VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ÚČINNOST PŘÍDAVKŮ MLETÍ POUŽÍVANÝCH PŘI VÝROBĚ PORTLANDSKÝCH CEMENTŮ

MILLING ACTIVATORS USE IN THE PORTLAND CLINKER PRODUCTION PRACTICE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Bc. Marek Spurný**
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.**
SUPERVISOR

BRNO 2019

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání diplomové práce

Číslo práce:	FCH-DIP1189/2017
Ústav:	Ústav chemie materiálů
Student:	**Bc. Marek Spurný**
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce:	**prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.**
Akademický rok:	2018/19

Název diplomové práce:

Účinnost přídavků mletí používaných při výrobě Portlandských cementů

Zadání diplomové práce:

1) Literární rešerše funkce přísad mletí;
2) Experimentální práce směřující k porovnání změn v chování vybraného materiálu při zpracování ve čtvrtprovozním mlýnu aditivací různých povrchově aktivních látek;
3) Vyhodnocení experimentů včetně porovnání výsledků s dostupnými leterárními údaji.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

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

Bc. Marek Spurný student(ka)	prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc. vedoucí práce	doc. Ing. František Šoukal, Ph.D. vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá změnami kinetiky procesu mletí slínku Portlandského cementu vyvolávané aditivací mlecí vsádky povrchově aktivními látkami. Pro experimentální část bude použit poloprovozní promíchávaný mlýn typu atritor a jako povrchově aktivní mlecí přísady budou voleny dostupné aktivátory mletí používané v cementářském průmyslu. Data pro vývojové diagramy mlecích závislostí budou postaveny na bázi granulometrických měření meliva získaných pomocí laserové difrakční analýzy.

ABSTRACT

This work deals with kinetics of grinding Portland cement clinker which is influenced by addition of grinding inlays surfactants. In an experiment, attritor-type stirred mill was used and as surface active grinding additives were utilized available activators from cement industry. Granulometric distribution graph obtained from laser diffraction analysis provides data for plotting development diagrams for milling process.

KLÍČOVÁ SLOVA

Promíchávaný mlýn, Portlandský slínek, velmi jemné mletí

KEY WORDS

Stirred mill, Portland clinker, very fine milling

Spurný, M. *Účinnost přídavků mletí používaných při výrobě Portlandských cementů.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 77 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny 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 této diplomové práce prof. Ing. Tomášovi Svěrákovi, CSc. za teoretické a praktické rady a korekturu této práce.

OBSAH

1 ÚVOD 7

2 Teoretická část 8

2.1 Všeobecná charakteristika 8
2.1.1 Účel a význam zdrobňovacího procesu 8
2.1.2 Změna vlastností při mletí 9
2.1.3 Teorie mletí 9
2.1.4 Stupeň zdrobnění 10
2.1.5 Způsoby rozmělňování 11
2.1.6 Rozdělení mlýnů 11
2.1.7 Promíchávané mlýny 12
2.1.8 Způsoby měření rozměrů zrn 12
2.1.9 Měření granulometrie 13
2.1.10 Zpracování výsledků 13
2.1.11 Metody popisu zrnitosti 13

2.2 Současný stav řešené problematiky 15
2.2.1 Charakteristika portlandského slínku 15
2.2.2 Výpal slínku 16
2.2.3 Melitelnost slínku 17
2.2.4 Základní charakteristika technologie výroby slínku 17
2.2.5 Dělení cementů podle složení 19

2.3 Aditiva, stabilizátory, aktivátory mletí 19
2.3.1 Aktivní aditiva mletí 19

2.4 Zeta potenciál 22
2.4.1 Struktura elektrické dvojvrstvy 22
2.4.2 Sternova vrstva 22

2.5 Reologie 24

3 Experimentální část 27

3.1 Chemikálie a použité přístroje 27
3.1.1 Polyethylenglykol 27
3.1.2 Triethanolamin 27
3.1.3 Acetát amonný 28
3.1.4 MSS 29
3.1.5 Mlecí zařízení 29

3.2 Příprava vzorků 30

3.3 Použité metody a přístroje 33
3.3.1 Laserová difrakce 33
3.3.2 Laserová difrakční analýza 36
3.3.3 Granulometrická analýza 36

4 výsledky a diskuze 37

5 závěr 48

6 seznam použité literatury 49

7 seznam použitých zkratek a symbolů 52

8 seznam příloh 53

9 Přílohy 55

1 ÚVOD

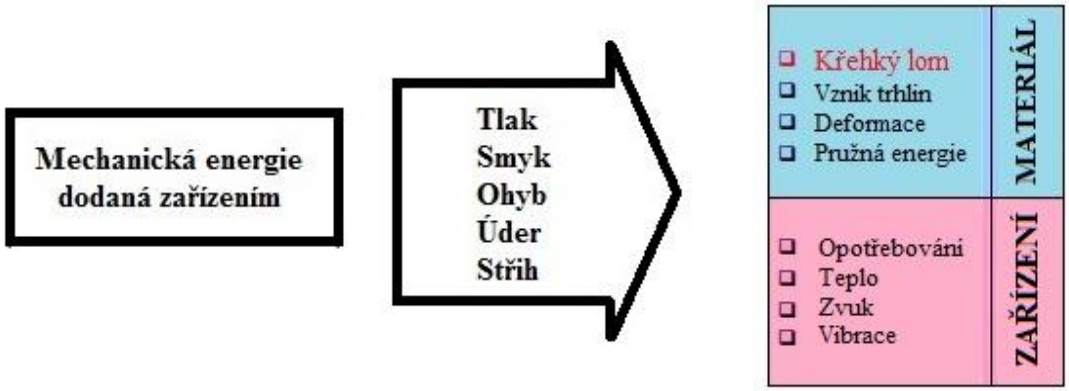
Cement jako důležitý stavební materiál, jehož potřeba i vytěžené množství vápence pro výrobu cementu roste každým rokem, se musí nejdříve zpracovat do použitelné práškové formy. Jednou z fází zpracování cementu je nejvíce energeticky náročný proces mletí. Vlastnosti cementu určuje jak jeho chemické složení, tak frakční podíly velikosti částic, které pak určují mechanické vlastnosti cementu. V celosvětovém měřítku za rok 2010 se vyrobilo 3 270 miliónů tun cementu a očekávané množství, co se vytěží za rok 2020 už by mělo činit 4 370 miliónů tun, kde největším světovým producentem cementu je Čína, která pokrývá již více jak polovinu světové produkce a to 2,4 biliónů tun ročně za rok 2018. Jelikož se jedná o velké množství materiálu, který musí být zdrobněný na malé částice, je zde na místě odlehčit po energetické stránce nejnáročnější proces.

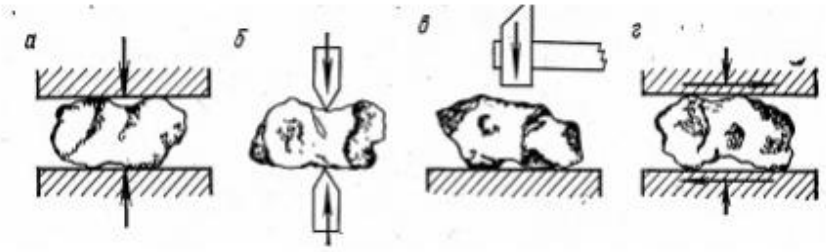
Zdrobnění částic vyžaduje dodání energie a čím menší částice požadujeme, tím musíme více energie dodat. Meze, které brání v dosahování čím dál jemnějších částí, je jak volba správného mlecího zařízení, tak i problém s narůstající teplotou a schopností malých částic povrchově spolu interagovat a shlukovat se, čímž dochází k nežádoucímu jevu, a to nárůstu velikosti částic. Energii potřebnou pro dosažení určité jemnosti materiálu lze snížit použitím aditiv, které při mletí zabraňují reaglomeraci částic, tudíž částice, které již byly rozemlety, nebudou znovu tvořit shluky do větších částic. Dojde i k poklesu času potřebného pro dosažení dané velikosti částic, což vede také ke snížení energetické náročnosti. V poslední době je snaha o co nejnižší jemnosti cementů, čímž se snaží příznivě ovlivnit vlastnosti cementu. Obecně platí, že čím jemnějších částic chceme dosáhnout, tím větší množství energie se musí dodat, čímž může vznikat i problém s narůstající teplotou, která působí nepříznivě co se jedná cementu, kvůli jeho spékání.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Všeobecná charakteristika

Materiál, který chceme zpracovat, většinou nemá námi požadované rozměry. Je tedy nutné velikost materiálu upravit. V našem případě se tedy zabýváme zmenšením objemu částic, kdy je zapotřebí určitého silového působení, které může být buď mechanické nebo dynamické. Jako mechanické působení síly označujeme působení statickou sílou, která vyvodí buď tah, tlak, střih, ohyb nebo jejich kombinace. Jako dynamické působení síly jsou považovány nárazy mezi částicemi nebo o pevnou část přístroje, případně kombinace obou. [1].





Obr. 1: Fyzikální princip rozmělňování [2]

2.1.1 Účel a význam zdrobňovacího procesu

Zdrobňovací proces patří k nejdůležitějším procesům, ve kterých mají velký význam drcení a mletí. Využívá se při těžbách i úpravách nerostných surovin. Účelem drcení a mletí je získaní materiálu, který bude mít jiné vlastnosti než původní. Jedná se o zmenšený rozměr částic, dosažení nových povrchů na rozmělněných částicích. S tím souvisí i zvětšený měrný povrch, který pak zlepší fyzikálně chemické vlastnosti materiálu. Lepší vlastnosti mohou být např. rozpustnost, reaktivita, povrchové aktivity, zvýšení stupně disperzity, sypné hustoty, mísitelnosti atd. Změna vlastností rozvedena v kapitole 2.1.2.

Podstatou zdrobnění materiálu je porušení jeho rovnováhy vnitřních sil uvnitř částice. Zárodkem rozpadu částice je, když vzniklá lomová plocha protne celou částici v jednom nebo více směrech, tím dojde k vytvoření nových povrchů a k nové silové i energetické rovnováze [3].

Drcení a mletí materiálu provádíme za několika účely:

- získání požadované zrnitosti materiálu, která je dána buď odběratelem nebo předepsanou normou,
- zvyšování povrchu natolik, aby se podstatně zvýšily její fyzikální a chemické vlastnosti,
- zhomogenizování různých komponentů,
- rozmělnění zrn natolik, aby byly očištěny od nechtěných příměsí (v praxi těžko dosažitelné) [4].

2.1.2 Změna vlastností při mletí

Změny vlastností materiálu, který prošel procesem mletí, jsou nárůst specifické reaktivity, změna teploty fázových transformačních přeměn, změna adsorpční kapacity a dalších vlastností vyplívajících z následujících změn:

1) zmenšení velikosti částic, zvětšení zakřivení povrchu, nárůstu povrchových vrstev,
2) přítomnost nových povrchových ploch,
3) mechanická deformace krystalické mřížky v místě povrchu částice.

2.1.3 Teorie mletí

Máme tři teorie mletí, Rittingerovu, Kickovu a Bondovu. V současnosti se používá Kickova a Rittingerova. Kickova teorie proto, protože má lepší uplatnění pro hrubší částice. Rittgingerova teorie se používá pro jemné částice. Bondův zákon je mezistupeň mezi Kickem a Rittingerem. Zabývá se délkou vytvořených trhlin, což je mimo současný kontext.

Rittinger uvedl, že energie potřebná na drcení/mletí materiálu je úměrná nově vzniklému povrchu. Charakterizace materiálu pomocí poměru síla ku délce. Protože specifická povrchová plocha je nepřímo úměrná velikosti částic, tak může být Rittingerova teorie zapsána ve tvaru:

$$L = k\left(\frac{1}{d_2} - \frac{1}{d_1}\right), \tag{1}$$

kde L znázorňuje spotřebovanou práci, k je Rittingerova konstanta, d_2 a d_1 velikost zrn po a před procesem zdrobňování.

Podle této teorie je specifický povrch částice neboli plocha nově vzniklého povrchu nepřímo úměrná velikosti zrn $\left(1/d\right)$. Rovnice předpokládá, že energie potřebná pro snížení hmotnosti částic o velikosti d z 10 na 5 cm by byla rovnocenná s energií potřebnou pro snížení d z 5 mm na 4,7 mm, což je poměrně malé snížení pro danou energii.

Kickova teorie uvádí, že energie pro relativní snížení velikosti částic je stejná. Tato teorie charakterizuje materiály koeficientem, který je vyjádřen tlakem, což je poměr síly na plochu. Udává, že práce nutná k rozlomení křehkého elastického objemu je možné popsat pomocí tlaku:

$$L = \frac{\sigma R^2}{2E}, \tag{2}$$

kde L je vykonaná práce, σR vyjadřuje napětí při porušení materiálu a E je elastický modul pružnosti.

Tato teorie pojednává o tom, že geometricky podobná tělesa budou porušena geometricky stejným způsobem, nehledě na jejich velikost. Kickův zákon souvisí s energií potřebnou k ovlivnění pružné deformace před vznikem trhliny. Dosažení určité velikosti je proto považováno za konečný výsledek po sobě následujících operací rozpadu. Pro praktické účely je zákon vyjádřen rovnicí:

$$L = k\left(\frac{\log d_1}{d_2}\right) = k \cdot \log R\,, \tag{3}$$

kde R označuje redukční poměr a konstanta k je funkcí tlaku. To znamená, že energie potřebná na redukci zrn materiálu z 10 na 5 cm je stejná jako energie pro redukci z 5 na 2,5 mm.

Bylo zjištěno, že proces mletí hrubých částic, ve kterých je zvětšení plochy povrchu na jednotku hmotnosti relativně malé, tak Kickův zákon zde představuje rozumnou aproximaci [5][6][7][8].

Na druhé straně pro redukci velikosti jemných prášků, kde jsou vytvářeny velké plochy nového povrchu, je vhodnější Rittingerův zákon [5].

Z praktických důvodů je možné tyto dva zákony sladit s empiricky dosaženými daty z měření. Potřebná práce může být vyjádřena jako součet dvou termínů ten, který vyvinul Rittinger, převažuje v případě, že se jedná o jemné rozmělnění, i když ignoruje deformaci před lomem. Kick je vhodnější pro stlačování velkých částic, takže při hrubém rozmělňování [9].

2.1.4 Stupeň zdrobnění

Stupeň zdrobnění patří k nejzákladnějším charakteristikám pro drtiče a mlýny. Vyjadřuje poměr střední velikosti zrna meliva materiálu, který vstupuje do procesu mletí a výstupního. Vychází z Rittingerova zákona, kdy je kus materiálu brán jako krychle s hranou D [cm], která se rozpadá působením vnějších sil. Stupeň mletí (drcení) je dán vztahem:

$$s = \frac{D}{d}\,, \tag{4}$$

kde D je průměr největších zrn vstupujících a d je průměr největších zrn produktu.

Při stupni zdrobnění s_1 je počet rovin rozpadu roven $3\cdot(s_1 - 1)$, při jiném stupni zdrobnění je počet rovin rozpadu s_2 roven $3\cdot(s_2 - 1)$. Pokud je poté práce, kterou je nutno dodat známá, pak pro stupeň zdrobnění s_1 je rovná W_1, pak můžeme zjistit energetickou náročnost pro jiný stupeň zdrobnění pomocí vztahu:

$$W_2 = W_1 \frac{s_2 - 1}{s_1 - 1}\,. \tag{5}$$

V praxi se tohoto vztahu nevyužívá z jednoduchého důvodu. Je totiž obtížné určit největší zrna i jejich rozměr a jejich průměr. Velikost kusů lze definovat přesně jenom u těles pravidelného tvaru, v našem případě koule. Proto se v praxi používá namísto průměru zrn velikosti otvorů v sítech. Poté stupeň zdrobnění bude dán vztahem:

$$s = \frac{D_t}{d_t}, \tag{6}$$

kde D_t je velikost otvorů sít, kterým propadne t % vstupního materiálu, d_t je velikost otvorů, kterým propadne t % výchozího materiálu. Pro drcení se používá hodnota $t = 80$ % a pro mletí $t = 95$ % [10].

Tab. 1: Stupeň zdrobnění drtičů a mlýnů [2]

	Zařízení	Stupeň zdrobnění
Drtiče	Čelisťové	3 ─ 6
	Kuželové ostroúhlé	5 ─ 7
	Kuželové tupoúhlé	5 ─ 20
	Kladivové	10 ─ 15
	Odrazové	10 ─ 40
Mlýny	Kulové	50 ─ 100
	Tyčové	12 ─ 30
	Autogen	80 ─ 200

2.1.5 Způsoby rozmělňování

Rozmělňování částic se dělí na drcení a mletí podle velikosti částic získaných jejich zpracováním.

Tab. 2: Způsob mechanického rozmělňování [1]

Druh mechanického rozmělňování	Velikost částic [mm]	Stupeň rozmělnění *n*
Hrubé drcení	125 a větší	2 ─ 6
Střední drcení	25 ─ 125	10 ─ 15
Jemné drcení	25 a menší	10 ─ 40
Mletí	1,25 a menší	5 ─ 40
Jemné mletí	0,08 ─ 1,25	10 ─ 300
Velmi jemné mletí	0,08 a menší	10 ─ 1000

2.1.6 Rozdělení mlýnů

Mlýny můžeme rozdělit podle různých kritérií.

- Podle způsobu práce:
  - statické,
  - dynamické.
- Podle režimu práce:
  - pracující za sucha,

    - pracující za mokra.
- Podle způsobu pohybu činných ploch:
    - mlýny s vedenými pracovními orgány,
    - mlýny s volnými pracovními orgány,
    - mlýny bez mlecích elementů [9].

Pro správný výběr mlýna musíme znát vstupní parametry mletého materiálu, jako jsou houževnatost, pružnost, pevnost. Tyto parametry charakterizují schopnost zmenšení velikosti zrn. Tato charakterizace je definovaná jako melitelnost.

2.1.7 Promíchávané mlýny

Vyznačují se stacionárním pláštěm, k mletí a rozpohybování vsázky slouží míchadlo s mlecími tělesy uvnitř. Oproti dříve používaným rotačním a bubnovým mlýnům, kde rotoval plášť. Promíchávaný mlýn dosahuje většího stupně zdrobnění. Lze docílit jemného (15 ─ 40 μm) až velmi jemného (pod 15 μm) mletí.

Odlišnost zdrobňování materiálu pomocí mlecích těles v promíchávaném mlýně od kulového spočívá v procesu, kdy u kulového dochází k mechanickému rozmělňování částic jak otěrem, tak i nárazem. U promíchávaného mlýna dochází jen k mechanismu otěru, jelikož částice jsou rozpohybované, a tudíž nedochází k volnému pádu.

2.1.8 Způsoby měření rozměrů zrn

K určení složení sypkých látek se používají různé metody. Problematikou zrnitosti materiálu se zabývá granulometrie.

Tab. 3: Nejčastější metody měření granulometrie

Číslo	Způsob měření	Obvyklý rozsah měření	Typ měření
1.	Ručně (posuvné měřítko, mikrometr atd.)	1 ─ 1 000 [mm]	N
2.	Ručně (kalibrační otvor atd.)	25 ─ 80 [mm]	N, M
3.	Síta lisovaná	5 ─ 50 [mm]	M
4.	Síta drátěná	37 ─ 400 [μm]	M
5.	Přesná elektricky a laserem vypalovaná síta	5 ─ 120 [μm]	M
6.	Analýza obrazu optické mikroskopie	0,8 – 150 [μm]	N
7.	Analýza obrazu 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 urychlované (protipohyb čidla nebo centrifugy)	0,05 ─ 50 [μm]	M

11.	Elutriační metody	5 ─ 100 [μm]	M
12.	Vírové články (cyklony a hydrocyklony)	10 ─ 1 000 [μm]	M
13.	Coulter counter	0,5 ─ 1 000 [μm]	N
14.	Laser – Fraunhoferova difrakce	3 ─ 2 000 [μm]	V
15.	Laser – scattering podle Mie teorie	0,1 ─ 1 000 [μm]	V
16.	Fotonová korelační spektroskopie	0,001 ─ 1 [μm]	M

V posledním sloupci, což je „typ měření“, je uvedeno jaká veličina rozměrové distribuce částic se při měření stanovuje (M – hmotnostně, V – objemově, S – povrchově, N – číselně) [11].

2.1.9 Měření granulometrie

Granulometrická analýza založena na základě prosévání, většinou 5 až 10 síty. Otvory sít se postupně zmenšují, tak aby se materiál rozdělil na frakce. Je to nejpoužívanější metoda na stanovení zrnitosti v praxi kvůli své jednoduchosti a technické nenáročnost. I když jde o jednoduchou matematickou záležitost při vyhodnocování, tak k tvorbě grafické podoby ze získaných výsledků je lepší použít nějaký software [12].

2.1.10 Zpracování výsledků

Při zpracování výsledků v oblasti práškových technologií jsou obvykle ve formě rozměrových částic. Nejčastěji v průměrech d_{10}, d_{50}, d_{90}, což představuje průměr síta, aby propadlo 10, 50 a 90 hmotnostních procent materiálu v procesech, kde se bere zřetel na jemnost částic. Používá se tzv. Sauterův průměr. Bere-li se zřetel na snižující hmotnost, tedy i objem, tak se používá tzv. objemový průměr. Když hmotnost a povrch jsou klíčové pro funkci aktivátoru mletí, tak se používají oba tyto průměry.

Definice Sauter mean diameter (SMD), obvykle označený jako *D[3,2]*, kde 3 představuje třetí rozměr, tudíž objem, a 2 označuje druhý rozměr, tudíž povrch.

$$D\left[3,2\right]=\frac{\sum_{i-1}^{n} D_i^3 V_i}{D_i^2 V_i} \tag{7}$$

D – rozměr i-té částice, v – početnost této částice

V případě, že Sauterova hodnota v průběhu analýzy klesá, znamená to, že objem částic klesá a specifický povrch částic naopak stoupá. Objemový průměr ukáže změnu hmotnosti a objemu částic při mletí [13].

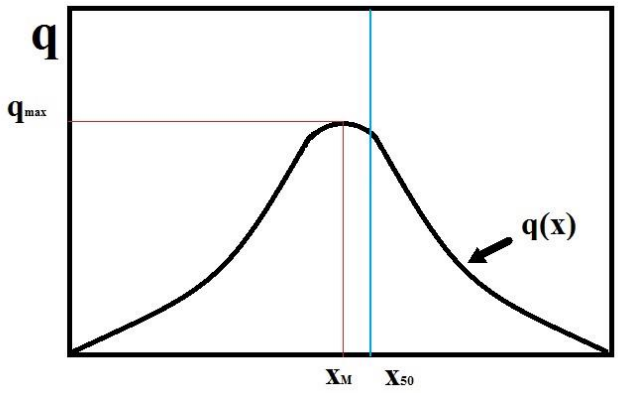
2.1.11 Metody popisu zrnitosti

Granulometrické složení lze vyjádřit pomocí tabulky, spojnicového grafu (granulometrické spektrum) nebo granulometrickým histogramem [14].

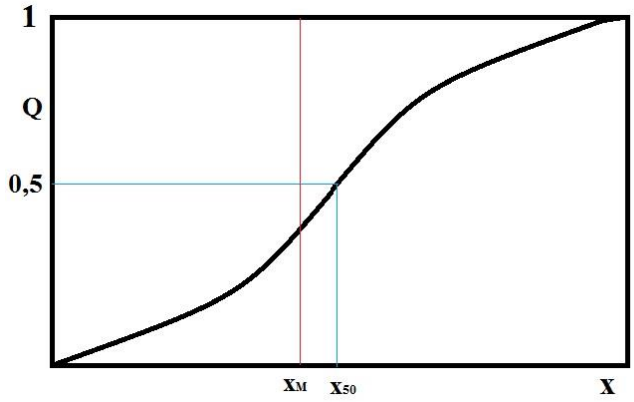
Granulometrické spektrum je nejvýhodnější hlavně z důvodu zobrazení změn složení vzorku v různých časech mletí. Tři nejzákladnější metody: distribuční křivka, kumulativní křivka, frakční histogram.

Frekvenční distribuční křivka nám znázorňuje závislost počtu částic na velikosti částic. To znamená, že v maximu křivky se nachází velikost nejvíce zastoupených částic. Znázorněno na Obr. 2.

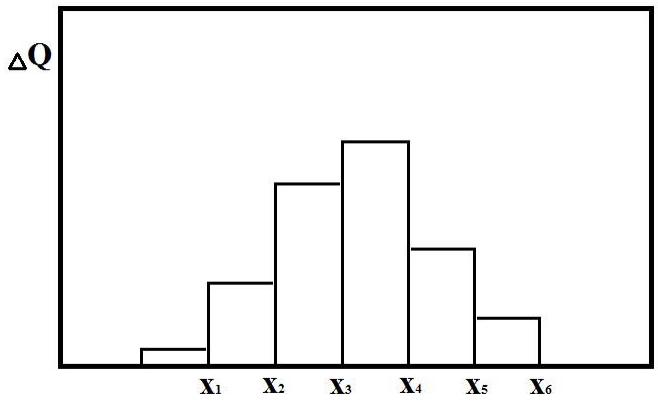
Kumulativní křivka nám udává relativní počet částic s určitým rozměrem vztaženým na celkový počet částic. Znázorněno na Obr. 3.



Obr. 2: Frekvenční distribuční křivka (q – počet částic, x – velikost částic, x_M – velikost největšího počtu částic, x_{50} – medián, q_{max} – počet částic s největším rozměrem)



Obr. 3: Kumulativní distribuční křivka (Q – relativní počet částic s rozměrem x, vztažená na celkový počet částic x, x – velikost částic, x_M – rozměr největšího počtu částic, x_{50} – medián)



Obr. 4: Frakční histogram (ΔQ – množství částic ve frakci, x – velikost částic)

2.2 Současný stav řešené problematiky

Majoritní složka portlandského cementu je slínek, kde základní surovinou používanou na výpal slínku je uhličitan vápenatý $CaCO_3$ (vápenec). Čistota vápence ovlivňuje energetickou náročnost výpalu slínku. Čistý vápenec reaguje jen málo, tudíž je nutná velká energie ke slinování. Nečistoty, které se ve vápenci nacházejí, pocházejí z jílů, hlín atd., ovlivňují využití cementu a energii nutnou ke slinování, která se s přídavkem oxidů železa snižuje.

2.2.1 Charakteristika portlandského slínku

Základní charakteristika podle tří kritérií:

1) Chemické složení

Pohybuje v rozmezí 95 ─ 97 % hlavních složek uvedených ve formě oxidů:

- CaO: 63 ─ 66 %,
- SiO_2: 21 ─ 24 %,
- Al_2O_3: 4 ─ 8 %,
- Fe_2O_3: 2 ─ 4 %,
- SO_3: 0,3 ─ 1 %,
- $Na_2O + K_2O$: 0,4 ─ 1 %,
- MgO: 0,5 ─ 5 %,
- P_2O_5: 0,1 ─ 0,3 %.

2) Mineralogické složení

- Alit (C_3S – trikalciumsilikát): 45 ─ 50 %,
- Belit (C_2S – dikalciumsilikát): 5 ─ 32 %,
- Trikalciumaluminát (C_3A): 4 ─ 16 %,
- Brownmillerit (C_4AF – tetrakalciumaluminoferit): 3 ─ 12 %,
- Volné CaO: 0,1 ─ 3 %,
- Periklas (MgO): 0,1 ─ 3 %.

Větší množství CaO zvyšuje i rychlost tvrdnutí cementu, což je ve stavebnictví žádoucí. Naopak vyskytující se CaO jako volné vápno je nežádoucí, bývá příčinou vápenného rozpínání, to je za předpokladu, že není vázané hydraulickými složkami. Vyskytuje se zejména z důvodů nedostatečně zhomogenizovaných surových mouček a jako nedopal [15].

3) Moduly

Vzájemné procentuální podíly hlavních oxidů:

- Hydraulický modul

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}. \tag{8}$$

U kvalitních slínků se pochybuje hydraulický modul v rozmezí 1,9 ─ 2,4.

- Silikátový modul

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}. \tag{9}$$

Silikátový modul v rozmezí 1,5 ─ 3,5. Je-li hodnota vyšší, sníží se i rychlost tuhnutí a počáteční pevnost. Větší náklady na vypálení. Vysoké dlouhodobé pevnosti.

- Aluminátový modul

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}. \tag{10}$$

Rozmezí 1,3 ─ 3 [15].

2.2.2 Výpal slínku

Vstupními surovinami pro výpal slínku jsou jemně namleté zhomogenizované suroviny, kde jemnost zrn a chemická kvalita povrchu hraje zásadní roli při rychlosti tvorby slínku výpalem.

Lze popsat reakcí:

$$32CaO + 8SiO_2 + 3Al_2O_3 + Fe_2O_3 \xrightarrow{1450°C} 6C_3S + 2C_2S + 2C_3A + C_4AF \tag{11}$$

Fyzikálně-chemické reakce při výpalu slínku:

Tab. 4: Fyzikální a chemické procesy při tvorbě slínku [16]

Pecní zóna	Teplotní rozsah [°C]	Charakter reakce
1	< 200	Odpařování chemicky vázané vody, vysušení suroviny
2	200 ─ 800	Předehřátí (dehydratace, dehydroxylace a počáteční vznik nových fází)
3	800 ─ 1100	Dekarbonatace
4	1100 ─ 1300	Exotermní reakce
5	1300 ─ 1450 ─ 1300	Slinování
6	1300 ─ 1000	Chlazení

1) Dehydroxylace kaolinitu (cca od 500 °C)

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + H_2O \tag{12}$$

2) Dekarbonatace kalcitu (cca od 550 °C)

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \tag{13}$$

3) Tvorba C_2S (cca od 700 °C)

$$5CaCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow 2(\beta - 2CaO \cdot SiO_2) + CaO \cdot Al_2O_3 + 5CO_2 \tag{14}$$

$$5CaO + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow 2(\beta - 2CaO \cdot SiO_2) + CaO \cdot Al_2O_3 \tag{15}$$

$$40CaCO_3 + 7(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \rightarrow 14(\beta - 2CaO \cdot SiO_2) + 12CaO \cdot 7Al_2O_3 + 40CO_2 \tag{16}$$

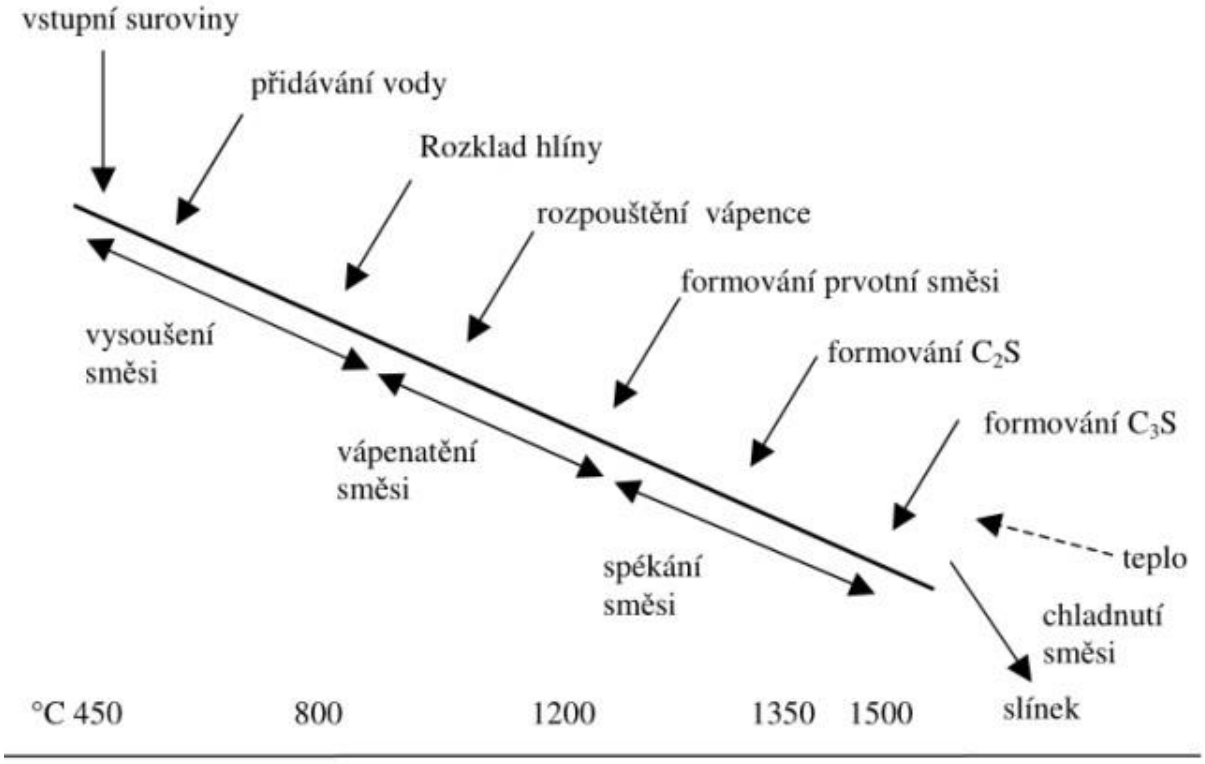
4) Tvorba C_3S (cca od 1250 °C)

$$2(\beta - 2CaO \cdot SiO_2) + CaO \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2 \quad (17)$$

$$7CaCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow 2(3CaO \cdot SiO_2) + CaO \cdot Al_2O_3 + 7CO_2 \quad (18)$$

5) Tvorba C_3A (cca od 900 °C)

$$CaO \cdot Al_2O_3 + CaO \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \quad (19)$$



Obr. 5:Reakce v teplotních intervalech výroby slínku [17]

2.2.3 Melitelnost slínku

Melitelnost slínku určuje více aspektů, jako je jeho aktuální struktura, obsah nečistot, ale hlavně obsah alitu a belitu. Slínek, který má vysoký obsah belitu, klade větší nároky na mletí, ohledně spotřeby energie. Je to zapříčiněno tvrdostí, které způsobují velké a pevné krystaly belitu [18].

Semlít slínek na práškovou formu, vyžaduje velkou část energie při procesu výroby cementu. Záleží na houževnatosti a tvrdosti materiálu [19].

Z patentu [20] můžeme poznat, že se jedná o nejnáročnější proces při výrobě cementu. Spotřeba energie na mletí je v rozmezí 33 ─ 77 kWhod/tunu.

2.2.4 Základní charakteristika technologie výroby slínku

Natěžený materiál se zpracovává drcením a mletím. V procesu mletí se pro zefektivnění používají v cementářských průmyslech aditiva.

Výrobu lze stručně shrnout:

- příprava surovinové směsi – těžba základních surovin, zmenšení objemu pomocí drcení a mletí, následná homogenizace směsi,
- výroba slínku – výpal surové směsi na slínek (viz Obr. 5),
- výroba cementu – mletí slínku s různými aditivy.

Existují dva typu výroby cementu:

- mokrý způsob výroby cementu,
  Vstupní surovina vápenec se mele za sucha a následně se zpracovává za mokra. Obsah vody v surovinovém kalu se pohybuje mezi 33 až 40 %, ten se posléze ukládá v kalových nádržích, kde se promíchává, čímž se homogenizuje. Kal se poté přesunuje do menších zásobníků, odkud jde do pece, kde nastává v první fázi vysušení a poté se vypaluje do slinutí.

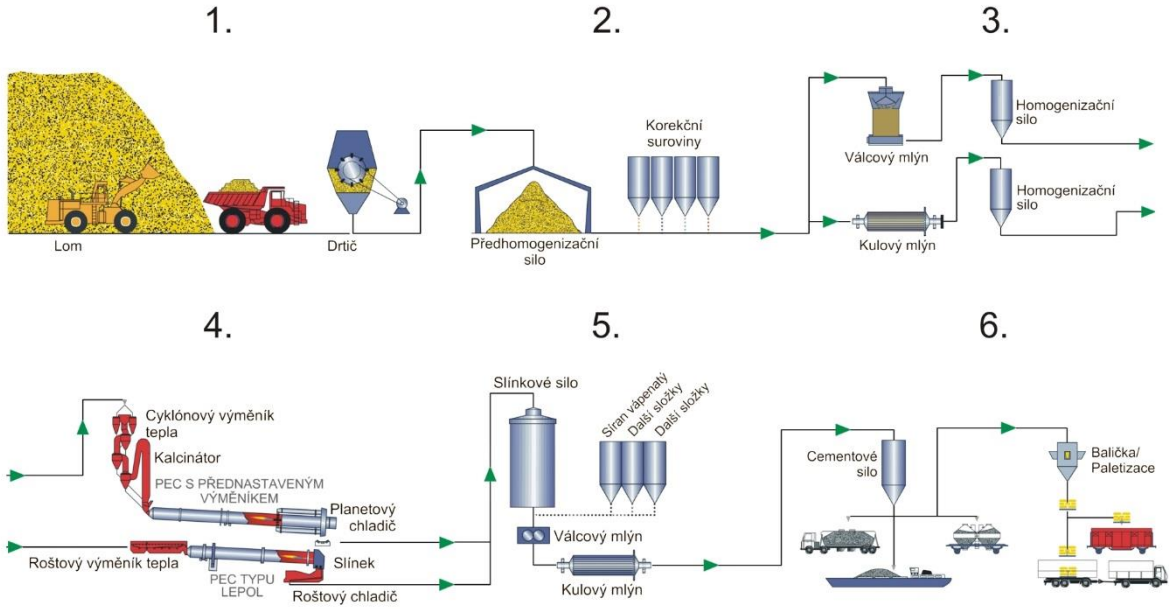
  Výhodami mokrého způsobu mletí je, že se vstupní suroviny nemusí sušit a snadněji se surovina mele, čímž se snižuje energie potřebná pro mletí a je tím také usnadněna příprava suroviny a její homogenizace. Dochází i k snížení prašnosti.

  Hlavní nevýhodou je velká spotřeba vody a následné vysušení kalu, které je po energetické stránce náročné a poté celková energie procesu je náročnější.

  Mokrý způsob mletí je tedy vhodný pro měkké, pórovité suroviny s vyšší vstupní vlhkostí a pro suroviny s kolísajícím chemickým složením.
- suchý způsob výroby cementu.
  Suchý způsob potřebuje, aby byly vstupní suroviny před výpalem vysušeny, k čemuž dochází již před mletím nebo i současně s mletím (sušící mlýny). Poté se vysušená surovina dopraví do sil, kde dochází k homogenizaci a úpravy chemismu. Práškovitá směs se pak předehřívá spalinami, což se označuje jako kalcinátor, a pak se dopravuje do pece, kde probíhá výpal slínku.

  Výhodami suchého mletí je vysoká výkonnost výroby a tepelná účinnost díky předehřátí směsi před výpalem. Je zde také nižší energetická náročnost při sušení a pálení surovinové směsi a to: 3100 ─ 3700 kJ oproti 5500 ─ 6300 kJ na 1 kg slínku při mokrém způsobu výroby.

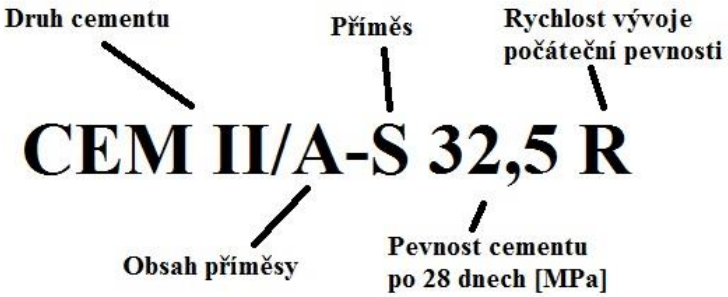
  Suchý způsob mletí je vhodný pro tvrdé suroviny s malou vstupní vlhkostí a malým kolísáním chemického složení [16].



Obr. 6: Zjednodušené technologické schéma výroby cementu. Se svolením společnosti Českomoravský cement, a.s [21]

2.2.5 Dělení cementů podle složení

Norma *ČSN EN 197-1 ed. 2 [22]* uvádí složení a rozdělení cementů.



Obr. 7: Dělení cementů

Dle složení, lze rozdělit na:

- CEM I – portlandský cement,
- CEM II – portlandský cement směsový,
- CEM III – vysokopecní cement,
- CEM IV – pucolánový cement,
- CEM V – směsný cement.

2.3 Aditiva, stabilizátory, aktivátory mletí

2.3.1 Aktivní aditiva mletí

Aktivní aditiva mletí se využívají na zlepšení procesu mletí, které je velmi energeticky náročné. Na zlepšení procesu mletí používáme aktivní aditiva mletí, které nám jednak snižují dobu mletí i zabraňují částicím v jejich reaglomeraci. Tyto aditiva jsou ve většině případech

buď, kapalná nebo pevná. Přidávají se do procesu mletí hned na začátku společně s mletou látkou.

Reaglomerace je proces, kdy malé částice mají tendenci shlukovat se pomocí přitažlivých sil, která je dána tím, že částice chtějí zaujmout energeticky nejvýhodnějšího uspořádání.

Aditiva zabraňují reaglomeraci tím, že se váží na povrch mleté látky a vytváří se tzv. Sternova vrstva a vytvoří tak difúzní obal. Mezi Sternovou a difúzní vrstvou je hranice, pokud se částice pohybuje, tak ionty ze Sternovi vrstvy se pohybují s částicí, ale ionty za hranicí už nikoliv. Tato hranice se nazývá rovinou skluzu a je charakterizována ζ (zeta) potenciálem. Zeta potenciál určuje velikost elektrostatického přitahování nebo odpuzování částic [11].

Zeta potenciál může být jednou z vlastností, která by měla být zohledněná při výběru aditiva. Další požadavky na aditiva mletí:

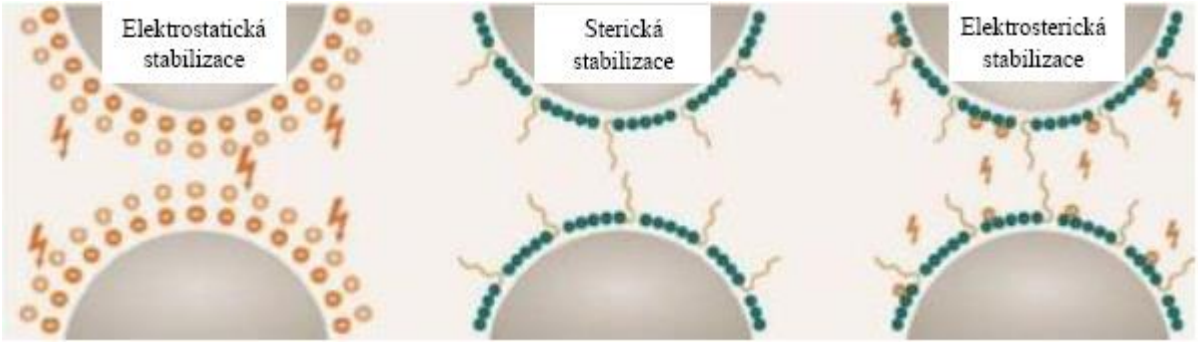
- nesmí vytvářet výbušnou směs s prostředím mletí,
- nesmí být toxické,
- nízká cena,
- nesmí svojí přítomností změnit kvalitu finálního produktu,
- musí být málo těkavá [23].

V závislosti na struktuře povrchu vstupního materiálu můžeme rozdělit aditiva na 4 druhy:

1) povrch obsahující ionty – tento typ vzniká, když materiál drží v celku pomocí iontových vazeb, které jsou v průběhu mletí přerušeny. Jedná se např. o vápenec. Použité aditivum se při mletí rozpadne na ionty, ty se pak naváží, např. estery nebo se rovnou naváží iontovou vazbou.
2) povrch obsahující radikály – vzniká, když materiál drží pohromadě díky kovalentním vazbám. V průběhu mletí dochází k přerušení vazeb. Jedná se např. o křemen, saze. Používaná aditiva, která se naváží pomocí např. alkoxylace.
3) povrch obsahující ionty i radikály – materiál drží v celku pomocí iontových i kovalentních vazeb, které se v průběhu mletí přeruší. Zde může docházet ke dvěma jevům, buď jsou kovalentní vazby oslabené, což je např. u slínku, nebo kovalentní vazby vytvoří řetězce, což je např. u strusky. Při použití aditiva dochází k jevům popsaným u bodu jedna a dva.
4) povrch neosahující ionty ani radikály – materiál drží v celku pomocí slabých vazeb jako jsou vodíkové můstky a Van der Waalsovy síly, což je např. led. Teoretické aditivum pro tyto látky by byla sloučenina s polární a nepolární částí.

Aditiva v tomto případě jako stabilizátory mohou přinést elektrostatické, sterické nebo elektrosterické efekty. Elektrostatická stabilizace je vytvořena pomocí iontů, které produkují kolem nabitých částic difúzní obal s opačným nábojem, jedná se tedy o elektrickou dvojvrstvu. Iont má tendenci se přibližovat k opačně nabitému povrchu částice, ale zároveň musí vyrovnávat koncentraci ku celkovému systému. Tímto se vytvoří zmíněná elektrická difúzní dvojvrstva, kde exponenciálně klesá koncentrace iontů od povrchu částice. V určité vzdálenosti od povrchu částice se koncentrace aniontů a kationtů vyrovná. Povrchový náboj je tedy také vyrovnaný. Pokud se ale dvě částice přiblíží k sobě natolik, aby překonaly tuto vzdálenost, tak se jejich elektrické dvojvrstvy překryjí a dojde k elektrostatickému

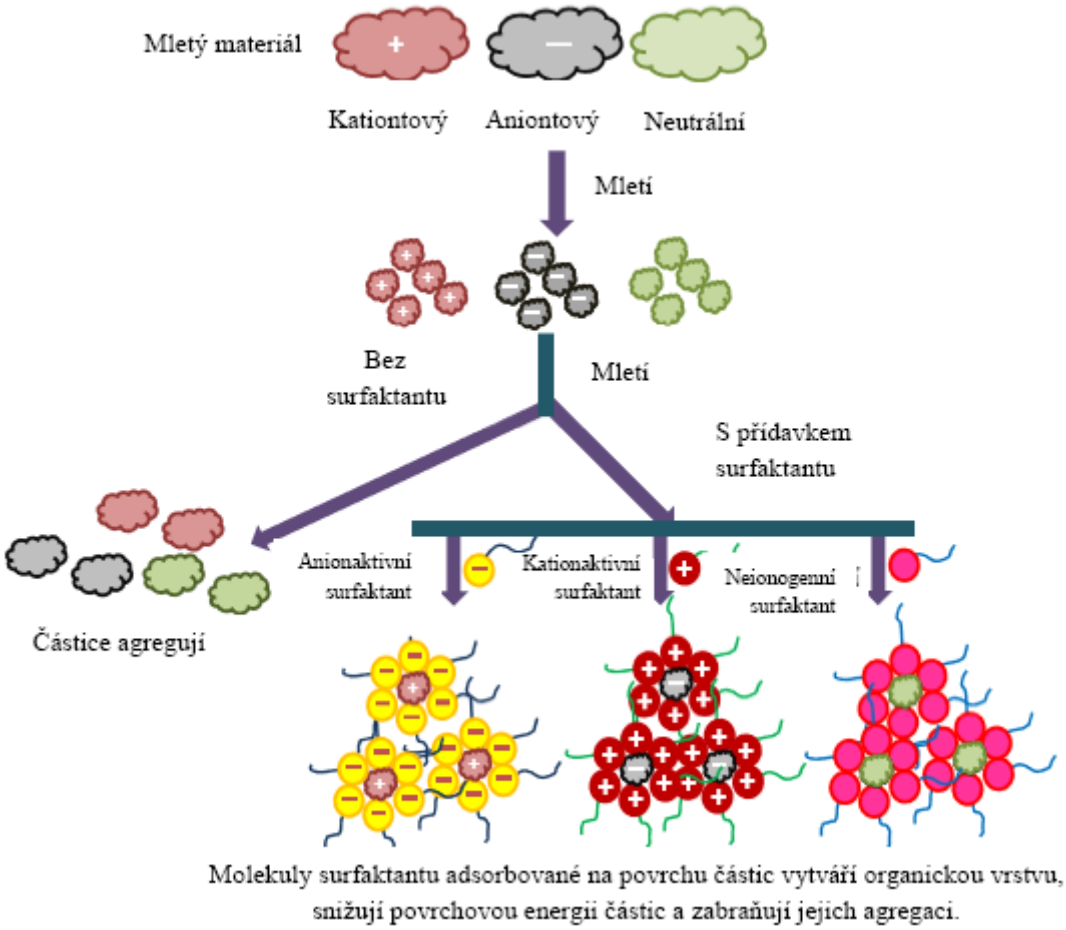
odpuzování, což znamená, že zde bude docházet ke Coulombickým odpudivým silám mezi elektricky nabitými částicemi a k Van der Waalsovým silám [24].



Obr. 8: Způsoby stabilizace částic [25]

Výhodou takovéto stabilizace je rychlá difúze iontů. Proces lze ovládat pomocí měření hodnot ζ-potenciálu (popsaný v kapitole 2.4), který nám udává míru odpudivých sil.

Surfaktanty obsahují hydrofilní a hydrofobní části, při mletí zabraňují reaglomeraci (Obr. 9) a adsorpcí na povrch částic, které zapříčiní stabilizaci elektrostatickými či sférickými silami k snížení nekontrolovatelného rozmělňovaní částic, tím lze získat materiál s požadovanými rozměry částic.



Obr. 9: Funkce surfaktantů při mletí [26]

2.4 Zeta potenciál

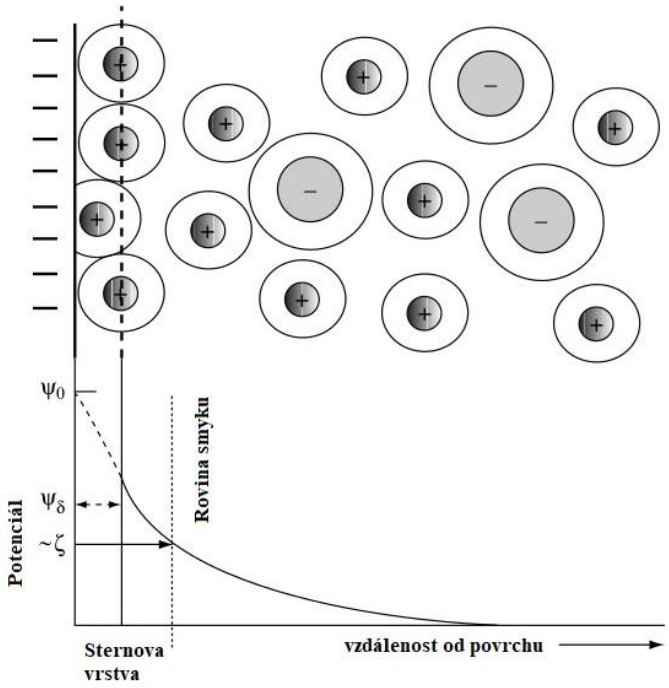
2.4.1 Struktura elektrické dvojvrstvy

Když máme koloidní částice s nabitým povrchem, tak je zde vždy rovnocenný a opačný náboj v roztoku. Struktura roztokové části dvojité vrstvy musí být konzistentní. Začneme s modelací na plochém povrchu a připojíme zakřivení. Dřívější zpracování bylo jako povrch s ionty opačného náboje. Nicméně více komplexní obraz nahradil tento model. První bod, co musíme vzít v úvahu, je to že opačně nabité ionty mají konečnou velikost, které mohou bočně interagovat a poté zde může být specifická chemická interakce s povrchem. To znamená, že ostatní přímočaré elektrostatické síly iontů budou oponovat tendenci soustředění opačně nabitých iontů v mezifázové oblasti a výsledkem bude difúzní pole. Při studiu difúzního pole budeme věnovat pozornost první vrstvě iontů [27].

2.4.2 Sternova vrstva

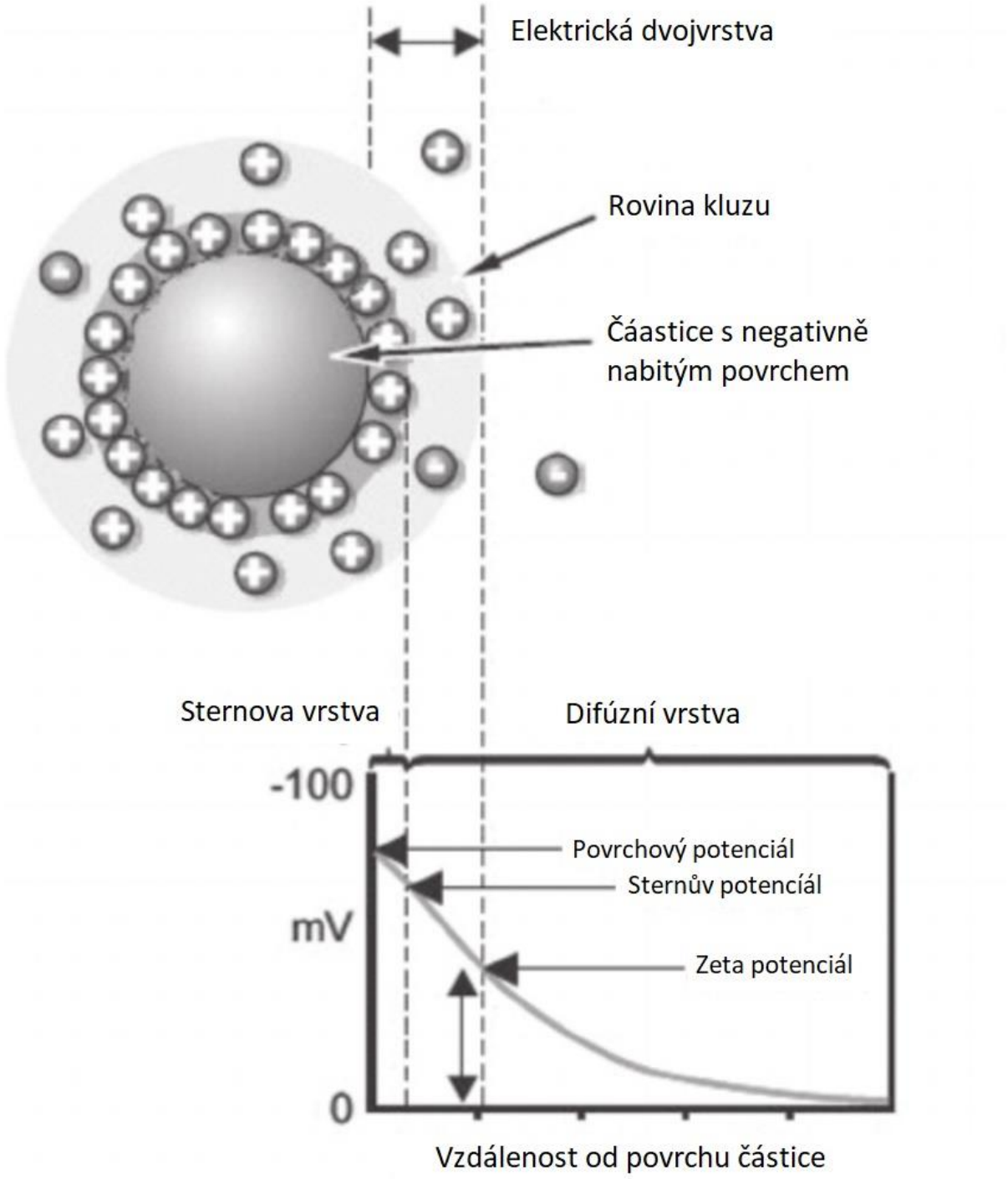
Tato část vnitřní oblasti roztoku je součástí dvojvrstvy. Ta je obvykle modelována pomocí Langmuirovy izotermy, která popisuje tvorbu monovrstvy. Měli bychom být obeznámeni s izotermou v kontextu adsorpce plynu, kde adsorpce je funkcí tlaku a frakce míst, která jsou obsazena. V našem případě je adsorpční energie tvořena elektrostatickou přitažlivostí a jinými specifickými interakcemi. Takže máme monovrstvu sestávající převážně z opačně nabitých iontů na povrchu, jejichž populace je funkcí elektrostatické potenciální společně se specifickou chemickou interakcí, stejně jako iontového obsahu vodné fáze, zde je iontová síla analogická tlaku v adsorpci v plynné fázi. Další problém je, že v koloidních systémech molekulární struktura povrchu znamená, že na této úrovni je třeba brát v úvahu diskrétní povahu nábojů. To má za následek zvýšení obsazenosti lokalit, takže pokud bychom odhadli adsorpční energii, byla by potřebná nižší energie pro dosažení stejné hladiny hustoty opačně nabitých iontů na povrchu, než by tomu bylo v případě, kdy bychom považovali povrchový náboj za rovnoměrně rozprostřený po povrchu.

Pro naše současné účely považujeme náš povrch za rovnoměrně nabitý povrchovou hustotou náboje σ_0 [cm^{-2}] sousedící s vrstvou opačně nabitých iontů. Nachází se na vnějším okraji této vrstvy. V této rovině adsorbované ionty změnily náboj na σ_δ a potenciál vzhledem k zemi (tj. ve velmi velké a nekonečně efektivní vzdálenosti od povrchu) je ψ_δ. To je jen práce vykonávaná při přivedení bodového náboje z nekonečna do této roviny. Odtud budeme zacházet s ionty jako bodovými náboji. Bohužel se jedná o obtížné měření na rutinní bázi, ale můžeme poměrně snadno odhadnout potenciál z elektrokinetických měření, kde máme pohyb mezi tekutinou a rozhraním. Tento potenciál je známý jako ζ-potenciál a je potenciálem, kde se nachází střed první vrstvy solvatovaných iontů, které se pohybují vzhledem k povrchu. To je nazýváno smykovou rovinou, ale nejedná se o dobře definovaný potenciál, ale kde je poloha trochu nejistá na cca 0,5 nm nebo tak od povrchu. Tato vzdálenost by byla přibližně trojnásobkem poloměru solvatovaného iontu, avšak ζ-potenciál je odrazem hodnoty ψ_δ, která se může značně lišit v rozsahu od potenciálu na povrchu ψ_0. Vznikající dvojvrstva je naznačena na Obr. 10.



Obr. 10: Naznačení vznikající dvojvrstvy na povrchu [27]

Populace Sternovy vrstvy je funkcí iontového typu. Multivalentní ionty se váží silněji než monovalentní. Solvatace a polarizabilita jsou také důležité faktory, tyto charakteristiky vedou ke specifičnosti různých iontů. Přidání multivalentních opačně nabitých iontů ke koloidní disperzi může mít za následek hustě osídlenou Sternovu vrstvu a obrácení znaménka náboje vzhledem k povrchu částice [27].



Obr. 11: Znázornění zeta potenciálu [28]

2.5 Reologie

Reologie je nauka o tečení a deformaci látek. Jako definice pro základní pojmy reologie nám bude sloužit model paralelních desek, což je model sestávající z dvou na sebe rovnoběžných desek, kde vzdálenost mezi nimi označíme jako *dx*. Bereme v úvahu, že jedna deska je čistě statická a druhá mobilní za předpokladu, že se na ní působí silou *F*. Poté můžeme definovat posun mobilní desky vůči statické jako *du*. Jelikož síla *F* působí na danou plochu *A*, můžeme definovat smykové, tečné napětí σ [Pa]:

$$\sigma = \frac{F}{A}. \tag{20}$$

Smykovou rychlost $\dot{\gamma}$ můžeme definovat pomocí časové změny relativní deformace γ, která je dána poměrem vzdálenosti v paralelním modulu a vzdálenosti posunutí za čas. Smykovou rychlost $\dot{\gamma}\left[s^{-1}\right]$:

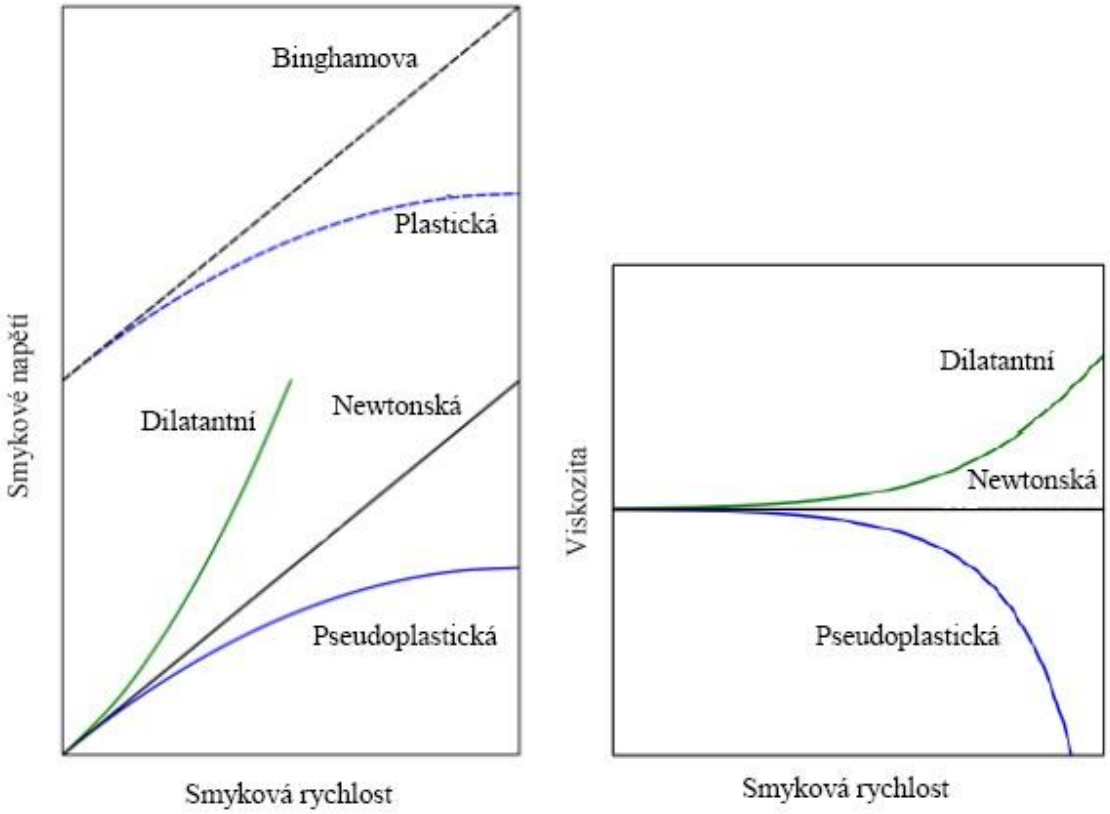
$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dx} = \frac{du}{dxdt}. \tag{21}$$

Newtonův zákon nám pak definuje vztah mezi smykovým/tečným napětím a smykovou rychlostí jako dynamickou viskozitu $\eta\left[Pa \cdot s\right]$:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma}. \tag{22}$$

Podle toho, zda se nám viskozita při změně tečného napětí mění či zůstává konstantní dělíme látky na newtonské a nenewtonské. U newtonských látek zůstává viskozita neměnná, a naopak u nenewtonských se mění viskozita. Nenewtonské látky pak dále můžeme rozdělit na dilatantní, kde se viskozita zvyšuje s narůstající smykovou rychlostí (shear-thickening), a pseudoplastické, kde viskozita klesá (shear-thinning). Pod pseudoplastické patří i plastické chování, které se vyznačuje tím, že začne vykazovat tok až po překročení určitého tečného napětí nazývaného mez toku (Obr. 12). Pokud se po překročení meze toku látka chová jako newtonská, nazývá se Binghamova látka a je dána vztahem [29][30]:

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}. \tag{23}$$



Obr. 12: Látky podle reologického chování [26]

Newtonův zákon definuje viskozitu jako:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}. \tag{24}$$

Newtonské kapaliny bez meze toku:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^{n}. \tag{25}$$

Kde K je součinitel konzistence [Nsm] a n je tokový index. Zdánlivá viskozita je tedy definována jako:

$$\eta_z = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}. \tag{26}$$

Námi používaná mlecí aditiva jsou kapalná. A poněvadž tato aditiva, jako povrchově velmi aktivní látky, je nutné aplikovat na nově vznikající povrchy vznikající v dezintegračním procesu meliva co nejrychleji, je velmi užitečné znát, jak se bude daná kapalina mlecího aditiva chovat reologicky při velmi rychlém procesu dezintegrace v mlecí vsádce vyznačující se vysokými hodnotami smykových napětí.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie a použité přístroje

Chemikálie:

- Slínek portlandského cementu – od firmy Českomoravský cement a.s. firmy Heidelberg Cement AG z Mokré,
- Polyethylenglykol,
- Triethanolamin,
- acetát amonný od firmy LACHEMA o.p Brno závod Neratovice,
- MSS 21 a MSS 25.

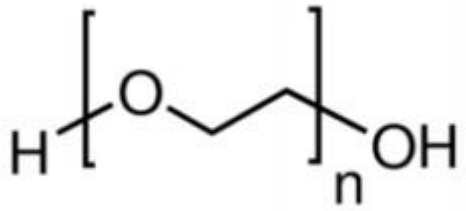
Přístroje:

- Promíchávaný mlýn typu atritor od firmy NETZSCH,
- Čtvrtprovozní drtič od výrobce GEOTEST Brno,
- Analyzátor velikosti částic HELOS/KR Multirange, Sympatec GmbH.

3.1.1 Polyethylenglykol

Polyethylenglykol 3000, dále jen PEG. Číslo 3000 za názvem udává průměrnou molekulovou hmotnost. Jedná se o molekulovou hmotnost udávající skupenství látky:

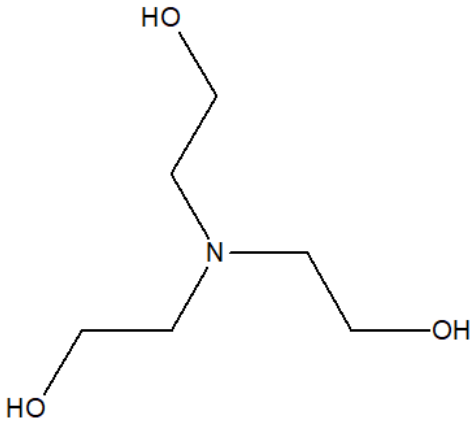
- Nad 1000: pevné skupenství
- 700-900: polotuhá látka
- Pod 700: hydroskopická kapalina



Obr. 13: Struktura polyethylenglykolu

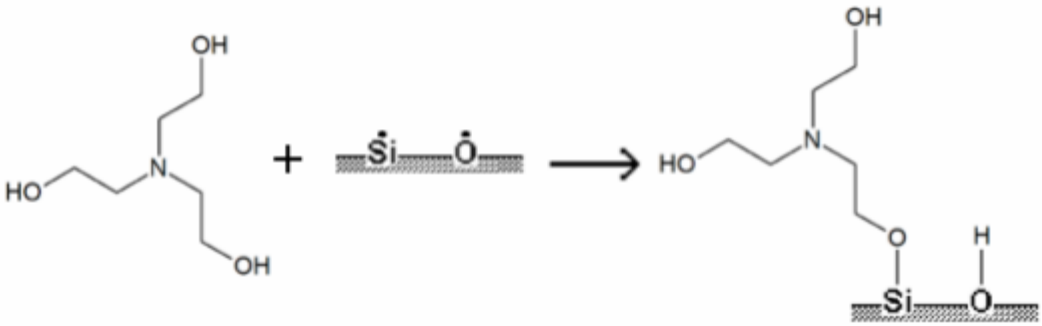
3.1.2 Triethanolamin

Triethanolamin, dále jen TEA. Jedná se o polární organickou sloučeninu, která obsahuje aminovou skupinu a hydroxylové skupiny. Využívaný často u mletí slínku kvůli silné adsorpci na povrch.



Obr. 14: Struktura triethanolaminu

TEA se může vázat na povrch dvěma způsoby, buď alkoxylací, kdy se OH skupiny naváží na povrch pomocí roztržených kovalentních vazeb (Obr. 15). Druhý způsob reakce je, když se nachází v přítomnosti kyselina, poté dochází k vytvoření aminové soli, kdy aminový kationt se naváže iontovou vazbou na povrch částic [31].

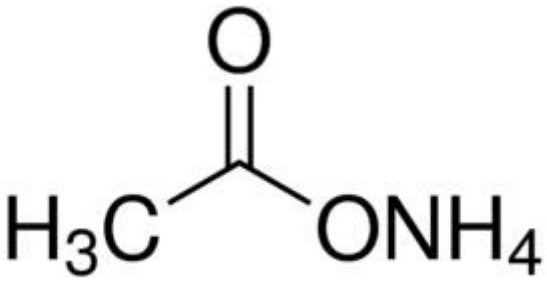


Obr. 15: Vazba triethanolaminu na povrch s roztřepenými Si-O vazbami [31]

K hlavním nevýhodám aditiva TEA spočívá v poměrně velkém množství dávkování [32].

3.1.3 Acetát amonný

Acetát amonný neboli octan amonný v čisté formě je bílá krystalická látka, od firmy LACHEMA o.p Brno závod Neratovice. V našem případě jsme použili vodný roztok o koncentraci 54 %, který byl vytvořen rozpuštěním krystalů amin acetátu v destilované vodě [33].



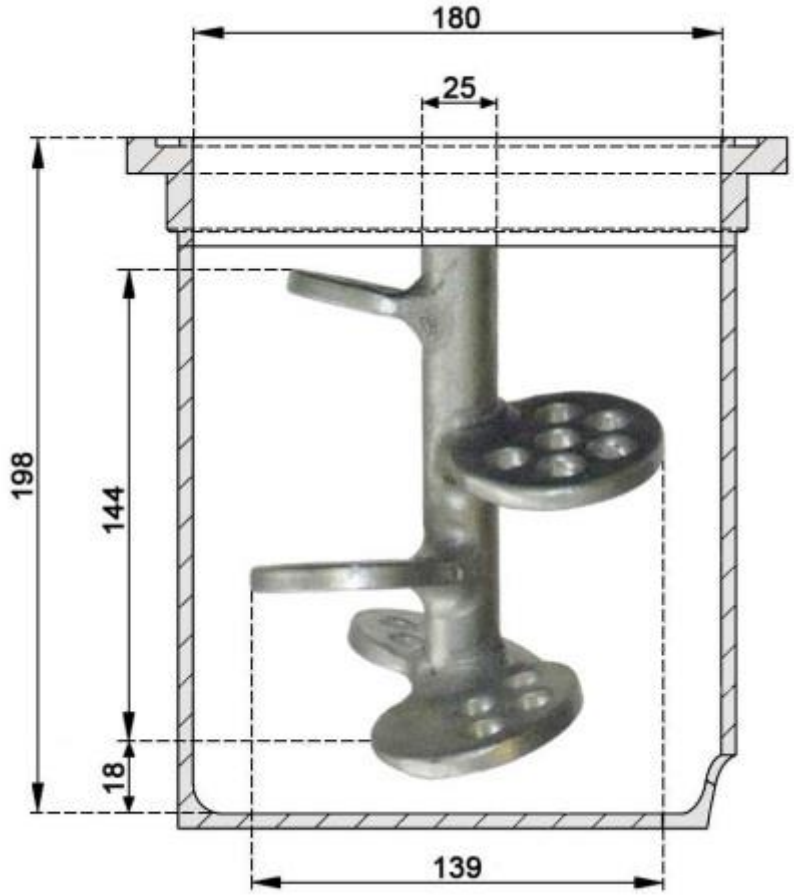
Obr. 16: Struktura amin acetátu

3.1.4 MSS

Jedná se o námi vyvinutý směsný stabilizátor na bázi octanů, který je určen ke stabilizaci mletí portlandského cementu, který je připravován k patentování. Byly použity dva typy a to MSS 21 a MSS 25.

3.1.5 Mlecí zařízení

Byl použit modifikovaný mlýn typu Atritor od firmy NETZSCH.



Obr. 17: Mlecí komora mlýna s podstatnými rozměry [34]

Vnitřní parametry mlýna:

- výška hrotu míchadla ode dna: h_0 = 20 mm,
- šířka míchadla: $D_{míchadla}$ = 139 mm,
- průměr tyče míchadla: $d_{míchadla}$ = 25 mm,
- výška komory mlýna: H_{km} = 198 mm,
- šířka komory mlýna: D_{km} = 180 mm,
- nejmenší výška lopatky míchadla ode dna: h_1 = 20 mm,
- největší výška lopatky míchadla ode dna: h_2 = 162 mm.

Mlecí tělesa:

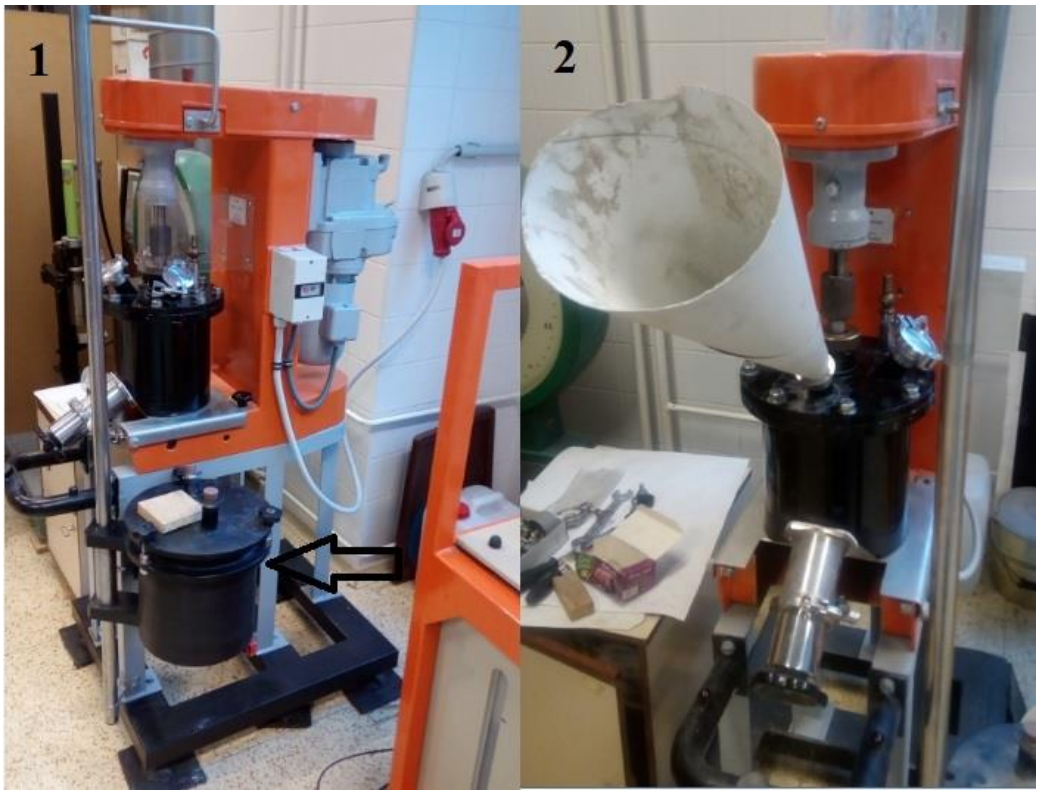
- ocelový materiál,
- průměr d_{mt} = 7,144 mm,
- celková hmotnost mlecího materiálu 7 kg,
- kulový tvar.

3.2 Příprava vzorků

Slínek Portlandského cementu, který jsme měli k dispozici, nesplňoval naše potřeby, které vyplývaly ze čtvrtprovozní velikosti námi použitého mlýnu atritor, který pracuje s mlecími tělesy o průměru 7 mm. Pro takovéto mlecí zařízení bylo nutné upravit jemnost vstupního materiálu meliva na jemnost odpovídající rozměru meliva d_{90} na úroveň cca 2 mm. Tuto technologickou úpravu jsme realizovali na čtvrtprovozní velikosti jednovzpěrného drtiče výrobce GEOTEST Brno (viz Obr. 18).

Obr. 18: Čtvrtprovozní drtič

Vlastní proces mletí na promíchávaném mlýnu typu atritor probíhal následovně: Do komory mlýna bylo vloženo míchadlo a následně byla komora naplněna cca do poloviny mlecími tělesy, poté byl nasypán vzorek a zbytek mlecích těles. Tato plnicí procedura nám zajišťovala kvalitnější a rychlejší promísení materiálu. Dávkování do mlýna bylo uskutečněno pomocí vyrobené násypky. Odběr vzorků probíhal pomocí výpusti, kdy se společně s materiálem vypustila i polovina mlecích těles. Po odebrání vzorku se zbylý materiál i mlecí tělesa vraceli zpátky pomocí násypky do mlýna. Tento proces byl opakován při každém odběru.



Obr. 19: Mlýn, šipkou označená nádoba na výpusť materiálu (1), mlýn s násypkou (2)

Jako melivo bylo vždy použito 350 g materiálu plus jednotlivá aditiva. PEG a TEA byly použity ze zásobních lahví a váženy na Metter Toledo PB5001-S s přesností na 0,1 g. Acetát amonný jsem připravil jako vodný roztok. Rozpuštěním 57,5 g čisté látky v 50 ml destilované vody. Dávkování acetátu amonného bylo automatickou pipetou Lasany s přesností na 1 µl, stejně jako pro nízké koncentrace MSS.

Tab. 5: Použitá aditiva

Aditivum	Hmotnost [g]	Objem [ml]	Koncentrace [%]
PEG (s)	3,5	-	1
	1,75	-	0,5
TEA (aq)	1,75	1,6	0,5
	1,25	1,1	0,36

	0,75	0,7	0,21
Octan amonný (aq)	0,42	0,730	0,12
	0,84	1,460	0,24
MSS 21 (aq)	-	0,088	0,007
	-	0,176	0,014
	-	0,630	0,05
	-	0,945	0,075
MSS 25 (aq)	0,10	-	0,03
	0,20	-	0,06
	0,30	-	0,09
	0,40	-	0,12

s – solid (pevná látka), aq – aqua (roztok)

m_{vmt} = 7 kg

m_{mt} = 1,48g

d_{mt} = 7.144 mm

$\rho_{slínku}$ = 2,7 $g \cdot cm^{-3}$

počet mlecích těles:

$$N_{nmt} = \frac{m_{vmt}}{m_{mt}} = \frac{7300}{1,48} = 4932\,. \tag{27}$$

Objem jednoho mlecího tělesa:

$$V_{mt} = \frac{1}{6}\pi d_{mt}^3 = \frac{1}{6}\pi \cdot 7,144^3 = 190,91 mm^3\,. \tag{28}$$

Objem všech mlecích těles:

$$V_{vmt} = N_{mt} \cdot V_{mt} = 190,91 \cdot 4932 = 941650 mm^3 = 941,65 cm^3\,. \tag{29}$$

Objem mlýna do výšky plnění:

$$V_p = \frac{\pi D_{vp}^2}{4} \cdot h_{vp} = \frac{\pi \cdot 180^2}{4} \cdot 65 = 1654048,5 mm^3 = 1654,05 cm^3\,. \tag{30}$$

Prázdný prostor mezi mlecími tělesy:

$$V_{\varnothing} = V_{vp} - V_{vmt} = 1654,05 - 941,65 = 712,4 cm^3\,. \tag{31}$$

Hmotnost meliva pro vsádku:

$$m_{slínku} = \rho_{slínku} \cdot V_{\varnothing} = 3,0 \cdot 712,4 = 2137 g\,. \tag{32}$$

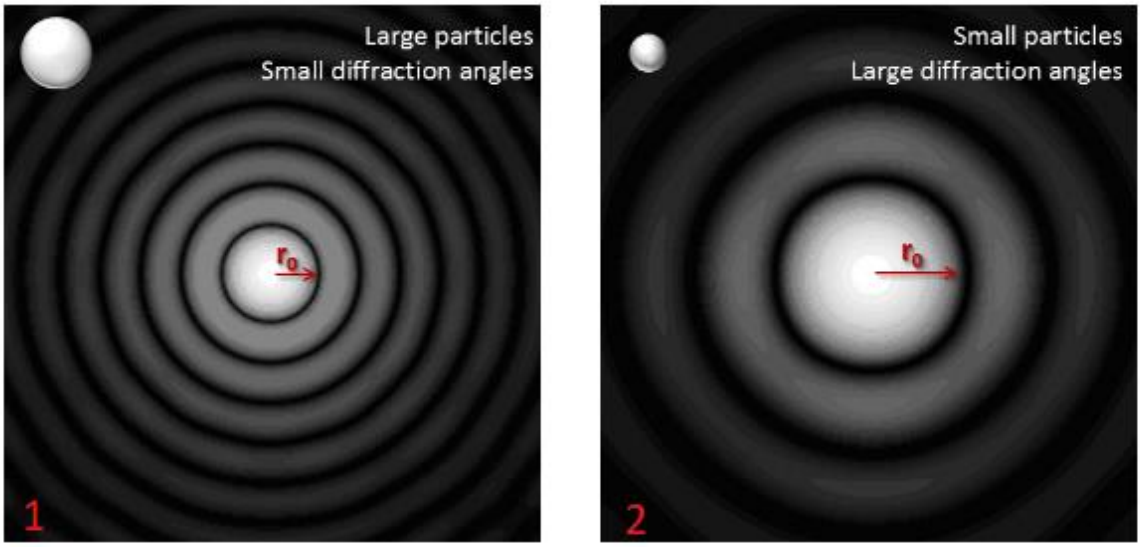
Vzorky byly odebírány v patnácti minutových intervalech. Kromě PEG, který byl odebrán po půlhodinových intervalech. Vzorky byly odebrány, popsány a uchovány v uzavíratelných sáčcích pro pozdější analýzu.

Obr. 20: Vzorky po procesu mletí v uzavíratelných sáčcích

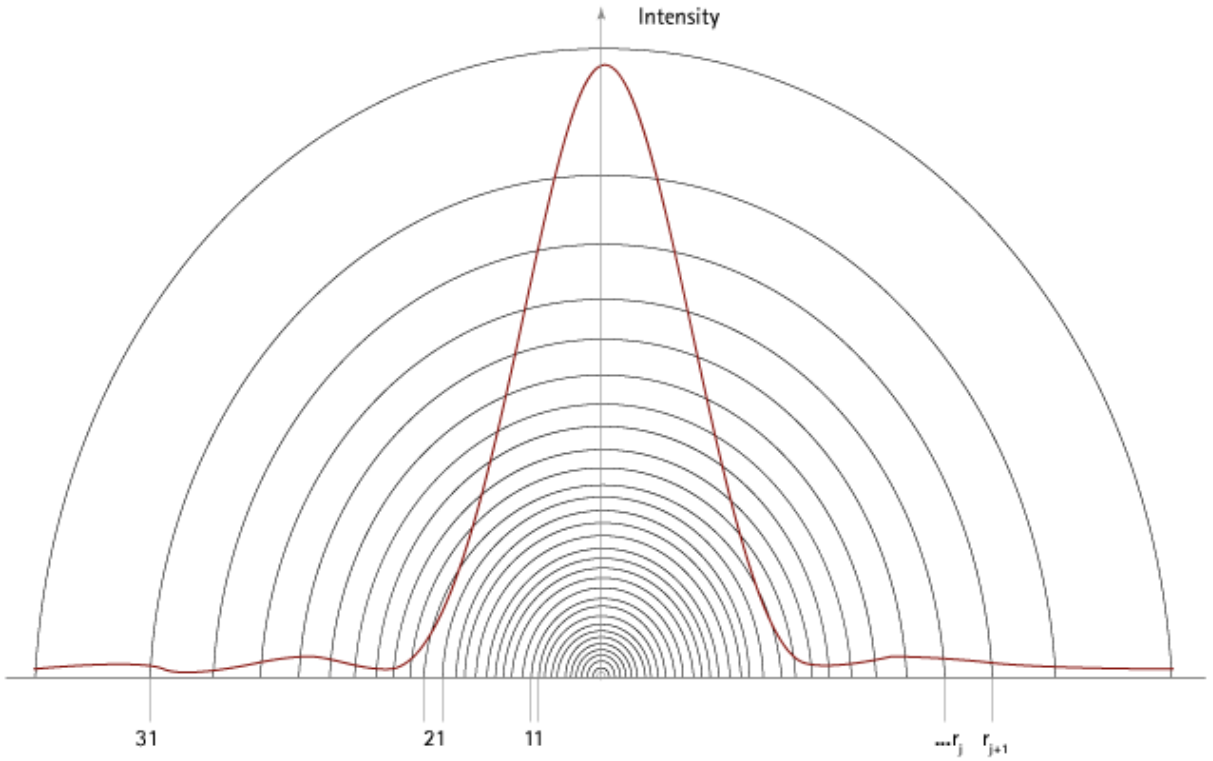
3.3 Použité metody a přístroje

3.3.1 Laserová difrakce

Difrakce laserového paprsku je výsledkem interakce světla s částicemi a může být popsána matematicky pomocí Frankhofer a Mie teorií. Pro jednu sférickou částici je difrakční obrazec typický svou kruhovou strukturou. Vzdálenost r_0 od prvního minima do centra závisí na velikosti částice, znázorněno na (Obr. 21). Přírůstek intenzity rozložení světla se obvykle provádí pomocí víceprvkového fotodetektoru (Obr. 22).



Obr. 21: Vzdálenost r_0 pro (1) velké částice – malé difrakční úhly, (2) malé částice – velké difrakční úhly



Obr. 22: Rozložení intenzity velké částice – detekováno polo-kruhovým fotodetektorem s 31 kanály

Rozptyl nepolárního laserového světla od jedné sférické částice může být matematicky popsán jako:

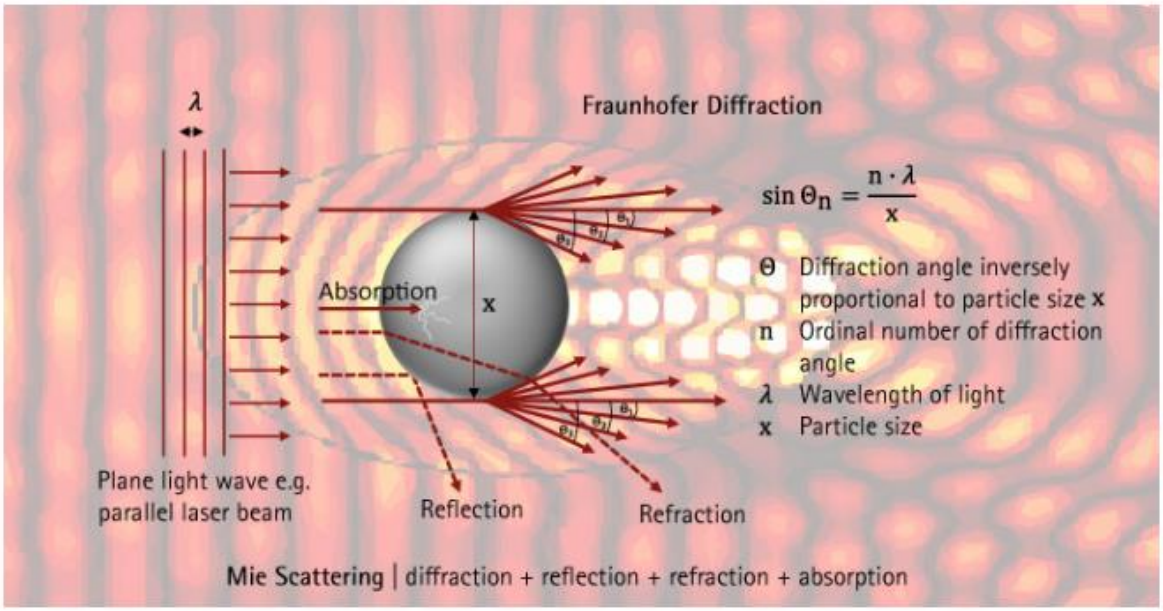
$$I(\theta) = \frac{I_0}{2k^2a^2}\left\{\left[S_1(\theta)\right]^2 + \left[S_2(\theta)\right]^2\right\} \tag{33}$$

Kde $I(\theta)$ je celková rozptýlená intenzita jako funkce úhlu θ ve směru přímém, I_0 je intenzita osvětlení, *k* je vlnové číslo $\frac{2\pi}{\lambda}$, *a* je vzdálenost od rozptylu k detektoru, S_1 a S_2 jsou bezrozměrné komplexní funkce popisující amplitudy v kolmém směru a paralelním polarizovaném světle.

Pro výpočet $I(\theta)$ byly vyvinuty různé algoritmy. Teorie Lorenz-Mie se zakládá na předpokladu sférických, izotropních a homogenních částicích, kde všechny částice mohou být popsané společným komplexním indexem lomu $m = n - ik$. Index lomu *m* musí být přesně známá jeho hodnota, které je v praxi obtížné určit zejména kvůli imaginární části *k*, a nelze ji použít pro směsi se složkami, které mají rozdílné indexy lomu.

Fraunhoferova teorie zvažuje pouze difrakci na obrysech částice ve směru přímém. Není vyžadována žádná předběžná znalost indexu lomu a $I(\theta)$ se zjednoduší na následující vzorec s parametrem bezrozměrné velikosti $\alpha = \frac{\pi x}{\lambda}$. Tato teorie nepředpokládá polarizaci nebo přenos světla částicemi.

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2k^2a^2}\alpha^4\left\{\frac{J_1(\alpha\sin\theta)}{\alpha\sin\theta}\right\} \tag{34}$$



Obr. 23: Znázornění Fraunhoferovy difrakce

Podle předpokladu Fraunhoferovy difrakce se rozptýlené světlo absorbujících částic měří pouze pod nízkými úhly ve směru přímém. V kontrastu k Mie teorii, tak Fraunhoferův model nevyžaduje znalost optických vlastností. Tudíž pouze Fraunhofer je použitelný pro směsi různých materiálů a tvarů. S laserovou difrakcí se určená velikost částic vždy vztahuje na ekvivalentní průměr koule, která má stejný difrakční obrazec.

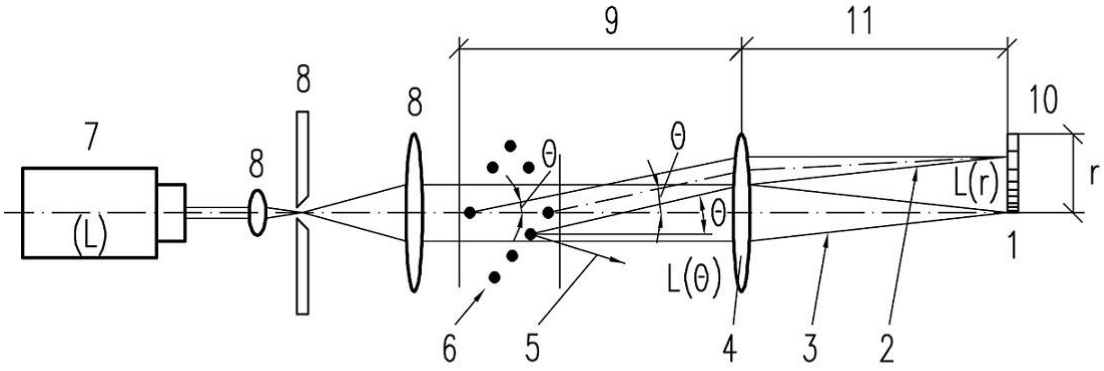
Současná difrakce na více než jedné částici má za následek superpozici difrakčních obrazců jednotlivých částic, pokud může být zanedbána difrakce mezi částicemi. V roce 1983

se společnost Sympatec stala průkopníkem při vyhodnocování distribuce velikosti pomocí parametru, který je nezávislý na modelu, a modelu nezávislého matematického algoritmu. Toho bylo dosaženo zavedením algoritmu Phillips-Twomey pro inverzní proces [35].

3.3.2 Laserová difrakční analýza

Princip spočívá v kontinuálním proudu částic vzorku celou, kterou prochází svazek laserových paprsků. Před měřením je nutné znát, o jakou látku se jedná, aby se pro ni dala vybrat vhodná metoda měření. Velikost částic pomocí Fourierovy transformace převedeme z difrakčního obrazu na distribuční křivku [36].

Metoda založena na měření úhlů rozptýlených paprsků. Hrubší částice rozptylují světlo méně než částice jemné. Tohoto je využíváno při měřené velikosti a distribuci částic.



Obr. 24: Princip laserové difrakce [37]

1) Detektor
2) Rozptýlený paprsek
3) Přímý paprsek
4) Fourierova čočka
5) Rozptýlený paprsek, nezachycený čočkou (4)
6) Soubor částic
7) Světelný zdroj laserového paprsku
8) Jednotka zpracování paprsků
9) Pracovní vzdálenost čočky (4)
10) Multisložkový detektor
11) Ohnisková vzdálenost čočky (4)

3.3.3 Granulometrická analýza

Granulometrická analýza vzorků byla provedena na zařízení Sympatec HELOS KR. Jedná se o laserový analyzátor velikosti částic. Maximální chyba přístroje je jedno procento. Použita byla metoda laserové difrakční analýzy (viz 3.3.1).

Bylo využito objektivu s označením R1 a R2. Měření bylo prováděno za sucha. Dávkovalo se malé množství materiálu lžičkou k násypce. Po zapnutí měření si přístroj pomocí vibrací postupně nadávkoval materiál.

Obr. 25: Sympatec HELOS KR – laserový analyzátor velikosti částic [38]

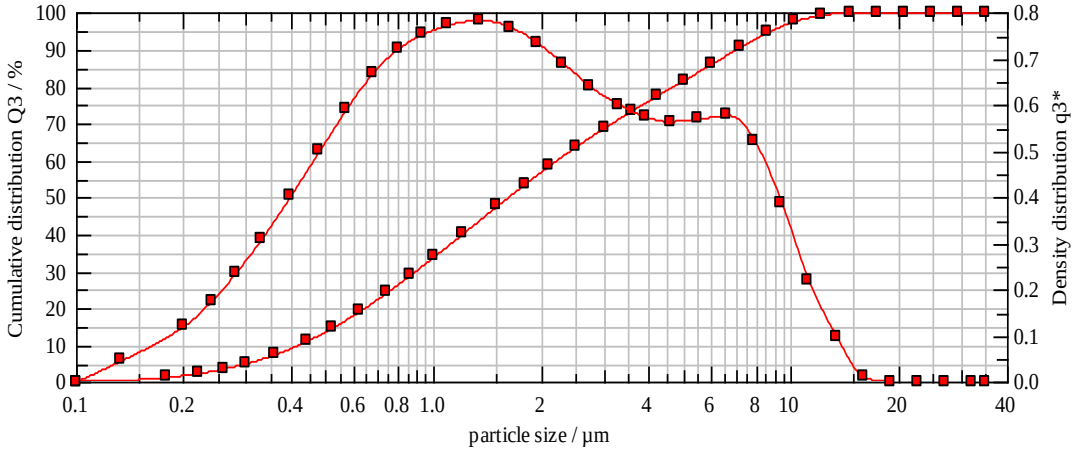
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V dané kapitole jsou popsány naměřené změny velikosti částic meliva v průběhu mletí, jedná se tedy o závislosti jemnosti zrn na mlecím čase. Také jsou zde popsány pravděpodobné děje, které vedly k ovlivnění účinnosti vybraných aditiv a jejich koncentrací na aglomeraci částic a celkové účinnosti mlecího procesu. Vybraná aditiva TEA, PEG a octan amonný jdou zde porovnány s námi vyvinutými stabilizátory mletí MSS 21 a MSS 25.

Výsledky laserové difrakční analýzy, naměřené přístrojem Sympatec HELOS KR byly přepočítány programem WINDOX 5.7.10 na frekvenční a kumulativní distribuční křivky. Granulometrické křivky pro vybraná aditiva, jejich koncentrace i s časy mletí naleznete v sekci Přílohy. Z daných dat byly pomocí MS Excel 2018 zjištěny údaje d_{10}, d_{50} *a* d_{90}. Z těchto hodnot se sestavily jednotlivé grafické závislosti.

Pro všechna vybraný aditiva byly určeny časy mletí 15, 30, 45 a 60 minut. Výjimku tvoří aditivum PEG a acetát amonný. V případě aditiva PEG nebyl předpokládán výrazný skok mezi velikostmi částic pro koncentrace, tudíž nám pro porovnání stačil čas konečný a průběžný, tudíž čas při 30 a 60 minutách. Co se týče aditiva acetát amonný, tak zde byl vynechán pro obě koncentrační řady čas 60 minut, a to z toho důvodu, že zde byl velký nárůst teploty pláště mlýna, díky skokové aglomeraci částic, což vedlo i ke zvýšení hlučnosti mlýna, díky zasekávání míchadla, tudíž v obou případech bylo měření ukončeno předčasně, aby se předešlo poškození komponentů a případného znehodnocení výsledků vysokou teplotou, kdy by docházelo ke spékání cementu.

Granulometrická křivka neboli frekvenční a kumulativní křivka, která je výsledkem granulometrického měření je zobrazena na Obr. 26. Jedná se o výstup z měření přístroje Sympatec HELOS KR.



Obr. 26: Granulometrická křivka (frekvenční a kumulativní křivka) z přístroje Sympatec HELOS KR

Obr. 27: Mlecí komora mlýna se zbytkem mlecích těles; míchadlo; mlecí komora s otvorem pro vypouštění materiálu se zbytkem zatuhlého aglomerátu

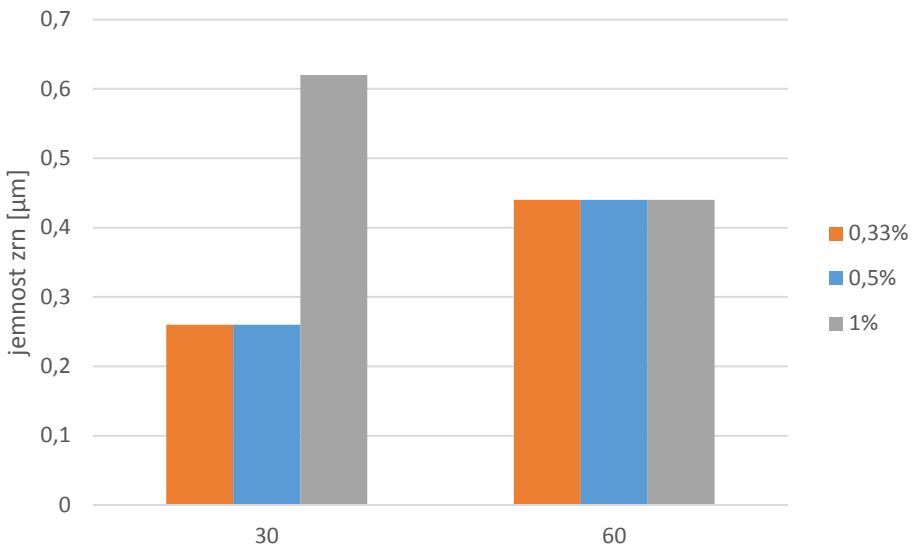
Mlecí komora mlýna, kterou lze vidět na Obr. 27 v levé části, ukazuje vrstvu mlecích těles, které zůstávaly pod míchadlem, v důsledku čehož se melivo usazovalo a aglomerovalo po dolní hraně mlecí komory, což lze pozorovat i na Obr. 28, kde se jedná o stejnou situaci, ačkoliv s absencí mlecích těles. Dále můžeme na Obr. 27 vidět tvar a provedení míchadla. V pravé části byl pro názornější ukázku odstraněn aglomerát pouze v polovině, je zde vidět, že se jednalo o jeden centimetr tlustou vrstvu.

Na Obr. 28 lze vidět aglomerát uchycený na dně mlecí komory mlýna, který vznikal důsledkem zvýšených teplot v komoře mlýna.

Obr. 28: Mlecí komora mlýna s mlecími elementy a aglomerátem

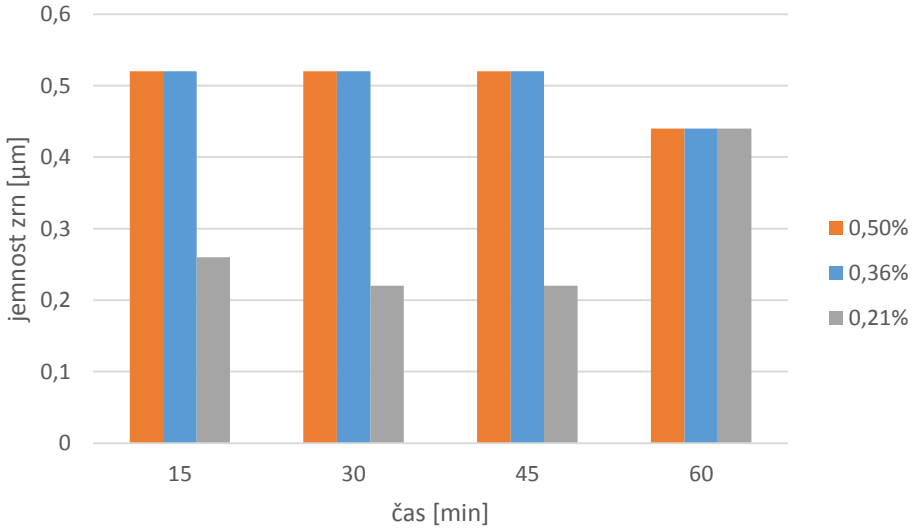
V následujících závislostech jemnosti meliva na mlecím čase pro podílovou část označenou jako d_{10}, která náleží 10 % z celkového výsledného materiálu. Jedná se o nejmenší sledovaný podíl z celku, který často kolísá i v opakovaném měření kvůli velikosti částic menších než jeden μm.

Aditivum PEG vyobrazený na Obr. 29. Zde můžeme pozorovat, že hodnoty v mlecím čase 60 minut byly totožné pro všechny zvolené koncentrační řady a to 0,44 µm. Platí to i pro mlecí čas 30 minut, kde se jedná o hodnotu 0,33 µm, výjimkou je však koncentrace 1 %, kdy je hodnota téměř dvojnásobná tedy 0,62 µm. Jelikož se jedná o vodný roztok, které nejsou vhodné v množství větším než 0,5 % celkového materiálu, může zde množství vody nepříznivě ovlivňovat reaglomeraci částic i zvyšovat vlhkost materiálu, což je nežádoucí.



Obr. 29: Závislost jemnosti meliva d_{10} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací PEG

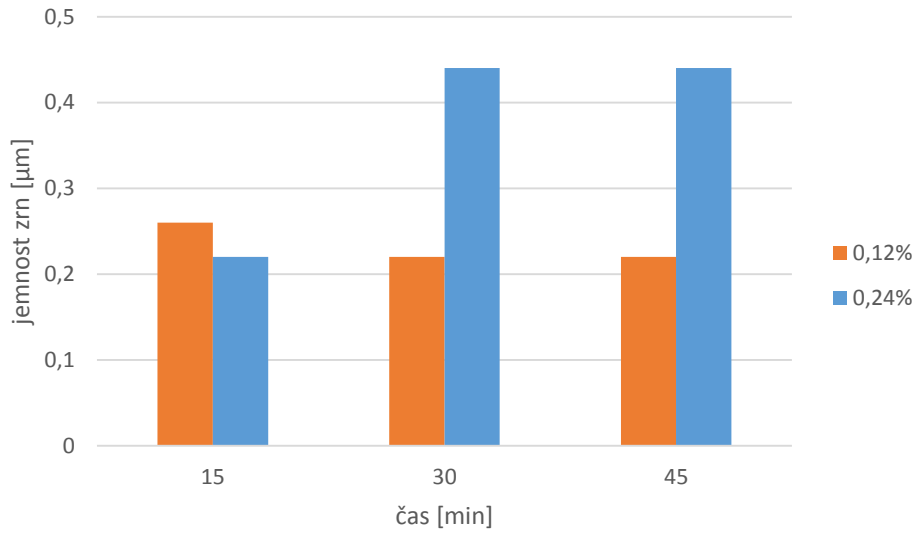
Aditivum TEA vyobrazený na Obr. 30. Zde můžeme pozorovat, že je velikost částic v časech pro koncentraci 0,36 a 0,50 % totožná. Dokonce se koncentrace nemění až do mlecího času 60 minut, kdy zaznamenává mírný pokles z konstantních 0,52 µm na 0,44 µm. Co se týče koncentrace 0,21 %, zde je velikost částic v průběhu mletí poloviční, tudíž 0,26 µm po celý čas mletí. Až v konečném čase 60 minut se podíl velikosti částic zvedá na totožný s ostatními koncentracemi a to na 0,44 µm. Tento jev může být zapříčiněný několika skutečnostmi, a to buď zvýšenou teplotou na konci mletí, nebo nižší koncentrace aditiva již nezvládala smáčet všechny nově vzniklé povrchy částic a mohlo docházet už k reaglomeraci částic.



Obr. 30: Závislost jemnosti meliva d_{10} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací TEA

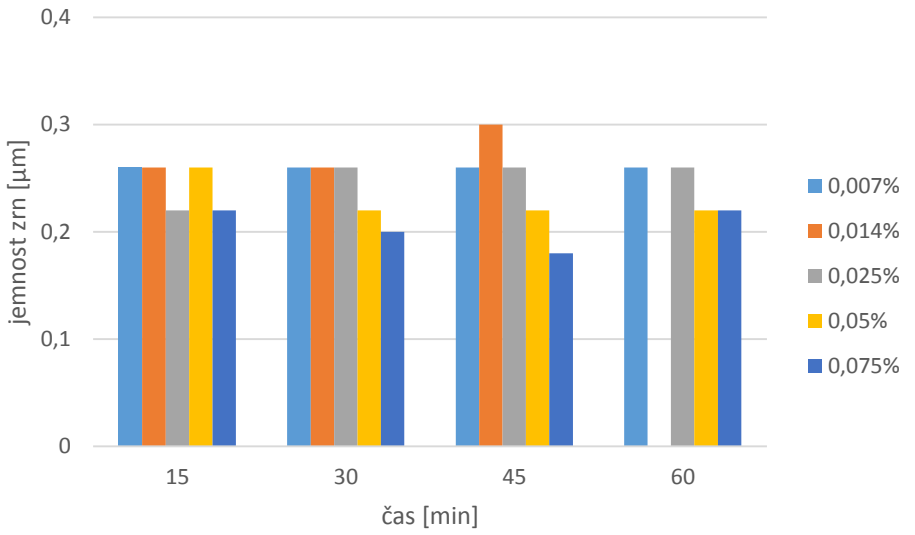
Aditivum acetát amonný vyobrazený na Obr. 31. Zde můžeme pozorovat, že při mlecím čase 15 minut se hodnoty částic pro obě koncentrace 0,12 a 0,24 % vykazují jen nepatrný rozdíl 0,26 µm a 0,22 µm. Ačkoliv pro koncentraci 0,12 % si částice po dobu mletí udržují stálou

velikost při čase 30 i 45 minut a to 0,22 µm. Pro koncentraci 0,24 %, pravděpodobně kvůli vyššímu obsahu vody v celku, je již velikost částic dvojnásobná a to 0,44 µm.



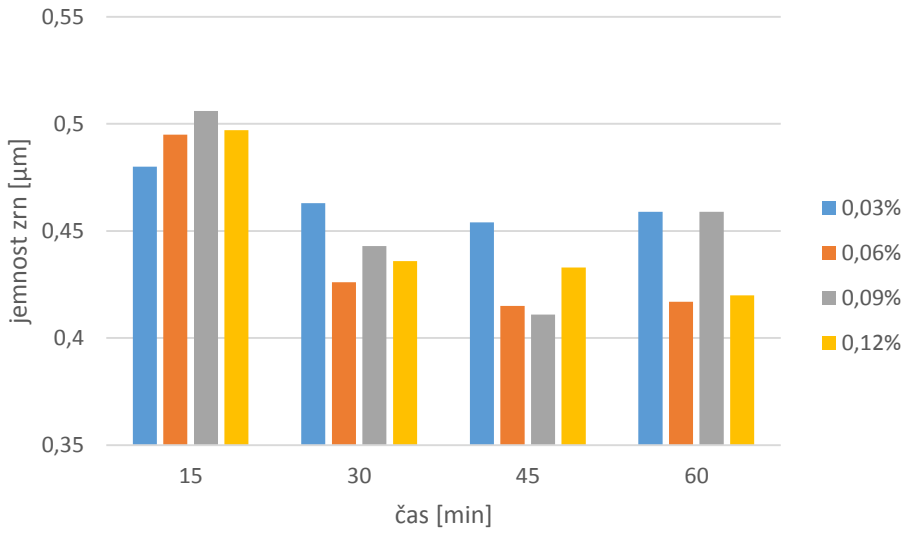
Obr. 31: Závislost jemnosti meliva d_{10} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací octanu amonného

Aditivum MSS 21 vyobrazeno na Obr. 32. Zde si můžeme povšimnout, že u koncentrace 0,014 % nebyl změřený mlecí čas 60 minut, bylo to z důvodu stejného, jaký byl uvedený při aditivu „acetát amonný“. Již při mlecím čase 45 minut můžeme pozorovat mírný nárůst částic. Koncentrační řady 0,007 a 0,025 % byly konstantní, s možnou malou výchylkou, při všech mlecích časech. Koncentrace 0,050 a 0,075 % měly průměrné hodnoty co se týče mlecích časů 15 a 60 minut. Nicméně v čase 30 a 45 minut zde byl značný pokles velikosti částic oproti ostatním koncentracím. Koncentrace 0,075 % dosáhla nejmenší zrnitosti při čase 45 minut a to 0,18 µm.



Obr. 32: Závislost jemnosti meliva d_{10} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací MSS 21

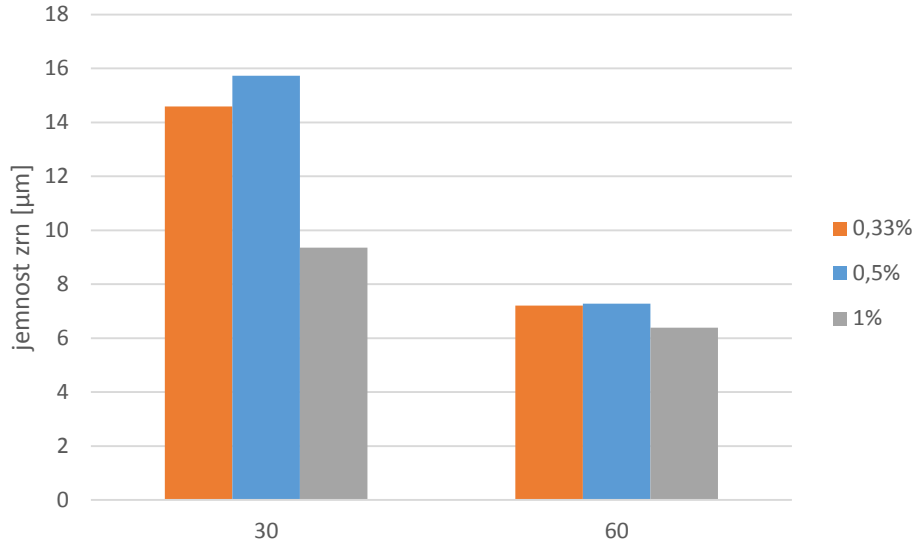
Aditivum MSS 25 vyobrazeno na Obr. 33. Zde měly koncentrační řady 0,06 a 0,12 % sestupnou tendenci v čase, delší mlecí čas znamenal menší velikost částic. Kdežto u koncentrace 0,09 % v čase 60 minut byla zaznamenána reaglomerace a tím nárůst velikosti částic. Co se týče koncentrace 0,03 %, ta byla konstantní, až na velmi nepatrné změny, po celý proces mletí.



Obr. 33: Závislost jemnosti meliva d_{10} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací MSS 25

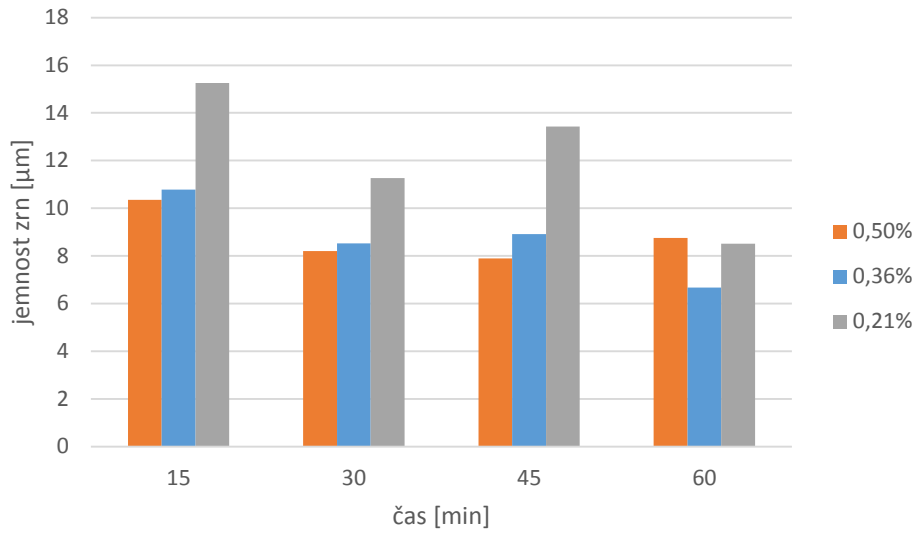
V následujících závislostech jemnosti meliva na mlecím času pro podílovou část označenou jako d_{90}, která náleží 90 % z celkového výsledného materiálu. Jedná se o největší sledovaný podíl z celku.

Na Obr. 34 můžeme pozorovat větší velikost částic při mlecím času 30 minut pro koncentrace 0,33 a 0,5 % oproti 1 %. V čase 60 minut se hodnoty pro dané tři koncentrace ustálí na obdobných hodnotách. Nicméně koncentrace 1 % vykazuje menší velikost částic o 0,80 µm.



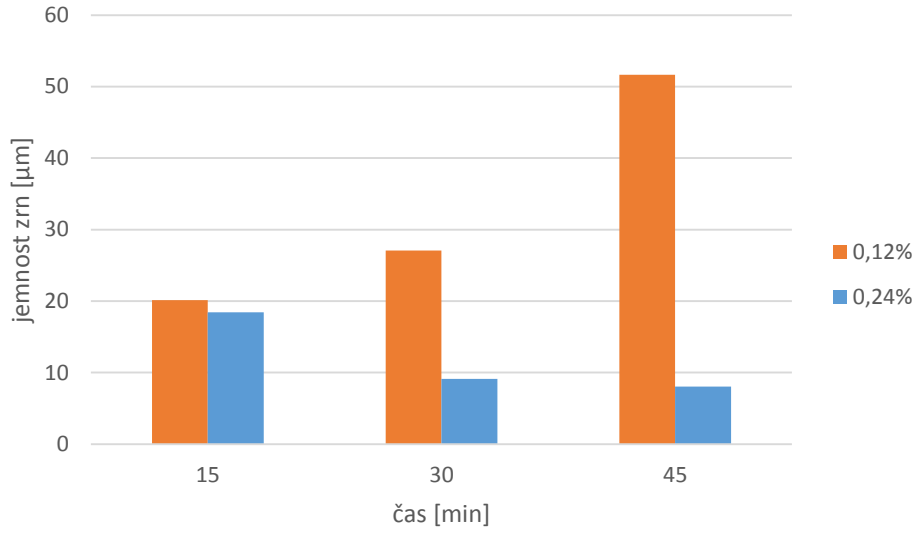
Obr. 34: Závislost jemnosti meliva d_{90} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací PEG

Na Obr. 35 se jeví koncentrace 0,50 % při časech 15,30 a 45 minut lepší volbou než koncentrace 0,36 %, ale u času 60 minut je zde velký nárůst velikosti zrn, kdežto při koncentraci 0,36 % zůstává klesající tendence velikosti částic.



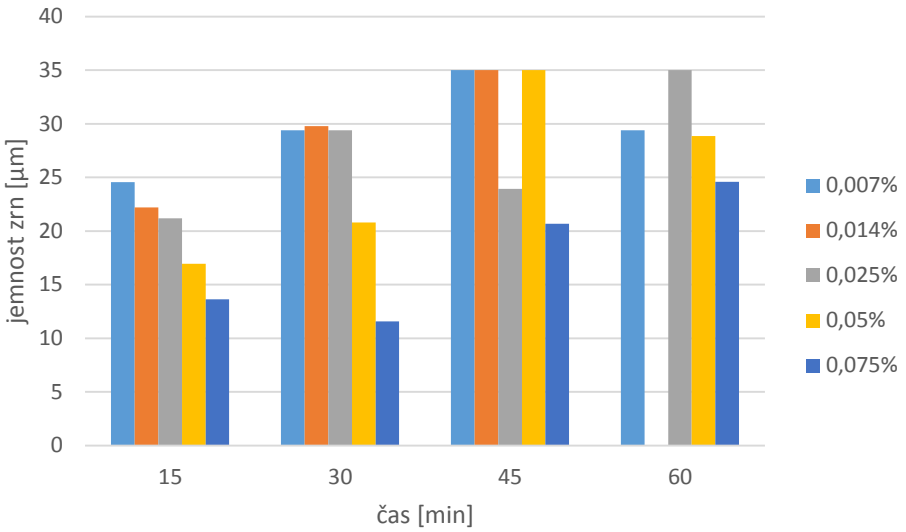
Obr. 35: Závislost jemnosti meliva d_{90} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací TEA

Na Obr. 36 koncentrace 0,12 % dosahuje velkých hodnot. Oproti tomu koncentrace 0,24 % v daných časech dosahuje průměrných hodnot.



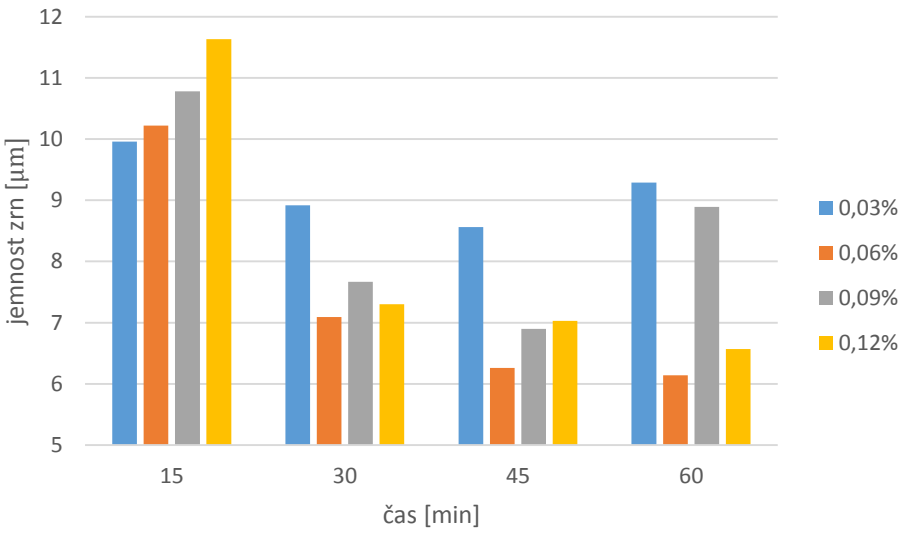
Obr. 36: Závislost jemnosti meliva d_{90} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací octanu amonného

Na Obr. 37 můžeme pozorovat, že jelikož se jedná o nízké koncentrace je zde vzestupná tendence reaglomerace částic při delších mlecích časech, což platí pro koncentrace 0,007 až 0,025 %. U koncentrace 0,075 % je sestupná tendence pouze do mlecího času 30 minut, poté již velikost částic roste.



Obr. 37: Závislost jemnosti meliva d_{90} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací MSS 21

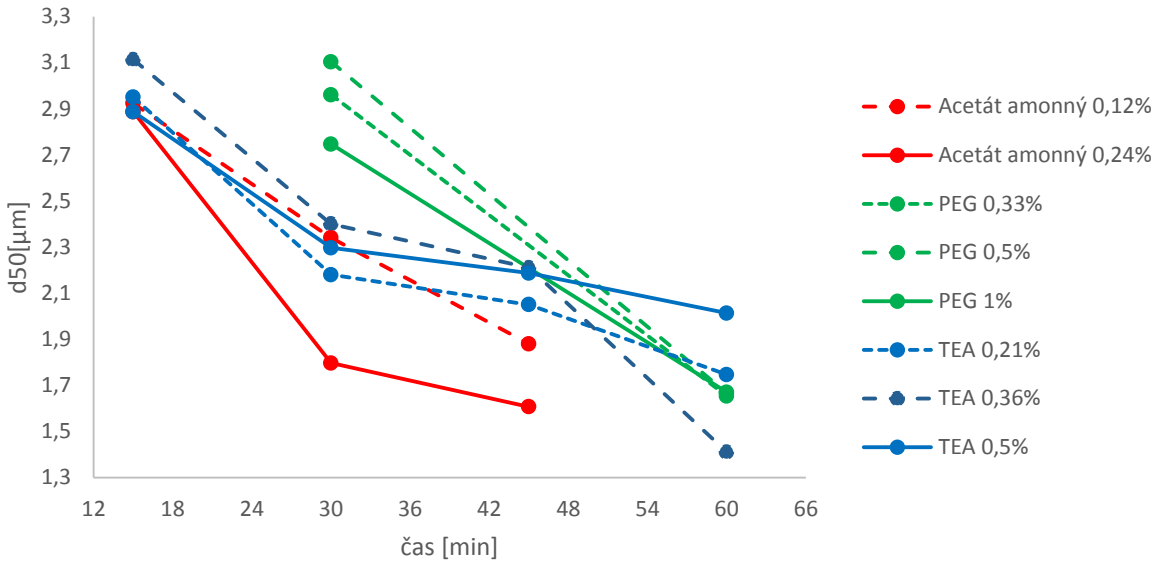
Na Obr. 38 koncentrace 0,03 a 0,09 % dosáhly nejmenších částic po 45 minutách mletí, v 60 minutě následoval nárůst velikosti částic. Co se týče koncentrace 0,06 a 0,12 %, tak zde byla postupná tendence snižování rozměrů velikosti částic až do 60 minuty.



Obr. 38: Závislost jemnosti meliva d_{90} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací MSS 25

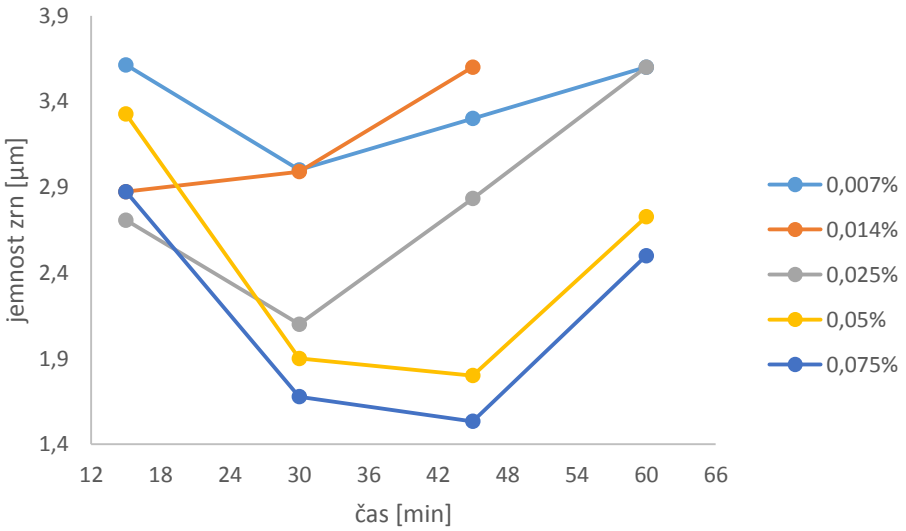
Důležitým parametrem pro zhodnocení účinnosti mletí je i hodnota d_{50} u které si porovnáme jednotlivá aditiva.

Z následujícího grafu, který lze vidět na Obr. 39, můžeme vyvodit, že aditivum „acetát amonný“ dosahoval nejnižší zrnitosti pro d_{50}, nicméně klesající tendence končila již při 45 minutách, kde dále již nebylo možné pokračovat. Tudíž ze zvolených koncentrací PEG, TEA a acetát amonný, bylo jako nejvhodnější aditivum TEA při použité koncentraci 0,36 %.



Obr. 39: Závislost jemnosti meliva d_{50} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací aditiv PEG, TEA a acetátu amonného

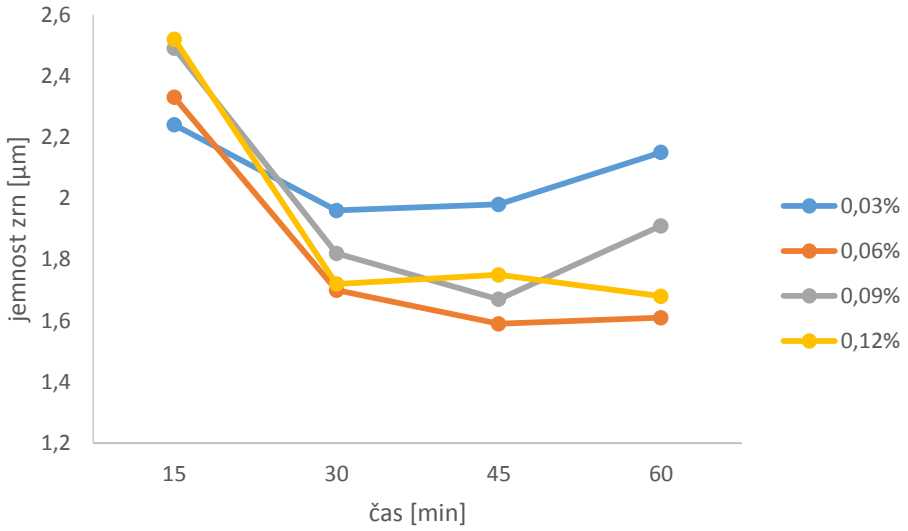
Z následujícího grafu Obr. 40 pro d_{50} aditiva MSS 21 můžeme vyvodit, že koncentrace 0,05 a 0,075 % mají obdobné tendence klesající až do času 45 minut. V čase 60 minut lze vidět u všech koncentrací nežádoucí nárůst velikosti částic, pravděpodobně zapříčiněné vyššími mlecími teplotami na konci mlecího procesu.



Obr. 40: Závislost jemnosti meliva d_{50} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací MSS 21

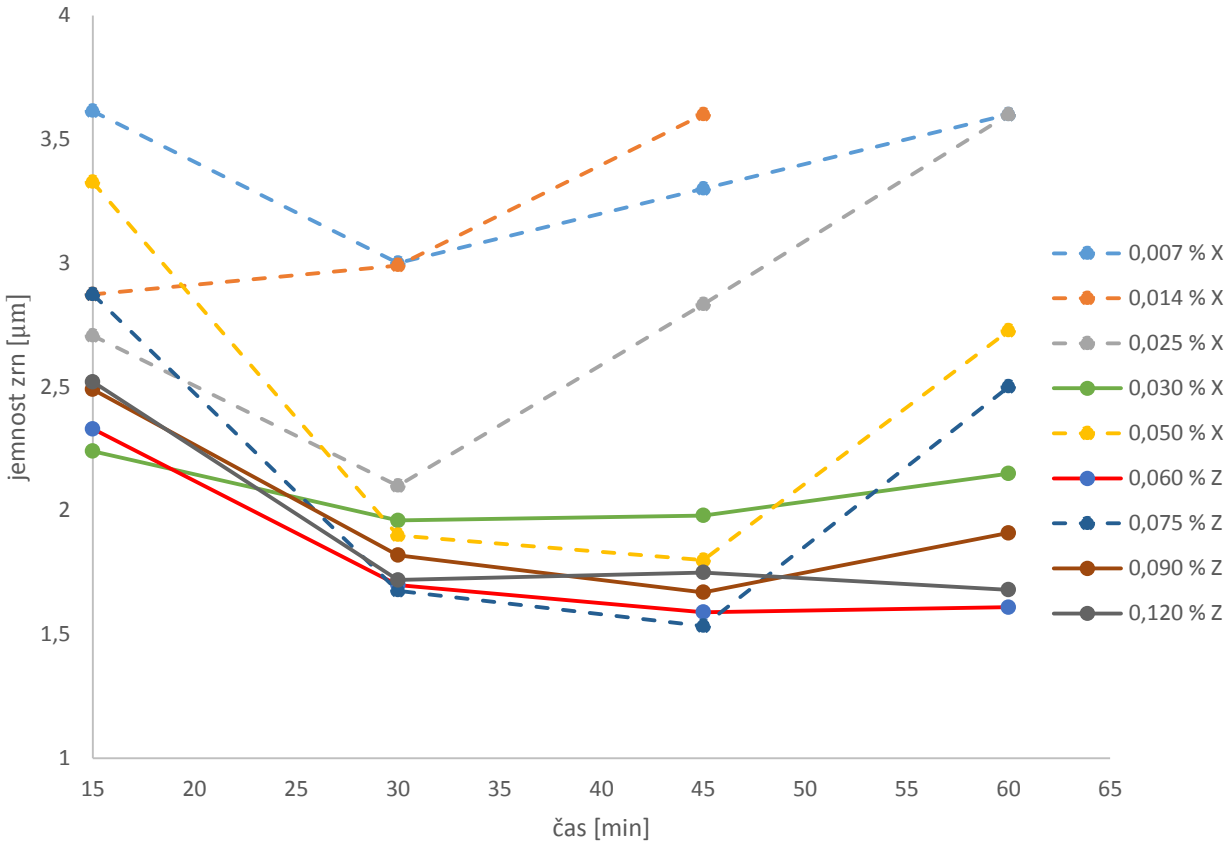
Na následujícím Obr. 41 pozorujeme novější aditivum MSS 25. Všechny vybrané koncentrace mají stejný klesající průběh do 45 minuty a menší nárůst velikosti částic při 60 minutě. Vyjímaje koncentrace 0,12 %, která již od 45 minuty nedosahuje očekávaného snížení velikosti částic. Naopak má horší výsledky nežli koncentrace 0,06 %, jak při čase 45

minut, kdy rozdíl činí 0,16 µm, tak při mlecím čase 60 minut, kde je rozdíl menší a to 0,07 µm.



Obr. 41: Závislost jemnosti meliva d_{50} na mlecím času v přítomnosti aditiva MSS 25

Na Obr. 42: Závislost jemnosti meliva d_{50} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací MSS 21 (označeno písmenem „X“) a MSS 25 (označeno písmenem „Z“) můžeme pozorovat rozdíly mezi aditivem MSS 21, které je v rámci přehlednosti grafu zobrazeno přerušovanými čarami a v legendě pouze v koncentracích s příponou X, a aditivem MSS 25, které je zobrazeno plnou čarou a v legendě označené koncentrací plus příponou Z.



Obr. 42: Závislost jemnosti meliva d_{50} na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací MSS 21 (označeno písmenem „X“) a MSS 25 (označeno písmenem „Z“)

5 ZÁVĚR

Základním parametrem, podle kterého se hodnotí účinnost mletí, zůstává velikost jednotlivých částic v melivu po dokončení mlecího procesu, jsou zde hodnoceny d_{10}, d_{50} *a* d_{90} v závislosti na čase mletí. Hodnotím zde účinnost námi vyvinutých aditiv MSS 21 a MSS25 oproti vybraným aditivům PEG, TEA a acetátu amonného.

Hodnoty d_{10} patří mezi výsledky, které jsou těžké na zpracování, či na objektivní zhodnocení, kvůli výchylkám, které tvoří velmi jemné částice. Takto jemné částice bývají i v praxi nežádoucí, jelikož se v podstatě jedná o prachový úlet, tak se takto malé částice dostanou lehce do ovzduší. Takovýto únik se v praxi běžně nezachycuje ani filtry a tím způsobí znečištění. Tento jev je nežádoucí i z energetického hlediska, kdy přicházíme o materiál, do kterého byla vložena energie na pomletí. Hodnoty d_{90} ovlivňují mechanické vlastnosti po zapracování do betonových směsí, proto jsou důležitým a sledovaným parametrem výběru zrnitosti materiálu pro následné zpracování. Pro porovnání však nebyl použit z důvodů možného ovlivnění velikosti částic z části komory mlýna pod míchadlem, kde docházelo k aglomeraci částic a usazeninám. Pro hodnocení účinnosti vybraných aditiv byl vybraný parametr d_{50}, jelikož se jedná o nejstálejší parametr, u kterého se nevyskytují velké výkyvy v měření. Pro MSS 25 se srovnává koncentrace 0,06 %, kdy je dané aditivum nejefektnější, dosahuje nejmenších velikostí částic z vybraných koncentrací.

MSS 25 vykazuje zlepšení oproti MSS 21, co se týče déletrvajícího mletí, kdy v mlecím čase 60 minut, byl u MSS 21 zaznamenám nárůst velikosti částic oproti času 45 minut pro d_{50} až o 0,9 μm. U směsi MSS 25 již k této skutečnosti docházelo již jenom mírně až o 0,2 μm. Velkou změnou byla velikost pro d_{90}, kdy pro směs MSS 21 byla nejmenší velikost částic dosažena pro koncentraci 0,075 % a to hodnota 11,56 μm, kdežto o mnoho lepší výsledky dosahovala směs MSS 25, kdy bylo dosaženo skoro poloviční hodnoty 6,14 μm.

Aditiva acetát amonný, PEG a TEA slouží k porovnání účinnosti aditiva MSS 25. Jelikož daná aditiva nelze použít v nízkých koncentrací, kterých MSS dosahuje, činí to z nich méně efektivní aditiva. Co se týče acetátu amonného, jeho modifikace mohou dosahovat účinnosti při velmi nízkých dávkách, jelikož i MSS je na bázi octanu.

Aditivum TEA při koncentraci 0,36 % dosahovalo lepšího výsledku při čase 60 minut než MSS 25 a to o 0,2 μm, což je nepatrný rozdíl. MSS 25 při mlecích časech 30, 45 a 60 minut udržovala velikost částic v rozmezí 1,6 ─ 1,7 μm, což z ní činí efektivnější aditivum i z toho důvodu, že stačí koncentrace 0,06 %, což odpovídá šestině množství aditiva TEA.

Jak je z našich experimentů zřejmé, námi navržená aditiva připravená k patentovému řízení, snesou srovnání s běžně používanými aditivy, který jsme měli možnost sledovat. Bylo by velmi účelné jednání s výrobci „mlecích přísad“ vyráběných pro potřeby cementářského průmyslu, například americká firma Grace a jiné firmy, abychom mohli oficiálně a regulérně porovnat naše výrobky s výrobky komerčními a případně s těmito firmami spolupracovat na vývoji nových mlecích aditiv.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1]Richter, J., Stehlík, P., Svěrák, T.: Chemické inženýrství I. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2004. ISBN 80-214-2568-7.

[2] Raschman, P.: Procesy a zariadinia: Zdrobnovanie [online]. Technická univerzita v Košiciách, Fakulta hutnictví, 2006 [cit. 2019-03-22]. Dostupné z: http://web.tuke.sk/hf-kk/Keramika/PZVZVM/5_Zdrobnovanie.pdf

[3] MEDEK, Jaroslav. Mechanické pochody. Brno: FS VUT, 1991, 187 s. ISBN 80-214-0277-6

[4]Tichánek, F., Botula, J., Řepka, V.: Mineral processing, 1st ed. Ostrava: VŠB – TechnicalUniversity of Ostrava, 2005. ISBN 80 – 248 – 0813 – 7.

[5] TANAKA, Tatsuo. Comminution Laws. Several Probabilities. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development [online]. 1966, 5(4), 353-358 [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1021/i260020a001. ISSN 0196-4305. Dostupné z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i260020a001

[6] AUSTIN, L.G. A commentary on the Kick, Bond and Rittinger laws of grinding. Powder Technology [online]. 1973, 7(6), 315-317 [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1016/0032-5910(73)80042-7. ISSN 00325910. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032591073800427

[7] AUSTIN, L., K. SHOJI, V. BHATIA, V. JINDAL, K. SAVAGE a R. KLIMPEL. Some Results on the Description of Size Reduction as a Rate Process in Various Mills. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development [online]. 1976, 15(1), 187-196 [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1021/i260057a032. ISSN 0196-4305. Dostupné z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i260057a032

[8] KAPUR, P.C. a D.W. FUERSTENAU. Energy-size reduction "laws" revisited. International Journal of Mineral Processing[online]. 1987, 20(1-2), 45-57 [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1016/0301-7516(87)90016-0. ISSN 03017516. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0301751687900160

[9] Barley, R.W.: Mineral comminution circuits: Their Operation and Optimisation T.J. Napier-Munn, S. Morell, R.D. Morrison and T. Kojovic Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, Queensland, Australia. 1996. Price Aus$85. 413 pps. ISBN 0 646 28861 X. Minerals Engineering [online]. Elsevier Ltd, 1997, 10(3), 349-350 [cit. 2019-03-21]. DOI: 10.1016/S0892-6875(97)00011-3. ISSN 0892-6875.

[10] Andrejev,C.E., Perov,V.AA., Zverevič,V.V.: Droblenije, izmělčenije i grochočenije poleznych iskopajemych. Moskva, Nedra, 1980

[11] Malvern Instruments LTD. Zeta potencial: An introduction in 30 minutes. [online]. [cit.2019-03-24]. Dostupné z: http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000734/$file/MRK654-01%20An%20Introduction%20to%20Zeta%20Potencial%20v3.pdf

[12] Svěrák, T.: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Technika v technologiích silikátů a makromolekulárních látek. Brno, 2005.

[13] Svěrák, T.: Zpracování práškovitých materiálů. In:Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. [elearningové texty].2010

[14] Svoboda, L.: Granulometrie částicových plniv pro vytvrditelné kompozity. Chema magazin, 2010. číslo 4, pp.11–13.Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHXX_4_cl2.pdf
[15] Koplík, J.: Sklo, keramika a pojiva. In:Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. [elearningové texty].2016
[16] Šoukal, F.: Speciální technologie maltovin. In:Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. [elearningové texty].2019
[17] Neville A. M.: Properties of concrete.John Wiley & sons, 1997. 4. Ed. ISBN 0 – 582 – 23070 – 5.
[18] Magistri, M., Recchi, P.: Grinding aids for high performance cements, Cement Additives Division, Italie, 2010. 7p. Dostupné z: http://www.mapei.com/dam/Pdf/Mapei_Paper_ICR_Sept – 2010.pdf
[19] Svěrák, T., Baker, J.G., Kozdas, O.: Efficiency of grinding stabilizers in cement clinker processing, Minerals, Engineering 43 – 44, 2013, pp. 52 – 57.
[20] Cheung, J., H., Gartner, E., M.: *Grinding aid composition and cement product*. Dostupné také z: http://www.google.com/patents/US5429675
[21] Jirásek, J., Vavro, M.: Nerostné suroviny a jejich využití Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava 2008. ISBN 978 – 80 – 248 – 1378 – 3. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#cementy
[22] ČSN EN 197-1 ED. 2. Cement ─ Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. 2. Praha Úřad pro technicku normalizaci, metrologii a státni zkušebníctví, 2012.
[23] Beňo, D.: Aktivační systémy mletí slínku. Brno: VUT, 2002, 56 s.
[24] BREITUNG-FAES, Sandra a Arno KWADE. *Nanoparticle-production in stirred media mills.* Institute for Particle Technology, Technology University of Braunschweig, 2007
[25] SALVE, Pournimy Abhijit. Efficiency of surfactants In Pigment Dispersion. Chemarc [online]. Mumbai: Trademill Technologies Pvt., 2017 [cit. 2019-03-12]. Dostupné z: https://www.chemarc.com/content/article/efficiency-of-surfactants-in-pigment-dispersion/59c35c283466f773a97cd819
[26] ŠULEKOVÁ, Nikola. Změny některých fyzikálních vlastností vodné suspenze korundového prášku v průběhu ultrajemného mletí. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2018.
[27] GOODWIN, James W. Colloids and interfaces with surfactants and polymers: an introduction. 1. Hoboken, NJ: J. Wiley, c2004. ISBN 0470841435
[28] TARAFDAR, J.C. Nanotechnology in Soil Science. ResearchGate [online]. Central Arid Zone Research Institute (CAZRI): J.C.Tarafdar, 2015 [cit. 2019-03-12]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Zeta-Potential-of-a-particle-with-negative-surface-charge_fig9_292539409
[29] Viskosity of Newtonian and non-Newtonian Fluids. Rheosense [online] 2016 [cit.2019-03-19]. Dostupné z: https://www.rheosense.com/applications/viscosity/newtonian-non-newtonian

[30] HERAINOVÁ, Marcela. Příprava pracovních směsí a tvarování keramických výrobků. Praha: Silikátový svaz, 2003. Učebnice pro střední odborné školy (Silikátový svaz). ISBN isbn:80-903113-8-5

[31] KOZDAS, Ondřej. *Aktivátory mletí*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2013.

[32] Zhao, J., Wang, D., Wang, X., Liao, S.: Characteristics and Mechanism of Modified Triethanolamine as Cement Grinding Aids. Journal of Wuhan University of Technology-Mater.Sci.Ed.2015. vol.30, Issue 1, pp. 134 – 141. Dostupné z: http://link.springer.com/article/10.1007/s11595 – 015 – 1114 – 9

[33] *Sigma-aldrich Co.LLC* [online]. [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/a1542?lang=en®ion=CZ

[34] Kejík, P.: Kinetika vzniku ultrajemných částic meliva při expozici v dezintegračním systému. Brno, 2012. 82s., 19s. príloh. Diplomová práce na Ústave chemie materiálů Fakulty chemické. Vedoucí práce doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

[35] Particle size analysis with laser diffraction method. *Sympatec* [online]. Germany: Sympatec, 2004 [cit. 2019-03-28]. Dostupné z: https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/glossary/laser-diffraction/

[36] Chemické listy: Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek a jejich omezení [online]. 2014, 50–55s (108) [cit. 2019-04-11]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_01_50-55.pdf

[37] Suvis: Laser diffraction metods [online]. [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: http://suvis-gmbh.de/en/messtechnik/beugungsspektrometer/

[38] Laserový analyzátor velikosti částic: SYMPATEC HELOS KR. In: Centrum materiálového výzkumu [online]. 2011 [cit.2019-04-18]. Dostupné z: http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganickych-pojiv/laserovy-analyzator-velikosti-castic/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PEG	Polyethylenglykol
TEA	Triethanolamin
C_3S	Alit (trikalciumsilikát)
C_2S	Belit (dikalciumsilikát)
C_3A	Trikalciumaluminát
C_4AF	Brownmillerit (tetrakalciumaluminoferit)
m_{vmt}	hmotnost všech mlecích těles
m_{mt}	hmotnost mlecího tělesa
d_{mt}	průměr mlecího tělesa
$\rho_{slínku}$	hustota slínku
N_{vmt}	počet mlecích těles
V_{mt}	objem mlecího tělesa
V_{vmt}	objem všech mlecích těles
V_p	objem mlýna do výše plnění
$V_{\varnothing}$	prázdný prostor mezi mlecími tělesy
$m_{slínku}$	hmotnost meliva pro vsázku
ζ	Zeta

8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Granulometrická závislost vzorku PEG (0,33%) v čase 30 minut

Příloha 2: Granulometrická závislost vzorku PEG (0,33%) v čase 60 minut

Příloha 3: Granulometrická závislost vzorku PEG (0,5%) v čase 30 minut

Příloha 4: Granulometrická závislost vzorku PEG (0,5%) v čase 60 minut

Příloha 5: Granulometrická závislost vzorku PEG (1%) v čase 30 minut

Příloha 6: Granulometrická závislost vzorku PEG (1%) v čase 60 minut

Příloha 7: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,21%) v čase 15 minut

Příloha 8: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,21%) v čase 30 minut

Příloha 9: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,21%) v čase 45 minut

Příloha 10: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,21%) v čase 60 minut

Příloha 11: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,36%) v čase 15 minut

Příloha 12: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,36%) v čase 30 minut

Příloha 13: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,36%) v čase 45 minut

Příloha 14: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,36%) v čase 60 minut

Příloha 15*:* Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 15 minut

Příloha 16: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 30 minut

Příloha 17: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 45 minut

Příloha 18: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 60 minut

Příloha 19: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,12%) v čase 15 minut

Příloha 20: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,12%) v čase 30 minut

Příloha 21: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,12%) v čase 45 minut

Příloha 22: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,24%) v čase 15 minut

Příloha 23: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,24%) v čase 30 minut

Příloha 24: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,24%) v čase 45 minut

Příloha 25: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,007%) v čase 15 minut

Příloha 26: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,007%) v čase 30 minut

Příloha 27: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,007%) v čase 45 minut

Příloha 28: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,007%) v čase 60 minut

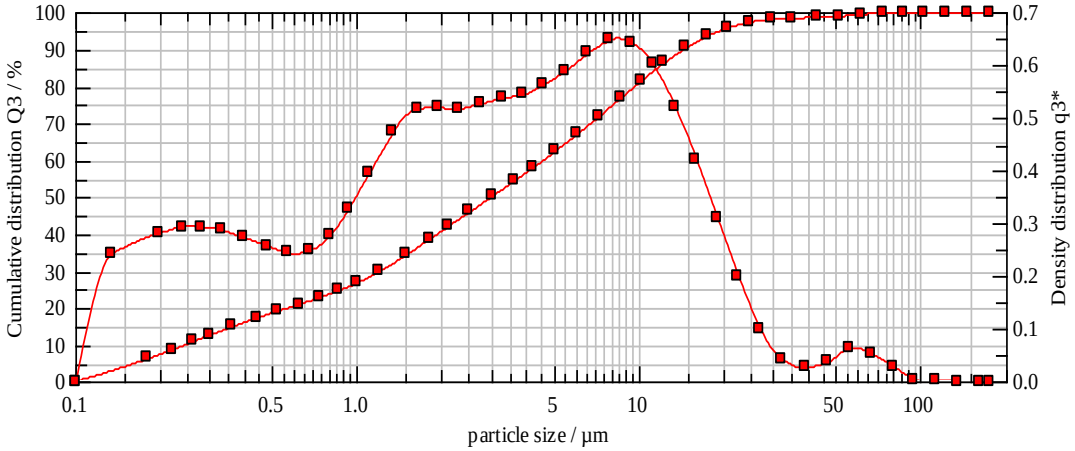
Příloha 29: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,014%) v čase 15 minut

Příloha 30: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,014%) v čase 30 minut

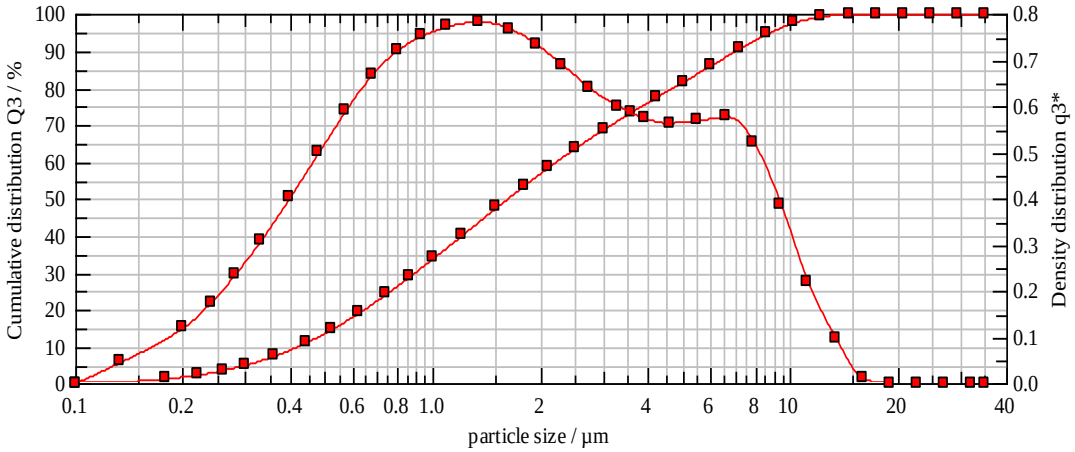
Příloha 31: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,014%) v čase 45 minut

Příloha 32: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,025%) v čase 15 minut
Příloha 33: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,025%) v čase 30 minut
Příloha 34: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,025%) v čase 45 minut
Příloha 35: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,025%) v čase 60 minut
Příloha 36: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,05%) v čase 15 minut
Příloha 37: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,05%) v čase 30 minut
Příloha 38: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,05%) v čase 45 minut
Příloha 39: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,05%) v čase 60 minut
Příloha 40: : Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,075%) v čase 15 minut
Příloha 41: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,075%) v čase 30 minut
Příloha 42: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,075%) v čase 45 minut
Příloha 43: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,075%) v čase 60 minut
Příloha 44: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,03%) v čase 15 minut
Příloha 45: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,03%) v čase 30 minut
Příloha 46: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,03%) v čase 45 minut
Příloha 47: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,03%) v čase 60 minut
Příloha 48: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,06%) v čase 15 minut
Příloha 49: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,06%) v čase 30 minut
Příloha 50: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,06%) v čase 45 minut
Příloha 51: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,06%) v čase 60 minut
Příloha 52: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,09%) v čase 15 minut
Příloha 53: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,09%) v čase 30 minut
Příloha 54: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,09%) v čase 45 minut
Příloha 55: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,09%) v čase 60 minut
Příloha 56: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,12%) v čase 15 minut
Příloha 57: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,12%) v čase 30 minut
Příloha 58: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,12%) v čase 45 minut
Příloha 59: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,12%) v čase 60 minut

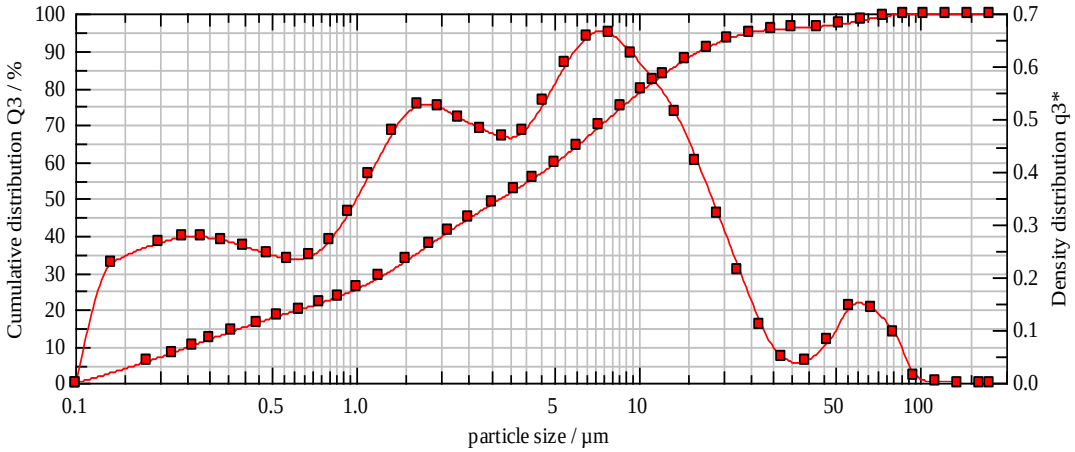
9 PŘÍLOHY



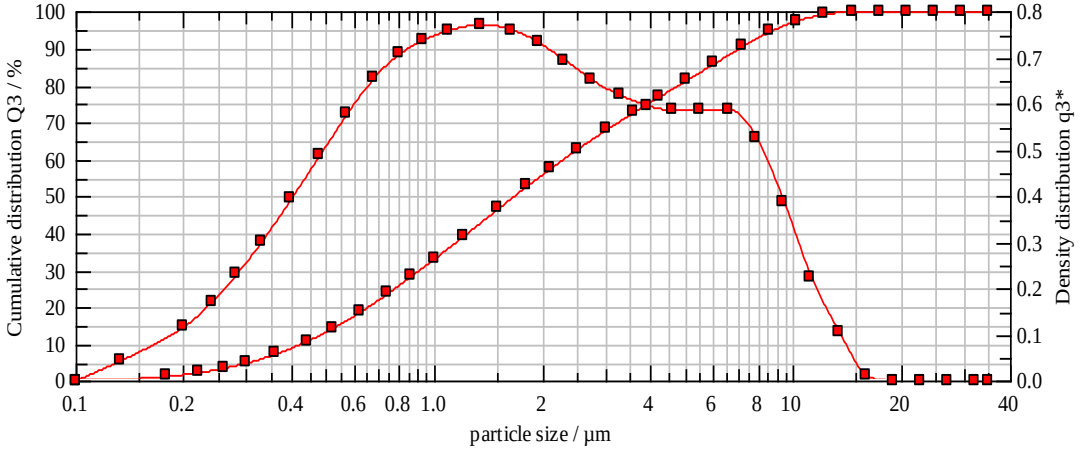
Příloha 1: Granulometrická závislost vzorku PEG (0,33%) v čase 30 minut



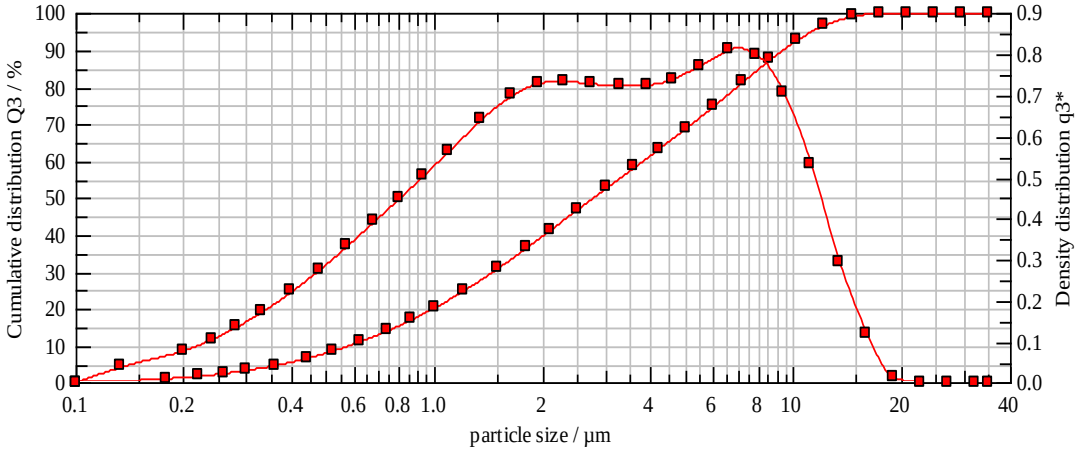
Příloha 2: Granulometrická závislost vzorku PEG (0,33%) v čase 60 minut



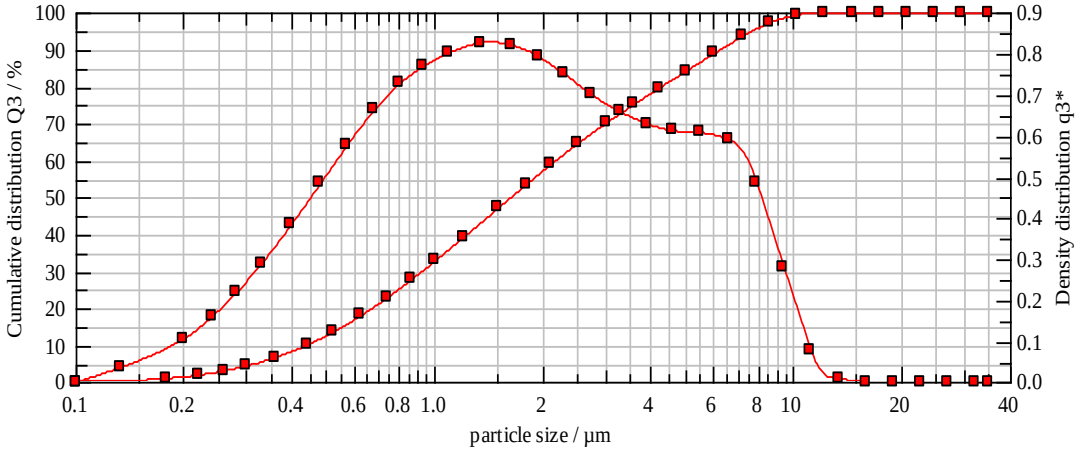
Příloha 3: Granulometrická závislost vzorku PEG (0,5%) v čase 30 minut



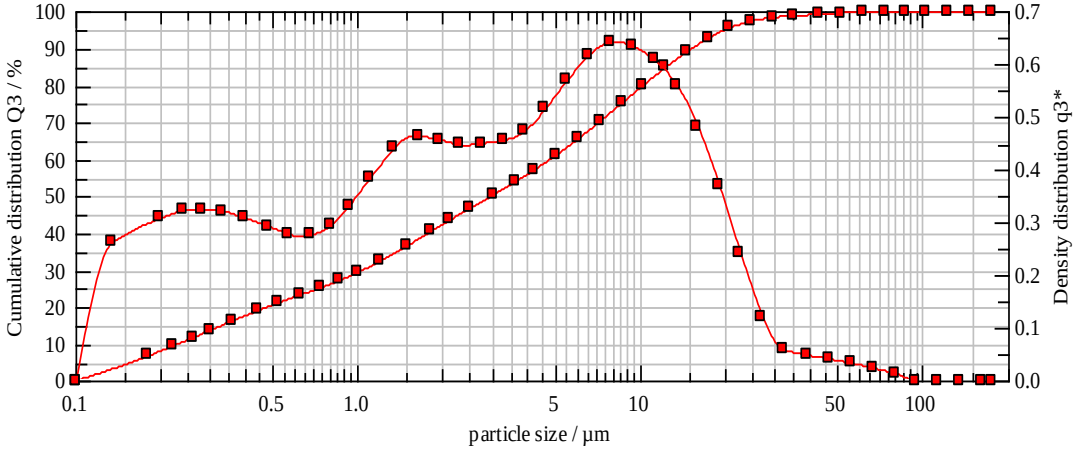
Příloha 4: Granulometrická závislost vzorku PEG (0,5%) v čase 60 minut



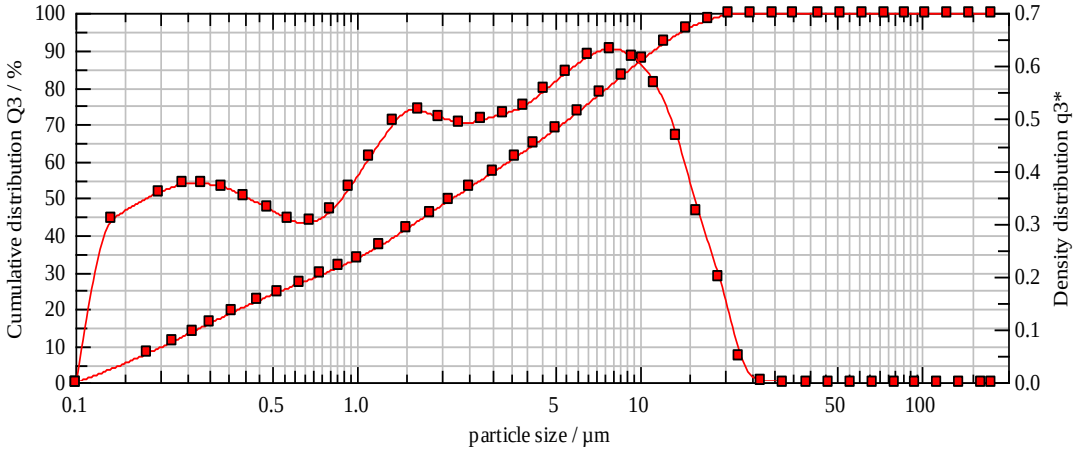
Příloha 5: Granulometrická závislost vzorku PEG (1%) v čase 30 minut



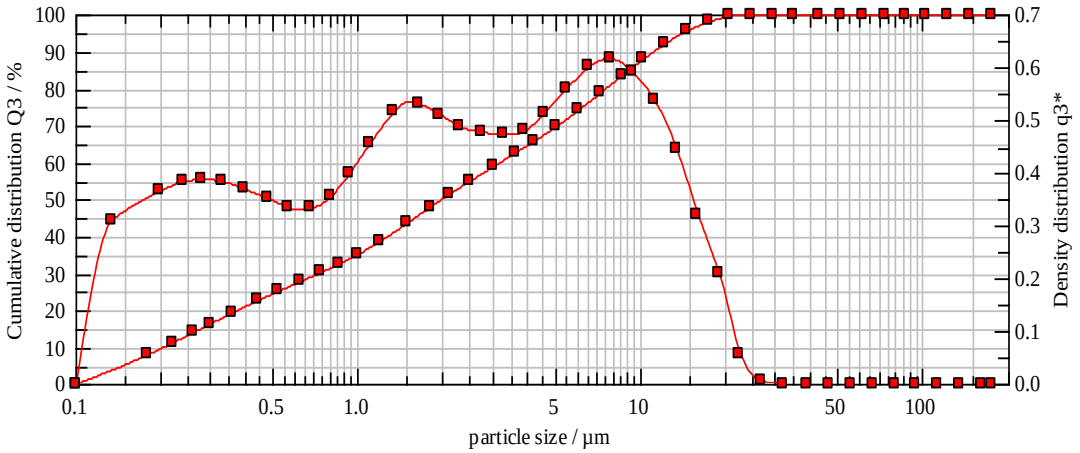
Příloha 6: Granulometrická závislost vzorku PEG (1%) v čase 60 minut



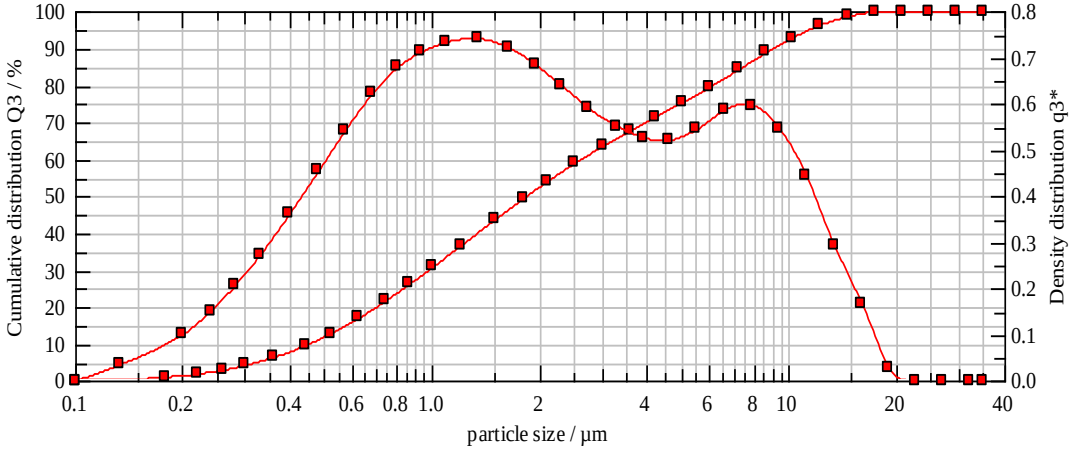
Příloha 7: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,21%) v čase 15 minut



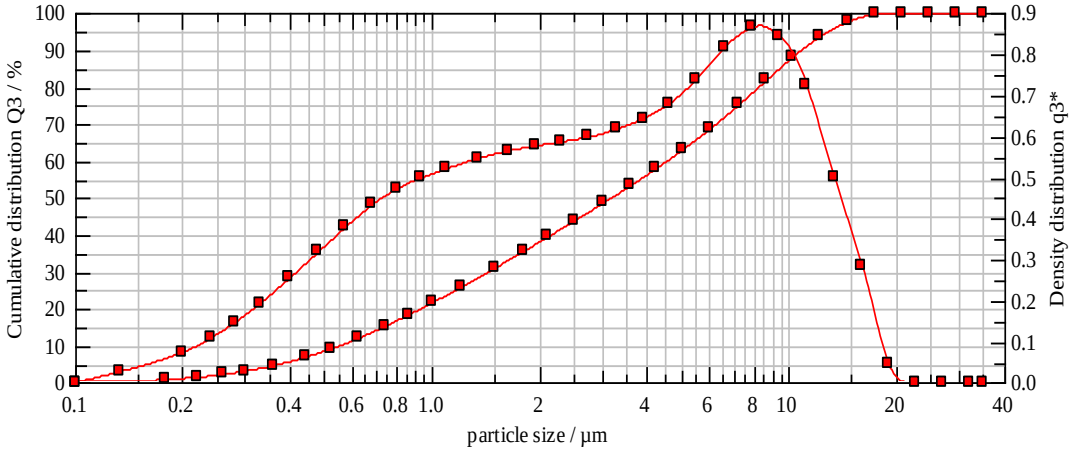
Příloha 8: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,21%) v čase 30 minut



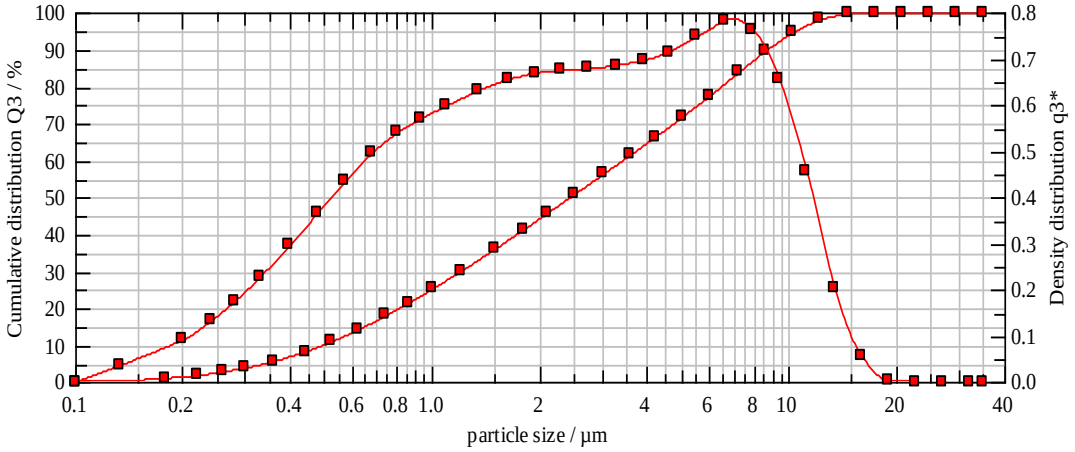
Příloha 9: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,21%) v čase 45 minut



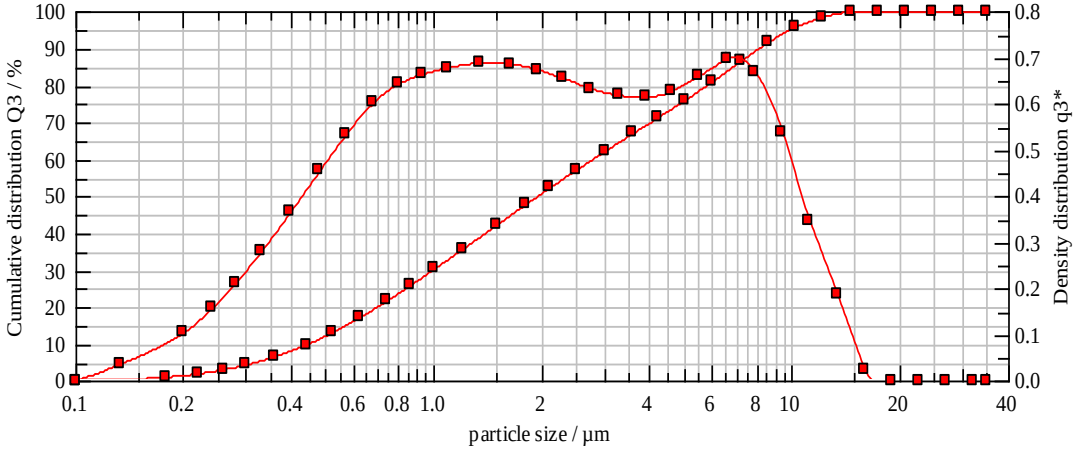
Příloha 10: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,21%) v čase 60 minut



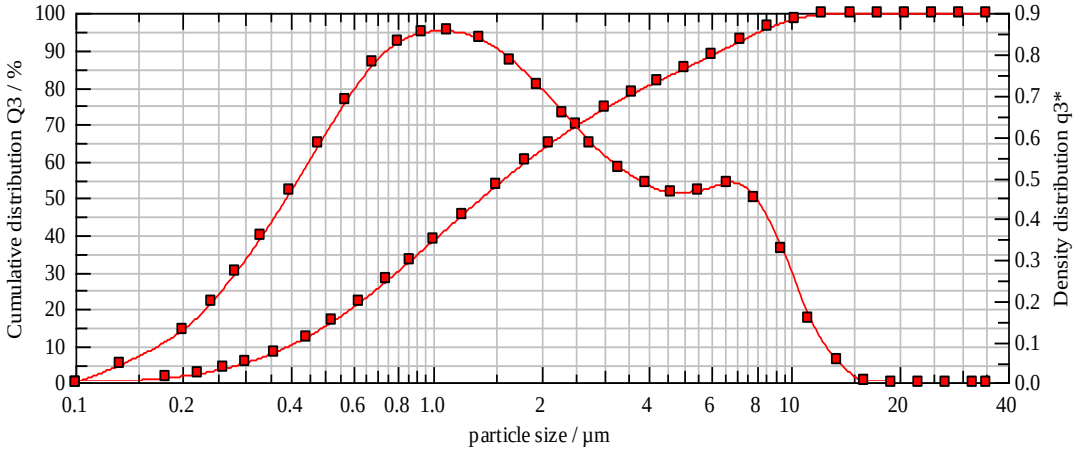
Příloha 11: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,36%) v čase 15 minut



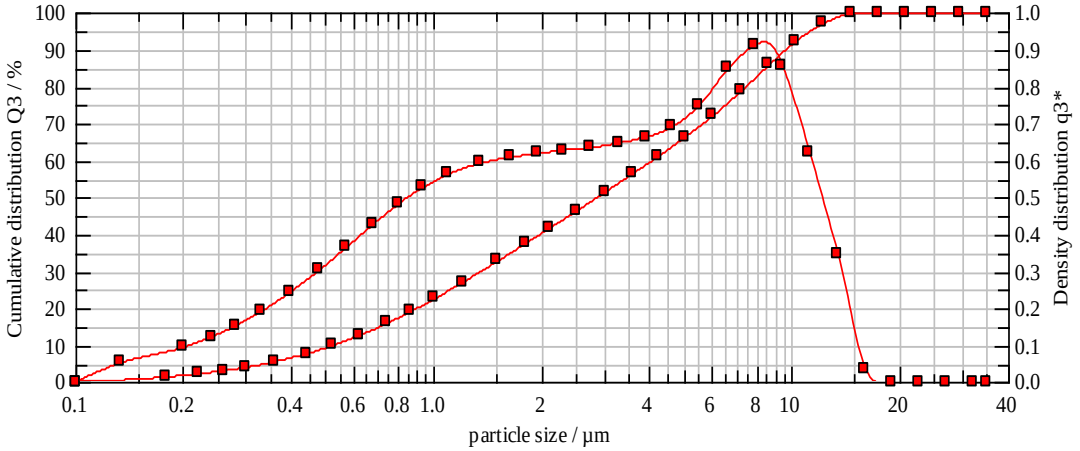
Příloha 12: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,36%) v čase 30 minut



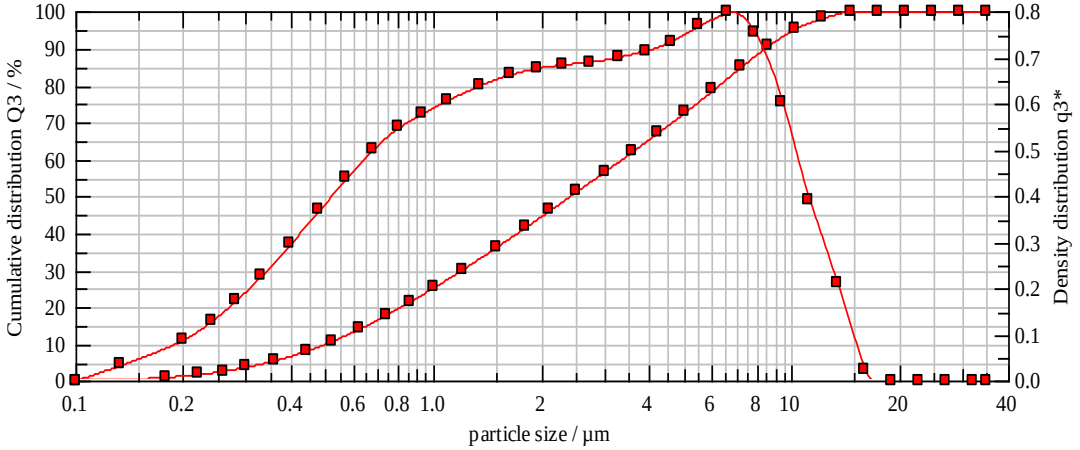
Příloha 13: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,36%) v čase 45 minut



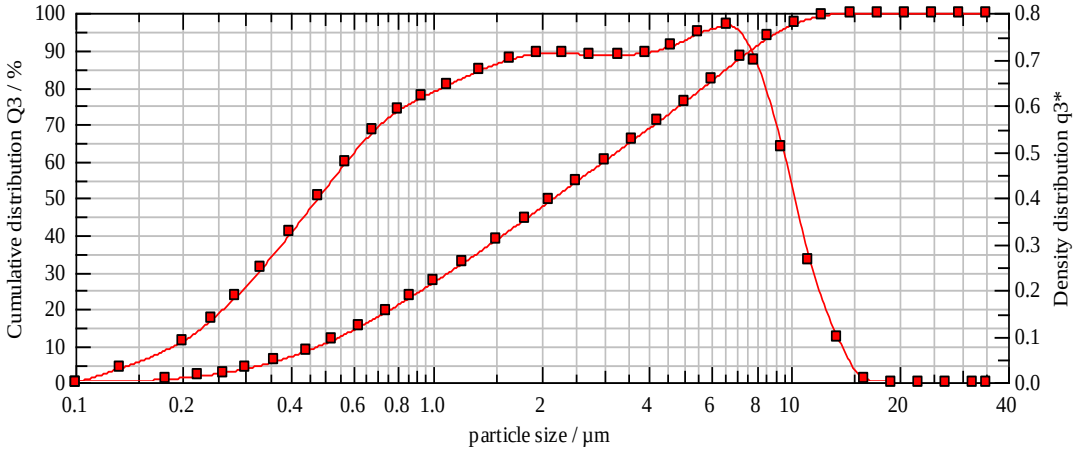
Příloha 14: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,36%) v čase 60 minut



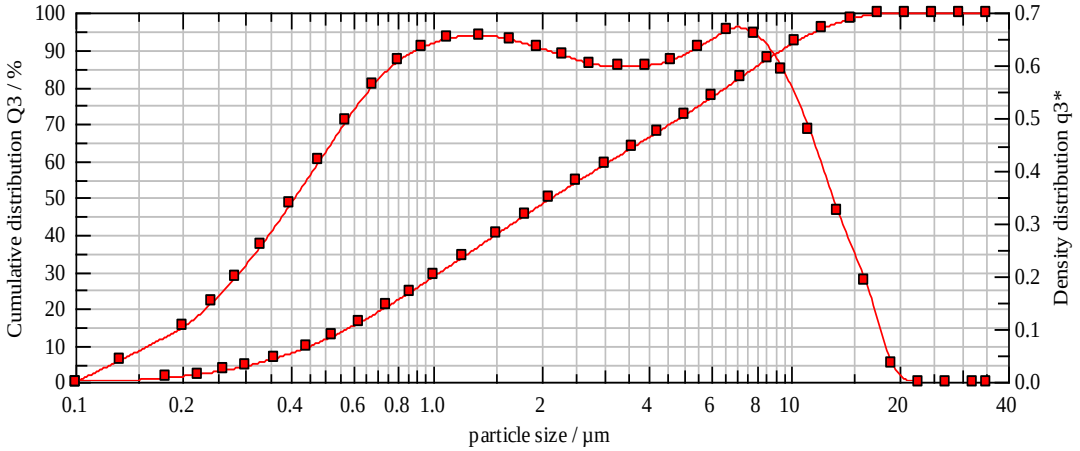
*Příloha 15***:** *Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 15 minut*



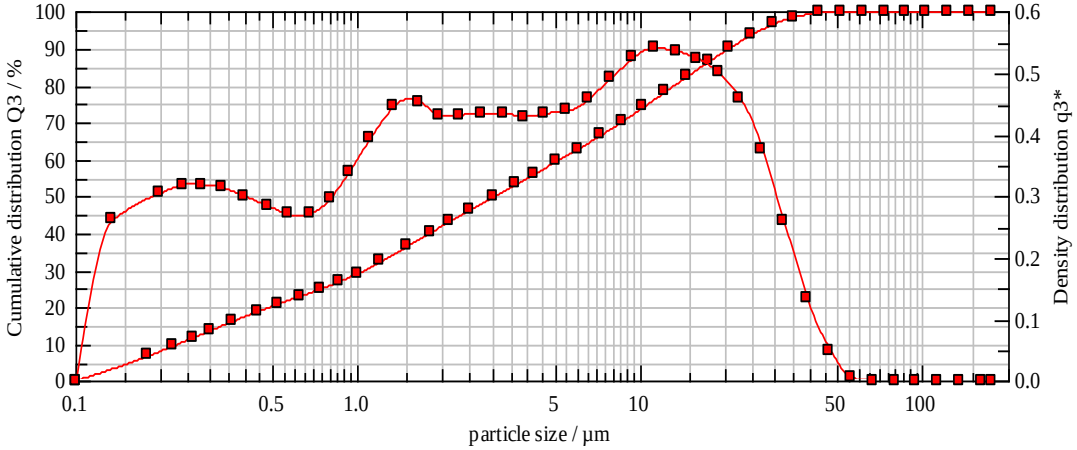
Příloha 16: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 30 minut



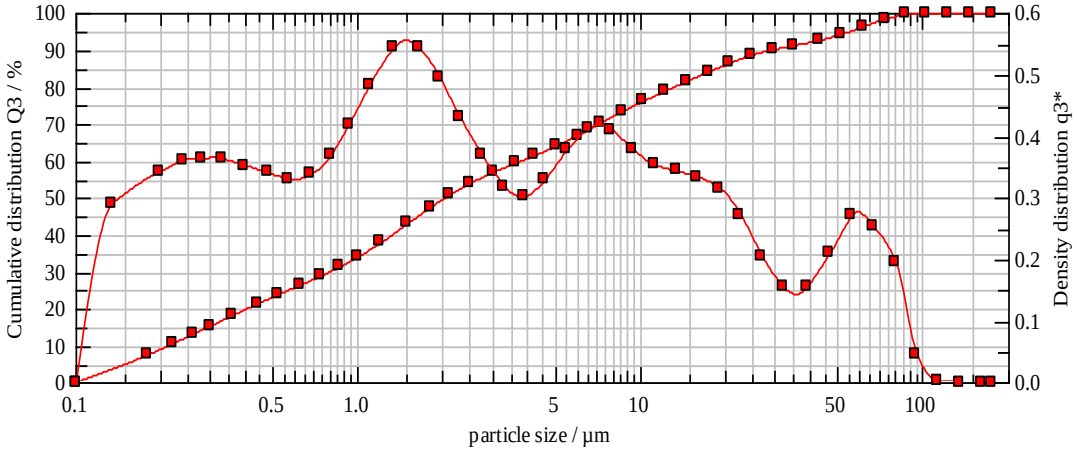
Příloha 17: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 45 minut



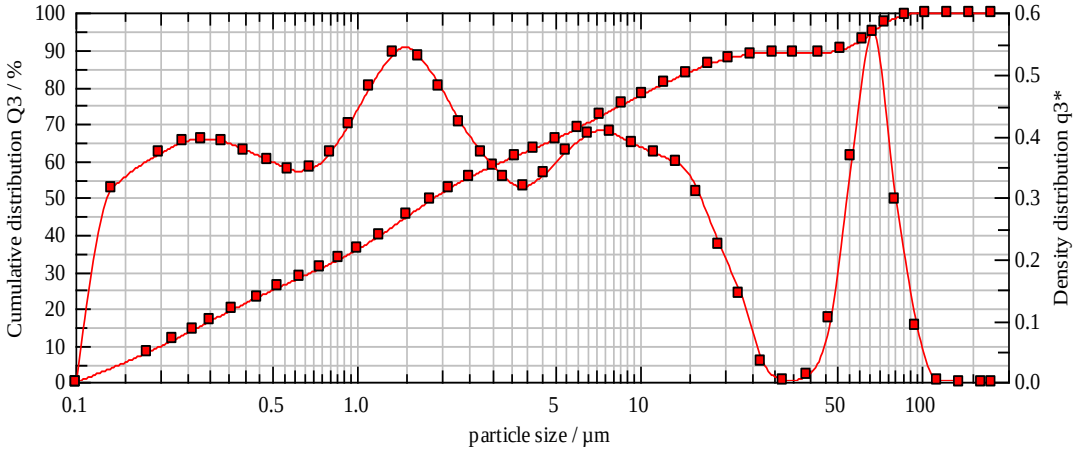
Příloha 18: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 60 minut



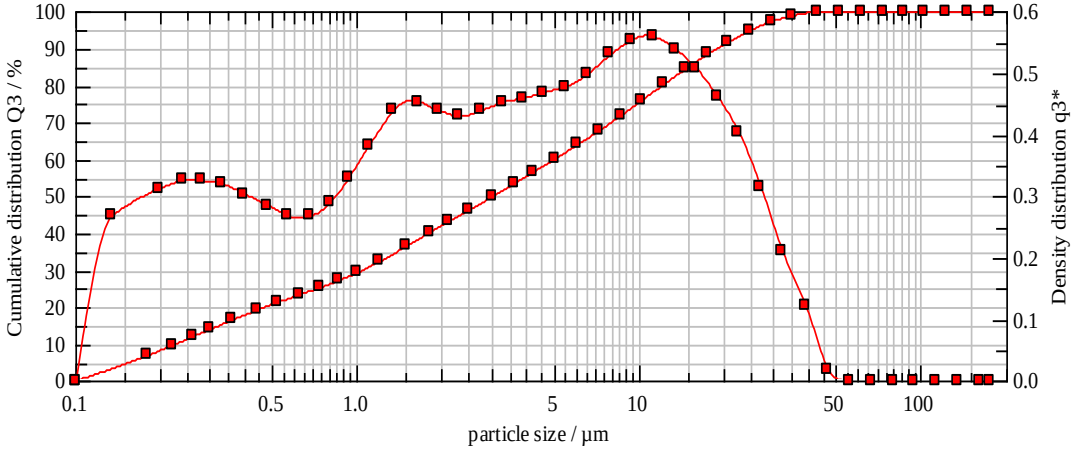
Příloha 19: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,12%) v čase 15 minut



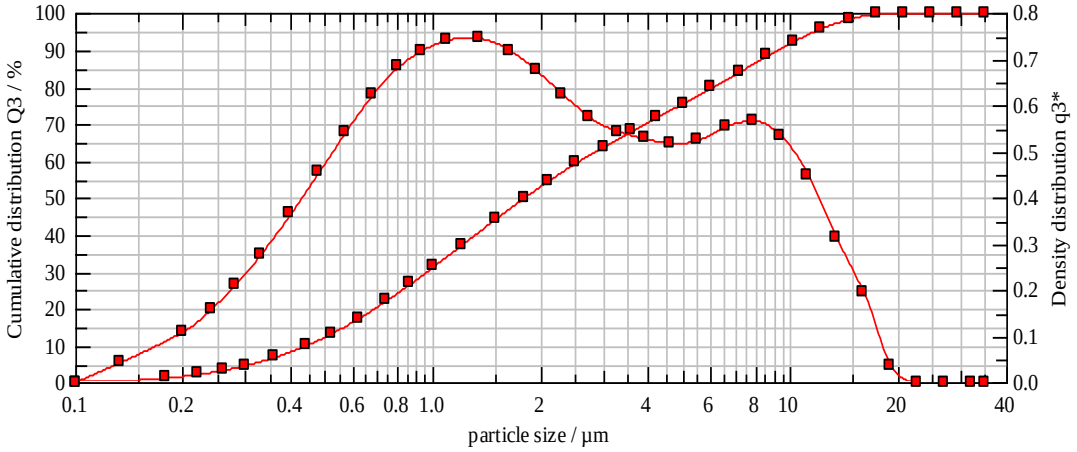
Příloha 20: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,12%) v čase 30 minut



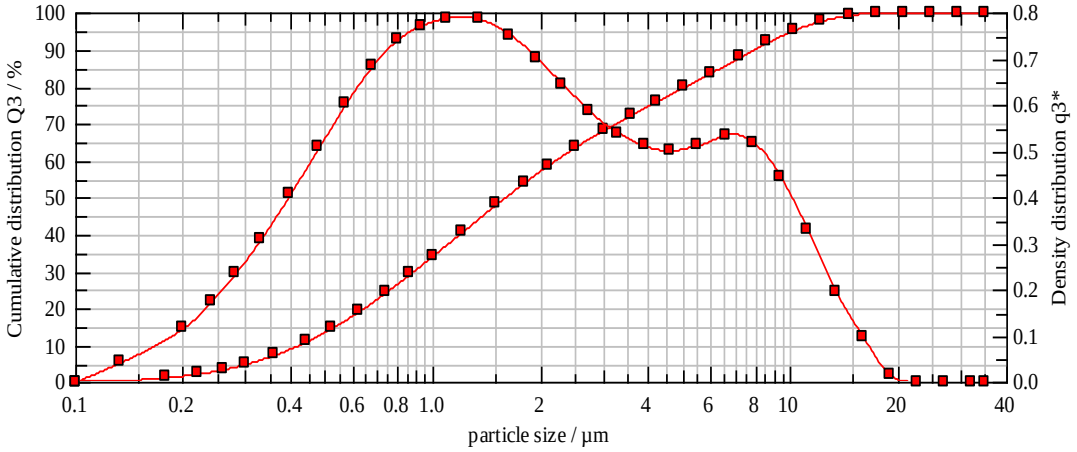
Příloha 21: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,12%) v čase 45 minut



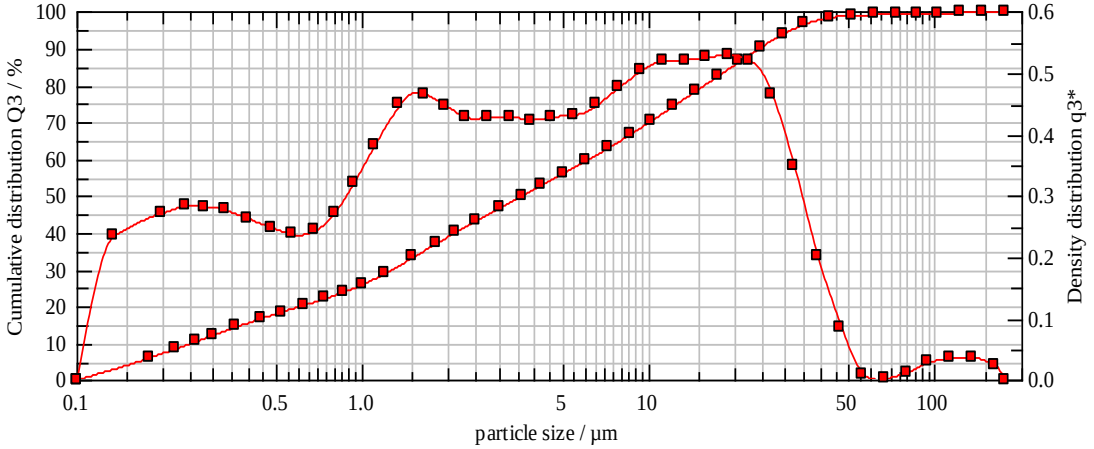
Příloha 22: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,24%) v čase 15 minut



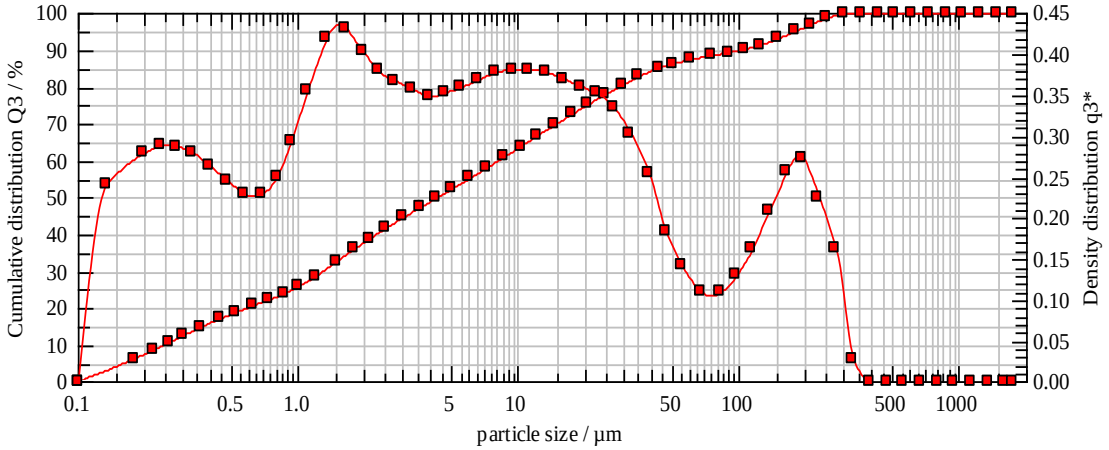
Příloha 23: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,24%) v čase 30 minut



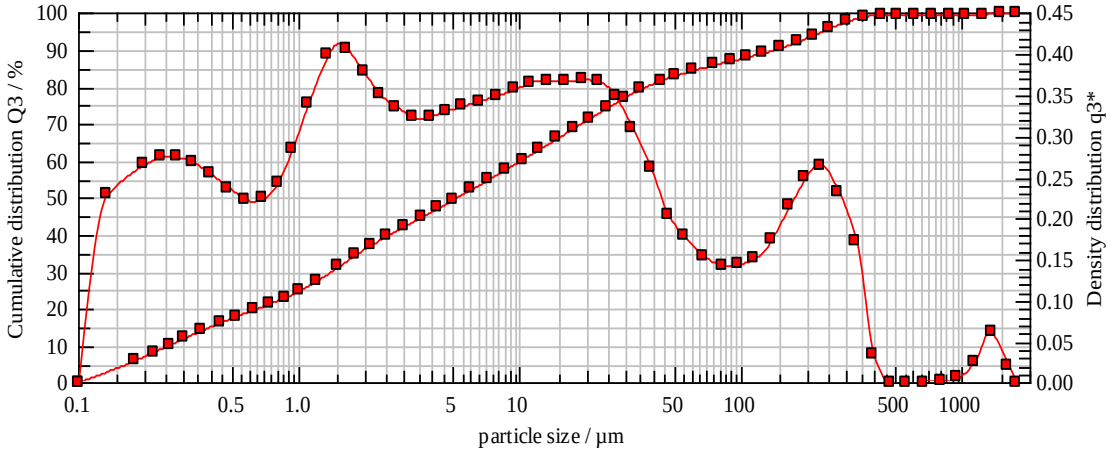
Příloha 24: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,24%) v čase 45 minut



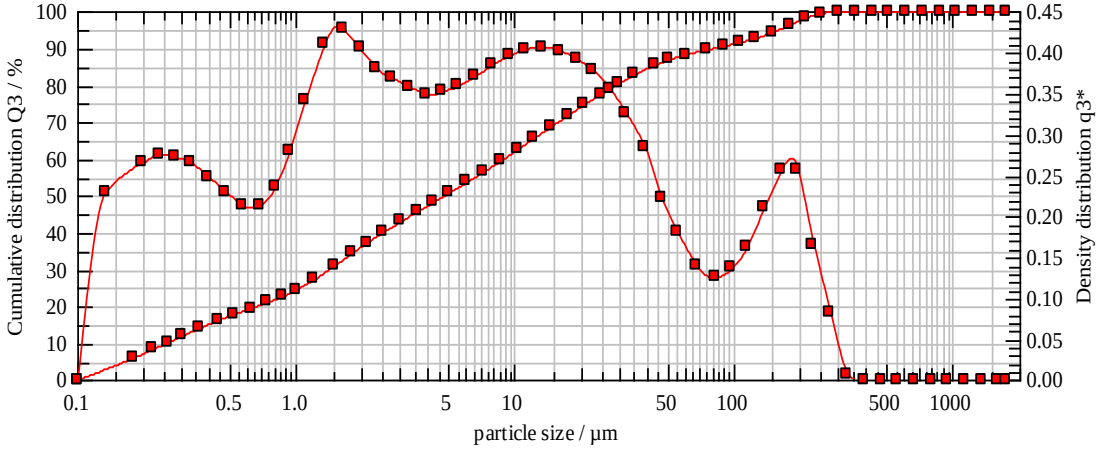
Příloha 25: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,007%) v čase 15 minut



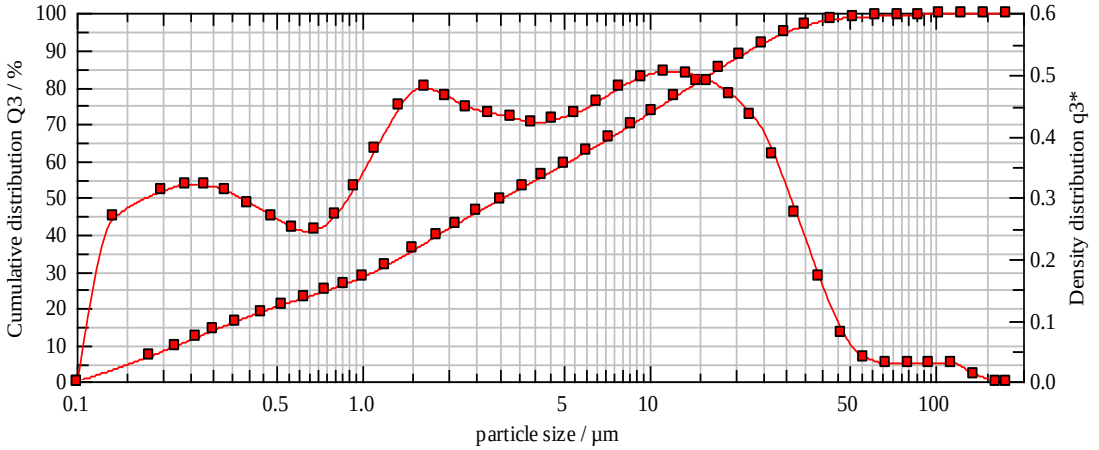
Příloha 26: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,007%) v čase 30 minut



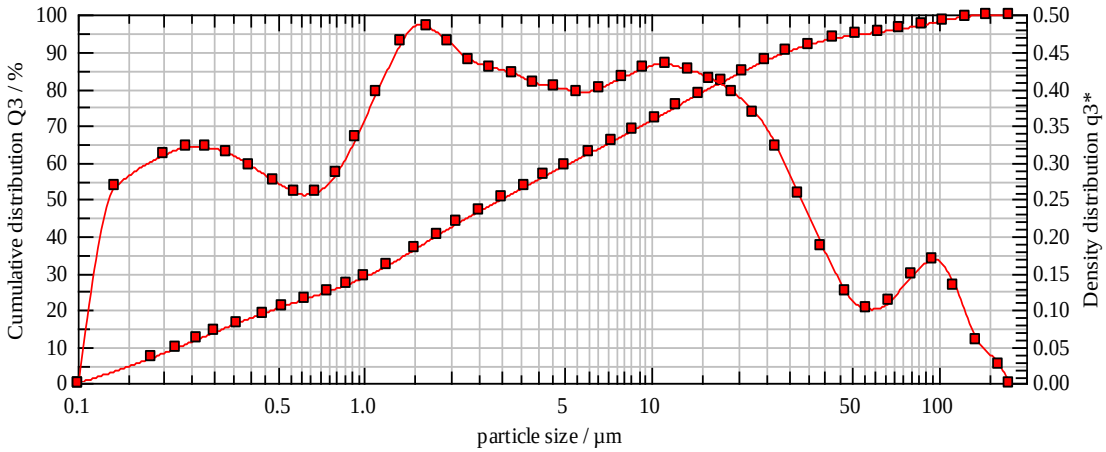
Příloha 27: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,007%) v čase 45 minut



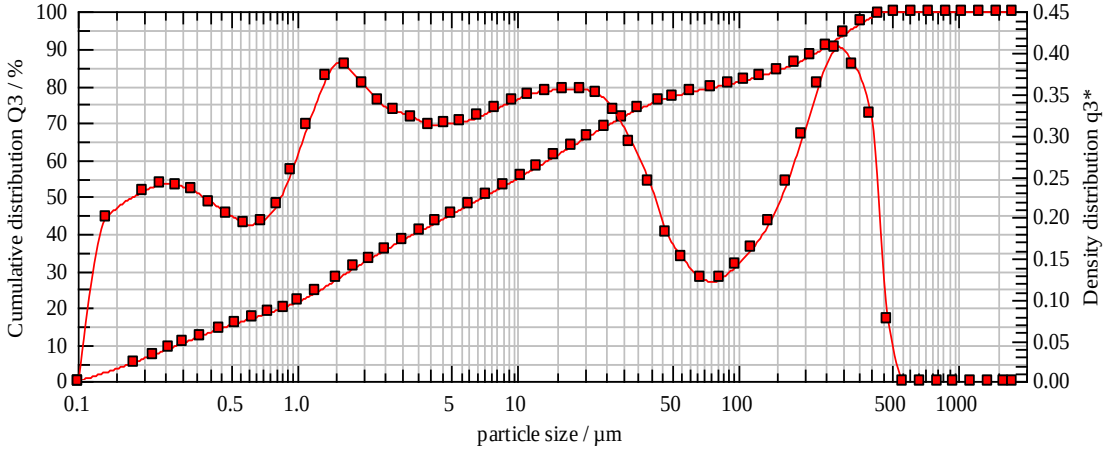
Příloha 28: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,007%) v čase 60 minut



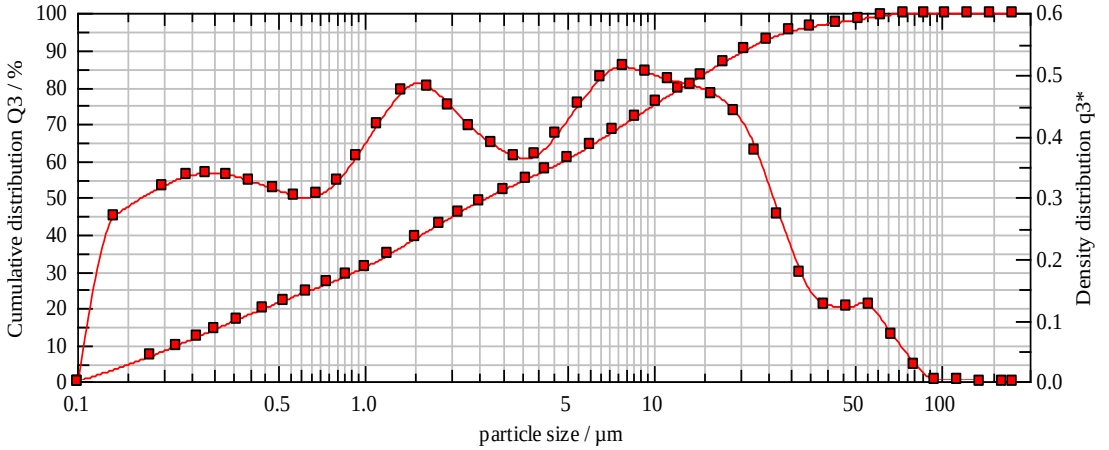
Příloha 29: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,014%) v čase 15 minut



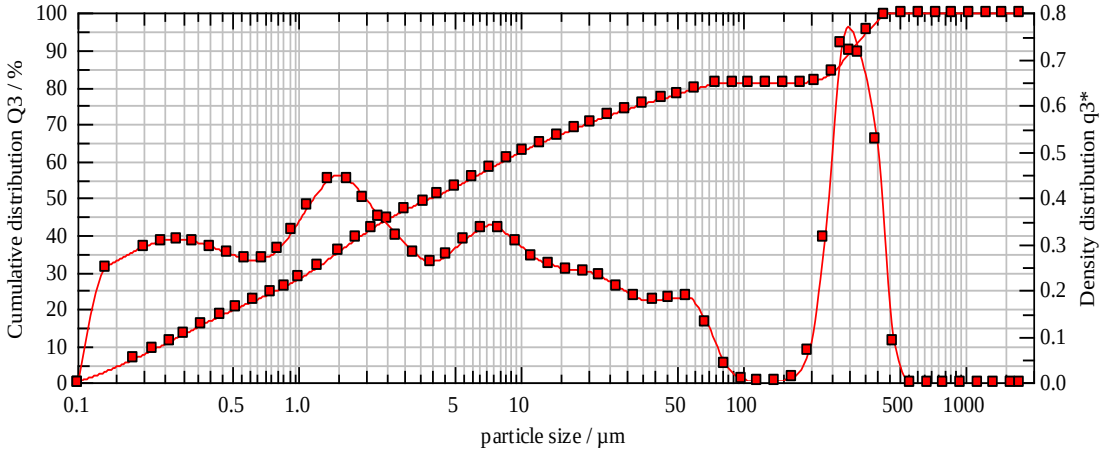
Příloha 30: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,014%) v čase 30 minut



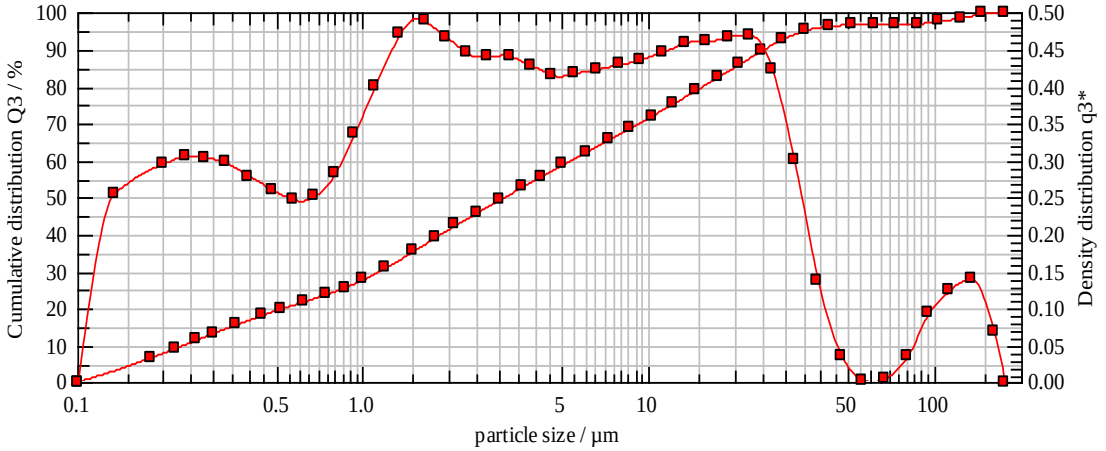
Příloha 31: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,014%) v čase 45 minut



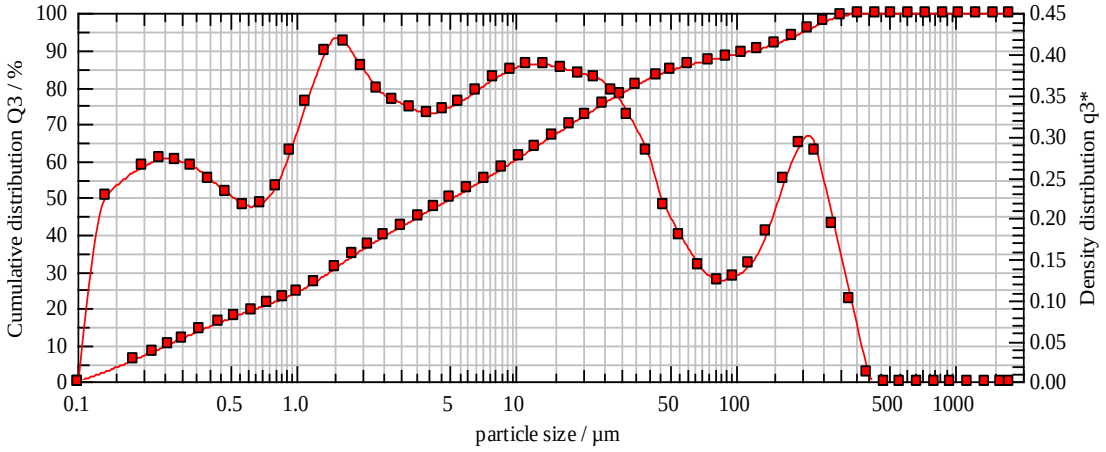
Příloha 32: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,025%) v čase 15 minut



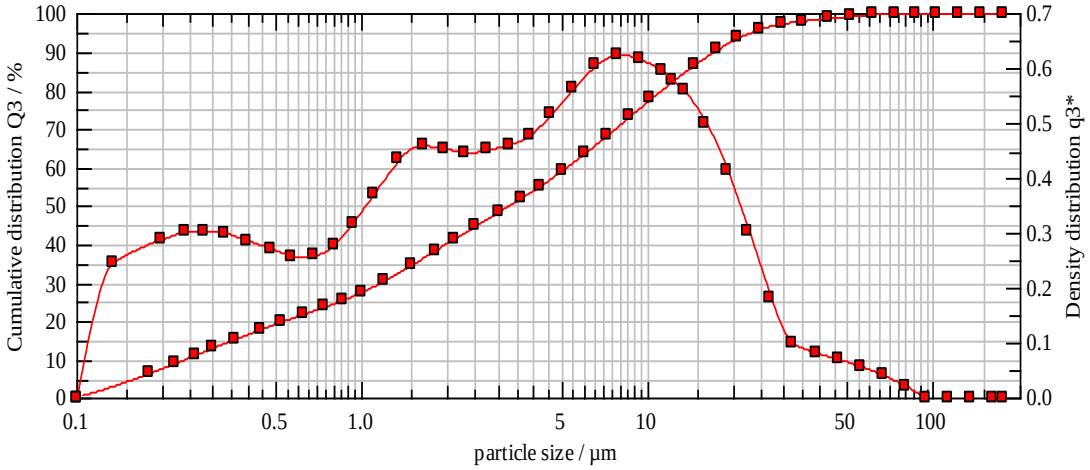
Příloha 33: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,025%) v čase 30 minut



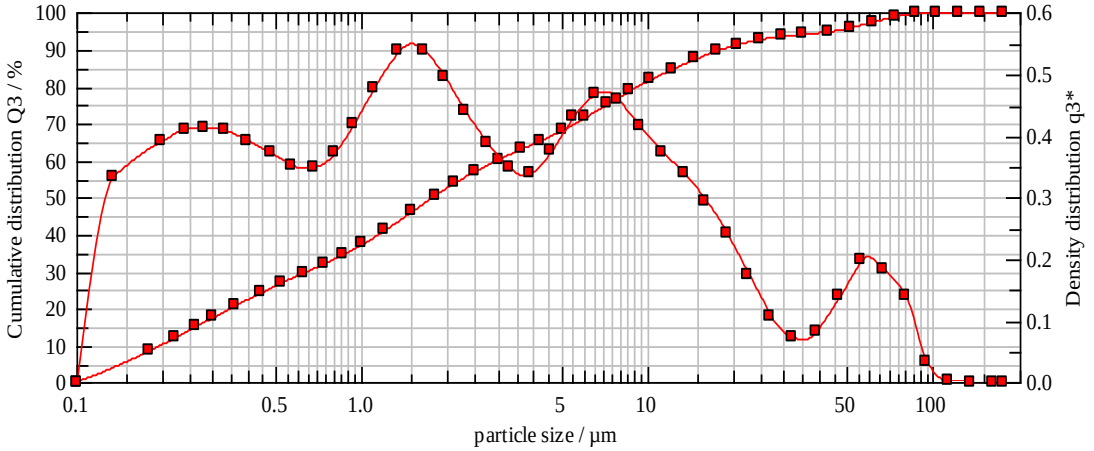
Příloha 34: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,025%) v čase 45 minut



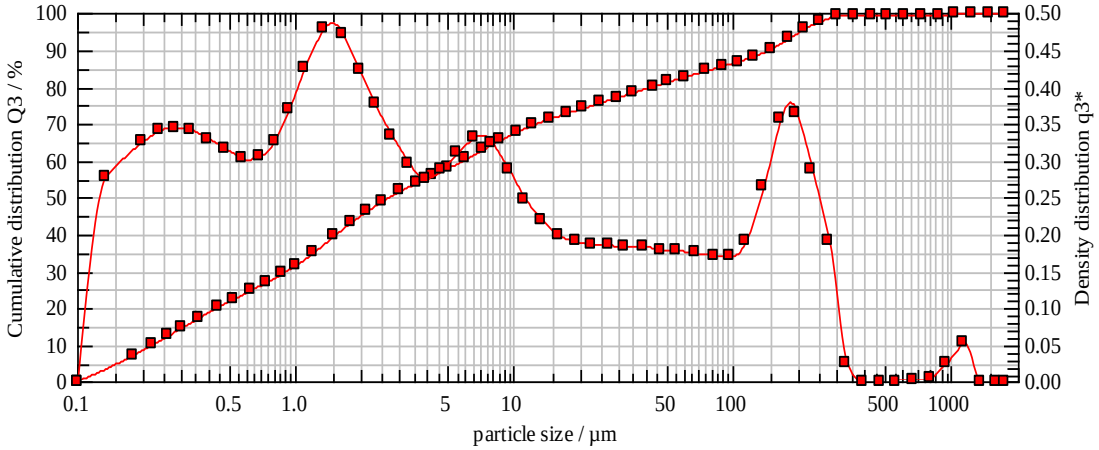
Příloha 35: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,025%) v čase 60 minut



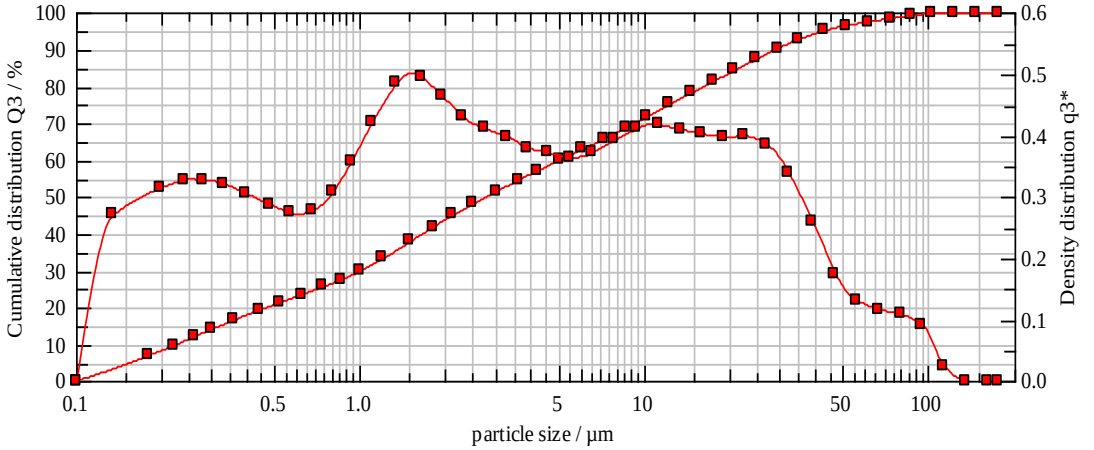
Příloha 36: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,05%) v čase 15 minut



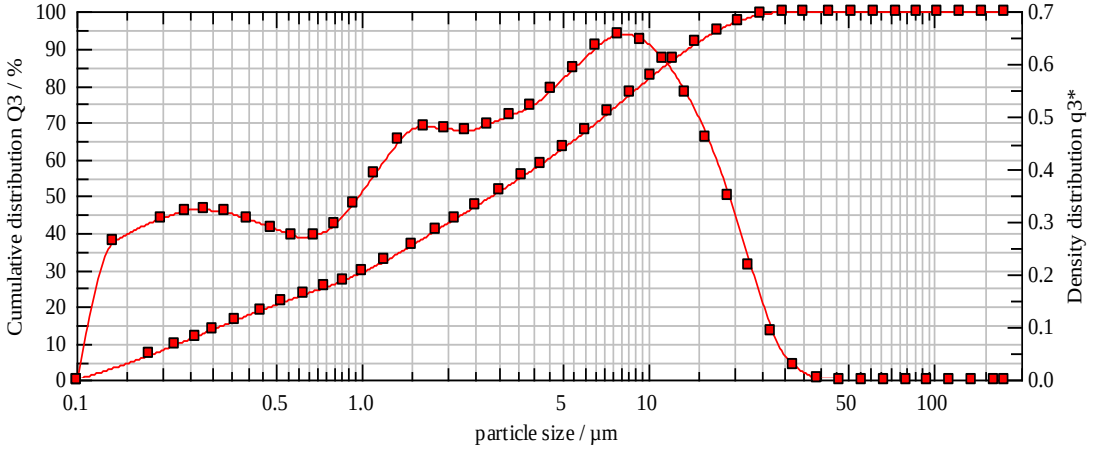
Příloha 37: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,05%) v čase 30 minut



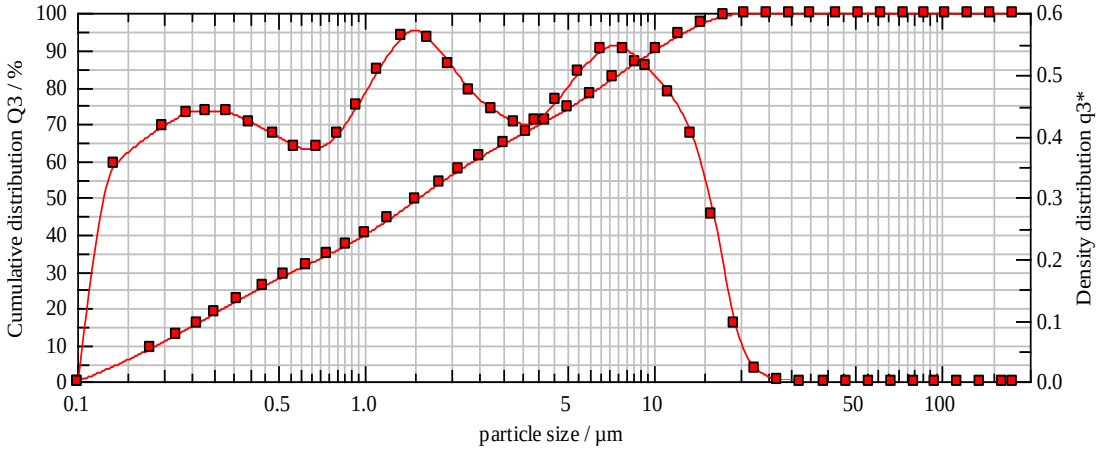
Příloha 38: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,05%) v čase 45 minut



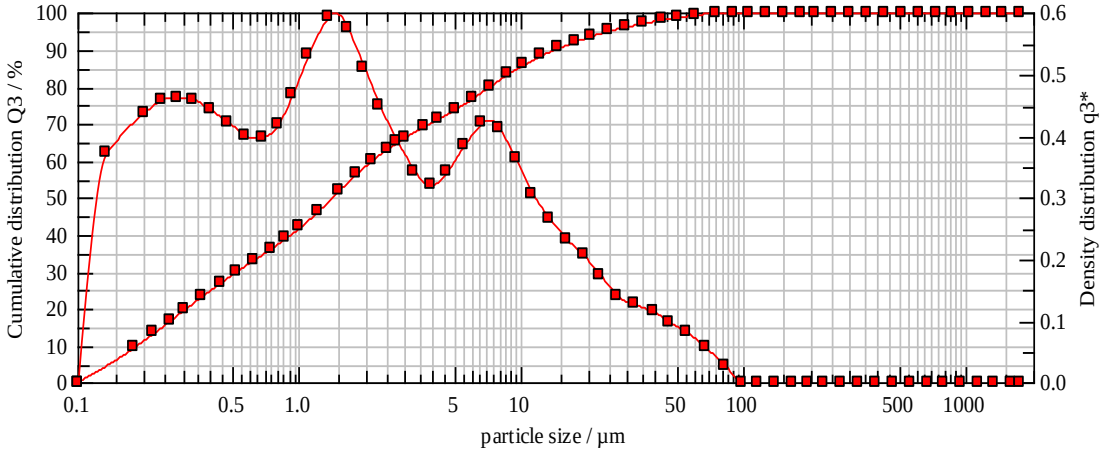
Příloha 39: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,05%) v čase 60 minut



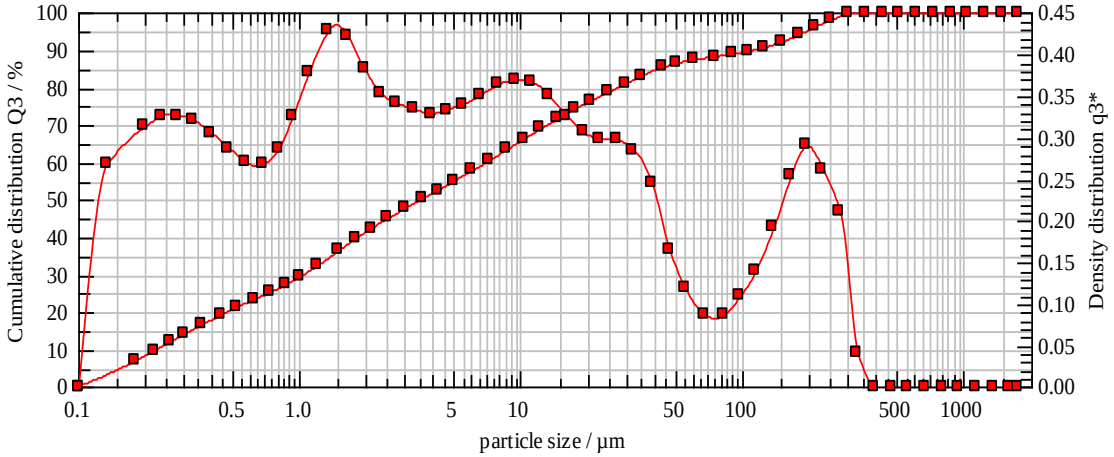
Příloha 40: : Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,075%) v čase 15 minut



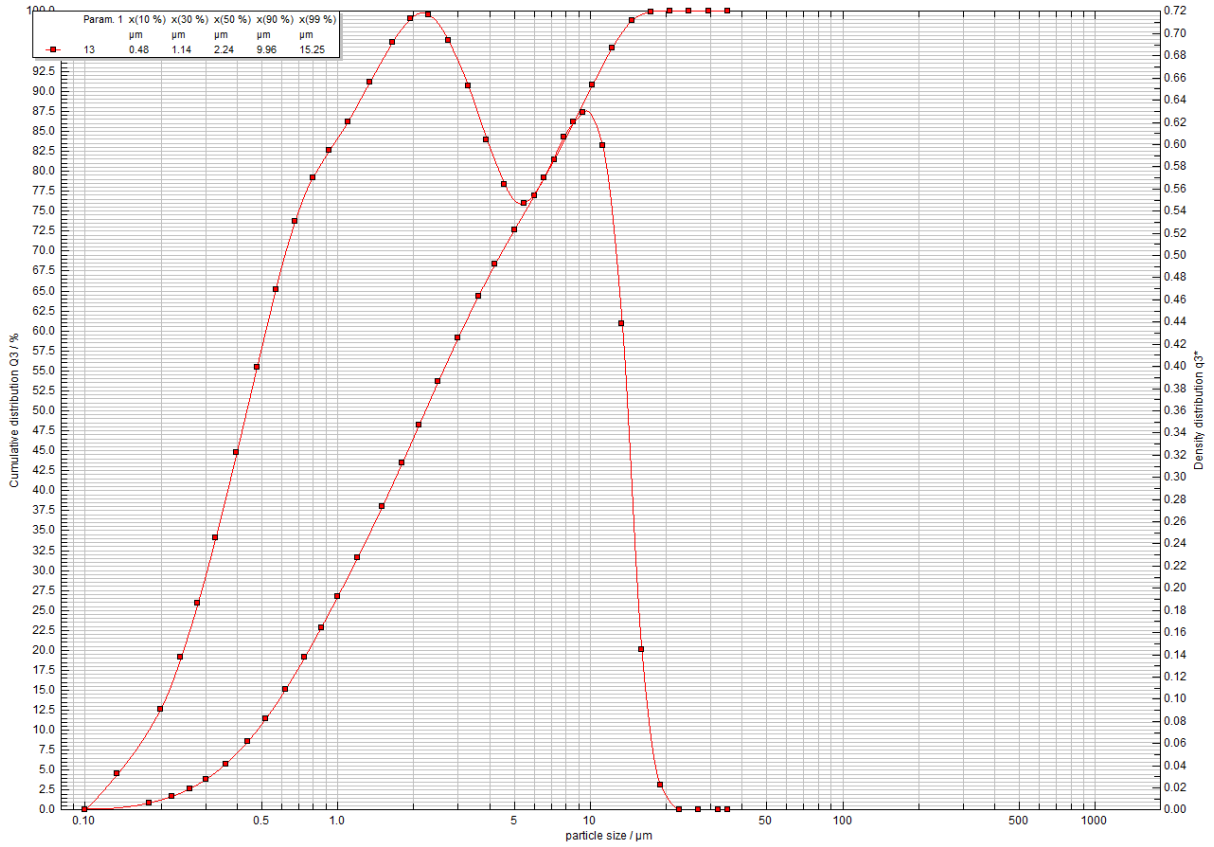
Příloha 41: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,075%) v čase 30 minut



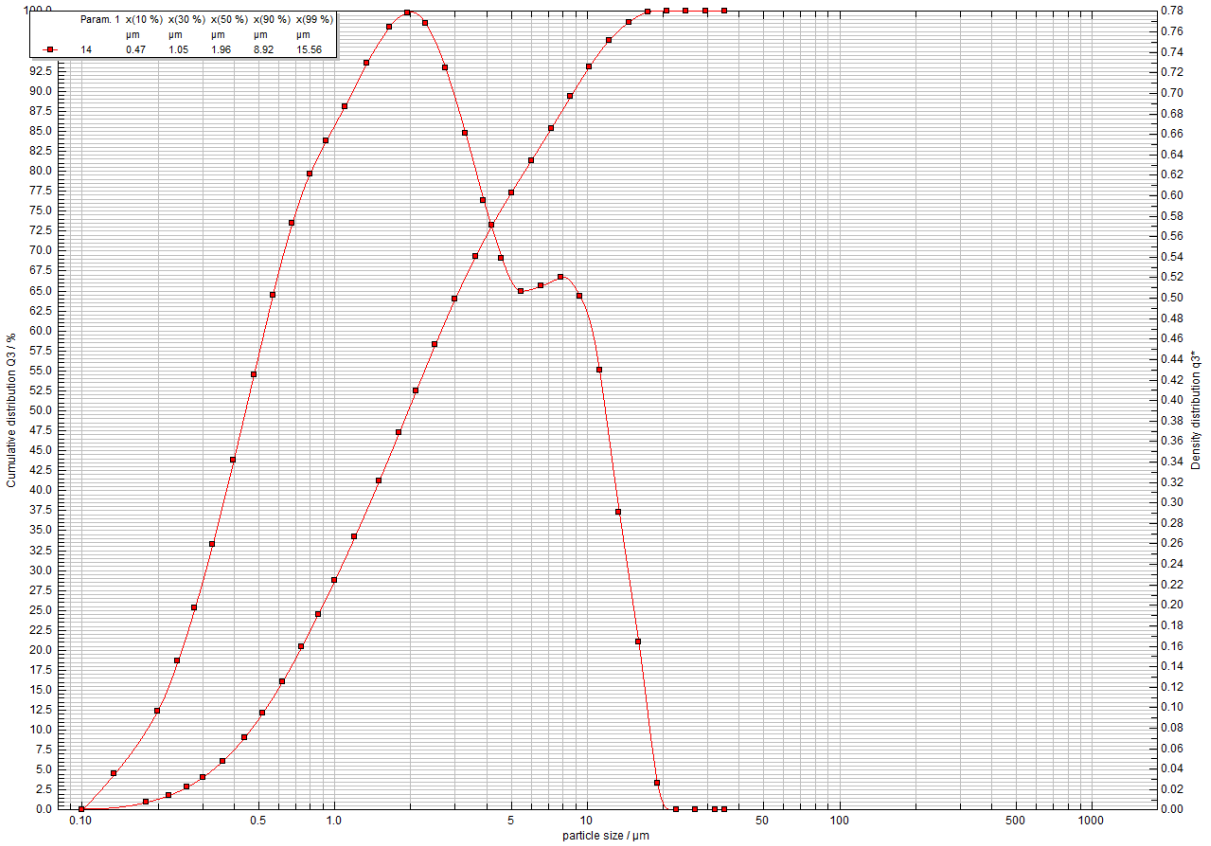
Příloha 42: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,075%) v čase 45 minut



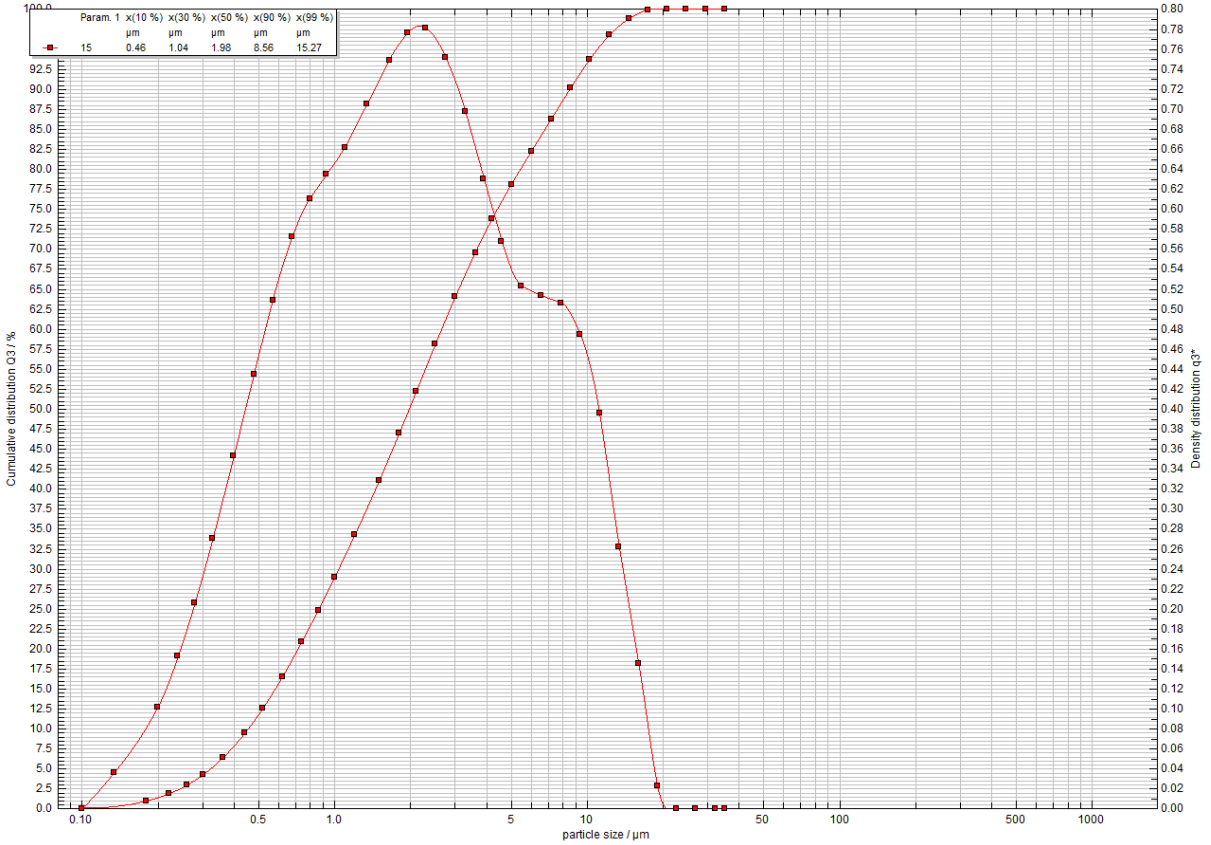
Příloha 43: Granulometrická závislost vzorku MSS 21 (0,075%) v čase 60 minut



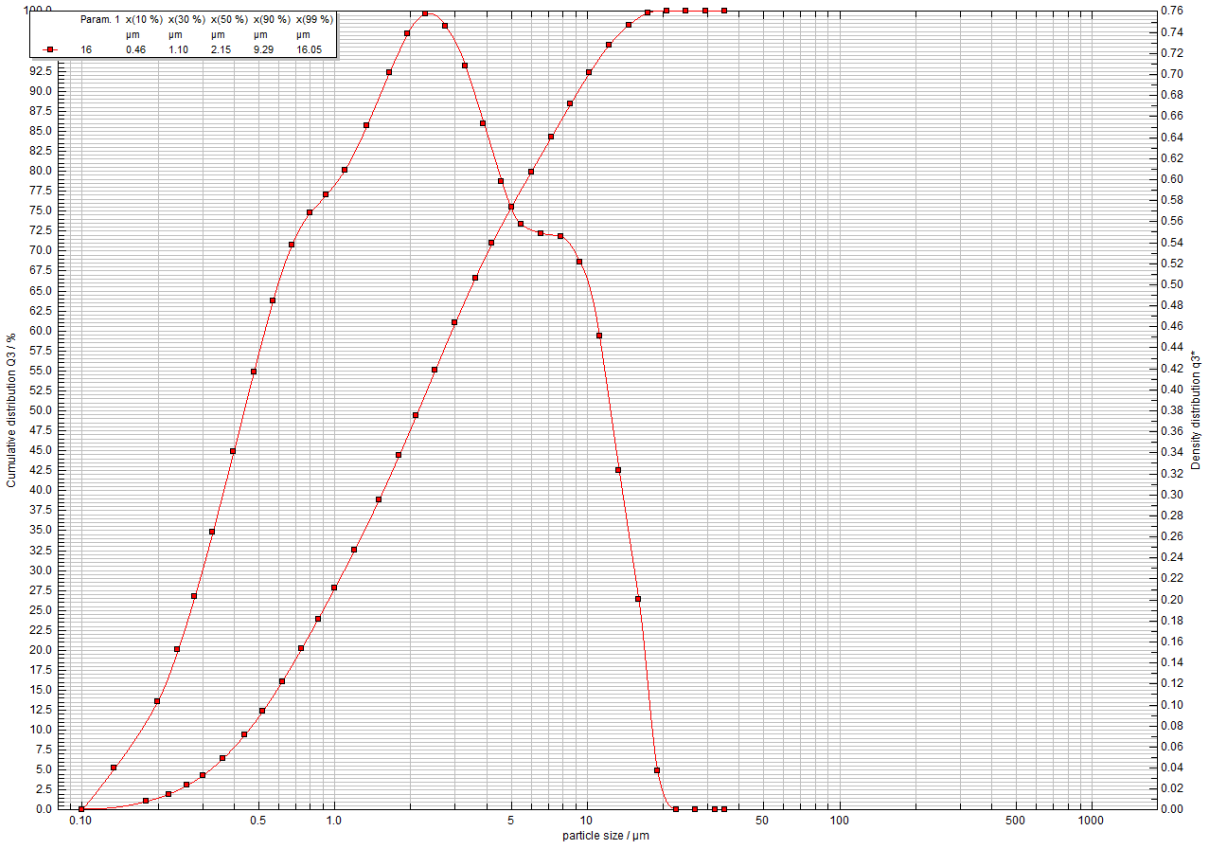
Příloha 44: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,03%) v čase 15 minut



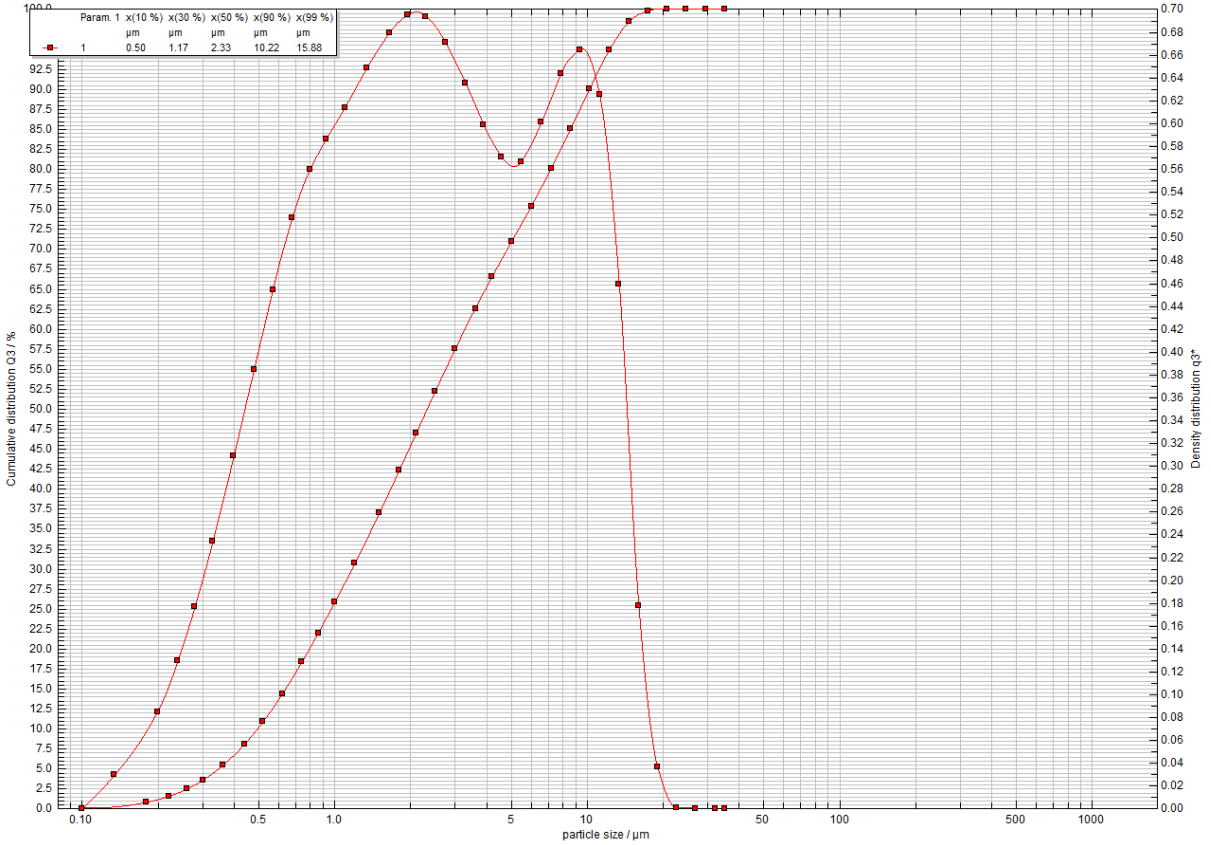
Příloha 45: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,03%) v čase 30 minut



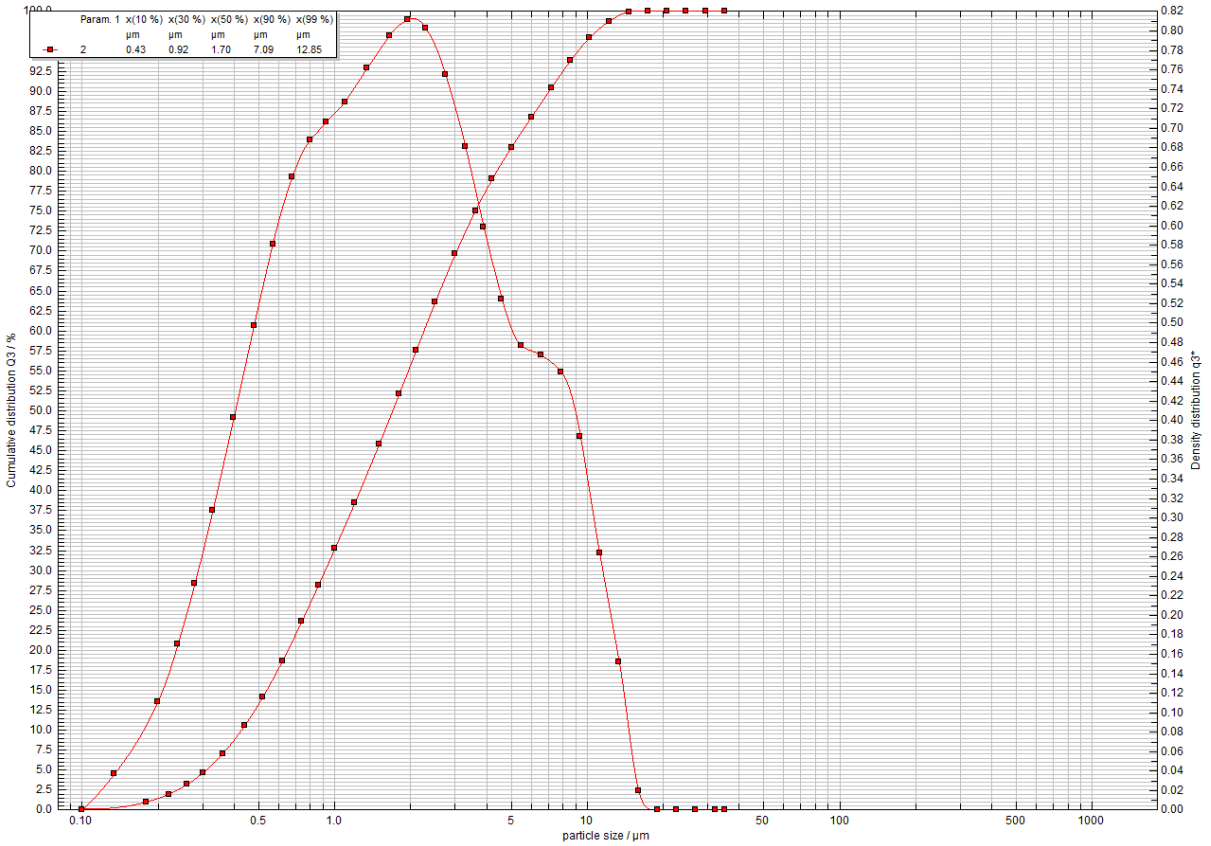
Příloha 46: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,03%) v čase 45 minut



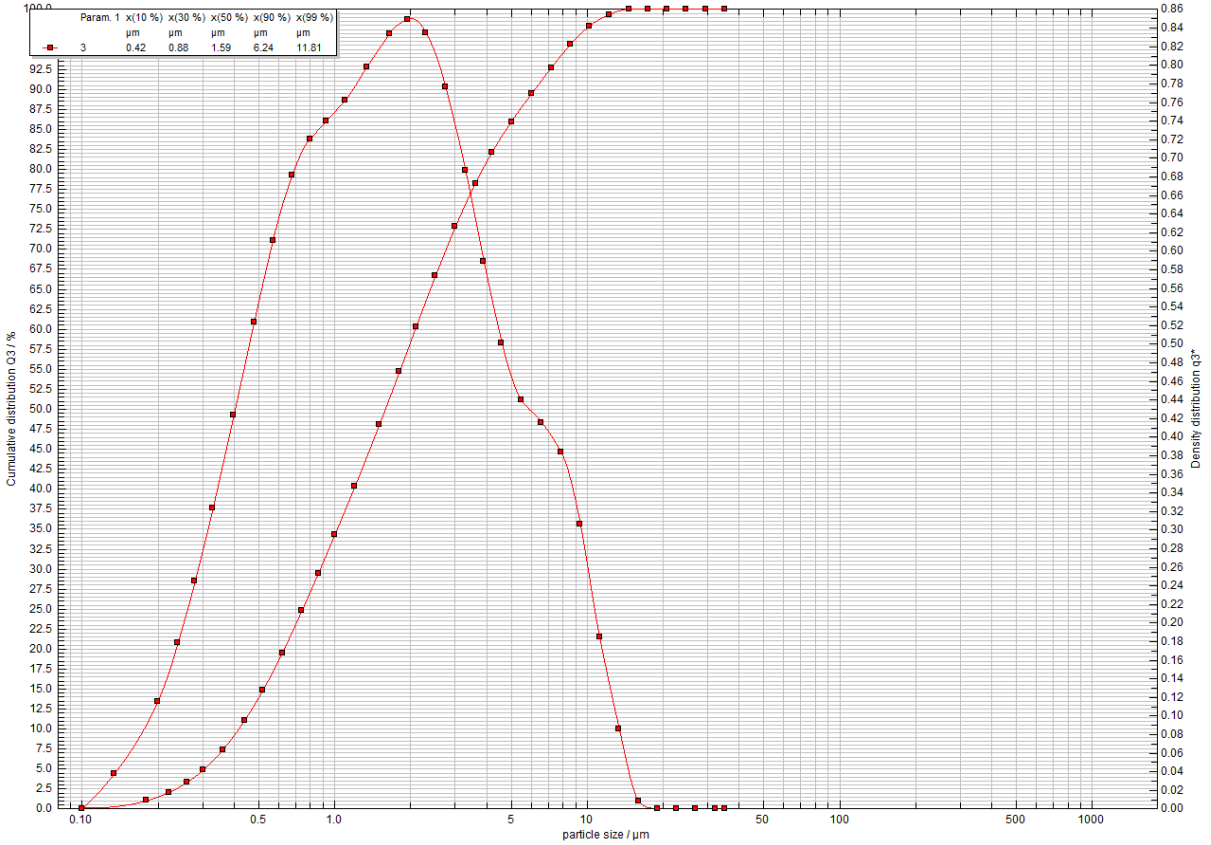
Příloha 47: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,03%) v čase 60 minut



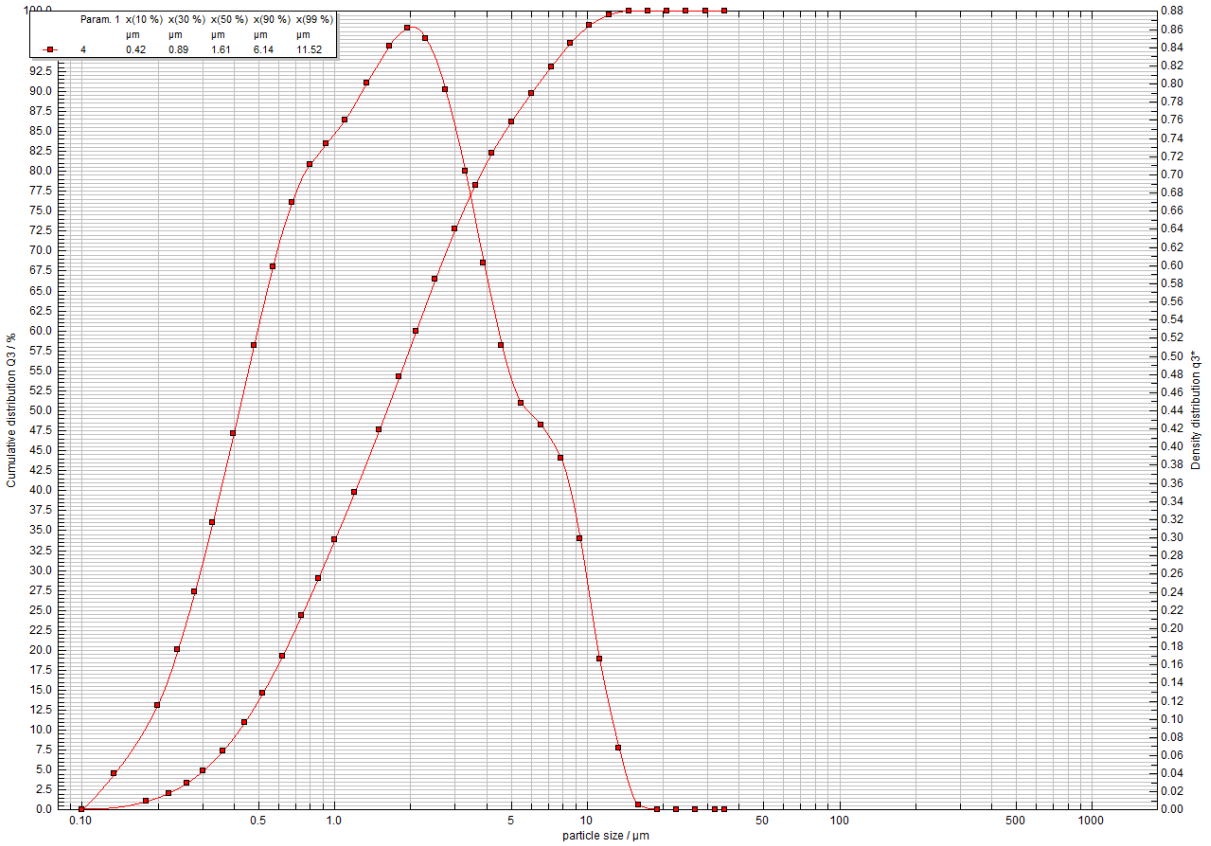
Příloha 48: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,06%) v čase 15 minut



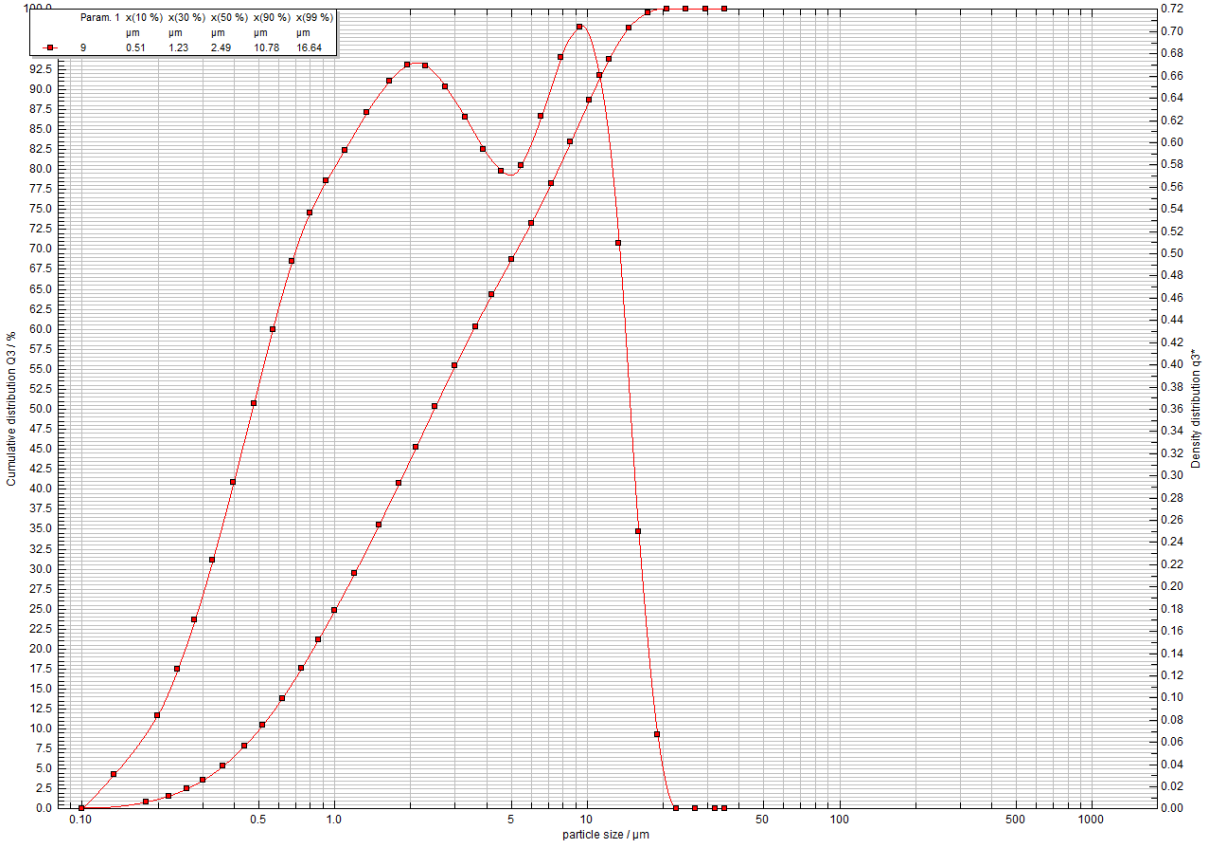
Příloha 49: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,06%) v čase 30 minut



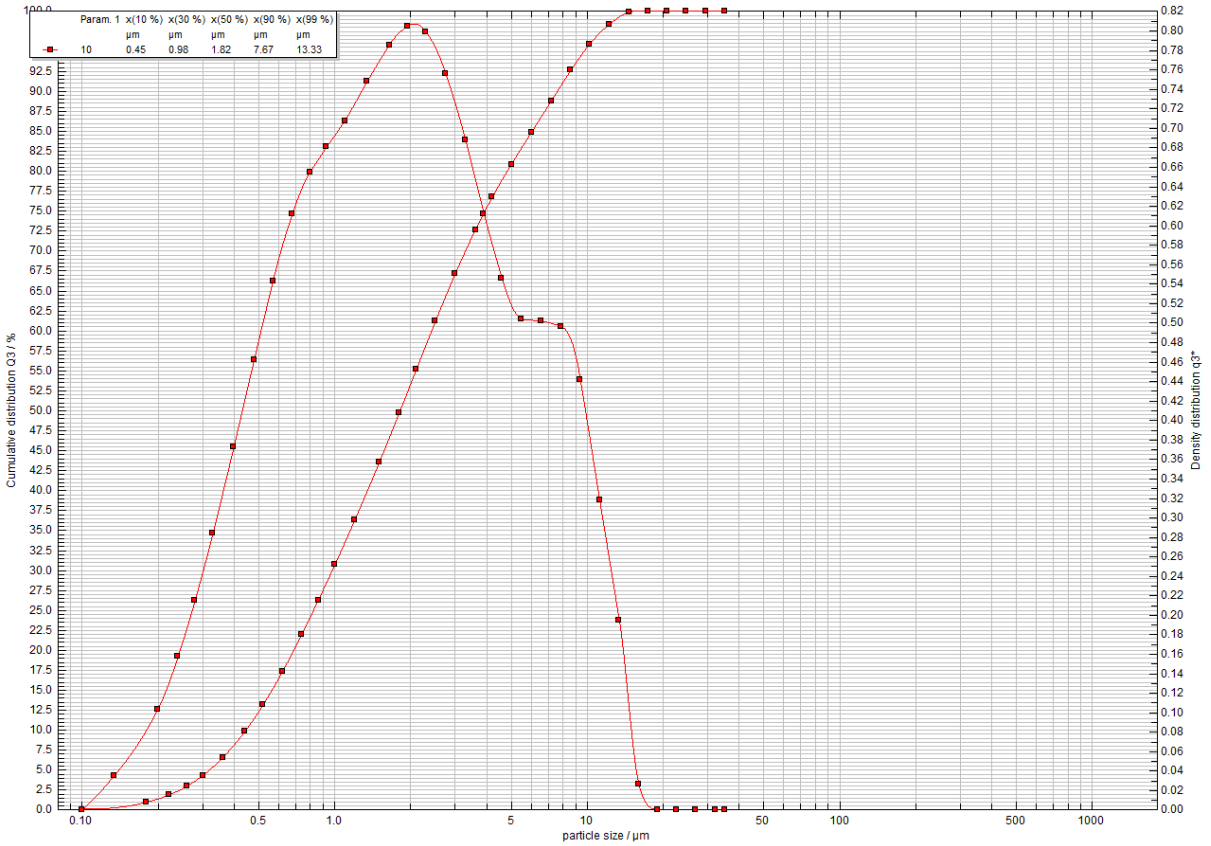
Příloha 50: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,06%) v čase 45 minut



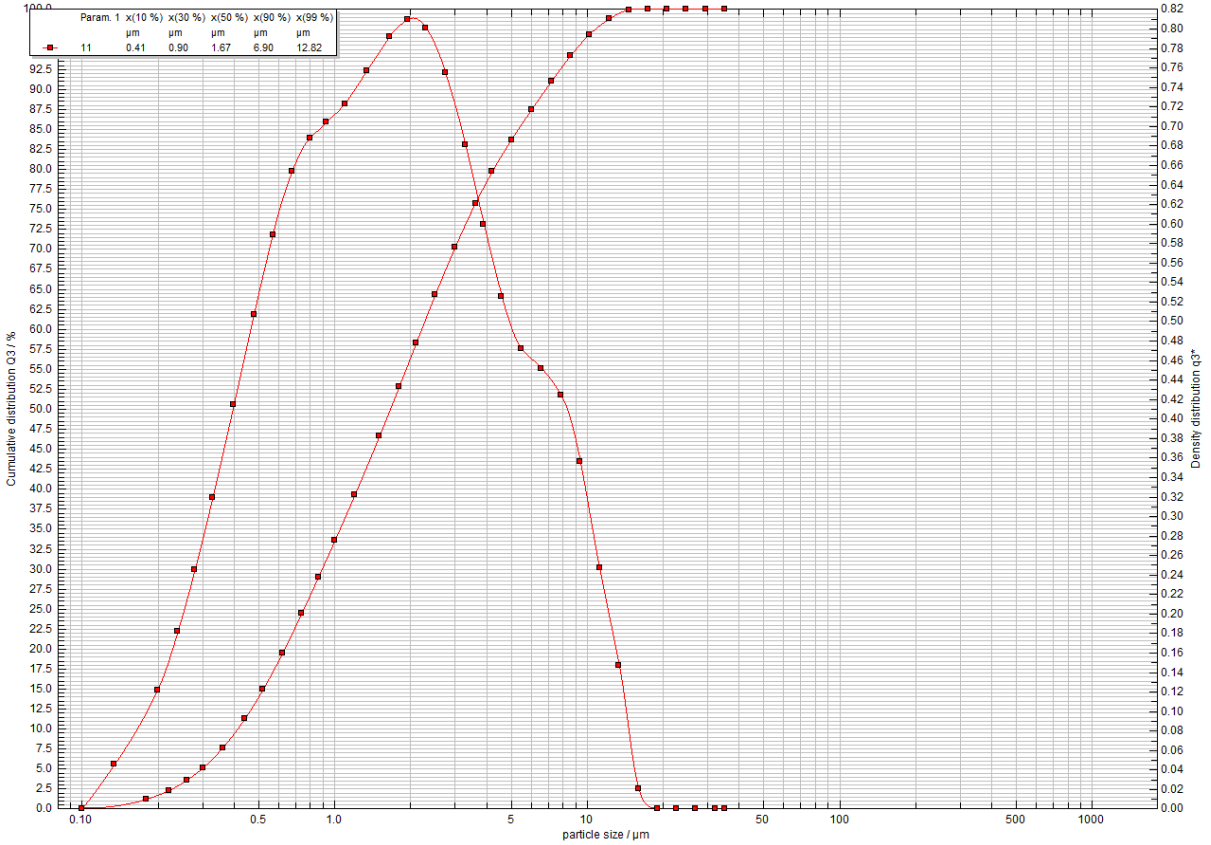
Příloha 51: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,06%) v čase 60 minut



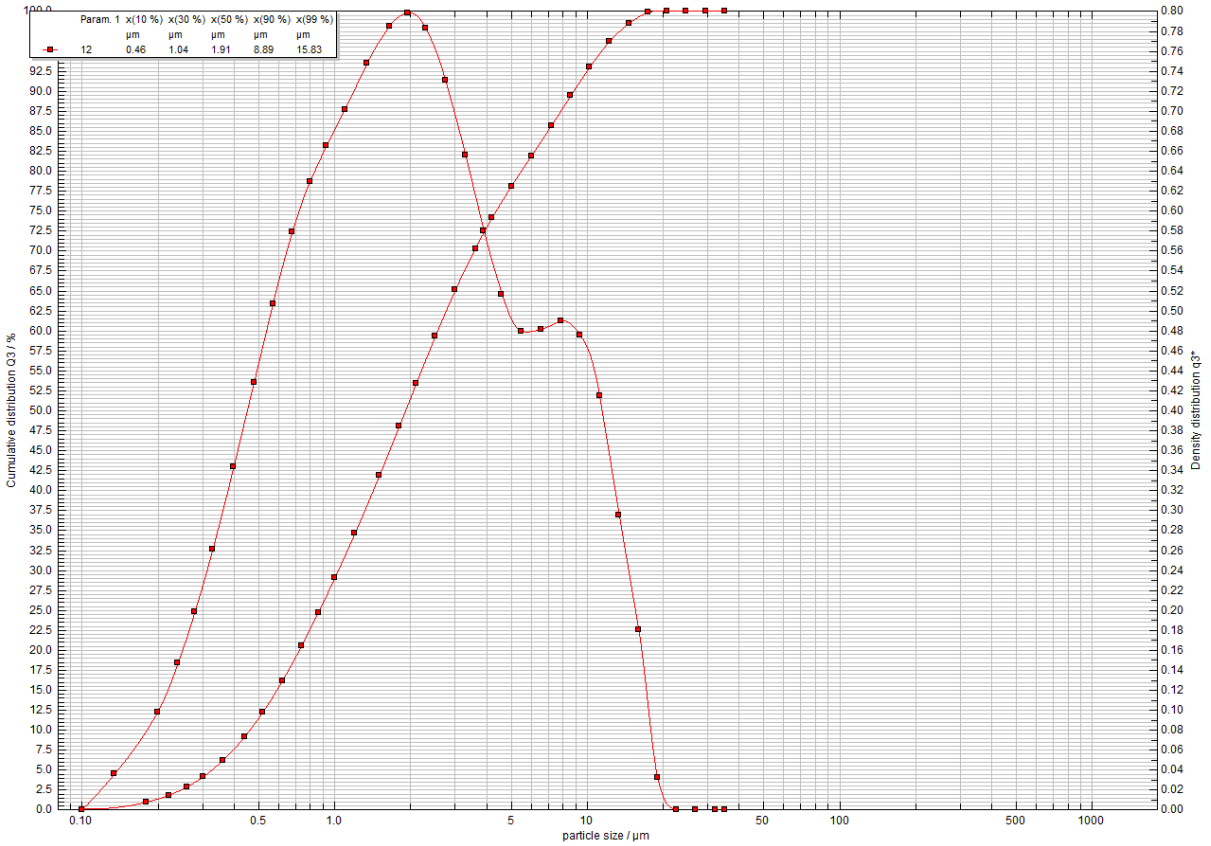
Příloha 52: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,09%) v čase 15 minut



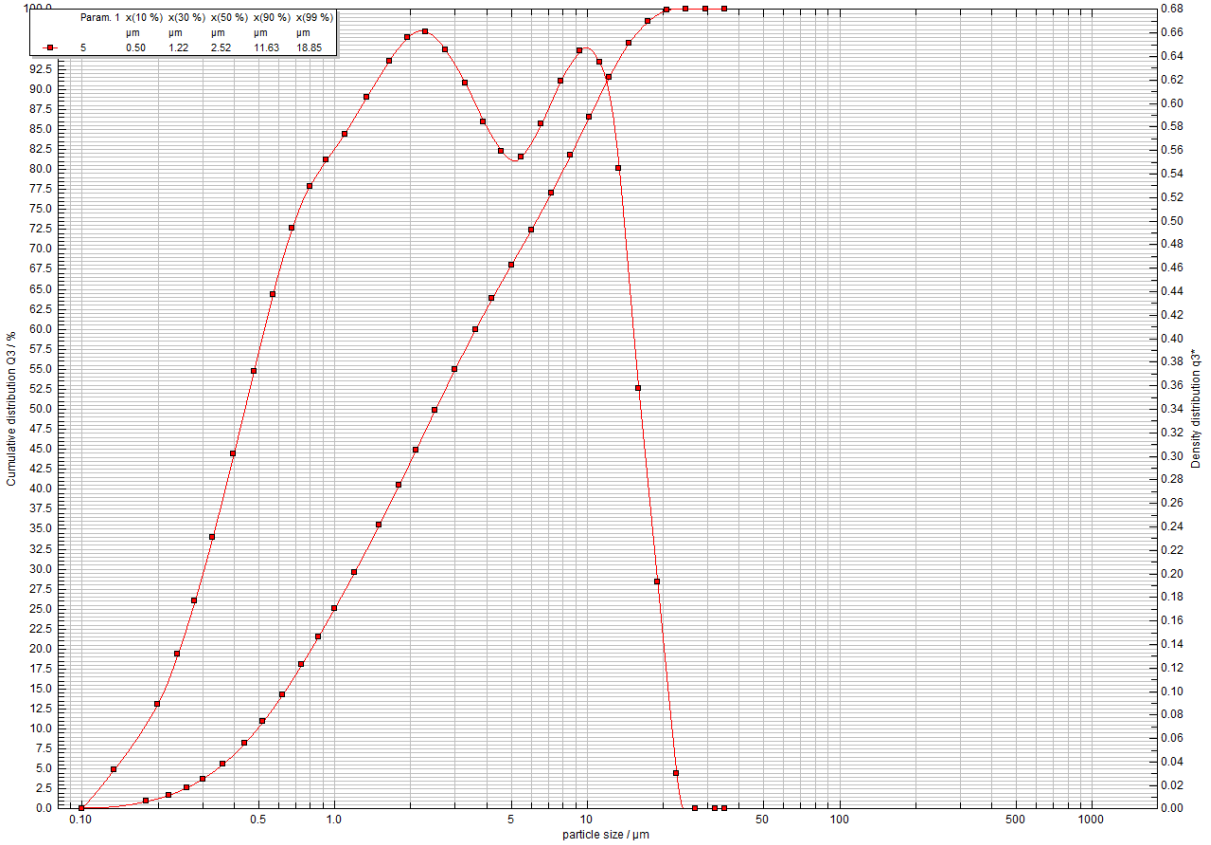
Příloha 53: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,09%) v čase 30 minut



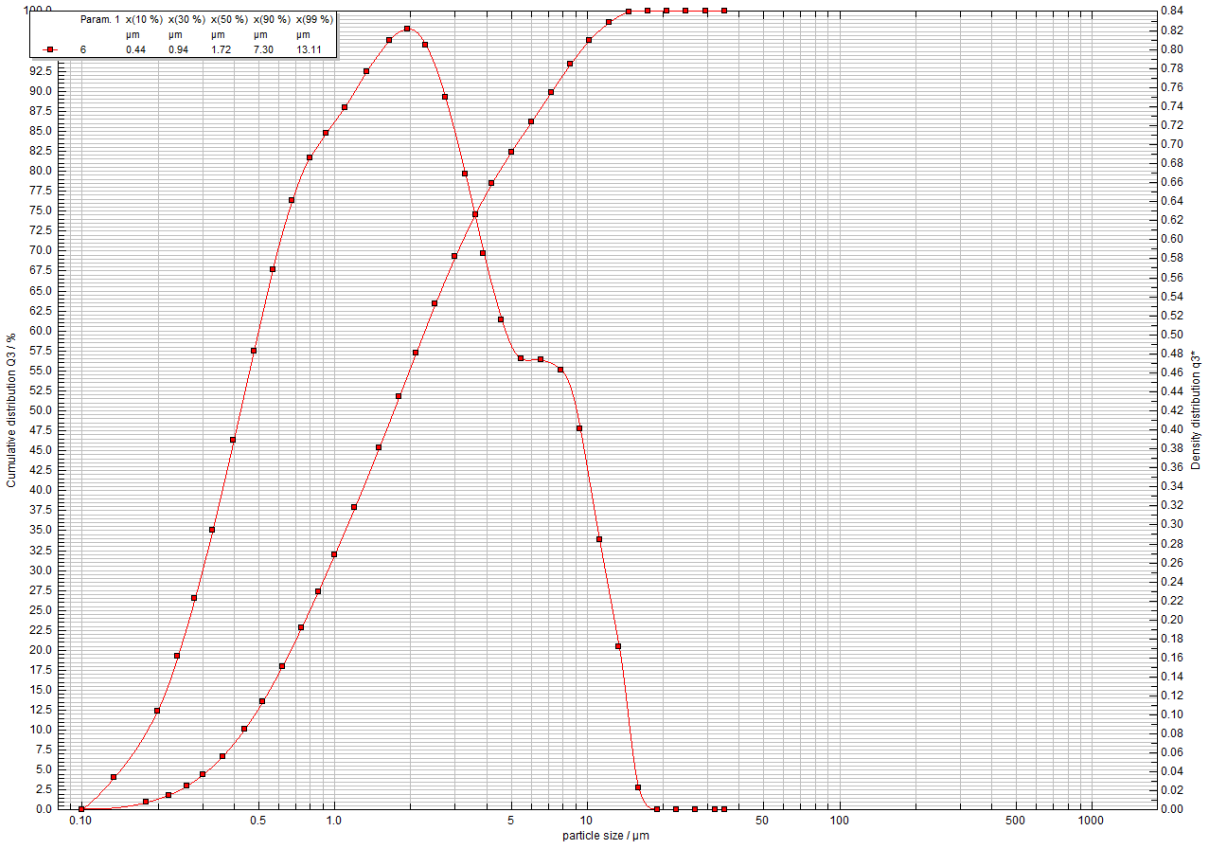
Příloha 54: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,09%) v čase 45 minut



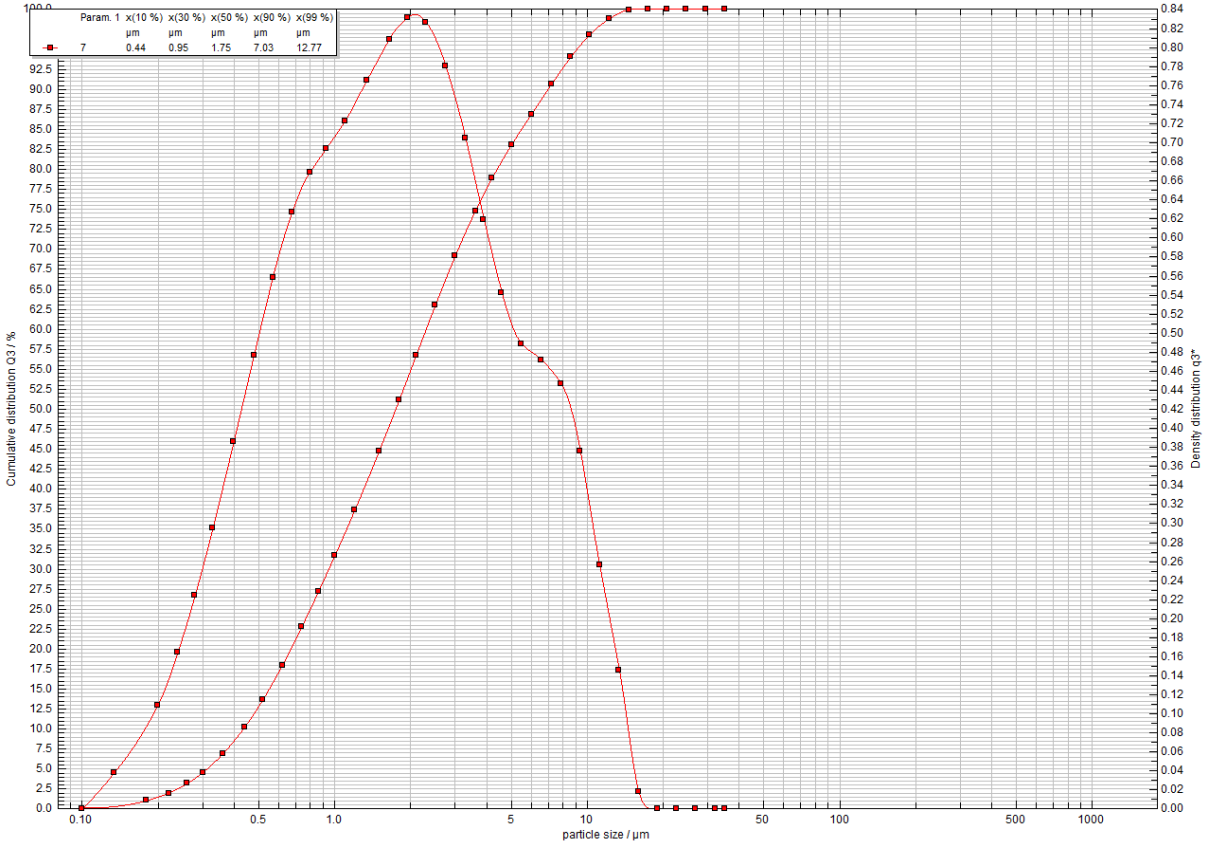
Příloha 55: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,09%) v čase 60 minut



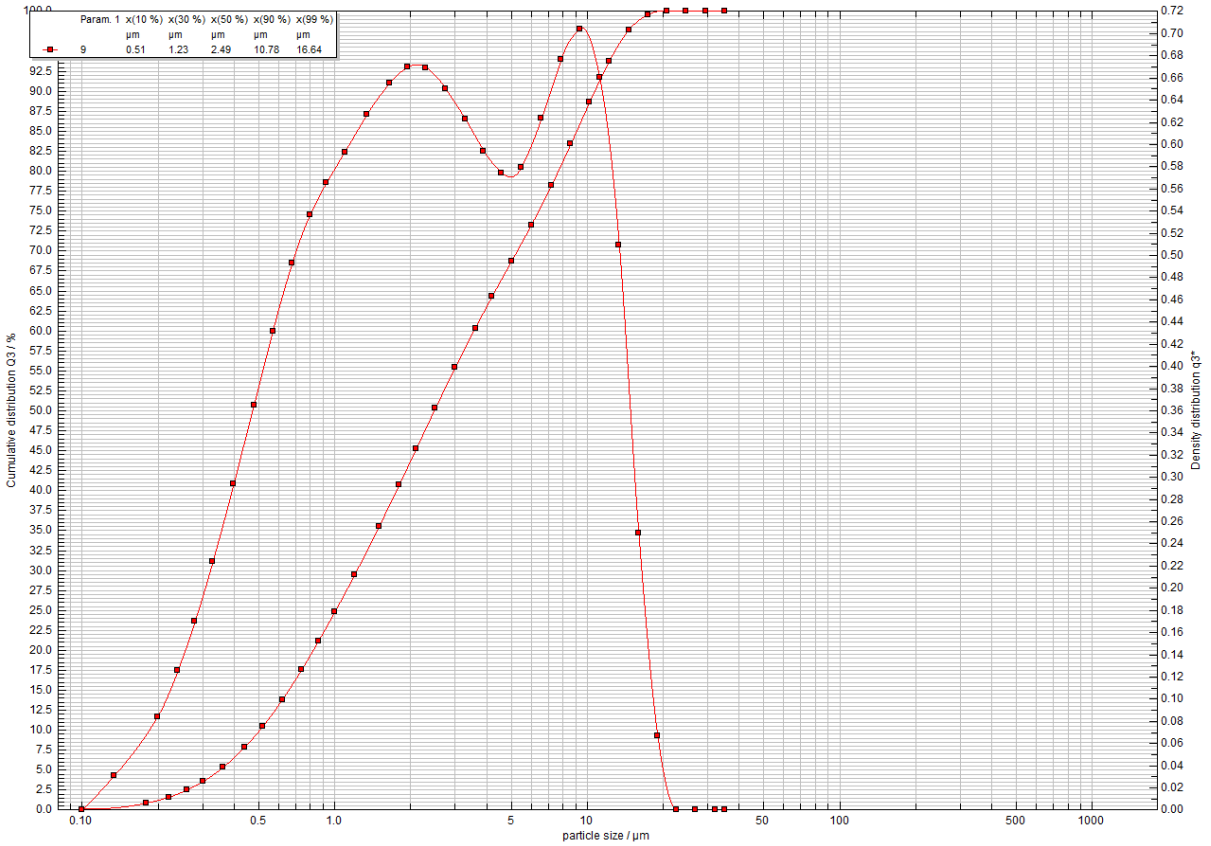
Příloha 56: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,12%) v čase 15 minut



Příloha 57: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,12%) v čase 30 minut



Příloha 58: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,12%) v čase 45 minut



Příloha 59: Granulometrická závislost vzorku MSS 25 (0,12%) v čase 60 minut