VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 612

ISSN 1213-418X

Tomáš Svěrák

DEZINTEGRACE, TŘÍDĚNÍ A SEPARACE V PROCESECH ULTRAJEMNÉHO MLETÍ

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta chemická
Ústav chemie materiálů

prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

DEZINTEGRACE, TŘÍDĚNÍ A SEPARACE V PROCESECH ULTRAJEMNÉHO MLETÍ

DISINTEGRATION, GRAIN-SIZING AND SEPARATION IN THE ULTRAFINE MILLING PROCESSES

TEZE PŘEDNÁŠKY
K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ
V OBORU
CHEMIE, TECHNOLOGIE A VLASTNOSTI MATERIÁLŮ

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
NAKLADATELSTVÍ VUTIUM

BRNO 2018

KLÍČOVÁ SLOVA

mlecí procesy, ultrajemné partikulární materiály, dezintegrace, suché mletí, mlecí energie, aktivátory mletí, pseudo-ultrajemné mletí, mletí kovových pigmentů, účinnost granulometrického třídění, větrné třídiče, Trompova křivka, separační procesy, duté vláknové membrány, zanášení membrán

KEYWORDS

grinding processes, ultrafine particulate materials, disintegration, dry grinding, grinding energy, milling activators, pseudo-ultrafine grinding, metallic pigments grinding, grain sorting efficiency, wind classifier, Tromp curve, separation processes, hollow fiber membranes, membrane fouling

© Tomáš Svěrák, 2018

ISBN 978-80-214-5673-0

ISSN 1213-418X

OBSAH

PŘEDSTAVENÍ AUTORA 4

1. ÚVOD 8

2. ULTRAJEMNÉ MLETÍ 10
   2.1 Úvod problematiky ultra-jemného mletí 10
   2.2 Energetická náročnost procesů mletí 12
   2.3 Problematika reaglomerace 15
   2.4 Experimentální část ultra-jemného mletí 16
      2.41Mlecí energie cementářského slínku 17
      2.42 Vývoj krycí schopnosti kovový ch pigmentů 22
      2.43 Pseudo ultra-jemné mletí krystalických soustav 27
   2.5 Moţnosti ultrajemného mletí 30

3. GRANULOMETRICKÉ TŘÍDĚNÍ 32
   3.1 Úvod a teorie granulometrického třídění 32
   3.2 Experimentální část granulometrického třídění 36
   3.3 Modelování proudění v dynamickém třídiči 39
   3.4 Moţnosti granulometrického třídění 42

4. SEPARACE ULTRAJEMNÝCH ČÁSTIC 43
   4.1 Úvod a teorie separace ultrajemných částic 43
   4.2 Experimentální část separace 45
   4.3 Moţnosti separace ultrajemných částic 51

5. ZÁVĚRY 52

6. POUŢITÁ LITERATURA 53

ABSTRAKT 58

PŘEDSTAVENÍ AUTORA

prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

OSOBNÍ ÚDAJE

Datum narození:	2.8.1947
Zaměstnavatel:	Vysoké učení technické v Brně Antonínská 546/1, Brno 601 90
Kontakt:	sverak@fch.vutbr.cz
Typ prac. vztahu na VŠ:	pracovní poměr
Rozsah:	40 hod./týden
Do kdy:	30. 9. 2020

VZDĚLÁNÍ NA VŠ A PRAXE OD ABSOLVOVÁNÍ VŠ

1965 - 1970 VUT FSI v Brně, chemické a potravinářské stroje a zařízení,
1971 - 1976 VÚ Makromolekulární Chemie, Brno, ÚTZCHT ČSAV, Praha, interní aspirantura,
1976 - 1991 CHEMOPETROL, VÚ Makromolekulární chemie, vědecký pracovník, technický ředitel,
1978 - 1980 CHEMOPETROL Litvínov, chemicko-inženýrský specialista pro náběh petrochemie – účast na realizaci a náběhu Etylenové jednotky,
1981 - 1983 CHKZ závod Poběžovice – účast na realizaci a spouštění první provozní jednotky na výrobu povrchově upravených mikrojemných karbonátových plniv pro výrobu plněných plastů ve státech RVHP,
1983 - 1985 CHEMOPETROL Silon Planá/Luž. - účast na realizaci a spouštění první kompaundovací linky na výrobu plněných plastů ve státech RVHP,
1991 - SVERAK International s.r.o., jednatel,
1993 - 1996 FEREX-Plast s.r.o., manažer,
1997 - VUT FCH, pedagogický pracovník, docent,
2012 - VUT Ústav soudního inženýrství, výuka studentů magisterského studia,
2012 - VUT FSI, LPTaP, vedení studentů doktorandského studia;

PŮSOBENÍ V ZAHRANIČÍ

10/1995	USA, Comminution Center, Utah University, Particulate Solids Comminution
09/2006	Germany, University of Magdeburg, Particle Technology
11/2006 - 12/2006	Japan, University of Sendai, Mechanochemistry
07/2005	Slovinsko, University of Ljubljana, Particle Technology
10/2006	Chile, University of Valpareíso, Comminution
10/2011	Brunschweig University
7/2012, 7/2013	Kuwait University
11/2013	Thapar University, Patiala, Punjab (Ind),
6/2014	University of Kuala Lumpur (Malaj),
9/2015	CHALMER University, Gotheburg (S);

ODBORNÉ AKTIVITY

odborné zaměření

chemický inženýr se zaměřením především:

- na chemicko-inženýrské obory pevné fáze - především problematika dezintegrace směřující do ultrajemného a nano-jemného mletí, charakteristika pevné fáze, homogenizace, separace, dispergace, aglomerace, měření sypných vlastností práškovitých materiálů a jejich aplikace při dávkování, transportu a skladování, povrchová úprava prášků, povrchová chemie práškovitých materiálů….,
- energetická náročnost procesů jemného a ultrajemného mletí , výroba cementů a aktivátory mletí v cementářském průmyslu,
- absorpce, problematika scrubberů a kontaktorů, rovnováhy směsí kapalin a plynů, problematika desorpce,
- separace partikulárních látek procesy ultra-filtrace,

publikační činnost
autor a spoluautor více než 360 odborných prací, z toho:
38 udělených patentů a autorských svědčení,
126 výzkumných a technických zpráv,
39 prací uveřejněných v odborných časopisech,
117 příspěvků prezentovaných na mezinárodních a národních konferencích uveřejněných ve sbornících těchto akcí,
41 posudků projektů, technologií a recenzí;

ohlasy publikací (ISI/Scopus) 63

grantová činnost
koordinátor TAČR Epsilon, TH01080320 Komplexní snížení plynných polutantů (2015 – 17) 10,2 mil. Kč; člen kolektivu LPTaP FSI VUT Brno, projekt CZ 1.07/2.3.00/20.0188, HEATEAM; koordinace české části projektu MŠMT EUREKA LF11015: Rozvoj nové technologie úpravy vody v papírenském průmyslu vedoucí k nulovým emisím škodlivin (2011- 2012), celkový rozpočet 3,53 mil. Kč, projekt EUREKA: ID 4958 „ZEROEF" Development of new water treatment technologies (2010 – 2013), 0,98 MEUR; řešitel projektu LA10038 programu LA-INGO (MŠMT) (2010- 2012) a projektu LG13062 programu INGO II (MŠMT) (2013- 2014); řešitel projektu spolupráce MŠMT „Kontakt", (2005 – 06); řešitel nebo spoluřešitel 3 projektů FRVŠ;

SPOLUPRÁCE

Jako etablovaný procesně zaměřený chemický inženýr v průběhu procesní kariéry jsem spolupracoval s mnoha desítkami průmyslových, výzkumně-vývojových i univerzitních pracovišť u nás i v zahraničí, se kterými velkou většinou udržujeme pracovní i osobní kontakty dodnes. Největší rozsahy současné spolupráce jsou zaměřeny na ekologické projekty čistoty vod a ovzduší, dále na pevné formy léčiv, a v neposlední řadě na energetické a kvalitativní aspekty výroby stavebních hmot.

PEDAGOGICKÉ AKTIVITY

odborné aktivity
Od 1997 - dodnes Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická,
- Chemické inženýrství: přednášky (od r. 2008 KS dodnes, pro všechny studenty FCH od r. 2013 dodnes, od r. 2014 dodnes garant předmětu), Výpočtová cvičení (od r. 2004 dodnes zodpovědný za předmět),
- Praktika chemického inženýrství (od r. 1998 dodnes výuka i garant předmětu),
- Chemical Engineering (pro zahraniční studenty) (od r. 2008, garant od r. 2014),
- Zpracování práškovitých materiálů (výuka a garant předmětu od r. 2008),
- Powder Technology (výuka pro zahraniční studenty a garant předmětu od r. 2009)
- Chemical Engineering Calculation (výuka pro zahr. studenty a garant předmětu od r. 2009)
- Inženýrství chemicko–farmaceutických výrob (výuka a garant předmětu od r. 2015),
- Potravinářské inženýrství (výuka a garant předmětu pro DS od r. 2015).

Od 2012 – dodnes Vysoké učení technické v Brně, Ústav soudního inženýrství, obor N3950 Řízení rizik chemických technologií,
- přednášky, výpočtová a praktická cvičení předmětu Procesní stroje a zařízení,
- výpočtová cvičení z Chemického inženýrství,
- přednášky Chemického inženýrství (od 2013, od r. 2014 garant předmětu), Chemicko-inženýrská rizika (2014),

Od 2012 - dodnes - Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Laboratoř přenosu tepla a proudění, vedení 5 studentů doktorského studia;

publikační činnost skript a učebnic
- spoluautor skript Chemické inženýrství I, VUT , 2004
- autor e-lerningových skript pro výuku - Chemického inženýrství 2014 – 2017
- spoluautor - Praktika z Chemického inženýrství I a II – ve formě knižní (1993) , ve formě e-learningové podpory (2003 a 2017) i ve formě multimediální podpory (2014)

Celkem autor nebo spoluautor 8 skript v tištěném nebo e-learningovém vydání;

vedení studentských prací
vedoucí úspěšně obhájených 13 bakalářských, 28 diplomových a 3 dizertačních prací;
současný vedoucí 3 bakalářských a 9 diplomových prací, školitel 8 studentů doktorského studia.

ŠKOLITEL OBHÁJENÝCH DIZERTAČNÍCH PRACÍ ZA POSLEDNÍCH 5 LET

2013, *Aktivátory mletí* – Ing. O. Kozdas, Ph.D.
2017, *Odstraňování plynných polutantů na poloprovozní pračce* - Ing. Kalivoda Josef, Ph.D.
2017, *Limit Modes of Particulate Materials classifiers* - Ing. Martin Adamčík, Ph.D.

AKTIVNÍ PŮSOBENÍ V TUZEMSKÝCH A V ZAHRANIČNÍCH SPOLEČNOSTECH A ORGANIZACÍCH

1992 - dosud: European Federation of Chemical Engineering (Rugby, England), zástupce ČR v pracovní skupině Working Party of Comminution and Classification
2008 - dosud: Česká společnost chemicko-inženýrství ČSCHI, člen hlavního výboru,

TITUL OBOR HABILITAČNÍHO NEBO JMENOVACÍHO ŘÍZENÍ NEBO UDĚLENÍ VĚDECKÉ HODNOSTI

doc.	Konstrukční a procesní inženýrství
Rok udělení	2007
Řízení na VŠ / AV	ČVUT v Praze;

Prof.	Procesná technika
Rok udělení	2017
Řízení na VŠ/ AV	Slovenská technická univerzita v Bratislavě.

OSTATNÍ AKTIVITY A ČLENSTVÍ

od 2011 člen Americké společnosti chemického inženýrství AICHE, Member 114459;

od 2014 člen Americká společnost theIRED, Associate member AM1010001878;

Člen Vědecké rady Fakulty chemické VUT v Brně, od r. 2018;

Člen odborovej komisie študijného odboru 5.2.49 Procesná technika, STU v Bratislave, Strojnícka fakulta, od r. 2016;

Člen komise pro státní závěrečné zkoušky pro bakalářský studijní programu oborů Chemie, technologie a vlastnosti materiálů, Chemie a chemická technologie a Technická chemie ÚCHM FCH VUT v Brně od r. 2008 dosud, pro magisterské navazující studijní programy Chemie, technologie a vlastnosti materiálů a Chemie a technologie materiálů ÚCHM FCH VUT v Brně od r. 2009 dosud, pro magisterský studijní program oboru Výroba léčiv Fakulty chemické technologie Ústavu organické technologie VŠCHT v Praze od roku 2012 - 2014, pro bakalářský studijní program v oboru Chemie a technologie materiálů studijního oboru Chemie a technologie materiálů se zaměřením na Materiálové inženýrství, Ústav fyziky a materiálového inženýrství Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2010 až 2013, magisterského studijního programu Ústavu soudního inženýrství VUT v Brně od r. 2012 dodnes (předseda, místopředseda komise SZZ), inžinierskeho študijného programu „Chemické a potravinárske stroje a zariadenia“ Strojnícke fakulty STU Bratislava 2015;

Člen oborové komise pro Statní doktorandské zkoušky oboru Chemie, technologie a vlastnosti materiálů, FCH VUT v Brně v r. 2011 dodnes, študijného programu Procesná technika, STU Bratislava v letech 2004, 2009 a od r. 2012 dodnes, študijného programu Environmentálne inženierstvo, TU Košice v letech 2008, 2010 , 2013 a od 2016 dodnes, studijního programu Syntéza a výroba léčiv, VŠCHT Praha v r. 2008, studijního programu Chemie a technologie materiálů oboru Makromolekulárních látek Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice v r. 2012, studijního oboru Konstrukční a procesní inženýrství Fakulty strojní ČVUT v Praze, 2014 a 2016, studijního oboru Inženýrská mechanika Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně v roce 2015 a 2018, studijního oboru Procesní inženýrství Fakulty technologické UTB Zlín v r. 2017, The University of Leeds, England, The School of Chemical and Process Engineering v r. 2017, Lappeenranta University of Technology, School of Engineering Science, Finland v r. 2017;

Člen habilitačních komisí FSI VUT v Brně v r. 2008 a 2018, STU v Bratislavě, Strojnícka fakulta v letech 2010 a 2013, Technické univerzity v Košiciach, FSt (SK) v r. 2008; VŠCHT Praha, Fakulta chemického inženýrství v r. 2014 a 2015, ČVUT FS v r. 2016;

Předseda zkušební komise pro přijímací zkoušky do navazujícího magisterského studijního programu N3950 Rizikové inženýrství, VUT v Brně, Ústav soudního inženýrství, 2017;

Člen hodnotící komise veřejných zakázek VUT FCH v Brně v letech 2011, 2012, VUT FSI v Brně v r. 2012.

Reviewer odborných časopisů:

- Powder Technology, (Elsevier) od r. 2011,
- Minerals Engineering, (Elsevier) od r. 2012,
- Environmental Engineering, (Elsevier) od r. 2013,
- Biomass and Bioenergy, (Elsevier) od r. 2013,
- Chemical Engineering & Technology, (John Wiley & Sons), od r. 2013,
- International Journal of Energy and Environmental Engineering, (Springer), od r. 2013,
- Chemické listy, od r. 2013,
- Construction & Building Materials, (Elsevier), od r. 2014 – status Recognized Reviewer,
- Separation & Purification Technology, (Elsevier), od r. 2014,
- International Journal of Mineral Processing, (Elsevier), od r. 2016,

Guest Editor of the Special Issues of Advances in Materials Science and Engineering (HINDAWI) on Sustainable Building Materials and Technologies, 2017 a 2018.

Na 39 mezinárodních konferencích, konferencích s mezinárodní účastí a na národních konferencích funkce :

Scientific committee member, Chairperson of session, Organising committee member, Člen organizačního výboru, Ředitel konference, Předseda zasedání sekce.

JAZYKOVÉ ZNALOSTI

angličtina aktivně, **ruština** pasivně, **franština** pasivně, **španělština** pasivně

ZÍSKANÁ OCENĚNÍ

2010 - ocenění medailí Strojníckej fakulty STU v Bratislavě za dlouhodobou spolupráci,

2012 - ocenění medailí Stavebnej fakulty TUKE Košice za odbornou činnost a spolupráci,

2014 - ocenění diplomem „Nejlepší pedagog dle hodnocení studentů VUT v Brně“ (Vítěz kategorie Magisterské studium Ústavu soudního inženýrství VUT v Brně).

2014 až 2017 - „Nejlepší pedagog dle hodnocení studentů VUT v Brně“ (dvakrát 2hé a 2krát 3tí místo v kategorii Bakalářské studium Fakulty chemické VUT v Brně).

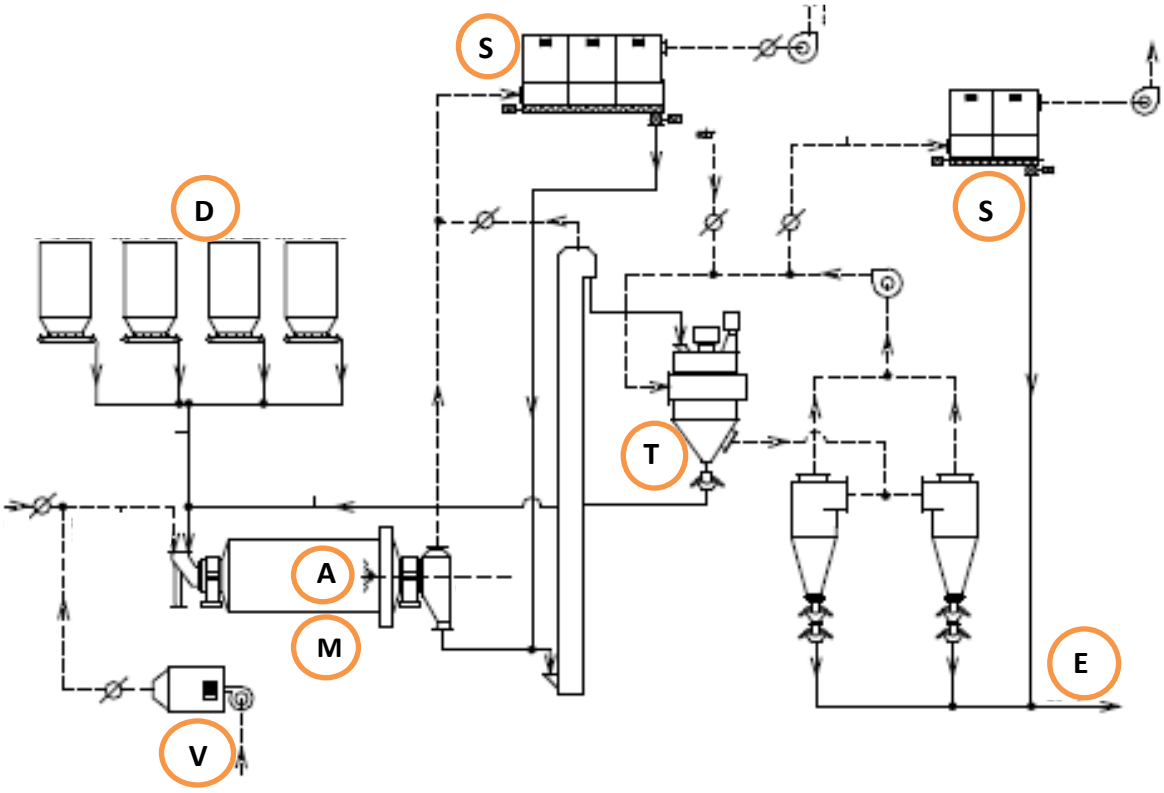
V Brně dne 1. září 2018

1. ÚVOD

Za ultrajemné partikulární materiály se obvykle považují materiály, které jsou definovány svou granulometrickou skladbou jako materiály, jejichž jemnost vyjádřená svým rozměrovým parametrem d50, se pohybuje v rozmezí hodnot 1,0 – 0,1 (někdy též 0,15) µm. Tyto materiály mají v současnosti uplatnění především v elektronice, ve farmaceutickém průmyslu a při vývoji a výrobě nových generací kompozitních materiálů [01].

Pro získávání ultrajemných materiálů v praxi se mimo technologickou cestu **precipitaci** používá téměř výhradně technologie **ultrajemného mletí**.

Technologické cesty získávání ultrajemných materiálů procesy ultrajemného mletí, kterými se zabývá tato práce, obsahují jednotkové operace, které jsou v provozním měřítku často na hraně současných technických možností. Jak je znázorněno na příkladu technologie výroby ultrajemných plniv na Obr.1, jedná se především o jednotkovou operaci ultrajemného



M – trubnatý mlýn, D – dávkování zpracované suroviny, A – dávkování povrchově aktivní mlecí přísady, V – úprava a temperace vynášecího vzduchu mlýnu, T – granulometrické třídění zpracovávaného meliva, S – separace prachových podílů meliva z vynášecího vzduchu, E – expedice produktu;

Obr. 1: Základní schéma současné mlýnice mikrojemného plniva pro kompozitní materiály

mletí daného materiálu **dezintegrací** na požadovanou jemnost v požadované chemické čistotě, o proces **granulometrického třídění** získaného ultrajemného materiálu na

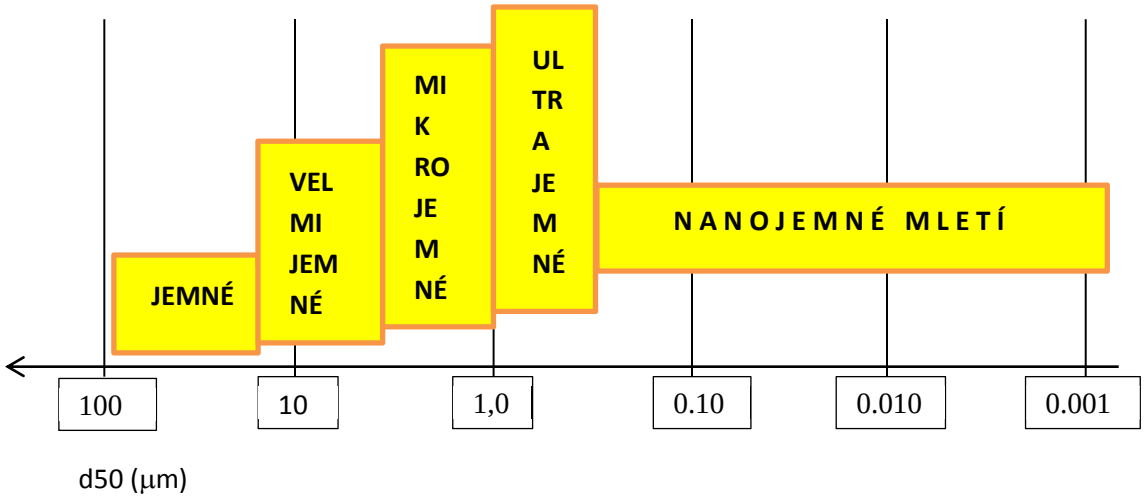
poţadovanou granulometrickou skladbu, a o proces **separace** ultrajemného materiálu z pouţitého vynášecího media. Ukázka na Obr.1 představuje aktuální procesní schéma současné mlýnice pro přípravu ultrajemného produktu, kde jako mlýn je pouţit upraveným vzduchem vynášený „media mill“ s třídící smyčkou a recyklem meliva.

2. ULTRAJEMNÉ MLETÍ

2.1 Úvod do problematiky ultra-jemného mletí

Současný velký rozvoj nových materiálů s aplikačními výstupy pro strojírenství, průmysl stavebních hmot, elektroniku, pro aplikace v nátěrových hmotách, v biotechnologiích i ve farmacii vyţaduje velké spektrum nejrůznějších práškovitých materiálů v nejrůznější kvalitě ve velmi významných mnoţstvích. Pod pojmem kvalita se obvykle míní práškovitý materiál poţadovaných chemických vlastností a čistoty, připravený v poţadované jemnosti. Největší podíl na aktuálním trhu práškovitých hmot představují dnes bezpochyby ultra-jemné materiály.

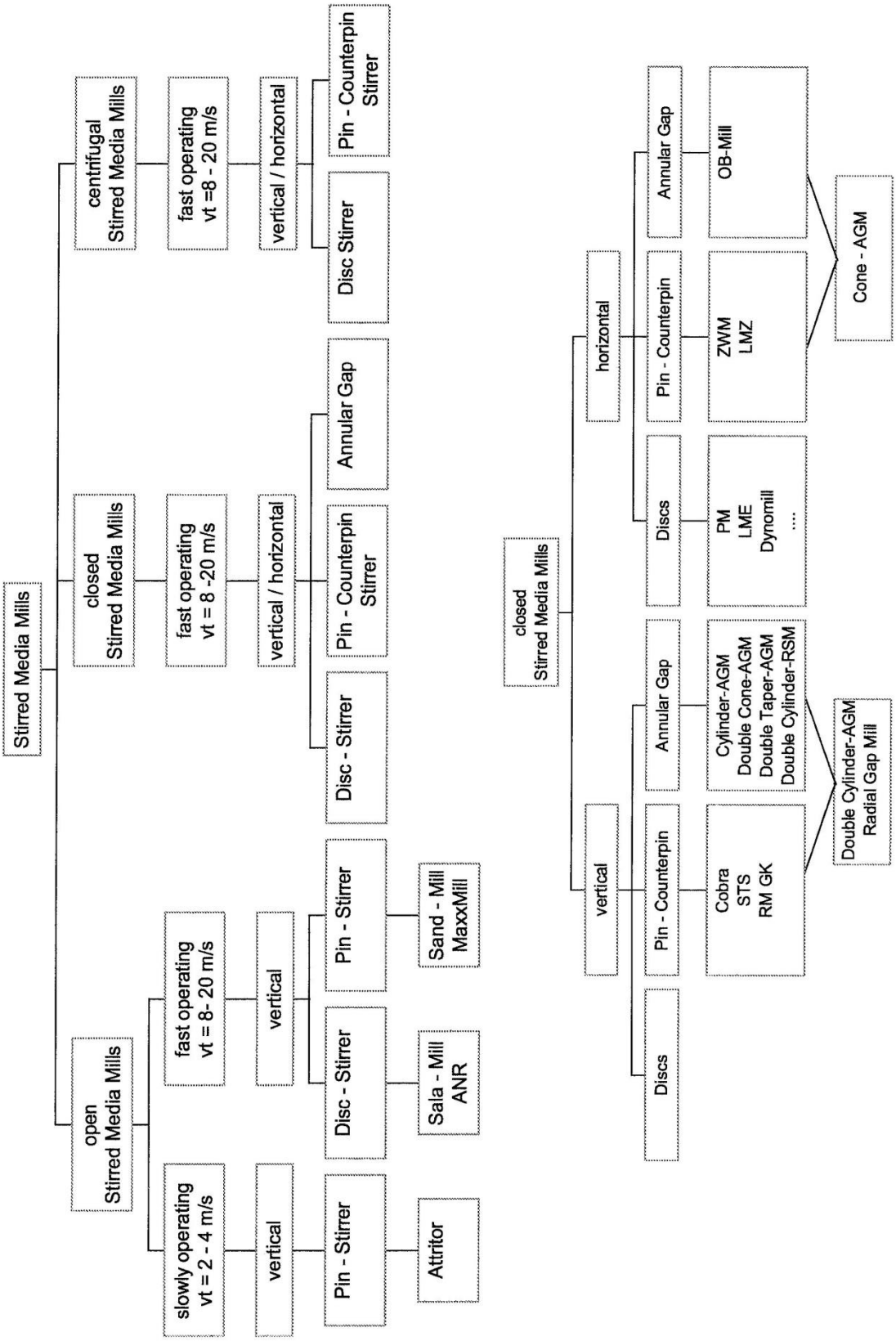
Ultra-jemné materiály se produkují především mlecími procesy ultra-jemného mletí, které jsou z hlediska jemnosti produktu definovány schématem na Obr.2.



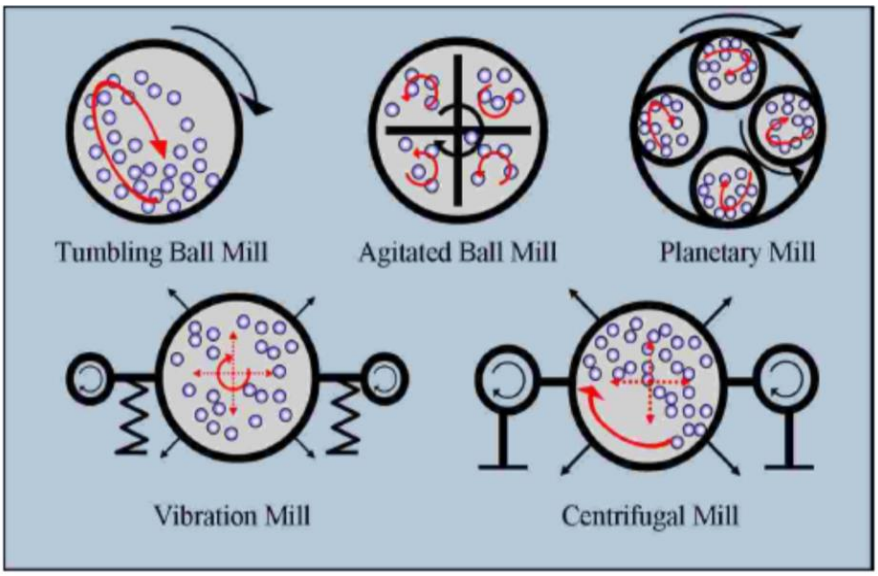
Obr. 2: Posuzování mlecího procesu z hlediska jemnosti produktu [02]

Jak je zřejmé z předchozího schématu, jako ultra-jemné produkty připravované procesy mletí se obvykle povaţují částicové materiály s jemnostním parametrem d50 v rozmezí 150 aţ 1 000 nm.

Pro dosaţení ultra-jemného produktu se pouţívají především mlecí technologie vyuţívající přenos mechanické energie mlýnu na melivo prostřednictvím tření – jedná se o tzv. *media mills,* viz Obr. 3., kde vlastní proces mletí je realizován pomocí mlecích elementů, které se uvádí do pohybu pomocí způsobů uvedených na Obr. 4.



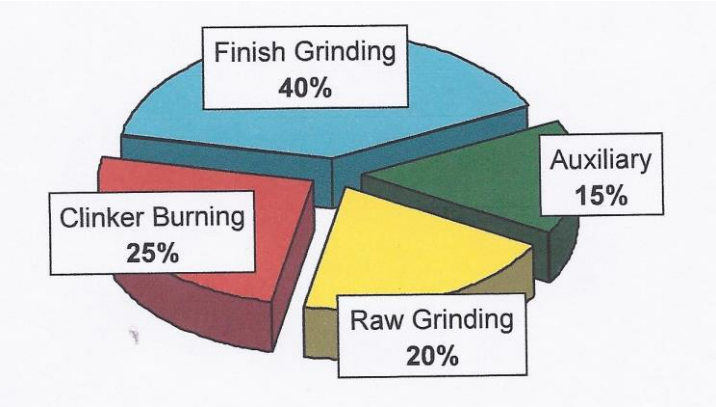
Obr. 3: Přehled *media mills* určených pro ultra jemné mletí [03]



Obr. 4: Přehled principů *media mills* [04]

2.2 Energetická náročnost procesů mletí

Spotřeba energie na procesy dezintegrace materiálů je enormní. Evropská komise vydala 30. listopadu 2016 direktivu snižování spotřeby energií ve všech energeticky náročných procesech, kam jsou procesy mletí zařazeny v celosvětovém měřítku na 5tém místě, ke snížení spotřeby energie o 30 % v období 2020 až 2030. Jaké velké procento energie je nutné na procesy mletí například při výrobě cementu ukazuje Obr. 5. Jak je zřejmé, při výrobě cementu se spotřebuje v cementářském průmyslu při procesech mletí výrazně více energie, než v rotačních pecích výroby cementářského slínku, jak by se dalo očekávat.

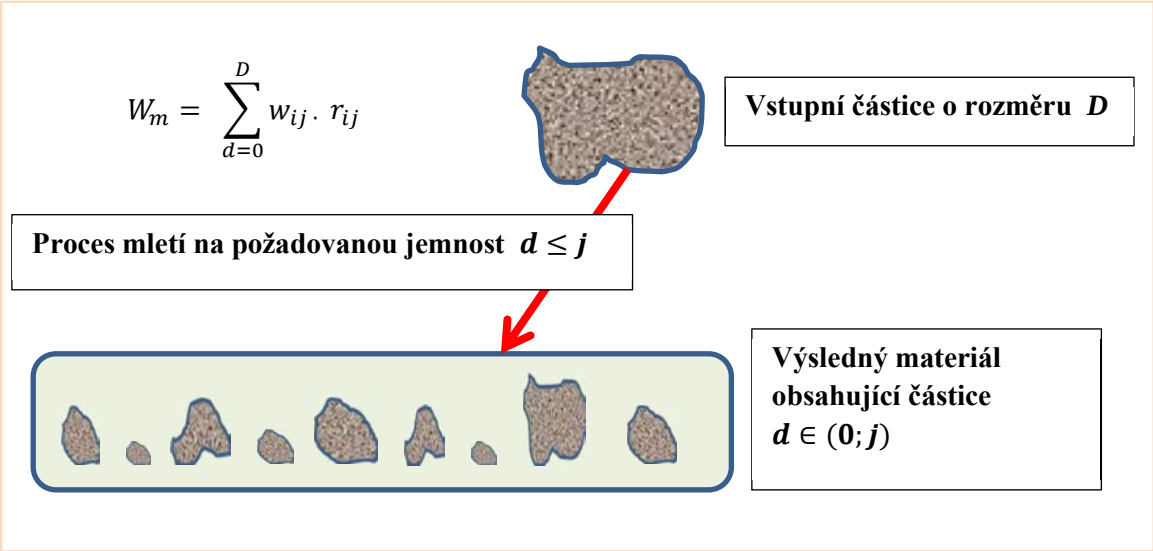


Obr. 5: Energie nutná na mletí surovin a cementářského slinku při výrobě cementu [05]

Obvykle jsou mlýny koncipovány jako zařízení, do kterého je přiváděna mechanická energie, která vyvolává v zrnech meliva stav napjatosti, který vyúsťuje do ztráty celistvosti zrn, takže dochází k rozpadu jednotlivých zrn v mlecí vsádce na větší množství zrn menších za současného zmenšování středního rozměru zrn a zvětšování specifického povrchu celé mlecí vsádky.

Tento postupný cyklus kaskádově se rozvíjejícího mechanismu nárůstu počtu částic v mlecí vsádce byl vyjádřen klasiky procesu mletí [06] do maticového vyjádření energie nutné

k dosaţení poţadované jemnosti mletí mlecí vsádky, kde w_{ij} představuje parciální mlecí energii, která je nutná pro dosaţení j-tého rozměru v i-tém mlecím ději. Veličina r_{ij} potom představuje mnoţstevní zastoupení příslušné frakce:



Popsaný postup je samozřejmě nesmírně náročný na sběr experimentálních dat, takţe v běţných příspěvcích, ve kterých je posuzována mlecí energie procesu desintegrace, se daný maticový postup vyskytuje sporadicky a častěji se mlecí energie vyjadřuje pomocí tzv. *teorií mletí,* například pomocí rovnice Rittingerovy a Kickovy [07]:

$$W_m = C_R \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) \tag{1}$$

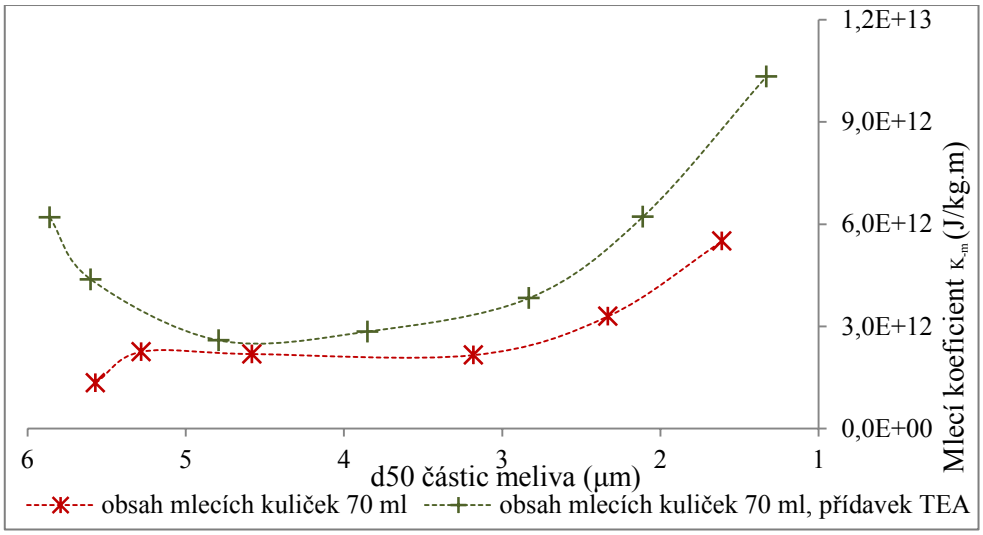
Kde: C_R je Rittingerova empirická konstanta, související pouze s nově vytvářenou plochou meliva pro daný typ materiálu meliva, na rozdíl od Kickovy rovnice:

$$W_m = C_K \ln \frac{D}{d} \tag{2}$$

kde C_K je Kickova empirická konstanta související s objemem meliva – tedy se zde respektuje přítomnost poruch krystalické mříţky a nehomogenit struktury.

I tento popsaný způsob výpočtu mlecí energie, který má řadu modifikací (Bondovy teorie, Schmidtovy algoritmy...) však má velmi problematickou hodnotu, poněvadţ nalezené empirické konstanty jsou funkcí nejen materiálu meliva, ale téţ způsobu mletí, velikosti mlýnu a hlavně jemnosti mletí. Na Obr. 6 například uvádíme mlecí energie při mletí korundu, kde je zřejmá poměrně komplikovaná závislost dosaţené jemnosti meliva na dodávané mlecí energii při postupné vsádkové dezintegrace korundu v laboratorním planetovém mlýnku. Mlecí koeficient K_m *je* v tomto případě definován [07]:

$$K_m = \frac{W_m}{m \cdot (d_{vstup} - d)} \tag{3}$$



Obr. 6: Změny hodnot mlecího koeficientu v průběhu dezintegrace korundu [07]

Současný pohled na problematiku vztahu jemnosti meliva a mlecí energie při ultra-jemném mletí v *media-mills*, jak je popisováno v [02], nabízí např. [03], kde pro výpočet mlecí energie se pouţívají vztahy (4) aţ (7), které respektují separátně vliv parametrů meliva a parametrů typu a konfigurace mlecího zařízení na průběh mletí. Pouţívaný vztah (4) vychází ze základního vztahu pro definici energie počítané z kroutícího momentu:

$$W_m = n \,.\, \tau \,.\, \frac{T}{m_m} \tag{4}$$

Kde: T je kroutící moment.

Specifické mlecí energii W_m , které odpovídá skutečná spotřeba energie na straně pohonu mlýnu, odpovídá na straně mlecí vsádky tlaková energie *stress energy* $\underline{SI_e}$, která ovšem není rovna energii mlecí W_m , poněvadţ vedle tlakové energie figuruje ve vsádce téţ energie kinetická a lomová.

$$SI_e = d_e^3 . \rho_e . w_t^2 \tag{5}$$

Kde: w_t je maximální rychlost pohybu mlecích elementů (obvodová rychlost míchadla, obvodová rychlost mlecí komory…).

S tlakovou energií v mlecí vsádce SI_e souvisí průměrný počet kontaktů SN, které má v mlecí vsádce kaţdá částice meliva za jednotku času:

$$SN = \frac{N_c \cdot P_c}{n_p} \tag{6}$$

Kde: - N_c je mnoţství kontaktů, ke kterým dochází v mlecí vsádce za jednotku času

- P_c je pravděpodobnost, s jakou bude kaţdá částice v dostatečně silném kontaktu s mlecími elementy;

Potom pro reálné podmínky mletí můţeme pouţít:

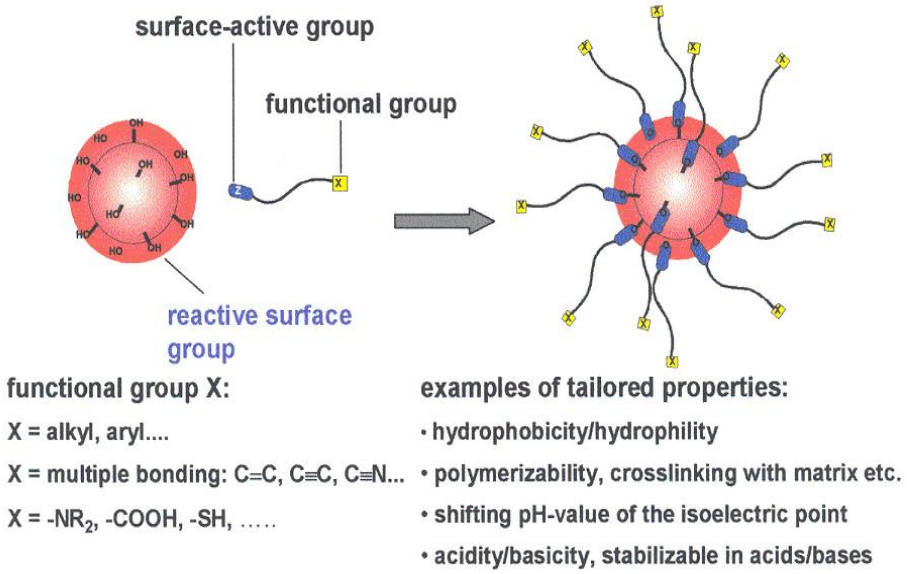
$$SN \propto \frac{f_V \cdot (1-\varepsilon_e)}{\{1-f_V \cdot (1-\varepsilon_e)\} \cdot \varphi_e} \cdot \frac{n \cdot \tau}{d_e} \tag{7}$$

Nastíněný způsob přístupu k ultra-jemnému mletí, jak je popisováno v [02], se zdá poněkud kostrbatý a pro běţné pouţívání stěţí pouţitelný, přesto musím konstatovat, ţe v současnosti je jiţ v odborné literatuře dostatek údajů o mletí nejrůznějších materiálů vynášených v koordinátách *d50* vs *SN*, nebo W_m vs SI_e … které umoţňují procesním inţenýrům se orientovat ve způsobu výpočtu, chápat hlubší souvislosti předávání energie při dezintegraci a konečně i jim samotným pomáhat fundovaně posuzovat efektivitu procesů ultra-jemného mletí v konkrétních případech. Pokud tedy je s daným zařízením k dispozici dostatek experimentálních dat, je naznačený výpočtový aparát sice komplikovanější, ale na druhé straně je schopen pro daný materiál a pro dané mlecí zařízení poskytnout s dost solidní přesností údaje o nutné mlecí energii a tedy i mlecím času nutném pro dosaţení poţadované jemnosti před vlastními experimenty nebo zahájením procesního mletí.

2.3 **Problematika reaglomerace** [02]

Kaţdý proces desintegrace – tedy zmenšování zrna meliva procesem mletí - je doprovázen opačným procesem – procesem reaglomerace vznikajících menších částic meliva. Zatímco separační síly částic meliva souvisí s inerciálními silami spojenými s hmotností částic meliva, síly aglomerační naopak souvisí se silami povrchovými, působícími na površích vznikajících částic meliva. Zatímco povrchy vznikajících částic meliva klesají s druhou mocninou rozměru těchto částic, inerciální síly působící na části meliva klesají s rozměrem těchto částic mocninou třetí. Je tedy zřejmé, ţe se zvyšující jemností zrna meliva postupně narůstá vliv povrchových sil na chování meliva a při dosaţení jisté jemnosti se rychlost vzniku nových částic meliva vznikajících v mlecí vsádce rovná rychlosti, se kterou se tyto částice zpětně reaglomerují. V tomto stavu se proces mletí zastavuje, mluvíme o *zamílání mlýnu*. Pokračuje-li mletí za daných podmínek zamletí mlýnu dále, proces mletí se sice zastavil, ale mlecí energie vkládaná do mlecí vsádky mění kvalitu mlecí vsádky, začínají efekty tzv. *mechanochemických změn*. Oblast mechanochemie je samostatnou oblastí, která vyuţívá kvalitativních změn mlecí vsádky v podmínkách blízkým procesům zamílání k realizaci chemických procesů, které za běţných podmínek nejsou reálné. Pro mlecí procesy směřující k získávání ultrajemných aţ nanojemných partikulárních materiálů jsou však efekty zamílání mlýnů neţádoucí a limitující.

Efekty reaglomerace se v praxi potlačují chemickými aditivy, které se nazývají *mlecí přísady, stabilizátory mletí, grinding aids*… Principů funkce těchto látek v mlecí vsádce je několik, jeden ze základních principů je uveden na obr. 7, kdy funkce mlecí přísady je kombinovaná s vytvářením funkční skupiny, která se uplatní při aplikaci produktu při jeho dalším zpracování.



Obr. 7: Funkce mlecích aditiv [08]

V kap. 2.2 jsem zmínil direktivu Evropské komise, týkající se snižování spotřeby energií ve všech energeticky náročných procesech o 30 % v období 2020 až 2030. Z vlastní zkušenosti znám velmi dobře nechuť procesních inženýrů a technologů k využívání povrchově aktivních mlecích přísad v dezintegračních procesech. Bez chemických mlecích aditiv v průmyslových procesech ultra-jemného mletí však, podle mého názoru, výše nastíněné energetické úspory do roku 2030 není možné reálně dosáhnout.

2.4 Experimentální část ultrajemného mletí

V mojí přehledové přednášce [02] byly popsány naše experimenty dezintegrace v těchto oblastech:

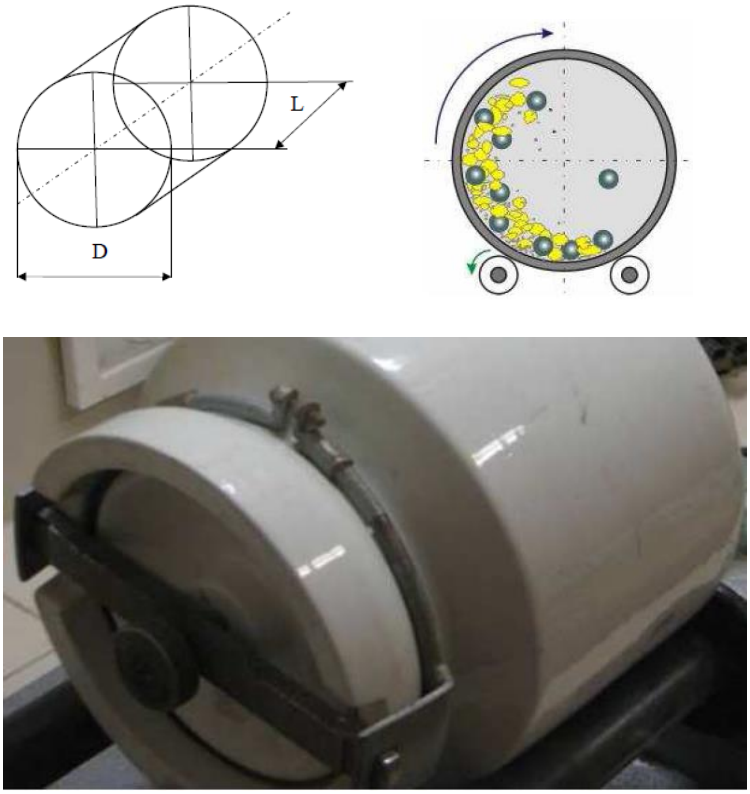
- Vápenný hydrát – proces pseudo-ultrajemného mletí,
- Farmaka – procesy pseudo-ultrajemného mletí,
- Titan dioxid,
- Velmi jemné a ultra-jemné mletí cementů,
- Procesy nanomletí směrované pro farmaka,
- Nanomletí korundů,
- Procesy mikro- až ultrajemného mletí přírodních vláken,
- Proces ultra - až nanomletí kovových práškovitých materiálů.

Z tohoto přehledu se zde budu věnovat jen třem oblastem mletí, která mají aktuálně největší dopad pro aplikace v praxi.

2.41 Mlecí energie cementářského slínku

Jak bylo v kapitole 2.2 prezentováno, cementářský průmysl se svou obrovskou spotřebou elektrické energie pro mletí surovin a cementářského slínku patří svými procesy mletí surovin a cementářského slínku mezi 5 oblastí s největší současnou spotřebou elektrické energie na světě. I kdyţ obvyklá jemnost současných cementů neodpovídá zařazení mezi ultra-jemné produkty, musím tuto oblast do své přednášky zařadit. Vývoj cementů pro speciální účely totiţ směřuje ke stále jemnějším produktům a také naše práce, které se snaţí odhalovat komplexní funkci mlecích přísad při mletí cementářského slínku, nás nutí kontrolovat procesy mletí těchto materiálů sahající aţ do ultrajemné oblasti. Publikace, které se věnují problematice mlecích energií pro zpracování cementářského slínku na poţadovanou jemnost, lze najít v citovaných pracích [02] a [10] aţ [20].

Základní naše práce v této oblasti [14] a [16] vycházely z modelování mlecího procesu slínku v laboratorním kulovém mlýnku Viz Obr. 8., který pracoval ve vsádkových reţimech s

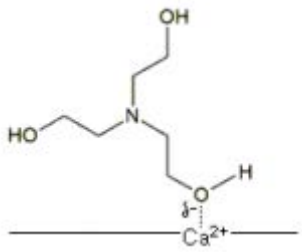
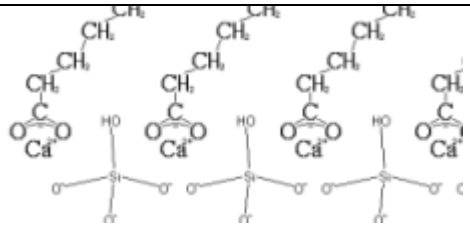
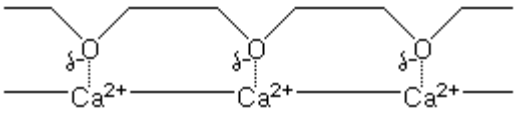
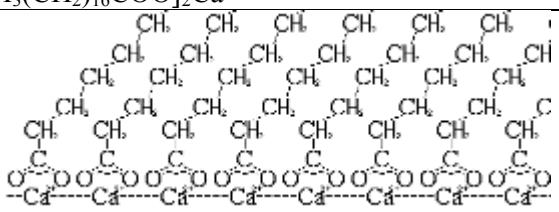
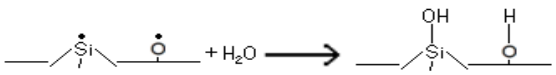


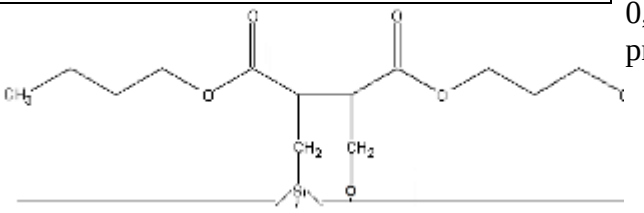
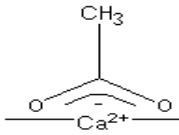
Ob. 8: Modelový laboratorní kulový mlýnek

vnitřním průměrem bubnu *D=200mm*, délka komory mlýnku *L* odpovídala „čtvercovému“ uspořádání *D = L.* Stěna mlýnku je z porcelánu a plnění mlecími tělesy vycházelo z našich testů optimalizace mlecího reţimu: 133 korundových kuliček o rozměru 25,1 mm a z 11 500 ocelových kuliček o 4,9 mm. Otáčky komory mlýnku byly udrţovány na 85% kritických otáček komory tj. na hodnotě 66 min^{-1}, elektrický příkon byl měřen na silovém okruhu mlýnku obvyklým snímáním elektrického napětí a proudu, střední hodnota elektrického

příkonu byla na úrovni 0,4 kW. Mlecí slínek byl dávkován po předdrcení slínku na drtiči na jemnost d90 = 1,5 mm, ve vsádkovém reţimu s mnoţstvím vsádky 200g.

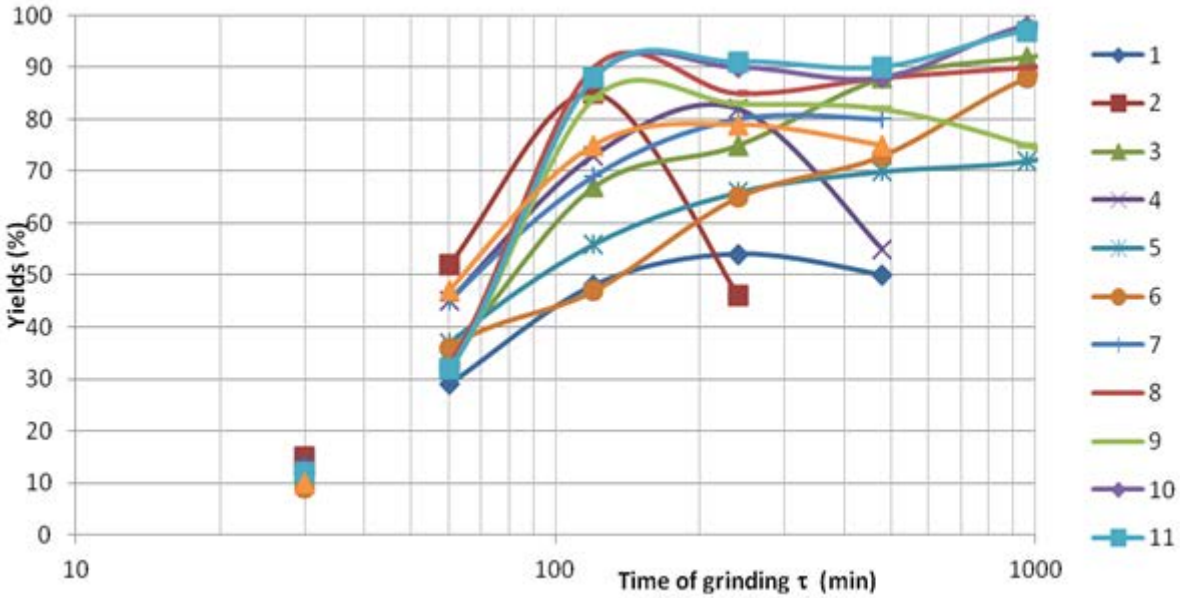
Tabulka 1. : Přehled dávkovaných mlecích přísad [14]

	Mlecí přísada	**Formule**	**Použitá koncentrace**
1.	without any activator	---	---
2.	triethanolamine	$C_6H_{15}NO_3$ 	0,1 – 2,0 Concentr. 0,1% presented
3.	„S“(*SETUZA,CZ)*	mixture of fat acids 	0,1 – 0,5 0,3% presented
4.	PEGlycol 6000	$(CH_2OCH_2)n(CH_2OH)_2$ 	0,5 – 2,0 0,5% presented
5.	salts of fatty acids	$[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Ca$ 	0,5 – 1,5 0,5% presented
6.	JTM – 9 (SV. International, CZ)	base of titanate + phosphite	0,75
7.	voda	H_2O 	0,5 – 2,0 1% presented

8.	butyl acrylate	$CH_2=CHCOOC(CH_3)_3$ 	0,3 – 4,0 0,5% presented
9.	2-ethylhexylacrylate		0,5
10.	2 % butylacrylate and 0,4 % methoxyphenol		
11.	2 % butylacrylate and 0,04 % methoxyphenol		
12.	acetates	CH_3COOCH_3 	0,5 – 1,0 0,5% presented

Granulometrická analýza vzorků byla snímána průběţně na laserovém zařízení Sympatec HELOS KR. Bliţší detaily měření Viz citovaná literatura[14].

Výsledky účinnosti mlecích aditiv, specifikovaných v Tab.1 prezentuje sumární graf Obr. 9.

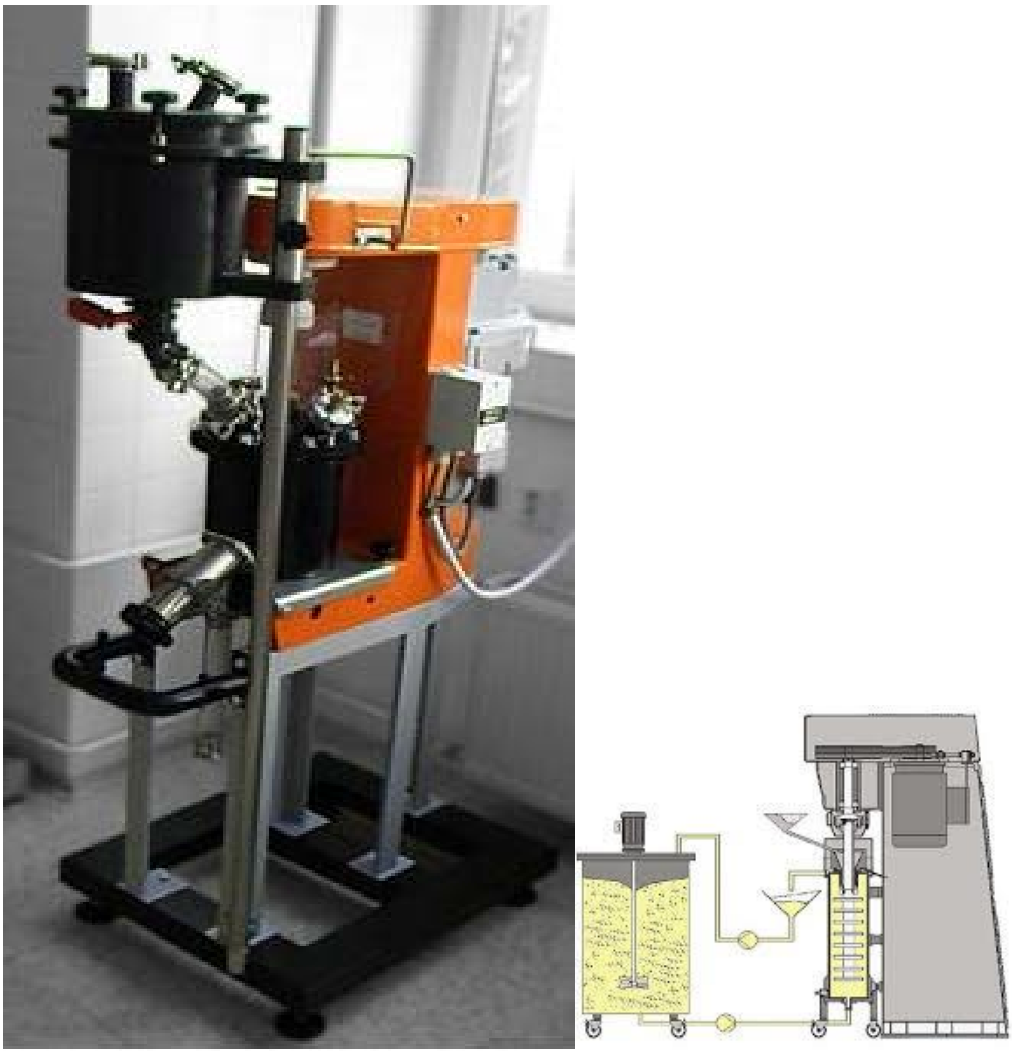


Obr. 9: Závislost obsahu frakce meliva slínku pod 30μm jako funkce mlecího času a zvoleného mlecího aditiva [14]

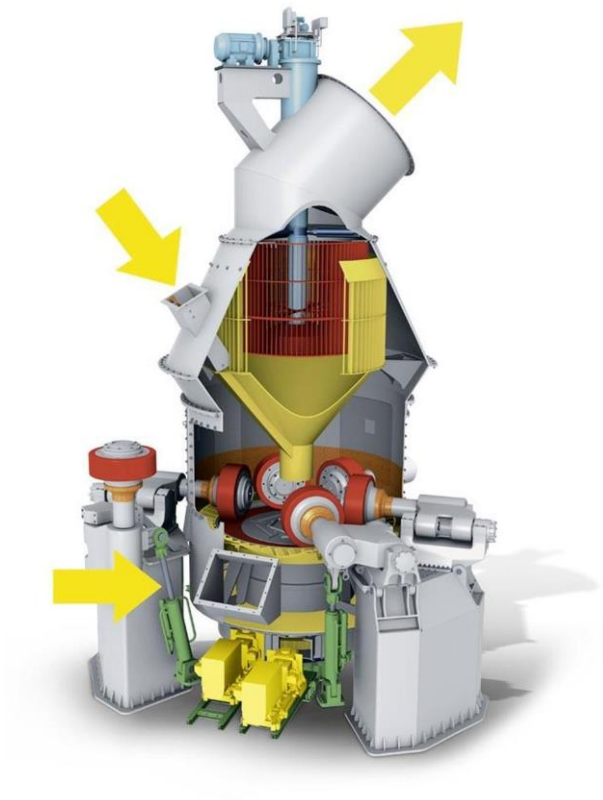
Výsledky této sady měření naznačovaly výhodnost akrylátů jako mlecích aditiv pro mletí slínku, coţ byly závěry nové, které vyvolávaly v diskuzích na konferencích i v odborné veřejnosti hodně otázek. Z chemicko-inţenýrského hlediska byla námitka číslo jedna otázka

zvětšování měřítka z laboratorního kulového mlýnku na provozní trubnaté mlýny nebo kuţelové Losche. Z provozního hlediska byla největší námitka bezpečnost dávkování mlecích aditiv v provozu.

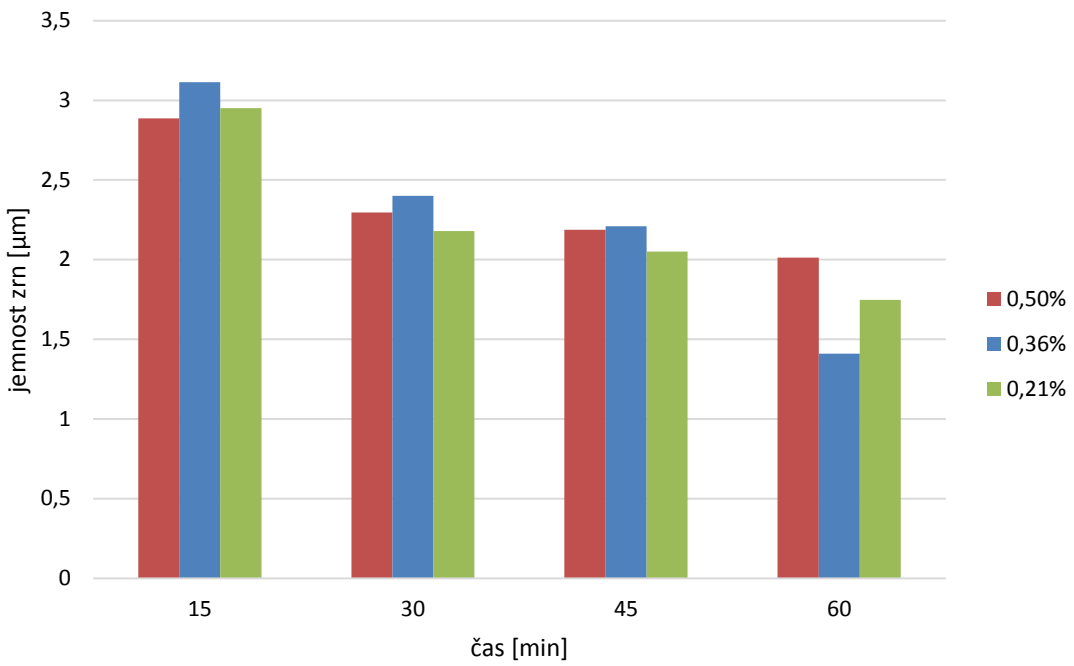
V následných našich pracích [14] a [21] jiţ pokračujeme především s mlecími testy mlecích aditiv v mlecích systémech, které by i v menším měřítku poskytovaly proces mletí s výrazně vyšším gradientem normálových/tangenciálních napětích při přenosu mlecí energie přenášené v *Media mills* na cementářskou slínkovou vsádku a přiblíţil by se tak podmínkám v cementářských mlýnicích provozních. Těmto podmínkám více odpovídá pouţití čtvrtprovozních intenzivních promíchavaných mlýnů typu *Attritol* Viz Obr. 10 [14] a poloprovozního mlýnu typu Loesche PS Engineering [21] na Obr.11. Jemnosti zrna meliva vsádky cementářského slínku při těchto zkouškách dokumentuje ukázka mletí na Obr. 12.



Obr. 10: Mlecí attritol (Netzsch) [14]



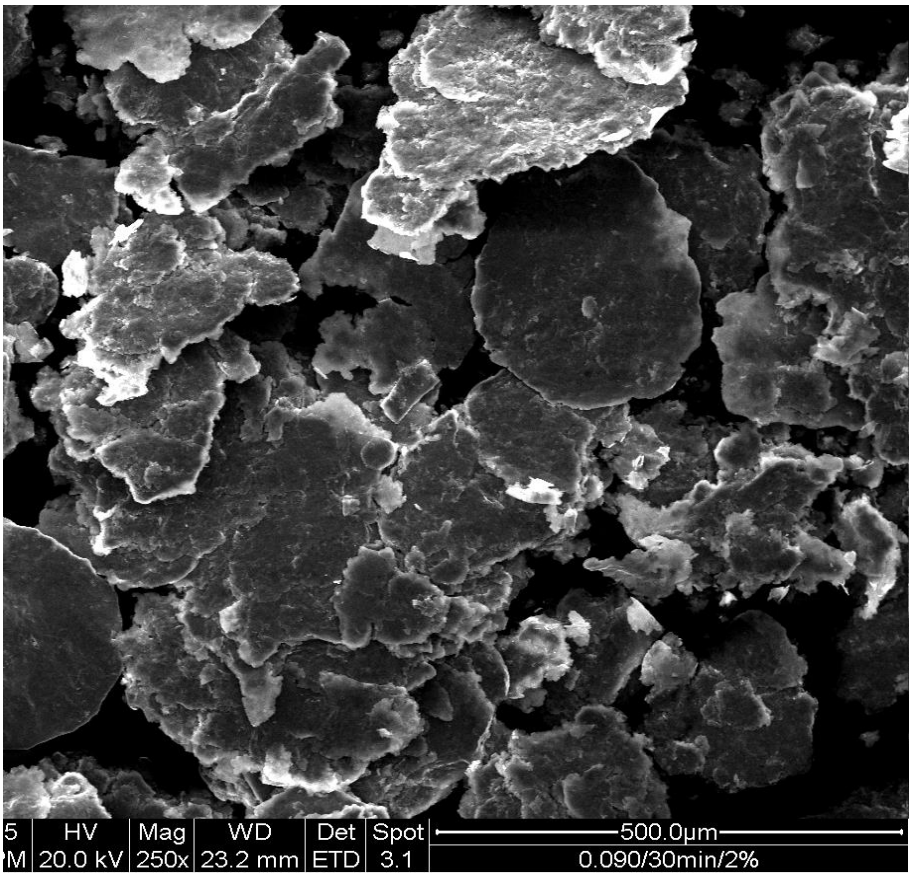
Obr. 11: Schéma kotoučového mlýnu typu Loesche [21]



Obr. 12: Ukázka závislosti jemnosti meliva slínku v parametru d50 na mlecím času v mlýnu typu *Attritol* v přítomnosti uvedených koncentrací TEA [14]

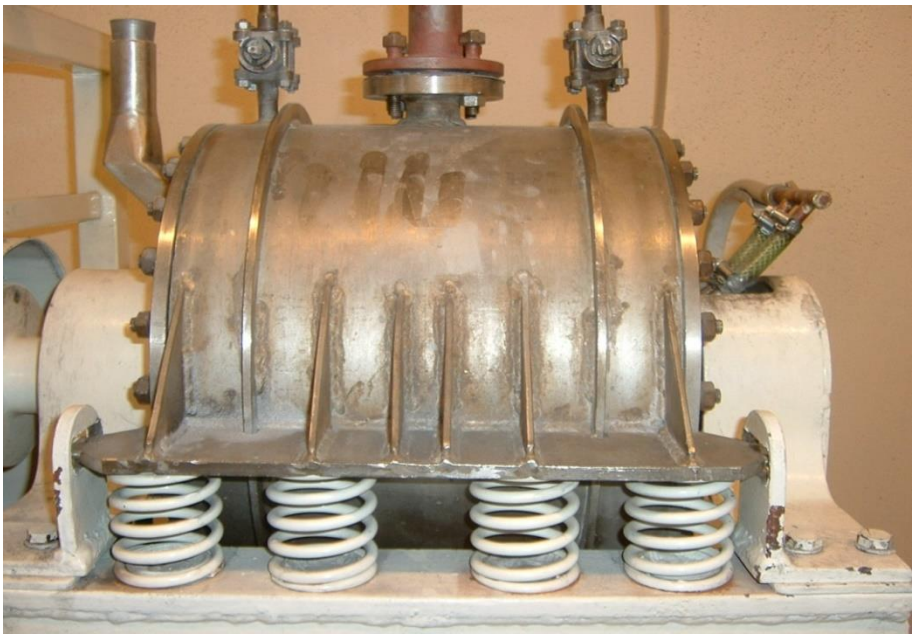
2.42 Vývoj krycí schopnosti kovových pigmentů

Aktuální poptávka po ultra aţ nano- jemných kovových materiálech ze strany aplikací průmyslu nátěrových hmot, vojenství, kompozitních materiálů i biotechnologií je značná. Naše práce v této oblasti odráţí citace [22] aţ [29]. Obr.13 představuje ukázku Al kovového meliva s tloušťkou vloček odpovídající ultra-jemným rozměrům.



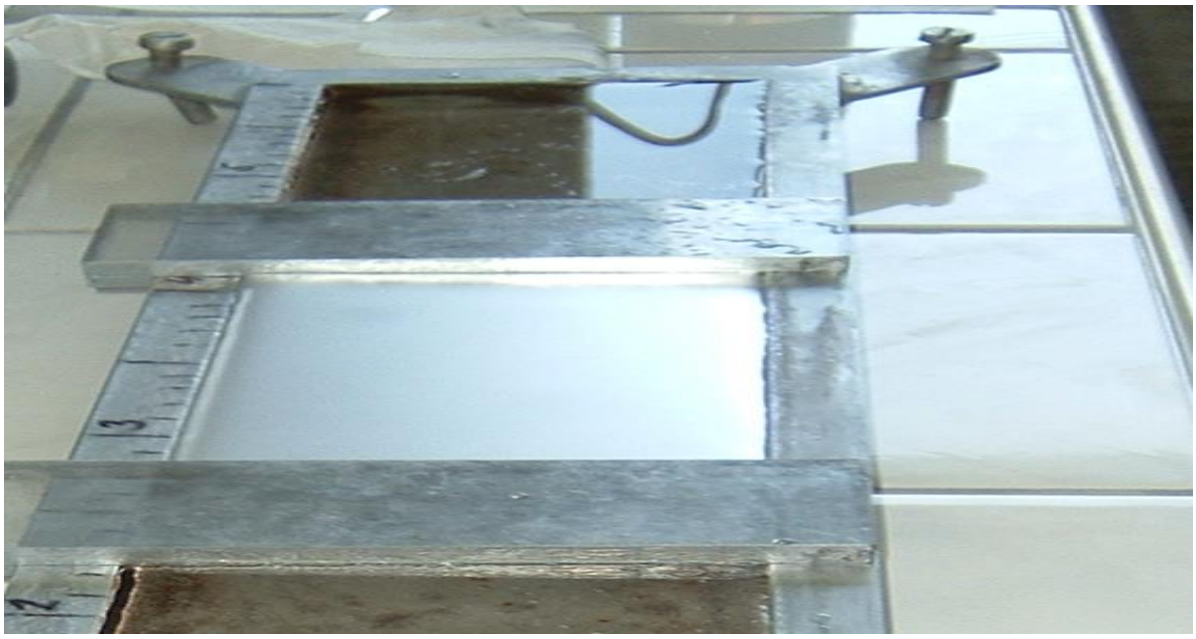
Obr. 13: Ukázka ultra-jemného kovového Al produktu [23]

Pro procesy mletí Al produktů jsme pouţili řadu „suchých“ i „mokrých“ procesů dezintegrace, které jsou souhrnně uvedeny v Tab. 2. Jako vstupní surovinu jsme pouţívali vesměs komerční hliníkovou krupici PA4 – IRK o čistotě Al 99% s d50=23,6 µm a d99=63 µm. Pro mlecí procesy v „suchém“ reţimu jsme pouţivali upravený 10litrový poloprovozní vibrační mlýn Viz Obr. 14.



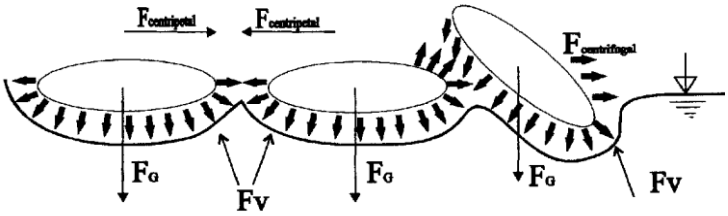
Obr. 14: Poloprovozní vibrační mlýn (PS Engineering)

Jako základní parametr kvality Al kovového práškovitého vločkového materiálu z hlediska jemnosti produktu byla použita kryvost S_{cov}, která byla stanovována experimentálně na přípravku Obr. 15. Parametr kryvosti je na tomto přípravku měřen postupným rozšiřováním vzdálenosti „pravítek“ umístěných na vodní hladině od sebe tak, ať byla dosažena pro dané nadávkované množství Al prášku maximální souvislá plocha „zrcadla“ plovoucího Al prášku na hladině. Viz [23].



Obr. 15: Experimentální stanovování parametru kryvosti S_{cov} [23]

Rovnováha sil při tvorbě „zrcadla“ je naznačena v Obr. 16.

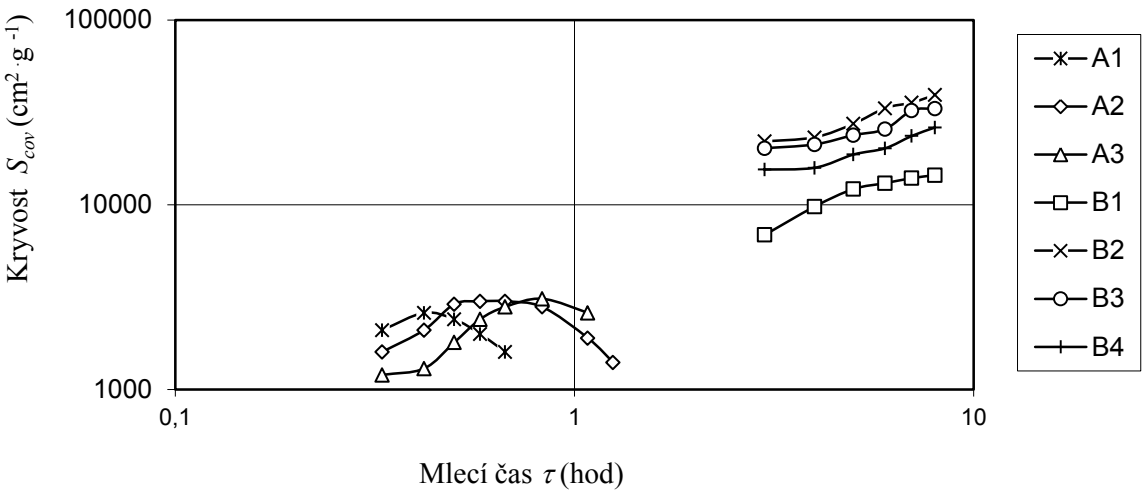


Obr. 16: Silová rovnováha plovoucích vločkovitých částic Al na vodní hladině při vytváření „zrcadla“ při měření kryvosti S_{cov} [23]

Tab. 2: Základní parametry procesů mletí kulového mlýnu mokrého mletí a vibračního mlýnu reţimu suchého mletí [23]

	Značení a jednotka	kulový	vibrační
Hmotnost mlecích elementů	m_e (kg)	38 (30)	64.5
Celkový objem mlecích elementů	V_{be} (dm^3)	8,102 (6,396)	14,21
Sypná hmotnost mlecích elementů	ρ_{be} (kg·m^{-3})	4690	4540
Volný proctor mlecích elementů	ε_e (%)	39.9	41.8
Délka mlýnu	L (m)	0,135	0,288
Mlecí čas	τ (hod)	3 (4, 5, 6, 7, 8)	0,42-0,83
Mlecí poměr	k_m (-)	38 (76)	64,5
Specifický příkon mlýnu	N_{spec} (kW·kg^{-1})	1,12 (0,56)	3,5
Objem mlecí komory (bubnu)	V (dm^3)	17,52	20,4
Relativní objem plnění objemu mlecí komory mlecími elementy při plnění	f_V (%)	46 (37)	70
Otáčky mlecí komory mlýnu/frekvence vibrací vibračního mletí	n (min^{-1})	66	450
Příkon na jednotku vznikajícího povrchu meliva (Rittingerova mlecí konstanta)	k_A (kJ·m^{-2})	2	1,44
Rozměry mlecích element nominální	d_e (mm)	3,17	8x10-19x21
Relativní objemové plnění volného objemu mezi mlecími element melivem při plnění/maximální	$\varphi_{e\cdot start(max)}$ (%)	30 (50)/135	19/72
Relativní plnění volného prostoru mezi mlecími element kapalnou fází mokrého mletí – minimální/maximální	$\varphi_{e\cdot fluid}$ (%)	15/60	-
Specifická měrná mlecí energie produktu	W_m (MJ·kg^{-1})	0-16.1	0-10.5
Teplotní reţim	T (°C)	24-34	10-52
Vnitřní průměr komory mletí	D_m (m)	0.405	0.340
Navážka meliva	m_m (kg)	1.0 (0.5)	1.0

Dosaţené výsledky měření S_{cov}. jsou vyneseny do grafu Obr. 17 jako funkce mlecího času.



Obr. 17: Vývoj parametru kryvosti S_{cov} vločkové struktury Al meliva [23]

Pro zobecnění výsledků našich měření byly navrţeny bezrozměrné vztahy (8) a (9), které umoţňují predikci ultrajemné aţ nanojemné struktury kovového Al meliva při daném způsobu a reţimech mletí. Základní vztah (8), který udává rozvoj plošného parametru S_{cov} v závislosti na dodané mlecí energii W_m při daných parametrech reţimů mletí, musel být doplněn vztahem (9); ten udává maximální moţný čas mletí při daném reţimu mletí, který poskytuje rozvíjející se strukturu vločkového plošného parametru S_{cov}. Při pokračování procesu mletí potom dochází k borcení vločkové struktury, provázené zmenšováním parametru S_{cov}.

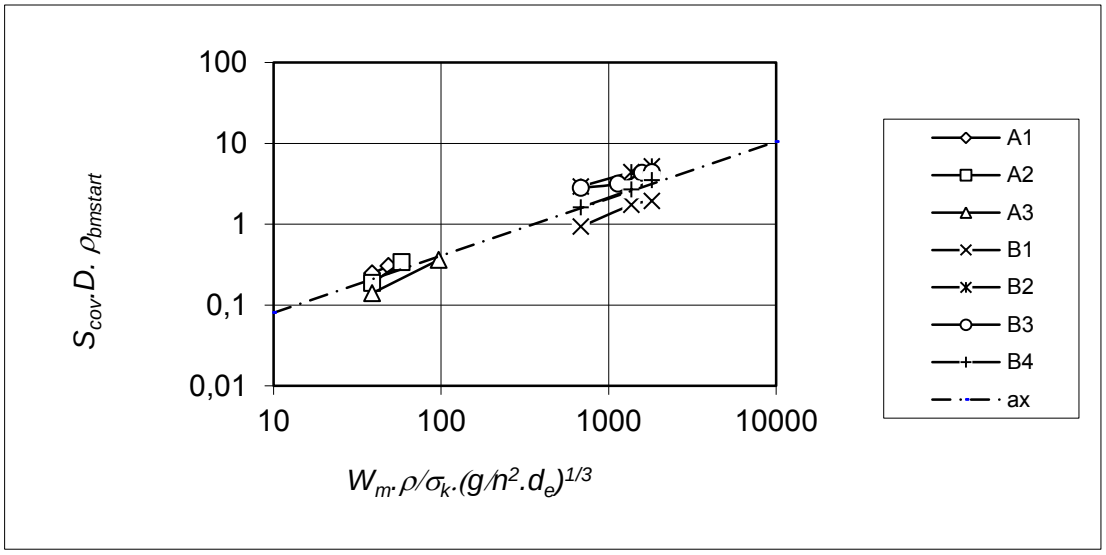
$$S_{\mathrm{cov}} \cdot D \cdot \rho_{bmstart} = C \cdot \left(\frac{W_{\mathrm{m}} \rho_{\mathrm{bmstart}}}{\sigma_{\mathrm{K}}} \right)^{a} \cdot \left(\frac{g}{n^2 d_{\mathrm{e}}} \right)^{b} \tag{8}$$

$$\tau_{\max} = C_{\lim} m_{\mathrm{aa}}^{e_1} \left(\frac{\sigma_{\mathrm{K}}}{N_{\mathrm{spec}} \rho_{\mathrm{m}}} \right)^{e_2} \left(\frac{D}{d_{\mathrm{e}}} \right)^{e_3} + \tau_0 \tag{9}$$

Pro vztah (8) pro reţimy mletí vibračního a kulového jsme nalezli příslušné konstanty v následujících hodnotách: $C = 0.1$; $a = 2/3$; $b = 2/9$.

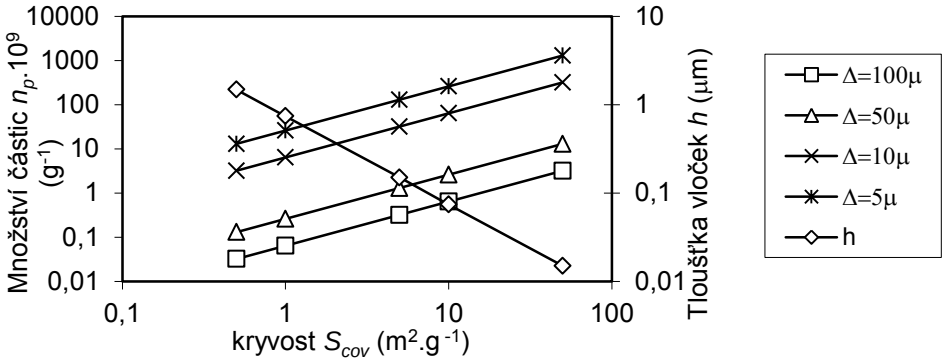
Pro přepočty parametru kryvosti S_{cov} na střední tloušťku vloček partikulárního materiálu jsme pouţili jednoduchý vztah:

$$h = \frac{1}{S_{\mathrm{cov}} \cdot \rho_{\mathrm{m}}} \tag{10}$$



Obr. 18: Vývoj kryvosti S_{cov} v závislosti na mlecím čase pro reţimy suchého a mokrého mletí vyjádřený v bezrozměrných parametrech [23]

Tento vztah je rozepsán ve škále dosaţených hodnot při našem měření a prezentován na Obr. 19, kde téţ dokumentuje velmi zajímavý údaj nárůstu mnoţství jednotlivých částic, které jsou obsaţeny v gramu produktu, jako funkci parametru S_{cov}, pokud přihlíţíme téţ k velikosti rozměru tvořících se vloček Δ.

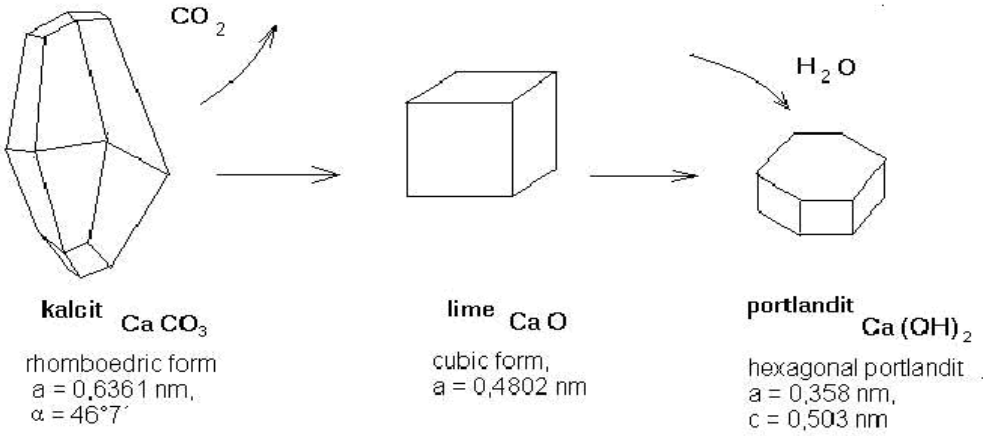


Obr. 19: Spektrum rozměrových parametrů částic vločkovité struktury mikrojemného kovového Al produktu dosahovaných při našich měřeních [23]

2.43 Pseudo ultra-jemné mletí krystalických soustav

Pseudo-ultrajemné a nanojemné procesy mletí jsou takové procesy, ve kterých se nejedná o mletí kompaktního materiálu, nýbrţ „pouze“ o otevírání ultrajemné nebo nanojemné struktury aglomerátu, tvořeného z ultra- nebo nano- jemných primárních částic.

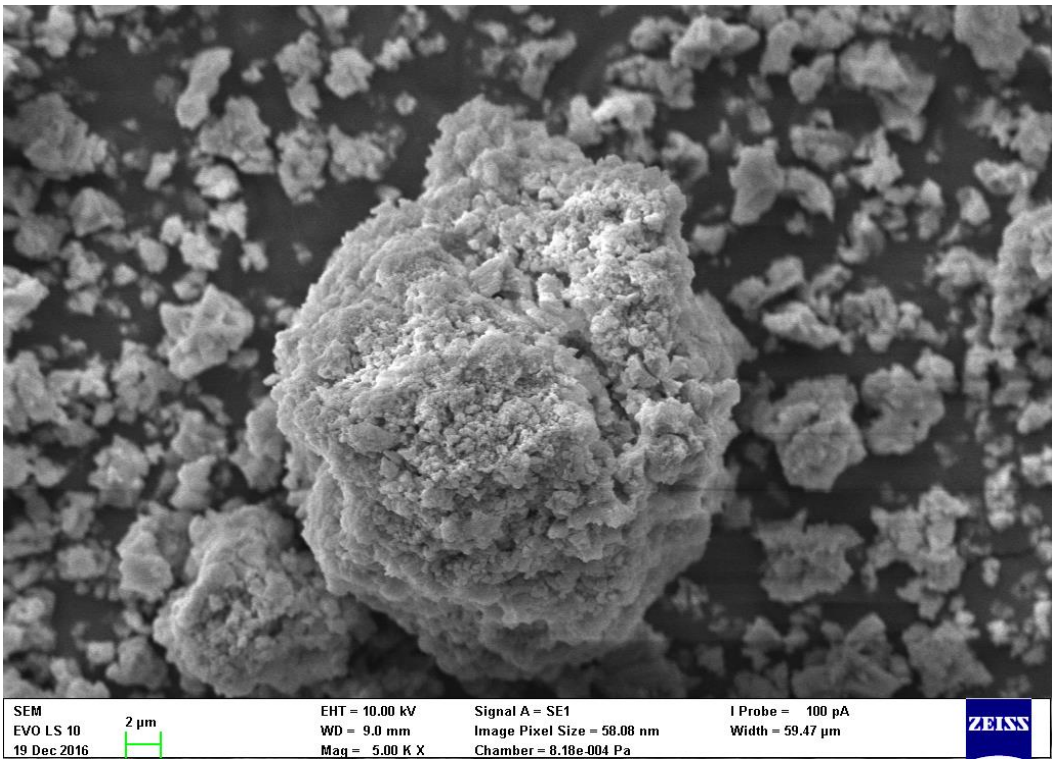
Do našich úspěšných aplikací v oblasti procesů ultrajemného mletí patří několik procesů mletí, ve kterých se jednalo o desintegraci aglomerátu vznikajícího sráţením nebo *precipitací* látek z matečných louhů, nebo *změnou krystalické mřížky* meliva Viz [30] aţ [45]. Typickou ukázkou je vývoj procesu mletí vápenného hydrátu, který by poskytl ultrajemný produkt pro pouţití jako relativně velmi kvalitní a dostupný *sorbent* směrovaný pro odstraňování velké škály především vzdušných polutantů při čištění *výdechů odsávání* z chemických a vůbec průmyslových výrob. Tomuto materiálu se pro jeho environmentální atraktivitu věnujeme dlouhou řadu let.



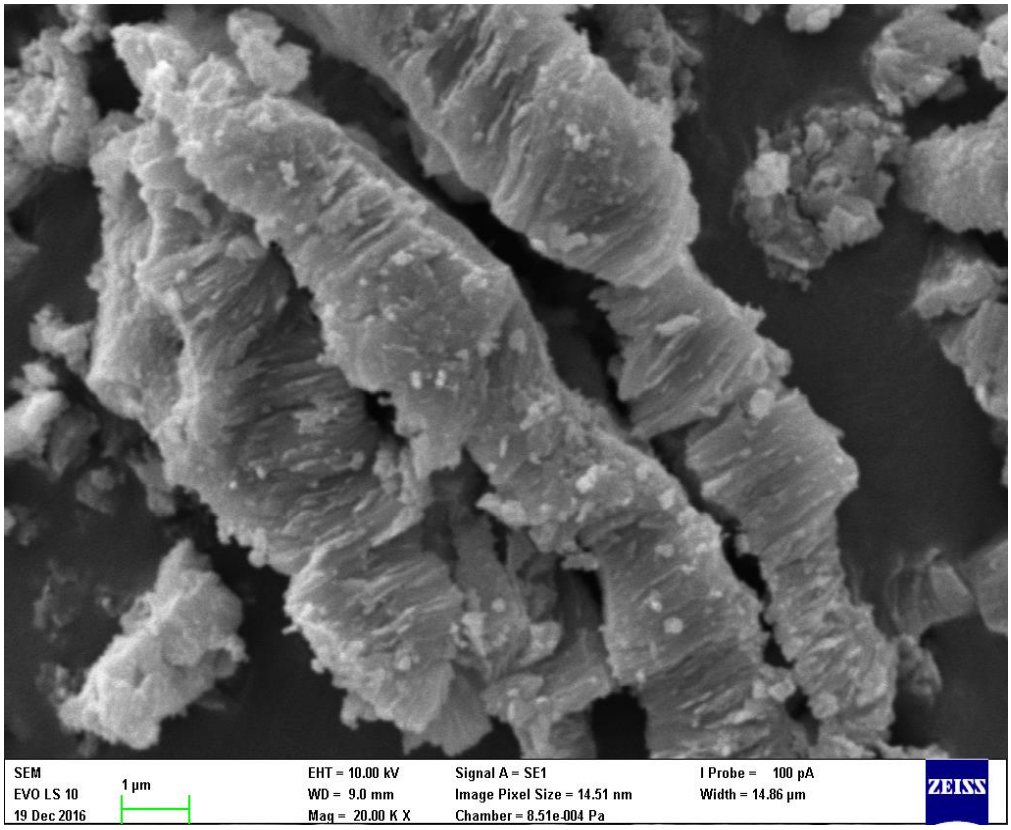
Obr. 20: Změny krystalické mříţky při výrobě vápenného hydrátu [33]

Jak je zřejmé z Obr.20, přeměna vápna na vápenný hydrát je provázena výraznou změnou krystalické mříţky. Poněvadţ výrobní proces vápenného hydrátu je veden „suchou cestou“, při změně vápna, se svou kubickou strukturou, na hexagonální destičkovou strukturu s poměrně značným rozměrovým rozdílem krystalické mříţky, dochází k rozvolňování struktury, kterou můţeme vidět na Obr. 21.

Na obrázku Obr. 22 potom je detailnější pohled na vzniklý aglomerát tvořený velmi křehkými sloupky sloţenými z primárních destiček hydrátu. Je proto zřejmé, ţe tuto strukturu se pokoušet rozemílat klasickými mlýny je neefektivní – stačí „pouze“ hotovou jemnou strukturu „otevřít“.



Obr. 21: Mikrogranulát vápenného hydrátu



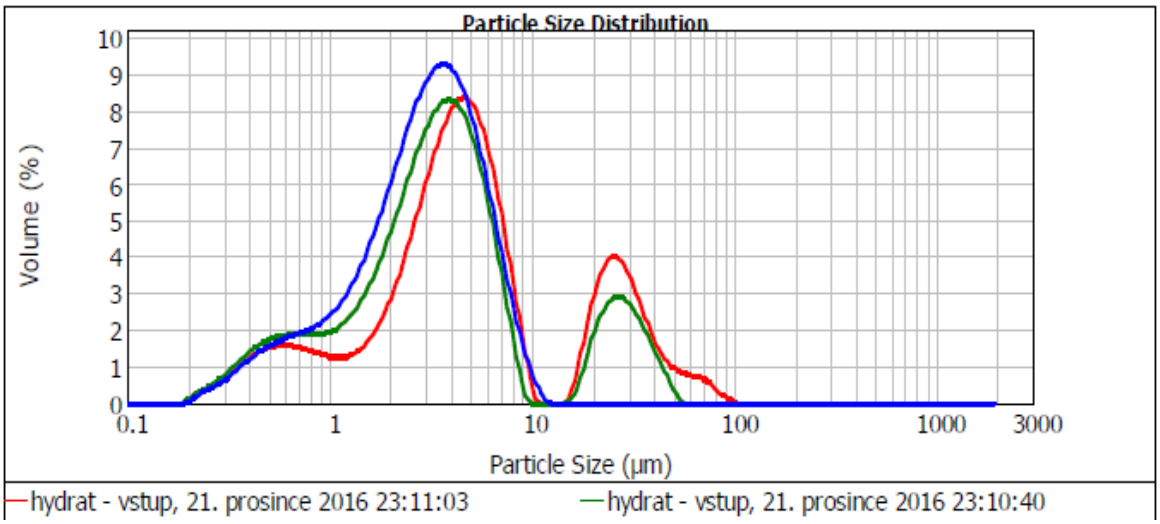
Obr. 22: Sloupky vyvinutých hexagonálních struktur hydrátu vápenatého

Z našich publikací [33] aţ [39] lze mapovat, jak jsme postupně z procesů *kulového mletí*, které se dodnes při výrobě vápenného hydrátu téměř výhradně pouţívají, pokračovali

cestou mletí na *klecových systémech (cage mills)* Viz obr. 23, který byl finálně po našich poloprovozních testech u výrobce Pfeiffer (D) [39] instalován jako domílací proces v závodu firmy CARMEUSE CZECH REPUBLIC, s.r.o., Mokrá-Horákov, závod Mokrá.

Obr. 23 : Klecové mlýny [02]

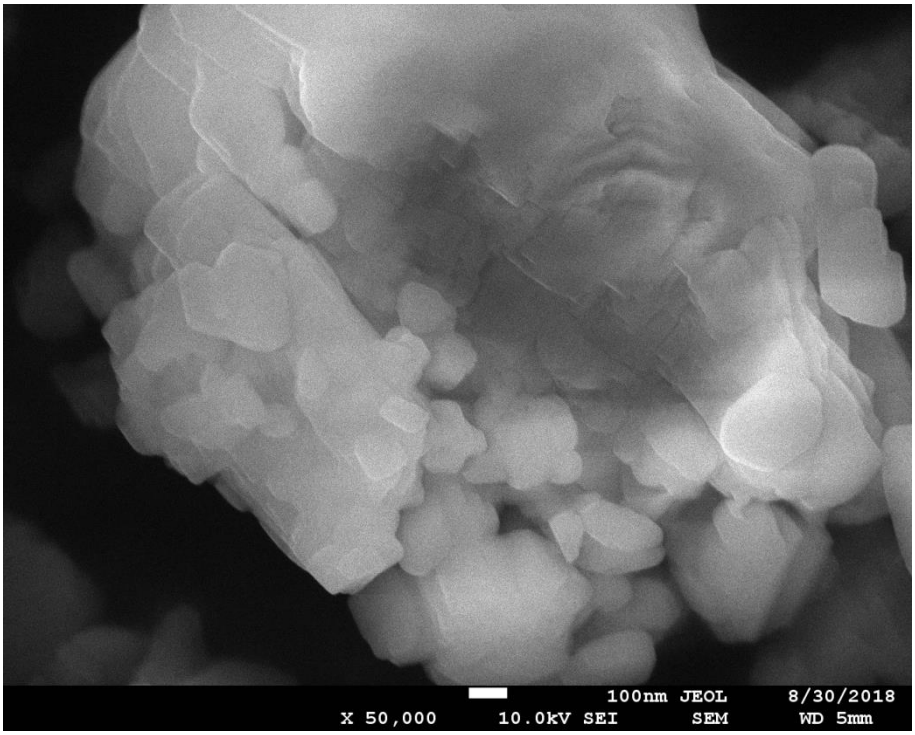
Tímto technologickým krokem se podařilo alespoň částečně separovat destičkovou strukturu hydrátu, která se projevila zvýšením měrného povrchu materiálu z hodnot cca 18 m^2/g na velmi zajímavou úroveň 24 – 28 $m^2.g^{-1}$. Získaný produkt vápenného hyfrátu, odpovídající měřenou granulometrií produktu jemnosti příslušející *velmi jemné* oblasti s hodnotami *d50* pod 8 µm (viz Obr. 24), avšak vyhodnocené rozměry tloušťky vzniklých jednotlivých separovaných destiček *h* aglomerátu jsou na úrovni 108 nm, coţ odpovídá hraniční hodnotě rozměrů kategorie *nano-jemné*.



Obr. 24: Granulometrie vápenného hydrátu

Následné testy na radiálním tryskovém mlýnu 100 AFG firmy Hosokawa Alpine ukázaly moţnost relativně úspěšného domílání produktu na úroveň specifického povrchu aţ 32 $m^2.g^{-1}$, které odpovídalo jemnosti produktu s hodnotami *d50* blíţící se 2,5 µm. Této jemnosti bylo dosaţeno prakticky pouze odbouráním aglomerátu nad 10 µm, jak je zřejmé z obr. 24, kde modrá čára představuje granulometrii produktu po mletí na tryskovém mlýnu.

Nutno však říci, že testy na tryskovém mlýně byly velmi krátkodobé. U získaného produktu, Viz obr. 25, se výrazně zvýšil obsah nanočástic pod 100 nm, které způsobily, že separační filtr mlýnu se velmi rychle zanášel a dlouhodobější odběr ultrajemného produktu bez větších úprav zařízení se nepodařilo na daném zařízení realizovat.



Obr. 25: Vápenný hydrát po průchodu mlýnem AFG [33]

2.5 Možnosti ultrajemného mletí

Jak bylo v textu přednášky naznačeno, dosáhnout jemnosti libovolného materiálu pevné fáze procesy pod úroveň d50=1 μm procesy ultra-jemného mletí „suchou cestou“ je možné pouze ve výjimečných případech. Obvykle proces reaglomerace meliva v mikronové oblasti velmi rychle převáží proces dezintegrace – a proces mletí se zastaví. U procesů mletí materiálů v přítomnosti polárních kapalin je problematika *stabilizace* vznikajících povrchů meliva pomocí elektrických dvouvrstev poměrně dobře popsána a s úspěchem v procesech *„mokrého mletí“* řešena. V procesech mletí *„suchou cestou“* však stabilizace povrchů za použití obvyklých Helmhotzových, Gouy-Chapmanových nebo ani Sternových modelů nenašly dosud v praktických aplikacích adekvátní odezvu.

V kap. 2.41 byla prezentována část našich prací, které naše pracoviště věnovalo výzkumu a vývoji procesů mletí Portlandských slínků v přítomnosti mlecích přísad pro cementářský průmysl. Tyto práce mají svůj význam v kontextu zmíněných celosvětových snah o výrazné snížení energií, které se při výrobě cementů v blízké budoucnosti nejen Evropskou komisí předpokládají. Doufám, že ve spolupráci naší skupiny Chemického inženýrství s **odborníky fakulty chemické VUT v Brně v oblasti chemie a fyziky povrchů pevné fáze** budeme úspěšní při hledání nových cest při formulacích mlecích aditiv.

V kap. 2.42 jsme ukázali cestu, která umožňuje řídit procesy ultra-jemného mletí pro dosažení požadované kvality kovových prášků.

Kapitola 2.43 naznačila možnost získávání ultra-jemných produktů cestou pseudo-ultra-jemného mletí, které umožňuje snížit enormní energie, které je nutno na procesy ultra-jemného mletí používat. Procesy pseudo-ultra-jemného mletí jsou vedeny tak, aby dezintegrace probíhala za extrémně vysokých poměrů tangenciálních napětí ku napětím normálovým ve vibračních/akustických polích. Předpokládám, že poměrně velký počet schopných **fyziků pevné fáze**, kteří jsou koncentrovaní na fakultě chemické VUT, umožní pokročit v této nadějné perspektivní problematice.

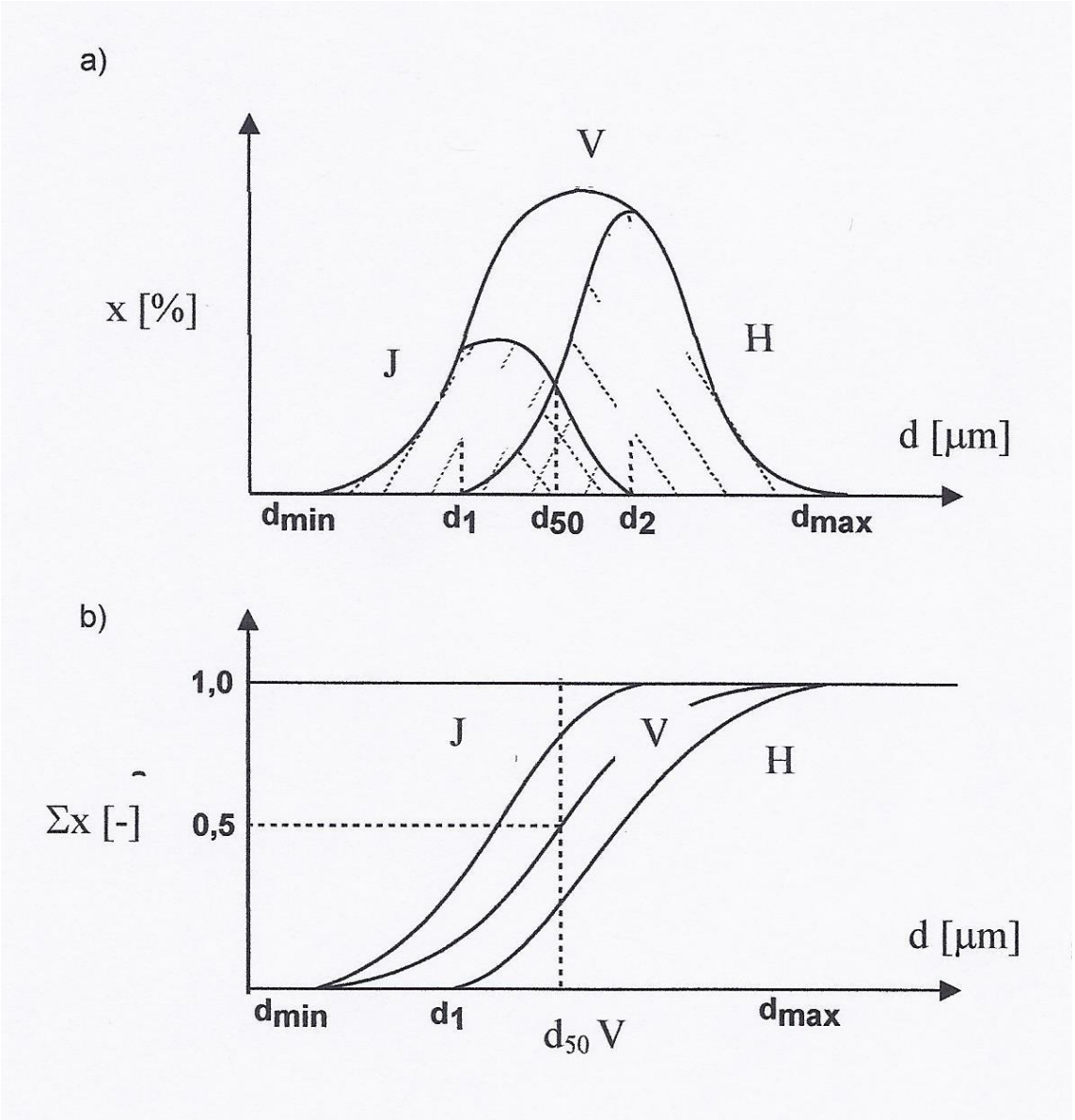
V naší přednášce nebylo místo na prezentaci dalších oblastí ultra-jemného mletí, kterými se zabýváme a do budoucna zabývat musíme. Jedná se především o:

- oblasti zpracování vláknitých struktur v ultra-jemných dimenzích,
- oblast výzkumu řízené morfologie částic meliva za podmínek definovaného přenosu energie při ultra-jemném mletí a
- oblast mechano-chemie, která vždy procesy ultra-jemného mletí provází…

3. GRANULOMETRICKÉ TŘÍDĚNÍ

3.1 Úvod a teorie granulometrického třídění

Základní proces granulometrického třídění partikulárních materiálů představuje Obr. 26, kde V na granulometrických křivkách představuje materiál vstupující do třídiče, J představuje jemnou frakci („podsítné“), vystupující z třídiče a H hrubou frakci („nadsítné“). Distribuční křivky V, J a H na Obr. 26 a) jsou všechny vztaţeny k hmotnosti vstupu, zatímco integrální křivky na Obr. 26 b) jsou obvyklým způsobem procentuálně vztaţeny k příslušnému hmotnostnímu proudu.

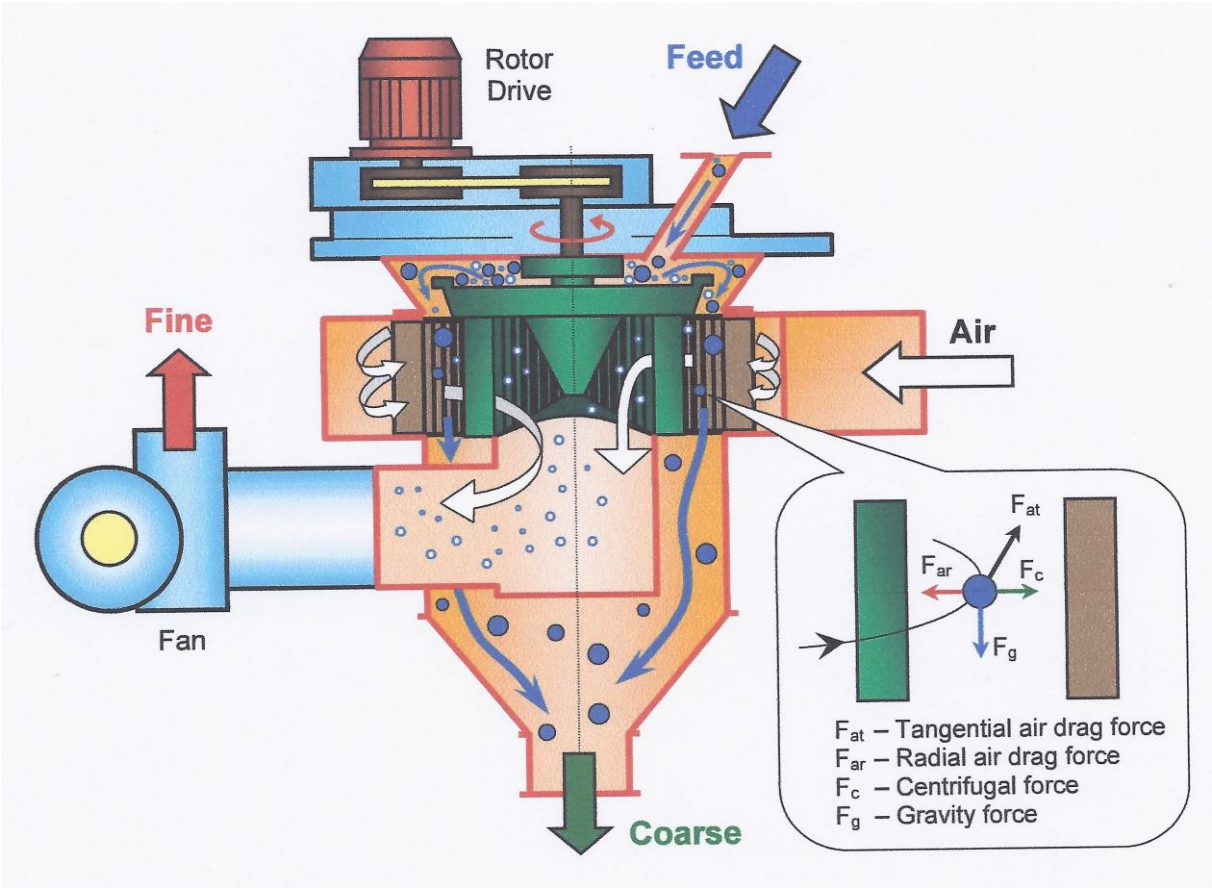


Obr. 26: Schéma třídění materiálu z pohledu granulometrického zastoupení [50]

Hodnota d50 představuje tzv. řez třídění, hodnota d50V potom představuje střední zrno vstupu partikulárního materiálu do třídiče. Hodnoty d1 a d2 ukazují překryv, kterým je definována odchylka reálného třídiče od třídiče ideálního pomocí tzv. ostrosti třídění *e*:

$$e = d2 - d1/d50 \tag{11}$$

Procesy granulometrického třídění, poskytující ve výrobách velmi jemných a mikrojemných partikulárních produktů požadovanou jemnost produktu, jsou v provozním měřítku osazovány tzv. dynamickými třídiči, které se vyvinuly z velmi populárních „větrných“ třídičů. Princip těchto třídičů [51] je znázorněn na Obr. 27.



Obr. 27: Schéma dynamického třídiče [51]

Základní silové poměry působící na částice tříděného materiálu v dynamickém třídiči jsou definované obecnou rovnicí (12) [51]

$$\frac{\pi \cdot d_p^3}{6} \cdot \rho_p \cdot \frac{d\overrightarrow{u_p}}{dt} = \frac{\pi}{8} \cdot C_d \cdot \rho \cdot d_p^2 \cdot |\overrightarrow{w_{rel}}| \cdot \overrightarrow{w_{rel}} + \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot \rho_p \cdot \vec{g} + m_p \cdot \left(-2\overrightarrow{\omega} \cdot \overrightarrow{u_p}\right) + m_p \cdot \left(-\vec{\omega} \cdot (\vec{\omega} \cdot \vec{r})\right) \tag{12}$$

Kde první člen na pravé straně představuje sílu unášivou, druhý sílu gravitační, třetí sílu způsobenou Coriolisovým zrychlením a čtvrtý člen sílu odstředivou.

Ve vztazích: C_d - koeficient odporu při obtékání částice

d – ekvivalentní rozměr částice

g – gravitační zrychlení

m_p – hmotnost částice

r – poloměr otáčení

u_p – unášivá rychlost částice v prostoru

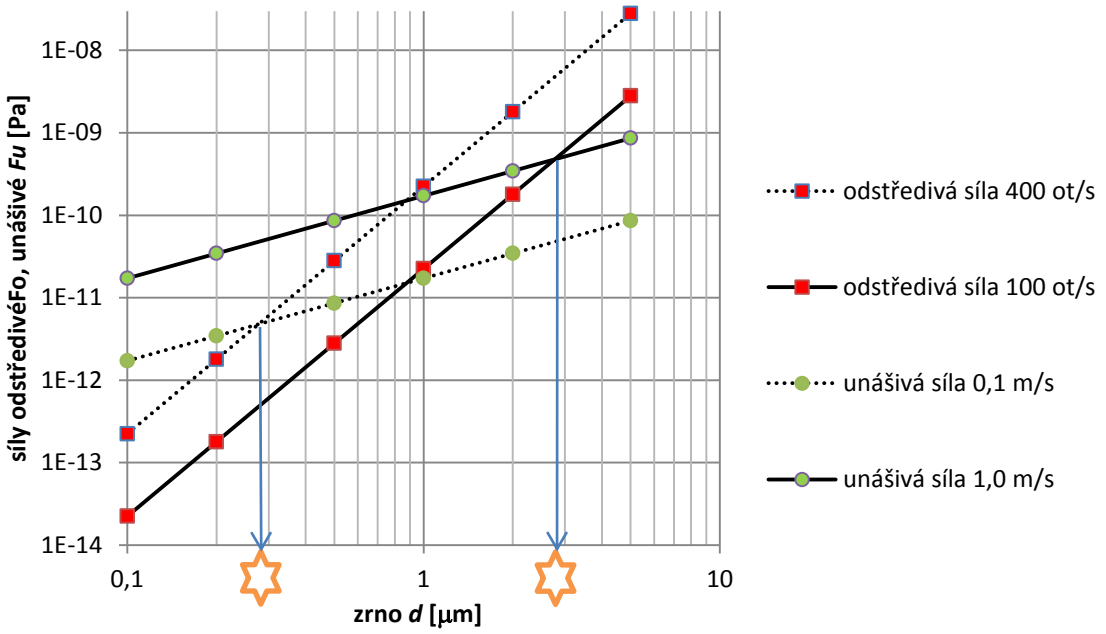
w_{rel} – relativní rychlost pohybu částice v plynném mediu

ρ – hustota media, ρ_p – specifická hmotnost částic

ϖ – úhlová rychlost

Pro vlastní třídění, které probíhá na obvodu třídící turbíny, potom jsou principiální především síly, působící v radiálním směru lopatek turbíny, tedy v případě uspořádání třídícího procesu takovým způsobem, ţe osa třídící turbíny je ve vertikálním směru se jedná pouze o rovnováhu sil odstředivých a unášivých (Viz Obr. 27 vpravo)

Na Obr. 28 potom je znázorněna závislost odstředivých a unášivých sil jako funkce velikosti zrna v reţimu nastavení třídiče na poţadovaný třídící řez vyznačený hvězdičkou.



Obr. 28: Závislost sil unášivých a odstředivých jako funkce velikosti zrna tříděného materiálu a unášivé rychlosti [01]

Z takto definovaných poměrů granulometrického třídění je potom evidentní, že celý proces třídění lze regulovat pouze:

- odstředivou silou působící na částice tříděného materiálu na vstupu do třídící turbíny F_C (která je dána pouze průměrem třídící turbíny a stabilními otáčkami rotoru této turbíny při konstantní hustotě tříděného materiálu),
- a radiální složkou rychlosti vzdušné w_{rel} suspenze částic vstupující do třídící turbíny (za konstantní teploty suspenze při její ustálené rychlosti proudění a při uvažovaném kulovém tvaru částic).

Toto konstatování je v širokých mezích pravdivé a literatura zabývající se Powder Technology uvádí zmíněné rovnice v explicitním vyjádření pro nastavení otáček rotoru daného třídiče pro dosažení požadovaného granulometrického řezu třídění, např. [06], nebo [52], respektující proudění vzdušin při obtékání částic materiálu:

$$d_{cr} = \frac{3.D.\rho_f.\psi}{8.\rho}.\left[\frac{w_r}{v_u}\right]^2;$$
$$\psi = \frac{21}{\mathrm{Re}} + \frac{C}{\sqrt{\mathrm{Re}}} + 0{,}28; \qquad (13)$$

kde :

d_{cr} – critical particle size, D – effective diameter of classifier fan,
ρ, ρ_f – specific mass of classified solid, gas stream density
w_r – radial component of gas flow that drags solid particles into classifier fan
v_u - peripheral velocity of classifier fan on its effective diameter
ψ - correction coefficient taking into account gas flow
C - particle shape factor , Re - Reynolds number

nebo též exaktnější vyjádření nabízející literatura [53] a [57] Viz rovnice (14):

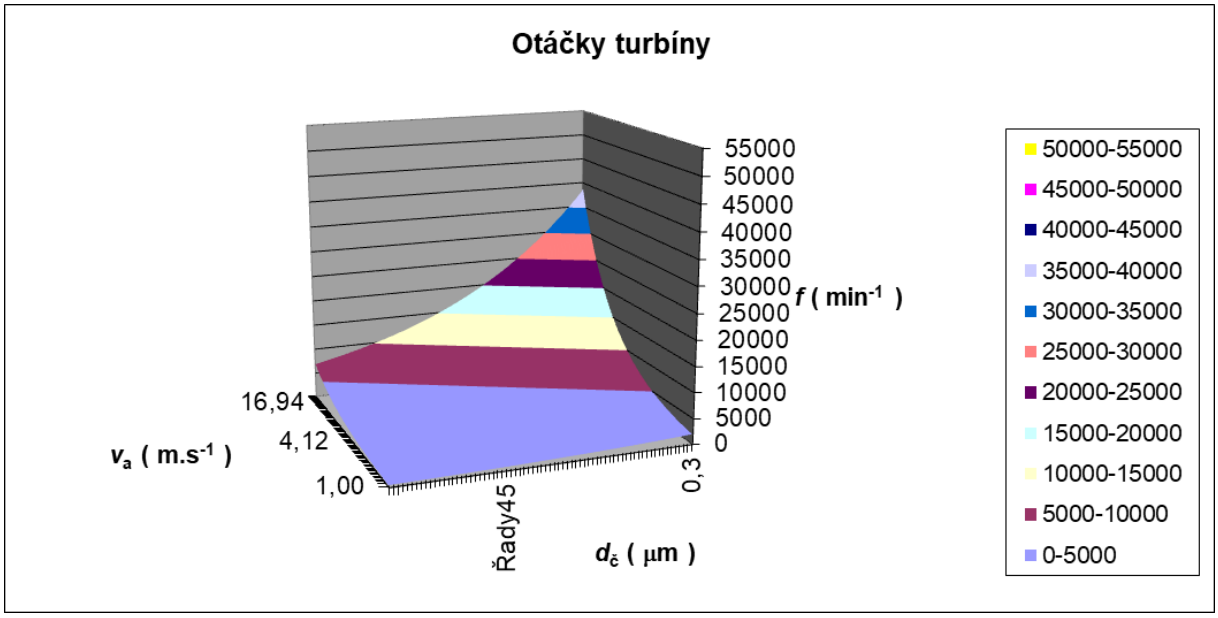
$$F_u = 3\pi\eta d v + \frac{1}{2}CS\rho v^2 = 3\pi\eta_{vz} d_{\check{c}} v_{vz}\cdot\sin\alpha + \frac{1}{2}CS\rho_{vz}(v_{vz}\cdot\sin\alpha)^2$$
$$\frac{m}{r}\cdot(2\pi r f + v_{vz}\cdot\cos\alpha)^2 = 3\pi\eta_{vz} d_{\check{c}} v_{vz}\cdot\sin\alpha + \frac{1}{2}CS\rho_{vz}(v_{vz}\cdot\sin\alpha)^2$$
$$\frac{(2\pi r f + v_{vz}\cdot\cos\alpha)^2}{r} = \frac{3\pi d_{\check{c}}}{m}\eta_{vz} v_{vz}\cdot\sin\alpha + \frac{1}{2}\frac{CS}{m}\rho_{vz}(v_{vz}\cdot\sin\alpha)^2$$
$$\frac{(2\pi r f + v_{vz}\cdot\cos\alpha)^2}{r} = K_{lam}\eta_{vz} v_{vz}\cdot\sin\alpha + K_{tur}\rho_{vz}(v_{vz}\cdot\sin\alpha)^2 \qquad (14)$$

Kde: f – frekvence otáčení třídící turbíny

α – úhel vstupu tříděné suspenze materiálu do třídící turbíny

η – viskozita vzdušin při dané teplotě a tlaku

Na základě těchto rovnic Kozdas [53] vytvořil graf Obr. 29, kde lze pro dané zařízení (Hosokawa Alpine ATP 50) teoreticky nastavit unášivou rychlost a otáčky třídící turbíny pro dosaţení třídícího řezu aţ po 0,3 μm.



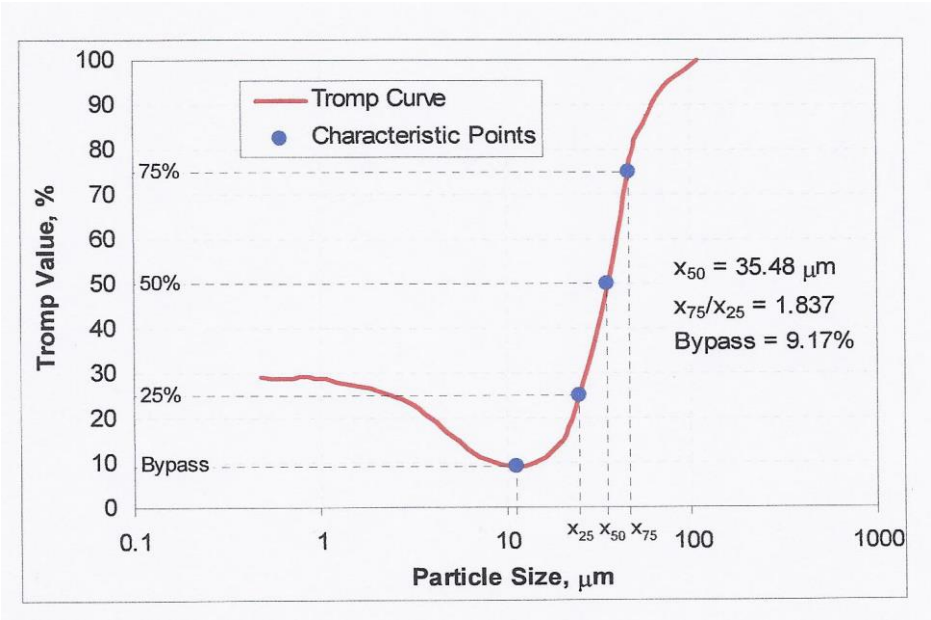
Obr. 29: Nastavení teoretického třídícího řezu třídiče Hosokawa jako funkce unášivé rychlosti a otáček turbíny třídiče [53]

Rovnice (12) aţ (14) zdánlivě nemají důvod mít svá omezení platnosti, přesto na trhu nejsou granulometrické třídiče pro pouţití ke třídění partikulárního materiálu s řezem v ultrajemné oblasti. Jinými slovy se současnými třídícími agregáty lze třídit mikrojemné materiály s řezem v největší jemnosti 2,5 (a výjimečně aţ 1,5) μm v parametru d50, u vybraných moderních třídičů laboratorní aţ poloprovozní velikosti se lze s třídícím řezem dostat do oblasti blíţící se d50=1,0 μm a u nejmodernějších laboratorních třídičů údajně lze u vybraných materiálů překročit pověstnou mez 1,0 μm. Bliţší detaily funkce těchto moderních třídících procesů však, pochopitelně, nejsou k dispozici.

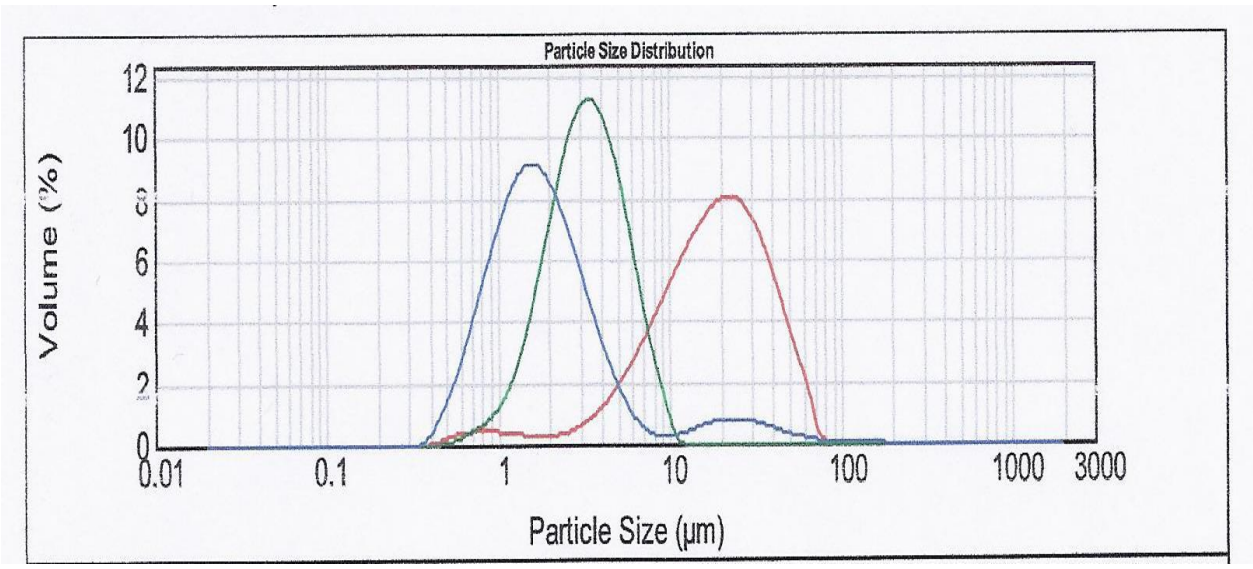
Nakolik se v reálných případech granulometrického třídění separují částice dané velikosti je často popisováno tzv. Trompovými křivkami Viz Obr. 30, které ukazují, jaké procento z dané frakce, obsaţené ve vstupním materiálu, se nachází v poţadované jemné (hrubé) frakci.

3.2 Experimentální část granulometrického třídění

Jak vypadá třídění velmi jemného materiálu s nastavením třídícího řezu v mikrojemné oblasti ukazuje obrázek Obr. 31 našich měření třídění Portlandského cementu na dynamickém třídiči Hosokawa Alpine ATP 50 (Viz Obr. 32), kde vstupní materiál cementu obsahoval částice v oblasti 0,2 – 400 μm.

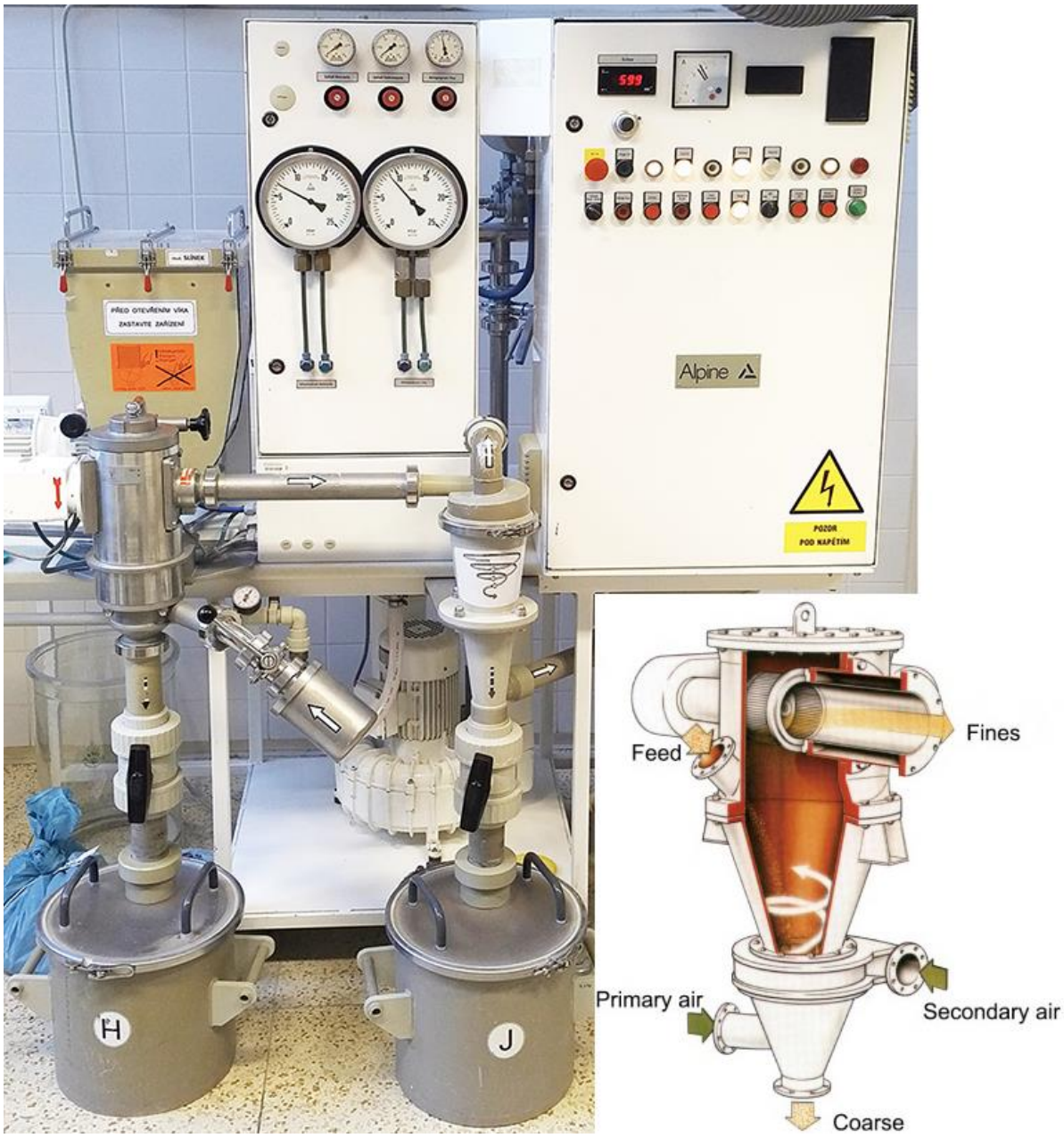


Obr. 30: Trompova křivka [50]



modrá křivka: FILTR; zelená: JEMNÁ FRAKCE; červená: HRUBÁ FRAKCE

Obr. 31: Granulometrické zastoupení částic tříděného partikulárního materiálu v reálných podmínkách v oblasti ultrajemného třídění [54]



Obr. 32: Dynamický třídič Hosokawa Alpine ATP 50

Jak je zřejmé z grafu Obr. 31, granulometrická složení jednotlivých frakcí reálného tříděného materiálu se poměrně značně liší od teoretických představ prezentovaných na Obr. 26. Navíc na Obr. 31 figuruje frakce „Filtr“, která u všech dynamických třídičů vynáší část tříděné vzdušné suspenze partikulárního materiálu mimo třídič na následný separátor, která ochuzuje přítomnost především jemných částic ve frakci Jemné.

Z výše uvedeného Obr. 31 je zřejmé, že výpočtové nástroje pro stanovení podmínek pro ostré třídění formulované rovnicemi (12) až (14) poskytují v procesech ultrajemného třídění natolik problematické údaje, že je nutné znovu se vrátit k obecnějším formulacím, jaké například navrhuje [58] ve formě základních bezrozměrných kritérií pohybu hmotné částice v prostoru, Viz rovnice (15).

$$Dr = k.Gr^{n1} . L.d^{n2}. Re^{n3}.R.n^{n4}.Ar^{n5}.Er^{n6}.Ad^{n7}. Gd^{n8}.Fd^{n9}.Hd^{n10}.Fe^{n11}.Ge^{n12}.b^{n13} \quad (15)$$

kde: bezrozměrný rozměr kritického řezu třídiče *Dr* je formulován jako funkce obvyklých kriterií obsahujících nejen síly inerciální, gravitační, unášivé, vztlakové, atd..., ale též řadu geometrických simplexů zahrnujících základní rozměry třídící komory.

Další, a podle našeho názoru asi nejnadějnější způsob popisu pohybu částic materiálu v prostoru třídící komory dynamického třídiče, poskytují však při dnešních technických a výpočtových možnostech ta řešení, která popisují pohyb partikulárního materiálu jako pohyb kontinua. Pro tato řešení potom poskytují výpočtovou bázi Navier-Stokesovy parciální diferenciální rovnice pohybu nestlačitelného kontinua, která může být úspěšně kombinována s odpovídajícím pokročilým programem DEM.

3.3 Modelování proudění v dynamickém třídiči

Po delších přípravných pracích jsme s renomovanou firmou Bradley Pulverizer Inc. realizovali měření [51], která měla přiblížit problematiku pracovních režimů dynamických třídičů, pracujících v oblasti mikrojemného třídění, které se blíží ultrajemné oblasti. Pro tento účel byl běžný komerční třídič MS5 wind sifter, určený pro oblast velmi jemného až mikro jemného třídění, upraven tak, aby pomocí laserového přístroje bylo možno snímat rychlostní profily vzdušné suspenze tříděného materiálu ve všech kritických bodech třídící technologie za podmínek zvolené škály třídících procesů. Naše modelování pak následně vycházelo ze sady experimentů snímání pohybu částic vynášecího media, zviditelňovaného částicemi aerosolu v experimentálním třídiči metodou Particle image velocimetry (PIV).

Uvedený dynamický třídič MS5 wind sifter byl při našich experimentech provozován za následujícíh podmínek:

Výška rotoru byla volena přibližně ve „čtvercovém“ uspořádání k průměru třídící turbíny – 250 mm ku 275 mm.

Tabulka 3: Základní pracovní režimy třídiče

řada exper.	**frekv. napájení**	**otáčky třídiče**	**úhlová rychlost**	**obvodová rychlost**
1	(Hz)	(1/min)	(rad/s)	(m/s)
2	30 Hz	1785	186.92	25.23
3	35 Hz	2081	217.92	29.42
4	40 Hz	2380	249.23	33.65
5	45 Hz	2685	281.17	37.96
6	50 Hz	2975	311.54	42.06

Použitá množství vzdušin pro vnášení suspenze materiálu pro třídění do třídiče byla 600 a 800m^3/hod při nastavení frekvenčního měniče použitého ventilátoru na hodnotách 30 resp. 40 Hz. Pro unášivou rychlost na vstupu suspenze do turbíny toto nastavení reprezentuje vstupní rychlosti 10,83 and 14,43 m/s.

Pro „zviditelňování“ rychlostních profilů metodou planar particle image velocimetry (2D PIV) byl použit generátor nanočástic s Di-Ethyl-Hexyl-Sebacate (DEHS), hustota DEHS 0,91

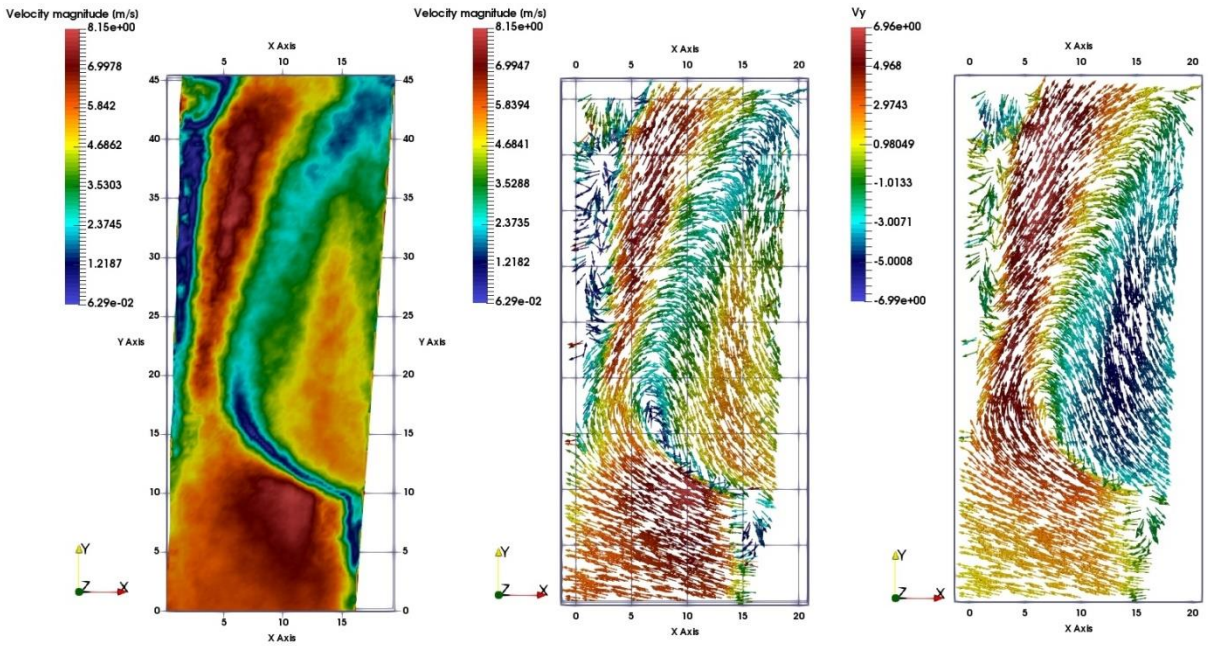
g/cm3 a její dynamická viskozita 22–25mPa.s. Ţivotnost vygenerovaných částic aerosolu s pouţitým rozměrem částic 0,5 µm byla přibliţně 4 hodiny.

Pouţitý laser Nano L 200-15 PIV od Litron Lasers Ltd. je dvouhlavý two-pulsed neodymium-doped yttrium aluminium garnet laser, který byl vybrán pro jeho značnou vyuţitelnou energii a schopnost emitovat časově velmi krátké a ohraničené pulzy: 1064nm laser s produkcí visible 532nm light sheet s 200mJ energií, světelný paprsek byl upraven v optickém nástavci a byl následně korigován Scheimpflugovou optikou, která byla schopna korigovat odchylky měření, vznikající perspektivním zobrazováním.

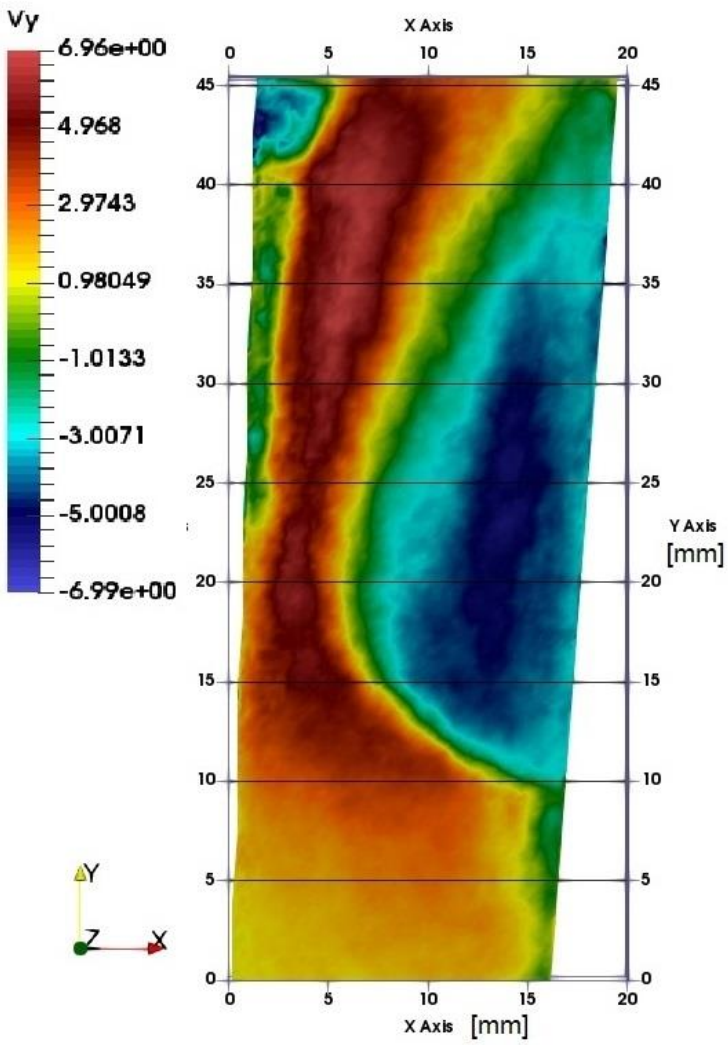
Jako snímací kamera byla pouţita double shutter Imager sCMOS camera Quantalux™ (NoP 2560x1600), která snímala paralelní dvojice obrázků s posunem 3–5,5 µs. Tyto dvojice obrázků byly snímány s 15 Hz frekvencí a pro nastavený reţim bylo vţdy pořízeno 350-400 obrazových párů. Základní post-processing zpracování obrázků bylo provedeno na Davis software, finální zpracování obrázků potom pomocí Paraview software.

Pro zpracování našich experimentálních dat byly pouţity Reynolds averaged Navier-Stokes (RANS) rovnice, řešené pomocí komerčního software Ansys Fluent společně s přídavnou dvojicí matematických aparátů, které zohledňovaly úroveň turbulence: ke stanovování Reynoldsova čísla byl pouţit program Kepsilon realizable a efekty turbulence byly korigovány pomocí RNG turbulence models.

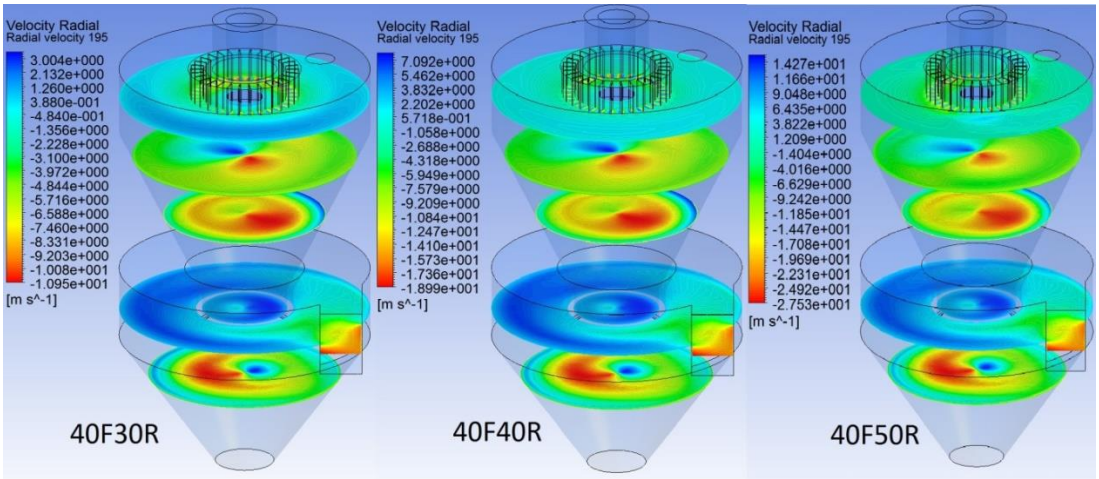
V publikaci lit [51] a [56] je popsáno jak vlastní snímání procesních dat reţimů třídiče, který byl modifikován pro třídění v ultrajemné oblasti, tak způsob modelování pracovních podmínek tohoto třídiče pomocí výše uvedených programů. Na následujících obrázcích Obr. 33 aţ Obr. 36 prezentujeme ukázky z těchto našich prací.



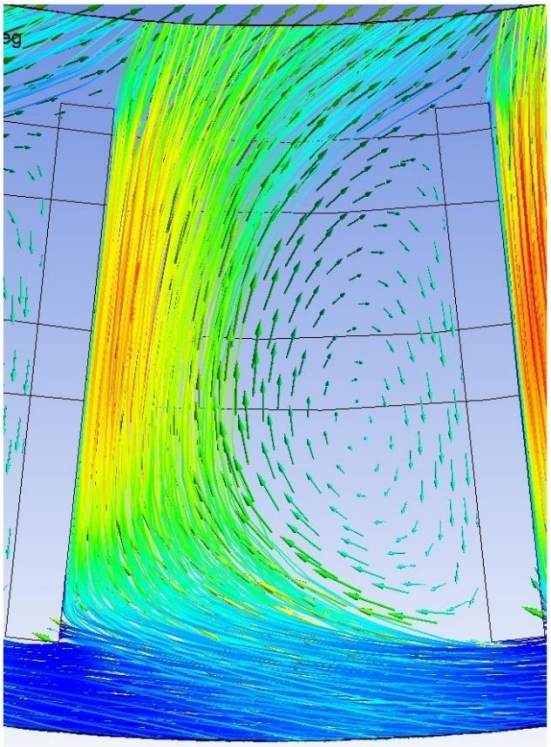
Obr. 33: Rychlostní profily částic procházejících vstupem do třídící turbíny [56]



Obr. 34: Rozloţení axiální rychlosti částic podél lopatek třídiče [56]



Obr. 35: Rozloţení měřených radiálních rychlostí částic v celkovém objemu třídiče [56]



Obr. 36: Rozloţení vektoru rychlosti ve vybrané horizontální rovině třídící turbíny [56]

3.4 Možnosti granulometrického třídění

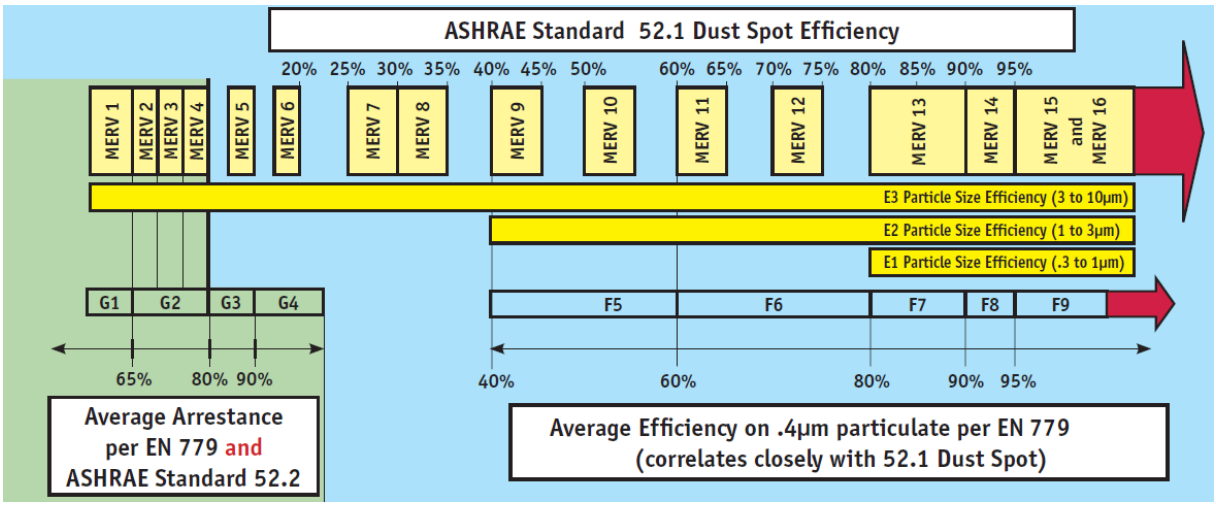
Jak ukázala naše měření, je zřejmé, ţe pracovní reţimy třídičů, které jsou nastaveny do třídicích řezů v ultrajemné oblasti, musí respektovat především velmi intenzivní rychlostní pole s obrovskou diverzibilitou vektorů rychlostí, která se týká jak absolutních hodnot okamţitých rychlostí, tak i jejich směru. I kdyţ nelze z okamţitých rychlostí vzdušin, které byly námi proměřované v třídící zóně na úrovni vstupu tříděné suspenze do třídící turbíny, přímo odvozovat pohyb a velikost částic materiálu v procesu třídění, je zřejmé, ţe ustálené a jednotné silové podmínky v třídící zóně dynamických třídičů, které předpokládají rovnice (12) aţ (14), se zde nenachází. Musíme konstatovat, ţe s ohledem na Bernoulliho rovnice, které dávají do souvislosti aktuální rychlost a tlak media, musí docházet společně s řádovými fluktuacemi místních rychlostí media také k řádovým fluktuacím místního tlaku, které jistě výrazně ovlivňují silové poměry při třídění a tedy i kvalitu vlastní třídícího procesu.

Jsme si vědomi skutečnosti, ţe potřeba existence třídičů, pracujících v ultrajemné oblasti je díky rozvoji nových materiálů velmi aktuální otázkou, na jejíţ řešení se soustřeďují nemalé výzkumně - vývojové síly. Z naší práce je však zřejmé, ţe koncepci rotačních granulometrických třídičů, kde v třídící oblasti se má vytvářet silová rovnováha působící na částice unášené obvodovou rychlostí třídící turbíny na úrovni cca 40 – 100 m/s za podmínek současného unášení částic „draftem“ vynášecího media, bude nutné pro potřeby získávání ultrajemných materiálů poţadované granulometrické skladby od základu přepracovat. Doufám, ţe při hledání cest třídění ultrajemných materiálů bude schopno i naše pracoviště přispět svou prací.

4. SEPARACE ULTRAJEMNÝCH ČÁSTIC

4.1 Úvod a teorie separace ultrajemných částic

Na schématu Obr. 01 je v procesu výroby mikrojemného plniva pro kompozity dvakrát zařazena samostatná operace separace ultrajemných částic z nosných vzdušin, které vychází z výdechů pneudoprav výrobního procesu směrované do atmosféry. Podle současných aktuálních českých normativů je povoleno vypouštět prachové partikulární částice do ovzduší pouze tehdy, pokud se nejedná o částice materiálu zařazené do kategorie látek nebezpečných, a pokud množství těchto prachových partikulárních látek nepřesáhne hodnotu 50 $\mu g/m^3$. Světová zdravotnická organizace WHO však pro celoroční obsah prachových podílů předepisuje hodnotu 20 µg·m−3 pro PM10 a 10 µg·m−3 pro PM2.5. US EPA předpisy jsou podobné: pro PM2.5 jsou na úrovni 12 µg·m−3. Poněvadž překračování tohoto množství prachových podílů je sankcionalizováno a pokuty za překračování emisních limitů je v rámci EU plánováno výrazně zpřísnit, snaha o vybavení koncových výdechů všech technologií produkujících prachové emise účinnými filtry je v současnosti poměrně značná. Nároky kladené na separační účinnost separátorů prachových částic podle nomenklatury platných norem prezentuje Obr. 37 a Tab. 4.



Obr. 37: Porovnání standartů *ASHRAE Test Standard 52.1-1999, ASHRAE Test Standard 52.2-2007, E1, E2, E3* a *European Test Standard EN 779* [60]

Tabulka 4: Třídění filtrů vzduchu podle *DIN EN 1822* [60]

Group	Filter class EN 1822	Filtration efficiency in the MPPS [%]	
		Integral value	Local value
EPA	E10	≥85	-
	E11	≥95	-
	E12	≥95.5	-
HEPA	H13	≥99.95	99.75
	H14	≥99.995	99.975
ULPA	U15	≥99.9995	99.9975
	U16	≥99.99995	99.99975
	U17	≥99.999995	99.9999

Velmi nepříjemnou záležitostí spojenou s čistotou ovzduší a s procesy Separace ultrajemných částic je energetická spotřeba. Podle kategorie separace se energetické nároky separace pohybují v následujících hodnotách:

Tabulka 5: Energetické nároky na separaci prachových podílů ze vzduchu (*3,400 $m^3 \cdot h^{-1}$*) [60]

Filter class*	M5	M6	F7	F8	F9
ME**	-	-	≥ 35%	≥55%	≥70%
	M_G = 250 g ***		M_F = 100 g ***		
A+	0 - 450 kWh	0 - 550 kWh	0 - 800 kWh	0 - 1,000 kWh	0 - 1,250 kWh
A	> 450 - 600 kWh	> 550 - 650 kWh	> 800 - 950 kWh	> 1,000 - 1,200 kWh	> 1,250 - 1,450 kWh
B	> 600 - 700 kWh	> 650 - 800 kWh	> 950 - 1,200 kWh	> 1,200 - 1,500 kWh	> 1,450 - 1,900 kWh
C	> 700 - 950 kWh	> 800 - 1,100 kWh	> 1,200 - 1,700 kWh	> 1,500 - 2,000 kWh	> 1,900 - 2,600 kWh
D	> 950 - 1,200 kWh	> 1,100 - 1,400 kWh	> 1,700 - 2,200 kWh	> 2,000 - 3,000 kWh	> 2,600 - 4,000 kWh
E	>1,200 kWh	>1,400 kWh	>2,200 kWh	>3,000 kWh	>4,000 kWh

* According to EN 779:2012 ** Minimum efficiency *** Threshold of dust loading with ASHRAE test dust

Pro posouzení separační účinnosti filtrů (single collector efficiencies SCE) se obvykle používá vztah:

$$\epsilon = 1 - \frac{C_{ex}}{C_{vs}} \tag{16}$$

Kde: C_{ex} – počet částic za filtrem

C_{vs} – počet částic vstupující do filtru

ε – separační účinnost (která obsahuje tři samostatné účinnosti: impaktu ε_{imp}, interceptu ε_{int} a difuze ε_{dif})

Při separaci v ultrajemné oblasti se začíná již projevovat Brownův pohyb, který ovlivňuje separační účinnost ovlivněnou difuzí ε_{dif}, takže významným parametrem pro posuzování účinnosti separace ultrajemných částic na filtru je [63] Pecletovo kritérium: $Pe = {w \cdot d_p}/{D}$

Kde: w – čelní rychlost částice
d_p – rozměr částice
D – difuzní koeficient

$$D = \frac{k_B \cdot T \cdot C_s}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d_p} \tag{17}$$

Kde: k_B – Boltzmannova konstanta
T – absolutní teplota
C_s - Cunningham slip korekční faktor
μ - dynamická viskozita

$$C_s = 1 + Kn\left[1{,}207 + 0{,}44 \cdot exp\left(-\frac{0{,}78}{Kn}\right)\right] \tag{18}$$

Kde: Kn – Knudsenovo kritérium

$$Kn = \frac{2 \cdot \delta}{d_p} \tag{19}$$

Kde: δ – střední volná dráha molekuly plynu

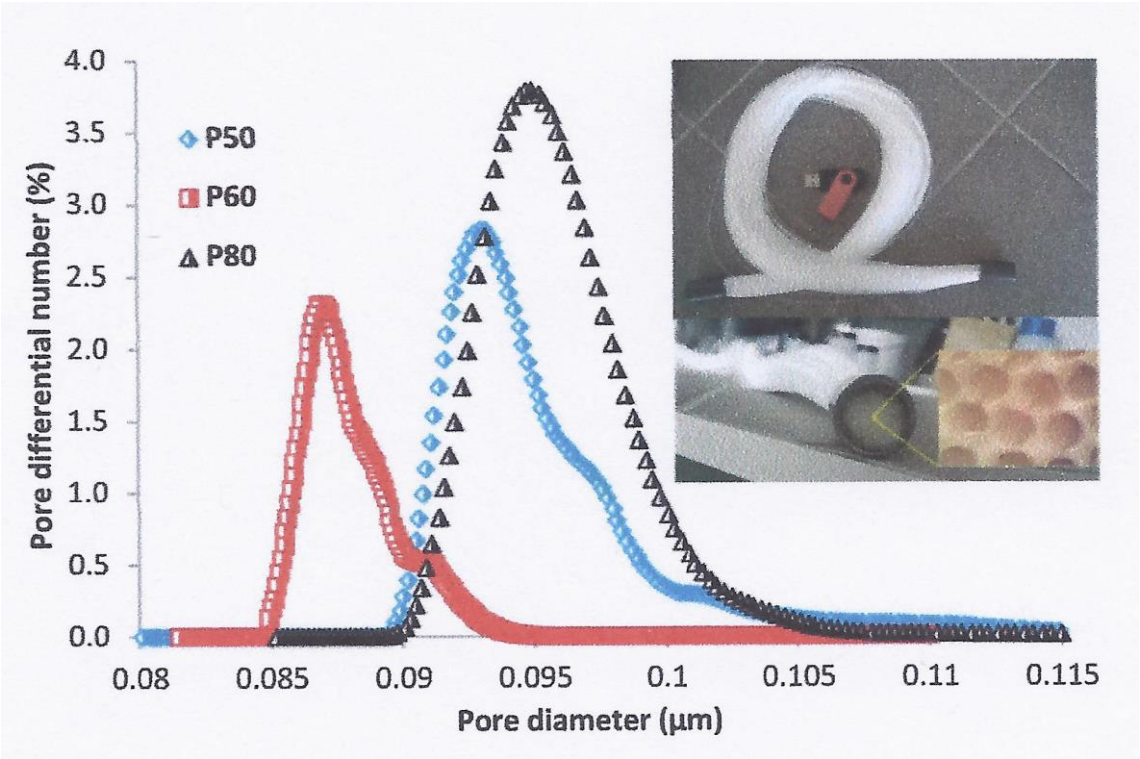
Potom vlastní výpočet účinnosti separace částic vlivem difuzivity difuze ε_{dif} v oblasti ultrajemných částic se rovná [63]:

$$\varepsilon_{dif} = 0{,}84 \cdot Pe^{-0{,}43} \tag{20}$$

4.2 Experimentální část separace

Naše skupina Chemického inţenýrství se separací ultrajemných partikulárních látek věnuje jiţ řádku let a pro tyto separace jsme volily poměrně netypickou oblast vyuţití dutých polymerních membrán. Volba těchto membrán byla dána myšlenkou relativně rozměrově malých nároků na instalaci filtračního zařízení, relativně nízkých pořizovacích nákladů a moţnost poměrně snadného čištění separačních membrán na rozdíl od typických vláknových HEPA filtrů.

Specifikace námi pouţívaných membrán P50, P60 a P80 (ZENA, CZ) je prezentována na Obr. 38 a Tab. 6.

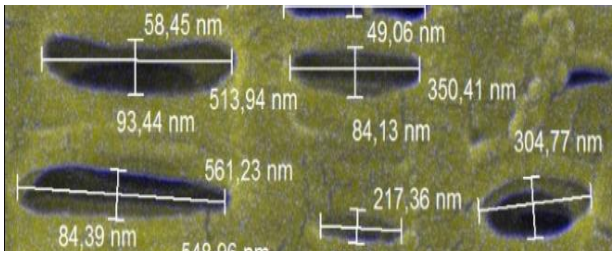


Obr. 38 : Měřené zastoupení pórů pouţitých HMF [65]

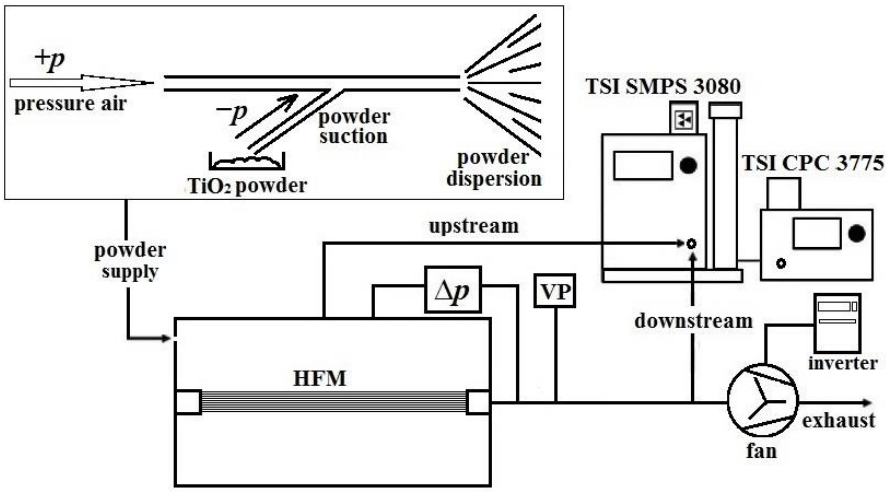
Tabulka 6: Technické parametry membrán pouţitých v našich dosavadních pracích [65]

HFMs	P50	P60	P80
Fibre outer diameter, D_o (μm)	300	300	620
Fibre inner diameter, D_i (μm)	228	228	474
Fibre wall thickness, t_w (μm)	36	36	73
Number of fibres, n	1380	1380	300
HFMs net length (mm)	730	730	730
Potting thickness (mm)	15	15	15
Membrane packing density, α_M (%)	46	46	43
Bundle inner diameter, D_{bi} (mm)	16.4	16.4	16.4
HFM surface area (m^2)	0.95	0.95	0.43
Initial *TMP* (5 cm/s) (Pa)	543.2 ± 3.3	558.6 ± 3.6	284.6 ± 2.7
Average pore size (nm)	94	87	95
Porosity, ε (%)	52	52	54
Average collector diameter, d_f (nm)	130	90	112

Ukázka specifikace měření distribuce pórů na membránách je prezentována na Obr. 39.

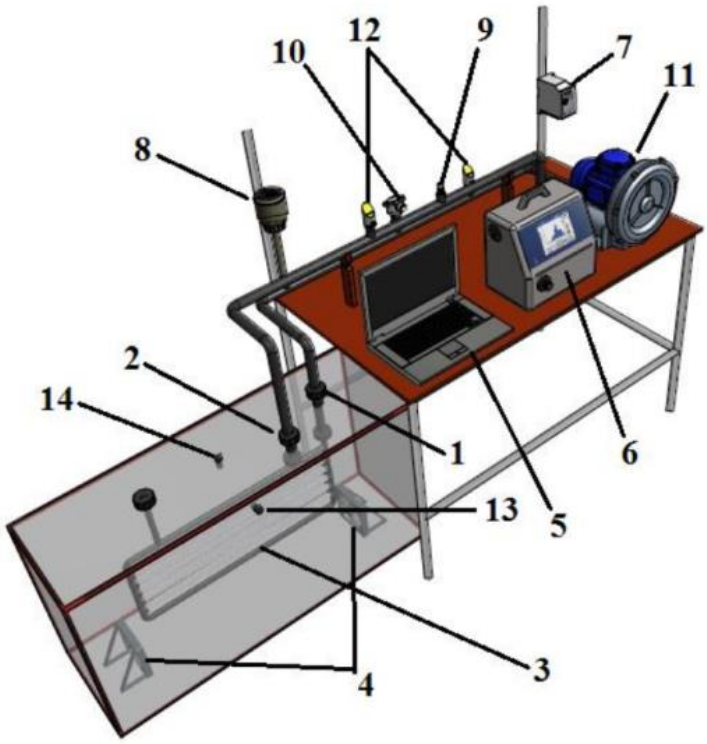


Obr. 39 : Hodnocení distribuce pórů na vnějším povrchu membrán z SEM obrázků za pouţití Stream Motion software. [61]



Obr. 40: Schéma experimentálního zařízení [61]

Na obrázcích Obr. 40 aţ 42 je prezentováno experimentální zařízení pro vyhodnocování efektivní účinnosti separačního procesu [61]



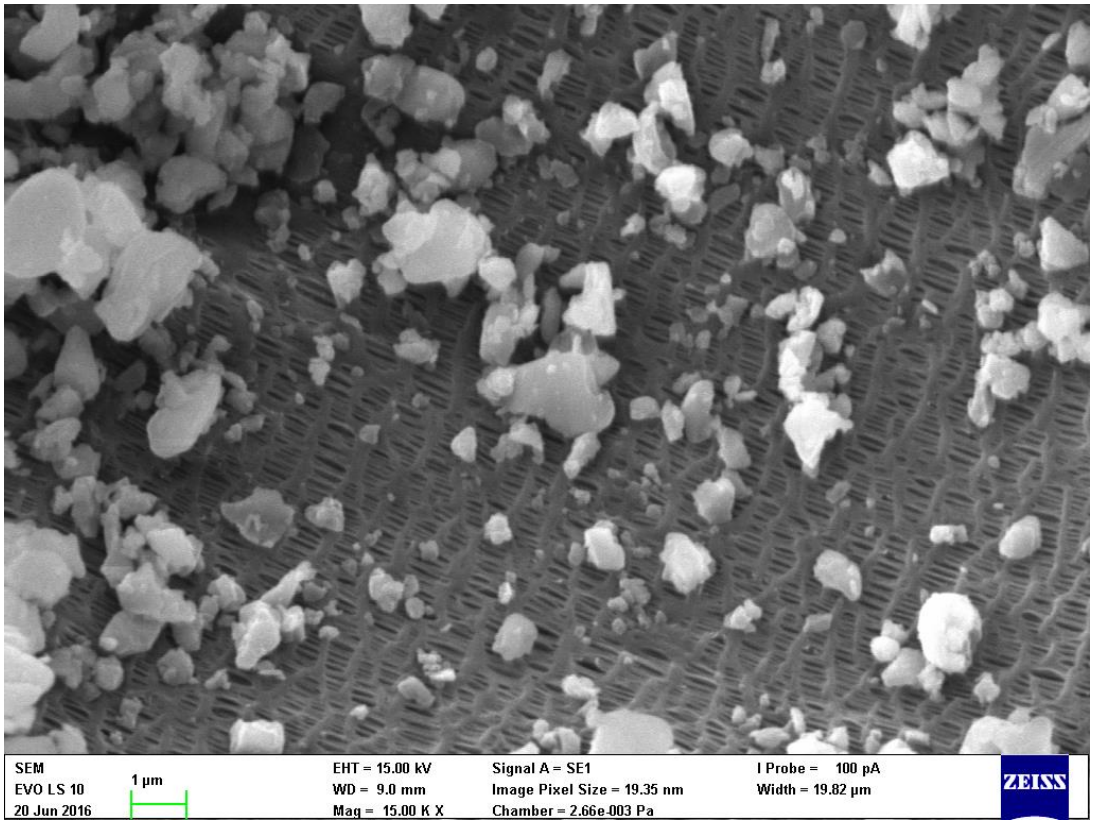
Obr. 41: Schématické znázornění experimentálního zařízení:

1–přívod vakua, *2*–větev recyklu vzdušin, *3*–HFM modul, *4*–ventilátory homogenizace vzdušné disperze, *5*–snímání dat, *6*–particle counter, *7*–ovládání ventilátoru, *8*–rychlostní sonda, *9*–vzorkování vzdušin (za filtrem), *10*–snímání teploty, *11*–ventilátor, *12*–diferenciální manometr, *13*–vstup dávkování aerosolu, *14*–vzorkování vzdušin (před filtrem);

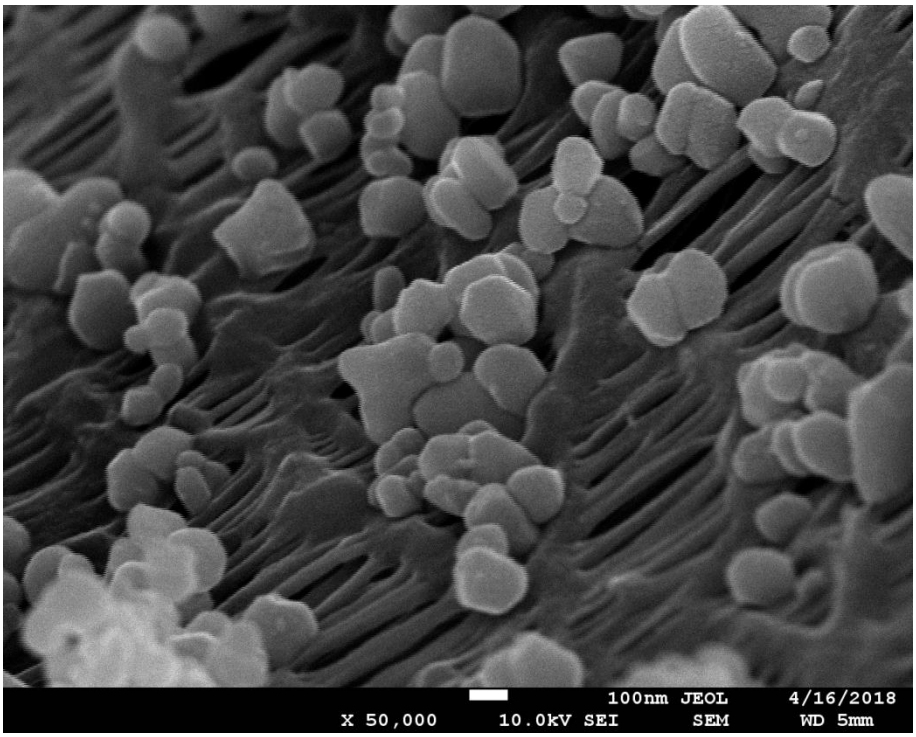
Vlastní proces měření probíhal tak, ţe ventilátor *11*, jehoţ sací větev je vybavena snímačem rychlosti vzdušin *8*, termočlánkem *10* a čidlem diferenciálního tlaku *12*, vytváří nastavitelný průtok vzdušin odsávaných z komory, ve které je vytvářena definovaná koncentrace prachových podílů, přes separační filtr HFM. Částice vzdušné disperze, které projdou filtrační membránou jako downstream, jsou vzorkovány na úrovni vzorkovacího místa *9* za pouţití TSI SMPS 3080 electrostatic classifier, který je spojen s CPC 3775 particle counter *6* při nastavení měřícího času 45 s a retrace času 15 s. Particle counter byl napojen na počítač *5*, který byl vybaven softwarem pro ukládání měřených dat. Vzdušiny po průchodu filtračním procesem mohly být alternativně vraceny zpět do komory, ve které je vytvářena vzdušná disperze s prachovým podílem, popřípadě mohla být vedena mimo měřící cyklus jako výdech ventilátoru.

Obr. 42: Experimentální zařízení v realitě

SCAN obrázky Obr. 43 a 44 prezentují separaci částic prachového podílu zachycené ze vzdušné disperze na vnějším povrchu separačních membrán při různém zvětšení.

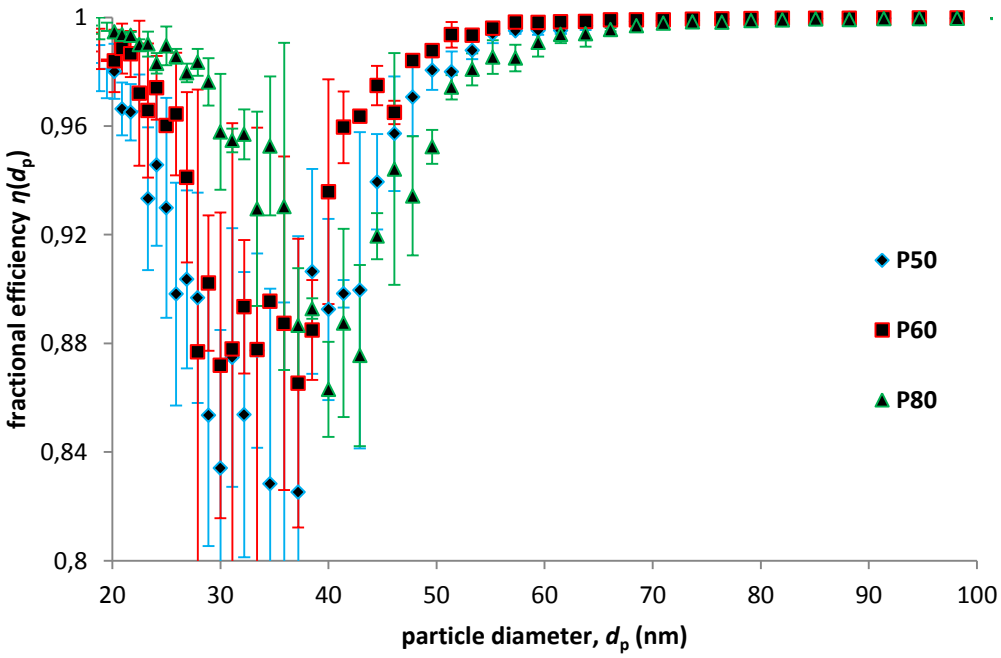


Obr. 43: SEM snímky (ZEISS) prachových podílů zachycených na separační membráně

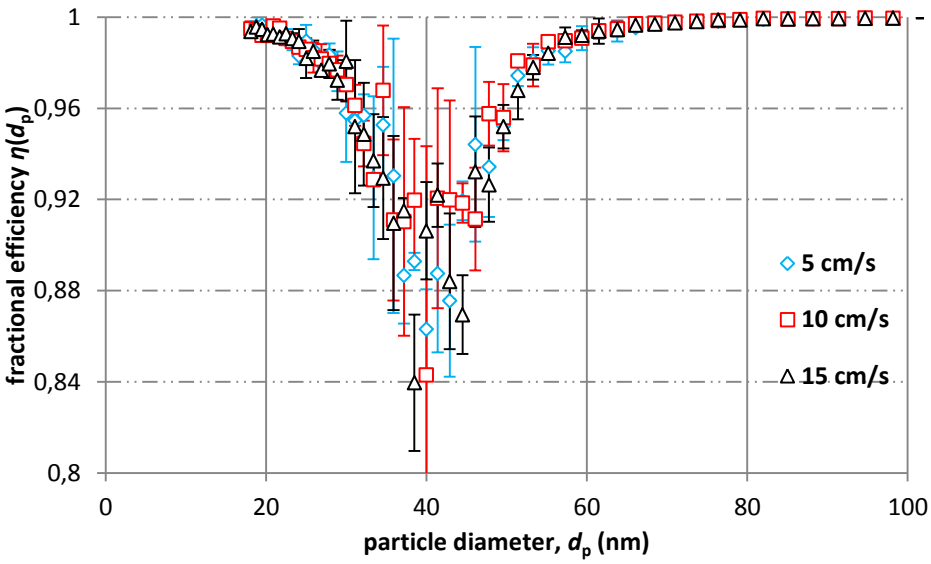


Obr. 44: SEM snímky (JEOL) ultrajemných prachových podílů na povrchu membrány P60

Na Obr. 45 a 46 jsou prezentovány parciální separační účinnosti membrán v oblasti ultra aţ nano-jemné v závislosti na typu separační membrány a rychlosti vstupující vzdušné disperze do povrchu separační membrány.



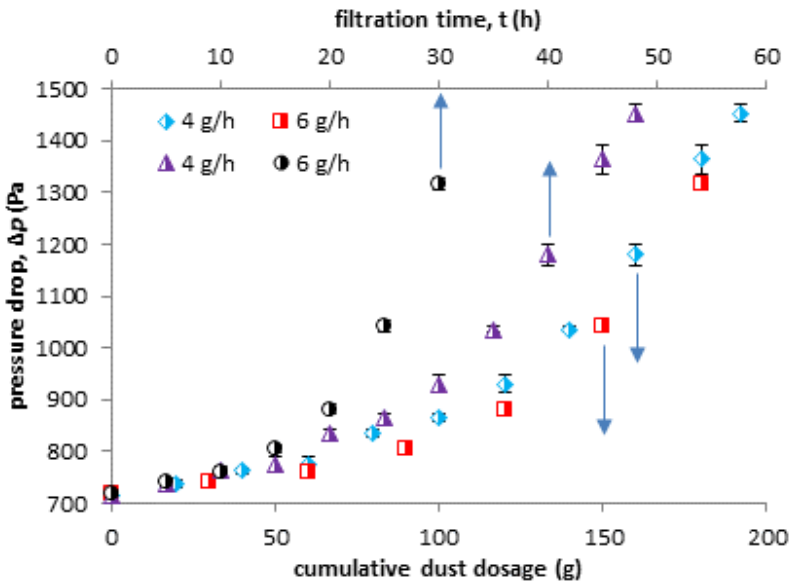
Obr. 45 : Závislost parciální separační účinnosti podle typu separační membrány



Obr. 46: Závislost separační účinnosti na rychlosti vstupu disperze do povrchu membrány (membrána P60)

Jak je zřejmé z Obr. 45 a 46, zvolené duté polymerní membrány mají hranici svých separačních mot ností přibli ně na úrovni částic s rozměrem 60 - 100nm, jak plyne té z Obr. 39 a Tabulky 6. Výrazné sni ování separační účinnosti, které mů eme na Obr. 45 a 46 zaznamenávat, však končí na hodnotách separační účinnosti cca 80% při rozměru separovaných částic cca 40 nm. Jak plyne z výše uvedených grafů, parciální separační účinnost membrán se v oblasti 40 a 20 nm opět zvyšuje na téměř 100%. Tento tzv „fish hook“ efekt je způsobem nárůstem difuzní slo ky separační účinnosti ε_{dif}, kterou popisujeme v rovnicích (16) a (20).

Nárůst tlakové ztráty při postupném foulingu povrchu ultrafiltrační membrány průtokem vzdušné disperze s definovaným obsahem prachového podílu prezentuje Obr. 47.



Obr. 47 : Nárůst tlakové ztráty při průtoku vzdušné disperze.

Nárůst tlakové ztráty, způsobený zanášením pórů separovanými částicemi prachových podílů, který je monitorovaný na Obr. 47, ukazuje přibližně 50% nárůst tlakových ztrát membránových ultrafiltračních separátorů po jejich 1 až 4 denním provozu při dané úrovni separačních nároků na tyto separátory. Jak však naše orientační zkoušky naznačily, adhezní vlastnosti vrstev separovaných prachových podílů na hydrofobním povrchu membrán jsou relativně velmi příznivé pro separaci těchto vrstev obvyklými způsoby, takže průběžné „čištění“ povrchu membrán pravděpodobně by nemělo být neřešitelným problémem.

4.3 Možnosti separace ultrajemných částic

Prezentovaná separace prachových podílů ze vzdušných disperzí v netypické oblasti využití dutých polymerních separačních membrán představuje zajímavou technologickou volbu, která směřuje ke snížení pořizovacích i provozních nákladů ultrafiltračních zařízení pro snižování obsahu prachových podílů ve vzdušinách. Snižování ceny takto koncipovaných separačních filtrů je vyvoláno zmenšením rozměrových nároků na instalaci ultrafiltračního zařízení, využitím relativně nízké ceny dutých separačních membrán a využitím možnosti poměrně snadného čištění separačních membrán od vrstev separovaných částic na hydrofobním povrchu membrán.

5. ZÁVĚRY

Prezentovaná přednáška glosuje práce týmu prof. Svěráka ve velmi potřebné a přesto dosud velmi málo probádané oblasti submikronových technologií partikulárních látek. Přednáška se dotýká oblastí souvisejících s velmi frekventovanými „*suchými procesy*“ ultrajemného mletí, kde mimo vlastní ***dezintegraci*** jsou popisovány procesy ***třídění*** partikulárních látek v oblasti ultrajemných částic a procesy ***separaci*** částic v ultrajemné oblasti.

Moţnosti technologických cest a cíle, které čekají zmíněné technologie v blízké budoucnosti, jsou sumarizované v kapitolách:

2.5 Moţnosti ultrajemného mletí

3.4 Moţnosti granulometrického třídění

4.3 Moţnosti separace ultrajemných částic

6. POUŽITÁ LITERATURA

[01] SVĚRÁK, T.: Zpracování práškovitých materiálů, E-learningové materiály předmětu FCH VUT v Brně (2002-2018), *www. vut.cz*

[02] SVĚRÁK, T., Proces ultrajemného mletí jako alternativní cesta pro získávání nanočástic, tézy inauguračnej prednášky k vymenúvaciemu konaniu za profesora v odbore 5.2.49 Procesná technika STUBA, SPEKTRUM STU, Edícia kvalifikačných prác STU v Bratislave, Bratislava 2017, ISBN 978-80-227-4660-1

[03] STEINER, D., FLACH, F., KWADE, A., HIPP, A.M. at all, Basic Course of Grinding and Dispersing with Stirred Media Mills, 3th Edition, Institute for Particle Technology, Technical University of Braunschweig, 2013

[04] KAWATRA, K.,S. Advances in Comminution, SME, New York, 2006, ISBN 978-0-87335-246-8

[05] AUSTIN, L.G. , KHMPEL, R.R. and Luckie, P.T. Process Engineering of Size Reduction Ball Milling, SME-AIME, NewYork, 1984

[06] BARRY A. WILLS, NAPIE. M.: Min. Proc. Technology, Elsevier, London 2006. ISBN 13-978-0-750-64450-1.

[07] ŠULEKOVÁ, N.: Změny některých fyzikálních vlastností vodné suspenze korundového prášku v průběhu ultrajemného mletí, Diplomová práce, Ústav chemie materiálů FCH VUT v Brně, 2018, (vedoucí prof. T. Svěrák)

[08] BOUDRICHE, L., CHAMAYOU, A., CALVET, R., HAMDI, B., BALARD: Influence of different dry milling processes on the properties of an attapulgite clay, contribution of inverse gas chromatography. Powder Technology, Elsevier, 2014, 254, p. 352-363.

[09] MENDE, S., STENGER, F., PEUKERT, J., SCHWEDES, J. Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills. Powder technology. 2003, 132: 64-73.

[10] SVĚRÁK, T., ŠTEVULOVÁ, N., EŠTOKOVÁ, A., KOZDAS, O. Současné trendy sniţ ování energetických nároků na procesy mletí. VI. konference s mezinárodní účastí Partikulárne látky vo vede, priemysle a ţ ivotnom prostredi, Herľany 12.-13. 10. 2009. Zborník CD ROM, ISBN 978-80- 553-0270-6 Technická univerzita v Košiciach, 2009.

[11] MEJEOUMOV, G., G.: Improved Cement Quality and Grinding Efficiency by Means of Closed Mill Circuit Modeling, A Dissertation of Texas A&M University (2007)

[12] KEJÍK P., SVĚRÁK T., BORGUĽOVÁ E., BULEJKO P., KRIŠTOF O., MAYEROVÁ K., HURYCHOVÁ H., ŠKLUBALOVÁ Z., PECIAR P.: *Surfactants grinding*

activation of clinker, Scientific Proceedings (2015), pp. 53-56, Faculty of Mechanical Engineering, STU in Bratislava, ISSN 1338-1954

[13] SPURNÝ, M.: Účinnost přídavků mletí pouţívaných při výrobě velmi jemných práškových materiálů. Diplomová práce Ústav chemie materiálů FCH VUT v Brně, 2019, (vedoucí prof. T. Svěrák)

[14] SVĚRÁK, T., BAKER, C. G., KOZDAS, O.: *Efficiency of grinding stabilizers in cement clinker processing,* (2013) Minerals Engineering., 43-44, p.p. 52 – 57, ISSN 0892-6875

[15] KEJÍK, P.: Kinetika vzniku ultrajemných částic meliva při expozici v dezintegračním systému, Diplomová práce, ÚCHM FCH VUT v Brně, 2012, (vedoucí prof. T. Svěrák)

[16] KOZDAS, O.: *Aktivátory mletí*, Dizertační práce, ÚCHM FCH VUT v Brně, 2010, (školitel prof. T. Svěrák)

[17] SVERAK, T., STEVULOVA, N., ESTOKOVA, A.: *Effect of Grinding Activating Agents in the Cement Clinker Grinding Process,* (2009) Chemine Technologija, 51, pp. 16-24. Kaunas University of Technology (Lithuania). ISSN: 1392-1231.

[18] SVERAK, T., SAITO, F., STEVULOVA, N., BEŇO, D. Cement clinker grinding activator adds. Proceedings of the 4th international conference for conveying and handling of particulate solids, 27-30 May 2003, Budapest, Hungary, 8.63 – 8.68, ORTRA, Tel Aviv, 2003.

[19] SVERAK, T., BAKER, C. G., KOZDAS, O. Efficiency of stabilizers of grinding in cement clinker processing. MEI Conference Comminution '12, Cape Town, South Africa, April 17-20, 2012. Proceedings of Comminution '12, CD-ROM of full texts, MEI, Falmouth, U.K., 2012.

[20] SVERAK, T.: Do you wish to save energy when grinding cement clinker? Do not be afraid of chemistry then! European cement research academy ECRA, Round table "Future Grinding Technologies" in Duesseldorf, 4-5 November 2014.

[21] PETR, J.: Aktivace mletí slínků cementů portlandského typu, dizertační práce ÚCHM VUT v Brně, forma KS, plánovaná obhajoba 2020, (školitel prof. T. Svěrák)

[22] SALVET, Z.: Mletí velmi jemných hliníkových prášků, Diplomová práce, ÚCHM FCH VUT v Brně, 2005, (vedoucí prof. T. Svěrák)

[23] SVĚRÁK, T. et al.: Covering ability of aluminum pigments prepared by milling processes. Powder technology. 305 (2017) 396-404, [ISSN 0032-5910],

[24] HONG, S.H., KIM, B.K., Fabrication of aluminum flake powder from foil scrap by a wet ball milling process, Materials letters. 2001, 51, 139-143,

[25] SVERAK, T. Metal pigment grinding processes. Institute of multidisciplinary research for advanced materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai, Japan, zvaná přednáška, 14. 11. 2006.

[26] SVERAK, T., BAKER, C. G. J. Metal powder grinding in the pilot plant size ball mill conditions. 13th European symposium on comminution, 9th-2th September 2013, Braunschweig, Germany. Proceedings of the 13th European symposium on comminution. Topic F – Fine grinding of minerals and metals, 368-371, ISBN 978-3-86844-551-0, Sierke Verlag, Braunschweig 2013.

[27] SVERAK T.: *Contribution to the (electro)conducting minerals grinding process* (2007), MinFo Bulletin No.37, p.211 – p.217, Marianne Thomaeus, Eric Forssberg, Eds, Swedish Mineral Processing Research Association, Stockholm 2007

[28] KARLSSON, P., PALMQVIST, A.E.C., HOLMBERG, K. Surface modification for aluminium pigment inhibition. Advances in colloid and interface science. 2006, 128-130: 121-134,

[29] LI, Q. et al. Explosion characteristics of nano-aluminum powder–air mixtures in 20L spherical vessels. Powder technology. 2011, 212: 303-309.

[30] SVĚRÁK, T.: Inţenýrství chemicko-farmaceutických výrob, e-learningové texty přednášek Fakulty chemické VUT v Brně, 2015.

[31] SVĚRÁK, T.: Dezintegrace práškovitých farmak, zvaná přednáška, FAVEA, Kopřivnice, 30.6. 2007.

[32] SVĚRÁK, T.: Příprava ultrajemných práškovitých materiálů pro výrobu léčiv, přednáška pro farmaceuty, FAVEA, Strakonice, 11. 5. 2007.

[33] SVERAK,T.: Sorption purpose lime hydrate grinding (2004), International Journal of Mineral Processing, Vol.74, S1, pp. S379- S383, ISSN 0301-7516

[34] SVĚRÁK, T., GACHOVÁ, L., MALYŠ, K.: Calcium hydrate grinding as the part of the nanostructure process technology (2002), Chemické Listy, vol. 96 S, p.218-221, ISSN 0009-2770

[35] SVĚRÁK, T. Sorpční vlastnosti vápenného hydrátu. HS, Carmeuse, ČMV Mokrá, 2006-07,

[36] SVĚRÁK, T., MOUČKOVÁ, R., OBŠEL, V. Calcium hydrate sorption properties, Chemické listy. 2005, 99: 425-428, ISSN 0009-2770.

[37] SVĚRÁK, T., WICHTERLE, K., GACHOVÁ, L. Vápenný hydrát jako ekologicky významný sorbent (abstrakt). Chemické listy. 2003, 96(8), 802, 10L-07, ISSN 0009-2770,

[38] SVERAK, T. Lime hydrate grinding, Proceedings of the10th European symposium on comminution, 2nd- 5th Septemb. 2002, Heidelberg, Germany, 2002, ISBN 3-931384-40-3

[39] SVĚRÁK, T., HANZL, P.: Provozní zkoušky mletí vápenného hydrátu u fy Pfeiffer, Kaiserslautern, BRD. Zpráva pro ČMV, Brno 1999.

[40] SVĚRÁK, T., PETRŮJ, J., KOMÁRKOVÁ, L., VESELÝ, T. Povrchová úprava titanové běloby a její aplikace do plastů. Vývojové práce 1994-95 a Závěrečná zpráva HS č.94/02 PRECHEZA Přerov, 34 str., FEREX-Plast Brno, 1995.

[41] SVERAK, T., DOHNAL, M., VODICKOVA, E. A feasible scale up of slurry TiO2 photocatalytic reactors. 8th European congress of chemical engineering, September 26 – 29, 2011 Berlin, Germany,

[42] SVERAK, T.: Very fine milling of the materials with X2+ surface groups in milling activators presence. 12th European symposium on comminution, September 2009, Helsinki, Finland, 2009. Proceedings of the12th European symposium on comminution, CD-ROM Full texts

[43] SHAH, U.V. et al. Effect of milling temperatures on surface area, surface energy and cohesion of pharmaceutical powders. International journal of pharmaceutics. 2015, 495: 234-240.

[44] MOUČKOVÁ, P.: Zpracování šungitických surovin, Diplomová práce, ÚCHM FCH VUT v Brně, 2005, (vedoucí prof. T. Svěrák)

[45] CHENG, H., ZHANG, Z., LIU, Q., LEUNG, J. A new method for determining platy particle aspect ratio: A kaolinite case study. Applied clay science. 2014, 97-98: 125-131.

[46] KEJÍK, P., SVĚRÁK, T., SLANINA, O., GEFFERT, A.: Milling and bulk properties of the special very fine wood powders, X. International symposium selected processes at the wood processing 2013, Ruţomberok, Department of Chemistry and Chemical Technologies, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, Slovakia.

[47] SVERAK, T. et al. Milling of natural hemp-based micro-fine fillers. Proceedings of the European symposium on comminution and classification, ESCC 2015, 7-10 September 2015 in Gothenburg, Sweden,

[48] TEMMERMAN, M., JENSEN, P.D., HÉBERT, J. Von Rittinger theory adapted to wood chip and pellet milling, in a laboratory scale hammermill. Biomass and bioenergy. 2013, 56, pp 70-81.

[49] SVERAK, T. et al. Milling and bulk properties of micro-fine ligneous fillers. The 7th world congress on particle technology (WCPT7), Beijing, China, Technical program proceedings, Chinese Academy of Sciences, Institute of Process Engineering and Chinese Society of Particuology, May 19-22, 2014.

[50] DRZYMALA, J.: Mineral Processing, Foundations of theory and practice of minerallurgy, Oficyna Wydawnicza PWr., 2007, www.ig.pwr.wroc.pl/minproc, ISBN 978-83-7493-362-9

[51] ADAMČÍK, M.: *Limit Modes of Particulate Materials classifiers*. Dizertační práce, LPTP FSI VUT v Brně, 2017, (školitel prof. T. Svěrák)

[52] prospekt fy Hosokawa Alpine, Augsburg, Germany,

[53] KOZDAS, O.: Účinnost větrných třídičů, Diplomová práce, ÚCHM FCH VUT v Brně, 2007, (vedoucí prof. T. Svěrák)

[54] SVĚRÁK, T., MIKŠÍK L.: Testy mletí a třídění materiálů ve čtvrtprovozním měřítku, HS FCH VUT v Brně, Výzkumný ústav anorganické chemie, a.s., Ústí nad Labem, 2016

[55] YU, Y., LIU, J., ZHANG, K. (2014). Establishment of a prediction model for the cut size of rotor air classifier. In: Powder Technology, vol. 254, pp. 274-280.

[56] ADAMČÍK, M., SVĚRÁK, T., PECIAR, P.: *Parameters Effecting Forced Vortex Formation in Blade Passageway of Dynamic Air Classifier* (2017) Acta Poly'technica 5/2017. ISSN 1210-2709 (Print), ISSN 1805-2363 (Online)

[57] SVĚRÁK, T., KOZDAS, O., FRANK, V.: *Critical Particulates Fineness of the Air lassification Processes,* (2008) Chemické Listy (S),102, s. 852, ISSN 1213-7103

[58] FENG, Y., LIU, J., LIU. S.: *Effects of operating parameters on flow field in a rotor air classifier*, (2008) Minerals Engineering 21:598–604.

[59] LIU, R., LIU, J., YU, Y.: *Effects of axial inclined guide vanes on a rotor air classifier*, (2015) Powder Technology, 280:1–9.

[60] BULEJKO, P.: *Application of polymeric hollow-fiber membranes in air filtration*. Dizertační práce, LPTP FSI VUT, 2018, (školitel prof. T. Svěrák)

[61] BULEJKO, P., DOHNAL, M., POSPÍŠIL, J., SVĚRÁK, T.: Air filtration performance of symmetric polypropylene hollow-fibre membranes for nanoparticle removal (2018), Separation and Purification Technology 197, 122–128

[62] WANG, J., CHEN, D.R., PUI, D.Y.H.: Modeling of filtration efficiency of nanoparticles in standard filter media. J. Nanopart. Res. 2007, 9, 109–115.

[63] BROWN, R.C. Air Filtration: An Integrated Approach to the Theory and Applications of Fibrous Filters; Elsevier Science & Technology Books: New York, NY, USA, 1993; ISBN 978-0-08-041274-0.

[64] BABÍKOVÁ, B.: Membánové separace, Diplomová práce, ÚCHM FCH VUT v Brně, 2018, (vedoucí prof. T. Svěrák)

[65] BULEJKO, P., SVĚRÁK, T., KRIŠTOF, O., POSPÍŠIL, J., DOHNAL, M., KEJÍK, P., RAUDENSKÝ, M.: Aerosol filtration using hollow-fiber membranes: Effect of permeate velocity and dust amount on removal, POWTEC-D-17-02111 (2018), Powder Technology [ISSN 0032-5910]

ABSTRAKT

Ultrajemné partikulární materiály jsou nedílnou součástí technologií přípravy nových kompozitních materiálů s uplatněním především v elektrotechnice, v přístrojové technice, ve vývoji „smart“ materiálů, v oblasti povrchových úprav materiálů, ve farmacii, ve formulaci biomateriálů a v mnoha dalších oblastech. Vývoj technologií zpracování ultrajemných partikulárních látek vytváří, mimo jiné, též pomyslný most vedoucí do budoucností očekávaných nanostruktur dané aplikační oblasti. Přednáška prezentuje mnohaleté zkušenosti prof. Svěráka a jeho týmu z nepříliš teoreticky probádané oblasti **ultrajemného mletí**, kde se spojuje vlastní proces **dezintegrace** s procesy **granulometrického třídění** a **separace ultrajemných částic**.

ABSTRACT

Ultrafine particulate materials are an integral part of technology for the preparation of new composite materials in electrotechnics, instrumentation, the development of "smart" materials, surface finishing, pharmaceuticals and biomaterials mainly. Development of technologies with ultra-fine particulate matter creates, among other things, an imaginary bridge leading to the very expected nanostructures of Future. The lecture presents a long years experimental and theoretical activity of prof. Svěrák and his team in the not very well researched area of **ultra-fine milling**, where the own **disintegration process** combines with **grain-sizing classification** and **separation of ultra-fine particles**.