou tyto mlýny čím dál používanější, a to díky vyššímu stupni zdrobňování jemnějších zrn rud a tím lepšího uvolnění (a následné separace) konkrétní požadované suroviny.

Principy promíchávacího mletí nejsou vůbec nic nového, podle některých jsou známy zhruba 70 let. Dřívějším názvem jsou to však třecí nebo otěrové mlýny, anglicky attritioners/attritors. V jiné podobě však spíše než pro zdrobňování byly používány pro otěrové čištění povrchů. Existují však záznamy o používání mlýna tohoto typu kolem roku 1948 k mletí pigmentů v barvářství a lakýrnictví, což je patrně nejstarší zmínka o užití promíchávaných mlýnů jako takových.

V současnosti tyto mlýny nacházejí své uplatnění především v oborech jemného (15-40 μm) a velmi jemného (<15 μm) mletí. Pro hrubší konec tohoto spektra mohou být použity např. mlýny dle Kubota a Svedala se šroubovicovitým míchadlem. Jemnějšího mletí je povětšinou dosaženo použitím míchadel sestávajících z osových tyče s piny (výstupky) nebo disky. Design míchadla je zde většinou určující a rozlišující vlastností zařízení, jinak se totiž celkově krom orientace a velikosti liší jen velmi málo.



Obr. 3: Některé ze základních designů míchadel promíchávaných mlýnů

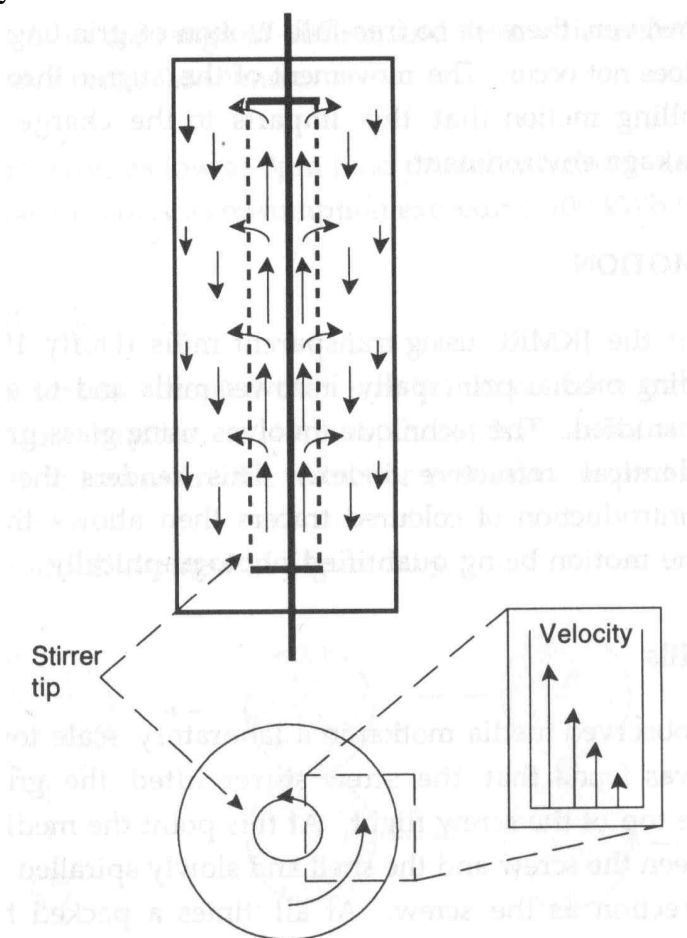
Dá se však říci, že doposavad je ne zcela jasné, jaké výhody a nevýhody má ten který typ míchadla. Jedna varianta však skýtá výhodu, pro kterou je používána poměrně hojně při zpracovávání nerostů. Jedná se o dvoušroubovicové míchadlo, které k obligátnímu přenášení pohybové energie na mlecí tělesa navíc nadzvedává materiál a nutí jej cirkulovat mlýnem. Jeho nevýhodou je nižší jemnost mletí (20-35 μm), než mají jiné promíchávané mlýny (ale stejná nebo lepší než jaké dosahují mlýny kulové). To kvůli omezené maximální rychlosti, nad níž dochází k nadměrnému vznosu materiálu namísto zrychlení mlecích těles, které by bylo potřebné k jemnějšímu mletí.

Pozorováním bylo dokázáno, že pro tento typ mlýna je k zabezpečení přenosu dostatečného množství pohybové energie k mletí zapotřebí jakási minimální rychlost míchadla. Ta se různí s velikostí mlecích těles nepřímo úměrně. Vezmeme v úvahu fakt, že čím menší mlecí tělesa použijeme, tím efektivnějšího a jemnějšího mletí lze dosáhnout. Lehce si pak už lze odvodit, že minimální velikost mlecích těles limituje maximální rychlost míchadla daného mlýna. Pro představu průmyslové mlýny užívají interval rychlostí 40 až 50 rpm, kdežto některé laboratorní mohou dosáhnout až 2000 rpm.

Plnění je uskutečňováno shora či zespod, přičemž vyprazdňování je vždy na druhém konci. Jelikož se v těchto mlýnech často využívá velice malých mlecích těles, často je přímo součástí takového mlýna síťový separátor zajišťující jejich setrvání uvnitř a umožňující průchod pouze čistého produktu. Tyto odlučovače bývají koncipovány různě a jsou předmětem mnoha experimentů, které se právě změnou jejich koncepce snaží dosáhnout co největší efektivity separace při udržení vyhovujícího průtoku. Při užití větších mlecích těles tato doplňková součást není potřebná. U vertikálně orientovaného mlýna lze separaci zabezpečit jednoduše např. plněním odspoda a vrchním odběrem, kde se nad pracovní částí mlecího prostoru nachází jakási klidová zóna, která je z dosahu mlecích těles a často ještě oddělená sítí, odkud je produkt odebírán.

Co se týče samotného zdrobňování materiálu mlecími tělesy, v kulových mlýnech jde o mechanismy nárazu a otěru. U mlýnů promíchávaných však nárazový proces nenajdeme, jelikož se zde nevyskytuje volný pád mlecích těles. Místo toho jsou zde tělesa míchadlem rozpořívána ke vzájemnému klouzání a převalování spolu s materiálem, což ve výsledku dává vzniku čistě otěrového mechanismu mletí.

Některé studie pokoušející se více objasnit a zefektivnit procesy v promíchávaných mlýnech používají ke sledování vnitřních pohybů transparentní mlýny. Lze pozorovat pohyby mlecích těles, nebo v pokročilých aplikacích pohyby v celém mlýně za použití skleněných mlecích těles a tekutiny se stejným indexem lomu. Toto dělá mlýn naprosto transparentním a po přidání několika barevných značících tělísek, lze sledovat, většinou pomocí fotografické techniky, přímo dráhy mlecích těles.



Obr. 4: Vektorové schéma pohybu vsádky promíchávaného mlýna

Z těchto pozorování vyplývá, že tělesa pod vlivem míchadla po spirálovité dráze stoupají vzhůru až po úroveň nejvyššího listu míchadla. Během nebo poté vystupují dále od středu do prostoru mezi míchadlem a opláštěním mlýna, tzv. mezikruží, a ve stejném směru po krouživé dráze zase klesají dolů. Náplň nemá v každé vzdálenosti od středu stejnou rychlost otáčení ani pohybu jako takového, což je v obrázku 4 naznačeno rozdílnou délkou vektorů.

Za normálních podmínek se směrem od středu obvodová rychlost náplně shoduje s rychlostí šroubu. Zároveň víme, že tato náplň je dalo by se říci stabilizována vzhledem k míchadlu a právě proto tůhne rotovat s ním. V mezikruží rychlost směrem od středu ke stěně podstatně klesá. Otěrové tření, potažmo mletí, si lze tedy představit jako klouzání vrstev, tvořených mediem o stejné obvodové rychlosti, po sobě v důsledku odlišné rychlosti mezi vrstvami navzájem. Nad určitou rychlost se však gradient rychlosti dramaticky změní (s trendem nadále směrem od středu stoupající rychlosti) a náplň se začne jednoduše odstředovat. Teorií, která zohledňuje více kluzných vrstev v případě menších mlecích těles a přes ně zároveň menší přenos hybnosti od míchadla, lze vysvětlit fakt, že limitní rychlost mezi normálním a odstředivým stavem je pro tato menší tělesa vyšší. Umožňují tedy vyšší rychlost, zároveň však mají vyšší i rychlost minimální, jelikož jinak by se vrstvy blízko pláště mlýna vůbec nepohybovali a tedy nemlely.

Ideální by bylo takové nastavení rychlosti míchadla, aby pouze nejvíce vnější vrstva byla stacionární a bránila tak nadměrnému otěru pláště mlýna, zatímco celý zbylý obsah mlýna by konal mletí.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité melivo

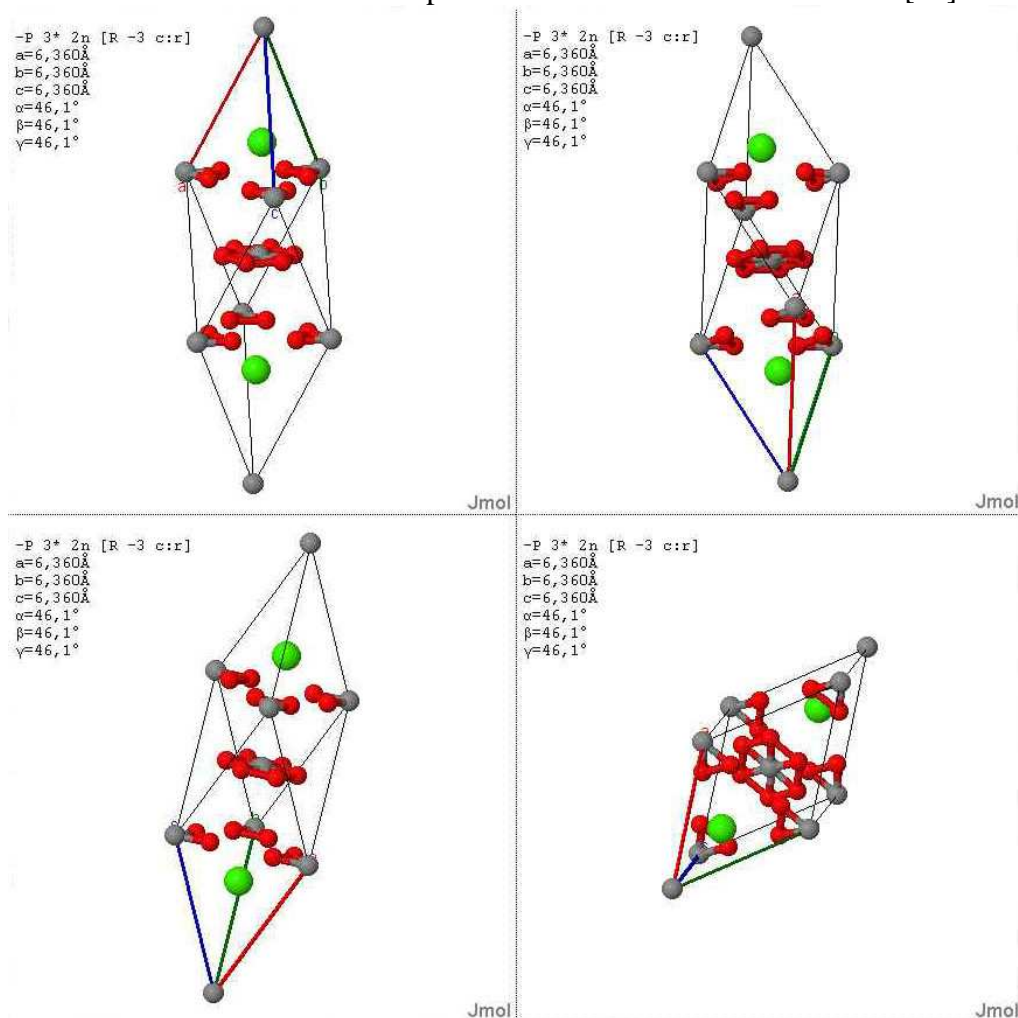
3.1.1 Vápenec

Vápenec je sedimentární hornina, jejíž primární složkou je uhličitan vápenatý v podobě klencového (trigonálního, romboedrického) kalcitu, kosočtverečného (ortorombického) aragonitu, nebo vzácně metastabilního šesterečného (hexagonálního) vateritu. Barva vápence záleží na příměsích.

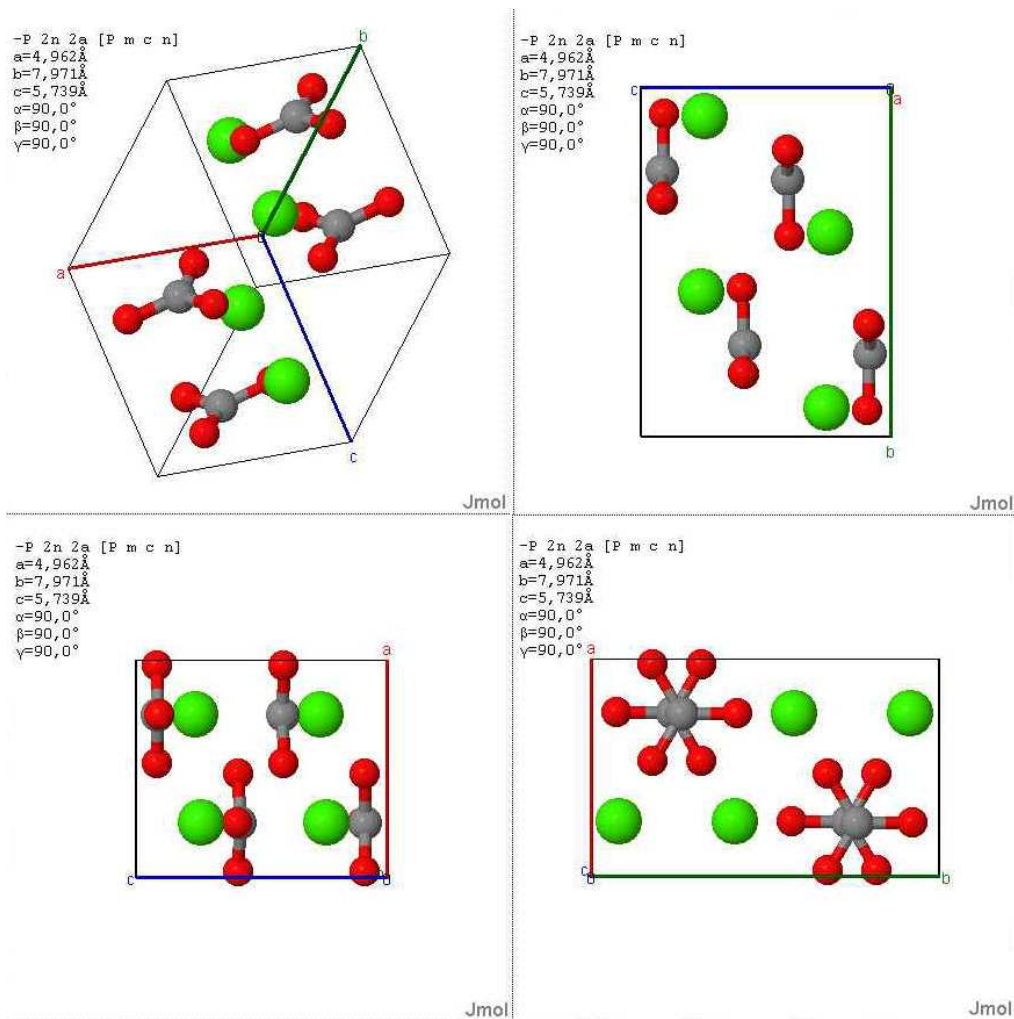
Kalcit, viz Obr. 5, je patrně nejčastější modifikací uhličitanu vápenatého, kterou lze nalézt i jako minerál vykrystalizovaný z magmatu. Co se týče vlastností, je kalcit dokonale štěpný, má stupeň tvrdosti pouze 3 a je dobře rozpustný v kyselinách, obzvláště chlorovodíkové.

Aragonit, viz Obr. 6, je díky své krystalové mřížce modifikací sice tvrdší a s vyšší měrnou hmotností, avšak je také lépe rozpustný v kyselinách. Tato modifikace vzniká obecně za vyšších teplot a dá se říci, že je do jisté míry metastabilní, neboť poměrně lehce rekrystalizuje v kalcit. [12]

Vaterit je pod 400 °C metastabilní a vyskytuje se opravdu jen ve velice malém množství (většinou velikost zrna nepřesáhne 5 μm a agregátu kolem 0,1 mm) a jen v případě, je-li stabilizován nečistotou ve formě např. kovového nebo síranového iontu. [13]



Obr. 5: Klencová struktura kalcitu, pro lepší představu zobrazená z více úhlů [14]



Obr. 6: Ortorombická struktura aragonitu zobrazená z více úhlů [15]

Poměrným zastoupením kalcitu v těžené surovině lze obecně rozdělit jeho podoby na:

- nad 90 % kalcitu – vápenec;
- 50 až 90 % kalcitu – jílovitý vápenec;
- 10 až 50 % kalcitu – vápnitý jílovec nebo vápnitá břidlice;
- pod 10 % kalcitu – jílovec nebo jílová břidlice.

V závislosti na složení uhličitánů může navíc vápenec přecházet např. do dolomitu (podvojný uhličitán hořečnatovápennatý), který je pro různé aplikace, např. ve stavebnictví, nežádoucí příměsí především pro jeho objemové změny (ve speciálních cementech však toho může být naopak využito). Dle poměrného zastoupení se pak jedná o:

- nad 90 % kalcitu – vápenec;
- 50 až 90 % kalcitu – dolomitický vápenec;
- 10 až 50 % kalcitu – vápnitý dolomit;
- pod 10 % kalcitu – dolomit.

Detailnější rozlišení vápenců se běžně provádí podle jejich struktury. Klasifikačních principů je však celá řada, zde je uvedena pouze zjednodušená forma Folkovy klasifikace (1959, 1962).

Vápence se dělí na tři rozsáhlé skupiny:

- alochemické – tvořené alochemy (klasty) se sparitovým nebo mikritovým pojivem;
- ortochemické – jsou buď mikritové nebo dismikritové;
- autochtonní (biolitové) – vznikají na místě růstu organismů.

Pro pochopení je třeba definovat jednotlivé pojmy:

- mikrit – je nejjemnější součást vápenců tvořená zrna kalcitu o velikosti do 0,004 mm;
- dismikrit – mikritová hmota obsahující místa hruběji zrnitého čírého kalcitu;
- sparit – je zrnitý kalcit;
- alochemy – jsou klasty různého typu:
 - fosílie (tzv. bioklasty);
 - peloidy (pelety) – hlízy různého původu;
 - polyagregáty – stmelené agregáty mokrotu;
 - ooidy – kulovitá nebo oválná tělesa do 2 mm, často s koncentricky zonální stavbou;
 - pisoidy – kulovitá nebo oválná tělesa o velikosti nad 2 mm vznikající v pevné hornině;
 - intraklasty – klasty pocházející ze sedimentační pánve horniny;
 - extraklasty – klasty pocházející mimo sedimentační pánev (jde o terigenní materiál).

Vápence je však možné dělit i podle vzniku, a to na:

- chemogenní vápence – vznikají chemickým nebo biochemickým srážením kalcitu (sintry, krápníky, vřídlovce, hrachovce, travertiny a některé typy jezerních vápenců);
- organogenní vápence – vznikly akumulací schránek horninotvorných organismů;
- detritické vápence – vznikají sedimentací intraklastů, pisolitů, oolitů nebo pelet. [16]

Pro účel této práce byl použit vápenec s označením OMYA CARB 1VA od firmy Omya CZ s.r.o. pocházející ze závodu Vápenná, který se nachází mezi Jeseníkem a Javorníkem. Samotnou oblastí původu tohoto vápence, tedy místo kde vznikl a byl vytěžen, je lokalita známá jako Smrčnick, nacházející se východně od Šumperka.

3.1.2 Korund

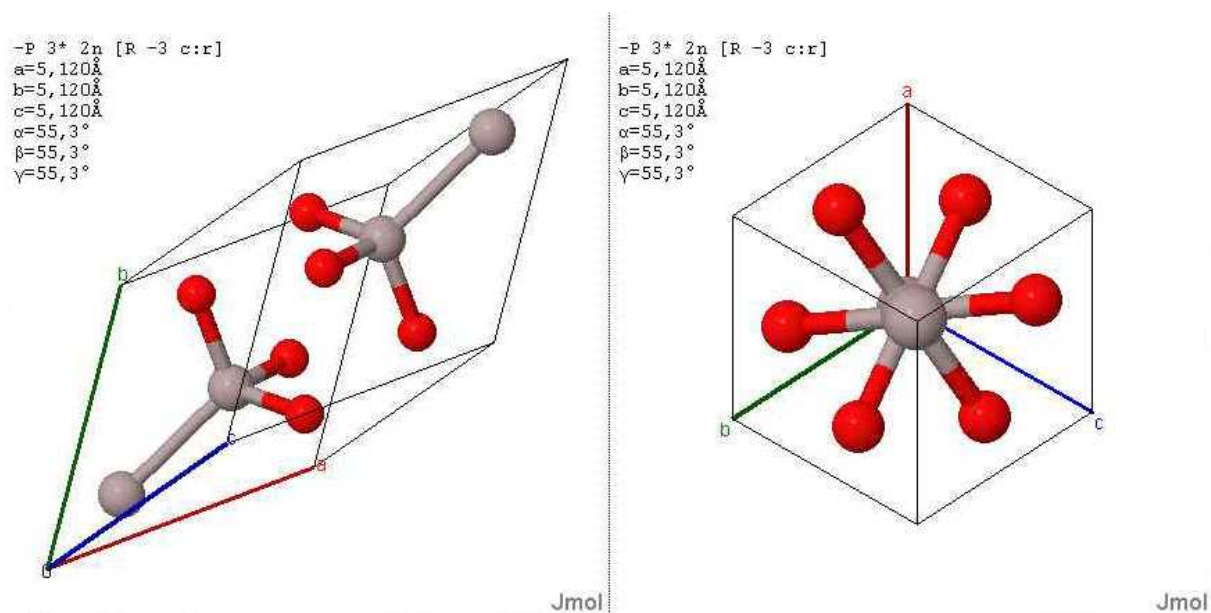
Jedná se o klencový minerál vzniklý v metamorfovaných pegmatitech (druh hrubozrnné magmatické horniny) chudých na křemík, jehož hlavní složkou je oxid hlinitý. Ve formě krystalu je transparentní a má mnoho rozličných barev podle příměsí např. železa, titanu nebo chromu. Tyto krystaly jsou známy jako rubíny (červené) a safíry (rozličné barvy).

Tento materiál zaujímá na Mohsově stupnici tvrdosti předposlední devátou příčku před diamantem a je tedy velice tvrdý, pročež se používá jako brusivo od smirkových papírů až po kovoobráběcí stroje. [17]

Dalšími aplikacemi jsou žárovzdorné cementy, keramika, tvárnice aj. nebo například materiál k omílání a tryskání.

V dnešní době je korund v převážné většině případů průmyslově vyráběn, a sice tavením čistého oxidu hliníku v indukčních pecích. Poté je vzniklý korund podroben magnetické separaci a síťovému třídění. [18]

Pro tuto práci byl vybrán a využit bílý umělý korund od firmy KORUND Benátky s.r.o. z Benátek nad Jizerou se sídlem v Mnichově Hradišti.

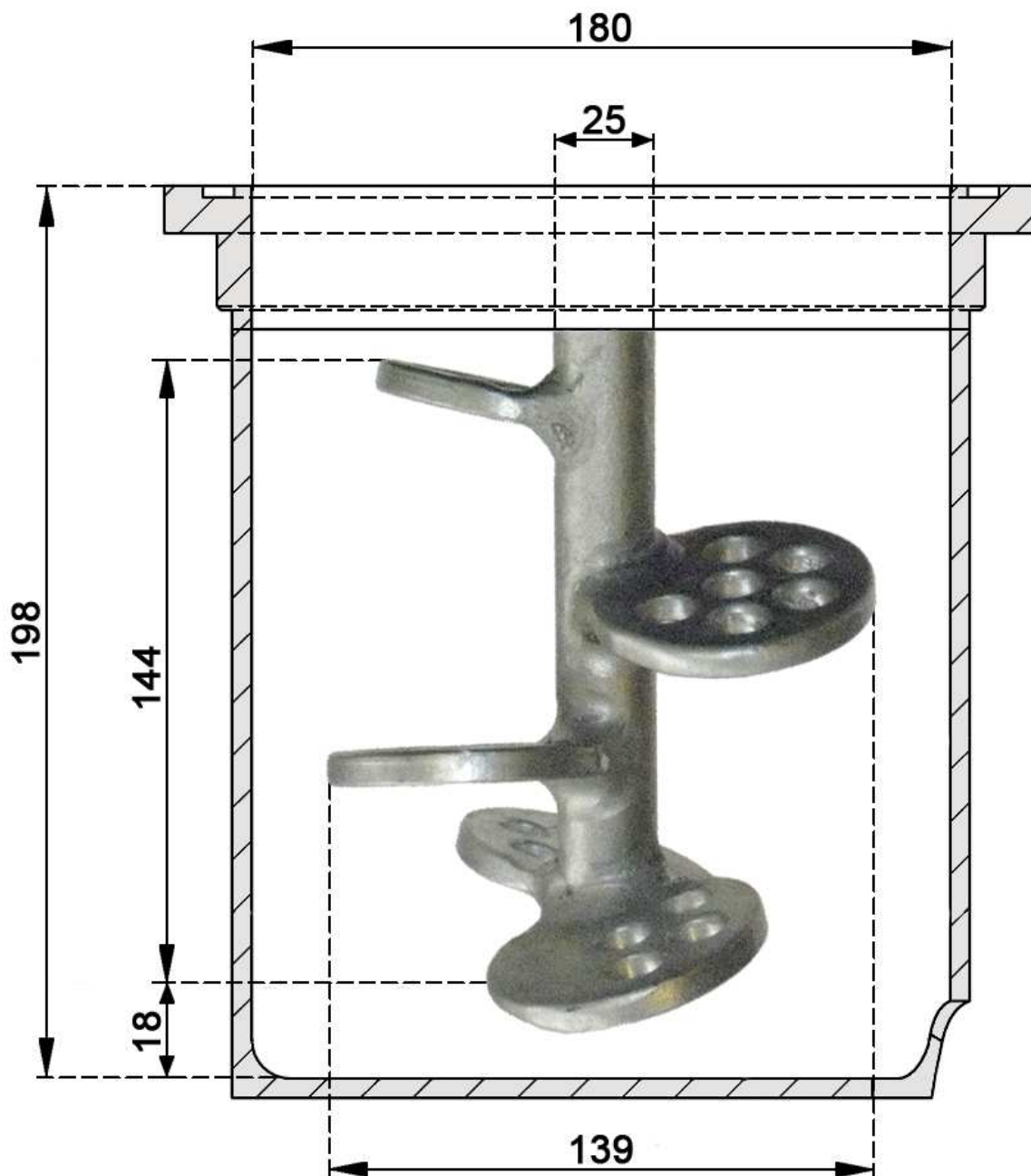


Obr. 7: Klencová struktura korundu, pro lepší představu zobrazená z více úhlů [19]

3.2 Mlecí zařízení

Jako mlecí zařízení byl použit přístroj typu Attritor ze světově první série promíchávaných mlýnů (High Power Density Media Mill) na světě od firmy NETZSCH z roku 1975.

Mlýn byl celkově upraven a renovován v rámci grantu z Fondu rozvoje vysokých škol Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR č.617/2010/G1 „Úprava experimentálního dezintegračního okruhu“. Na řešení tohoto grantu Pavel Kejík, tedy autor této práce, aktivně spolupracoval.

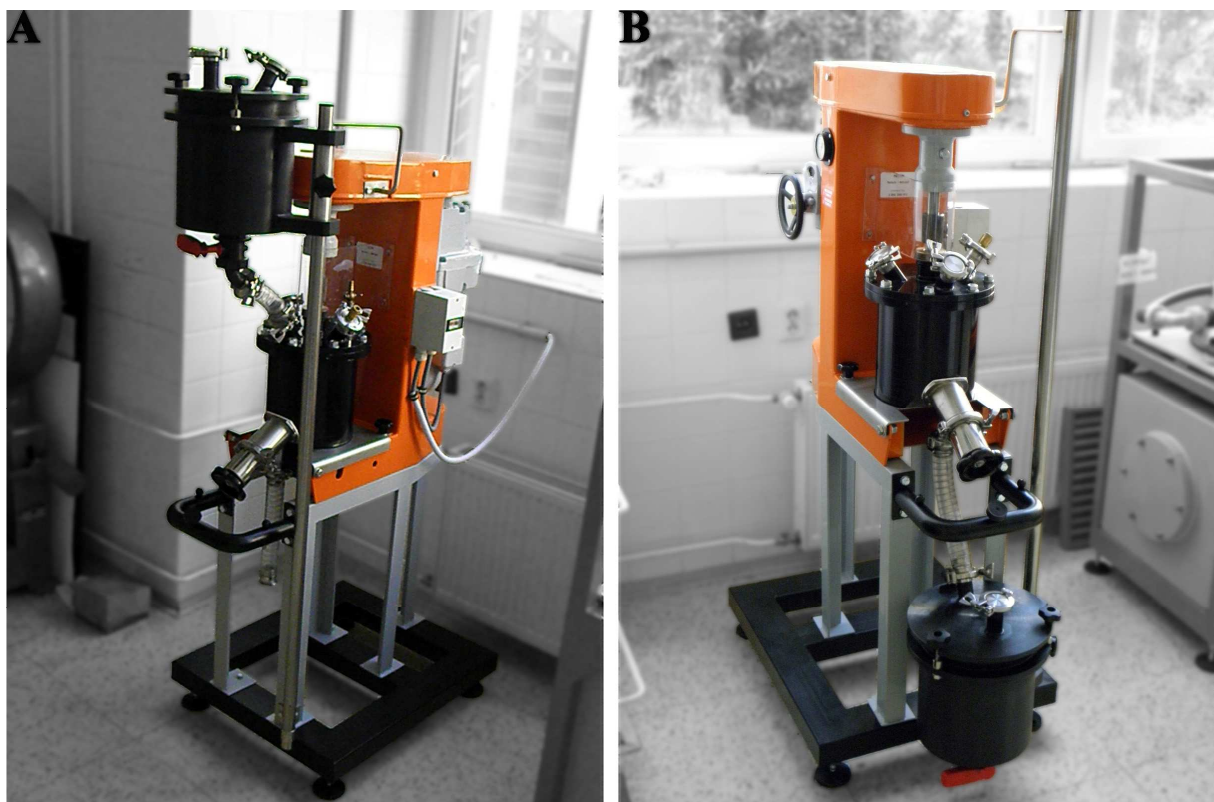


Obr. 8: Nákres mlecí komory mlýna s podstatnými rozměry

Vnitřní parametry mlýna

- vnitřní šířka komory mlýna D_{km} : 180 mm
- výška vnitřní šířka komory mlýna H_{km} : 198 mm
- výška hrotu míchadla ode dna h_0 : 18 mm
- nejmenší výška lopatky míchadla ode dna h_1 : 20 mm
- největší výška lopatky míchadla ode dna h_3 : 162 mm
- největší šířka míchadla $D_{mích}$: 139 mm
- průměr tyče míchadla $d_{mích}$: 25 mm

Mlýn byl opatřen systémem plnění a vyprazdňování bez nutnosti demontáže, a to v podobě vodící tyče s plnicí/vyprazdňovací a síťovací nádobou (odvisejíce od polohy její aretace na zmíněné tyči a způsobu jejího připojení k mlýnu, viz Obr. 9).



Obr. 9: Systém plnění a vyprazdňování mlýna, nádoba v horní (A) a dolní (B) poloze

Mlecí tělesa

- tvar: sférický
- materiál: ocel
- průměr d_{mi} : 7,144 mm
- celková hmotnost mlecích elementů m_{vmt} : 13,295 kg

Technické parametry třífázového elektromotoru

- nominální příkon třífázového elektromotoru: nezjištěn, jelikož štítek z opláštění motoru byl zřejmě sejmuto při přestavbě, nebo byl překryt novým nátěrem
- kmitočet třífázového elektromotoru: 50 Hz
- frekvence třífázového elektromotoru: 50 s^{-1}
- napětí sítě: 380 V

3.3 Postup přípravy vzorků

Nejprve byla komora mlýna naplněna mlecími tělesy a bylo vloženo míchadlo, aby mohla být změřena výška plnění mlýna, která byla stanovena na 120 milimetrů. Poté bylo vypočteno teoretické množství meliva pro vsádku.

$$m_{vmt} = 13295 \text{ g}$$

$$m_{mt} = 1,48 \text{ g}$$

$$d_{mt} = 7,144 \text{ mm}$$

$$\underline{\rho_{váp} = 1200 \text{ kg/m}^3 = 1,2 \text{ g/cm}^3}$$

počet mlecích těles:

$$N_{vmt} = \frac{m_{vmt}}{m_{mt}} = \frac{13295}{1,48} = 8983 \text{ mlecích těles} \quad (12)$$

objem jednoho mlecího tělesa:

$$V_{mt} = \frac{1}{6} \pi d_{mt}^3 = \frac{1}{6} \pi (7,144^3) = 190,91 \text{ mm}^3 \quad (13)$$

objem všech mlecích těles:

$$V_{vmt} = N_{vmt} \cdot V_{mt} = 8983 \cdot 190,91 = 1\,714\,944,53 \text{ mm}^3 = 1\,714,944 \text{ cm}^3 \quad (14)$$

objem mlýna do výšky plnění:

$$V_{vp} = \frac{\pi D_{kn}^2}{4} \cdot h_{vp} = \frac{\pi (180^2)}{4} \cdot 120 = 3\,053\,628,06 \text{ mm}^3 = 3\,053,628 \text{ cm}^3 \quad (15)$$

prázdný prostor mezi mlecími tělesy:

$$V_{\emptyset} = V_{vp} - V_{vmt} = 3\,053\,628,06 - 1\,714\,944,53 = 1\,338\,683,53 \text{ mm}^3 = 1\,338,683 \text{ cm}^3 \quad (16)$$

hmotnost meliva pro vsádku:

$$m_{váp} = \rho_{váp} \cdot V_{\emptyset} = 1,2 \cdot 1\,338,683\,53 = 1\,606,42 \text{ g} \sim 1,6 \text{ kg} \quad (17)$$

Poté bylo stanovené množství vápence ověřeno naplněním mlýna, jeho prvním sestavením a zkušebním přibližně půlhodinovým provozem, čímž byly zároveň všechny pracovní plochy vytřeny a připraveny k použití.

Mlýn byl poté naplněn první takzvaně „ostrou“ vsádkou obsahující jako povrchově aktivní přísadu stearin ve formě vloček. Stearin je směs nasycených mastných kyselin, převážně stearové a palmitové (R-COOH, kde R je nasycený uhlíkatý řetězec, převážně C₁₆ a C₁₈). Jeho množství bylo předem smlouveno na 1,5 %, v tomto případě tedy 24 gramů.

Vzorky byly odebírány v rozmezí od 1 do 21 hodin. Mletí muselo být poměrně často přerušováno kvůli rychlému zahřívání mlýna. Při mletí první vsádky byla proto při odebírání vzorků měřena vnitřní teplota mlýna pomocí ponorného čidla vsunutého přímo do vsádky před odběrem ihned po zastavení mlýna, teploty viz Tab. 3. Při mletí vzorku po dobu dvanácti a více hodin však již skutečně musel být mlýn zastavován a ponecháván k vychladnutí, protože by již další měření bylo zcela zbytečné a nebylo tedy dále prováděno.

Tab. 3: Teploty uvnitř mlýna při kontrolních měřeních první řady vzorků

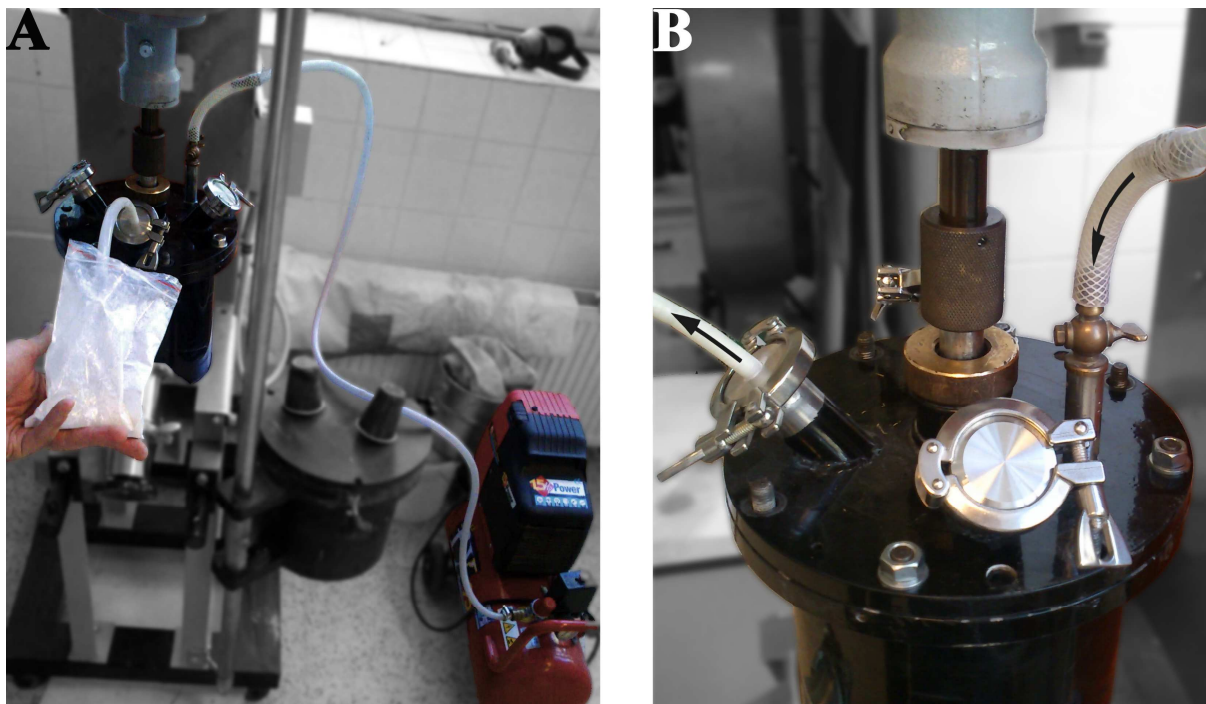
Čas mletí t [hod]	Teplota T [°C]
1	64
2	83
4	88
7	109
12	-
18	-
21	-

Takto byla dokončena řada vzorků obsahujících stearin, pro další počínání bylo z důvodu příliš rychlého přehřívání zvoleno poloviční množství vápence i mlecích těles. Zároveň bylo však kvůli menšímu množství vsádky nutno přistoupit k odebírání menšího množství jednotlivých vzorků a také menšího množství vzorků jako takových. Počet odběrů tak byl snížen ze sedmi na šest a byly odebrány vždy jen dva po sobě následující vzorky z jedné náplně. Ta byla následně vyměněna za totožnou a mletí bylo provedeno od nuly po časy vzorků následujících.

Pro druhou řadu byla zvolena kombinace dvou povrchově aktivních látek. První byl opět stearin o stejném procentuelním obsahu. Při poloviční hmotnosti náplně byla jeho hmotnost tedy 12 gramů. Druhým byl polyethylenglykol 6000 (dále jen PEG), lineární polymer obecného vzorce $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, kde číslo za názvem značí průměrnou molekulovou hmotnost. Tento byl opět ve formě vloček. Jeho přídavek byl předem stanoven na 2 %, což činilo 16 gramů. Před ostrou vsádkou byl mlýn opět vytřen náplní stejného složení po dobu půl hodiny. Takto bylo činěno před každou řadou vzorků pro ujištění, že se do nové vsádky nedostanou částice ze vsádky předchozí, nebo nečistoty, které i po vyčištění mlýna mohly na některých místech soustavy ulpět.

Třetí řada vzorků obsahovala pouze 2 % PEG a její zpracování bylo stejné jako v případě druhé řady vzorků.

Již na začátku bylo bohužel zjištěno, že spodní výpusť mlýna z hlediska konstrukce nevyhovuje, protože z důvodu ulpívajícího materiálu a mlecích těles v prostoru pod uzávěrem nebylo posléze možné jej dovřít. Problém byl sice částečně vyřešen zatěsněním objímky uzávěru na prostor menší než průměr mlecího tělesa, nemožnost dovření však přetrvávala. Proto byly vzorky odebírány pomocí hadice procházející přesně navrtaným víčkem jednoho z vrchních vstupů mlýna. Navíc bylo užito připojení tlakového vzduchu z kompresoru na horní ventil na víku mlýna, původně určený k připojení hadice s inertním plynem, který však pro účely této práce nebyl třeba.



Obr. 10: Zapojení mlýna s kompresorem (A) a detail s označením směru proudění (B)

Poslední, čtvrtá řada vzorků obsahovala namísto vápence korund a 2 % PEG jako povrchově aktivní látku. V případě korundu však bylo po mnohých neúspěšných pokusech zjištěno, že je nutné ještě snížit navážku meliva. Při původním množství totiž vždy došlo již během krátké doby k „nalepení“ nebo spíše určitému postupnému „nadásání“ většiny materiálu na stěny a dno mlýna, jak lze vidět na fotografiích níže. Snížením množství meliva bylo však dosaženo zvýšení otáček míchadla a tím rychlosti a razance pohybu mlecích těles, což bylo dostačujícím faktorem pro znesnadnění ulpívání materiálu na vnitřních površích. Navážka byla snížena na polovinu. Vsádka 400 gramů meliva spolu se slabším, ale stále přetrvávajícím ulpíváním však již vyžadovala obměnu materiálu při každém jednom odběru vzorku z důvodu citlivosti výsledku mletí na poměr meliva k mlecím elementům. Bohužel však nemohl být připraven poslední vzorek s časem mletí 21 hodin, jelikož už po 18 hodinách mletí byla převážná většina materiálu pevně usazena na dně a stěnách mlýna.

V tomto případě demontáže mlýna po každém vzorku a ručního odběru přímo z mlýna, bylo vždy dbáno na to, aby byl vzorek odebrán z volného materiálu, který byl skutečně dezintegraci vystaven po danou dobu.

Všechny vzorky byly po odběru uchovávány v popsaných polyetylenových sáčcích se zipem pro pozdější analýzy.



Obr. 11: Korund na stěnách a dně mlýna pro názornost v různých stádiích čištění mlýna

Tab. 4: Rozdělení a označení vzorků dle složení meliva a doby mletí

Melivo	Obsah a typ povrchově aktivní látky	Označení řady vzorků	Číslo vzorku	Doba mletí t [hod]
Vápenec	1,5 % stearinu	A	0	0
			1	1
			2	2
			3	4
			4	7
			5	12
			6	18
			7	21
Vápenec	1,5 % stearinu 2 % PEG	B	1	1
			2	2
			3	4
			4	12
			5	18
			6	21
Vápenec	2 % PEG	C	1	1
			2	2
			3	4
			4	12
			5	18
			6	21
Korund	2 % PEG	D	1	1
			2	2
			3	4
			4	12
			5	18

3.4 Testovací metody a přístroje

3.4.1 Granulometrická analýza vzorků

Granulometrické stanovení bylo provedeno na laserovém analyzátoru velikosti částic Sympatec HELOS KR splňujícím ISO 13320 s maximální nepřesností jedno procento. Využita byla tedy výše popsaná metoda laserové difrakční analýzy, pracující na principu rozptylu nebo lépe řečeno ohybu (difrakce) monochromatického záření částicemi a vyhodnocení difrakčních obrazců na stínítku, jímž je v přístroji detektor. Bylo využito objektivu s označením R1 s možností analýzy částic velikostí 0,1 až 35 μm .

Měření bylo provedeno za sucha v několika opakováních nadávkováním lžičky vzorku na nerezový profil v horní části přístroje, který po zapnutí přístroje vibracemi vzorek postupně nadávkoval přes konické ústí do přístroje. Částice vzorku byly proudem vzduchu vedeny přes analyzační oblast do odpadního vysavače. V analyzační komoře prochází kolmo na směr průchodu vzorku laserový paprsek směrem k objektivu a dále na detektor.



Obr. 12: Celkový pohled na laserový analyzátor velikosti částic Sympatec HELOS KR

Výsledky měření bývají, jak už bylo zmíněno v kapitole o granulometrických křivkách a diagramech zrnitosti vyneseny do grafické podoby, tzv. frekvenčních křivek. Jde vlastně o hustotu pravděpodobnosti výskytu částic nebo spíše frakcí jednotlivých velikostí v jistém objemu Q .

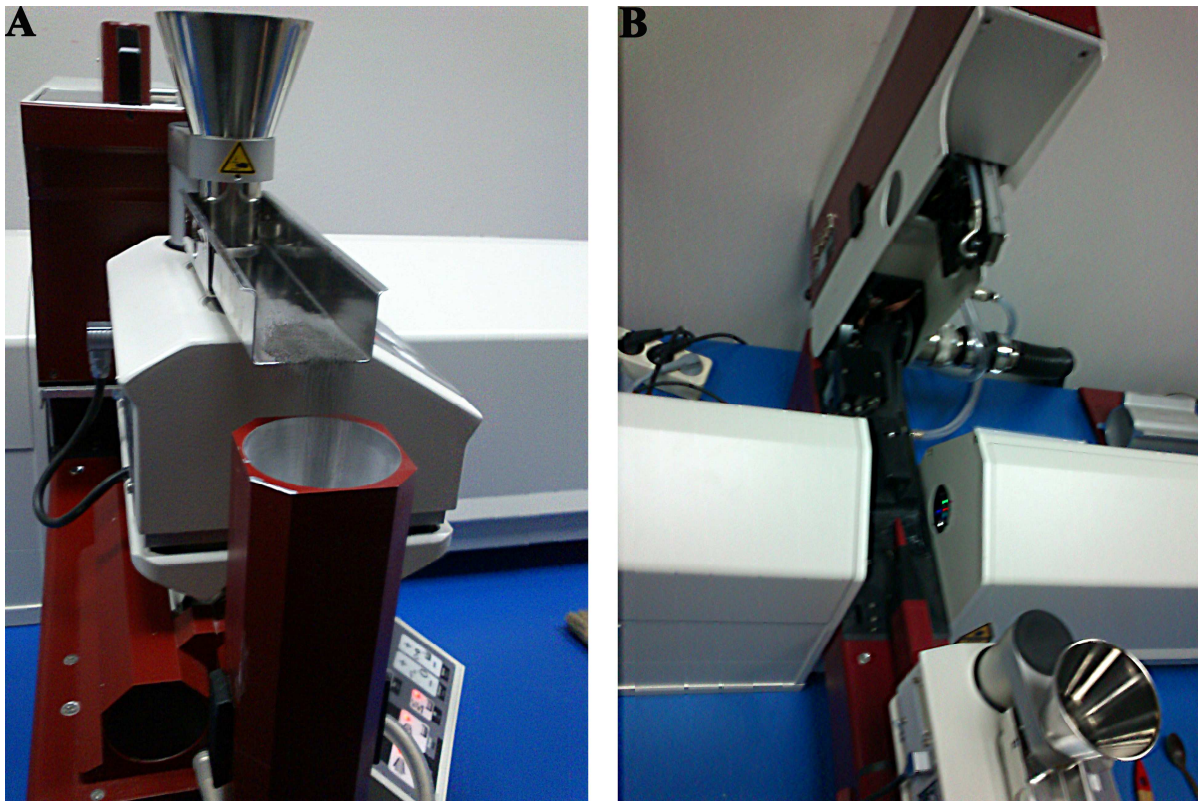
Měření po přepočtech může navíc poskytnout celou řadu charakteristik. Jednou z nejdůležitějších bývá statistika polohy, udávající střed, kolem kterého se pohybují hodnoty náhodné veličiny.

Reprezentativní hodnotou polohy je tzv. střední velikost zrna D .

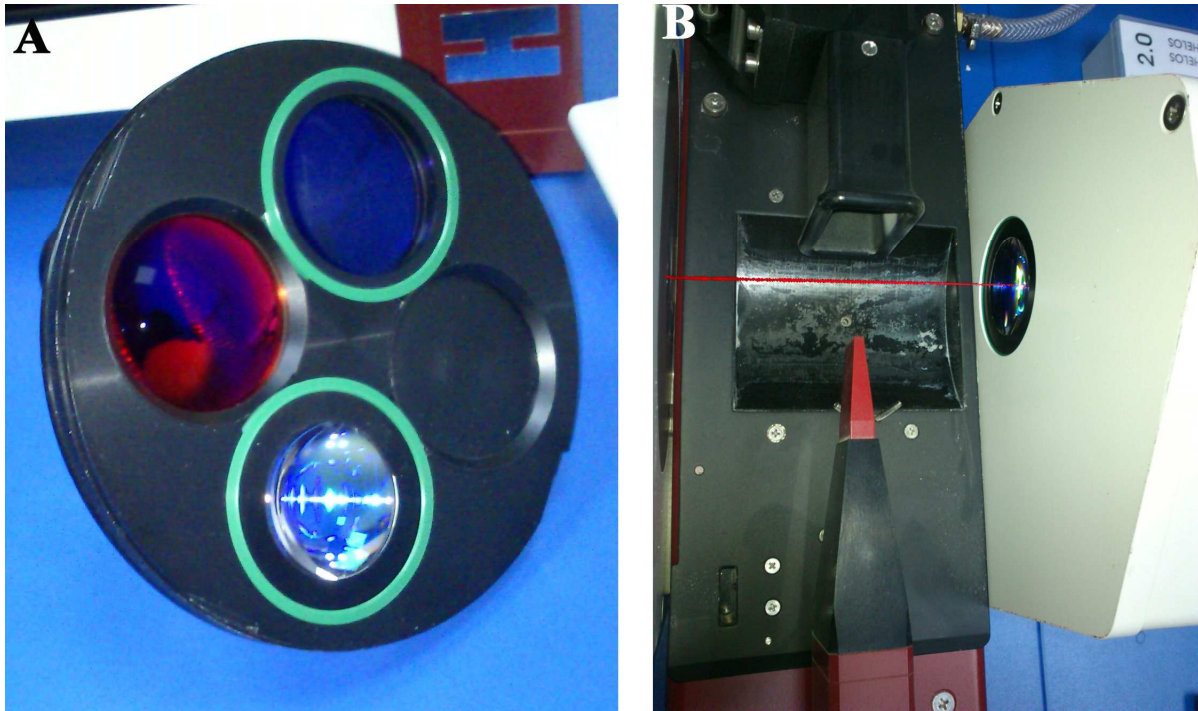
$$D[n+1, n] = \frac{\sum_{i=1}^k d_i \cdot p_i(Q_n(d_i^n))}{\sum_{i=1}^k p_i(Q_n(d_i^n))} \quad (18)$$

Střední velikost zrna je v udaném vztahu charakterizována reprezentativním průměrem částice pravděpodobnostního výskytu p_i velikosti dané frakce d_i .

Další možné charakteristiky frekvenční křivky jsou již výše zmíněné modus a medián.



Obr. 13: Dávkování vzorku do konického ústí (A) pohled na otevřenou analyzační komoru (B)



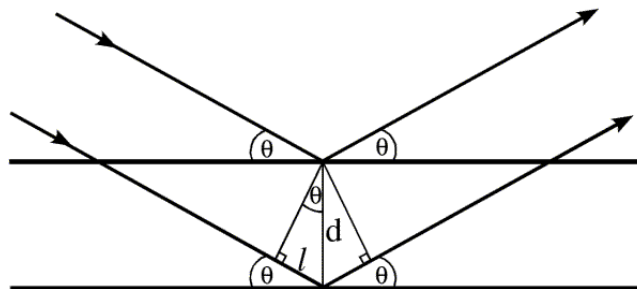
Obr. 14: Otočný zásobník s objektivy (A) a detail průletové analyzační oblasti přístroje s naznačenou dráhou laserového záření směrem k objektivu (B)

3.4.2 Rentgenová prášková difrakční analýza

Rentgenová prášková difrakční analýza je analytická metoda užívaná ke stanovení mineralogického (fázového) složení látek, které mají krystalický charakter. Principem této metody je dopad rentgenového záření na krystal. Díky periodičnosti krystalové struktury dochází k rozptylu záření a následné difrakci. Na základě detekce takto pozměněného záření lze zjistit krystalové rozměry a tvar krystalové mřížky. V práškovém (polykrystalickém) vzorku jsou jednotlivé krystality orientovány nahodile. Vzhledem k jejich „nekonečnému“ počtu ve vzorku jsou vždy orientovány tak, že jejich soubor rovin (hkl) splňuje pro dopadající záření difrakční podmínku pro úhel θ z Braggovy rovnice:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (19)$$

kde λ je vlnová délka rentgenového záření, n celé číslo, d_{hkl} vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu a θ je úhel difrakce rentgenového záření.



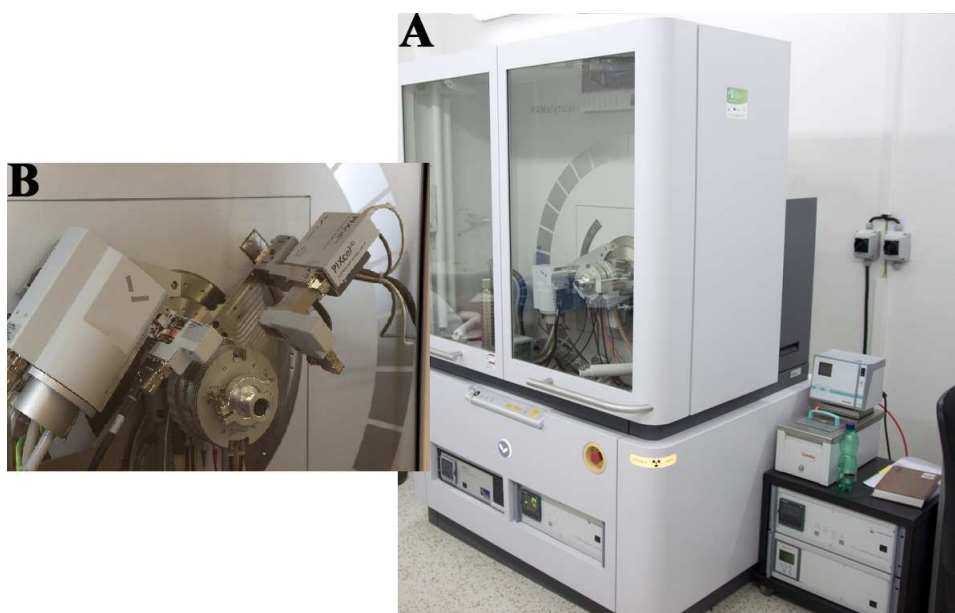
Obr. 15: Schéma Braggova zákona na rovinách krystalové mřížky

Zdrojem záření přístroje je rentgenka pracující na principu urychlování elektronů emitovaných z katody a dopadajících na kovovou (v tomto případě měděnou) anodu pomocí vysokého napětí mezi nimi. Značná kinetická energie elektronů je uvolněna dopadem na anodu v podobě rentgenového záření spojitého spektra.

Absorpcí rentgenového záření vzorkem se z jeho neutrálních atomů uvolňují elektrony. K tomu je však samozřejmě zapotřebí, aby energie budícího záření byla rovna, nebo spíše o málo větší než energie vazebná. Takováto energie se nazývá kritická budící energie, jindy se lze setkat s pojmenováním absorpční hrana. Je-li vzorek obsahující krystalické struktury ozařován spojitým rentgenovým zářením, lze v absorpčním spektru za absorpčními hranami pozorovat náhlý pokles absorpce způsobený tím, že energie fotonů za touto hranicí již nestačí na vyrazení elektronu odpovídajícího dané absorpční hraně.

K monochromatizaci rentgenového záření se využívá difrakce. Jde o interferenci záření rozptýleného na krystalu, jelikož záření se odráží na krystalových rovinách. Odražené paprsky se setkávají a interferují spolu. [20]

Pro detekci rentgenového záření se používá jodid sodný aktivovaný thaliem – NaI(Tl). Princip fungování detektoru je tzv. scintilace, což je produkce světla při ozáření NaI(Tl) krystalu v důsledku excitace a deexcitace elektronů vnějších slupek. Toto světlo je měřeno fotonásobičem. Vzhledem k proporčním vztahům zmíněných jevů tedy intenzita výstupních elektrických pulzů fotonásobiče závisí na energii rentgenového záření.



Obr. 16: Celkový pohled (A) a detail goniometru (B) rentgenového difraktometru EMPYREA

3.4.3 Plamenová atomová absorpční spektrometrie

Pomocí této metody bylo provedeno kvantitativní stanovení oťerového železa ve vzorcích. Metoda je postavena na principu měření úbytku elektromagnetického záření (absorbance) způsobeném absorpcí volnými atomy v plynném stavu, do kterého se dostávají ze vzorku prostřednictvím atomizace. V tomto případě, jak již název kapitoly napovídá, byla využita atomizace plamenem, a sice plamenem buzeným směsí acetylénu jako paliva se vzduchem co by oxidovadlem. Plamen této směsi plynů by měl dle teorie dosahovat teploty kolem 2200°C. Jako zdroj záření slouží výbojka s dutou katodou (katoda je ze stanovovaného kovu, anoda ze Zirkonia či Titanu). Záření vytvářené zdrojem prochází plamenem hořáku, konstruovaného tak, aby jím světlo směrem k detektoru procházelo po co nejdelší optické ose. Představenou součástí hořáku je směšovací komora s pneumatickým zmlžovačem vzorku. Detektorem bývá prostý fotonásobič, jemuž v optické ose předchází monochromátor.

Vzorky mletých materiálů, nebo alespoň železo v nich obsažené, nejdříve museli být převedeny do roztoku o koncentraci odpovídající rozsahu přístroje Spectr AA-30 společnosti Varian, na kterém byla analýza provedena. Proto bylo nejdříve provedeno několik měření ve vzorcích připravených z různého množství materiálu – tedy s různou koncentrací stanovovaného železa. Poté bylo vybráno nejlépe odpovídající množství a od každého vzorku byl připraven odměrný roztok dle následujícího postupu.

Na předvážkách bylo, do odměrné baňky o objemu 25 ml, naváženo přibližně 0,10 g vzorku, poté byl vzorek převážen na vahách analytických a jeho přesná hmotnost byla zaznamenána pro pozdější výpočty. Toto množství bylo rozpuštěno v 10 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Pro urychlení reakce byla směs po dobu přibližně 5 minut ve vodní lázni při teplotě 65°C. Po vychladnutí byla směs v odměrné baňce doplněna po rysku, čímž byl získán odměrný roztok.

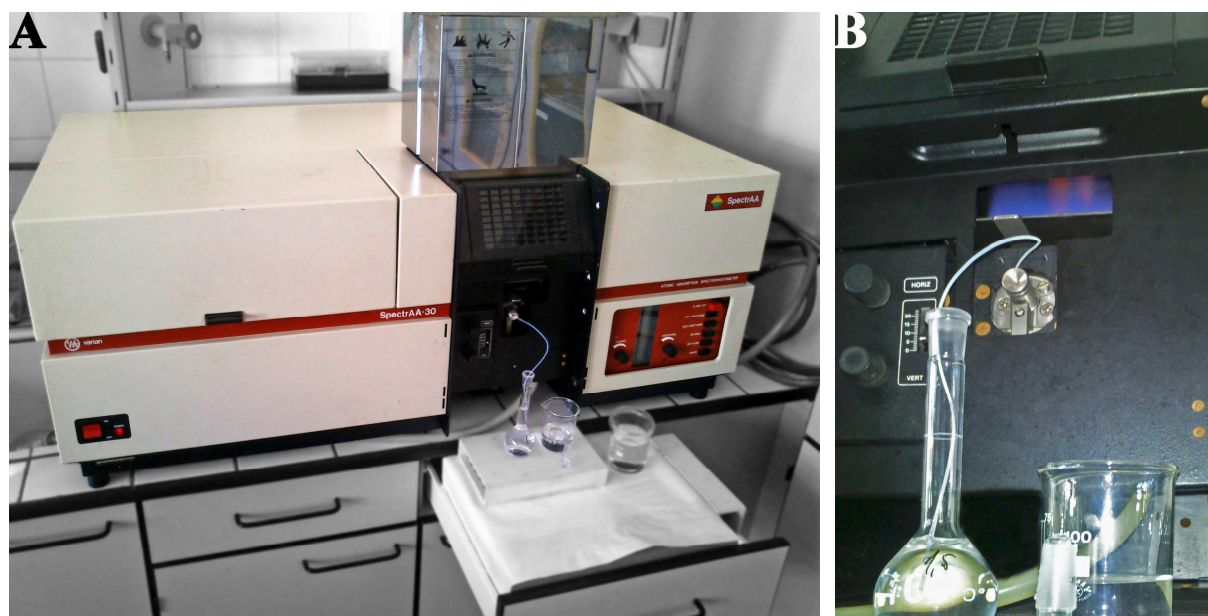


Obr. 17: Připravené roztoky vzorků s nažloutlým zbarvením charakteristickým pro železo

Většina takto připravených roztoků obsahovala, krom pro železo charakteristického nažloutlého zbarvení, také zákal přisouzený povrchově aktivním látkám patrně nerozpustným v kyselině chlorovodíkové. V případě korundu šlo přímo o jeho částice, jelikož je taktéž v kyselině chlorovodíkové nerozpustný (avšak železo z něj by se mělo do roztoku uvolnit). Pro zamezení znečištění přístroje musely být vzorky zfiltrvány, jelikož pro tuto analýzu je vyžadován roztok bez pevného podílu. Filtrace byla provedena na analytických nálevkách pro rychlou filtraci.

Samotné stanovování roztoků vzorků na absorpčním spektrometru probíhalo v případě řad A, B a C, základem jejichž meliva byl vápenec, pouhým ponořením nasávací trubičky do roztoku a jeho trojí proměření. Po zaznamenání naměřených absorbancí byla trubička vyjmuta a okamžitě ponořena do kádinky s destilovanou vodou s malým obsahem kyseliny dusičné pro očištění exponovaných částí přístroje mezi jednotlivými roztoky vzorků.

V případě řady D bylo od začátku jasné, že obsah železa nutně musí být při mletí korundu oproti mnohem měkčímu vápenci dosti vyšší, pročež roztoky této řady bylo nutno naředit alespoň 1:10.



Obr. 18: Přístroj Spectr AA-30 (A) a pohled na roztok vzorku nasávaný do plamene (B)

Dodatečně byl dle rozsahu absorbancí roztoků vzorků zjištěn nutný rozsah koncentrací kalibračních roztoků. Kalibrační roztoky byli připraveny s použitím roztoku standardu pro stanovení s obsahem železa přesně 1,000 g/l a proměřeny stejným způsobem jako v předchozím případě. Data naměřených absorbancí těchto roztoků byla zprůměrnována pro každý z nich a zpracována v kalibrační křivku proloženou lineární regresí. Z rovnice regrese a průměru absorbancí jednotlivých roztoků byli vypočteny koncentrace každého z testovaných roztoků.

Rovnice lineární regrese kalibrace a výpočet koncentrace železa v roztoku daného vzorku:

$$y = kx + q = 0,1121x + 0,1312 \quad (20)$$

$$x = \frac{y - q}{k} = \frac{0,4797 - 0,1312}{0,1121} = 3,1085 \text{ mg / l} \quad (21)$$

kde x je koncentrace železa v roztoku daného vzorku, y průměr naměřených absorbancí, k směrnice přímky lineární regrese a q posunutí na ose y .

Výpočet obsahu železa ve vzorku:

$$x_{Fe} = \frac{x}{m_{nav} \cdot f_i} = \frac{3,1085}{0,1008 \cdot 40} = 0,7710 \text{ ‰ (např. mg/g vzorku)} \quad (22)$$

kde x_{Fe} je výsledná koncentrace železa ve vzorku meliva, m_{nav} skutečná navážka vzorku na odměrný roztok 25 ml a f_i zředovací koeficient pro přepočtení navážky na jeden litr roztoku.

Tab. 5: Výsledky výpočtů obsahu železa na základě výsledků FAAS

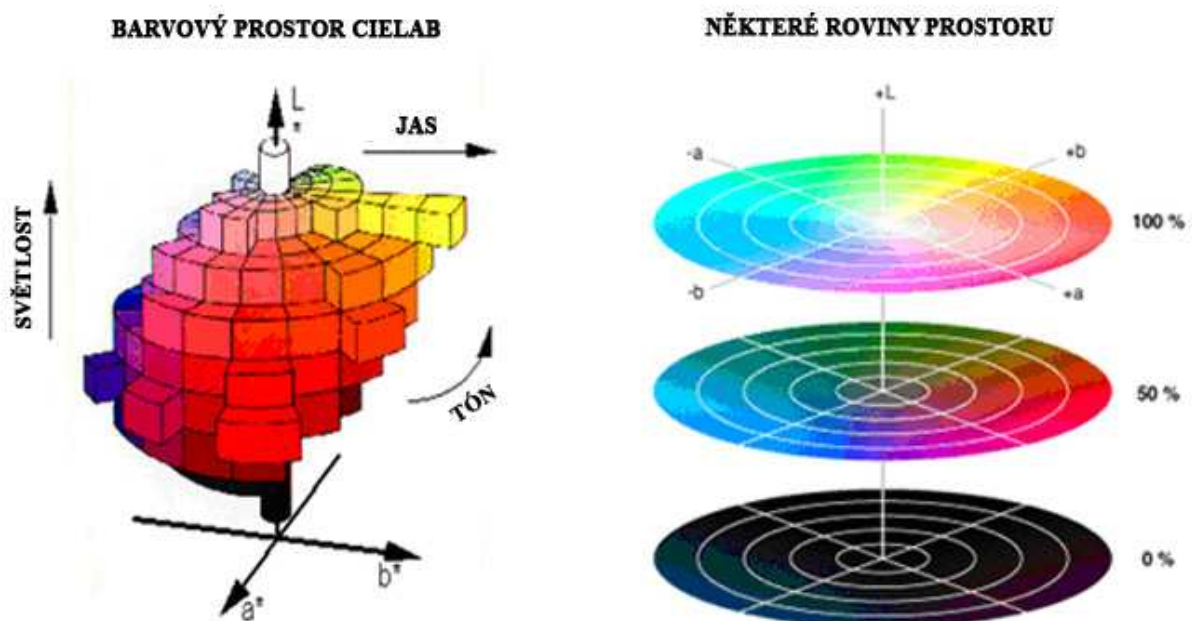
Označení vzorku	Doba mletí t [hod]	Průměr absorbancí y	Konc. železa x [mg/l]	Navážka m_{nav} [g]	Konc. železa x_{Fe} [‰]
A0	0	0,4797	3,1085	0,1008	0,7710
A1	1	0,8710	6,5995	0,1065	1,5492
A2	2	0,9942	7,6988	0,1026	1,8759
A3	4	1,1768	9,3271	0,1083	2,1531
A4	7	1,3069	10,4880	0,1083	2,4210
A5	12	1,4112	11,4187	0,1078	2,6481
A6	18	1,5675	12,8130	0,1100	2,9120
A7	21	1,6056	13,1525	0,1055	3,1167
B1	1	0,7218	5,2682	0,1070	1,2309
B2	2	0,7712	5,7095	0,1008	1,4160
B3	4	0,8822	6,6991	0,1068	1,5681
B4	12	1,2020	9,5519	0,1006	2,3737
B5	18	1,3070	10,4886	0,0990	2,6486
B6	21	1,3649	11,0054	0,1042	2,6404
C1	1	0,5309	3,5659	0,1040	0,8572
C2	2	0,5847	4,0458	0,0990	1,0217
C3	4	0,6815	4,9093	0,1025	1,1974
C4	12	1,0668	8,3461	0,1012	2,0618
C5	18	1,1880	9,4270	0,0991	2,3794
C6	21	1,2306	9,8076	0,1038	2,3633
D1	1	0,4598	29,3161	0,0965	7,5948
D2	2	0,5687	39,0306	0,0722	13,5148
D3	4	0,8538	64,4633	0,0734	21,9711
D4	12	1,3741	110,8712	0,0798	34,7341
D5	18	1,5932	130,4222	0,0762	42,7894

3.4.4 Objektivní stanovení barevnosti

Stanovení barevnosti bylo vybráno jako poměrně zajímavá doplňková metoda k výše zmíněnému stanovení otěrového železa. Předpokladem bylo, že původní suroviny původně bílé barvy s přibývajícím otěrem podstatně barvu změní, což se také stalo.

Jako nejvhodnější metoda tohoto měření se jeví měření ve stupnici protilehlých barev barvového prostoru CIE 1976 $L^*a^*b^*$ dle mezinárodní komise pro osvětlování CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) (dále jen CIELAB), který nejvíce odpovídá způsobu vnímání barev lidským okem. Jedná se o kubickou verzi Adams-Nickersonova prostoru, tedy jednoduše třídimenzionální prostor charakterizovaný třemi navzájem kolmými osami L^* a^* b^* . Osa L^* vyjadřuje světlost barvy a mění se od sta pro dokonale bílou k nule pro černou. Souřadnicemi a^* , b^* (tzv. rozměry chromatičnosti) je pak definován barevný odstín prostřednictvím charakterizace červeno-zelených odstínů (a^*) a žluto-modrých odstínů (b^*). Pokud je rozměr a^* kladný hovoří se o měření červenosti, v záporných hodnotách o měření zelenosti. Kladné b^* měří žlutost, záporné modrost. Pokud jsou indexy a^* či b^* nulové měří se pouze šedé odstíny.

Vysvětlením stavby barvového prostoru CIELAB je samotné vnímání lidského oka. Sítnice oka obsahuje tři typy „barvocitlivých“ čípků – jde vlastně o citlivost ke krátkým, středním a dlouhým vlnovým délkám viditelného spektra 350 až 760 nanometrů. Ač by se dalo čekat prosté přenášení R (červených), G (zelených), B (modrých) signálů těchto receptorů do mozku a jejich následné vyhodnocení, není tomu tak. V uzlech nervů, nazývaných ganglia, nacházejících se za okem, jsou totiž signály zpracovány do podoby červeno-zeleného, žluto-modrého a achromatického (jasového) signálu. [21]



Obr. 19: Schématické znázornění barvového prostoru CIELAB

Pro tuto práci nejdůležitějším parametrem, jež byl pro účel měření využit, je stupeň bělosti W (*whiteness*) dle mezinárodní komise pro osvětlování CIE - W_{CIE} . Bělost je sdružená s tou oblastí barvového prostoru CIELAB, ve kterém jsou odstíny identifikovány jako bílé. Stupeň bělosti je pak jakýmsi stupněm odchylení barvy od perfektní bílé. Tento typ určování bělosti, stejně tak jako celý souřadný systém CIELAB, nejlépe odpovídá lidskému vidění. Jeho hodnota je charakterizována následujícím vztahem:

$$W_{CIE} = Y + 800(x_0 - x_a) + 1700(y_0 - y_a) \quad (23)$$

kde Y je tzv. tristimulová hodnota nebo také faktor svítivosti, x_a a y_a trichromatické souřadnice vzorku, x_0 a y_0 trichromatické souřadnice ideální bílé pro použité standardní osvětlení CIE a zdroj.

Hodnota stupně bělosti je pro měření vzorků této práce plně dostačující, jelikož jak již bylo řečeno výše, původní vzorky byli bílé barvy. Otěrové železo způsobovalo změnu jejich barvy na odstíny šedé až šedo-černé v případě korundu. Hodnoty a^* a b^* tedy, ač se dle výsledků vzájemně nepatrně liší, nejsou zvláště podstatné.

Pro měření byl užit přístroj MiniScan EZ od společnosti Hunter Associates Laboratory Inc. (HunterLab). Tento přístroj užívá pro osvětlení vzorku standardizovanou xenonovou světelnou lampu. Světlo, které je odraženo od vzorku, je rozděleno na různé vlnové délky na mřížce a hodnotí se intenzita těchto různých vlnových délek viditelného spektra. Poté z těchto dat přístroj analyzuje a zjistí barevnost vzorku.

Z důvodu nedostatku času, ale i doplňkovosti této metody, byla proměřena pouze jedna řada vzorků s vápencem (a to ta s nejvíce vzorky, tedy řada A se stearinem) a řada D s korundem a PEG. Vzorkem byla vždy naplněna jedna polovina Petriho misky, která byla předtím omyta a pečlivě vysušena a vždy stejným způsobem vyleštěna. Nepochopitelná vrstva vzorku byla v misce ještě udusána, aby částice co nejlépe přilehly přímo ke sklu. Poté byl odspodu vzorek skrze sklo nasnímán přístrojem, hodnoty všech parametrů byly zapsány a později zprůměrnovány a vyhodnoceny.



Obr. 20: Přístroj pro objektivní stanovení barevnosti HunterLab MiniScan EZ

3.4.5 Měření elektrokinetického potenciálu

K měření elektrokinetického potenciálu byl užit přístroj Zetasizer 3000 HS od společnosti Malvern Instruments, který nabízí poměrně rychlé, jednoduché a přitom přesné měření elektrokinetického potenciálu.

Tento přístroj využívá principy laserové Dopplerovy elektroforézy (LDE) a měří rychlost pohybu koloidních částic v elektrickém poli, která je poté užita, spolu s dalšími daty o konkrétním koloidním systému, k transformaci na kýženou hodnotu zeta-potenciálu. Možným problémem by mohl být elektroosmotický pohyb kapaliny, který zde naneštěstí probíhá, jelikož skleněné stěny cely mají na povrchu záporný náboj. Existuje však vždy prostor v cele, kde tento pohyb neprobíhá, nazývaný stacionární vrstva, kde probíhá měření. Přesněji řečeno měření probíhá pouze ve velmi malém definovaném objemu, kde se kříží dva laserové paprsky. Křížením vytváří interferenční pruhy (maxima a minima interference vlnění). Jejich časová oscilace závisí na rychlosti částic procházejících oblastí křížení paprsků. Detekce je prováděna pomocí násobičů a měření, kterých je velké množství, jelikož místem měření prochází velké množství částic, jsou statisticky vyhodnocena počítačem. Fourierovou transformací je tzv. autokorelační funkce převedena na frekvenční spektrum. Frekvence jsou pak převedeny na rychlosti, dále na elektroforetické mobility a nakonec do výsledné podoby zeta-potenciálů.



Obr. 21: Přístroj Zetasizer 3000 HS od společnosti Malvern Instruments

3.5 Mlecí energie elektromotoru mlýna

Tab. 6: Naměřené hodnoty některých veličin

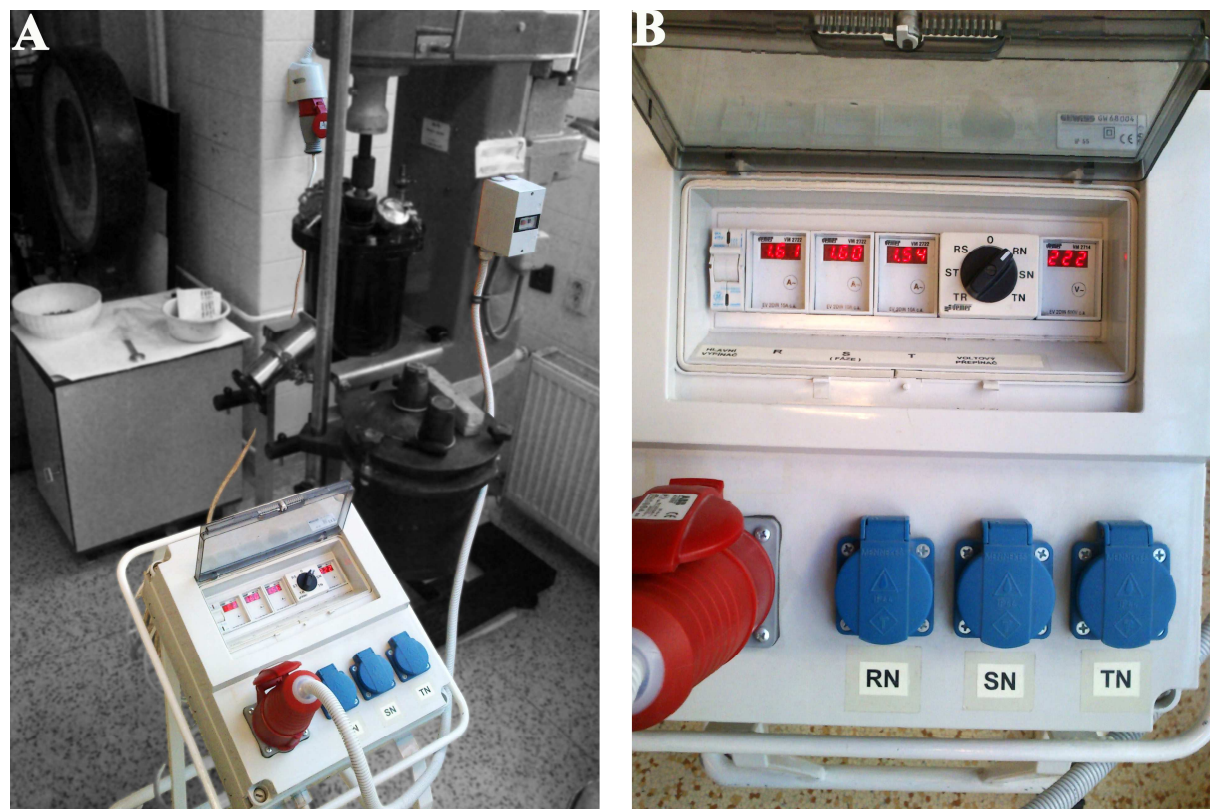
Veličina	Hodnota	Jednotka
I_{start1}	3,23	A
I_{start2}	3,09	A
I_{start3}	3,00	A
I_{stand1}	1,83	A
I_{stand2}	1,69	A
I_{stand3}	1,58	A
U_1	223	V
U_2	222	V
U_3	221	V
$U_{sdružené}$	380	V
$n_{fází}$	3	-
t_{startu}	3	s
$m_{meliva1}$	1,6	kg
$m_{meliva2}$	0,8	kg
$m_{meliva3}$	0,4	kg

$I_{start1,2,3}$ – průměrný proud v každé fázi v režimu startu, tedy v časové fázi úvodních tří sekund mletí pro plnou vsádku (index 1, řada A), vsádku poloviční (index 2, řady B a C) a čtvrtinovou (index 3, řada D)

$I_{stand1,2,3}$ – průměrný proud v každé fázi při standardním mlecím režimu, tedy po třetí sekundě mletí pro plnou vsádku (index 1, řada A), poloviční (index 2, řady B a C) a čtvrtinovou (index 3, řada D)

$U_{1,2,3}$ – průměrné napětí na každé fázi pro plnou vsádku (index 1, řada A), poloviční (index 2, řada B a C) a čtvrtinovou (index 3, řada D)

Napětí a proud fází v režimu startu i při standardním mlecím režimu byly měřeny pomocí voltampérmetru na obrázku 22. Průměry naměřených hodnot viz Tab. 6.



Obr. 22: Zapojení voltampérmetru (A) a detailní pohled na jeho čelní panel (B)

Výpočet příkonu:

Výpočet startovacího příkonu:

$$P_{start1} = \sqrt{3} \cdot U_1 \cdot I_{start1} \cdot \cos \varphi = \sqrt{3} \cdot 223 \cdot 3,23 \cdot 0,8 = 998,06 \text{ W} = 0,998 \text{ kW} \quad (24)$$

Výpočet standardního příkonu:

$$P_{stand1} = \sqrt{3} \cdot U_1 \cdot I_{stand1} \cdot \cos \varphi = \sqrt{3} \cdot 223 \cdot 1,83 \cdot 0,8 = 565,47 \text{ W} = 0,565 \text{ kW} \quad (25)$$

Výpočet elektrické energie:

Výpočet startovací elektrické energie:

$$E_{start1} = \frac{P_{start1} \cdot t_{start1}}{3600} = \frac{0,998 \cdot 3}{3600} = 8,317 \cdot 10^{-4} \text{ kW} \cdot \text{h} \quad (26)$$

Tab. 7: Hodnoty vypočítaných veličin

Veličina	Hodnota	Jednotka
P_{start1}	0,998	kW
P_{start2}	0,951	kW
P_{start3}	0,919	kW
P_{stand1}	0,565	kW
P_{stand2}	0,520	kW
P_{stand2}	0,484	kW
E_{start1}	$8,317 \cdot 10^{-4}$	kW.h
E_{start2}	$7,921 \cdot 10^{-4}$	kW.h
E_{start3}	$7,656 \cdot 10^{-4}$	kW.h

Výpočet standardní elektrické energie:

$$E_{standA1} = \frac{P_{stand1} \cdot t_{standA1}}{3600} = \frac{0,565 \cdot 3597}{3600} = 0,56499 \text{ kW} \cdot \text{h} \quad (27)$$

Výpočet celkové elektrické energie:

$$E_{celkováA1} = E_{start1} + E_{standA1} = 0,00083 + 0,56499 = 0,56583 \text{ kW} \cdot \text{h} \quad (28)$$

převod jednotek: $1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$

Výpočet měrné mlecí energie:

$$E_{měrnáA1} = \frac{E_{celkováA1}}{m_{meliva1}} = \frac{0,56583 \cdot 3,6}{1,6} = 1,27311 \text{ MJ/kg} \quad (29)$$

Analogicky byly hodnoty příslušných veličin vypočítány pro všechny vzorky dle jim příslušejících parametrů a výsledky jsou shrnuty v následující Tab. 8.

Tab. 8: Spotřeba měrné mlecí energie v závislosti na době mletí

Označ. vzorku	Doba mletí t [hod]	Doba mletí t [s]	Doba odběru standardního proudu $t_{standardní}$ [hod]	Standard. el. energie $E_{standardní}$ [kW.h]	Celková el. energie $E_{celková}$ [kW.h]	Měrná mlecí energie $E_{měrná}$ [MJ/kg]
A1	1	3600	3597	0,56499	0,56583	1,27311
A2	2	7200	7197	1,13046	1,13129	2,54541
A3	4	14400	14397	2,26139	2,26222	5,09001
A4	7	25200	25197	3,95779	3,95862	8,90690
A5	12	43200	43197	6,78512	6,78595	15,26840
A6	18	64800	64797	10,17792	10,17875	22,90219
A7	21	75600	75597	11,87432	11,87515	26,71908
B1	1	3600	3597	0,51943	0,52022	2,34101
B2	2	7200	7197	1,03930	1,04009	4,68040
B3	4	14400	14397	2,07903	2,07982	9,35918
B4	12	43200	43197	6,23794	6,23873	28,07431
B5	18	64800	64797	9,35713	9,35792	42,11065
B6	21	75600	75597	10,91672	10,91752	49,12883
C1	1	3600	3597	0,51943	0,52022	2,34101
C2	2	7200	7197	1,03930	1,04009	4,68040
C3	4	14400	14397	2,07903	2,07982	9,35918
C4	12	43200	43197	6,23794	6,23873	28,07431
C5	18	64800	64797	9,35713	9,35792	42,11065
C6	21	75600	75597	10,91672	10,91752	49,12883
D1	1	3600	3597	0,48343	0,48420	4,35780
D2	2	7200	7197	0,96727	0,96804	8,71235
D3	4	14400	14397	1,93495	1,93571	17,42143
D4	12	43200	43197	5,80565	5,80642	52,25777
D5	18	64800	64797	8,70868	8,70945	78,38502

3.5.1 Výpočet mlecího koeficientu K

Mlecí koeficient lze vypočítat z dat zjištěných granulometrickou analýzou dle vztahu:

$$K_{A1} = \frac{E_{m\acute{e}rn\acute{a}A1}}{\Delta A_{spec.}} = \frac{1,2731}{2,507 - 2,052} = 2,7980 \text{ kJ/m}^2 \quad (30)$$

kde $E_{m\acute{e}rn\acute{a}XY}$ je měrná mlecí energie a $\Delta A_{spec.}$ přírůstek specifického měrného povrchu oproti počátku mletí.

Tab. 9: Mlecí koeficienty jednotlivých vzorků

Vzorek	Doba mletí t [hod]	Mlecí koef. K [kJ/m ²]
A1	1	2,7980
A2	2	3,1098
A3	4	6,3466
A4	7	13,3237
A5	12	19,9326
A6	18	24,4030
A7	21	25,7286
B1	1	6,4669
B2	2	7,3679
B3	4	84,6986
B4	12	617,0176
B5	18	1589,0830
B6	21	-427,2070
C1	1	-9,8985
C2	2	-34,1635
C3	4	779,9333
C4	12	-460,2344
C5	18	-330,2800
C6	21	-335,3502
D1	1	-3,5516
D2	2	-8,2738
D3	4	-20,5199
D4	12	-75,8459
D5	18	-164,3291

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V následující kapitole jsou diagramech řady vzorků označovány dle symbolů uvedených v experimentální části, tedy:

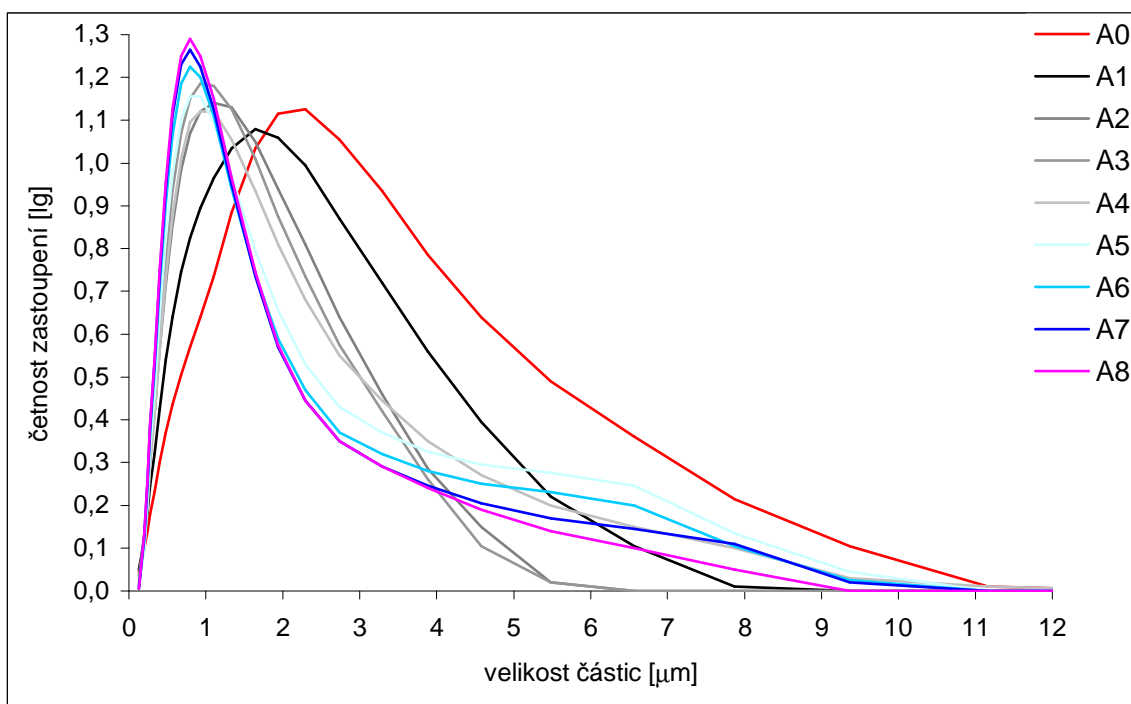
- řada „A“ – mlecí vsádka vápence upravená stearinem (HSt) koncentrace 1,5 %;
- řada „B“ – mlecí vsádka vápence upravená HSt koncentrace 1,5 % a PEG koncentrace 2 %;
- řada „C“ – mlecí vsádka vápence upravená PEG koncentrace 2 %;
- řada „D“ – mlecí vsádka korundu upravená PEG koncentrace 2 %.

4.1 Vyhodnocení laserové difrakční granulometrie

Data z laserové difrakční granulometrie byla zpracována do přehlednější podoby diagramů diferenciálních rozdělovacích funkcí, které vyjadřují četnost zastoupení částic určité velikosti, a rozdělovacích funkcí integrálních, jež vyjadřují podíl částic jejichž rozměr je stejný nebo menší než zvolená hodnota – tzv. kumulativní distribuce velikosti částic.

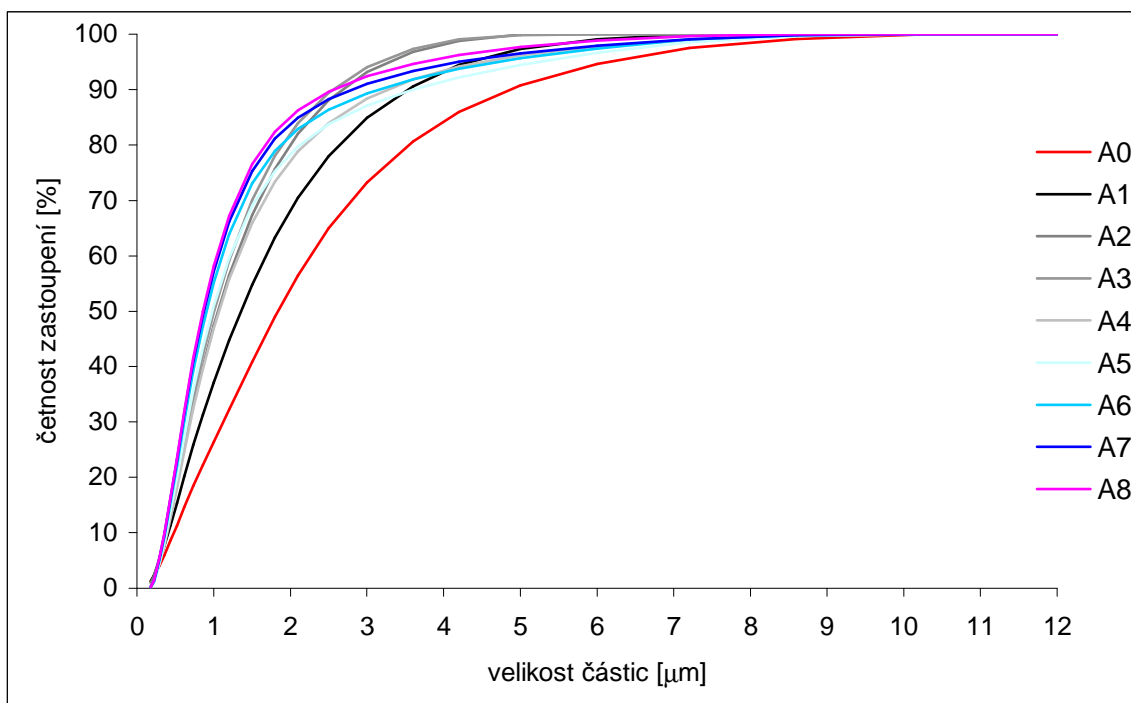
V každém diagramu je pro srovnání vynesena křivka dané závislosti pro výchozí surovinu, která nebyla podrobena dezintegraci (vyjma mletí výrobcem) a je vždy odlišena červenou barvou.

Diagram první řady vzorků vápence mletého se stearinem na obrázku 23 vykazuje předvídatelný trend posunu maxima křivek směrem k nižším hodnotám velikosti částic. Zastavuje se však na hodnotě 0,8 μm a dále se křivky pouze zeštíhlují a hrot maxima se přiostrňuje.



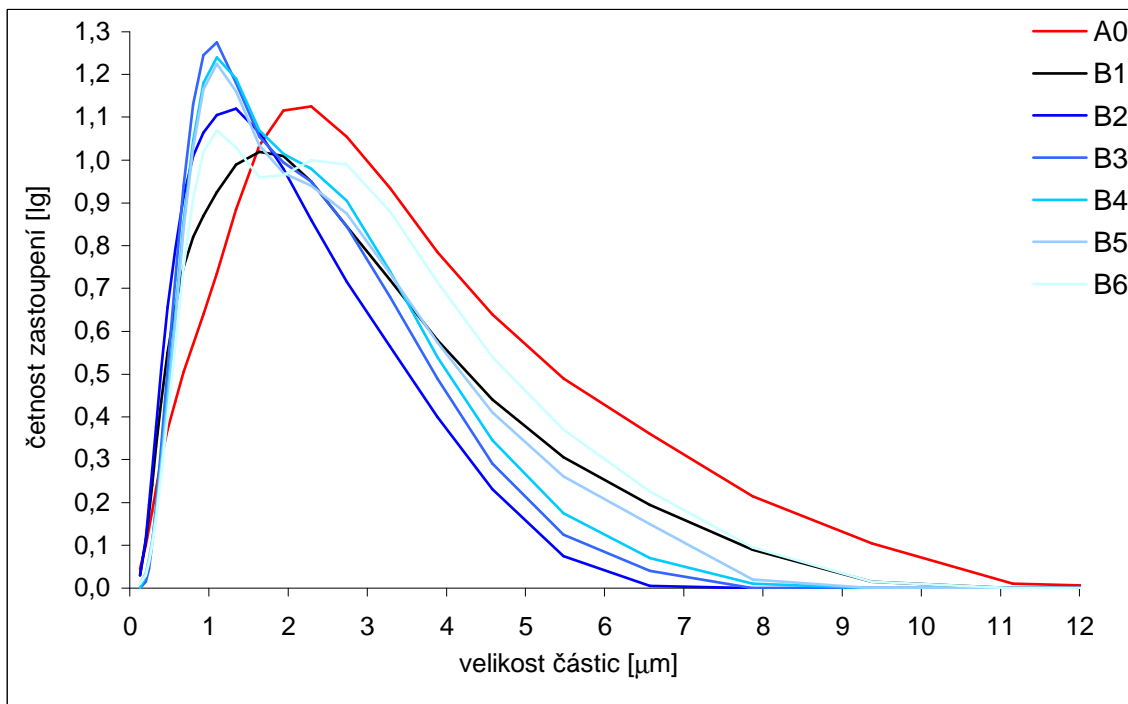
Obr. 23: Diferenciální rozdělovací funkce řady vzorků vápence se stearinem

Při bližším pohledu na kumulativní distribuci této řady vzorků v grafu na obrázku 24 lze vypočítat čím dál strmější průběh křivek. Zajímavý je růst a poté zplošťování jakési „paty“ křivek od vzorku mletého 4 hodiny dál v oblasti mezi 4,5 a 9 μm .



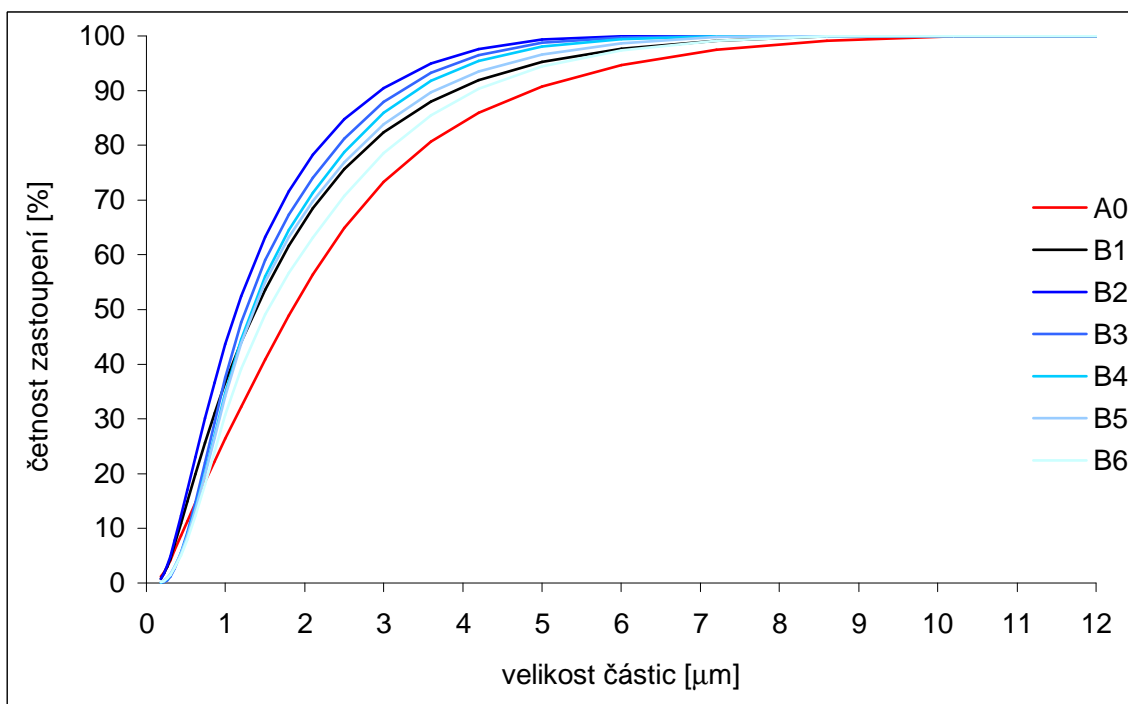
Obr. 24: Kumulativní rozdělovací funkce řady vzorků vápence se stearinem

V případě vzorků vápence s kombinací stearinu a PEG se křivky na obrázku 25 od předchozího případu dosti liší. První dva vzorky sice kopírují trend zmíněný v předchozím případě, avšak vzorek mletý 2 hodiny dosahuje nejostřejšího maxima v hodnotě 1,1 μm a poté se křivky čím dál více rozšiřují ve prospěch větších velikostí částic a dokonce vzniká druhé maximum křivky posledního vzorku, což nelze vysvětlit jinak než reaglomerací částic.



Obr. 25: Diferenciální rozdělovací funkce řady vzorků vápence se stearinem a PEG

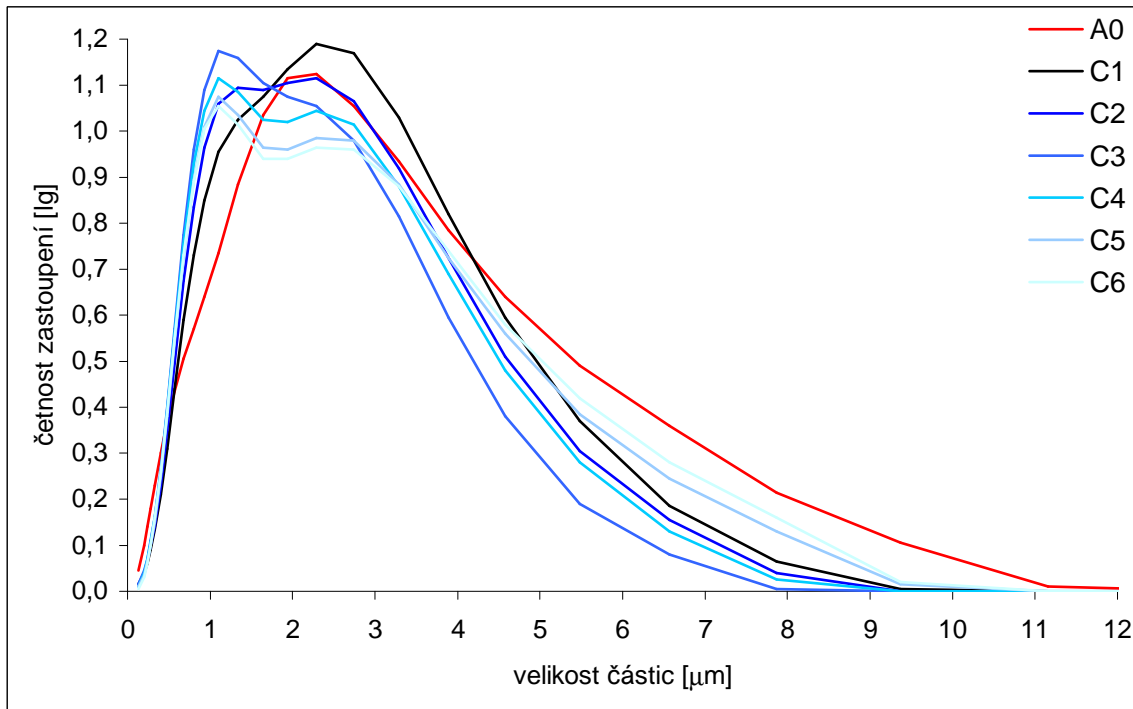
Kumulativní distribuce, viz Obr. 26, potvrzuje teorii reaglomerace, jelikož vzorek B2 dosahuje největší strmosti křivky, dále dochází k ‘couvání’ dalších zpět směrem k závislosti příslušející výchozí surovině.



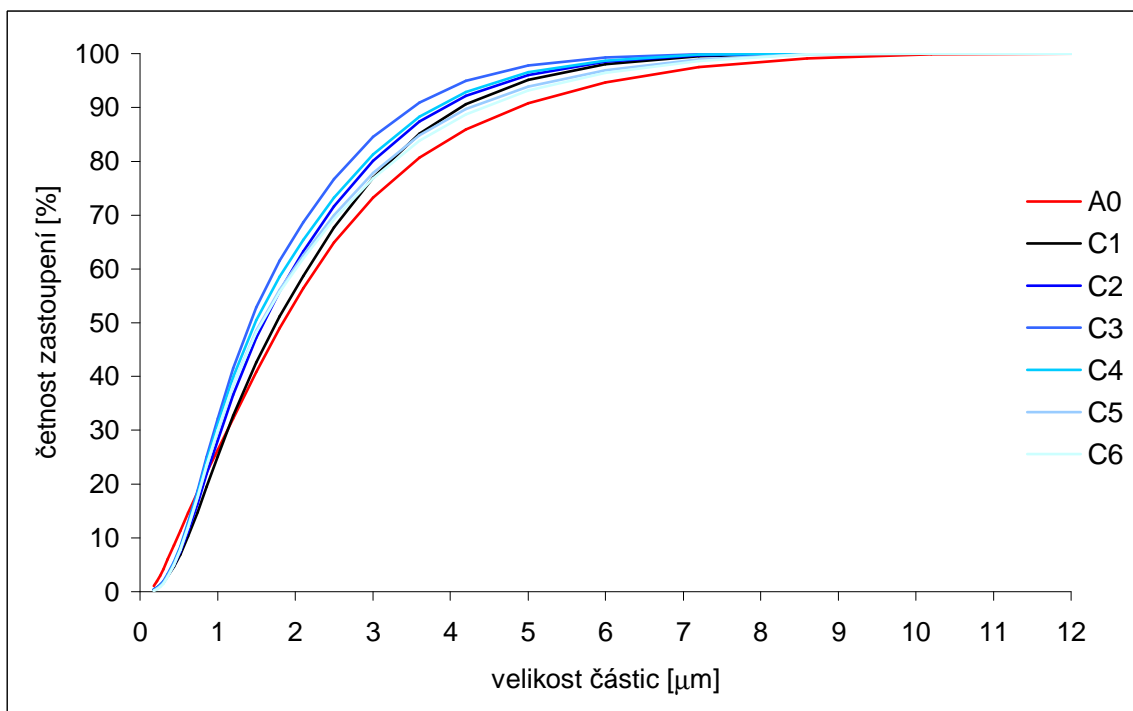
Obr. 26: Kumulativní rozdělovací funkce řady vzorků vápence se stearinem a PEG

Řada vzorků vápence mletého pouze s PEG, viz Obr. 27, je v diagramu diferenciálního rozdělení patrný úbytek největších částic po první hodině mletí bez zvláště viditelného posunutí maxima k nižším velikostem částic. U dalších vzorků se maximum přesunuje k hodnotě 1,1 μm avšak dále je již patrná bimodalita křivek a zvyšující se reaglomerace nad 3 μm . Lokální minimum mezi mody přísluší hodnotám mezi 1,64 a 1,94 μm .

Křivky kumulativní distribuce na obrázku 28 mají stejný trend jako v předchozím případě.



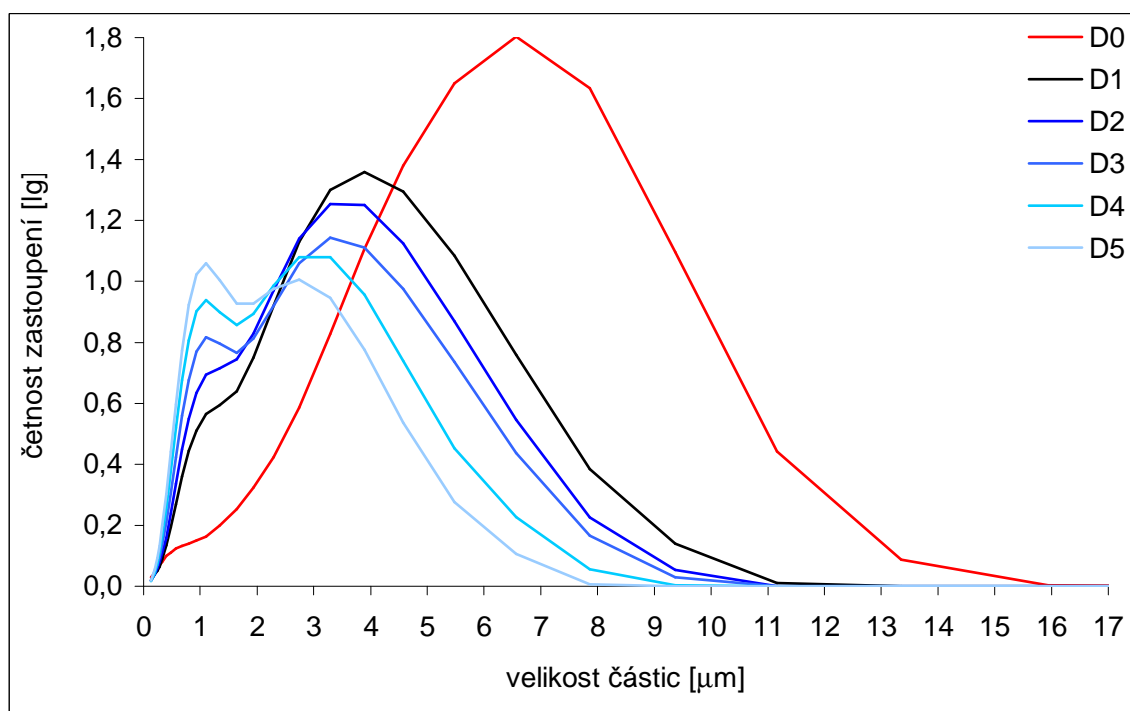
Obr. 27: Diferenciální rozdělovací funkce řady vzorků vápence s PEG



Obr. 28: Kumulativní rozdělovací funkce řady vzorků vápence s PEG

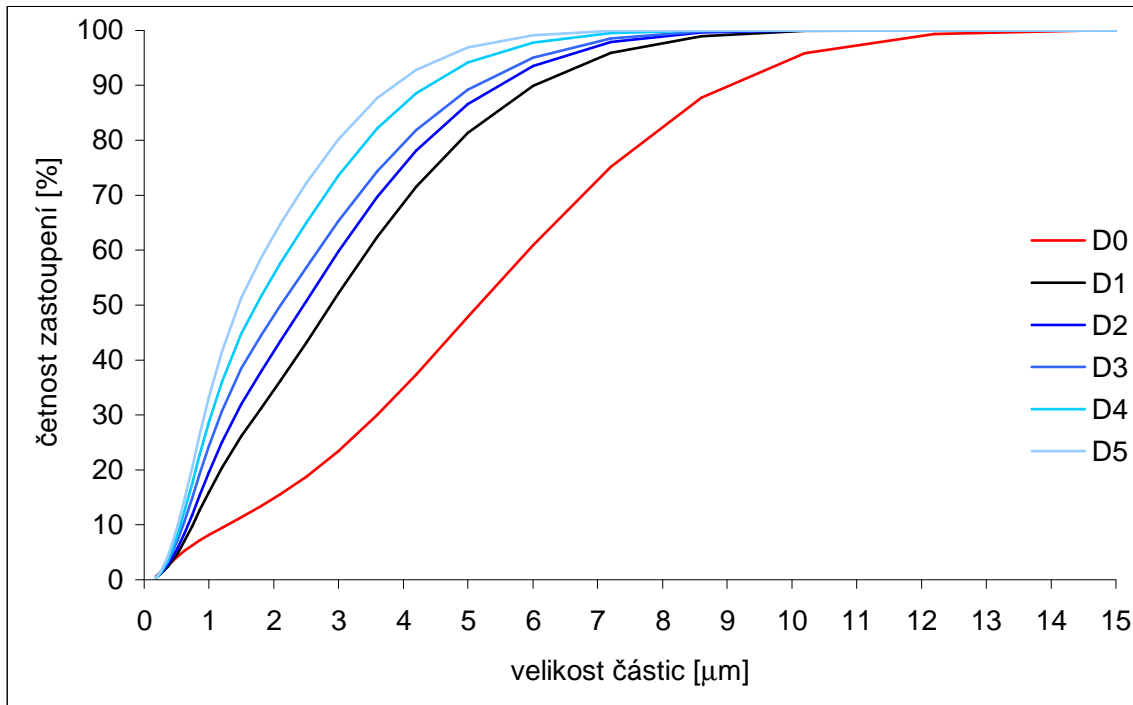
Vzorky korundu s PEG, jejichž granulometrická distribuce je vyobrazena na obrázku 29, vykazují již po hodině mletí nepoměrně větší rozdíl velikosti částic od výchozí suroviny oproti předchozím případům s vápencem. Zároveň je tento rozdíl i mnohem větší, nežli mezi po sobě jdoucími vzorky navzájem, což naznačuje, že největší podíl změn velikosti je dosažen během první hodiny mletí. Tento jev se dá patrně vysvětlit křehkostí korundu.

Od vzorku mletého hodinu lze pozorovat vznik a růst druhého maxima vlevo od původního na hodnotách velikosti přibližně 0,93 až 1,10 μm . Spolu s růstem tohoto druhého maxima původní klesá a posunuje se rovnoměrně ve prospěch nižších velikostí částic. Vznik bimodálních granulometrických křivek bývá obvykle podložen přítomností dvou různých materiálových celků v jedné směsi [22]. Z tohoto pohledu vysvětlujeme narůstající zastoupení modusu v nejjemnějších frakcích meliva zobrazených na diferenciálních granulometrických křivkách jako nárůst podílu mikropelet, tedy mikrogranulátu složeného z nejjemnějších prachových podílů, které mají jiné mechanické a morfologické pevnostní i sypné vlastnosti než prosté částice meliva.



Obr. 29: Diferenciální rozdělovací funkce řady vzorků korundu s PEG

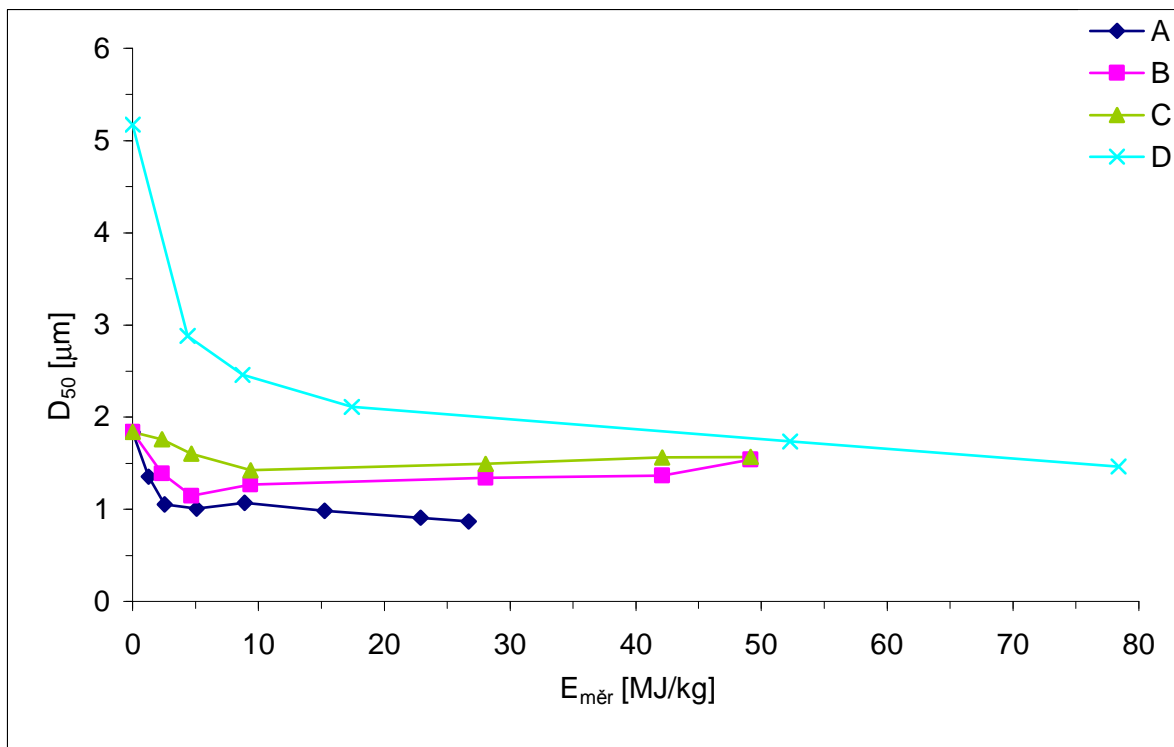
Na kumulativním rozdělení, viz Obr. 30, je krom odskoku prvního vzorku oproti výchozí surovině velice dobře viditelné mezi vzorky rovnoměrné přibývání menších částic po celou dobu mletí.



Obr. 30: Kumulativní rozdělovací funkce řady vzorků korundu s PEG

V následujících diagramech závislostí indexu D_{50} na obrázku 31, a měrného povrchu na obrázku 32, na měrné mlecí energii je potvrzen předpoklad zmíněný výše o reaglomeraci částic v průběhu procesu mletí.

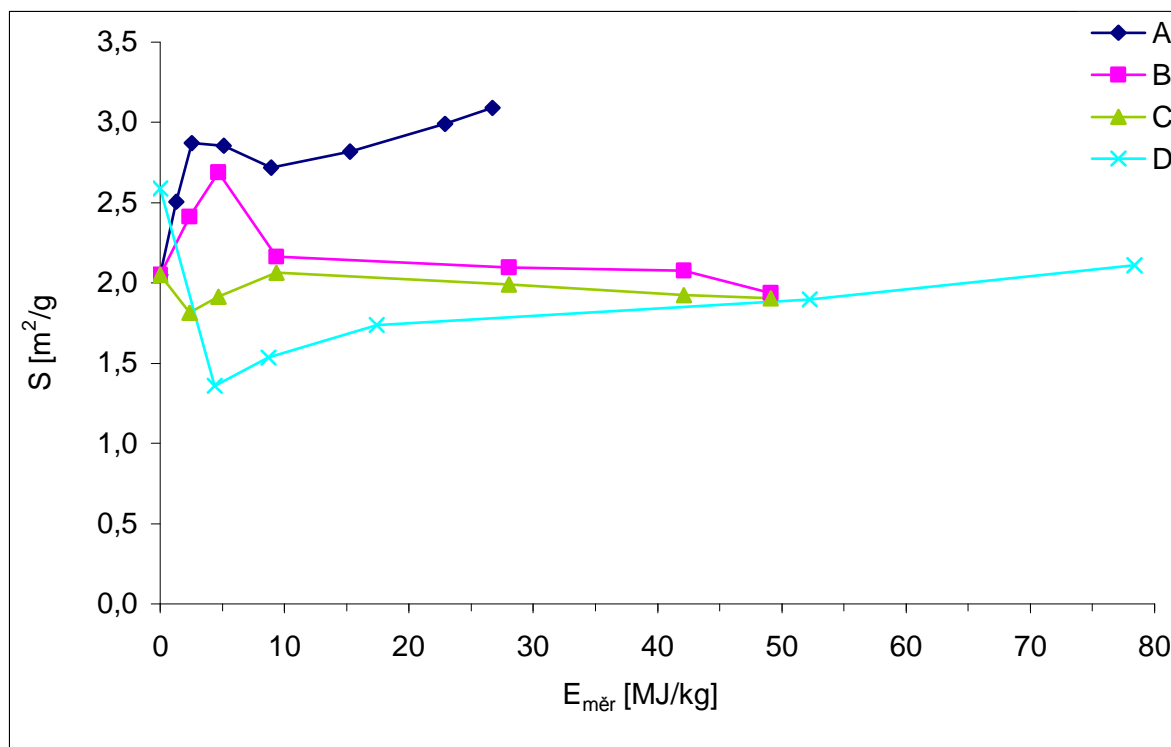
Granulometrický index D_{50} udává střední průměr neboli medián (viz kapitola granulometrické křivky a diagramy zrnitosti), tudíž by měl se stoupající měrnou mlecí energií klesat. Na všech křivkách je patrné, že tomu tak na začátku skutečně je. Poté se však klesání přiměřeně zpomalí dle očekávání jako v případě korundu s PEG, nebo s určitou nepřesností i v případě vápence se stearinem, nebo D_{50} začne dokonce stoupat, jako je tomu u křivek vzorků vápence s PEG a kombinací stearinu a PEG. Právě tento jev prakticky dokazuje reaglomeraci částic v tomto případě.



Obr. 31: Závislost indexu D_{50} na měrné mlecí energii

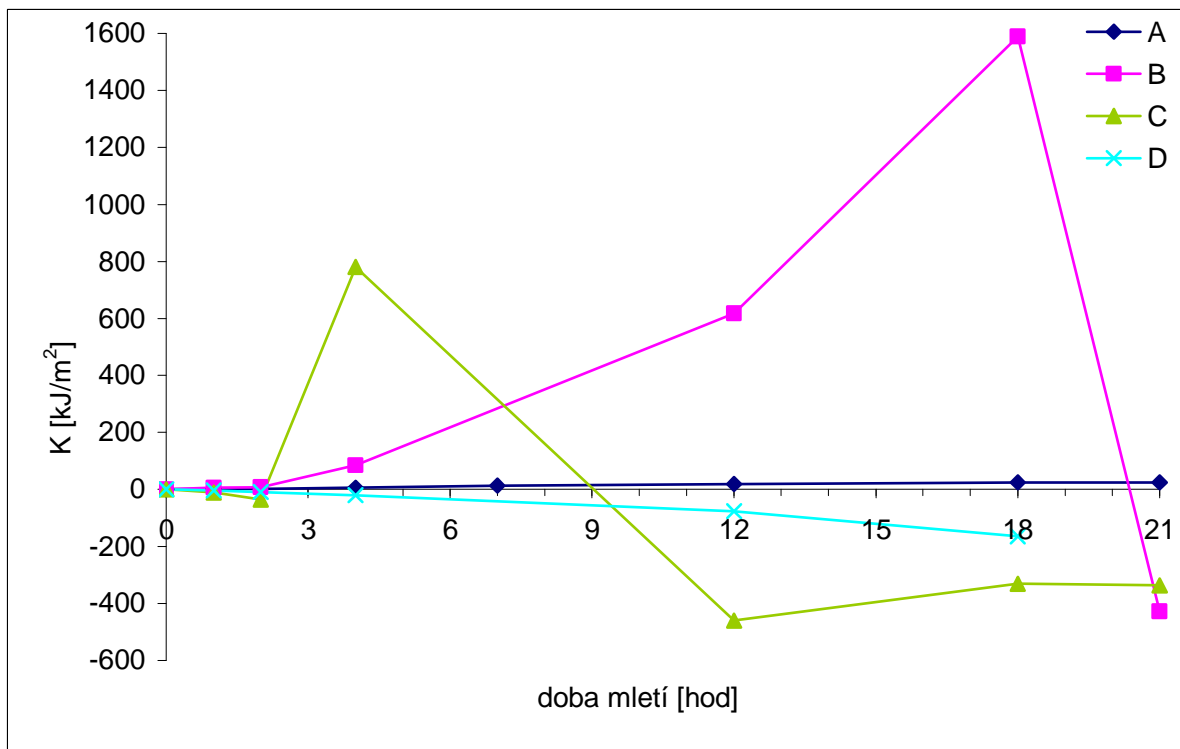
Měrný povrch by měl s mlecí energií stoupat. Při pohledu na následující diagram v obrázku 32 je však na každé ze čtyř křivek v některé části viditelný pokles. U vápence s PEG a korundu s PEG je tomu tak ihned během první hodiny mletí, což naznačuje aglomeraci částic v samém počátku dezintegrace, u řady D dokonce velmi výraznou. Zbylé dvě křivky tento pokles vykazují až po více než dvou hodinách mletí a pokles se u křivky označené B po čtyřech hodinách výrazně snižuje, v případě křivky A se pokles po šesti hodinách nejen zpomaluje, ale měrný povrch zaznamenává dokonce znatelný vzestup, který je krom této řady patrný, ne však tolik výrazný, také v případě korundu.

Souhrnem uvedeného lze tedy uvést, že reaglomerace částic zvyšuje zdánlivou velikost zrna. Dále by se dalo do výsledku této analýzy uvést, že řady obsahující stearin jako povrchově aktivní látku, tedy A a B, a stejně tak řady obsahující pouze PEG, tedy C a D, mají vždy navzájem podobný průběh co do tvaru křivky.

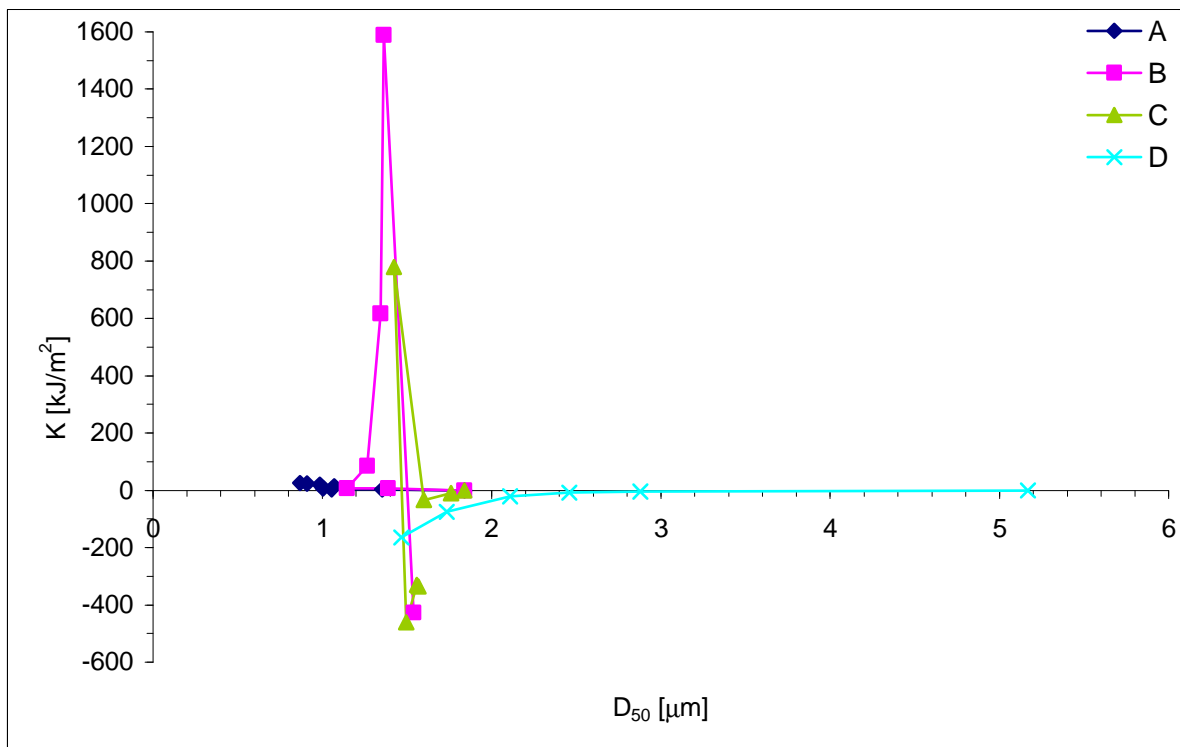


Obr. 32: Závislost měrného povrchu na měrné mlecí energii

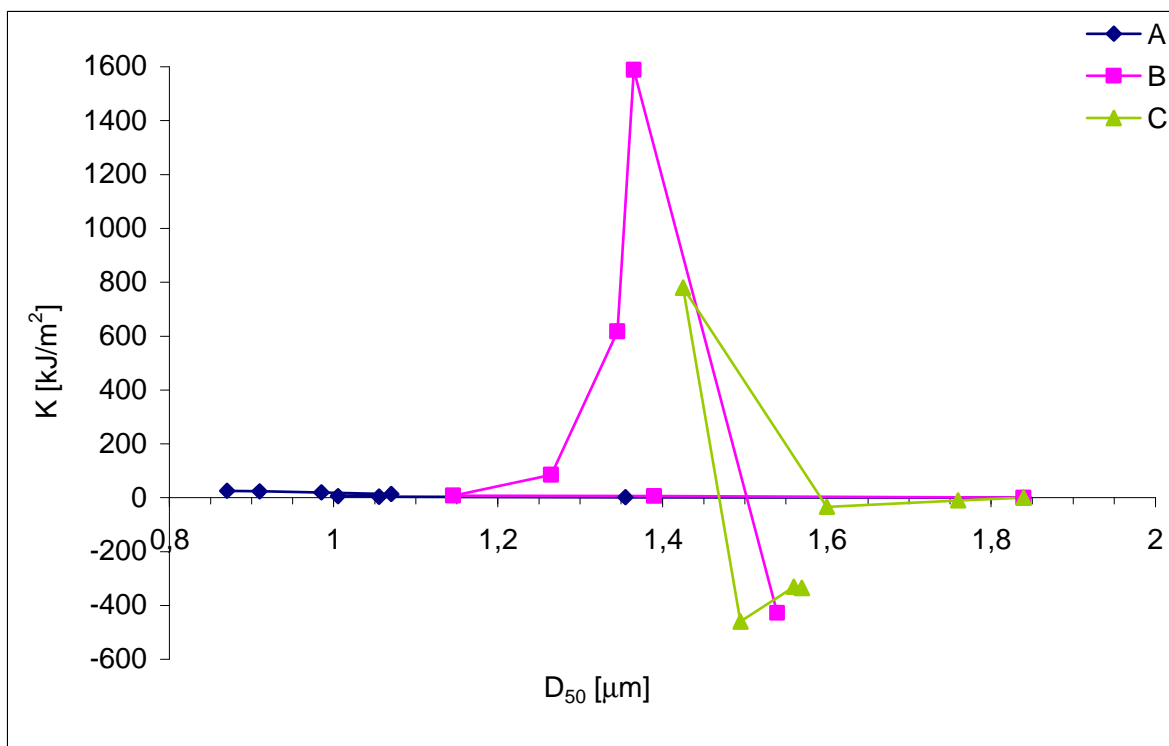
Reaglomerace je znovu potvrzena zápornými hodnotami mlecího koeficientu v jeho závislosti na čase, vyobrazené na obrázku 33, a na indexu D_{50} na obrázcích 34 a 35. Jak již je uvedeno v experimentální části této práce, mlecí koeficient je ukazatelem energie potřebné na získání jednoho metru čtverečného nového povrchu při mletí. Je výsledkem podílu specifické mlecí energie a změny měrného povrchu od začátku dezintegrace. Pokud je tedy změna měrného povrchu záporná, musí být i mlecí koeficient záporný.



Obr. 33: Závislost mlecího koeficientu na době mletí



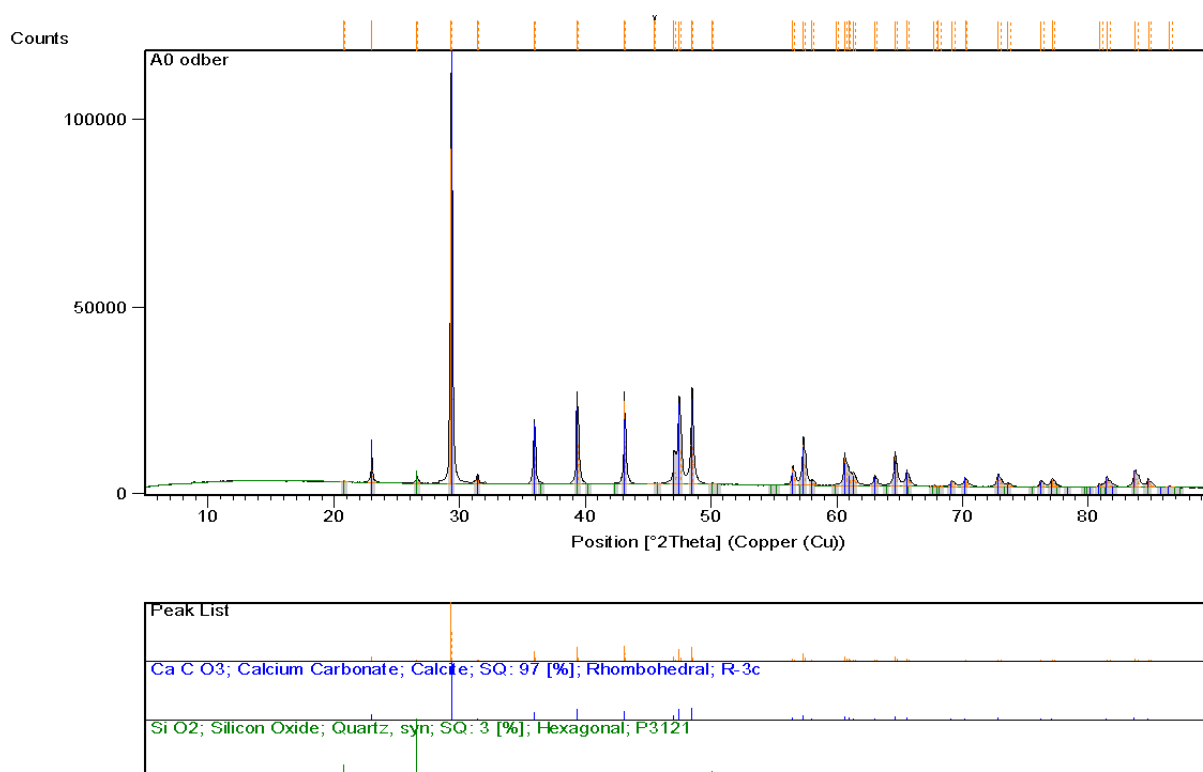
Obr. 34: Závislost mlecího koeficientu na indexu D_{50} pro všechny řady vzorků



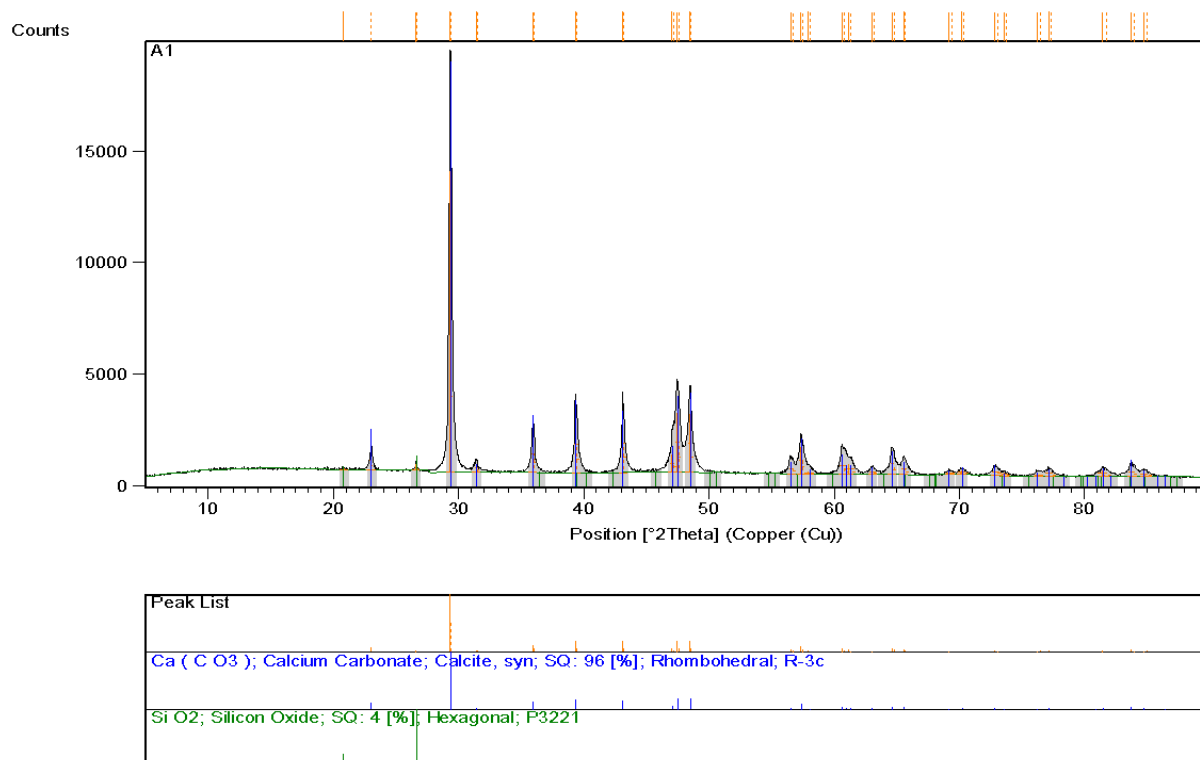
Obr. 35: Závislost mlecího koeficientu na indexu D_{50} pouze pro řady s vápencem

4.2 Vyhodnocení XRD práškové difrakční analýzy

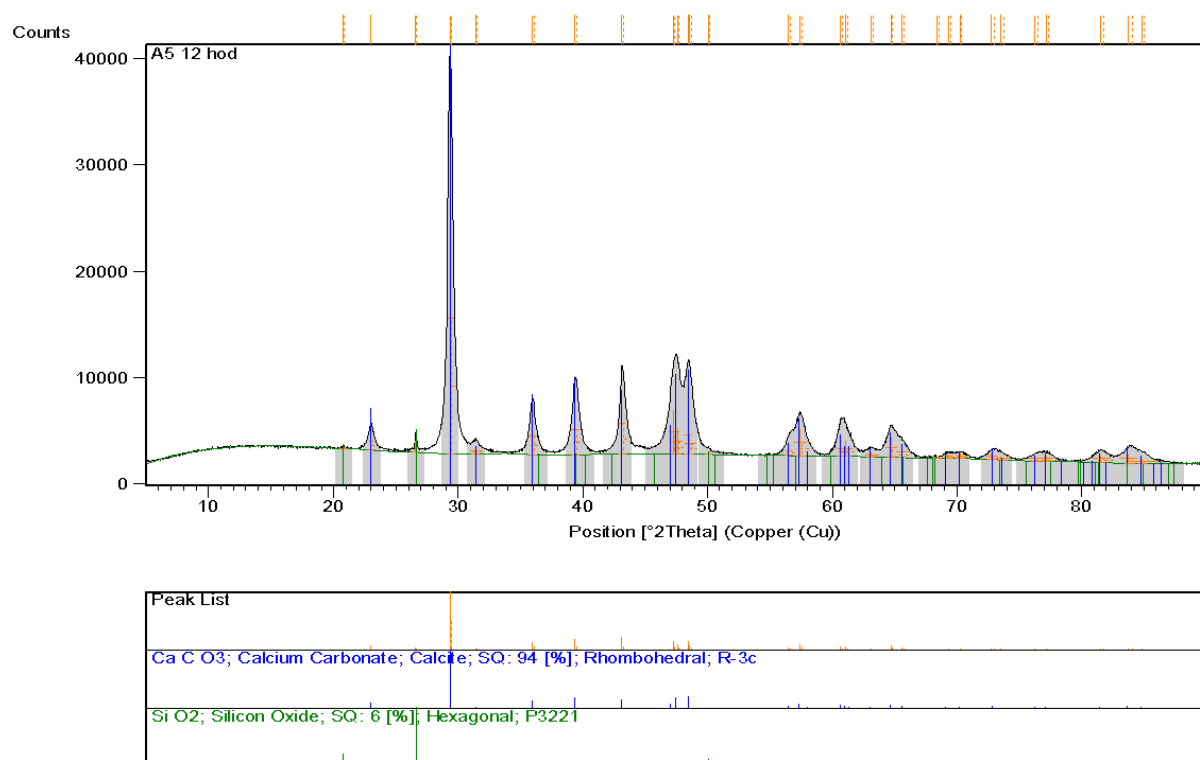
Při pohledu na následující čtyři rentgenová spektra fázového složení není patrná žádná změna fázového složení krystalické struktury vzorků vápence mletého se stearinem (řada A). Spektra odpovídají uhličitanu vápenatému v klencové soustavě – kalcitu, s malým podílem oxidu křemičitého v soustavě šesterečné – křemeni, jak je uvedeno pod každým jedním z nich. Spektra náleží vzorkům nemleté suroviny – viz Obr. 36, po jedné hodině – viz Obr. 37, dvanácti hodinách – viz Obr. 38 a jednadvaceti hodinách mletí – viz Obr. 39. Jedinou změnou a patrným trendem během dezintegrace je přibývání amorfního podílu, projevujícího se zvyšováním polohy základní linie difrakční křivky.



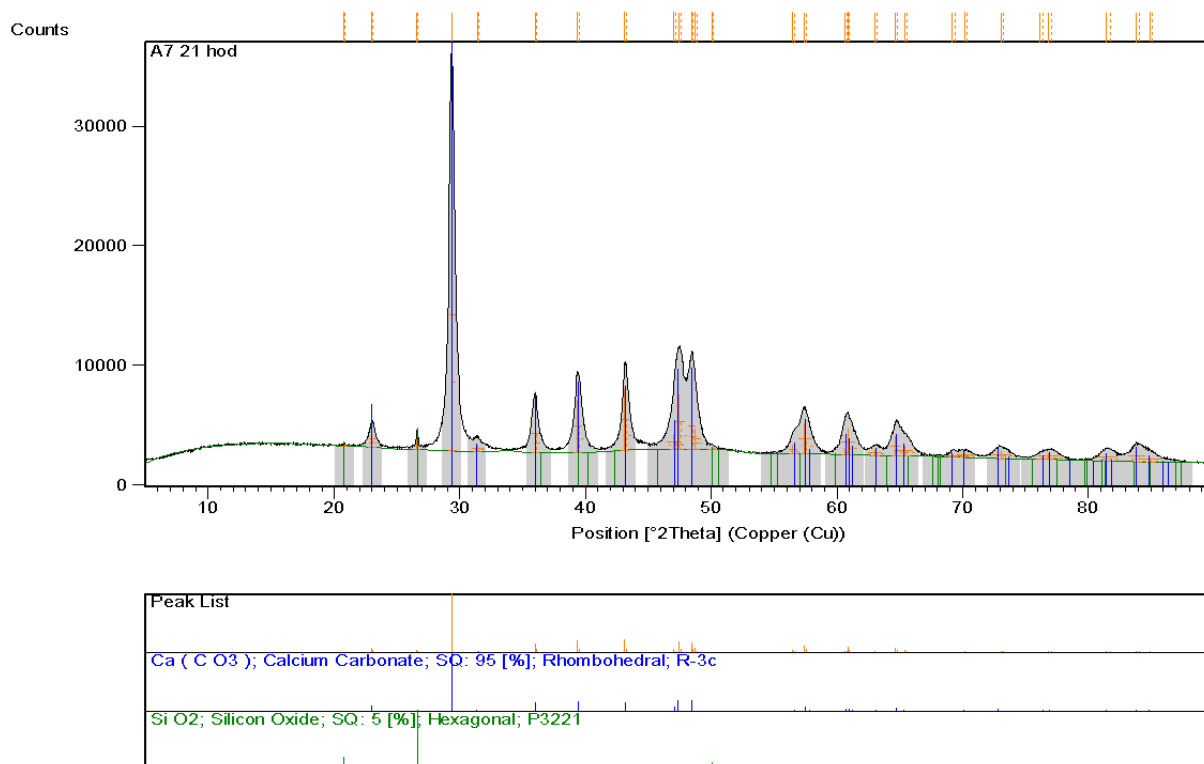
Obr. 36: Rentgenové difrakční spektrum fázového složení vzorku A0



Obr. 37: Rentgenové difrakční spektrum fázového složení vzorku A1

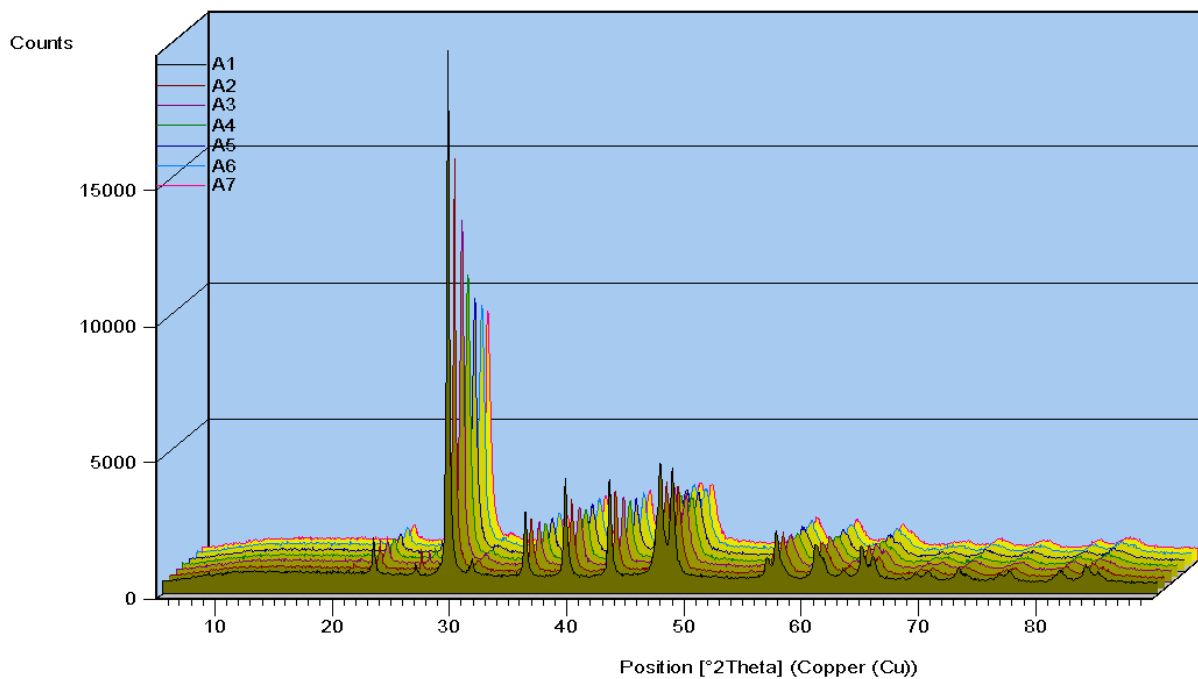


Obr. 38: Rentgenové difrakční spektrum fázového složení vzorku A5

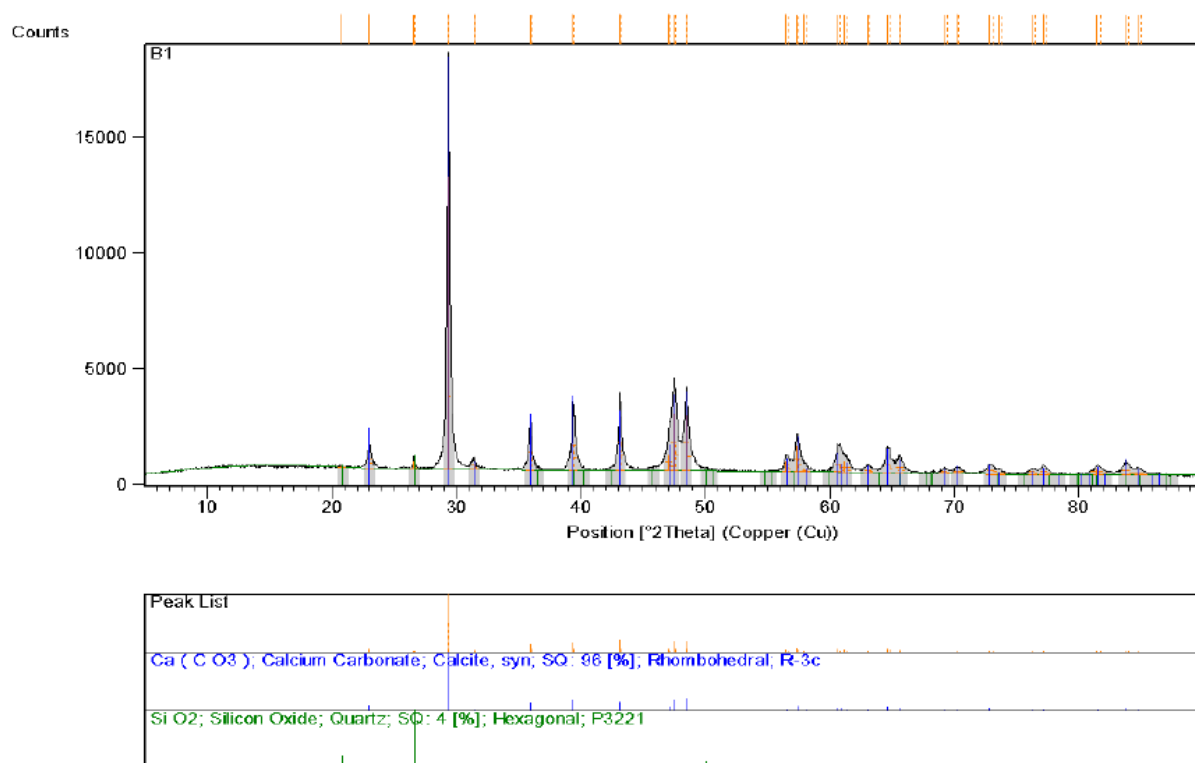


Obr. 39: Rentgenové difrakční spektrum fázového složení vzorku A7

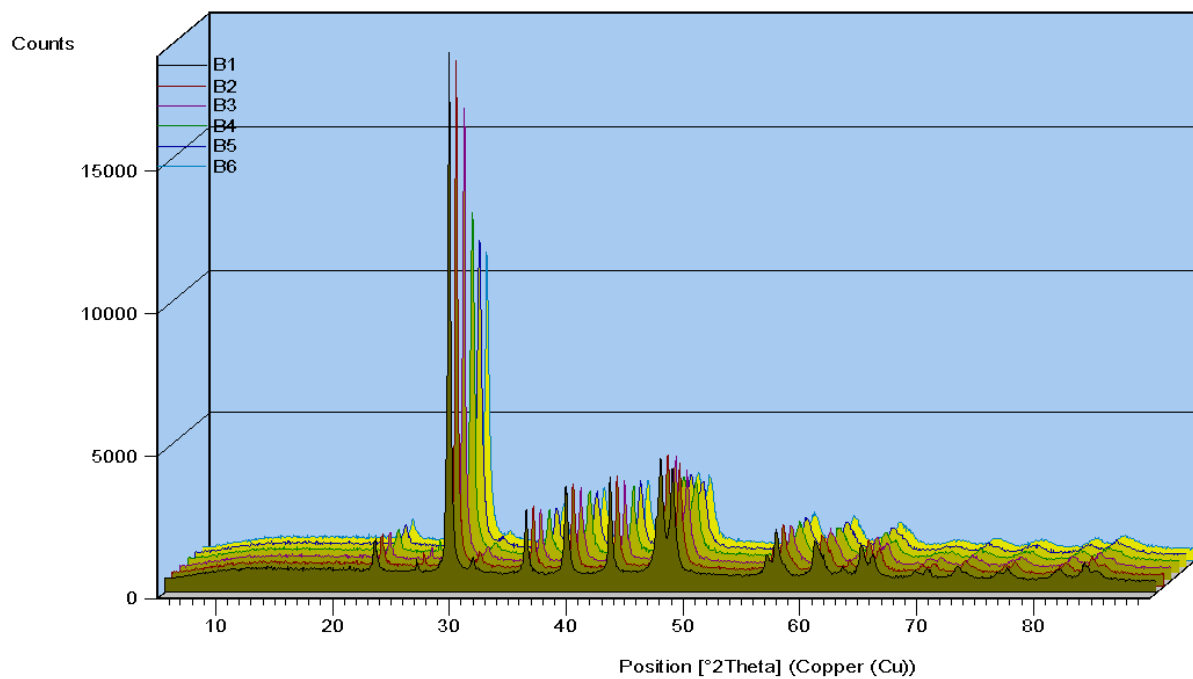
Při položení spekter do perspektivního zobrazení pro jejich srovnání sice není tolik patrné postupné zvyšování základní linie difrakčních křivek, je však mnohem lépe viditelný další jev spojený s přibýváním amorfního podílu. Tímto jevem je myšleno snižování maxim charakteristických pro obsažené krystalické fáze, které znázorňuje snižování kvantity fází. Co do kvality se dá říci, že se nemění, jelikož píky jsou stále relativně stejně štíhlé i když poměrem výšky píku ku šířce základny by se dalo usoudit i na to. Tento popis je bez výjimky shodný pro všechny tři následující případy perspektivního zobrazení diagramů řad A, B a C, jejichž základem byl vápenec, jak lze vidět na obrázcích 40, 42 a 44.



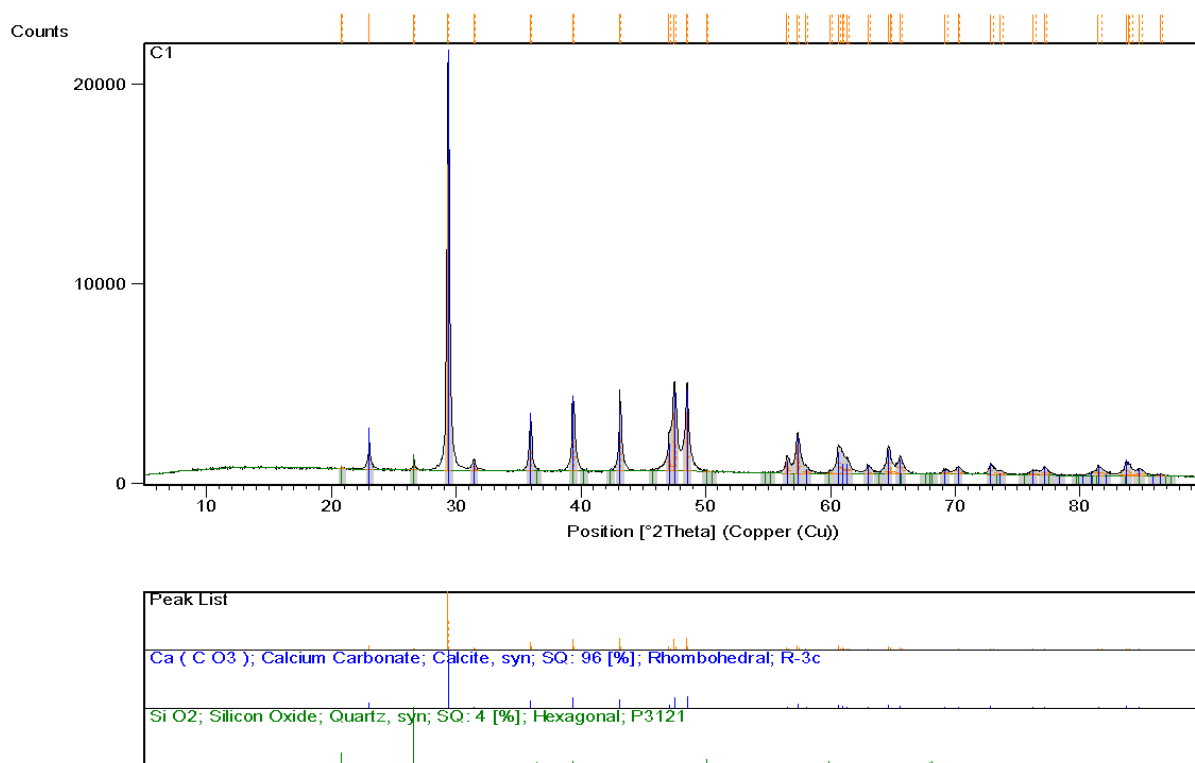
Obr. 40: Rentgenová difrakční spektra vzorků řady A (vápenec čistě se stearinem) v perspektivním zobrazení



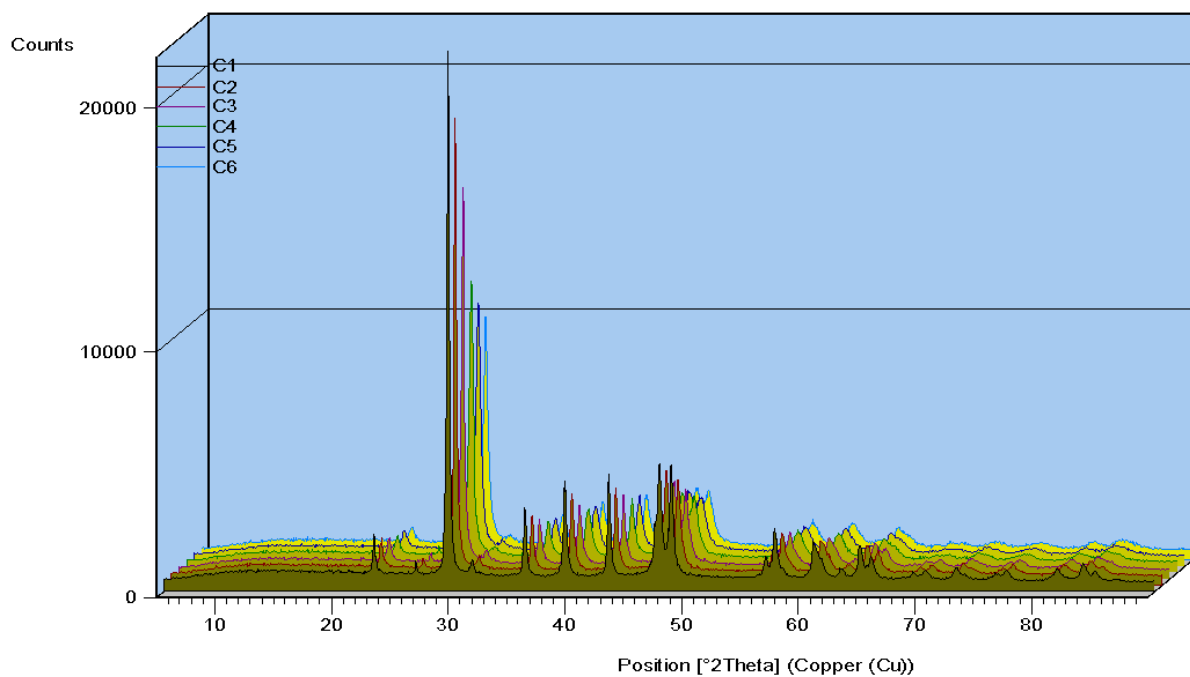
Obr. 41: Rentgenové difrakční spektrum fázového složení vzorku B1



Obr. 42: Rentgenová difrakční spektra vzorků řady B (vápenec se stearinem a PEG) v perspektivním zobrazení



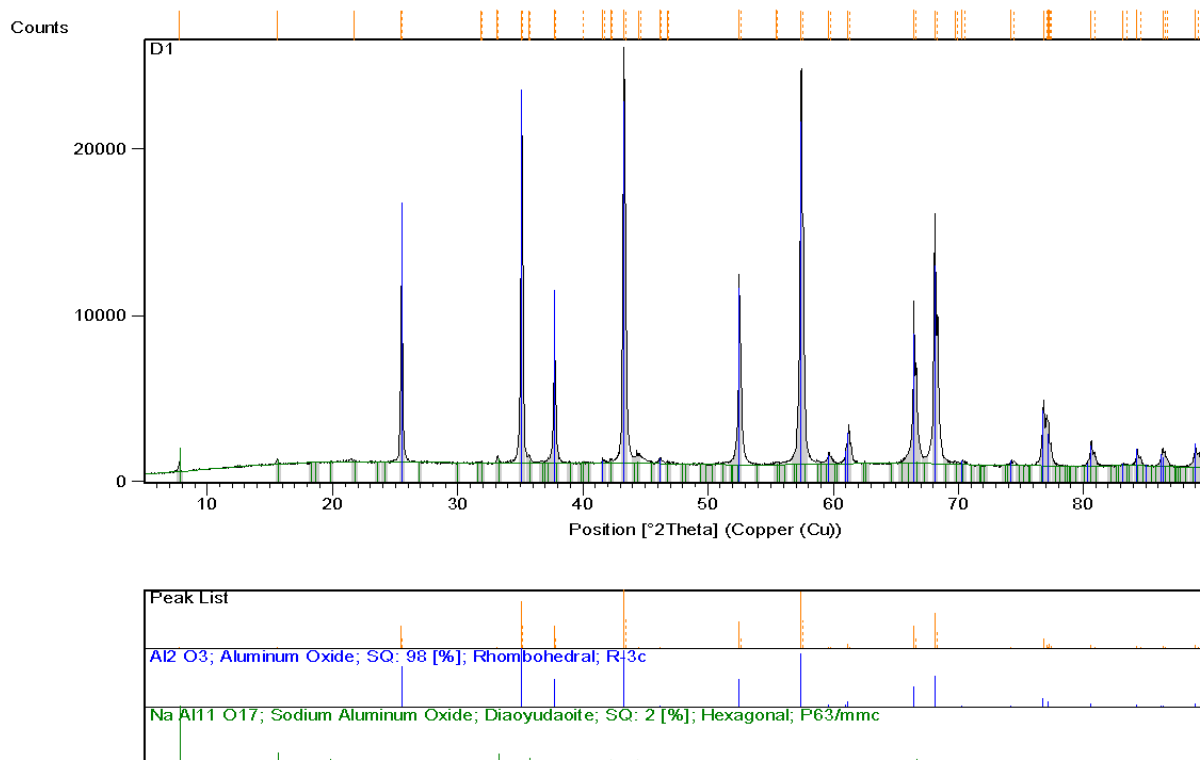
Obr. 43: Rentgenové difrakční spektrum fázového složení vzorku C1



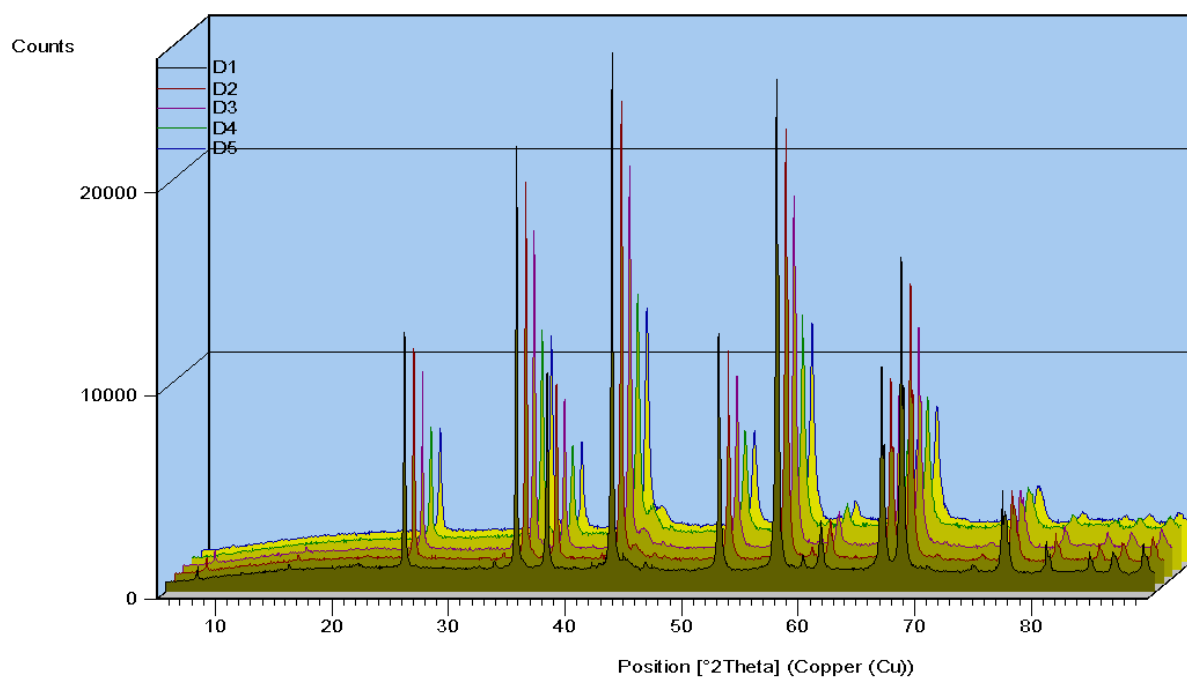
Obr. 44: Rentgenová difrakční spektra vzorků řady C (vápenec s čistým PEG) v perspektivním zobrazení

První diagram rentgenové difrakční analýzy vzorků korundu s PEG, viz Obr. 45, zobrazuje opět fázové složení krystalických fází reprezentativního vzorku. Obsaženými fázemi jsou krom čistého korundu, tedy oxidu hlinitého v klencové soustavě, také podvojný oxid sodno-undekahlinitý – tzv. diaoyudaoit. Stejně tak jako u řad vzorků B a C by zde zobrazení spekter více vzorků dané řady v této podobě bylo zbytečné, jelikož se krom posunu základní linie navzájem ničím neliší.

V případě srovnávacího perspektivního zobrazení spekter vzorků této řady na obrázku 46 je situace opět velice podobná popisu trendů předchozích řad. Rozdílem je snad pouze mnohem výraznější pokles píků příslušejících přítomným krystalickým fázím a zároveň velice markantní vzestup základní linie snadno viditelný i v daném srovnávacím zobrazení.



Obr. 45: Rentgenové difrakční spektrum fázového složení vzorku D1

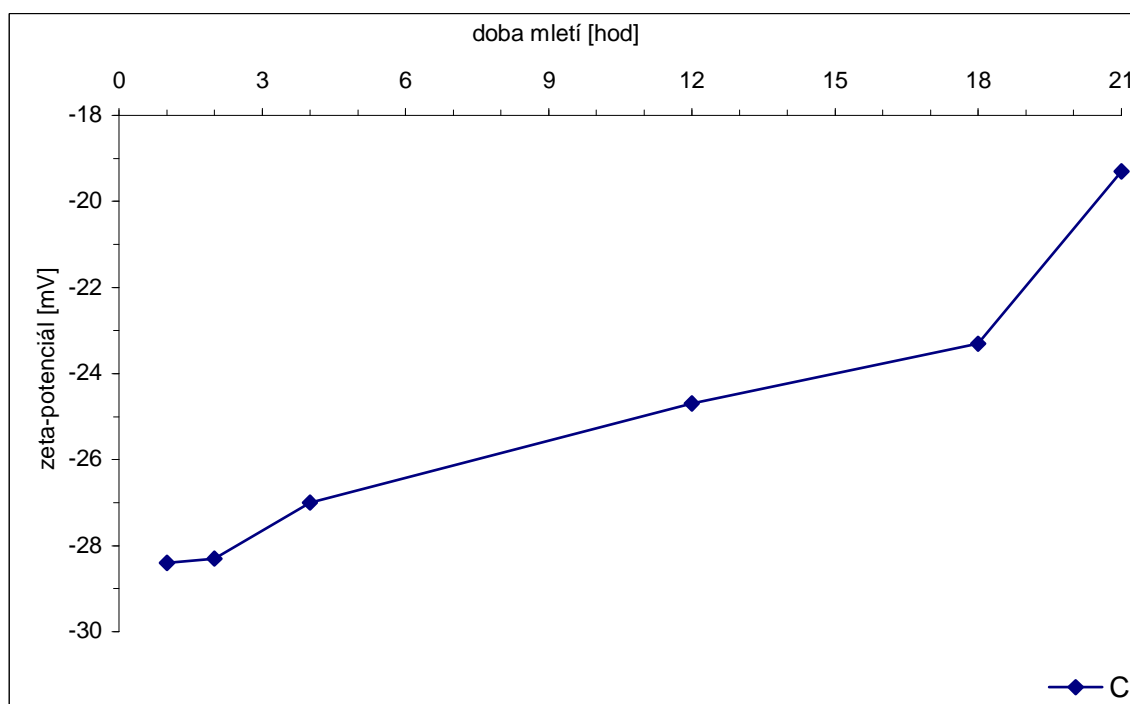


Obr. 46: Rentgenová difrakční spektra vzorků řady D (korund s čistým PEG) v perspektivním zobrazení

4.3 Elektrokinetický potenciál

Měření elektrokinetického potenciálu bylo bohužel možné pouze u třetí řady vzorků vápence s čistým PEG jako povrchově aktivní látkou, a to z důvodu problematické smáčivosti ostatních vzorků ve vodě. K měření jejich kinetického potenciálu by jako média musela být použita organická fáze, která ovšem nezanedbatelnou měrou poškozuje měřící celu přístroje.

Již potenciál prvního vzorku na následujícím obrázku 47 byl blíže nule než -30 mV, což je v absolutní hodnotě (platí tedy pro ± 30 mV) obecně uznávaná mezní cifra pro určení stability koloidních suspenzí, jak již bylo zmíněno výše. Lze tedy vyvodit, že již částice vzorků mletých jednu hodinu nemají dostatečně silný náboj stejné orientace, aby se navzájem odpuzovali natolik, aby nedocházelo k jejich aglomeraci. Křivka v následujícím grafu závislosti zeta-potenciálu na době mletí vzorku stoupá směrem až k hodnotě $-19,3$ mV, a tendence k aglomeraci částic meliva tedy v tomto případě s dobou mletí rostla.



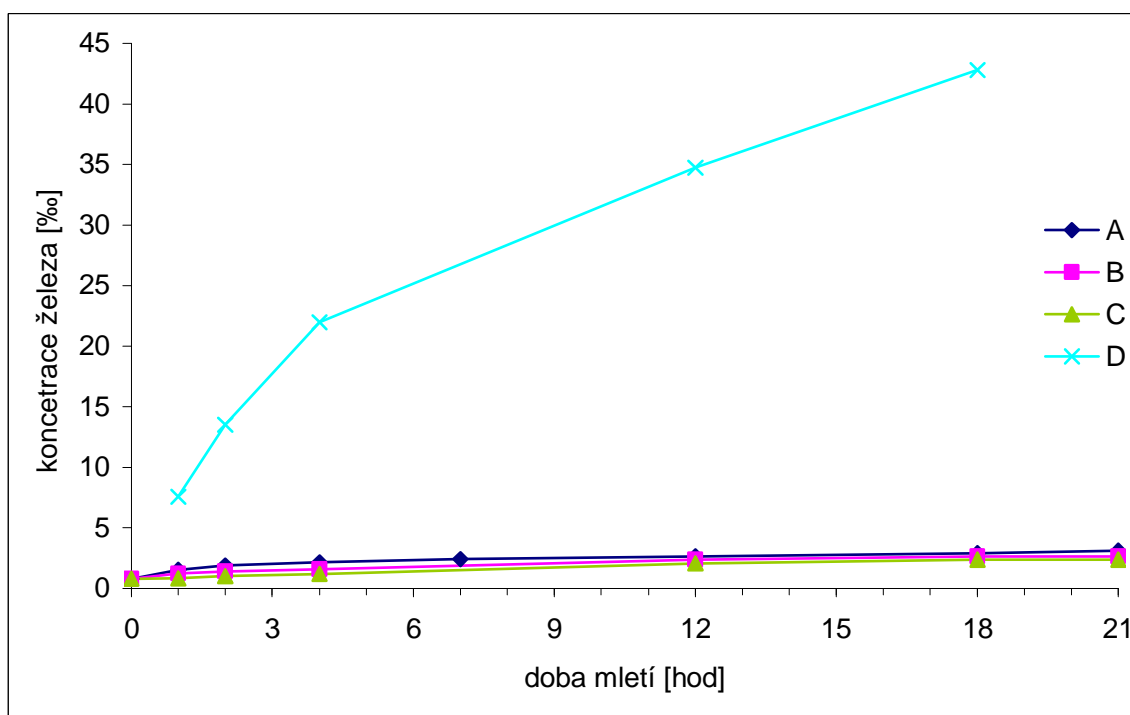
Obr. 47: Závislost elektrokinetického potenciálu na době mletí vzorků řady C (vápence s PEG)

4.4 Plamenová emisní spektrometrie

Vzrůst obsahu otěrového železa je velice dobře patrný z diagramů pod tímto textem. V diagramu na obrázku 48 je závislost vyobrazená pro všechny řady vzorků kvůli porovnání vzorků vápence a korundu, v dalším jsou pak pro detailnější pohled vyneseny pouze ty s vápencem.

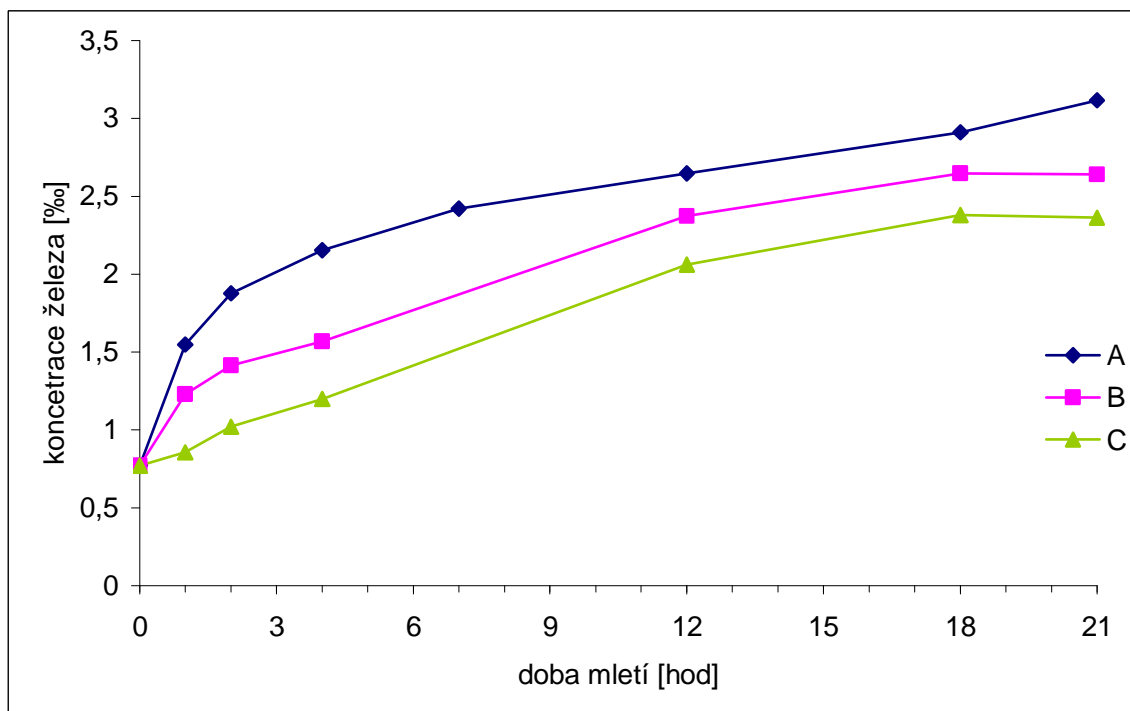
Při pohledu na křivky je patrná podobnost trendu zpomalování růstu koncentrace železa s časem mletí. V případě korundu byli koncentrace dle očekávání vyšší, a to dokonce o řád, což je dáno jeho mnohem větší tvrdostí korundu.

Poslední vzorky z řad s vápencem mají obsah železa od 0,24 do 0,31 %, v případě korundu je tento obsah už celých 13% což je hodnota velice vysoká a nad veškerá očekávání. Pokud však uvážíme, že díky své tvrdosti se korund používá jako brusivo, po 21 hodinách v mlýně tato hodnota skutečně nebude pouhou chybou.



Obr. 48: Závislost koncentrace otěrového železa na době mletí vzorku

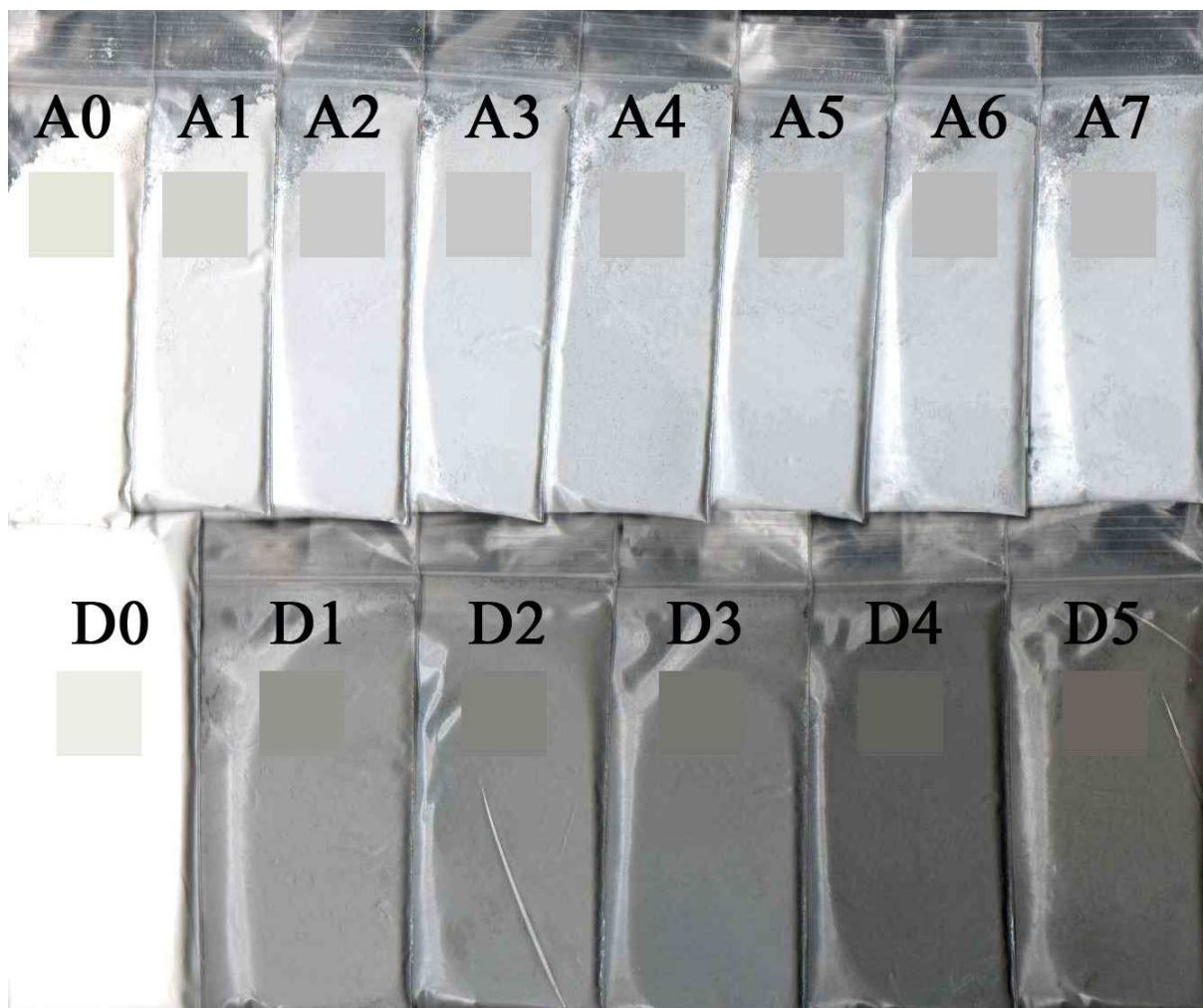
Co se týče srovnání vzorků vápence mletého s různými povrchově aktivními látkami, je zvláštní, že kombinace obou těchto látek, a zvláště pak jejich celkově vyšší poměrný obsah v melivu, jde po celé délce křivky mezi křivkami těchto látek použitých samostatně a v menším poměru k melivu. Jak lépe vidno z obrázku 49, nejnižší obsah železa byl naměřen ve všech vzorcích řady vápence s PEG, největší pak u řady s čistým stearinem.



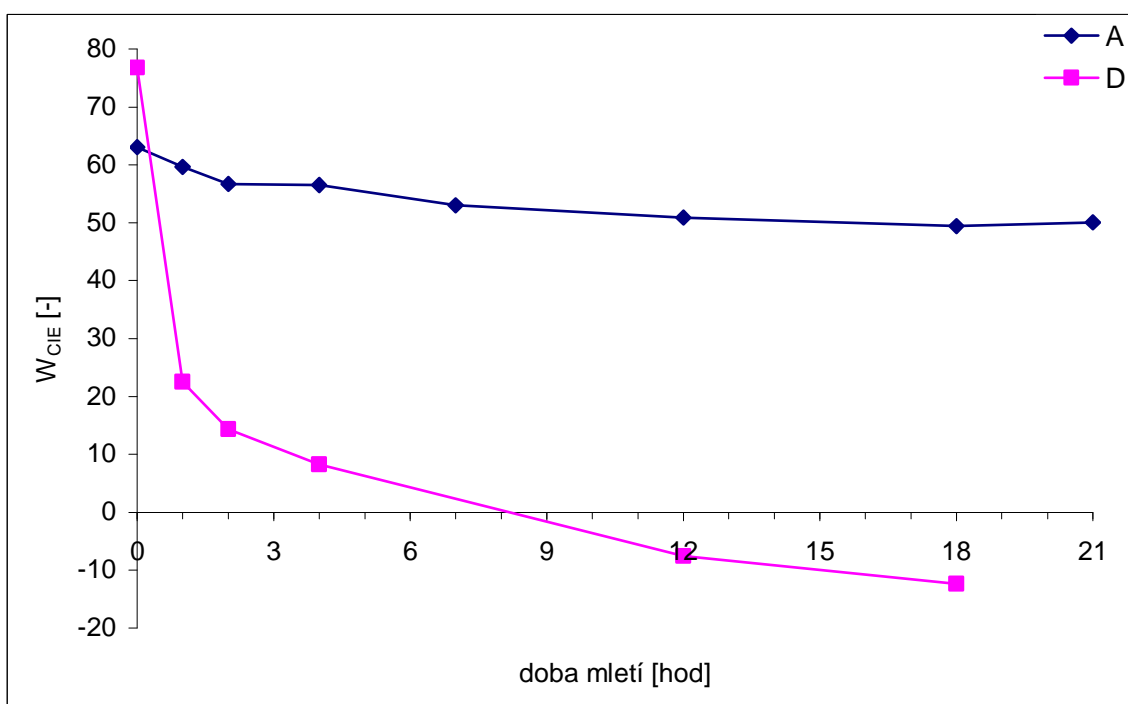
Obr. 49: Závislost koncentrace otěrového železa na době mletí pro řady s vápencem

4.5 Objektivní stanovení barevnosti

Hodnoty stupně bělosti korespondovaly s očekáváním. Již pouhým pohledem lze totiž stanovit, že korund před mletím byl bělejší, než surový vápenec. V procesu dezintegrace však, jak již bylo uvedeno výše, obsah železa v případě korundu celkově stoupal k mnohem vyšším hodnotám a tak i jeho barva se podstatně změnila, viz Obr. 50. To nakonec potvrzuje i diagram závislosti stupně bělosti na době mletí na obrázku 51.



Obr. 50: Fotografie řady A (vápenec se stearinem) a řady D (korund s PEG) s ukázkou odstínů vygenerovaných z naměřených dat



Obr. 51: Závislost stupně bělosti na době mletí první a čtvrté řady vzorků

5 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo bližší zkoumání procesů suchého mletí vápence a korundu, které ač již velmi dlouho využíváno, nebývá vždy, i přes jeho důležitost a komplexnost, nahlíženo jako samostatný proces zpracování surovin. Konkrétně tato práce mapovala změny zvolených mlecích vsádek na vkládané mlecí energii v daném typu mlecího zařízení při snaze dosažení maximální jemnosti zrna meliva suchou cestou.

Jako mlecí zařízení bylo použito dnes již klasické zařízení Netzsch typu atritor a jako mlecí vsádka bylo využito velmi jemné vápencové plnivo a jemný komerční korund. Pro funkci mlecího aditiva byly zvoleny obvyklé přísady aktivátorů, určených pro dané melivo a daný typ mletí - jednalo se o stearin, PEG a jejich kombinaci pro mlecí vsádku vápence a čistý PEG pro zpracování mlecí vsádky korundu. Narůstající časovou řadou mletí výše uvedených mlecích vsádek bylo dosaženo jemnosti mletí vápence $0,86 \mu\text{m}$ a korundu $1,47 \mu\text{m}$ vyjádřeno parametrem D_{50} . Záměru dostat se dlouhodobým vystavením vsádky mlecím silám do submikronové oblasti tedy bylo dosaženo pouze v případě vápence, konkrétně vápence s přídatkem stearinu. Maxima ostatních granulometrických křivek nejen že se nacházejí nad hranicí jednoho mikrometru, ale dokonce v případech vzorků řady B (vápenc s 1,5 % stearinu a 2 % PEG) a řady C (vápenc s 2 % PEG) mívá od určité doby mletí k vyšším hodnotám, což bylo připsáno procesům reaglomerace částic meliva. Při pohledu na průběhy mletí jednotlivých řad vzorků tedy pouze u průběhu mletí řady A (vápence s 1,5 % stearinu) a řady D (korundu s 2 % PEG) nebylo dosaženo rovnováhy mezi dezintegrací a reaglomerací. V těchto režimech by tedy zřejmě bylo možné pokračovat dále v procesu mletí pro dosažení větší jemnosti mlecí vsádky.

Jemnost meliva vyjádřená pomocí specifického povrchu vykazovala zcela jinou tendenci. Celkový obraz změn specifického povrchu u korundové vsádky byl zkreslen výrazným poklesem hodnot specifického povrchu v počáteční fázi mletí, kterou vysvětlujeme pravděpodobnou změnou porézní struktury původního korundu na kompaktní dezintegrovanou hmotu částic již během první hodiny mletí. Při vyhodnocení získaných mlecích křivek je zřejmé, že pro vytváření submikronové jemnosti mlecí vsádky byly správně voleny sestavy meliva s aditivem pod označením A a D, tedy použití aktivačního systému s čistým stearinem při mletí vápence a PEG v případě mletí korundu. Zbylé dvě kombinace systému mlecí vsádky a povrchově aktivní látky byly vyhodnoceny jako neúčinné, jelikož dostatečně nezamezovaly procesům reaglomerace.

Obvyklý parametr mletí K, který uvádí kolik mlecí energie je nutné pro dosažení jednotkového přírůstku měrného povrchu, ukazuje jak konkurenční efekty dezintegrace a reaglomerace postupují v průběhu doby mletí (viz Obr. 33) a nárůstu jemnosti meliva (viz Obr. 34 a 35). Je zřejmé, že záporné hodnoty svědčí o převaze reaglomeračních tendencí a o potlačování procesu dezintegrace.

Výsledky měření elektrokinetického potenciálu potvrzují, že s dobou mletí záporný potenciál částic roste směrem k nule, čímž klesala repulze mezi částicemi a ty se tak mohly snáze sdružovat do větších celků. Tento fenomén opětovné aglomerace částic však probíhal v každé řadě vzorků v odlišných fázích časového cyklu dezintegrace.

Otěrová množství železa byla velmi závislá na zvoleném systému meliva a použitého intenzifikátoru mletí. Dle očekávání z hlediska intenzity otěru dominovaly vzorky řady D, která obsahovala korund jako základ meliva, nad všemi vzorky s vápencem.

Rozdíl obsahu železa mezi nimi činil dokonce celý jeden řád. Vzorok řad s vápencem totiž dosahovaly obsahu železa v jednotkách promile, vzorky řady korundu pak v jednotkách procent

Zajímavé byly doprovodné barevné efekty otěrů železa sledované v barvovém prostoru CIELAB. Výsledky objektivního měření stupně bělosti vzorků lze do jisté míry dotvrdit výsledky plamenové absorpční atomové spektrometrie.

Je zřejmé, že pro další pokračování prací na získávání jemnějších submikronových struktur prostřednictvím dezintegrace bude především nutné se zaměřit na volbu aktivačních systémů pro daná meliva, aby byly efektivněji potlačeny reaglomerační tendence mlecích vsádek.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] NAPIER-MUNN ..., T. J.... *Mineral comminution circuits: their operation and optimisation*. Repr. with minor corr. Indooroopilly, Queensland: Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, 1999. ISBN 0 646 28861 X.
- [2] DANIEL, M.J. a E. LEWIS-GRAY. COALITION FOR ECO EFFICIENT COMMINUTION. Comminution efficiency attracts attention. *Bulletin: Minerals Processing* [online]. 2011, s. 18-28 [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: <http://www.ceecthefuture.org/download-document/70-comminution-efficiency-attracts-attention>
- [3] SVĚRÁK, Tomáš. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, Fakulta chemická. *Technika v technologiích silikátů a makromolekulárních látek*. Brno, 2005.
- [4] KLINZING, E. *Pneumatic conveying of solids: a theoretical and practical approach*. 3rd ed. /. New York: Springer, c2010, 568 s. ISBN 978-904-8136-094.
- [5] MALVERN INSTRUMENTS LTD. Zeta potential: An introduction in 30 minutes. [online]. [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: [http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000734/\\$file/MRK654-01%20An%20Introduction%20to%20Zeta%20Potential%20v3.pdf](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000734/$file/MRK654-01%20An%20Introduction%20to%20Zeta%20Potential%20v3.pdf)
- [6] DINTER, Oskar. Drcení a mletí nerostných surovin. Praha: SNTL, 1984.
- [7] TICHÁNEK, František, Jiří BOTULA a Vlastimil ŘEPKA. *Mineral processing*. 1st ed. Ostrava: VŠB - Technical University of Ostrava, 2005. ISBN 80-248-0813-7.
- [8] PARKER, A. *The mechanics of fracture and fatigue: an introduction*. New York: E., 1981, 167 s. ISBN 04-191-1470-X.
- [9] WILLS, B, Tim NAPIER-MUNN a B WILLS. *Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. 7th ed. Boston, MA: Elsevier/BH, c2006, 444 s. ISBN 07-506-4450-8.
- [10] MEDEK, Jaroslav. *Mechanické pochody*. 3. přeprac. vyd. Brno: PC-DIR Real, 1998. Učební texty vysokých škol (Vysoké učení technické v Brně).
- [11] Kalcit. PETRÁNEK, Jan. ČESKÁ GEOLOGICKÁ SLUŽBA. *Geologická encyklopedie on-line* [online]. 1993 [cit. 2012-04-30].
- [12] SVĚRÁK, Tomáš et al. *Partikulární látky*. Brno: VUTIUM, 2012. v tisku.
- [13] Vaterite: Vaterite mineral information and data. RALPH, Jolyon a Ida CHAU. *Mindat.org: the mineral and locality database* [online]. c 1993-20012, 30th Apr 2012 [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: <http://www.mindat.org/min-4161.html>

- [14] 3D Structure Visualisation. PORTLAND STATE UNIVERSITY. *Open Access Crystallography* [online]. 2004, c 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: 9 <http://nanocrystallography.research.pdx.edu/view.py/jmol?database=cod&entry=397>
- [15] 3D Structure Visualisation. PORTLAND STATE UNIVERSITY. *Open Access Crystallography* [online]. 2004, c 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://nanocrystallography.research.pdx.edu/view.py/jmol?database=cod&entry=4910>
- [16] Sedimentární horniny: vápenec. ŠTELCL, Jindřich a Václav VÁVRA. ÚSTAV GEOLOGICKÝCH VĚD, Přírodovědecká fakulta MU. *Multimediální atlas hornin* [online]. 22.1.2009 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://atlas.horniny.sci.muni.cz/sedimentarni/vapenec.html>
- [17] Corundum. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Corundum>
- [18] Bílé korundy zrna: třídění dle FEPA. COLTEX COLOR, s.r.o. *COLTEX COLOR s.r.o.* [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: http://www.koltex.cz/bily_korund_fepa.htm
- [19] 3D Structure Visualisation. PORTLAND STATE UNIVERSITY. *Open Access Crystallography* [online]. 2004, c 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://nanocrystallography.research.pdx.edu/view.py/jmol?database=cod&entry=3965>
- [20] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd.* Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [21] OTÁHALOVÁ, Lenka. Popis barev a základy barvových prostorů. *AZ Reprodukce Barev* [online]. 19.10.2009 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://www.reprodukce-barev.org/?menu=3>
- [22] SVĚRÁK, Tomáš et al. *Partikulární látky*. Brno: VUTIUM, 2012. v tisku.

Další zdroje:

SVĚRÁK, Tomáš. Zpracování práškovitých materiálů. In: VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. [elearningové texty]. 2010 [cit. 2012-05-03].

Handbook of chemical engineering calculations. 3rd ed. Nicholas P. Chohey. New York: McGraw-Hill, 2004, 640 s. ISBN 00-713-6262-2.

AUSTIN, L.G. a P. BAGGA. An analysis of fine dry grinding in ball mills. *Powder Technology*. 1981, roč. 28, č. 1, s. 83-90. ISSN 00325910. DOI: 10.1016/0032-5910(81)87014-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032591081870143>

GAMMAGE, R. Wear of mill components during the ball milling of calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1979, roč. 71, č. 3, s. 522-525. ISSN 00219797. DOI: 10.1016/0021-9797(79)90326-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021979779903266>

RAJENDRAN NAIR, P.B. a R. PARAMASIVAM. An analysis of the influence of grinding aids on the breakage process of calcite in media mills. *Advanced Powder Technology*. 1999-01-01, roč. 10, č. 3, s. 223-243. ISSN 09218831. DOI: 10.1163/156855299X00316. Dostupné z: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article>

MOOTHEDATH, Sureshan K. a S.C. AHLUWALIA. Mechanism of action of grinding aids in comminution. *Powder Technology*. 1992, roč. 71, č. 3, s. 229-237. ISSN 00325910. DOI: 10.1016/0032-5910(92)88029-H. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/003259109288029H>

RAJENDRAN NAIR, P.B a R PARAMASIVAM. Effect of grinding aids on the time-flow characteristics of the ground product from a batch ball mill. *Powder Technology*. 1999, roč. 101, č. 1, s. 31-42. ISSN 00325910. DOI: 10.1016/S0032-5910(98)00121-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591098001211>

ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.

WANG, Yanmin, Eric FORSSBERG a Jens SACHWEH. Dry fine comminution in a stirred media mill?MaxxMill®. *International Journal of Mineral Processing*. 2004, roč. 74, S65-S74. ISSN 03017516. DOI: 10.1016/j.minpro.2004.07.010. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751604000481>

WANG, Yanmin a Eric FORSSBERG. Enhancement of energy efficiency for mechanical production of fine and ultra-fine particles in comminution. *China Particuology*. 2007, roč. 5, č. 3, s. 193-201. ISSN 16722515. DOI: 10.1016/j.cpart.2007.04.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1672251507000504>

KOZDAS, O. *Grinding activation*. Brno, 2012. Dizertační práce. VUT v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

ZHENG, Jie, Colin C. HARRIS a P. SOMASUNDARAN. The effect of additives on stirred media milling of limestone. *Powder Technology*. 1997, roč. 91, č. 3, s. 173-179. ISSN 00325910. DOI: 10.1016/S0032-5910(96)03236-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591096032366>

FUERSTENAU, D.W a A.-Z.M ABOUZEID. The energy efficiency of ball milling in comminution. *International Journal of Mineral Processing*. 2002, roč. 67, 1-4, s. 161-185. ISSN 03017516. DOI: 10.1016/S0301-7516(02)00039-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030175160200039X>

MALVERN INSTRUMENTS LTD. Stabilita suspenzí a disperzí: Proč jsou parametry jako velikost částic, zeta potenciál a reologické vlastnosti tak důležité?. *CHEMagazín: časopis pro chemicko-technologickou a laboratorní praxi* [online]. Pardubice: Ing. Miloslav Rotrekl, 2011, XXI, č. 2, s. 6-8 [cit. 2012-05-01]. ISSN 1210-7409. Dostupné z: http://www.anamet.cz/sites/all/storage/Anamet_Suspenze.pdf

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ρ_s	- specifická sypaná (objemová) hmotnost	[kg/m ³]
a	- absolutní měrný povrch	[m ² /g]
a_r	- relativní měrný povrch	[m ² /g]
a_s	- specifický měrný povrch	[m ² /g]
ε	- mezerovitost	[%]
ζ	- elektrokinetický potenciál	[mV]
s	- stupeň zdrobnění	
D	- průměr největších zrn před zdrobňováním	[mm]
d	- průměr největších zrn produktu zdrobňování	[mm]
R_{80}	- redukční poměr	
D_{80}	- průměr kruhového otvoru síta, kterým propadá 80 % hmotnosti zdrobňovaného materiálu	[mm]
d_{80}	- průměr kruhového otvoru síta, kterým propadá 80 % hmotnosti získávaného produktu	[mm]
W	- měrná spotřeba práce	[kWh/kg]
K_R	- Rittingerova konstanta	[J.m/kg]
f_c	- pevnost materiálu v tlaku	[Pa]
C_R	- empirická konstanta Rittingerovy rovnice	
$D_{stř}$	- střední průměr zrn před zdrobňováním	[mm]
$d_{stř}$	- střední průměr zrn produktu zdrobňování	[mm]
C_K	- empirická konstanta Kickovy rovnice	
C_B	- empirická konstanta Bondovy rovnice	
l	- dlouhý rozměr zrna	[mm]
s	- střední rozměr zrna	[mm]
t	- krátký rozměr zrna	[mm]
d	- střední (ekvivalentní) rozměr zrna	[mm]
A_{spec}	- specifický měrný povrch	[m ² /g]
t	- čas	[s]
K	- konstanta přístroje kalibrovaná na standardech o známou poréznosti	
w_s	- sedimentační rychlost	[m/s]
d_{sed}	- ekvivalentní sedimentační průměr	[m]
$\delta_s - \delta_l$	- rozdíl specifických hmotností pevné fáze a sedimentačního prostředí	
g	- gravitační konstanta	[N.m ² /kg ²]
M_e	- melitelnost pro určitou dobu mletí t	[m ² /J]
$\Delta A_{měr}$	- změna (přírůstek) měrného povrchu	[m ² /kg]
$m_{otěr}$	- měrný otěr	[kg/MJ]
m_{oter}	- hmotnost otěru	[kg]
D_{km}	- vnitřní šířka komory mlýna	[mm]
H_{km}	- vnitřní šířka komory mlýna	[mm]
h_0	- výška míchadla ode dna	[mm]
h_1	- nejmenší výška lopatky míchadla ode dna	[mm]
h_3	- největší výška lopatky míchadla ode dna	[mm]
$D_{mích}$	- největší šířka míchadla	[mm]
$d_{mích}$	- průměr tyče míchadla	[mm]
d_{mt}	- průměr mlecího tělesa	[mm]
m_{vmt}	- celková hmotnost všech mlecích těles	[kg]
m_{mt}	- hmotnost jednoho mlecího tělesa	[g]

$\rho_{váp}$	- měrná hmotnost vápence	[g/cm ³]
N_{vmt}	- počet všech mlecích těles	
V_{mt}	- objem jednoho mlecího tělesa	[mm ³]
V_{vmt}	- objem všech mlecích těles	[cm ³]
V_{vp}	- objem mlýna do výšky plnění	[cm ³]
V_{\emptyset}	- prázdný objem mezi mlecími tělesy	[cm ³]
$m_{váp}$	- hmotnost meliva pro vsádku	[kg]
D	- střední velikost zrna	[μm]
p_i	- pravděpodobnostní výskyt	[μm]
d_i	- velikost frakce i	
Q_n	- objem reprezentativního vzorku pro granulometrickou analýzu	[m ³]
λ	- vlnová délka rentgenového záření	[nm]
d_{hkl}	- vzdálenost dvou sousedních rovin krystalu	[m]
θ	- úhel difrakce rentgenového záření	[°]
x	- koncentrace železa v roztoku daného vzorku	[mg/l]
y	- průměr naměřených absorbancí	
k	- směrnice přímky lineární regrese	
q	- posunutí na ose y	
x_{Fe}	- výsledná koncentrace železa ve vzorku meliva	[‰]
m_{nav}	- skutečná navážka vzorku na odměrný roztok 25 ml	[g]
f_i	- zředovací koeficient pro přepočtení navážky na 1 liter odm. Roztoku	
L^*	- světlost barvy barvového prostoru CIELAB	
a^*	- červeno-zelený rozměr chromatičnosti barvového prostoru CIELAB	
b^*	- žluto-modrý rozměr chromatičnosti barvového prostoru CIELAB	
W_{CIE}	- stupeň bělosti dle mezinárodní komise pro osvětlování CIE	
Y	- faktor svítivosti	
x_a, y_a	- trichromatické souřadnice vzorku a	
x_0, y_0	- trichromatické souřadnice ideální bílé	
t_{startu}	- čas startovací fáze mletí	[s]
$1,2,3$	- indexy některých následujících veličin vždy platné pro vsádku 1 - plnou (řada A), 2 - poloviční (řady B a C), 3 - čtvrtinovou (řada D)	
$I_{start1,2,3}$	- průměrný proud jednotlivých fází v režimu startu	[A]
$I_{stand1,2,3}$	- průměrný proud jednotlivých fází při standardním mlecím režimu	[A]
$U_{1,2,3}$	- průměrné napětí fází	[V]
$U_{sdružené}$	- sdružené napětí sítě [V]	
$n_{fází}$	- počet fází elektromotoru	
$m_{meliva1,2,3}$	- hmotnost meliva [kg]	
$P_{start1,2,3}$	- startovací příkon	[kW]
$P_{stand1,2,3}$	- standardní příkon	[kW]
$E_{start1,2,3}$	- startovací elektrická energie	[kW.h]
$E_{standXY}$	- standardní elektrická energie vzorku XY	[kW.h]
$E_{celkováXY}$	- celková elektrická energie vzorku XY	[kW.h]
$E_{měrnáXY}$	- měrná mlecí energie vzorku XY	[MJ/kg]
$t_{standardní}$	- doba odběru standardního produktu	[s]
K_{E-XY}	- mlecí koeficient vzorku XY	[kJ/m ²]
$\Delta A_{spec.}$	- přírůstek specifického měrného povrchu oproti počátku mletí	[m ² /g]

8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Kalibrační řada pro plamenovou absorpční atomovou spektrometrii

Příloha 2: Granulometrické závislosti vzorku A0

Příloha 3: Granulometrické závislosti vzorku A1

Příloha 4: Granulometrické závislosti vzorku A2

Příloha 5: Granulometrické závislosti vzorku A3

Příloha 6: Granulometrické závislosti vzorku A4

Příloha 7: Granulometrické závislosti vzorku A5

Příloha 8: Granulometrické závislosti vzorku A6

Příloha 9: Granulometrické závislosti vzorku A7

Příloha 10: Granulometrické závislosti vzorku A8

Příloha 11: Granulometrické závislosti vzorku B1

Příloha 12: Granulometrické závislosti vzorku B2

Příloha 13: Granulometrické závislosti vzorku B3

Příloha 14: Granulometrické závislosti vzorku B4

Příloha 15: Granulometrické závislosti vzorku B5

Příloha 16: Granulometrické závislosti vzorku B6

Příloha 17: Granulometrické závislosti vzorku C1

Příloha 18: Granulometrické závislosti vzorku C2

Příloha 19: Granulometrické závislosti vzorku C3

Příloha 20: Granulometrické závislosti vzorku C4

Příloha 21: Granulometrické závislosti vzorku C5

Příloha 22: Granulometrické závislosti vzorku C6

Příloha 23: Granulometrické závislosti vzorku D1

Příloha 24: Granulometrické závislosti vzorku D2

Příloha 25: Granulometrické závislosti vzorku D3

Příloha 26: Granulometrické závislosti vzorku D4

Příloha 27: Granulometrické závislosti vzorku D5

Příloha 28: Výstup přístroje Zetasizer - vzorek C1

Příloha 29: Výstup přístroje Zetasizer - vzorek C2

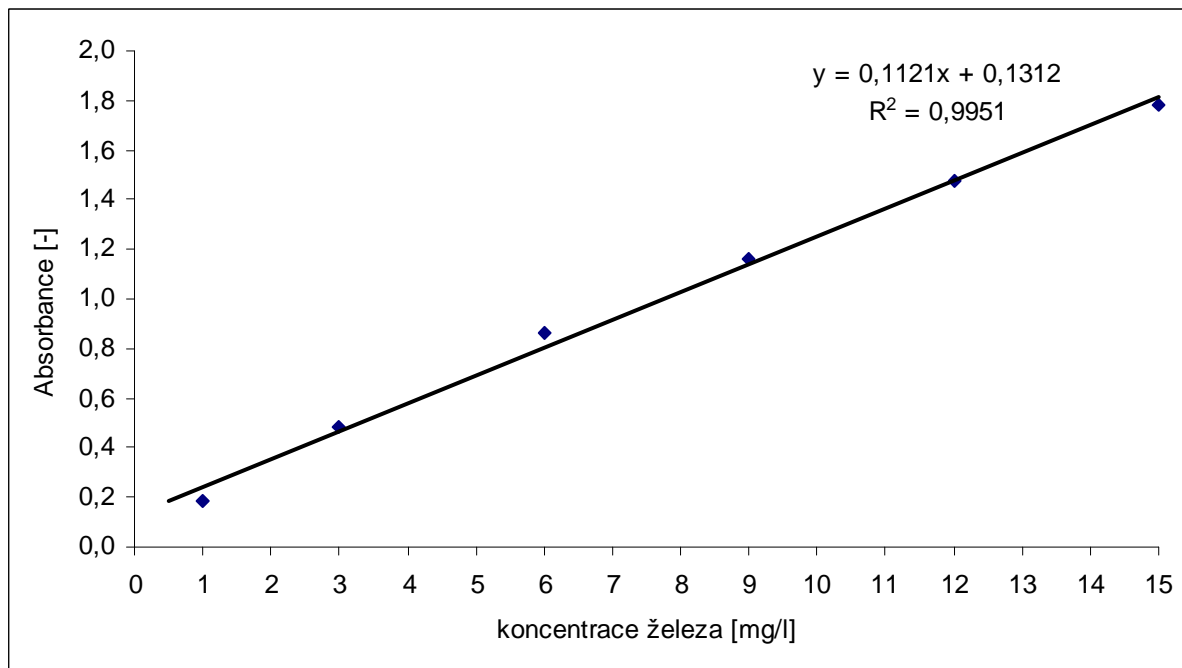
Příloha 30: Výstup přístroje Zetasizer - vzorek C3

Příloha 31: Výstup přístroje Zetasizer - vzorek C4

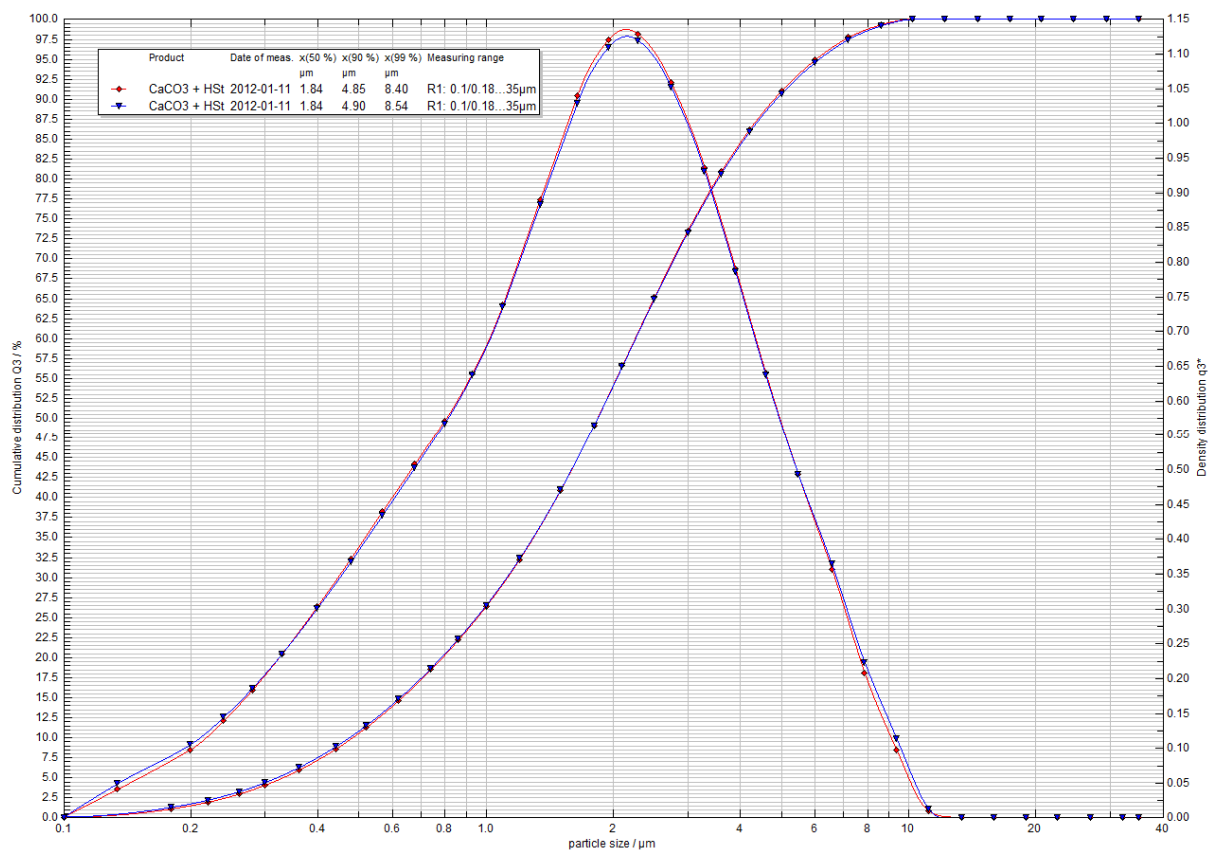
Příloha 32: Výstup přístroje Zetasizer - vzorek C5

Příloha 33: Výstup přístroje Zetasizer - vzorek C6

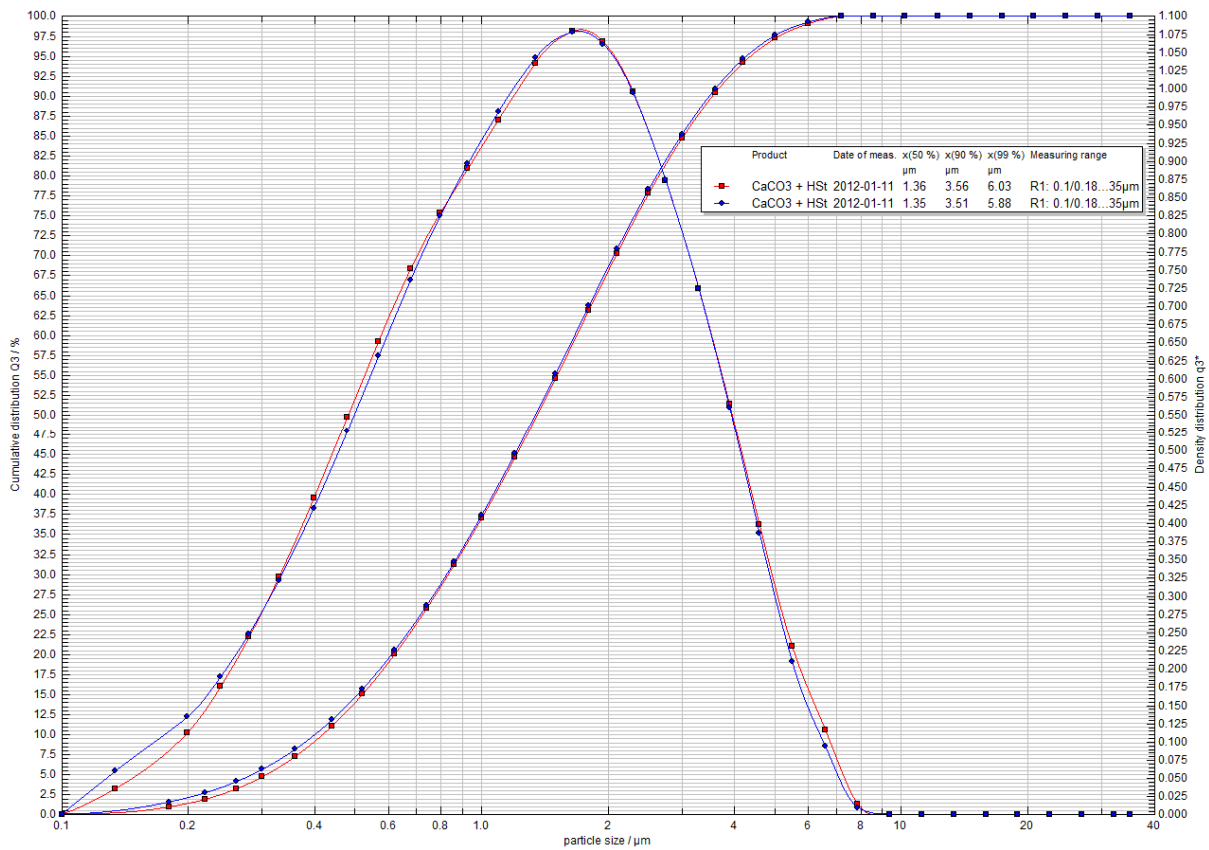
9 PŘÍLOHY



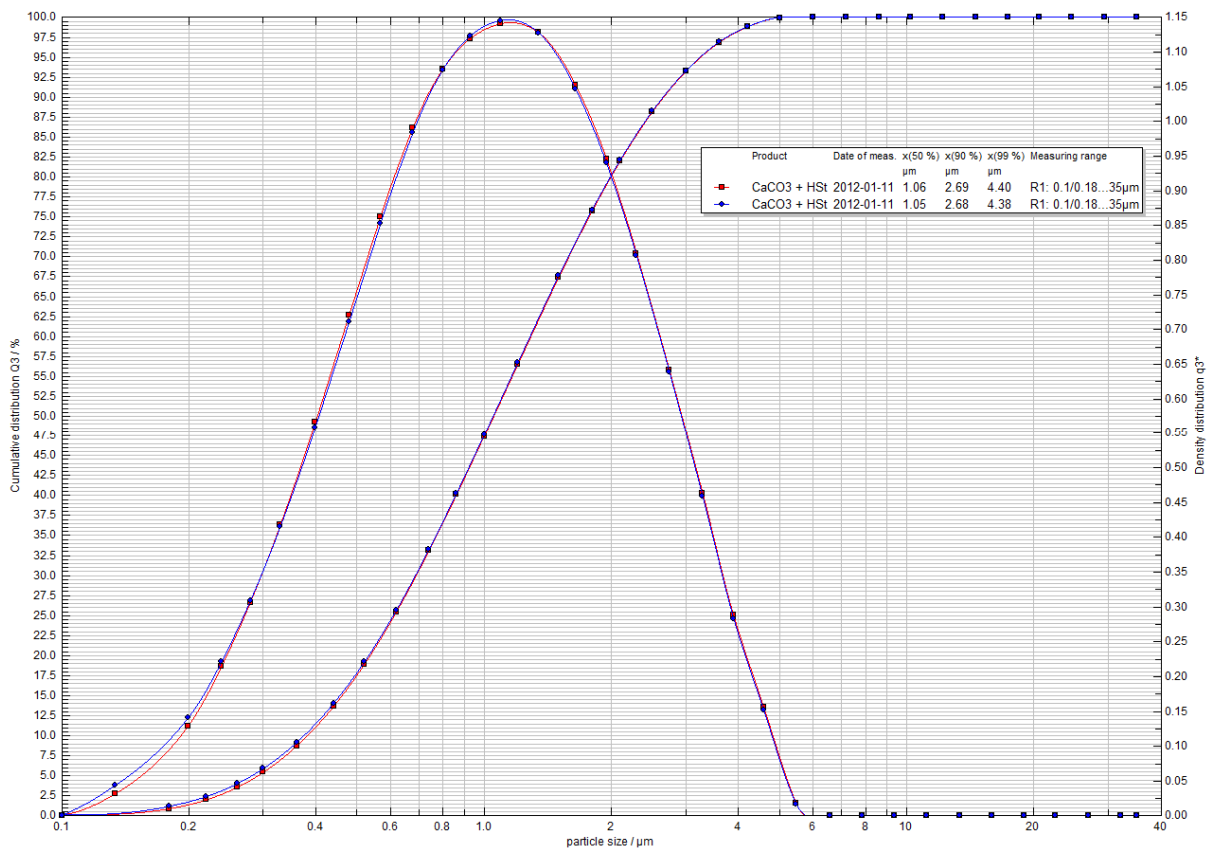
Příloha 1: Kalibrační řada proložená lineární regresí pro plamenovou absorpční atomovou spektrometrii



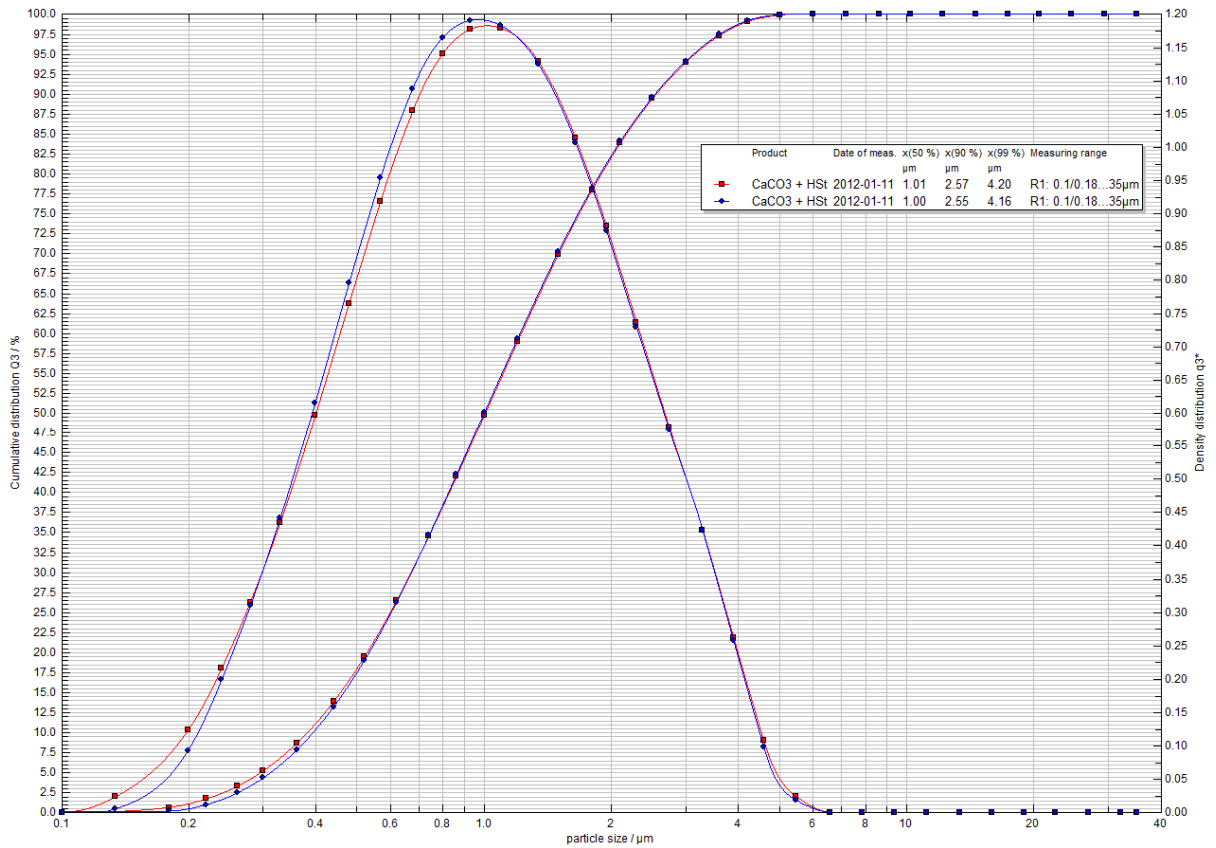
Příloha 2: Granulometrické závislosti vzorku A0



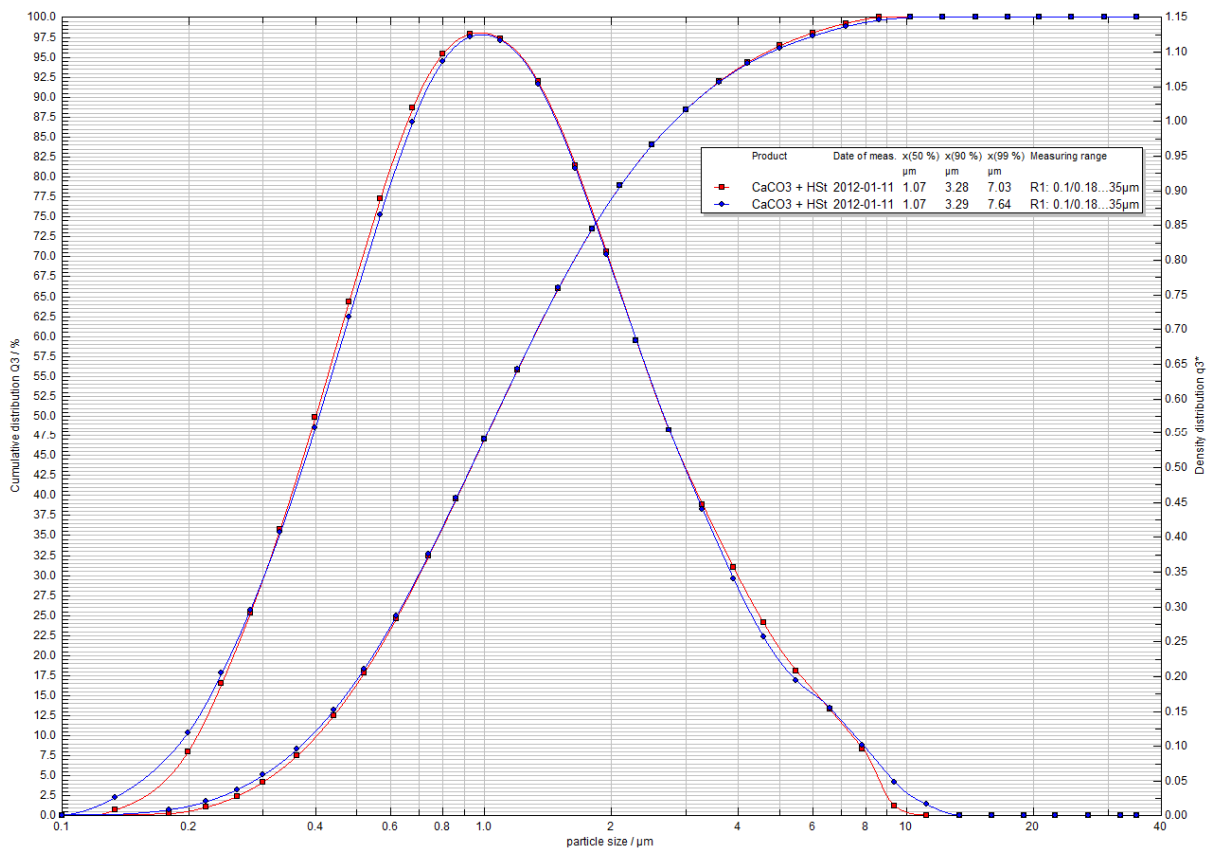
Příloha 3: Granulometrické závislosti vzorku A1



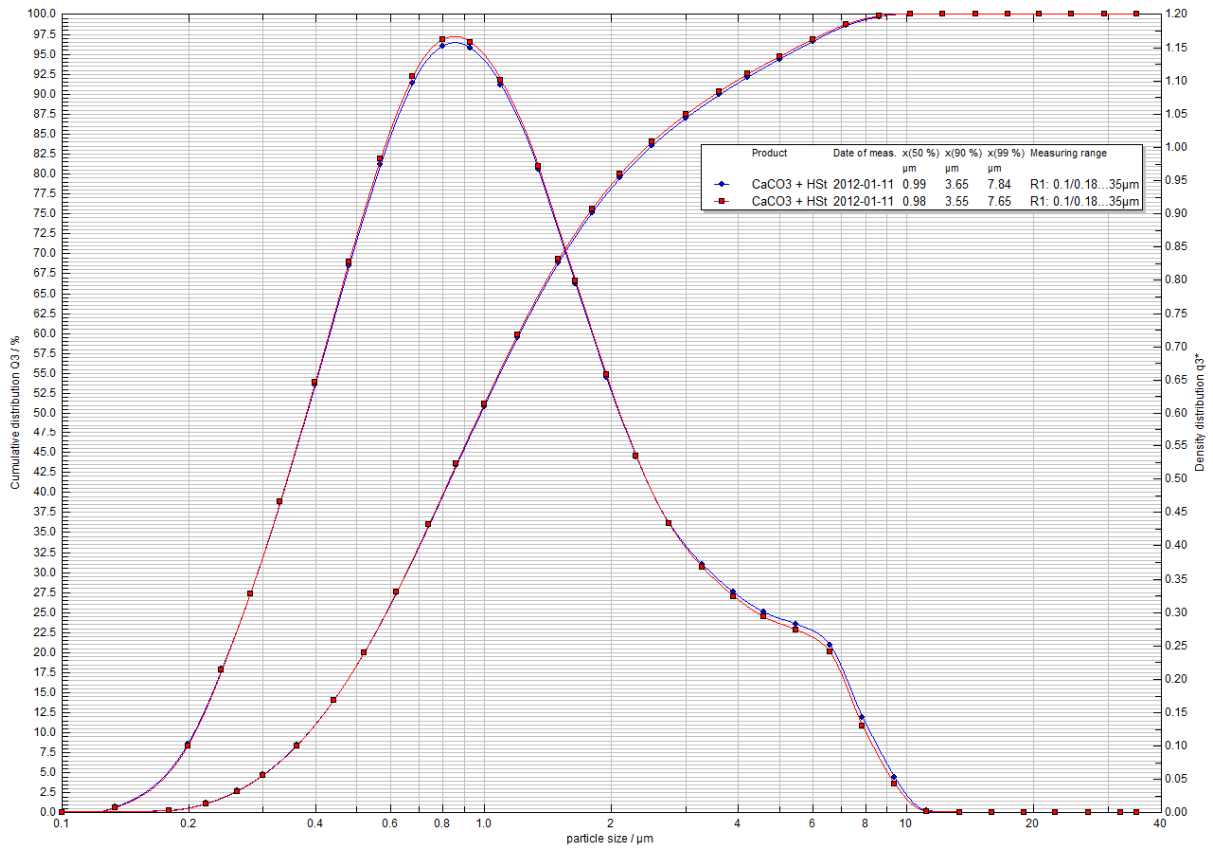
Příloha 4: Granulometrické závislosti vzorku A2



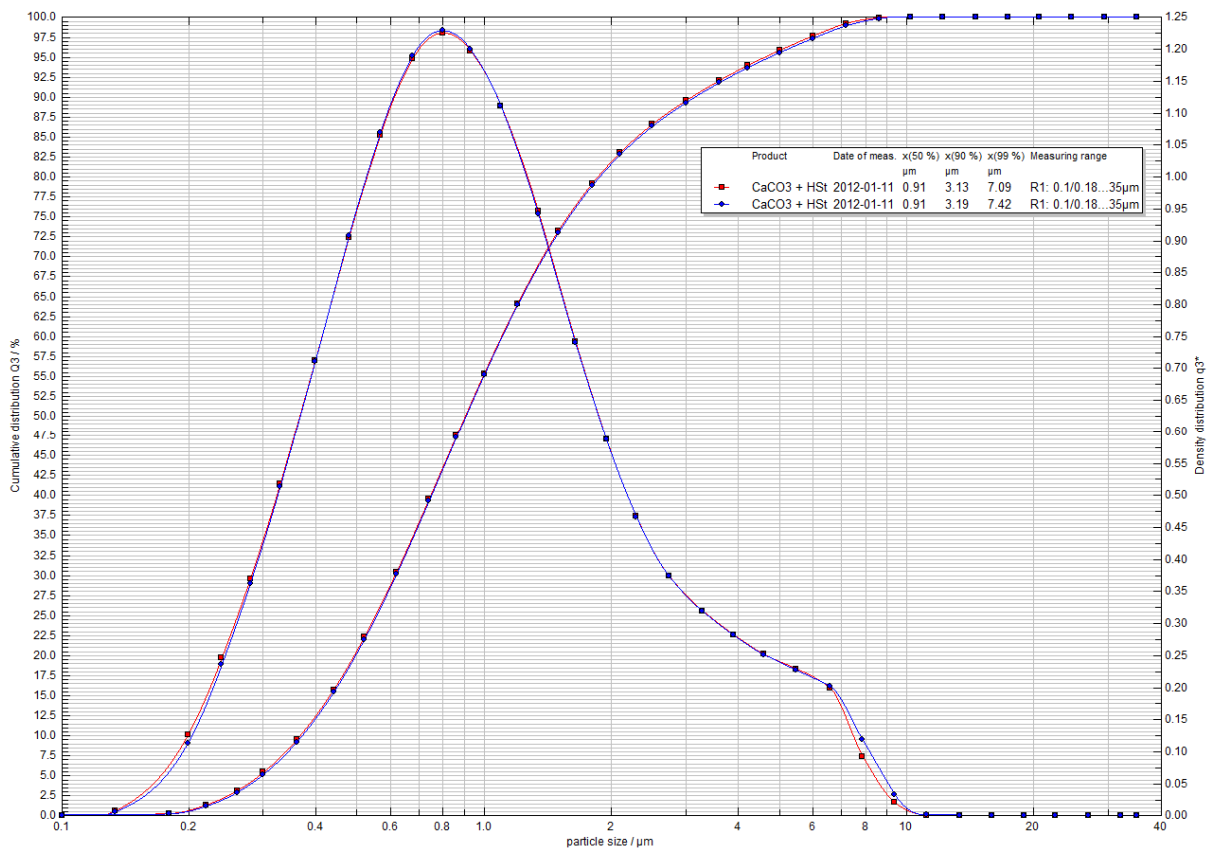
Příloha 5: Granulometrické závislosti vzorku A3



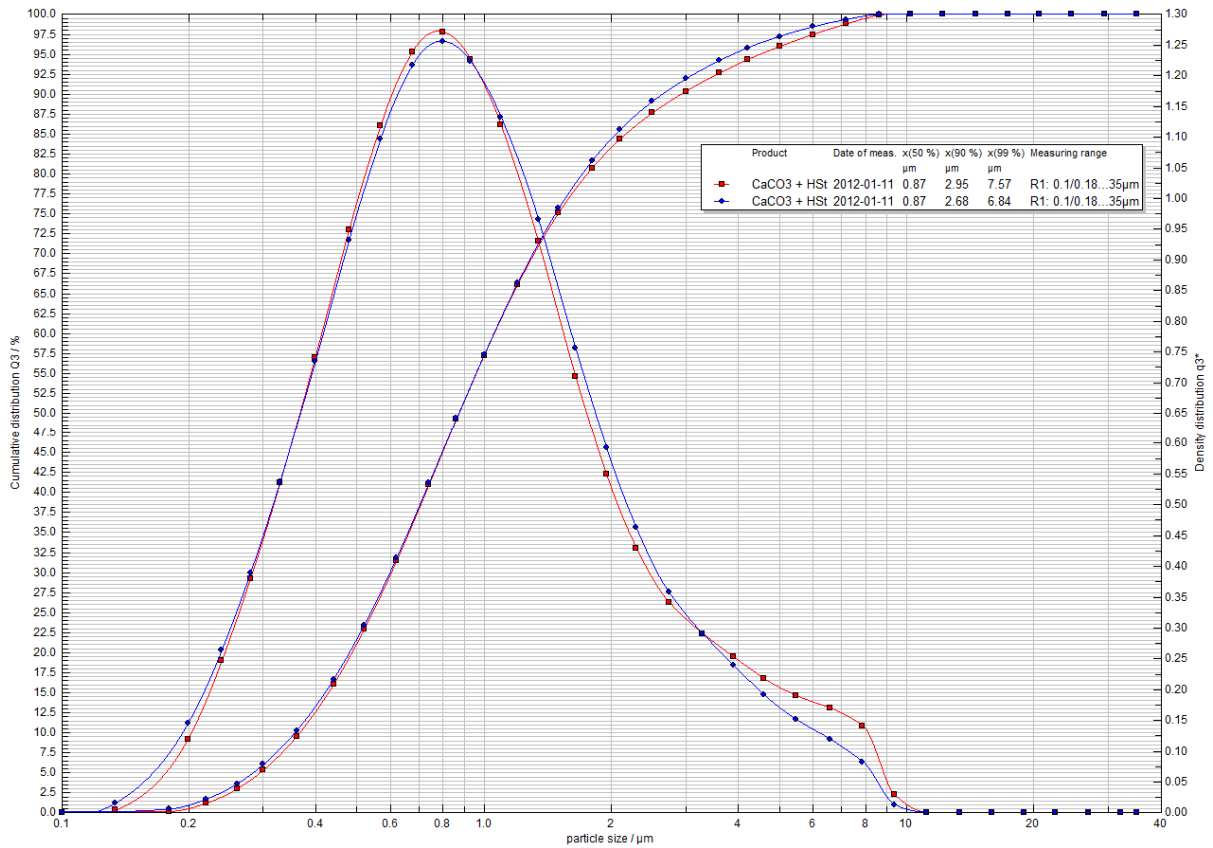
Příloha 6: Granulometrické závislosti vzorku A4



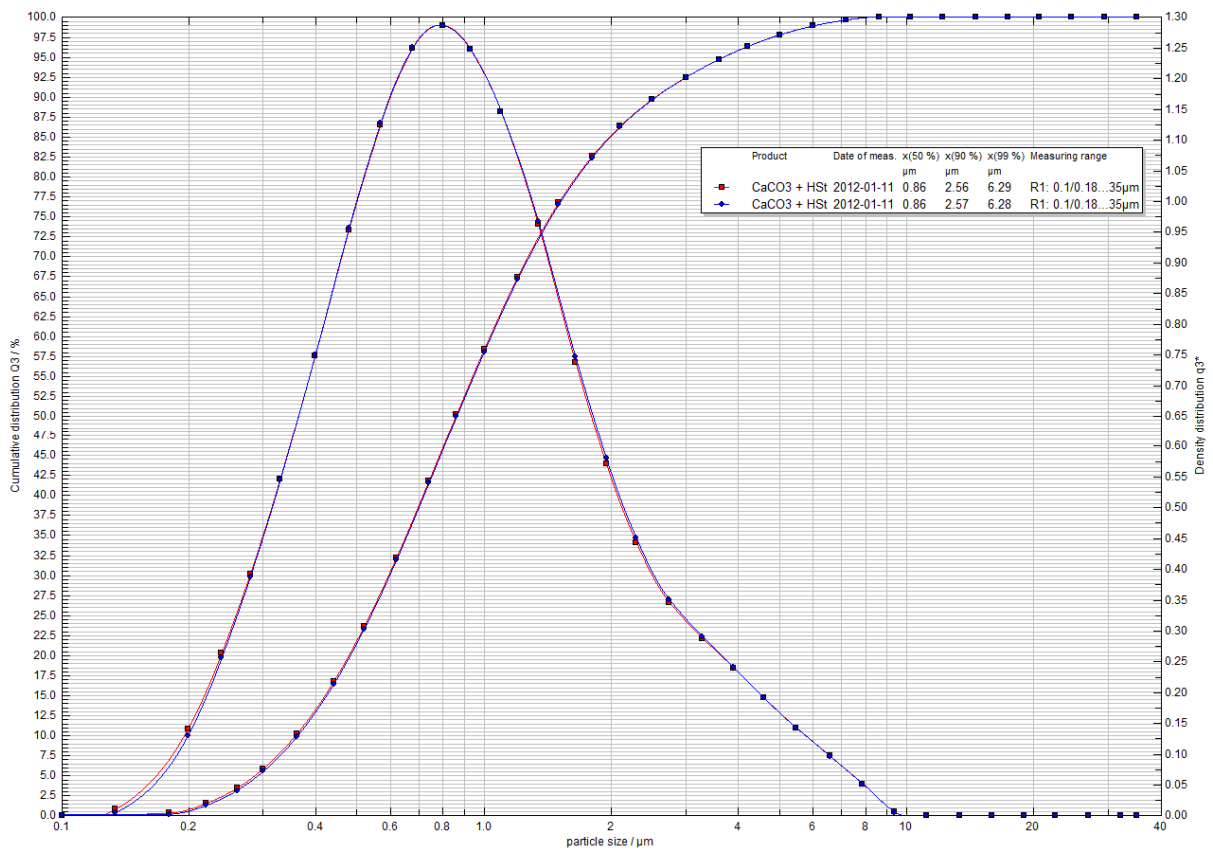
Příloha 7: Granulometrické závislosti vzorku A5



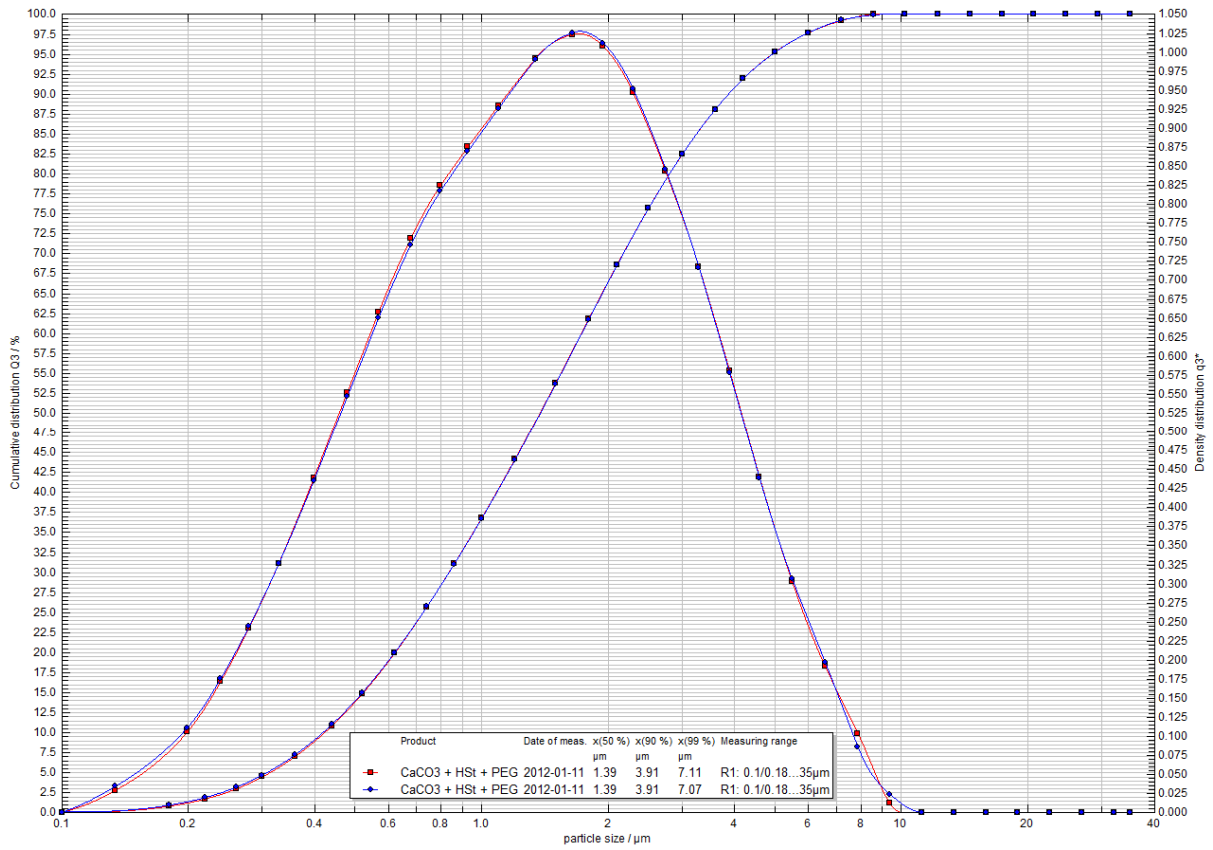
Příloha 8: Granulometrické závislosti vzorku A6



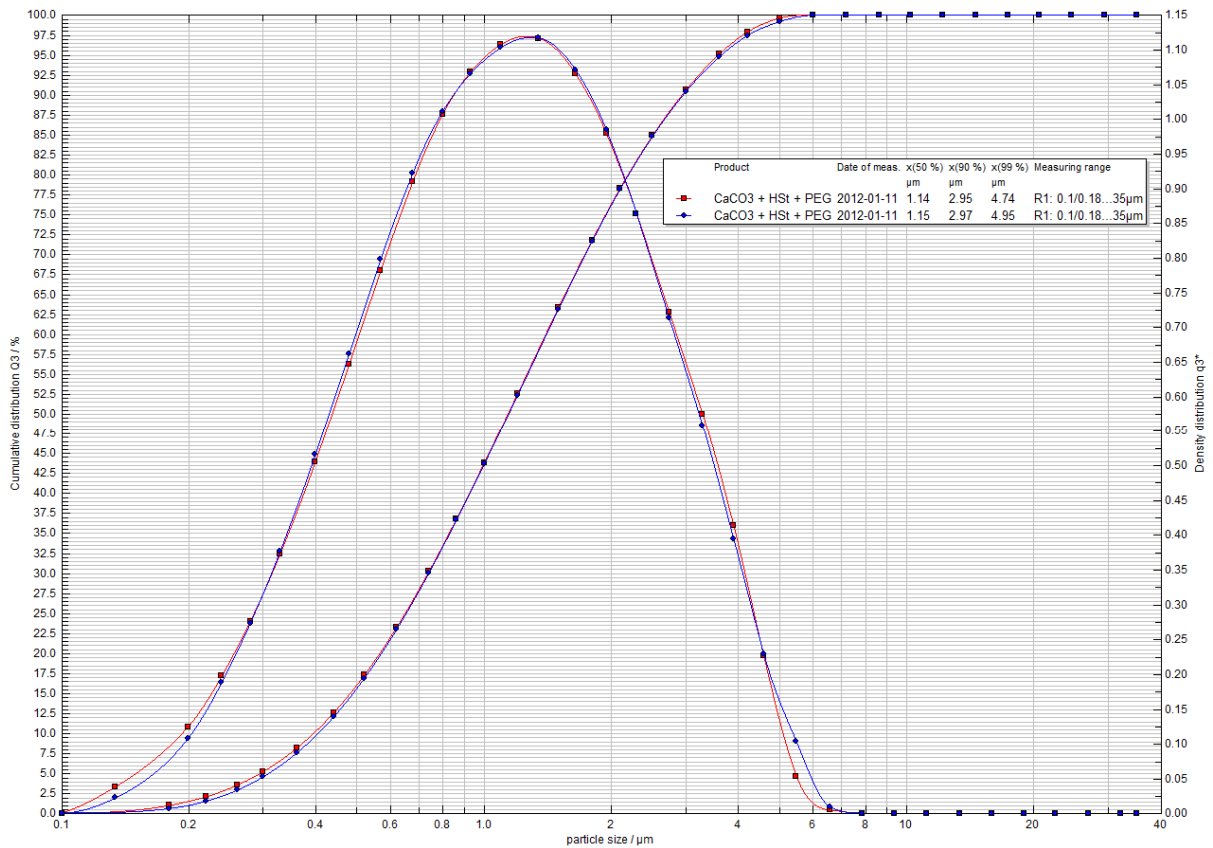
Příloha 9: Granulometrické závislosti vzorku A7



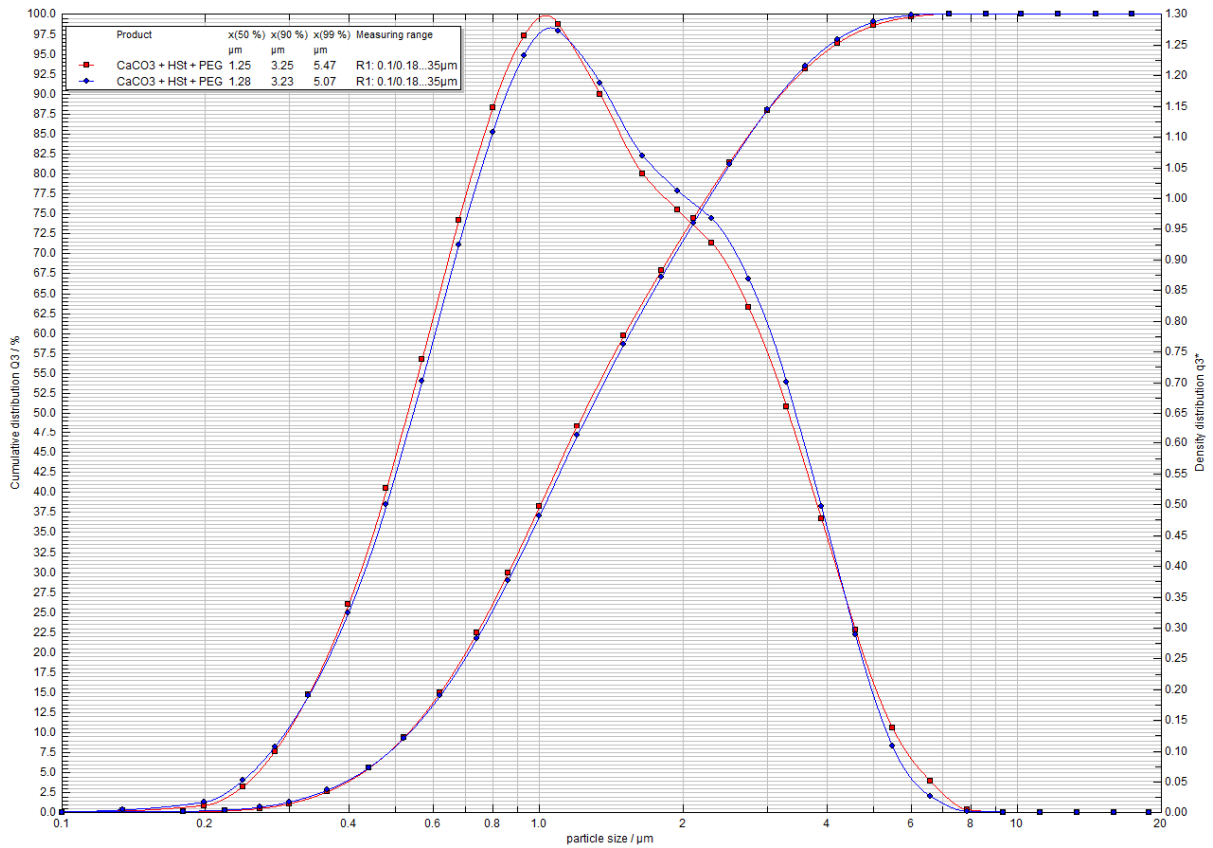
Příloha 10: Granulometrické závislosti vzorku A8



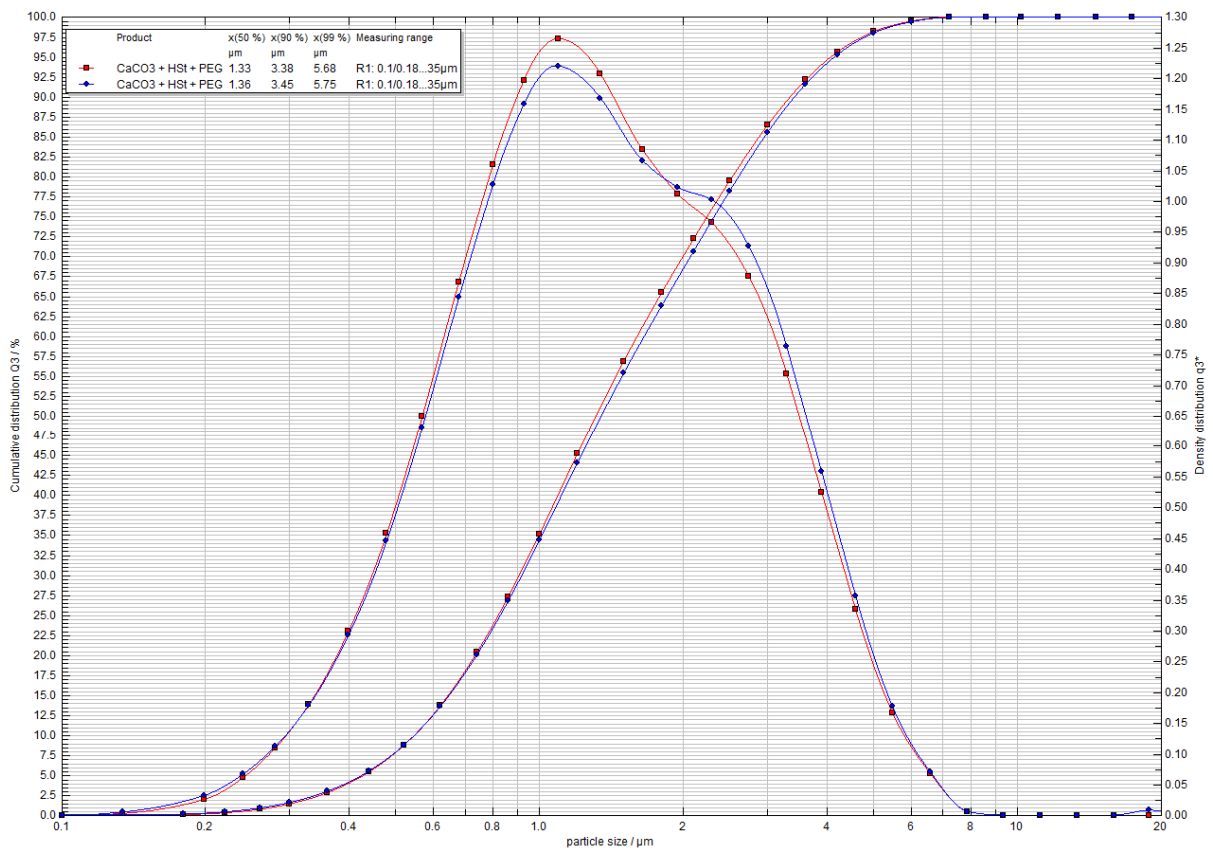
Příloha 11: Granulometrické závislosti vzorku B1



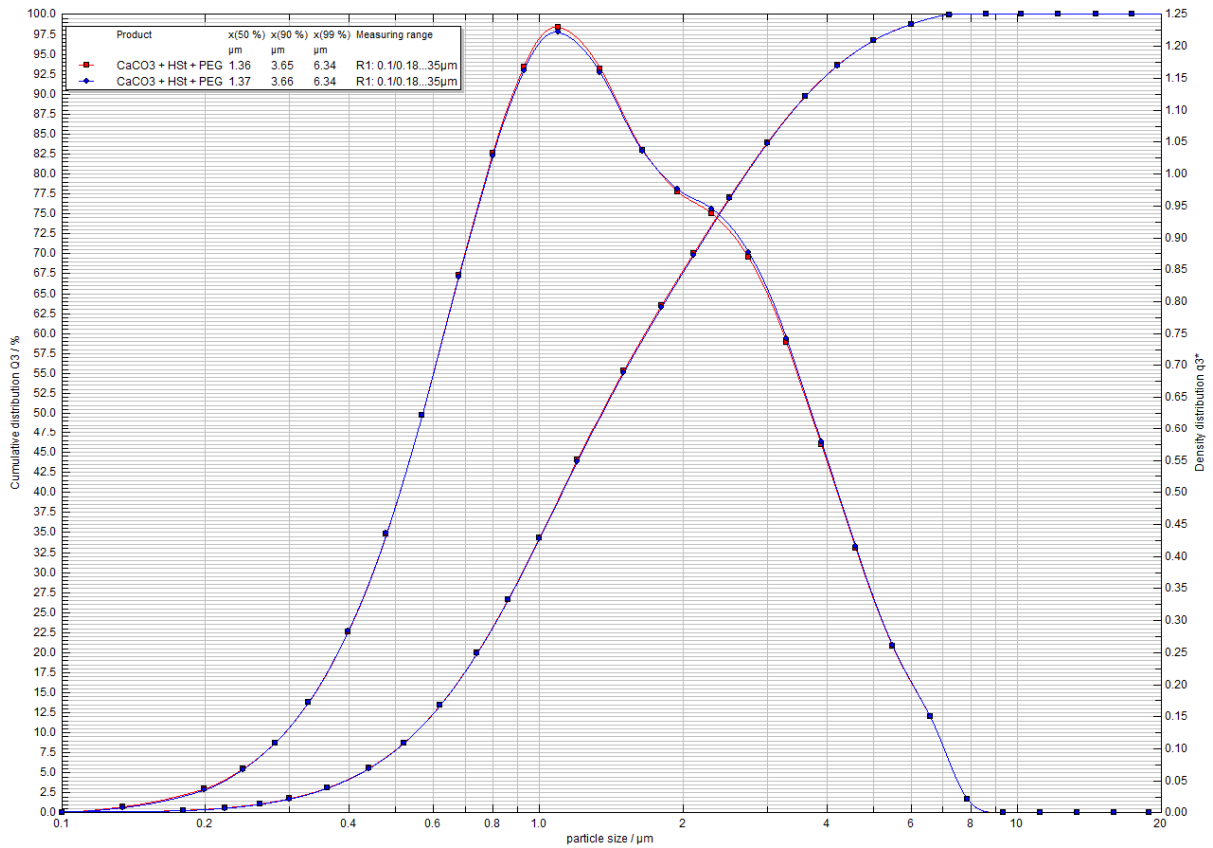
Příloha 12: Granulometrické závislosti vzorku B2



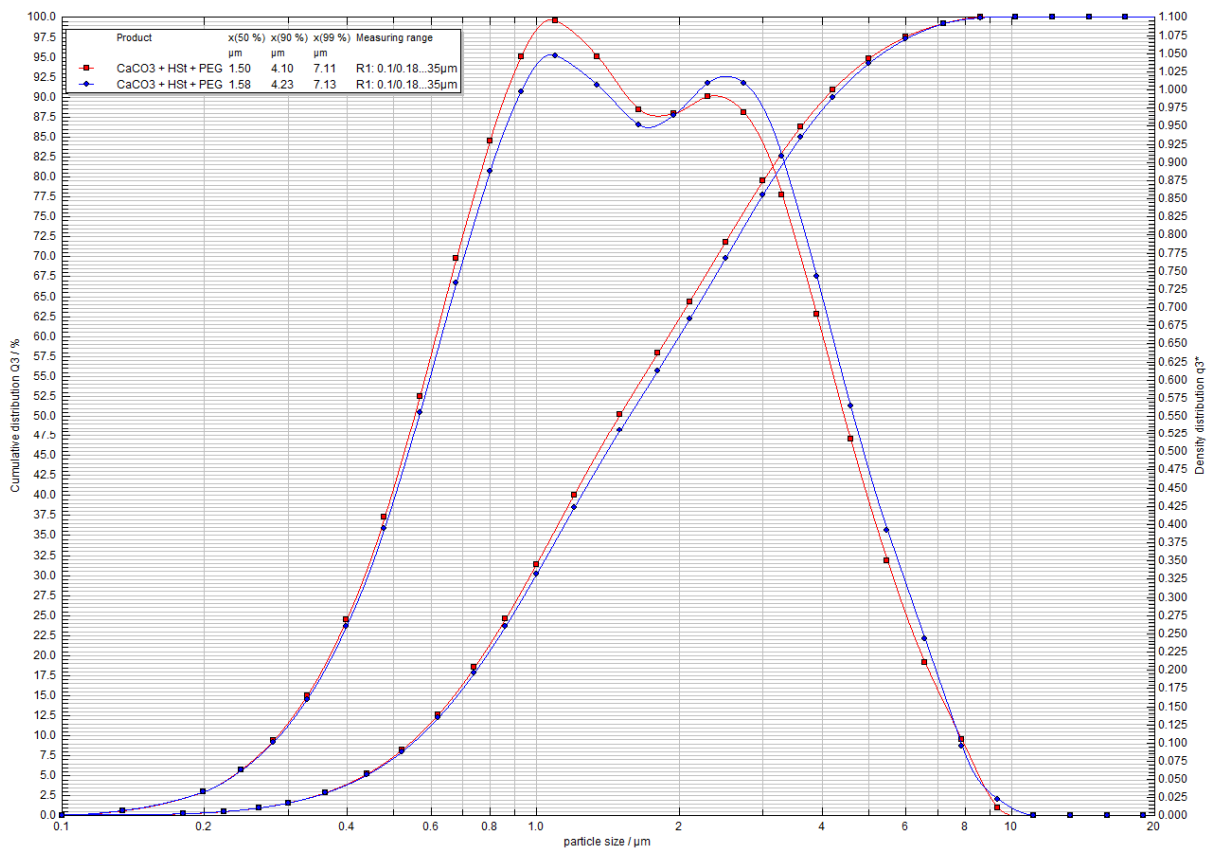
Příloha 13: Granulometrické závislosti vzorku B3



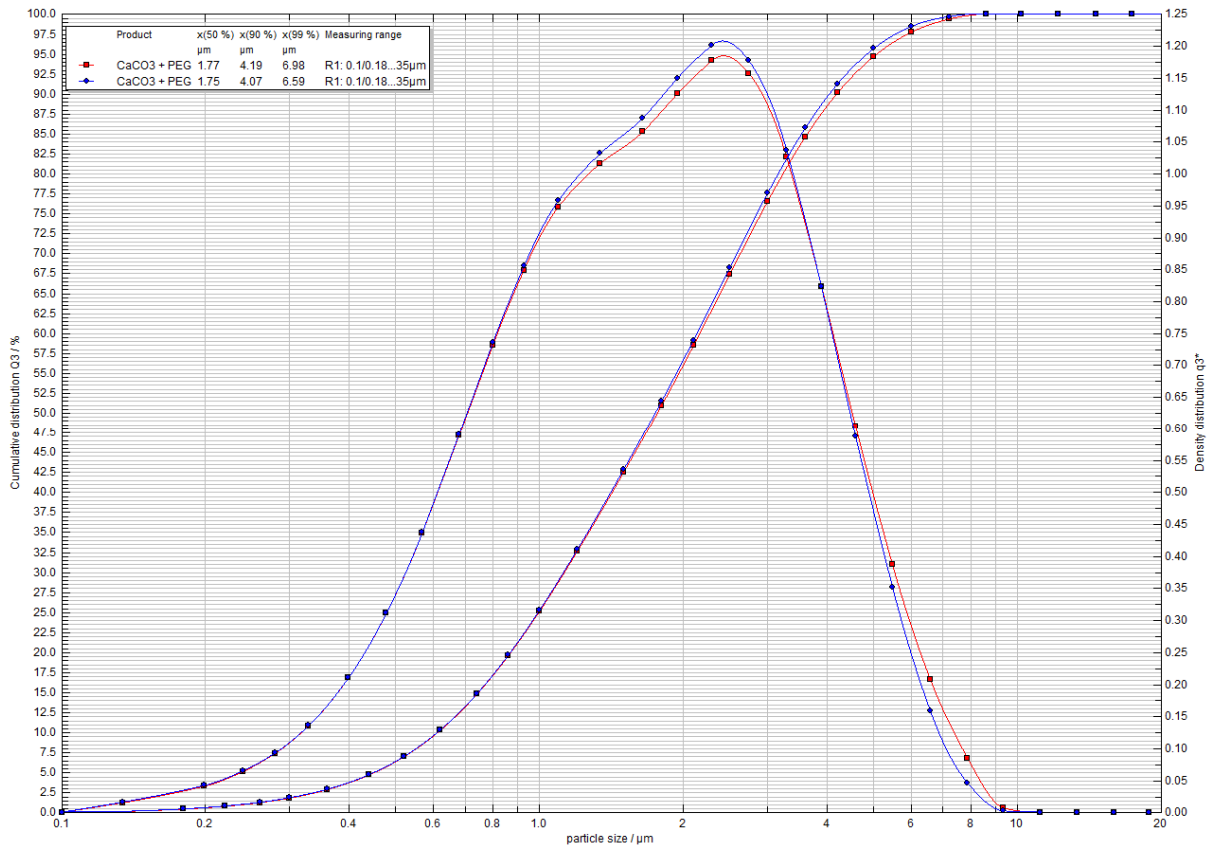
Příloha 13: Granulometrické závislosti vzorku B4



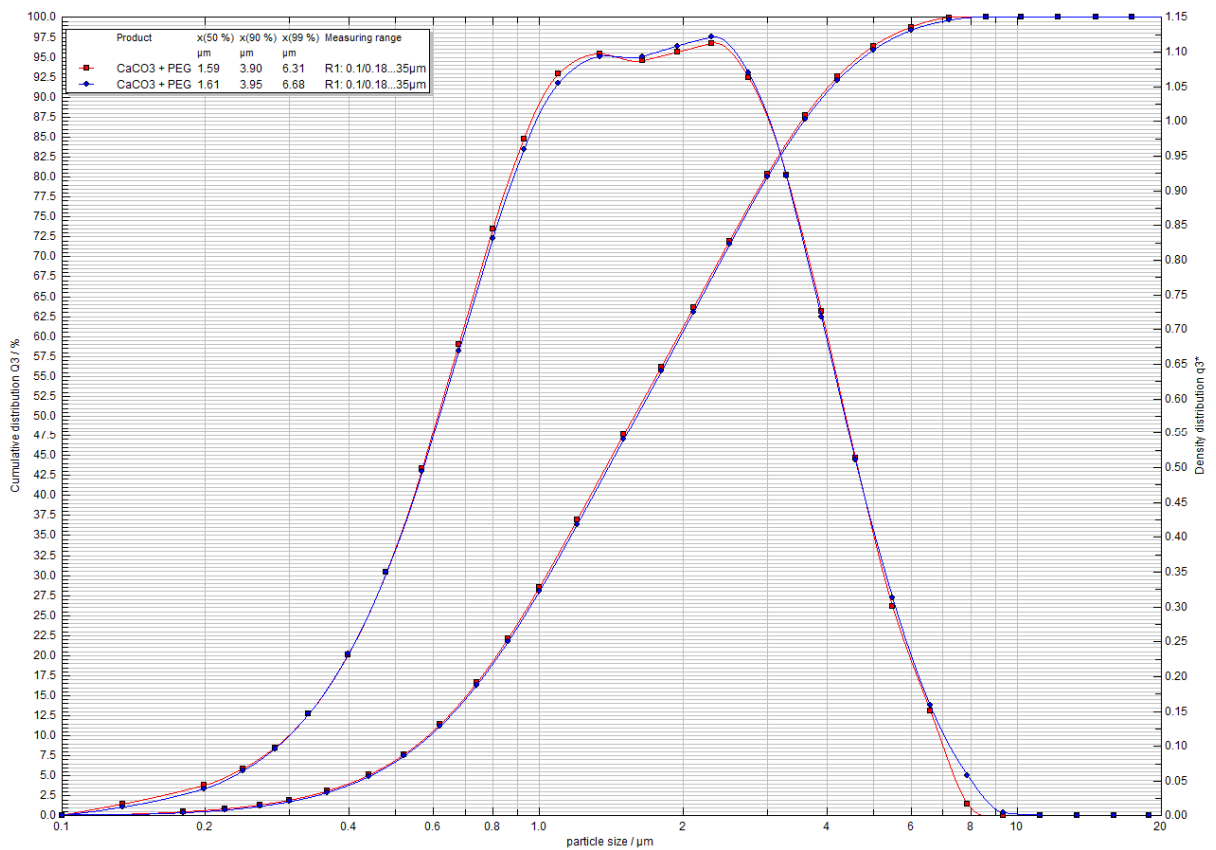
Příloha 14: Granulometrické závislosti vzorku B5



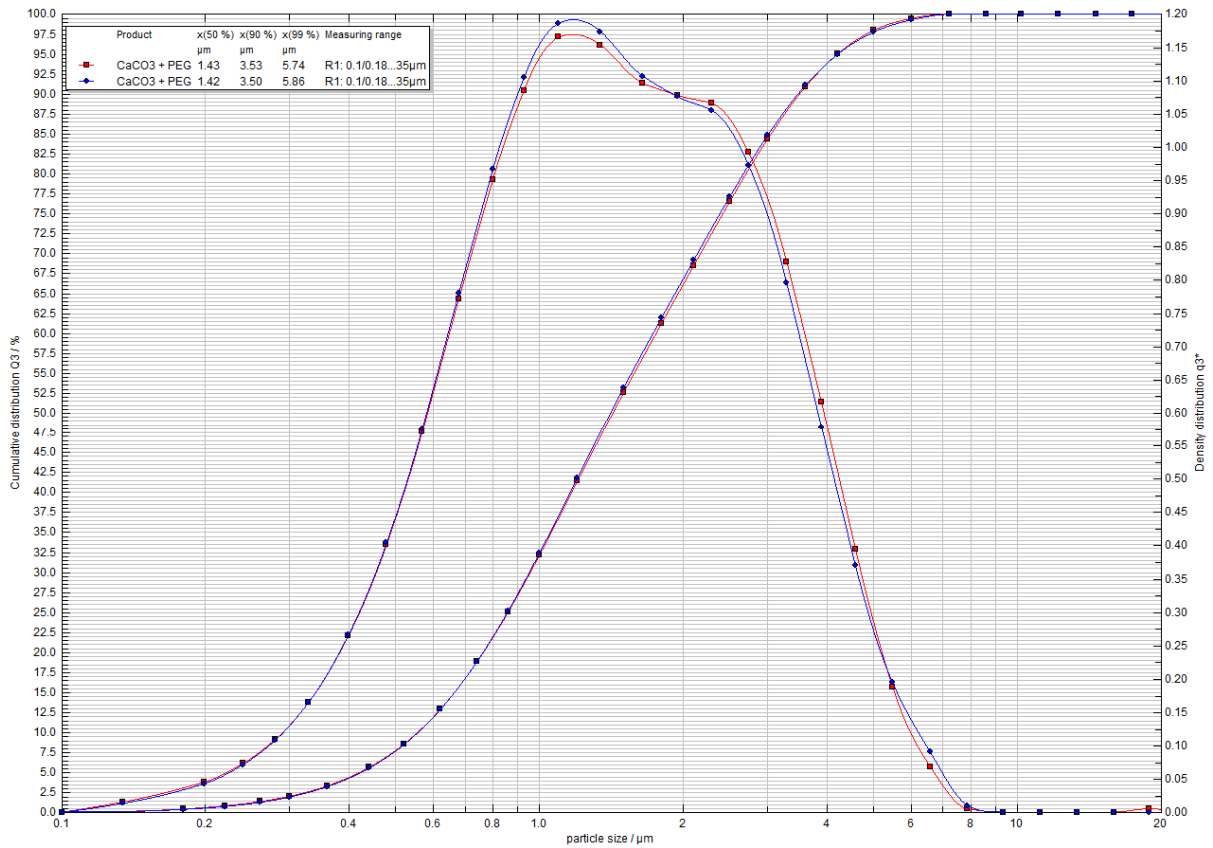
Příloha 15: Granulometrické závislosti vzorku B6



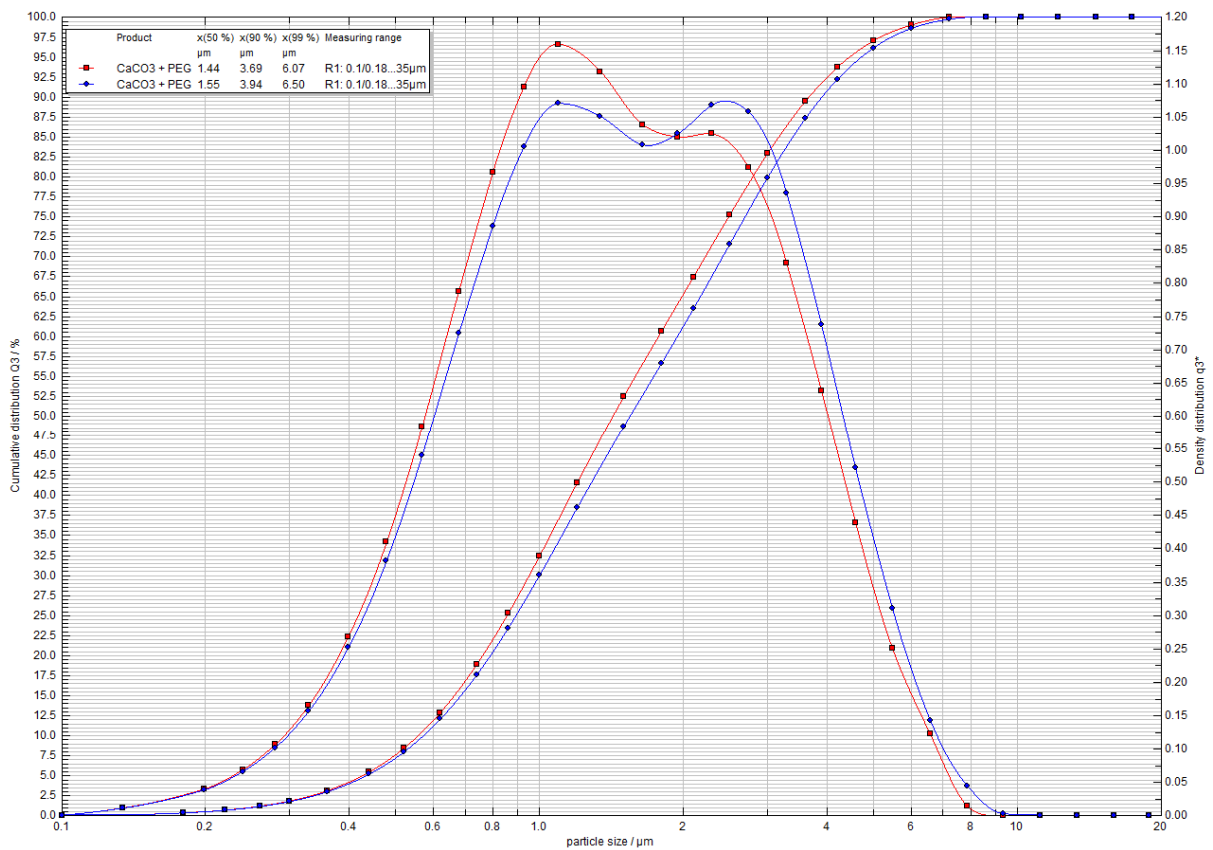
Příloha 16: Granulometrické závislosti vzorku C1



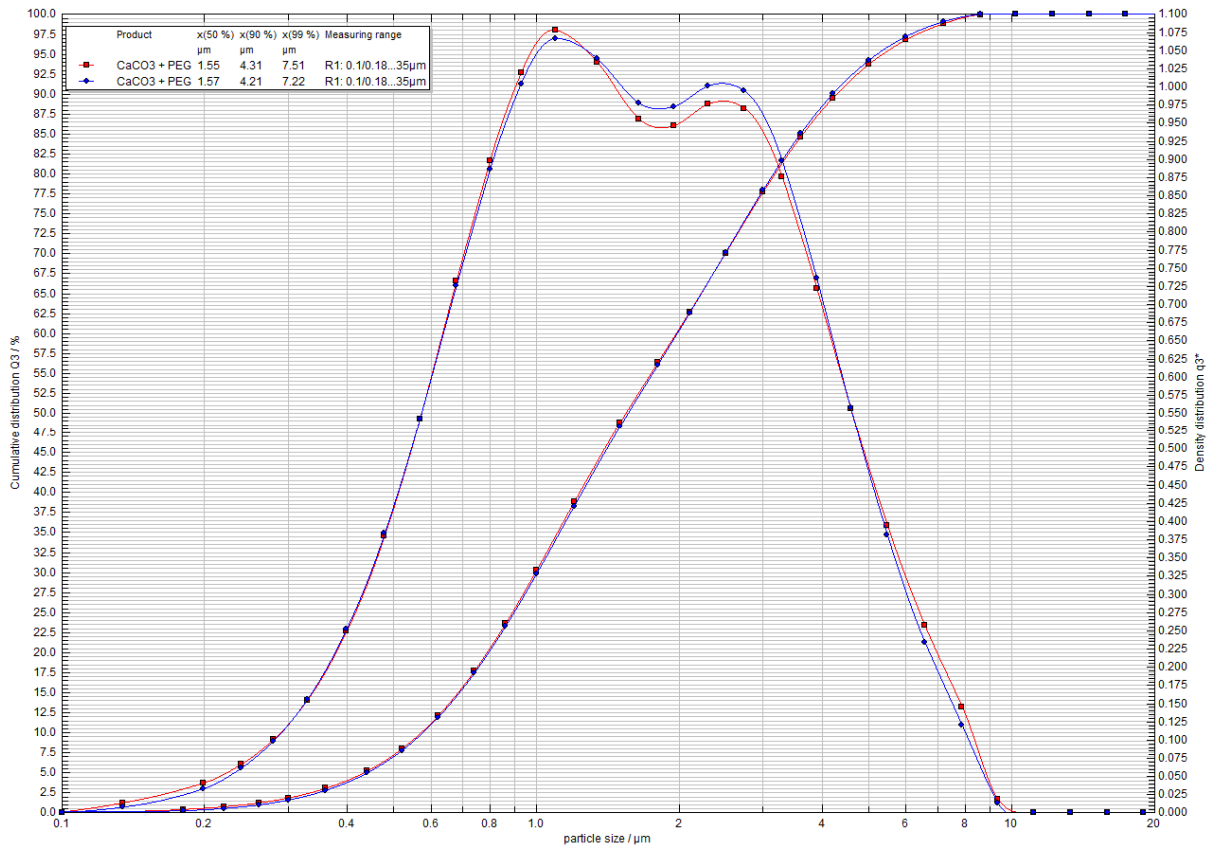
Příloha 17: Granulometrické závislosti vzorku C2



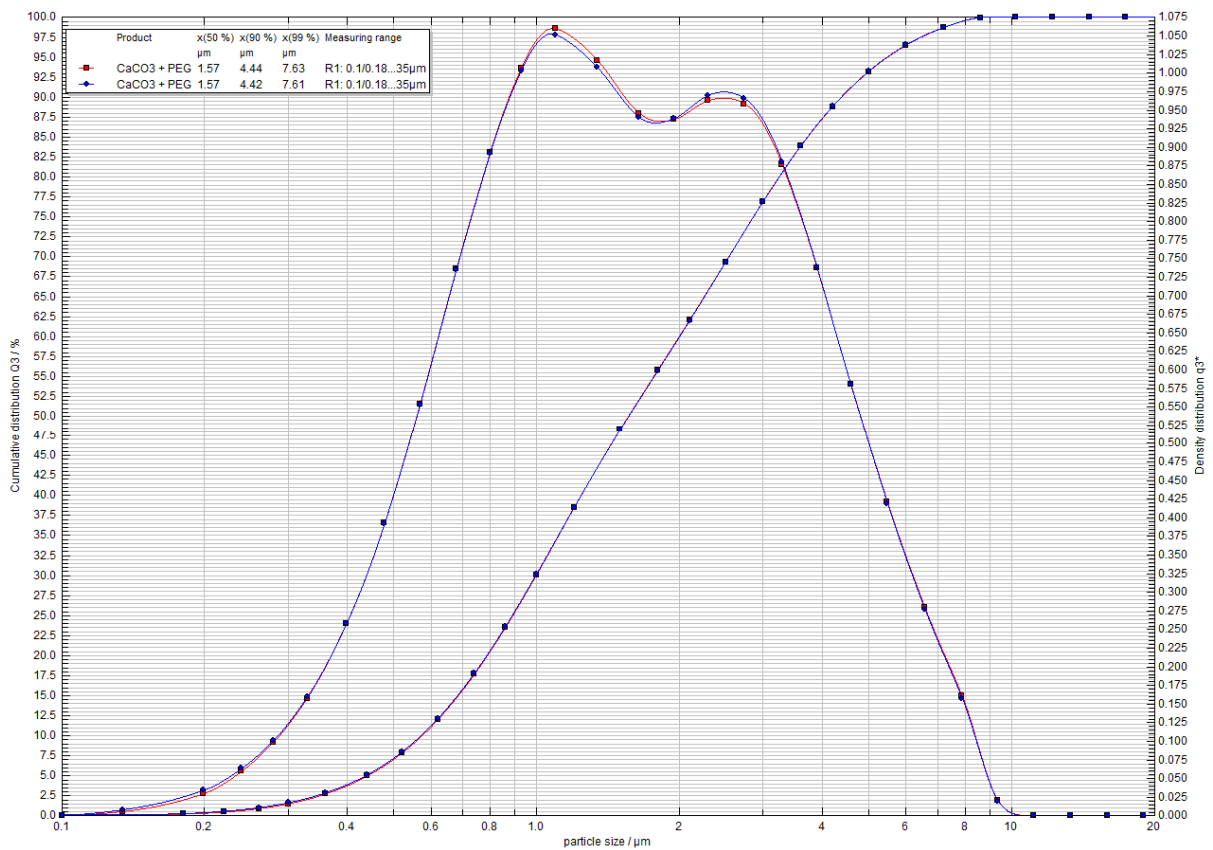
Příloha 18: Granulometrické závislosti vzorku C3



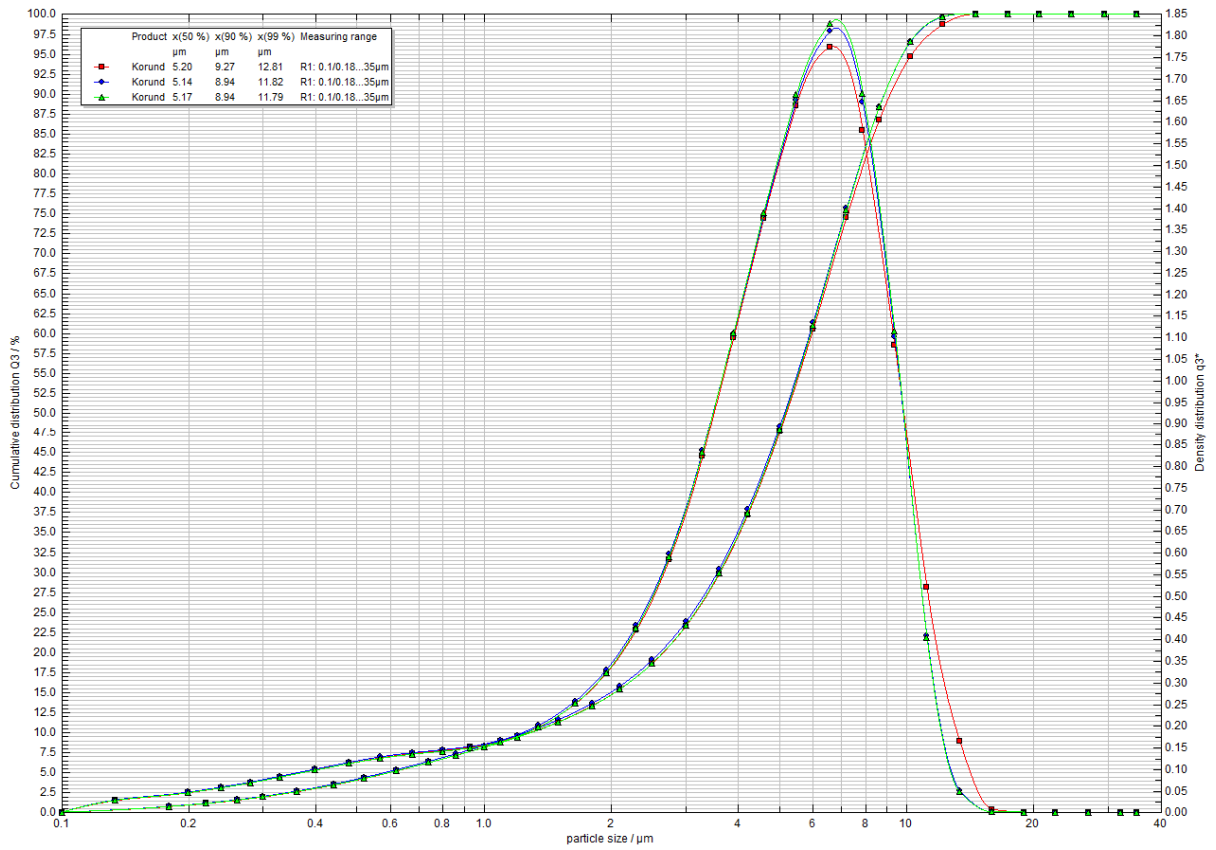
Příloha 19: Granulometrické závislosti vzorku C4



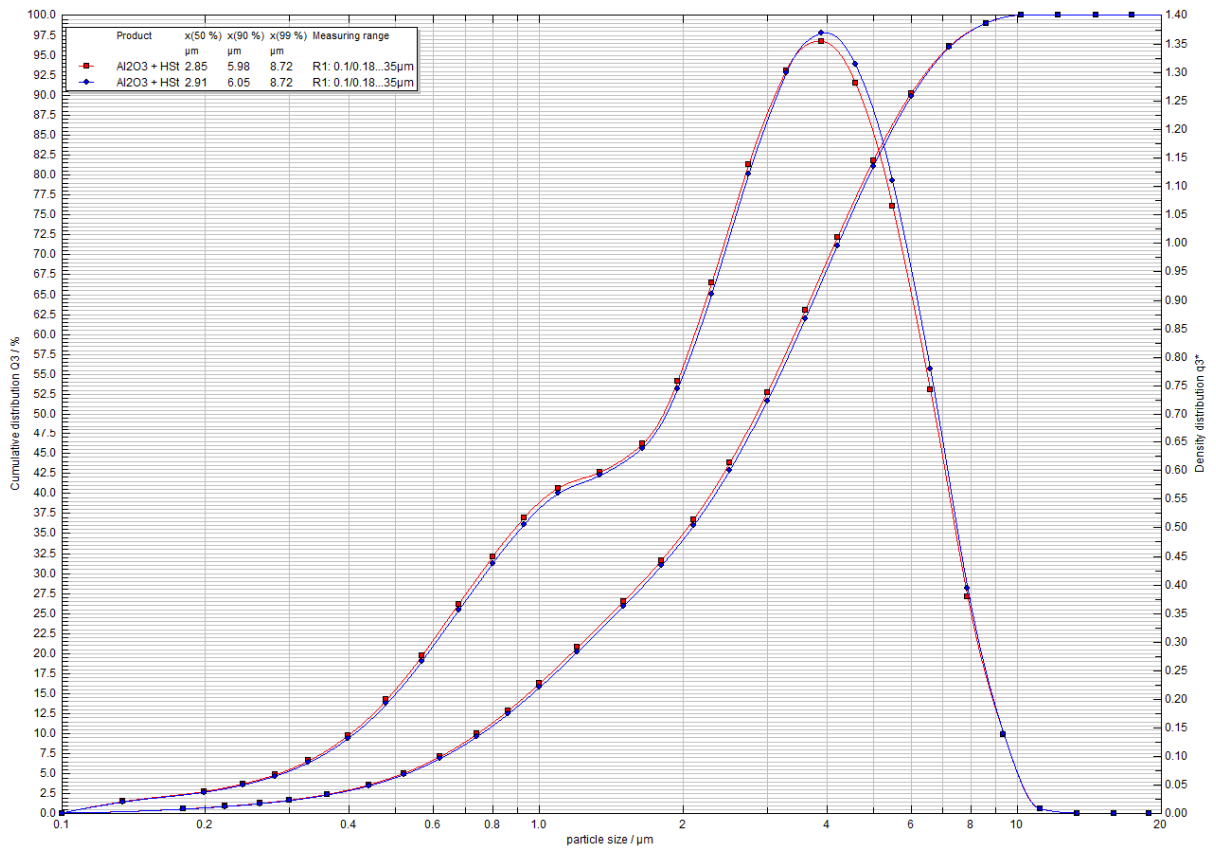
Příloha 20: Granulometrické závislosti vzorku C5



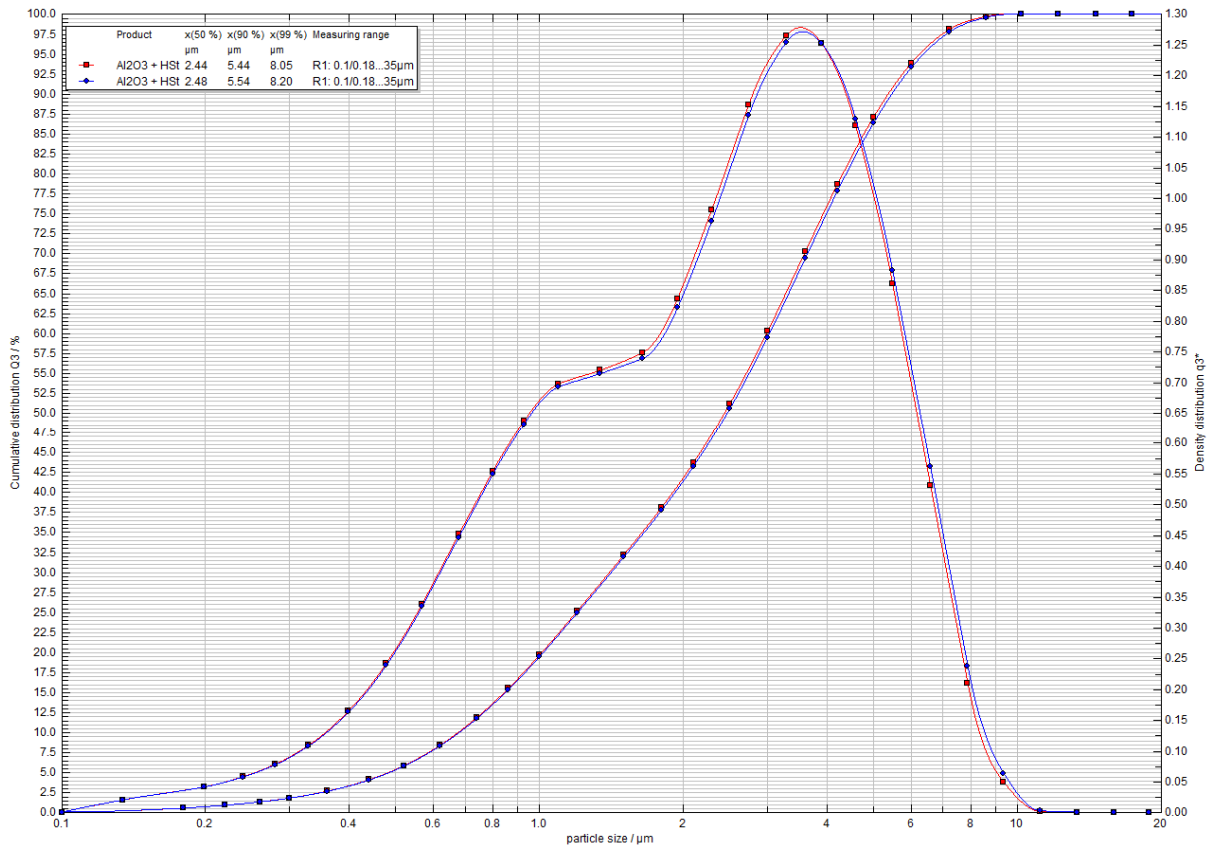
Příloha 21: Granulometrické závislosti vzorku C6



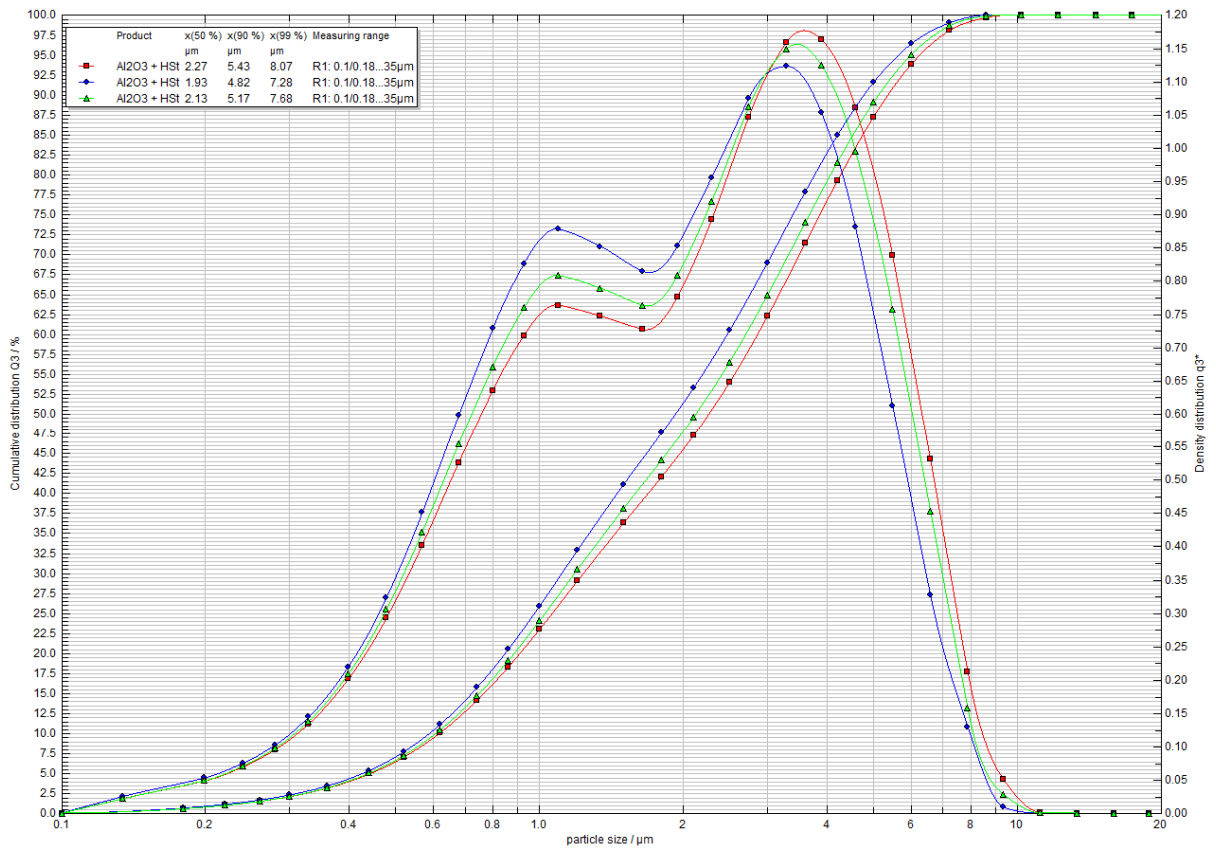
Příloha 22: Granulometrické závislosti vzorku D0



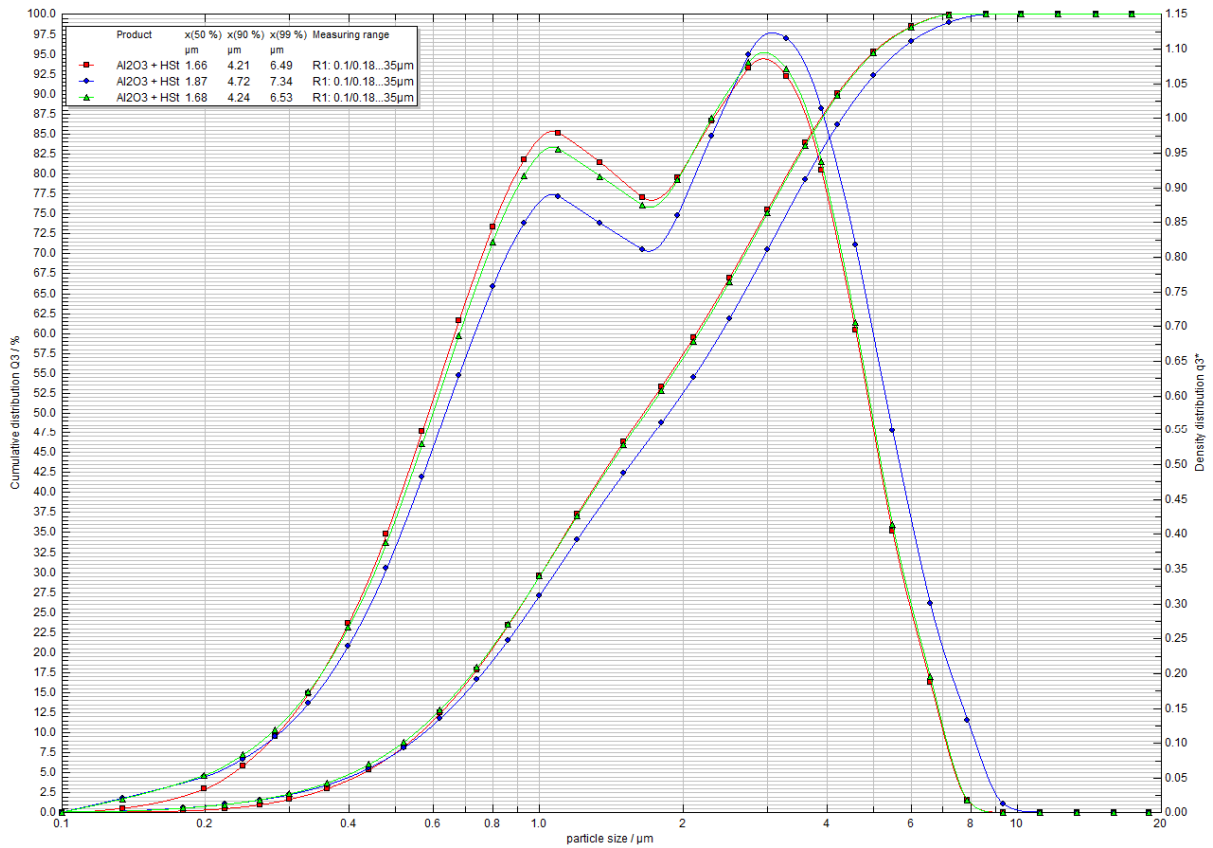
Příloha 23: Granulometrické závislosti vzorku D1



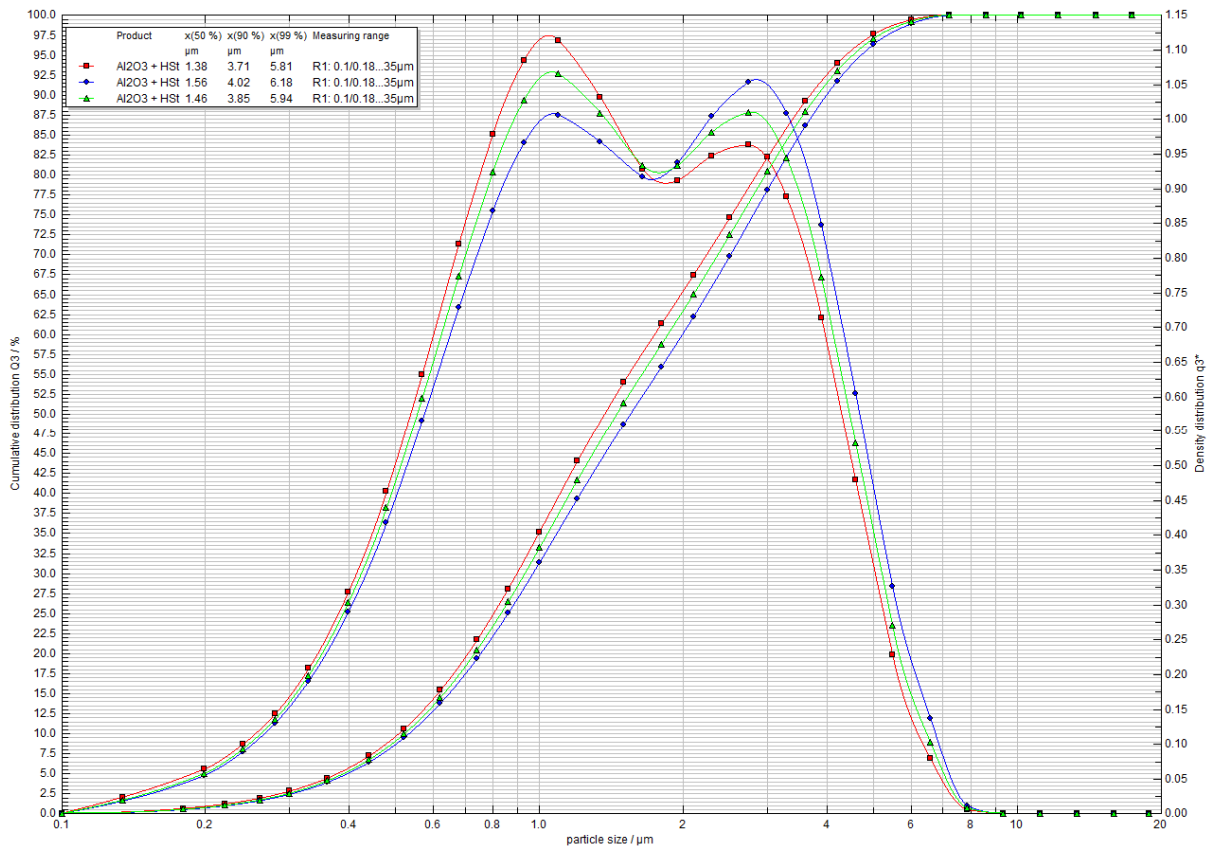
Příloha 24: Granulometrické závislosti vzorku D2



Příloha 25: Granulometrické závislosti vzorku D3



Příloha 26: Granulometrické závislosti vzorku D4



Příloha 27: Granulometrické závislosti vzorku D5



Zeta Potential Report

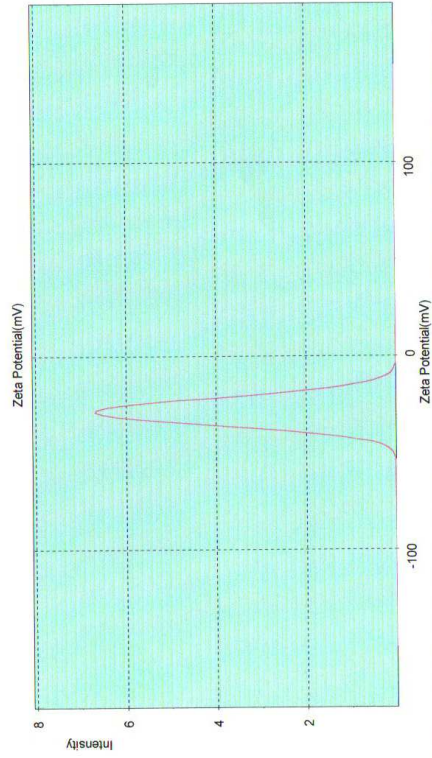
vapenec, PEG
ve vode, c=1g/l
P:Kejlk - C1

Sample
Record Number: 3
Filename: c1.zet
File Path: C:\PCSDATA\ZETA
Dielectric Constant: 80.4
pH: 2.13
Viscosity (cP): 1.000
Date (DMY): 19/03/12
Time: 15:21:47

System
Instrument Type: Zetasizer 3000HS
Temperature (°C): 25.0
Count rate (Kcps): 499.0
Cell Type: Capillary cell
Cell Position (%): 17.00
Cell field (V/cm): 29.2
Current (mA): 0.3

Result
Zeta Potential (mV): -28.4
StDev (mV): 7.0
Conductivity (mS/cm): 0.09

Mobility (umcm/V.s): -2.023
StDev (umcm/V.s): 0.499
F(ka): 1.50



Priloha 28: Výstup přístrojeZetasizer - vzorek C1



Zeta Potential Report

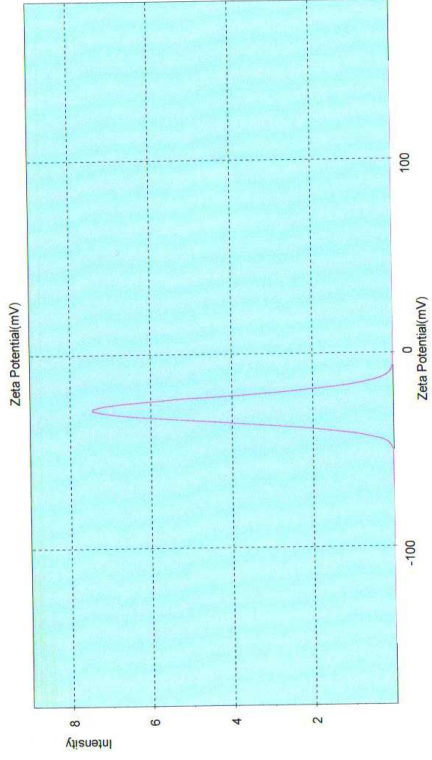
vapenec PEG
ve vode, c=1g/l
P:Kejlk - C2

Sample
Record Number: 1
Filename: c2.zet
File Path: C:\PCSDATA\ZETA
Dielectric Constant: 79.7
pH: 2.14
Viscosity (cP): 0.890
Date (DMY): 26/03/12
Time: 13:30:35

System
Instrument Type: Zetasizer 3000HS
Temperature (°C): 25.0
Count rate (Kcps): 3702.9
Cell Type: Capillary cell
Cell Position (%): 17.00
Cell field (V/cm): 29.2
Current (mA): 0.2

Result
Zeta Potential (mV): -28.3
StDev (mV): 6.3
Conductivity (mS/cm): 0.08

Mobility (umcm/V.s): -2.247
StDev (umcm/V.s): 0.499
F(ka): 1.50



Priloha 29: Výstup přístrojeZetasizer - vzorek C2



Zeta Potential Report

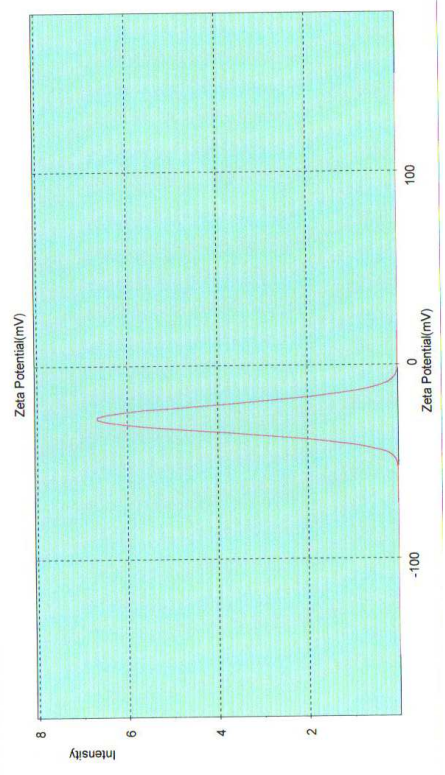
vapenec, PEG
ve vode, c=1g/l
P.kejik - C3

Sample
 Record Number: 2
 Filename: c3.zet
 File Path: c:\pcsd\data\zetaeta
 Dielectric Constant: 80.4
 pH: 2.12
 Viscosity (cP): 1,000
 Date (DMY): 27/03/12
 Time: 13:18:12

System
 Instrument Type: Zetasizer 3000HS
 Temperature (°C): 25.0
 Count rate (kCps): 413.8
 Cell Type: Capillary cell
 Cell Position (%): 17.00
 Cell field (V/cm): 29.2
 Current (mA): 0.2

Result
 Zeta Potential (mV): -27.0
 StDev (mV): 7.0
 Conductivity (mS/cm): 0.08

Mobility (umcm/V.s): -1.926
 StDev (umcm/V.s): 0.500
 F(ka): 1.50



Priloha 30: Výstup přístroje Zetasizer - vzorek C3



Zeta Potential Report

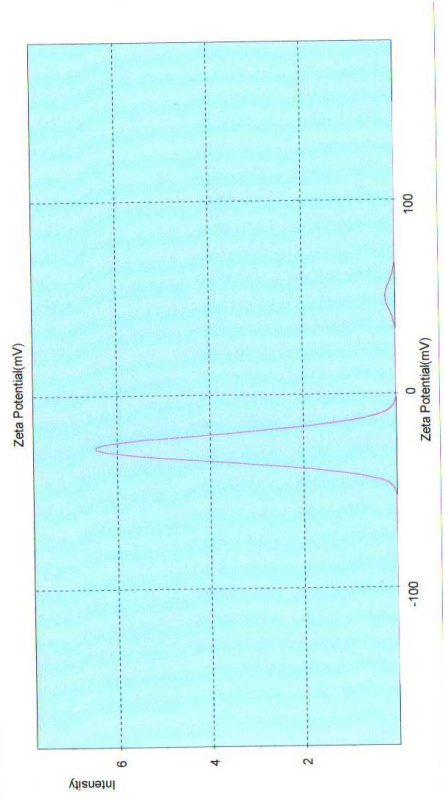
vapenec PEG
ve vode, c=1g/l
P.kejik - C4

Sample
 Record Number: 9
 Filename: c4.zet
 File Path: C:\PCSD\DATA\ZETA
 Dielectric Constant: 80.4
 pH: 2.07
 Viscosity (cP): 1,000
 Date (DMY): 28/03/12
 Time: 16:41:54

System
 Instrument Type: Zetasizer 3000HS
 Temperature (°C): 25.0
 Count rate (kCps): 972.7
 Cell Type: Capillary cell
 Cell Position (%): 17.00
 Cell field (V/cm): 29.1
 Current (mA): 0.3

Result
 Zeta Potential (mV): -24.7
 StDev (mV): 15.1
 Conductivity (mS/cm): 0.11

Mobility (umcm/V.s): -1.756
 StDev (umcm/V.s): 1.079
 F(ka): 1.50



Priloha 31: Výstup přístroje Zetasizer - vzorek C4



Zeta Potential Report

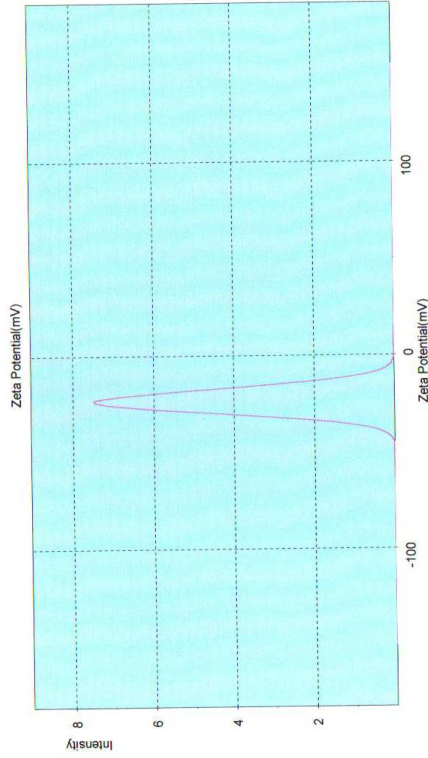
vapenec, PEG
ve vode, c=1g/
K.Kejik - P5

Sample
 Record Number: 1
 Filename: c5.zet
 File Path: C:\PCSIDATA\ZETA
 Dielectric Constant: 80.4
 pH: 2.11
 Viscosity (cP): 0.891
 Date (DMY): 26/03/12
 Time: 14:28:17

System
 Instrument Type: Zetasizer 3000HS
 Temperature (°C): 24.9
 Count rate (kCps): 2427.7
 Cell Type: Capillary cell
 Cell Position (%): 17.00
 Cell field (V/cm): 29.1
 Current (mA): 0.2

Result
 Zeta Potential (mV): -23.3
 StDev (mV): 6.3
 Conductivity (mS/cm): 0.08

Mobility (umcm/V.s): -1.861
 StDev (umcm/V.s): 0.500
 F(ka): 1.50



Příloha 32: Výstup přístroje Zetasizer - vzorek C5

Zeta Potential Report

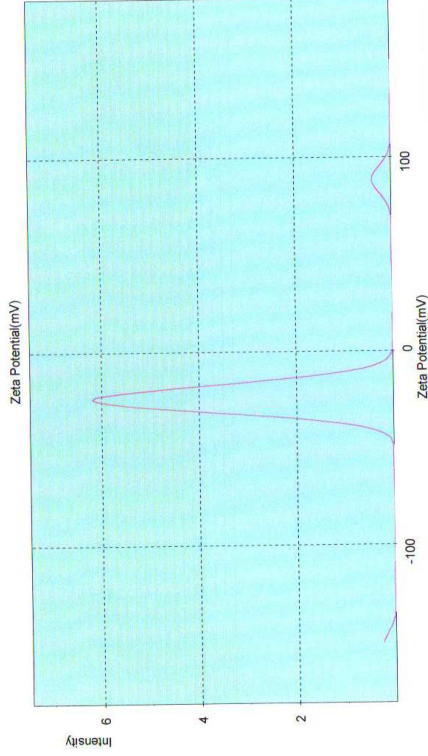
vapenec, PEG
ve vode, c=1g/
P.Kejik - C6

Sample
 Record Number: 2
 Filename: c6.zet
 File Path: C:\PCSIDATA\ZETA
 Dielectric Constant: 80.4
 pH: 2.14
 Viscosity (cP): 1.000
 Date (DMY): 26/03/12
 Time: 12:06:44

System
 Instrument Type: Zetasizer 3000HS
 Temperature (°C): 25.0
 Count rate (kCps): 1696.9
 Cell Type: Capillary cell
 Cell Position (%): 17.00
 Cell field (V/cm): 29.1
 Current (mA): 0.2

Result
 Zeta Potential (mV): -19.3
 StDev (mV): 31.7
 Conductivity (mS/cm): 0.08

Mobility (umcm/V.s): -1.373
 StDev (umcm/V.s): 2.254
 F(ka): 1.50



Příloha 33: Výstup přístroje Zetasizer - vzorek C6