VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV MLETÍ NA VLASTNOSTI VÁPENCE
THE INFLUENCE OF GRINDING ON THE LIMESTONE PROPERTIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Tomáš Pavlík**
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **Ing. Pavel Šiler, Ph.D.**
SUPERVISOR

BRNO 2018

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání bakalářské práce

Číslo práce:	FCH-BAK1251/2017
Ústav:	Ústav chemie materiálů
Student:	**Tomáš Pavlík**
Studijní program:	Chemie a chemické technologie
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce:	**Ing. Pavel Šiler, Ph.D.**
Akademický rok:	2017/18

Název bakalářské práce:

Vliv mletí na vlastnosti vápence

Zadání bakalářské práce:

Zjistit vliv mletí na velikost částic vápence

Zjistit množství energie potřebné k pomletí vápence

Zjistit vliv množství mletého vápence na velikost částic

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

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

Tomáš Pavlík student(ka)	Ing. Pavel Šiler, Ph.D. vedoucí práce	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá suchým mletím vápence ve vibračním a v kulovém mlýnu. Pro mletí byly použity tři rozdílné vzorky vápenců. Vápence byly mlety ve mlýnech bez přídavku povrchově aktivních látek. Ve vibračním mlýnu bylo provedeno několik způsobů mletí. Nejprve byla stejná navážka vápence mleta po různou dobu mletí bez přerušování a u jednoho vzorku bylo provedeno mletí s přestávkami na chlazení mlecí tablety. Dalším způsobem bylo mletí různých navážek stejného vápence. Posledním způsobem bylo mletí stejné navážky různých vápenců. V kulovém mlýnu byl mlet jeden druh vápence po různou dobu mletí. U pomletých vzorků byly sledovány vlastnosti jako velikost a tvar částic, chemické složení, fázové složení a velikost krystalitů. Ke stanovení těchto vlastností bylo využito metod sítové analýzy, laserové difrakční analýzy, rastrovací elektronové mikroskopie, práškové rentgenové difrakční analýzy a rentgenové fluorescenční analýzy. Pro každý mlýn bylo vypočítáno množství energie spotřebované k pomletí vápence.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with dry limestone grinding in the vibratory mill and ball mill. Three different limestone samples were used for milling. Samples were ground in the mills without the addition of surfactants. Several methods of grinding were performed in the vibratory mill. At first, the same weight of limestone samples was ground for different grinding time without any interruption except for one case of grinding with breaks for cooling off the grinding tablet. Another method was grinding of different weights of the same sample. The last one used the same weight of different samples. In the ball mill, sample of one type of limestone was ground for various milling time. The particle size, shape of particles, phase composition and crystallite size were studied for the ground samples. Sieve analysis, laser diffraction analysis, scanning electron microscopy, powder X-ray diffraction analysis and X-ray fluorescence analysis were used to determine these properties. For each mill, the amount of energy consumed for limestone grinding was calculated.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vápenec, mletí, vibrační mlýn, kulový mlýn

KEYWORDS

Limestone, grinding, vibratory mill, ball mill

PAVLÍK, T. *Vliv mletí na vlastnosti vápence*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 58 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Šiler, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu své bakalářské práce Ing. Pavlovi Šilerovi, Ph.D. za odborné vedení, pomoc, cenné rady, trpělivost a věnovaný čas. Také bych chtěl poděkovat Centru materiálového výzkumu a Výzkumnému ústavu stavebních hmot, a.s. za zapůjčené přístroje.

OBSAH

Úvod 7
1 Teoretická část 8
1.1 Vápenec 8
1.1.1 Složení 8
1.1.2 Vlastnosti 9
1.1.3 Využití 10
1.1.4 Těžba a zpracování 12
1.1.5 Lom v Líšni 13
1.2 Zdrobňování 13
1.2.1 Teorie zdrobňování 16
1.2.2 Drtitelnost a melitelnost 18
1.3 Mlýny 19
1.3.1 Kulové mlýny 20
1.3.2 Vibrační mlýny 23
1.4 Experimentální metody 25
1.4.1 Sítová analýza 25
1.4.2 Laserová difrakční metoda 25
1.4.3 Rastrovací elektronový mikroskop 26
1.4.4 Prášková rentgenová difrakční analýza 26
1.4.5 Rentgenová fluorescenční analýza 27
2 Experimentální část 28
2.1 Použité suroviny a přístroje 28
2.1.1 Suroviny 28
2.1.2 Přístroje 28
2.2 Příprava vzorků 28
2.3 Mletí ve vibračním mlýně 28
2.4 Mletí v kulovém mlýnu 29
3 Výsledky a diskuze 30
3.1 Sítová analýza 30
3.2 Chemické složení 31
3.3 Velikost částic 32
3.4 Porovnání snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu 42

3.5 Prášková rentgenová difrakční analýza 46
3.6 Energie mletí 52
Závěr 54
Seznam použitých zdrojů 56
Seznam použitých zkratek a symbolů 58
Seznam příloh 59
Přílohy 60

ÚVOD

Tato bakalářská práce se zabývá mletím vápence a následnou analýzou pomletých vzorků. Vápence byly odebrány v lomech společnosti Kalcit, s.r.o., se kterou FCH VUT spolupracuje na projektu Optimalizace možností využití vápence z lesního lomu v Líšni. Jelikož je vápenec běžnou surovinou využívanou pro mnohé průmyslové účely, tak je cílem tohoto projektu analyzovat kvalitu dostupného vápence a na základě získaných výsledků navrhnout jeho využití.

Cílem této práce je zjistit vliv mletí na vlastnosti vápence. Mezi sledované vlastnosti patří velikost a tvar částic, chemické složení, fázové složení a velikost krystalitů. Práce také sleduje vliv mletí v různých mlýnech, doby mletí, množství navážky vápence a odlišných vzorků vápence. Také má za úkol zjistit množství energie potřebné k pomletí vápence.

Teoretická část se nejprve zabývá vápencem, u kterého se věnuje jeho složení, původu, vlastnostem, těžbě, zpracování a využití. Dále je v ní věnována pozornost zdrobňovacím procesům a použitým typům mlýnů. Nakonec jsou v ní teoreticky popsány použité experimentální metody. V experimentální části se práce věnuje přípravě vzorků odebraných z lomu k mletí. Dále se zabývá mletím vápence ve vibračním a kulovém mlýnu a následnou analýzou získaných vzorků. K analýze vzorků bylo využito metod sítové analýzy, laserové difrakční analýzy, rastrovací elektronové mikroskopie, práškové rentgenové difrakční analýzy a rentgenové fluorescenční analýzy. Na závěr se práce věnuje vyhodnocení výsledků jednotlivých analýz.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Vápenec

Vápenec je nejběžnější forma uhličitanu vápenatého vyskytujícího se jako kalcit, aragonit, křída, mramor, korál atd. Vápenec je široce rozšířen po celém světě a těží se ve velkém množství. Využití nachází v mnoha průmyslových odvětví jako např. ve stavebním, ocelářském, papírenském a potravinářském průmyslu a vysokoprocentní vápence mají uplatnění v chemickém průmyslu [1, 2].

Vápenec patří mezi sedimentární (usazené) horniny, které jsou tvořeny karbonátovými (uhličitanovými) minerály kalcitem, aragonitem a dolomitem (uhličitan hořečnato-vápenatý). Vápence se nejčastěji dělí podle jejich vzniku na chemogenní, organogenní a detritické, přičemž hlavní masa vápenců je původu organického. Chemogenní vápence vznikají vysrážením z roztoků na již přítomných minerálech. Organogenní se tvoří usazením skořápek a vápnitých koster odumřelých horninotvorných organismů. Detritické vápence se vytvářejí vzácněji a vznikají sedimentací drobného úlomkovitého karbonátového materiálu, u něhož není jasný jeho původ. Pokud jsou ve vápencích patrné úlomky fosilií, tak se označují jako organodetritické. [3–6].

Krystalické vápence patří mezi horniny metamorfované, které vznikly metamorfózou sedimentárních vápenců. Metamorfóza způsobená vysokými teplotami a tlaky má za následek větší velikost krystalových zrn. Tyto horniny jsou tvořeny převážně kalcitem a dolomitem a někdy jsou doprovázeny také grafitickými horninami. Mezi krystalické vápence patří především mramory [4, 7, 8].

1.1.1 Složení

Vápencem se označují takové horniny, které obsahují nad 50 % uhličitanu vápenatého v modifikaci kalcitu a v menší míře aragonitu. Pokud je hornina složená z více složek, tak vápencem je hornina obsahující nad 50 % kalcitu a dolomitu, ve které kalcit s aragonitem převažuje nad dolomitem. Existuje velké množství klasifikačních metod navržených různými autory, přičemž jednotlivé metody se liší v porovnávaných složkách, využití atd. Příkladem těchto klasifikací jsou klasifikační řady vápenec-dolomit (tabulka 1) a vápenec-jíl (tabulka 2). Pro zařazení do klasifikací se využívá binárních (pro dvě složky) a ternárních (pro tři složky) diagramů [3, 6, 7].

Tabulka 1: Klasifikace řady vápenec- dolomit [7]

Hornina	Obsah [%]	
	Vápenec	Dolomit
Vápenec	100–95	0–5
Slabě dolomitický vápenec	95–75	5–25
Dolomitický vápenec	75–50	25–50
Vápnitý dolomit	50–25	50–75
Slabě vápnitý dolomit	25–5	75–95
Dolomit	5–0	95–100

Tabulka 2: Klasifikační řada vápenec-jíl [7]

Hornina	Obsah [%]	
	Vápenec	Jíl
Vápenec vysokoprocentní	100–98	0–2
Vápenec chemický, čistý	98–95	2–5
Vápenec	95–90	5–10
Jílovitý vápenec	90–75	10–25
Slín vysokoprocentní	75–40	25–60
Slín nízkoprocentní	40–15	60–85
Vápnitý jíl	15–5	85–95
Jíl	5–0	95–100

Kalcit

Kalcit je karbonátový minerál, který tvoří hlavní složku vápenců. Krystaluje v trigonální soustavě a krystaly mají nejčastěji klencový (romboedrický) a ditrigonálně skalenoedrický tvar. Vytváří i jiné tvary nebo i jejich různé kombinace jako např. ditrigonální skalenoedr s klencem, hexagonální prisma s klencem, hexagonální prisma kombinované s ditrigonálním skalenoedrem a klencem atd. a časté jsou také dvojčaté srůsty podle různých rovin. Často také tvoří zrnité a drúzovité agregáty, kompaktní krystalické masy a celistvé masy. Z těchto všech důvodů patří kalcit mezi tvarově nejrozmanitější minerály. Je popsáno více než 500 různých krystalových tvarů a 1 500 jejich spojek [8–13].

Chemicky čistý kalcit je bezbarvý až bílý. Často je ovšem zbarven příměsemi. Má skelný až perleťový nebo matný lesk. Je to křehký nerost s tvrdostí 3 a hustotou 2,6–2,8 $g \cdot cm^{-3}$. Štěpí se dokonale podle klence a má vždy bílý vryp. Dobře se rozpouští za studena v běžných kyselinách včetně kyseliny octové a obzvláště v kyselině chlorovodíkové [8, 10–13].

Aragonit

Aragonit tvoří menšinovou složku vápenců, protože je méně stabilní modifikací oproti kalcitu, na který postupem času rekrystalizuje. Krystaluje v rombické (kosočtverečné) soustavě. Vytváří sloupcovité krystaly (podle prizmatu), které často srůstají v pseudohexagonální prorostlice. Tvoří také jehličkovité až stébelnaté agregáty, keříčkovité shluky nebo krápníkovité, korálovité, vrstevnaté a pisolitické útvary [6, 8, 10–13].

Aragonit se vyskytuje v mnoha barvách jako šedivá, bílá, žlutavá, šedavě červená, hnědá, zelená, ale čistý aragonit je bezbarvý. Bývá průhledný až průsvitný. Má skelný až diamantový lesk. Jeho tvrdost nabývá hodnot 3,5–4 a jeho hustota je 2,93 $g \cdot cm^{-3}$. Na rozdíl od kalcitu nejeví klencovou štěpnost, ale je nedokonale štěpný v podélném směru. Vryp má bílý [8, 10–13].

1.1.2 Vlastnosti

Vápenec je křehký, dokonale štěpný, má tvrdost 3 a pevnost v tlaku 60–200 MPa. V čistém stavu za normálního tlaku při teplotě kolem 900 °C se rozkládá na oxid vápenatý a oxid uhličitý. V kyselinách se snadno rozpouští za vývinu oxidu uhličitého. Dobře vzdorují povětrnostním vlivům a zpravidla mají dobrou opracovatelnost, pokud nejsou nepravidelně rozpukány. Lze je také dobře leštit, čímž se získávají produkty označované jako mramory. V petrografickém smyslu název mramory náleží metamorfovaným krystalickým vápencům, ale v technickém

smyslu se tohoto názvu užívá pro všechny leštitelné karbonátové horniny. Vápence obsahují i různé příměsi, jejichž přítomnost i jejich množství ovlivňují jakost, vlastnosti, strukturu a barevnost vápenců [12, 14, 15].

Struktura společně s chemismem je primárně tvořena podmínkami při usazování. Také čistota vápence závisí na tom, jak daleko od břehu probíhalo ukládání, respektive jak daleko řeky zanášely nečistoty. Strukturu vápenců také ovlivnil i druh živočichů, kteří převládali při jejich usazování. Struktura podle velikosti zrn je celistvá – jemnozrnná až hrubozrnná. Většina vápenců má většinou deskovitou nebo lavicovitou vrstevnatost, popřípadě tvoří masivní bloky. Výjimečně mají i laminární vrstevnatost. Odlučnost mají nejčastěji vrstevnatou (lavicovitá, deskovitá, někdy břidličnatá) nebo nepravidelná (v korálovém útvaru). Zvrstvení lze někdy pozorovat horizontální nebo šikmé, ale v mnoha případech je zakryto druhotnou rekrystalizací horniny. Plochy vrstevnatosti ve vápencích jsou rovinné nebo silně zvrásněné [4, 6, 14].

Barva vápence bez barvících příměsí je bílá a s barvícími příměsemi velmi rozmanitá v závislosti na jejich množství a barevnosti. Příměs jílovitých minerálů způsobuje bělošedou až světle šedou barvu a příměs živice nebo uhelné substance (nebo obou) podmiňuje různé odstíny šedi až po barvu černou. Limonit vyvolává zbarvení v různých odstínech žluté až světle okrové a hematit různé barevné odstíny od slabě načervenalé až po masově červenou. Přítomnost glaukonitu a chloritu ve více než akcesorickém (nepatrném) množství má za následek zelenavý odstín. Často jsou vápence skvrnité nebo jsou pronikány mladšími žilkami bílého kalcitu. Každopádně ve všech případech přítomných příměsí barva velice vynikne, jestliže se vápence vyleští [4, 7, 14, 15].

1.1.3 Využití

Vápence se pro využití v různých průmyslových odvětvích dělí do tříd podle jakosti. Jakost je v obchodní a technické praxi posuzována podle chemického složení, které je uvedeno v normě ČSN 72 1217 (tabulka 3). Jednotlivé třídy vápence jsou především využívány pro tyto účely:

- I. třída – sklářské, gumárenské, pro výrobu stavebních hmot, výrobu vzdušného vápna.
- II. třída – sklářské, gumárenské, pro výrobu stavebních hmot, pro výrobu vzdušného vápna, chemii a hutě.
- III. třída – cukrovarnické, potravinářské, gumárenské, sklářské, pro chemii, výrobu buničiny, odkyselování vod, jemnou keramiku, výrobu stavebních hmot.
- IV. třída – sklářské, pro výrobu stavebních hmot, hutě, zemědělské (krmné) účely.
- V. třída – sklářské, pro výrobu stavebních hmot, zemědělské (krmné) účely.
- VI. a VII. třída – zemědělské, pro výrobu stavebních hmot a další průmyslové čely
- VIII. třída – zemědělské (hnojení) a pro výrobu stavebních hmot [7].

Existuje také klasifikace, podle které jsou vápence zařazeny v Geofondu ČR do registru ložisek. V současnosti jsou vápence řazeny do této klasifikace z hlediska jejich použití jako nerostné suroviny. Dle této klasifikace jsou vápence řazeny tímto způsobem:

- Vysokoprocentní vápence – obsah karbonátové složky je nejméně 96 % (z toho max. 2 % uhličitanu hořečnatého). Jejich použití je především v průmyslu chemickém, sklářském, potravinářském, gumárenském a keramickém a také v hutnictví, k odsiřování a výrobě vápna nejvyšší kvality.

- Vápence ostatní – obsah karbonátů mají alespoň 80 % (z toho max. 15 % uhličitanu hořečnatého). Používají se hlavně k výrobě cementu, vápna, pro odsiřování. Do této skupiny jsou také zařazeny i dolomity a dolomitické vápence.
- Vápence jílovité – obsah uhličitanu vápenatého je kolem 70 % s vyššími obsahy oxidu křemičitého a hlinitého. Používají se pro výrobu cementu a různých typů vápna.
- Vápence pro zemědělské účely – mají 70–75 % karbonátů. Využívají se k úpravě zemědělských a lesních půd [7, 16].

Tabulka 3: Chemické složení vápenců [7]

Chemické složení		Třídy jakosti [%]							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$CaCO_3 + MgCO_3$	nejméně	98,5	97,5	96,0	95,0	93,0	85,0	80,0	75,0
z toho $MgCO_3$	nejvýše	0,5	0,8	2,0	4,0	6,0	10,0	15,0	–
SiO_2	nejvýše	0,3	0,8	1,5	3,0	4,5	6,0	8,0	18,0
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$		0,2	0,4	0,8	2,0	3,5	5,0	6,0	6,0
z toho Fe_2O_3		0,03	0,1	0,3	1,0	2,0	2,5	2,5	–
MnO	nejvýše	0,01	0,03	0,03	0,03	nestanoví se			
SO_3	nejvýše	0,08	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5	0,5	2,0

Stavebnictví

Na výrobu cementu a vápna se používá více než polovina světové produkce vápence. Vhodnou cementářskou surovinou jsou jílovité vápence až slíny obsahující okolo 20 % jemnozrnného v kyselině nerozpustného podílu. Také je vhodné, aby tyto vápence byly poměrně měkké, snadno drtitelné a melitelné. Pro výrobu cementu lze také zužitkovat vápence v drobných kusech i vápencových drtí, které jsou často přítěží např. ve vápenkách. Také lze zužitkovat znečištěné vápence hlinitými látkami i skrývky ve vápencových lomech. Vápno se vyrábí kalcinací nejlépe vysokoprocentních mikrokrystalických vápenců. Z čistých vápenců se získává vzdušné vápno a ze znečištěných vápno hydraulické [6, 14, 15, 17].

Vápenec se používá díky odolnosti vůči povětrnostním podmínkám a dobré opracovatelnosti jako stavební kámen, především druhy, které mají dostatečnou pevnost a lámou se v příhodných tvarech. Jílovité nerosty při tomto použité není vítané. Také se vzhledem ke svému chemickému složení nesmí používat tam, kde by mohlo dojít ke kontaktu s kyselým prostředím. Pěkně zbarvené vápence nebo se zvláštními texturami slouží k dekoračním účelům. Dále se používá některých vápenců k výrobě štěrku, který se hodí na silnice s lehčím provozem pro svou nižší pevnost. Pevné druhy lze použít i jako železniční štěrk [6, 14, 15, 17, 18].

Ostatní odvětví

V chemickém průmyslu se významné množství čistého vápence používá k výrobě sody, karbidu vápníku, chlorovaného vápna, kyseliny citrónové a dalších důležitých chemikálií. V hutnictví se využívá jak struskotvorná přísada. V cukrovarnictví slouží vápenec jako zdroj oxidu uhličitého k saturaci, při této aplikaci jsou vysoké požadavky na čistotu použitého vápence. V zemědělství a lesnictví nachází využití ke korekci kyselých půd případně jako součást hnojiv. V uhelných elektrárnách nebo i jiných výrobách slouží při odsiřování

spalin. Jemný a velmi jemný vápenec má rozsáhlé využití jako pigment a plnivo do plastů, papíru, barev, mazadel a gumy. Ve sklářském a keramickém průmyslu se také používá vápencová moučka [6, 14, 17, 18].

1.1.4 Těžba a zpracování

Způsob těžby vápence se neliší od jiných skalních hornin těžených pro výrobu drceného kameniva. Těží se povrchovými lomy, přičemž otvírka lomu je dána tvarem a povrchem území a umístěním ložiska. V kopcovitém terénu se zakládají lomy stěnové a v rovinatém terénu lomy jámové. Skrývkové práce se provádí odklizem pomocí lopatkových rypadel, rypadel s vlečným korečkem, dozerů a výkonných rozrývačů. Dobývání horniny se provádí v etážích (stupních), do kterých je samotný lom rozčleněn. Jednotlivá etáž má výšku 10 až 25 metrů, sklon lomové stěny větší než 60° a šířku pracovní plošiny s dostatečným manipulačním prostorem. Technologie těžby hornin v kamenolomech se skládá z rozpojovacích procesů (vrtací a trhací práce), nakládání rubaniny z rozvalu a technologické dopravy. Následně se surovina zpracovává drcením a mletím buď v lomu, nebo již ve výrobním závodě [7, 18].

Vrtání hornin se provádí několika způsoby, které se liší přenosem energie na rozpojovací nástroj a na horninu. Jedná se o rozpojování mechanické (nárazem, řezáním, obrusem), fyzikální (teplem, vodním paprskem) a ostatní (fyzikálně-chemické). V současnosti se výhradně používají mechanické způsoby vrtání a v lomových provozech zajišťují vrtací práce tyto zařízení: ruční vrtací kladiva, vrtací sloupy a vrtací soupravy. Ruční vrtací kladiva se uplatňují při ražení štol pro přípravu komorových odstřelů, při těžbě a zpracování bloků kamene, v omezené míře při sekundárních trhacích pracích a jako součást vrtacích sloupů. Vrtací sloupy se používají zejména při těžbě bloků příklepnými vrtacími kladivy v obtížných terénních podmínkách, kde není možné použití vrtacích souprav, a také pro přípravu sekundárních trhacích prací. Vrtací soupravy jsou vrtací stroje s podvozkem. Při těžbě vápence se zejména používají vrtací soupravy pro rotačně řezné vrtání [7].

Trhací práce se rozdělují na primární sekundární. Primárními pracemi se dosahuje základního oddělení horniny od masivu a její rozpojení na menší kusy (rubanina). K tomu se využívá při hromadné těžbě řadových, clonových a plošných odstřelů a někdy i komorových, které se používal dříve a je obtížnější. Řadové odstřely se především používají pouze jako pomocné odstřely. Nejpoužívanější jsou clonové odstřely, kdy jsou vrty uspořádány v pravidelných odstupech v jedné až třech řadách rovnoběžných se sklonem lomové stěny. Odstřeluje se v celé výšce lomové stěny. Při odstřelu se využívá časovaného roznětu s velmi krátkým časovým intervalem v řádu milisekund. Tento typ odstřelu zajišťuje těžbu s přesným ohraničením těžebního prostoru, možnost ovlivnit kusovitost rubaniny a uspoření sekundárního rozpojování. Při plošném (kobercovém) odstřelu jsou vrty ve více než třech řadách, přičemž většinou jsou v deseti i více řadách. Tyto odstřely se převážně používají při otvírkových pracích, kde se odstřeluje výška stěn od 8 do 12 metrů. Dosahuje se velmi pravidelné kusovitosti rubaniny. Při všech těchto odstřelech se používá táhlých nálož, které jsou nabity v úzkých vrtech. Oproti tomu existují komorové odstřely, při kterých se využívá soustředěných nálož o značné hmotnosti, které spolu působí při jednom roznětu. Těchto odstřelů se již využívá zřídka. Jejich nevýhodou je nerovnoměrná kusovitost, náročnost, nemožnost selektivní těžby a velké negativní účinky jako rozlet kamene, seismické vlivy a tlaková vzduchová vlna na okolí.

Sekundární práce jsou menšího rozsahu. Patří mezi ně pomocné odstřely k vyrovnání lomové stěny a podloží a rozpojování nadměrných kusů prováděné také odstřely nebo pomocí pneumatických a hydraulických kladiv na podvozku. Všechny tyto práce se provádějí za zvýšených bezpečnostních opatření [7, 14, 16].

Nakládání a doprava rubaniny je nastavena tak, aby použité stroje spolu souhlasily. K nakládání se používá všech typů lopatových rypadel a kolových nakladačů. Nejpoužívanějším druhem transportu rubaniny je automobilová doprava ve formě velkokapacitních nákladních automobilů tzv. dumperů, které přepravují rubaninu do drtiče. Drcení je prováděno kuželovými drtiči, které umožňují přímý výsyp materiálu z dopravních prostředků, a může být i vícestupňové. Další typ používaných drtičů je kladivový drtič. Nadrcený materiál je poté přepravován pomocí pásových dopravníků k uskladnění nebo další přepravě [7, 14, 16].

1.1.5 Lom v Líšni

Lom se nachází v městské části Líšni na severovýchodním okraji města Brna a patří společnosti Kalcit s.r.o., která zde také provádí těžbu vysokoprocentního vápence, křemičitých písků a granodioritu. Vápence zde pocházejí z období devonu a jsou zastoupeny vápenci vilémovickými, hádsko-říčskými a pouze lokálně křtinskými. V současné době společnost pracuje na optimalizaci těžby a využití vápence v rámci projektu Optimalizace možností využití vápence z lesního lomu v Líšni, na kterém společně spolupracuje i s FCH VUT [7, 19–21].

Vilémovické vápence (dříve nazývány korálové) jsou velmi čisté vysokoprocentní vápence se stálým složením, mají světle šedou barvu často s hnědými odstíny. Jejich mocnosti v tomto lomu silně kolísají, strukturně jsou masivní nebo jen nezřetelně vrstevnaté. Běžně mají pseudooolitickou (oolit je kulovitá až vejčitá sedimentární částice), chuchvalcovitou a brekciovitou strukturu, přičemž tyto struktury bývají často prostupovány nepravidelnou sítí žilek bílého kalcitu [7, 19, 20].

Hádsko-říčské vápence vznikly později než Vilémovické a mají deskovitý až lavicovitý charakter. Jejich barva je tmavě šedá až černošedá a jsou pronikány žilkami bílých nebo růžově zbarvených karbonátů. Strukturně jsou většinou organodetritické, ojediněle pseudobrekciovité a místy mohou mít i hlíznatou strukturu. Mají deskovitou odlučnost [7, 19, 20].

1.2 Zdrobňování

Pod pojem zdrobňování nerostných surovin jsou zahrnuty technické operace drcení a mletí. Jedná se o stochastický (náhodný) proces, při kterém se působením vnějších sil překonávají vnitřní mezimolekulární síly soudržnosti a dochází k rozrušení zrn. Rozpadem zrn vzniká soubor menších zrn a zároveň vzrůstá celkový povrch. Při drcení a mletí materiálu se využívá namáhání tlakem, úderem, střihem a v menší míře i namáhání na ohyb. Namáhání tahem je při těchto procesech nepatrné. Proces zdrobňování je složitý proces závisející na více faktorech. Mezi ně patří tvrdost, křehkost a pružnost materiálu, tvar zrn, velikost zrn, vrstevnatost, štěpnost, trhliny, homogenita, vlhkost, hustota a jiné další vlastnosti, ale i typ zdrobňovacího zařízení [22–26].

Označení drtičů a mlýnů přešlo do odborného názvosloví z různých výrobních oborů a někdy se i tyto pojmy překrývají. Nejlépe vyhovujícím kritériem při jejich rozdělování je zrnitostní složení produktů. Zdrobňování za vzniku kusovitého až drobně zrnitého charakteru je označováno jako drcení a za vzniku menších zrn až částic malých rozměrů jako mletí. Konkrétní rozdělení podle velikosti zrn je uvedeno v tabulce 4. Hranice mezi drcením a mletím se nachází přibližně kolem velikosti zrn 1–2 mm. Dříve se také používalo označení drtič pro takové zařízení, ve kterém se drtící elementy nemohou navzájem dotýkat, a mlýn pro takové, v němž je možný dotyk zdrobňovacích elementů. Toto dělení ovšem nevyhovovalo všem používaným zařízením. Při zdrobňovacím procesu je důležité granulometrické složení produktů, kdy vznikají kromě částic požadované velikosti také částice větších i menších rozměrů. Částice velmi malých rozměrů jsou většinou nežádoucí, protože způsobují nehomogenitu, prašnost, shlukují se (aglomerují) a mohou být i výbušné. Jejich vznik lze omezit jen v malé míře, ale jde snížit podíl nadměrně jemných částic, pokud se zdrobňovací zařízení skombinuje s vhodným třídícím zařízením. Z tohoto důvodu je nadměrné drcení a mletí nehledě na finanční náklady většinou přímo škodlivé a ztěžuje následnou úpravu [22–24].

Tabulka 4: Velikost částic při drcení a mletí [22, 23]

Druh zdrobňování	Velikost zrn v produktu [mm]
Hrubé (primární) drcení	125,00
Střední (sekundární) drcení	25,00–125,00
Jemné drcení	1,25–25,00
Mletí	0,08–1,25
Jemné mletí	0,08

Mezi hlavní charakteristiky drtičů a mlýnů patří stupeň zdrobnění (drcení nebo mletí). Je to poměr zrnitosti výchozího materiálu k zrnitosti produktu a je dán vztahem:

$$s = \frac{D}{d}, \tag{1}$$

kde D je průměr největších kusů nebo zrn před zdrobněním a d je průměr největších kusů nebo zrn v získaném produktu. U takovéhoto stupně zdrobnění je v praxi obtížné určení rozměrů největších zrn kvůli jejich nepravidelnosti, proto se v praxi k určení velikosti zrn nejčastěji používají síta. Z toho vychází redukční poměr daný poměrem velikostí otvorů sít, kterými propadá t % zdrobňovaného materiálu nebo produktu zdrobňování. Redukční poměr je dán vztahem:

$$R_t = \frac{D_t}{d_t}, \tag{2}$$

kde D_t je velikost síta, kterým propadne t % zdrobňovaného materiálu, a d_t je velikost síta, kterým propadne t % produktu zdrobňování. Pro drcení se obvykle používá hodnota t = 80 % a pro mletí t = 95 %. Stupeň zdrobnění a redukční poměr mají v praxi velký význam. Lze z nich usoudit účinnost zařízení a také případnou potřebu zařazení více zařízení za sebou kvůli nízkému stupni zdrobnění. Stupeň zdrobnění jednotlivých strojů lze v určitých mezích měnit a většinou se nevyužívá maximálního stupně zdrobnění, protože při něm výkony zdrobňovacích strojů prudce klesají [22, 23, 27].

Reálná technická pevnost hornin a materiálů je vždy o několik řádů menší než molekulární pevnost stanovená z mřížkových konstant, protože nerostné suroviny obsahují místa, která snižují pevnost reálných zrn. Těmito místy jsou různé trhliny, pukliny, plochy na rozhraní krystalů, smykové plochy, vrostlice cizích materiálů a jiné vady. Jelikož ideální mřížky prakticky neexistují, ale existují pouze reálné krystaly s různými vadami, tak v těchto nehomogenních místech se projevuje vnitřní napětí. Při zdrobňování taková místa působí jako vruby. V těchto místech již při malém zatížení napětí překračuje mez, při které může dojít k destrukci zrn. Ve vrubech se koncentruje napětí a rozšiřují se z nich trhliny rozrušující zrna. Skutečná odolnost materiálu vůči zdrobnění je dána počtem vrubů a vzdáleností mezi nimi (v reálných krystalech se pohybuje mezi 1–20 μm), přičemž mají větší význam povrchové vruby než vruby uvnitř zrn. Při zdrobňování zrn se vytvářejí nová slabá místa, ale jejich počet se snižuje. Tedy ze začátku má materiál velké množství vrubů, které se postupem času zmenšuje, což znamená, že se odpor hornin vůči zdrobnění zvětšuje. Tento jev je jednou z příčin vysoké měrné spotřeby energie v oblasti jemného a velmi jemného mletí [23, 25].

V mnoha průmyslech je požadováno jemnozrnných produktů. Těch lze třeba dosáhnout v různých typech tryskových mlýnů, ale jejich nevýhodou je vysoká spotřeba energie. Ani při dlouhé době mletí v kulových a také i jiných typech mlýnů se ale nedosahuje jemnozrnných produktů. Po dosáhnutí meze volného mletí se částice již nemohou dále zmenšovat než je jejich hraniční velikost a po dosažení určité hodnoty se již nezvětšuje ani měrný povrch. Poté se tyto velmi jemné částice začínají shlukovat (aglomerovat) vlivem vysoké aktivity nově vznikajícího povrchu a Van der Waalsových sil. Také adherují na mlecích tělesech a vyložení mlýnů a vytváří se tzv. poduška, která má vliv na tlumení úderů mlecích koulí a tím zvyšuje spotřebu energie. Laboratorně bylo zjištěno, že při mletí vápence aglomerují i větší částice velikosti kolem 100 μm [23].

Zdrobňovací procesy mohou probíhat za sucha nebo za mokra. Drcení se zpravidla provádí pouze za sucha, kdežto mletí za sucha i za mokra. Ve většině mlýnu lze mlít oběma způsoby. Mlýnů určených pouze pro jeden způsob mletí existuje jen omezený počet. Způsob mletí se určuje podle vlastností produktů a jejich dalšího využití nebo zpracování. Mletí za sucha je zpravidla používáno u látek, které by v kontaktu s kapalinou mohly změnit své vlastnosti, a u surovin, které by bylo nutné poté dodatečně sušit. Kromě toho, že voda může být při mletí médiem dopravujícím rozemílanou surovinu do mlýna a z něj, je také aktivním činitelem příznivě ovlivňujícím průběh mletí. Deformovatelné molekuly vody, které jsou prakticky nestlačitelné, mohou být vtlačeny do trhlinek a kapilár a následnými údery mlecích těles fungují jako klíny. Voda tedy přispívá k rozrušení zrn, protože proniká do mikrotrhlin vznikajících mechanickým namáháním. Další výhodou mokrého způsobu je ochlazování mlecího zařízení. Voda také omezuje tvorbu podušky na mlecích elementech a jiných částech mlýnu, která obvykle tlumí intenzitu úderů mlecích těles na rozemílaná zrna. Při mletí za mokra mají mlýny vyšší výkonnost, nižší měrnou spotřebu energie a usnadněný mlecí proces než při suchém mletí. Hlavní nevýhodou mokré cesty je vysoké opotřebení mlecích těles a vyložení mlýnů, což je spojené i s vyšším znečištěním produktů částečkami železa a jeho oxidů. Oba způsoby mají své výhody a nevýhody, podle kterých je nutné zvážit jejich použití. Rozhodujícími faktory jsou především způsob dalšího zpracování suroviny a finanční bilance celého procesu [23, 24, 27].

Drcení a mletí jsou procesy s velice vysokou spotřebou energie, protože mají velice nízkou energetickou účinnost. Pouze malá část spotřebované energie je převedena na užitečnou práci, která zahrnuje vytváření nového povrchu a zvýšení celkové povrchové energie. Zbylá většina dodávané práce je pak ztrátová. V drtičích a mlýnech nedochází ke zdrobňování jednotlivých zrn, ale souborů velkého počtu zrn, přičemž jsou jednotlivá zrna namáhána nestejnoměrně. To má za následek, že některá zrna nejsou dostatečně namáhána a elastická deformace nepřekročí potřebné napětí k rozrušení zrn, čímž je tato práce ztrátová. Dalšími ztrátovými jevy jsou vznik tepla vlivem tření, opotřebení pracovních ploch zařízení, elastické a plastické deformace zařízení, vznik zvukových efektů a elektrostatických nábojů. Jako příklad nízké energetické účinnosti mlýnů může být uvedeno jemné mletí v kulových mlýnech. Při tomto mletí je pouze 1 % přiváděné energie spotřebováno na zdrobnění zrn a tvorbu nového povrchu, zatímco zbylých 99 % je energie ztrátová. Z těchto důvodů je důležitá pro posouzení kvality měrná spotřeba energie E_m [kWh·t^{-1}]:

$$E_m = \frac{E}{Q}, \tag{3}$$

kde E [kW] je spotřebovaná energie a Q [t·h^{-1}] výkonnost zdrobňovacího zařízení [22, 23, 26].

1.2.1 Teorie zdrobňování

Zdrobňovací procesy patří mezi důležité technologie mnoha průmyslových oborů a patří taky mezi jedny z nejnákladnějších. Z tohoto důvodu byla již od počátku vývoje moderních mlecích zařízení snaha vysvětlit celý proces drcení a mletí i s příslušnou spotřebou energie a získat matematické vztahy pro výpočet strojního zařízení. Již bylo uveřejněno mnoho různých teorií k této problematice, ovšem žádná z nich není bez nedostatků [23, 25, 26].

Rittingerova teorie (povrchová teorie)

Tuto teorii Rittinger uveřejnil v roce 1867 a jako první poukázal na souvislost mezi spotřebou práce a stupněm zdrobnění. Dle něho je spotřebovaná práce přímo úměrná nově vytvořenému povrchu a vychází z předpokladu, že se zmenšuje krychle s jednotkovou hranou na rovnoměrné kusy. Rittigerova rovnice má tento vztah:

$$W = K_{\mathrm{R}} \cdot Q \cdot \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) = C_{\mathrm{R}} \cdot \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right), \tag{4}$$

kde W je měrná spotřeba práce, K_{R} je součinitel závislý na vlastnostech materiálu, Q je množství materiálu, na který je nutné vynaložit Q-násobek práce, D je střední průměr zrn před zdrobněním, d je střední průměr zrn po zdrobnění a C_{R} je konstanta nutná stanovit empiricky. Nedostatkem této teorie je předpoklad zdrobňování jednotlivé krychle, ovšem ve skutečnosti se zdrobňuje soubor velkého počtu zrn. Při zdrobňování jednoho zrna je veškerá energie využívání k vytvoření nového povrchu, ovšem při zdrobňování souboru zrn dochází k jejich tření za vzniku tepla a jiných ztrátových jevů [22, 23, 25, 26].

Kickova-Kirpičevova teorie (objemová teorie)

Teorie, kterou vytvořil roku 1885 Kick a podobnou vyslovil v roce 1874 Kirpičev. Předpokládá, že potřebné množství práce je úměrné objemu nebo hmotnosti zdrobňovaných kusů a celkové množství práce odpovídá množství elastické deformační práci vynaložené pro rozrušení zrna. Při tvorbě teorie bylo vycházeno ze zdrobňování jednotlivých zrn stejně jako při Rittigerově

teorii, ale při snaze rozšíření platnosti i pro soubor zrn došlo k použití neoprávněných dedukcí, ze kterých vznikla tato rovnice:

$$W = K_{\mathrm{K}} \cdot Q \cdot \log \frac{D}{d} = C_{\mathrm{K}} \cdot \log \frac{D}{d}, \tag{5}$$

kde W je měrná spotřeba práce, K_{K} je součinitel závislý na vlastnostech materiálu, Q je množství materiálu, D je střední průměr zrn před zdrobněním, d je střední průměr zrn po zdrobnění a C_{K} je konstanta nutná stanovit empiricky. Nedostatkem této teorie je předpoklad, že pevnost různých materiálů je konstantní a nezáleží na velikosti zrn, což ovšem neodpovídá skutečnosti, kdy se zmenšujícími rozměry zrn klesá i počet vrubů, čímž se zvyšuje odolnost zrn vůči rozrušení [22, 23, 25, 26].

Společným nedostatkem Rittigerovy i Kickovy-Kirpičevovy teorie je předpoklad, že jsou zdrobňované materiály homogenní a izotropní, ale tuto podmínku nesplňují žádné reálné materiály. Obě teorie také celý proces značně zjednodušují a přehlíží převádění energie také na konstrukci zdrobňovacího zařízení a změnu energie v jiné formy jako teplo, kinetickou energii, plastické deformace apod. Bez opomenutí uvedených slabin lze konstatovat, že Rittigerova teorie se přibližuje skutečnosti při mletí a Kickova-Kirpičevova teorie se více blíží situaci při drcení. Obě tyto teorie významně přispěly k rozvoji znalostí o zdrobňovacím ději, ale již se považují za překonané. Doposud je však lze využít v aplikacích, které nekladou přílišné nároky na přesnost [23, 25].

Bondova teorie

Tato teorie je nejdůležitější a momentálně i nejlépe odpovídající skutečnosti. Formuloval ji roku 1952 Bond a vycházel z moderního pojetí mechanismu rozrušování zrn v průběhu zdrobňování. Dle něho závisí potřebná energie nejen na objemu, ale také i na povrchu zrna. Z toho vyplývá úměrnost množství potřebné energie na objemu zrna, ale vzhledem k nutné koncentraci energie podmiňující vznik trhlin v blízkosti povrchu je také zároveň úměrné velikosti povrchu zrna. Pro zdrobňovací procesy dle Bonda platí tento vztah:

$$W = K_{\mathrm{B}} \cdot Q \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{d}} - \frac{1}{\sqrt{D}} \right) = C_{\mathrm{B}} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{d}} - \frac{1}{\sqrt{D}} \right), \tag{6}$$

kde W je měrná spotřeba práce, K_{B} je součinitel závislý na vlastnostech materiálu, Q je množství materiálu, D je střední průměr zrn před zdrobněním, d je střední průměr zrn po zdrobnění a C_{B} je konstanta nutná stanovit empiricky. Ve své teorii Bond zahrnuje i práci, kterou je nutné vynaložit včetně i ztrát v hnacím elektromotoru a převodovém mechanismu zdrobňovacích zařízení. Tato teorie je podobně jako předchozí dvě pouze empirická, ale má oproti nim své přednosti [22, 23, 25, 26].

Doposud nebyla formulována jednotná, univerzální všeobecná zdrobňovací teorie. To je zapříčiněno mimořádnou složitostí zdrobňovacích dějů a také faktem, že jejich průběh nezávisí pouze na vlastnostech zdrobňovaných materiálů, ale také na způsobu jejich drcení a mletí. Z tohoto důvodu výpočty v tomto oboru stále spočívají na zkušenosti a porovnatelných zkouškách chování látek za přesně daných podmínek, ze kterých lze experimentálně srovnávat vlastnosti jednotlivých materiálů při zdrobňování [23, 25].

1.2.2 Drtitelnost a melitelnost

Drtitelnost spolu s melitelností vyjadřuje obtížnost rozdrcení a rozemletí daného materiálu. Horniny s nízkým odporem vůči zdrobnění se označují jako snadno drtitelné nebo melitelné a naopak velmi pevné horniny s vysokým odporem proti zdrobňování jako těžce drtitelné nebo melitelné. Drtitelnost s melitelností však nelze vzájemně zaměnit, protože snadno drtitelná hornina může být zároveň těžce melitelná. Ovšem nejsou to fyzikální vlastnosti zdrobňovaných materiálů a jsou proměnné v závislosti na způsobu a podmínkách drcení nebo mletí. Z tohoto důvodu nejde stanovit přesně definované kritérium drtitelnosti a melitelnosti materiálů, a proto se stále stanovují empirickými metodami. Těchto metod existuje velké množství, ale většina z nich je navrhnuta pouze pro konkrétní podmínky, tedy pro určité zařízení, navážky atd. Další nevýhodou také je, že drtitelnost a melitelnost určené různými metodami mohou být rozdílné a někdy až nesrovnatelné [23].

Melitelnost se v praxi zpracovává metodami, které vyjadřují průběh spotřeby mlecí práce ve vztahu ke zvětšování měrného povrchu mletého materiálu. Buď se porovnává množství práce spotřebované při mletí různých vzorků na určitý měrný povrch nebo určitou zrnitost, nebo se při stejné spotřebě práce porovnává rozdílné zrnitostní složení produktů. Většinou se výsledky z mletí porovnávají s hodnotami, které dosahují při mletí etalony, což jsou látky vyznačující se stálou melitelností. Pro stanovení melitelnosti existuje celá řada metod, mezi které patří např. metoda VTI, Hardgroveova metoda, Zeiselova metoda a i řada jiných. Dle normy ČSN 72 1085 se melitelnost určuje z přírůstku měrného povrchu vzorku na jednotku spotřebované mlecí práce podle vztahu:

$$M_e = \frac{\Delta S \cdot m}{W}, \tag{7}$$

kde M_e [$m^2 \cdot J^{-1}$] je melitelnost určená po dobu mletí, ΔS [$m^2 \cdot kg^{-1}$] je přírůstek měrného povrchu, m [kg] je hmotnost navážky a W [J] je spotřebovaná mlecí práce [23, 25].

U některých nehomogenních nerostných surovin se může projevovat selektivní drtitelnost a melitelnost. To se projevuje tím způsobem, že křehčí a snadněji zdrobnitelný minerál přechází především do jemnozrnných a prachových frakcí. Naopak pevnější komponenty se hůře melou a drtí, čímž se vytvářejí hrubozrnné frakce. V těchto případech mají navzájem jednotlivé frakce jiné chemické složení, což může působit problémy, nebo tohoto jevu lze i záměrně využít [23].

1.3 Mlýny

Mletí se provádí ve strojích nejrůznějších typů, konstrukcí a velikostí. Za celou dobu průmyslové výstavby mlýnů vznikla celá řada mlecích jednotek podle požadavků jednotlivých oborů. Jednotlivé mlecí zařízení se liší účelem použití, měrným výkonem a granulometrií výsledných produktů. Podle funkce je přehled vyráběných mlýnů s jejich názvoslovím uveden v normě ČSN 72 92 01 (tabulka 5 a 6) [23, 25].

Tabulka 5: Rozdělení mlýnů [25]

<table>
<tr><td rowspan="11">1. Mlýny s volnými mlecími tělesy</td><td rowspan="9">gravitační</td><td rowspan="5">kulové</td><td rowspan="2">bubnové</td><td>s přerušovaným provozem
s vyprazdňovacím roštem
s vynášením dutým čepem
s vynášecí komorou
s obvodovým sítem</td></tr>
<tr><td rowspan="2">troubové</td><td>jednokomorové
vícekomorové
vícekomorové s výpadem na konci pláště
s obvodovým výpadem ve středu pláště</td></tr>
<tr><td colspan="2">kuželové</td></tr>
<tr><td colspan="2">hrncové</td></tr>
<tr><td rowspan="2">tyčové</td><td colspan="2">s vynášením dutým čepem
s výpadem štěrbinami na konci pláště
s výpadem štěrbinami ve středu pláště</td></tr>
<tr><td rowspan="2">autogenní</td><td>pro netříděný materiál</td><td>se středovým vynášením
s obvodovým výpadem</td></tr>
<tr><td colspan="2">pro tříděný materiál</td></tr>
<tr><td rowspan="3">vibrační</td><td>kulové</td><td colspan="2">jednobubnové
vícebubnové</td></tr>
<tr><td>válečkové</td><td colspan="2">jednobubnové
vícebubnové</td></tr>
<tr><td>tyčové</td><td colspan="2">jednobubnové
vícebubnové</td></tr>
<tr><td colspan="4">michadlové</td></tr>
</table>

Tabulka 6: Rozdělení mlýnů [25]

<table>
<tr><td rowspan="3">2. Mlýny běhounové</td><td>tíhové</td><td colspan="2">kolové pro suché mletí
kolové pro mokré mletí</td></tr>
<tr><td>pružinové</td><td colspan="2">kotoučové
kotoučové s drážkou
prstencové
kroužkové axiální</td></tr>
<tr><td>odstředivé</td><td colspan="2">kyvadlové
kroužkové radiální
válečkové</td></tr>
<tr><td>3. Mlýny válcové</td><td colspan="3">pomaluběžné
rychloběžné
na jemné mletí
s osovým posuvem
vylučovací</td></tr>
<tr><td rowspan="6">4. Mlýny rotorové</td><td>kladivové</td><td colspan="2">jednorotorové
dvourotororové</td></tr>
<tr><td colspan="3">tlukadlové</td></tr>
<tr><td colspan="3">ventilátorové</td></tr>
<tr><td rowspan="2">kombinované</td><td colspan="2">kolíkové
nosové
křížové</td></tr>
<tr><td>košové</td><td>jednorotorové
dvourotorové</td></tr>
<tr><td colspan="3">úderové</td></tr>
<tr><td colspan="3">lopatkové</td></tr>
<tr><td colspan="4">5. Mlýny tryskové</td></tr>
<tr><td>6. Mlýny metací</td><td colspan="3">mechanické
pneumatické</td></tr>
</table>

1.3.1 Kulové mlýny

Kulové mlýny patří mezi gravitační mlýny s volnými mlecími tělesy, které nemají pevně vymezenou dráhu. Mlecí tělesa nemají tvar pouze koulí, ale i používají se také oblázky, válečky atd. Podle tvaru mlecího prostoru a poměru průměru a délky mlýnu se kulové mlýny dělí na bubnové, troubové (válcové), kuželové (konické) nebo hrncové. Mlecí prostor je ocelový a vyložen zevnitř pancéřovými deskami a trámy z vhodného materiálu, který závisí na povaze mleté suroviny. Jako vyložení se používají různé druhy ocelí a litin, pazourek, alubit, korund, pryž atd. Mlýny pracují v periodickém nebo kontinuálním režimu [23, 24, 28].

Mletí těmito mlýny je založeno na principu, že mlecí tělesa jsou uváděna do pohybu vynášením do určité výšky při otáčení bubnu vlivem odstředivé síly a třecí síly. Následně padají po parabolické dráze nebo dochází k odvalování po spodní vrstvě těles a k mletí dojde narážením mlecích těles na částice mletého materiálu a třením. Pohyb mlecích těles je především závislý na frekvenci otáčení mlýna, ale také na plnění mlýna a na charakteru vyložení mlýna. Důležitou charakteristikou jsou kritické otáčky kulového mlýna, což jsou otáčky za minutu, při kterých je mlecí těleso vyneseno až do nejvyšší možné pozice a ustává mletí, což je způsobeno vyrovnáním gravitační a odstředivé síly. Pro kritické otáčky n_k je odvozen vztah:

$$n_k = \frac{42,3}{\sqrt{D}}, \tag{8}$$

kde D je průměr bubnu. V závislosti na počtu otáček za minutu mohou nastat tři různé mlecí režimy:

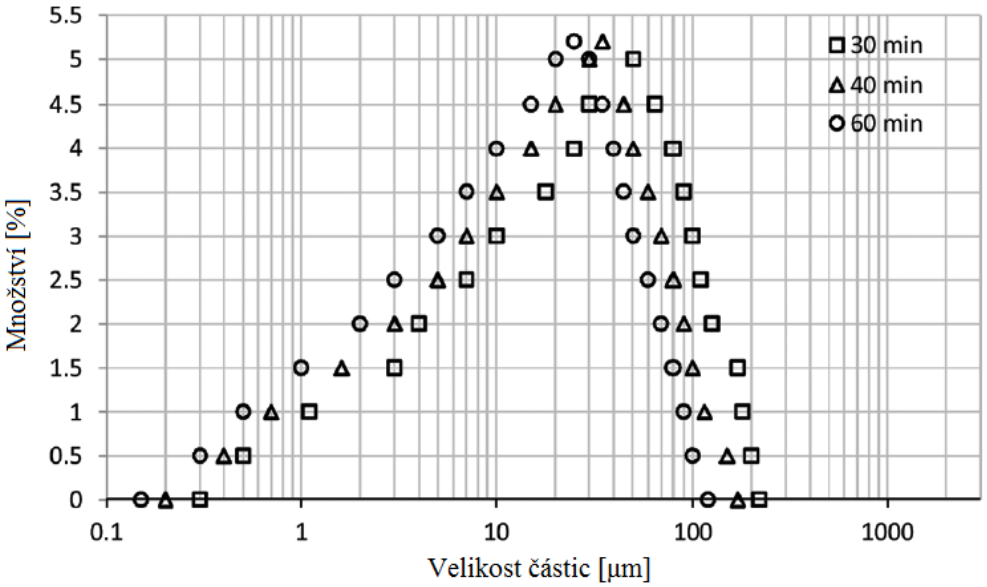
- Při kaskádním (peřejovém) režimu nastává situace, že se mlecí tělesa dostávají do malé výšky, čímž se po sobě pouze převalují a mletí probíhá především třením. Tenhle režim je způsoben malou frekvencí otáček a hladkým vyložením mlýna. Tohoto režimu se zejména využívá při mletí za mokra. Optimální počet otáček za minutu n při mletí za mokra a kaskádovém režimu je vyjádřen přibližným vztahem:
$$n = \frac{24}{\sqrt{D}}. \tag{9}$$
- Kataraktní (vodopádový) režim je způsoben vyšší frekvencí otáček, ale nižší než jsou kritické otáčky, a hrubším vyložením mlýna. Může však také nastat při nižších otáčkách, když má vyložení mlýna stupňovité provedení se zvedacími lištami nebo profilované provedení. Tělesa se vynášejí do větší výšky s následným pádem, čímž se mlecího účinku dosahuje nárazem. Tento režim se spíše hodí pro mletí za sucha. Optimální počet otáček za minutu n při mletí za sucha a kataraktním režimu je vyjádřen přibližným vztahem:
$$n = \frac{32}{\sqrt{D}}. \tag{10}$$
- Posledním režimem je setrvačníkový režim, při kterém jsou mlecí tělesa přitlačována odstředivou silou ke stěně bubnu a nedochází ke vzájemnému pohybu, čímž nenastává ani mletí. K tomuto jevu dojde při překročení kritických otáček mlýna [28].

Vyrobené množství produktu za hodinu je závislé na mlecím režimu, způsobu plnění, na velikosti, tvaru a hustotě mlecích těles a také na vlastnostech mletého materiálu. Plnění mlýna se běžně provádí do dvou třetin objemu. Poměr hmotnosti meliva, mlecích těles a vody se obvykle volí 1 : 1 : 1. Při mletí za sucha se volí poměr takový, aby melivo vyplnilo mezery mezi mlecími tělesy. Pokud je zvoleno malé množství meliva, tak dochází k rychlému opotřebování mlecích těles a vyložení mlýna. Oproti tomu při velkém množství meliva se zase snižuje účinnost mletí. Pro jednu náplň mlýna se používají mlecí tělesa různých velikostí, protože to je výhodnější [28].

Mokré mletí na velmi jemnou velikost v konvenčním kulovém mlýně

V této studii byl zkoumán vliv podmínek mokrého mletí na tvorbu jemných částic. Kalcit byl rozdrcen na maximální velikost částic 2 mm. K mletí byl použit laboratorní kulový mlýn o průměru 20 cm, s vnitřním objemem 6 280 cm^3 a kritickou rychlostí 95 otáček za minutu. Mlýn i mlecí koule byly vyrobeny z nerezové oceli. Mlecí koule měly hustotu 8 000 $kg \cdot m^{-3}$ a byly použity ve čtyřech různých velikostech o průměru 1, 2, 3 a 4 cm. Po každém experimentu byl veškerý obsah mlýna vyndán, mlecí tělesa byly odděleny od vzorků pomocí sít a vzorky byly zanalyzovány. Byla provedena řada experimentů za účelem zkoumání účinků mlecích parametrů jako rychlost otáček mlýna, poměr plnění koulemi, poměr plnění kalcitu, obsah vody, rozdělení velikostí koulí a čas mletí [29].

Studií byly stanoveny následující optimální podmínky: rychlost 76 otáček za minutu (80 % kritické rychlosti), 35 % poměr plnění koulemi, 15 % poměr plnění kalcitu, obsah vody 25 % a rozdělení koulí 50 % o průměru 1 cm a 50 % o průměru 2 cm. Při těchto podmínkách bylo prováděno mletí při různých časech (10, 20, 30, 40 a 60 min) a byla sledována velikost částic výsledných produktů (obrázek 1). Nejlepší výsledky byly získány při mlecí době 60 min, kdy výsledný vzorek měl velikosti částic d_{10} = 1,51; d_{50} = 12,53 a d_{80} = 30,02 μm. Ukázalo se, že výsledky byly nejvíce ovlivněny obsahem vody a delšími dobami mletí, oproti čemuž měly ostatní podmínky menší vliv [29].



Obrázek 1: Rozložení velikosti částic při mletí 30; 40 a 60 min [29]

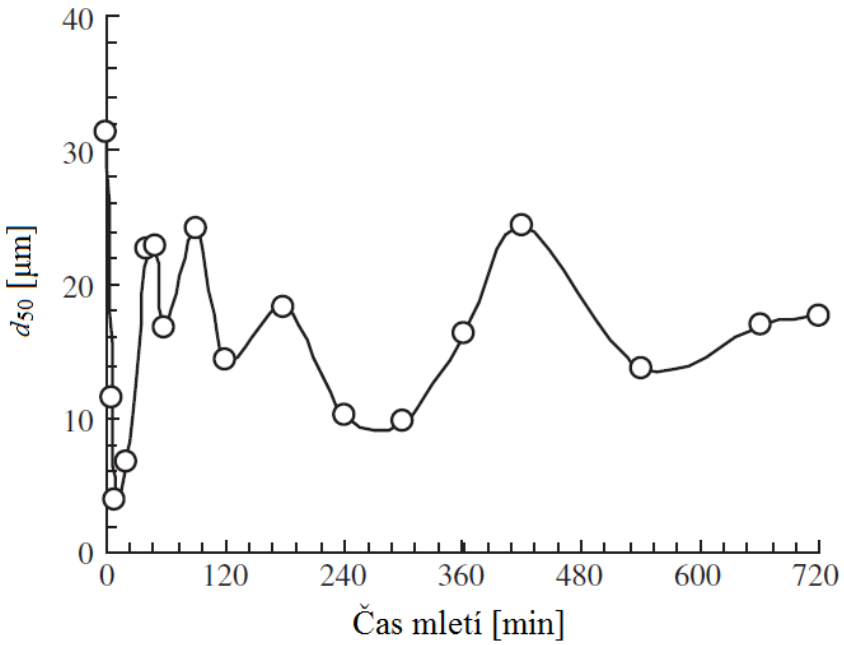
1.3.2 Vibrační mlýny

Vibrační mlýny jsou rozdílné svou konstrukcí i způsobem mletí oproti kulovým a tyčovým mlýnům. Na rozdíl od nich se bubny vibračních mlýnů neotáčejí, ale jsou pružně uloženy a vykonávají kruhový kmitavý pohyb. Rotací hřídele s nerovnoměrně rozloženou hmotou vzniká budící síla uvádějící mlecí buben do kruhového vibračního pohybu. Jako mlecí náplň se požívají tělesa různých tvarů, jako jsou koule, válečky, kotoučky apod. Mlecí tělesa zaplňují 60–90 % objemu vibračního mlýnu a vykonávají planetární pohyb kolem vlastních os. V mlecím bubnu působí na mlecí tělesa zrychlení třikrát až desetkrát větší než tíhové zrychlení. Při tomto druhu mletí má především význam síla úderů vzájemně narážejících těles a síla jejich úderů na vnitřní stěnu bubnu. Výsledkem těchto mlecích zařízení je velmi jemně namletý materiál [23, 26].

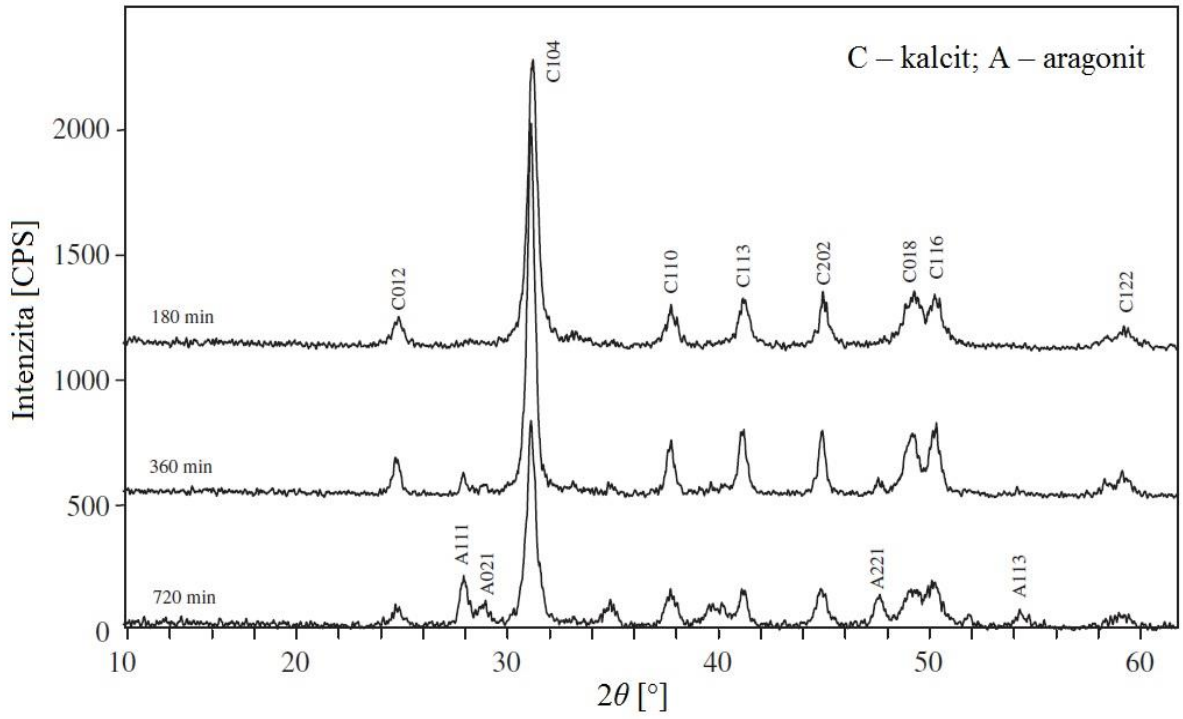
Vliv suchého mletí na strukturu a zrnitost kalcitu a na jeho přeměnu na aragonit

Vlivem suchého mletí na strukturu kalcitu a jeho přeměnou na aragonit ve vibračním kulovém mlýně se zabývali Tiantian Li a kolektiv. Vzorek kalcitu byl rozdrcen v achátovém hmoždíři a poté rozsítován na sítu velikosti ok 105 μm. Samotné mletí bylo provedeno ve vibračním kulovém mlýně MM 400 (Retsch) se dvěma 25ml mlecími kapslemi z nerezové oceli a dvěma mlecími koulemi o průměru 15 mm. Provozní parametry byly napětí 220 V, proud 4 A a výkon 150 W. Rychlost otáček byla 1500 otáček za minutu. V pravidelných časových intervalech bylo odebíráno 0,3 g prášku k analýzám pomocí rentgenové difrakce XRD, rastrovacího elektronového mikroskopu SEM a laserové difrakce [30].

Změny v zrnitosti v průběhu mletí jsou znázorněny na obrázku 2. V počátku mletí (5 a 10 min) se velikost částic prudce zmenšila ve srovnání s výchozím materiálem. Poté došlo během 20 a 30 min ke zvětšování částic místo zmenšování a následně zůstala velikost zrn s výkyvy stabilní. Střídání zmenšování a zvětšování zrn je způsobeno agregací ultrajemných kalcitových částic. Výsledky z XRD (obrázek 3) ukazují, že při mletí po dobu 300 min měly všechny částice stále podobu čistého kalcitu. Při překročení času 360 min se ovšem začaly objevovat píky, které náleží aragonitu. To znamená, že vlivem mletí se nějaké kalcitové zrna přeměnily v aragonit. Avšak sledováním vzorku pomocí SEM nebyly spatřeny žádné aragonitové krystaly kvůli jejich malému podílu oproti kalcitovým zrnům [30].



Obrázek 2: Časová změna střední velikosti částic kalcitu v průběhu mletí [30]



Obrázek 3: Difraktogram kalcitu při různých časech mletí [30]

1.4 Experimentální metody

1.4.1 Sítová analýza

Sítová analýza patří mezi často používanou a jednoduchou metodu ke stanovení rozdělení velikostí částic. Tato metoda je vhodná pro velikost částic od 40 μm až do několika cm a může být prováděna za sucha i za mokra. Jedná se o metodu, kdy je vzorek proséván sadou sít obvykle o počtu 5–7 sít, přičemž nahoře se nachází nejhrubší síto. Síta mají podobu děrovaného plechu pro hrubé podíly nebo pletiva pro střední a jemné podíly. Síta jsou značená podle velikosti otvoru a jsou normována. U sítové analýzy je důležité dodržet přesnou navážku a dobu i způsob sítování. Suché sítování je prováděno ručně nebo mechanicky. U mechanického způsobu se sada sít upíná do vibračního zařízení, které pohybuje se síty a oklepává je. Intenzita rychlosti těchto pohybů a oklepů lze nastavit stejně jako i jejich doba. Mokré sítování se provádí většinou v proudu vody a méně často v proudu organických kapalin. U suché i mokré cesty se podíly na sítech váží, přičemž u mokrého způsobu se podíly nejprve vysuší [31].

Vyhodnocení sítové analýzy, ale i jiných granulometrických metod, se provádí sestavením hodnot do tabulek nebo častěji vynesením do diagramů, mezi které patří histogramy spolu s diferenciálními a integrálními křivkami. Na vodorovné ose diagramu se nachází stupnice velikosti zrn. Na svislou osu se vynášejí absolutní nebo relativní četnost zrn v jednotlivých frakcích. Stanovení počtu zrn bývá velmi zdlouhavé nebo dokonce neproveditelné, a proto se do diagramu zrnitosti spíše vynášejí hmotnostní procenta [23, 31].

1.4.2 Laserová difrakční metoda

Laserová difrakční analýza velikosti částic spadá pod optické metody využívající rozptylu monochromatického a koherentního světla. V dnešní době je to nejvíce rozšířená metoda pro určování velikostí částic. Dnešní přístroje jsou rychlé, flexibilní a dávají obvykle výsledky s vysokou reprodukovatelností. Vzorky se měří ve formě suspenze nebo suchých prášků. Při laserové difrakci je velké množství částic osvíceno současně a difrakční obraz, který je snímaný fotodetektorem, představuje superpozici interferenčních obrazů jednotlivých částic. Koncentrace částic v suspenzi nesmí být příliš vysoká, aby nedošlo k překryvu částic a tím k mnohonásobnému rozptylu. Avšak koncentrace nesmí být ani příliš nízká, aby byl rozumný poměr signálu k šumu [31, 32].

Touto metodou lze stanovit velikosti částic od několika nm a ž k několika mm. Velikost částic je vyhodnocována pomocí tří teorií, které se jsou rozděleny podle vztahu velikosti částic a vlnové délky použitého laserového zařízení. Pokud je průměr kulových částic oproti vlnové délce světla velice malý, tak se velikost částic vyhodnocuje pomocí dynamického rozptylu světla. Obvykle se používá pro částice od 5 nm až do 5 μm. Při srovnatelné velikosti průměru částic a vlnové délky se platí Mieho teorie používaná pro částice velikosti 0,1–1 μm. Poslední teorií je teorie Fraunhoferovy difrakce platná pro částice s větším průměrem oproti vlnové délce, což jsou částice vetší než 1 μm [31, 32].

Standardní metoda k vyhodnocení dat z laserové difrakce je založená na Fraunhoferově aproximaci. Částice s větším průměrem oproti vlnové délce pohlcuje množství světelné energie odpovídající dvojnásobku jejího průřezu. Energie, která odpovídá jednomu průřezu, je pohlcena odrazem (reflexí), lomem (refrakcí) a absorpcí, přičemž stejné množství energie je navíc

spotřebováno na difrakci. Difrakce částicemi je efekt hran, a proto vzniká interferenční jev hlavně na základě obrysů částic, což znamená, že pouze projektovaná plocha kolmá k šíření záření je odpovědná za difrakci. Intenzita difraktovaných paprsků závisí na úhlu jejich ohybu, který zase závisí na velikosti částice. Menší částice mají velký difrakční úhel a větší částice naopak menší difrakční úhel. Pokud velikost částic je menší, než pro kterou je definována Fraunhoferova teorie, je nutné použít zbylé dvě teorie [31, 32].

1.4.3 Rastrovací elektronový mikroskop

Elektronové mikroskopy mají rozlišovací schopnost v řádech desetin nm, kdežto klasické světelné mikroskopy dovolují pozorovat detaily nejvýše řádu desetin μm. Velmi vysoká rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu je dána výrazně menší vlnovou délkou elektronů než má světlo. Náboj elektronů umožňuje snadné vytváření a usměrňování svazků elektronových paprsků a také jejich urychlování. Z důvodu nutné pohyblivosti elektronů je prostředí mikroskopu vyčerpáno na vysoké vakuum [31].

Rastrovací (řádkovací) elektronový mikroskop SEM (z anglického *Scanning Electron Microscope*) má velký význam pro svou univerzálnost, možnost pozorovat i poměrně velké vzorky a také pro jednoduchost přípravy vzorků, které se vakuově pokovují. Zdrojem elektronů je elektronová tryska složená z katody, Wehneltova válce a urychlovací anody. Elektrony se vytvářejí termoemisí ze žhavené wolframové katody. Dále jsou elektrony soustředěny na vzorek pomocí elektromagnetické čočky a objektivu. Místo, kam jsou soustředěny paprsky, se posunuje po vzorku pomocí systému řádkovacích cívek. Řádkovací generátor řídí synchronně řádkování elektronového paprsku po povrchu vzorku s řádkováním obrazovky displeje. Při studiu povrchu vzorku se k zobrazení používají sekundárně emitované elektrony a odražené elektrony, které jsou zachytávány kolektorem (detektorem). V detektoru vzniká proud, který se následně zesiluje a moduluje se jím jas stopy na obrazovce displeje, čímž vzniká obraz povrchu vzorku [31].

1.4.4 Prášková rentgenová difrakční analýza

Prášková rentgenová difrakční analýza XRD (z anglického *X-Ray Diffraction*) je analytická metoda, která se užívá ke stanovení mineralogického (fázového) složení látek. Principem metody je dopad rentgenového záření na krystal, přičemž dochází k difrakci a následně i interferenci záření. Práškový materiál (též označovaný jako polykrystalický) se skládá z velkého počtu malých náhodně orientovaných krystalitů. Krystalit tvoří určitý počet buněk krystalové struktury, které jsou navzájem systematicky spojeny vazbami a tvoří koherentně difraktující doménu. Je to část hmoty se souvislou pravidelnou strukturou a v ideálním případě je jeden krystal tvořen jedním krystalitem. Krystality zaujímají různé polohy vůči dopadajícímu rentgenovému záření a pokaždé jsou některé z nich orientovány takovým způsobem, že je pro některou z rovin splněna Braggova rovnice. Braggova rovnice platí, když se paprsek odražený od jedné roviny zpozdí oproti paprsku odraženému od vedlejší roviny o celý násobek jeho vlnové délky, čímž dojde k difrakci, a má vztah:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \,, \tag{11}$$

kde d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost, θ je difrakční úhel, n je celé číslo, které vyjadřuje o kolik násobků vlnové délky je jeden paprsek vůči druhému zpožděn, a λ je vlnová délka rentgenového záření [31, 33–35].

V současnosti práškové rentgenové difraktometry nejvíce používají goniometry s autofokusační Bragg-Brentanovou geometrií. Primární záření z rentgenky prochází přes systém clon a dopadá defokusované na rovinný vzorek, který je pootočen o difrakční úhel θ oproti ose primárního paprsku. Paprsek, který je difraktovaný pod úhlem θ, se fokusuje zpět v ohnisku detektoru, který je pootočen oproti primárnímu paprsku o úhel 2θ. Existují dva typy uspořádání. Při prvním se při pohybu goniometru natáčí vzorek o úhel θ a detektor o úhel 2θ. Druhý způsob je takový, že se vzorek nepohybuje a rentgenka i detektor se natáčí o úhel θ [31].

Výsledkem měření bývá difraktogram. Je to graf, který má na horizontální ose vynesen difrakční úhel θ (nebo jeho dvojnásobek 2θ) a na vertikální ose intenzitu rentgenového záření. Každá krystalická látka má svůj charakteristický difraktogram. U stejného chemického složení lze rozlišit krystalové modifikace dané látky. Pro dobré výsledky kvalitativní i kvantitativní analýzy jsou důležité správné hodnoty intenzit difrakčních čar, které lze získat měřením vzorku s náhodně orientovanými krystaly. Pokud je látka ovšem tvořená krystaly ve tvaru jehliček nebo destiček, tak může dojít k přednostní orientaci krystalů ve vzorku. To znamená, že některé orientace krystalů jsou četnější a intenzity difrakcí od některých rovin jsou větší a od jiných menší [31, 34, 35].

Pokud jsou krystality menší než 1 μm, tak dochází k rozšíření difrakčních čar v závislosti na středním rozměru krystalitů D, difrakčním úhlu θ a vlnové délce rentgenového záření λ. Scherrer navrhl vztah pro určení velikosti krystalitů kubických látek:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \tag{12}$$

kde β je rozšíření difrakční čáry, které je dáno rozdílem naměřené šířky difrakční čáry v polovině její maximální intenzity B a přístrojové šířky linie b. K je Scherrerova konstanta závisející na tvaru krystalitů a na indexech hkl měřené difrakce, přičemž se obvykle volí rovna jedné. Vztah lze použít i pro látky, které krystalují v jiných soustavách [31].

1.4.5 Rentgenová fluorescenční analýza

Rentgenová fluorescenční analýza XRF (z anglického *X-Ray Fluorescence*) je rozšířenou metodou atomové spektroskopie subvalenčních elektronů. Princip metody je takový, že při nepružné srážce atomu s dostatečně rychlým elektronem nebo vysokoenergetickým fotonem dochází k vytržení elektronu z vnitřní slupky. Volné místo je následně zaplněno elektronem z vyšší slupky, čímž dojde k uvolnění energie ve formě charakteristického záření a vzniku spektrálních čar. Nejvíce jsou využívány čáry vzniklé přechodem na slupku K a na slupku L, protože jsou nejintenzivnější [36].

Rentgenová fluorescenční analýza je rychlá nedestruktivní metoda vzorků všech skupenství. Využívá se pro prvkovou kvalitativní (poloha čar) i kvantitativní (intenzita čar) analýzu. Lze jí stanovit koncentrace od desetitisíci procent až po sto procent, tím je možno současně stanovovat stopové množství prvků i hlavní matriční prvky. Jednoduchými rentgenovými spektrometry je možné analyzovat prvky s atomovým číslem větším než 20. Pro analýzu lehčích prvků je nutné mít přístroje s vysoce citlivým detektorem [36].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité suroviny a přístroje

2.1.1 Suroviny

Vápenec č. 1: lom Líšeň (Kalcit, s.r.o.), 3. etáž
Vápenec č. 2: lom Líšeň (Kalcit, s.r.o.), 5. etáž
Vápenec č. 3: lom Ochoz (Kalcit, s.r.o.)

2.1.2 Přístroje

Infračervený teploměr
Laboratorní čelisťový drtič
Laboratorní kulový mlýn (nacházející se ve Výzkumném ústavu stavebních hmot, a.s.)
Laboratorní vibrační mlýn VM 4 (Okresní podnik služeb Přerov)
Laserový analyzátor velikosti částic HELOS/KR (Sympatec)
Rastrovací elektronový mikroskop Zeiss EVO LS-10 (Zeiss)
Rentgenový difraktometr Empyrean (Panalytical)
Ruční spektrometr Delta Professional (Olympus)
Vibrační mlýn HK 40 (HK laboratory equipment)
Vibrační prosévačka RETSCH-AS200 (Retsch)

2.2 Příprava vzorků

Vzorky vápence byly odebrány v lomech společnosti Kalcit, s.r.o. V lomu Líšeň byly odebrány vápence č. 1 (3. etáž) a 2 (5. etáž) a v lomu Ochoz byl odebrán vápenec č. 3. Kusy vápence byly rozbity pomocí kladiva a sekáče na kousky s největším rozměrem přibližně 6 cm, aby se vešly do otvoru násypky laboratorního čelisťového drtiče. Veškeré množství všech třech vápenců bylo následně na něm rozdrceno. Množství vápence č. 1 bylo 14,6 kg, vápence č. 2 2,7 kg a vápence č. 3 3,5 kg.

U všech vzorků byl proveden sítový rozbor. Byla provedena kvartace vápence a následné sítování na sadě sít o velikosti ok 4; 2; 1; 0,5; 0,25 a 0,063 mm. Bylo sítováno množství materiálu 300–400 g po dobu 5 min. Rozsítovalo se 3,0 kg vápence č. 1, 1,5 kg vápence č. 2 a 1,5 kg vápence č. 3. Pro mletí bylo využito především frakce 1–2 mm, a proto se ze zbylého množství vápence č. 1 dále vysítovala pouze již tato frakce.

2.3 Mletí ve vibračním mlýně

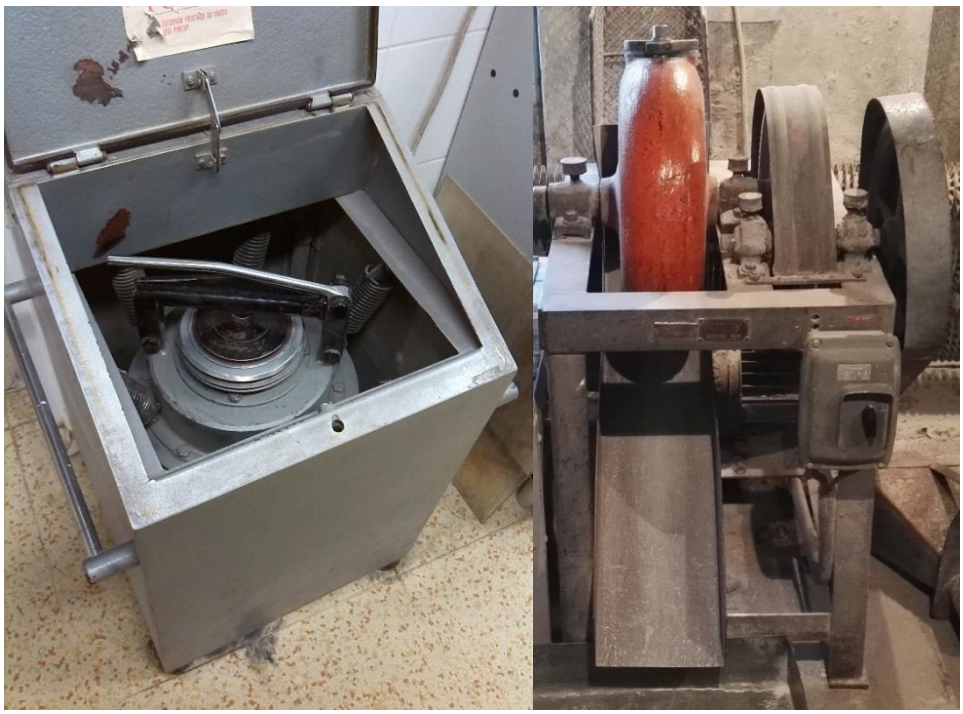
Ve vibračním mlýně HK 40 s vnitřním materiálem mlecí tablety a mlecím tělesem z korundu bylo provedeno mletí vzorků určených k analýze chemického složení. Mlelo se 5 g vzorku po dobu 30 s. Byly rozemlety všechny frakce vápence č. 1 a frakce 1–2 mm vápenců č. 2 a 3. K určení chemického složení bylo využito metody XRF.

Následně se již mlelo v laboratorním vibračním mlýnu VM 4 (obrázek 4). Navážky 150 g vápenců č. 1, 2 a 3 byly mlety po dobu 10 a 60 min. Po každém mletí byla mlecí tableta (obrázek 5) vyprázdněna a k následnému mletí byla použita nová navážka. Před každým mletím bylo vyčkáno na ochlazení mlecí tablety na laboratorní teplotu. K dalším mletím byl již používán pouze vápenec č. 1. Byla mleta navážka 100 g po dobu 10, 20, 30, 40, 50 a 60 min. Při ukončení mletí byla změřena teplota uvnitř mlecí tablety pomocí infračerveného teploměru.

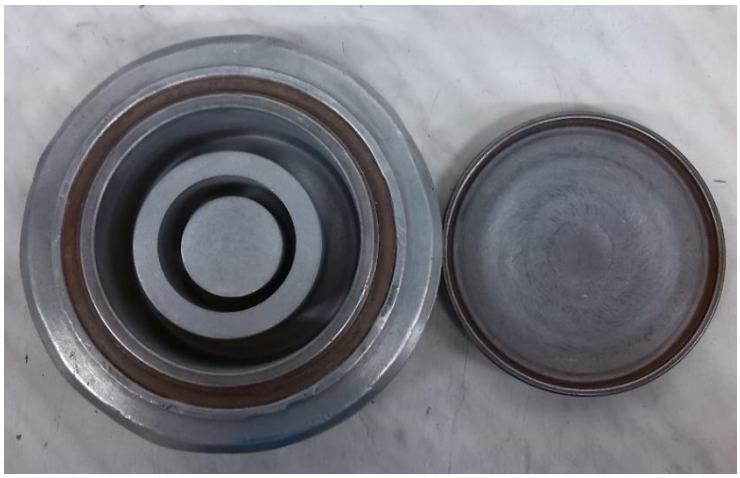
Dále byla mleta navážka 200 g vápence po dobu 10 a 60 min taktéž s měřením teploty. Nakonec bylo mleto 100 g vápence po dobu 60 min s ochlazováním mlecí tablety na laboratorní teplotu vždy po 10 min mletí. Všechny získané vzorky byly analyzovány pomocí laserové difrakce, SEM a XRD. Při mletí naprázdno a při navážce 100 a 200 g byl změřen elektrický proud a napětí elektromotoru pomocí voltampérmetru.

2.4 Mletí v kulovém mlýnu

Mletí probíhalo na laboratorním kulovém mlýnu (obrázek 4) ve Výzkumném ústavu stavebních hmot, a.s. K navážce 1,7 kg vápence č. 1 bylo přidáno 3,5 kg mlecích těles. Jako mlecí tělesa byly použity různé válečky, které měly výšky 3–4 cm a průměry 2,0–2,5 cm. K válečkům bylo přidáno i menší množství koulí o průměrech 3–5 cm. Mletí probíhalo po dobu 9 h s odebíráním malého množství vzorků v pravidelných intervalech po 1 h. Vzorky byly analyzovány pomocí laserové difrakce, SEM a XRD.



Obrázek 4: Laboratorní vibrační mlýn VM 4 (vlevo) a laboratorní kulový mlýn (vpravo)

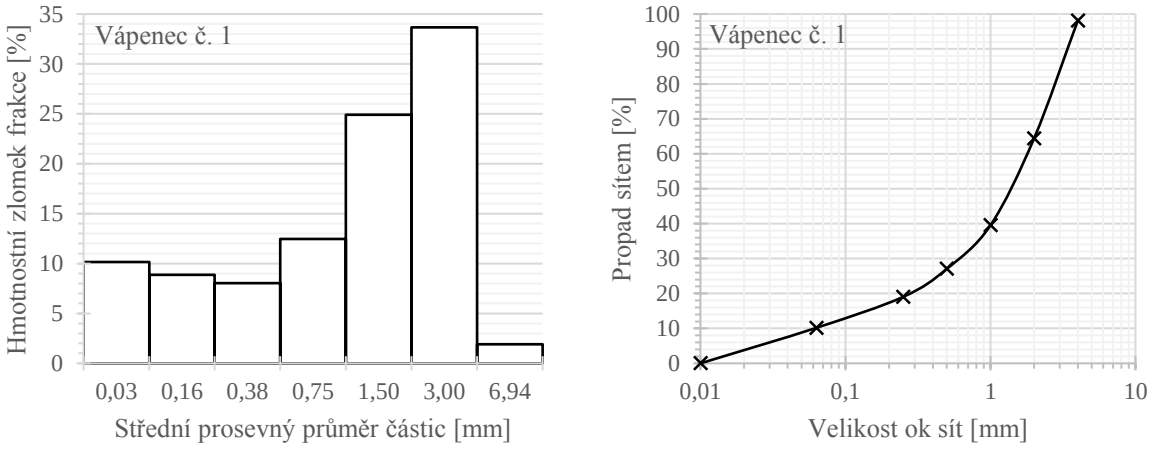


Obrázek 5: Mlecí tableta vibračního mlýnu

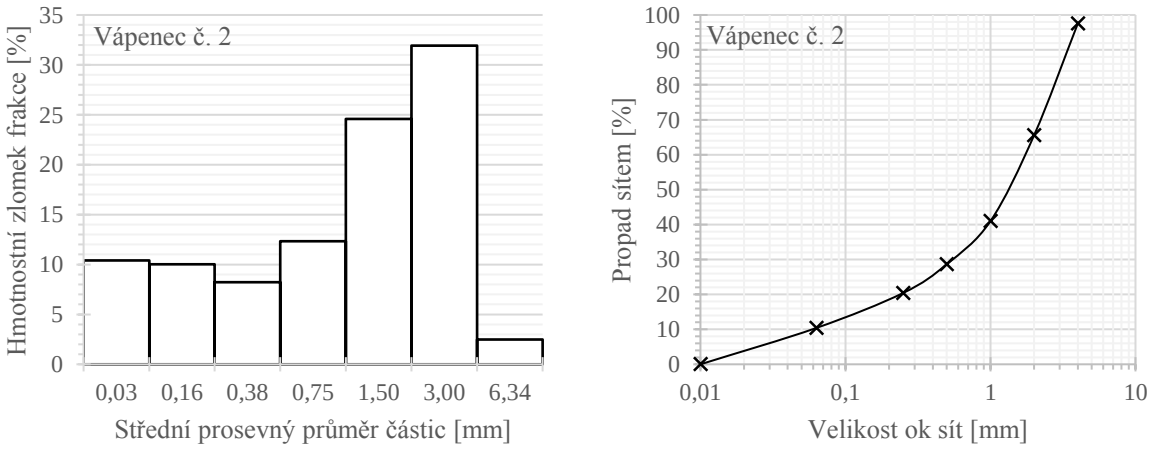
3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Sítová analýza

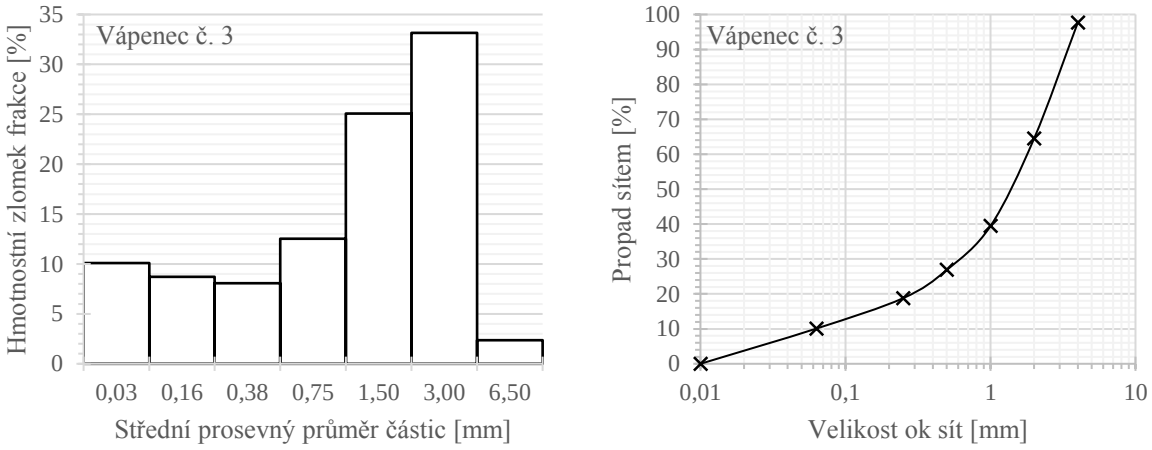
Z hmotností zůstatků na sítech byly vytvořeny pro všechny vápence histogramy a integrální křivky. Histogramy byly sestaveny pro střední prosevný průměr částic, zatímco integrální křivky byly sestaveny pro velikosti ok sít. Pro vápenec č. 1 byl sestaven histogram a integrální křivka (obrázek 6) z rozsítovaných 3 kg materiálu. Pro vápenec č. 2 byl sestrojen histogram a integrální křivka (obrázek 7) z rozsítovaných 1,5 kg materiálu a stejné množství bylo rozsítováno i u vápence č. 3, u kterého je histogram a integrální křivka na obrázku 8. Porovnání histogramů a integrálních křivek ukázalo, že získané rozdělení částic všech vápenců je velice podobné. Z toho lze usoudit, že drcené vápence měly podobné vlastnosti a bylo získáno charakteristické granulometrické složení použitého laboratorního čelisťového drtiče. Největší podíl tvořila frakce 2–4 mm (střední prosevný průměr částic 3 mm) a po ní hned frakce 1–2 mm (střední velikost částic 1,5 mm). Podíly frakcí se ovšem nezmenšovaly pravidelně, protože podíly nejjemnějších prachových frakcí zase vzrůstaly. To odpovídá charakteristice drtičů, že rozdrcením materiálu vzniká k větším částicím také větší podíl prachových částic, který je nežádoucí. Z celkového množství 14,6 kg vápence č. 1 bylo získáno 4 kg frakce 1–2 mm.



Obrázek 6: Histogram (vlevo) a integrální křivka (vpravo) vápence č. 1



Obrázek 7: Histogram (vlevo) a integrální křivka (vpravo) vápence č. 2



Obrázek 8: Histogram (vlevo) a integrální křivka (vpravo) vápence č. 3

3.2 Chemické složení

U jednotlivých frakcí získaných ze sítové analýzy bylo stanoveno chemické složení (tabulka 7) pomocí XRF. U vápence č. 1 byly nejvíce znečištěny jemnější frakce. To mohlo být způsobeno tím, že oxid křemičitý se ve vápenci mohl vyskytovat ve formě žilek a při drcení mohlo docházet k rozrušování materiálu v těchto místech, kde byla snížená pevnost. Nejvíc čistý vápenec se nacházel ve frakci se střední velikostí částic 0,75 mm. Mezi hmotnostními podíly (obrázek 6 a 7) a chemickým složením jednotlivých frakcí nebyla vidět žádná souvislost. Hmotnostní podíly jednotlivých frakcí byly tedy dány hlavně charakteristickým granulometrickým složením pro použitý drtič.

Všechny vápence byly porovnány podle chemického složení frakce se střední velikostí částic 1,5 mm. Nejméně nečistot obsahoval vápenec č. 3, kdežto nejvíce vápenec č. 2. U všech vápenců nebyl detekován žádný uhličitan hořečnatý ani oxid křemičitý, a proto v tabulce 7 byly uvedeny detekční limity přístroje pro dané látky.

Tabulka 7: Chemické složení různých frakcí a vápenců

Č. vápence [–]	Střední prosevný průměr částic [mm]	$CaCO_3$ [%]	SiO_2 [%]	Fe_2O_3 [%]	Nedetekováno	
					$MgCO_3$ [%]	Al_2O_3 [%]
1	0,03	97,35	1,32	0,15	< 1,06	< 0,12
	0,16	97,59	1,10	0,12	< 1,08	
	0,38	97,75	0,95	0,10	< 1,08	
	0,75	97,87	0,81	0,10	< 1,10	
	1,50	97,74	0,94	0,10	< 1,11	
	3,00	97,83	0,90	0,10	< 1,06	
	6,94	97,79	0,94	0,09	< 1,06	
2	1,50	97,12	1,76	0,16	< 0,85	< 0,12
3	1,50	98,27	0,74	0,06	< 0,81	< 0,12

3.3 Velikost částic

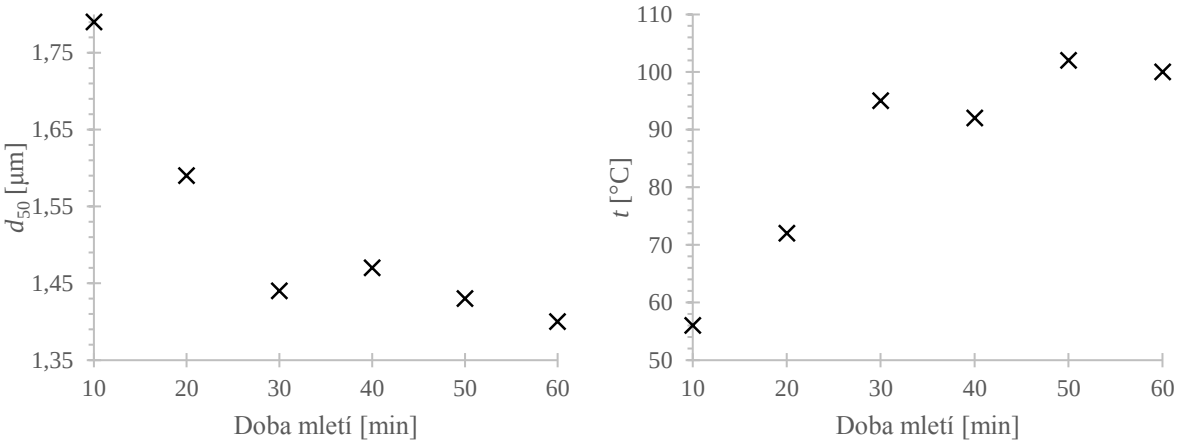
Velikost částic byla změřena pomocí laserového analyzátoru velikosti částic. Výstupem z laserové difrakční analýzy byly granulometrické křivky, ze kterých byly odečteny velikosti částic d_{10}, d_{50}, d_{90} a d_{99}. V tabulce 8 jsou uvedeny velikosti částic vzorků získaných mletím vápence č. 1 na vibračním mlýně po dobu 10, 20, 30, 40, 50 a 60 min. Z výsledků je patrné, že mletí na vibračním mlýně je vysokoenergetické, protože frakce 1–2 mm byla pomleta na velikost d_{50} 1,79 μm za 10 min. Velikost částic d_{50} se poté s delší dobou mletí zmenšovala již pouze o desetiny až setiny μm. Pouze u vzorku, který byl mlet 40 min, došlo k nepatrnému nárůstu velikosti částic. Tento nárůst mohl být způsobený aglomerací částic. Za 60 min mletí byla velikost částic d_{50} 1,40 μm, což odpovídá zmenšení oproti mletí 10 min o 0,39 μm. Z toho lze usoudit, že největšího zmenšení je dosaženo za 10 min mletí a dalším mletím dochází již k nepatrnému zmenšení částic. Ze závislosti střední velikosti částic d_{50} na době mletí (obrázek 9) bylo patrné, že za 30 min mletí bylo dosaženo meze volného mletí a hraniční velikosti částic. Hraniční velikost částic d_{50} byla 1,44 μm. Delší dobou mletí než 30 min docházelo již k aglomeraci částic a jejich velikost se nezmenšovala. Pro hraniční velikosti částic byl vypočítán stupeň zdrobnění vibračního mlýnu podle rovnice 1. 259,4. Stupeň zdrobnění byl vypočítán podílem maximální velikosti mleté frakce 2 mm a velikosti částic d_{99} 7,71 μm po rozemletí. Vibrační mlýn dosáhl stupně zdrobnění 259,4. Tento stupeň udává, kolikrát byly částice zmenšeny z původní velikosti výchozího materiálu.

Také byly měřeny teploty mlecí tablety a mlecích těles po dokončení mletí, kdy teplota vzrostla z počátečních 56 °C až na 102 °C při mletí 50 min a při mletí 60 se již držela kolem 100 °C. Závislost teploty mlecí tablety na době mletí je znázorněna na obrázku 9.

V tabulce 8 jsou uvedeny hodnoty pro vzorek mletý po dobu 60 min s chlazením na laboratorní teplotu každých 10 min. V tabulce 9 jsou poté uvedeny i teploty jakých dosáhla mlecí tableta mletím mezi jednotlivými chlazeními. Velikosti částic získané mletím 60 min s ochlazováním jsou srovnatelné s velikostí částic při mletí 10 min. Velikosti částic d_{10} a d_{50} jsou dokonce větší a d_{90} s d_{99} jsou menší než při mletí 10 min. To je dáno tím, že při mletí po ochlazení se spotřebovala energie na opětovné zahřátí vzorku a mlecí tablety, čímž bylo menší množství energie použito na mletí. Teplota po každém mletí se pohybovala kolem 58 °C oproti mletí bez ochlazování, kdy teplota vzrůstala. Z toho vyplývá, že mletí s přestávkami, tudíž s ochlazováním, je nevýhodné, protože část energie je při něm využita na opětovné zahřátí mlecích elementů a vzorku místo na samotné mletí.

Tabulka 8: Velikosti částic při mletí navážky 100 g vápence č. 1 ve vibračním mlýnu

Doba mletí [min]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	d_{99} [μm]
10	0,43	1,79	5,85	9,80
20	0,43	1,59	5,11	8,92
30	0,42	1,44	4,44	7,71
40	0,42	1,47	4,45	7,58
50	0,42	1,43	4,29	7,56
60	0,42	1,40	4,09	7,30
60 (s chlazením)	0,44	1,89	5,52	8,58



Obrázek 9: Závislosti střední velikosti částic (vlevo) a teploty mlecí tablety (vpravo) na době mletí

Tabulka 9: Teploty mlecích elementů vibračního mlýna po dokončení mletí s ochlazováním po 10 min

Doba mletí [min]	t [°C]
10	58
20	57
30	60
40	58
50	58
60	59

Vliv množství mletého vápence na velikost částic byla sledována pro navážky 100 g (zaplněnost mlecí tablety 27,0 %), 150 g (40,5 %) a 200 g (54,0 %). Výsledné velikosti částic jsou uvedeny v tabulce 10. Při mletí navážky vápence 100 g po dobu 10 min (obrázek 10) a 60 min (obrázek 11) vznikly částice s nejužší distribucí velikostí částic.

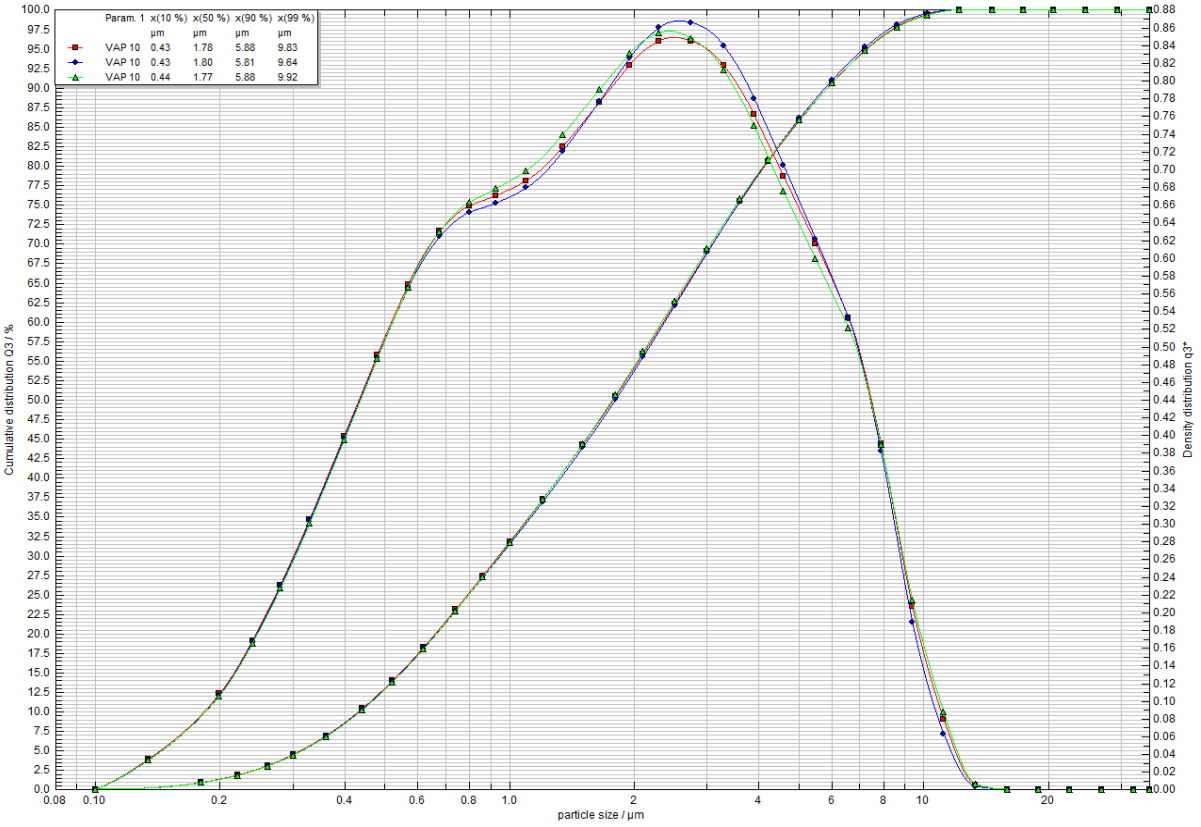
Mletím navážky 150 g 10 min vznikly částice velikosti d_{50} 2,17 µm a mletím po dobu 60 min se velikost částic již výrazně nezmenšila. Velikost d_{50} se zmenšila pouze na 2,09 µm. Distribuce velikosti částic mletí 10 min (obrázek 12) a 60 min si byly podobné jen s menším navýšením podílu jemnější frakce při mletí 60 min. Velikosti částic získaných mletím navážky 150 g byly větší než při mletí 100 g a distribuce velikosti částic byla také širší. To mohlo být způsobeno tím, že při mletí 100 g docházelo k většímu působení sil na jednotlivá zrna než při větší navážce, čímž také došlo k celkově většímu zmenšení částic než při navážce 150 g, kdy stejná síla byla rozložená na více zrn vápence.

Při mletí navážky 200 g byla mlecí tableta již přeplněná. Diferenciální granulometrická křivka vápence mletého 10 min (obrázek 13) byla trimodální a distribuce velikostí částic byla nejširší ze všech použitých navážek. Velikost částic d_{50} byla 150,44 µm. Tento výsledek značí, že jednotlivé částice v mlecí tabletě byly mlety nerovnoměrně, což mohlo být způsobeno nedostatkem prostoru pro pohyb mlecích těles. Následným mletím 60 min (obrázek 14) bylo dosaženo užší distribuce velikosti částic, bimodální diferenciální granulometrické křivky a velikosti d_{50} 4,64 µm, ale stále tato hodnota byla větší než u zbylých dvou navážek mletých po dobu 10 min.

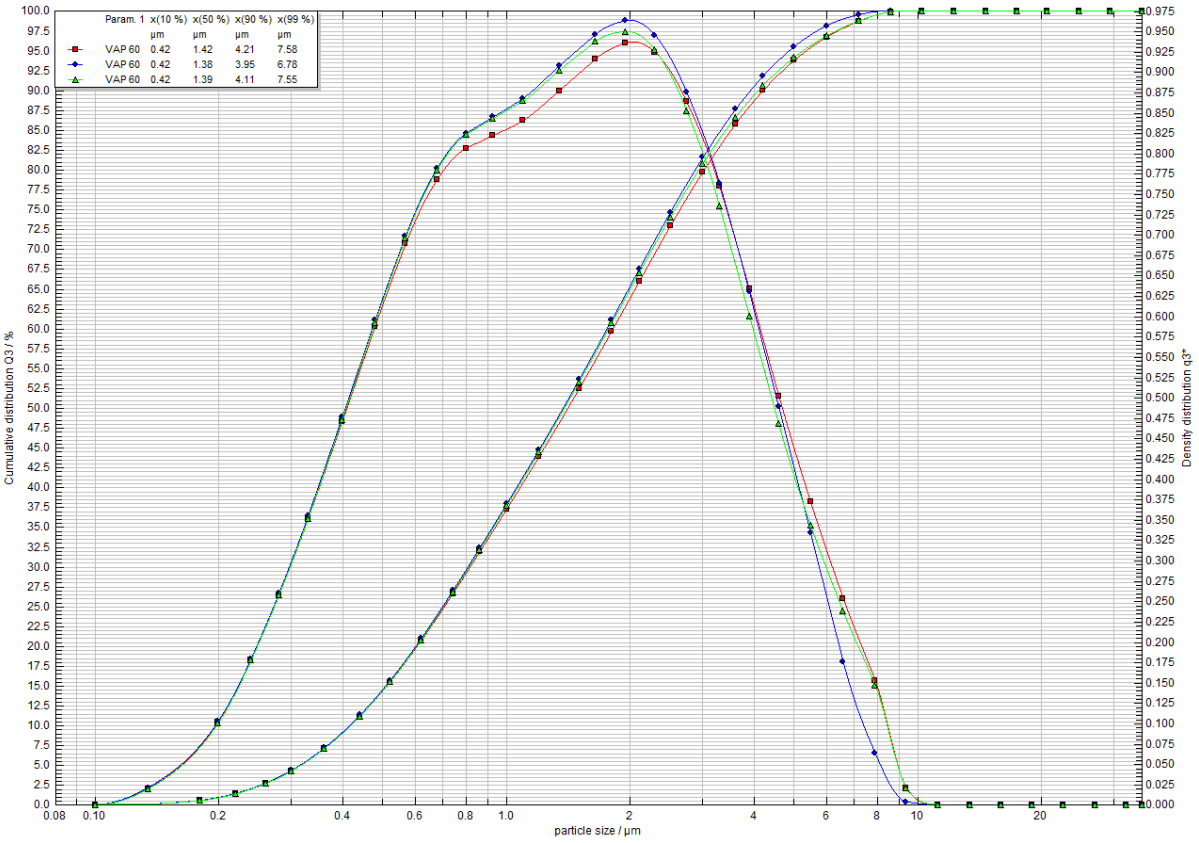
Z toho vyplývá, že nejlepších výsledků bylo dosaženo při mletí navážky 100 g (zaplněnost mlecí tablety 27,0 %) po dobu 10 min, při kterém byly získané menší částice než při mletí ostatních navážek po dobu 60 min. Mletím navážky 100 g po dobu 60 min se sice získají částice ještě menší, ovšem vynaloženým množstvím energie se částice zmenší pouze o 0,39 µm. Při mletí navážky 100 g byl také pozorován vznik podušky (obrázek 15). Poduška se začala vytvářet již po 10 min mletí a s delší dobou mletí měla větší tloušťku. Poduška měla podobu tvrdé krusty, která byla nejtlustší po obvodu dna mlecí tablety. Tloušťka podušky v tomto místě byla přibližně 0,5 cm. Také byla vytvořená na stěnách mlecí tablety a mlecích těles, ale byla tenčí. Vytvořená poduška tlumila nárazy mlecích těles, čímž snižovala účinnost mletí. U navážek 150 a 200 g ke vzniku podušky již nedošlo.

Tabulka 10: Velikosti částic při mletí různých navážek vápence č. 1 ve vibračním mlýnu

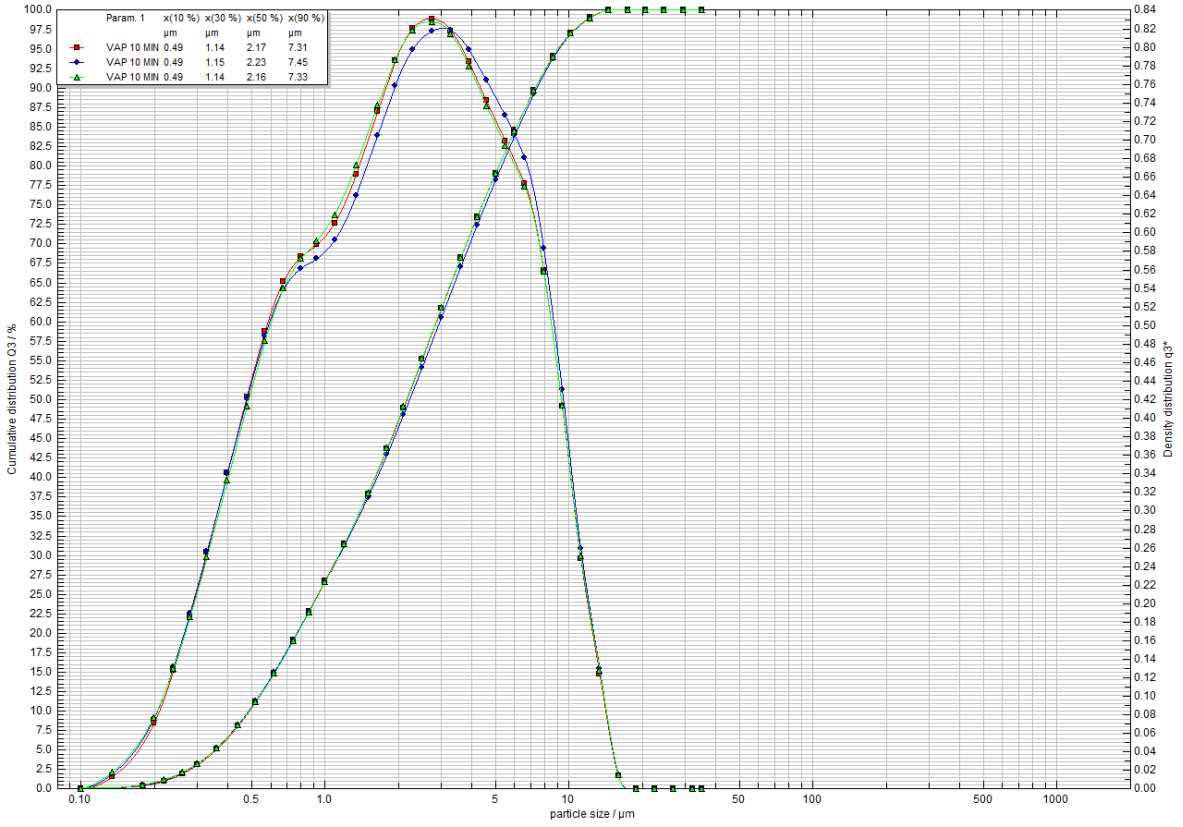
Navážka [g]	Doba mletí [min]	d_{10} [µm]	d_{50} [µm]	d_{90} [µm]	d_{99} [µm]
100	10	0,43	1,79	5,85	9,80
	60	0,42	1,40	4,09	7,30
150	10	0,49	2,17	7,32	12,40
	60	0,49	2,09	7,33	12,28
200	10	0,90	150,44	819,47	1 161,39
	60	0,25	4,64	34,60	85,47



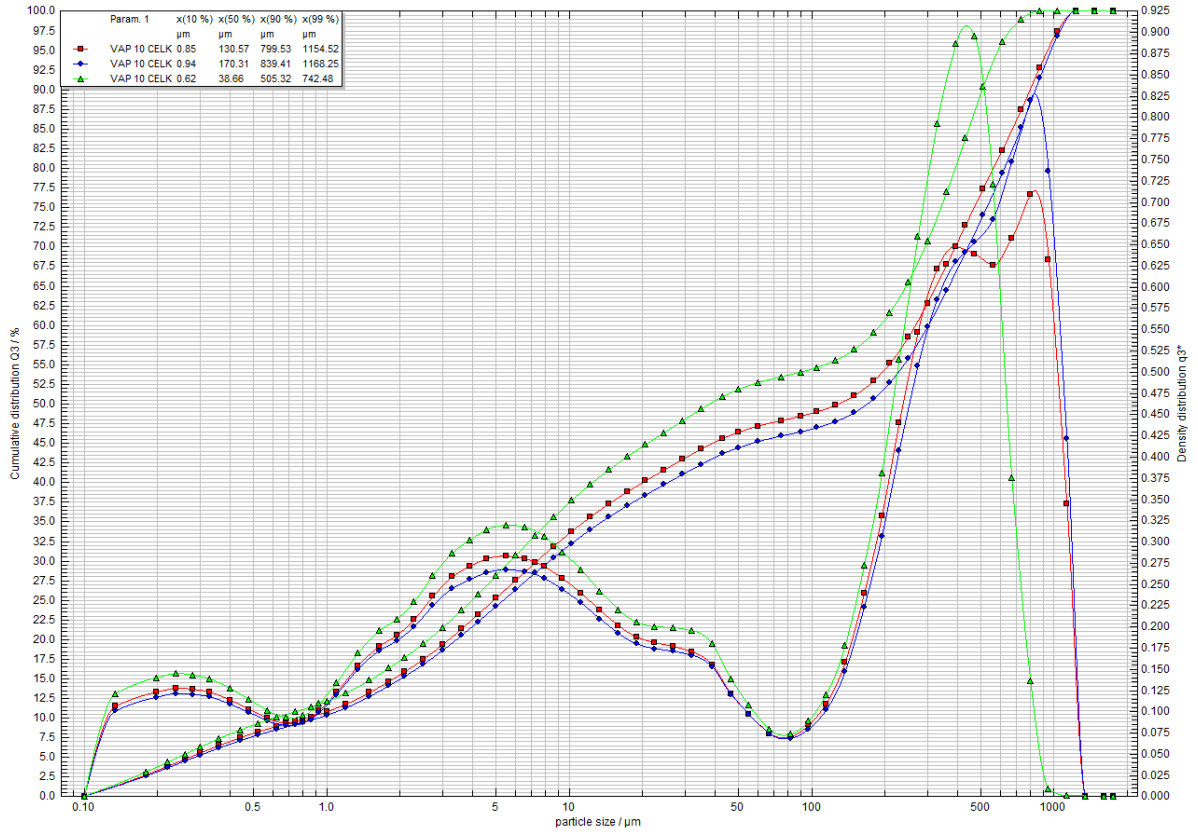
Obrázek 10: Granulometrické křivky mletí navážky 100 g vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 10 min



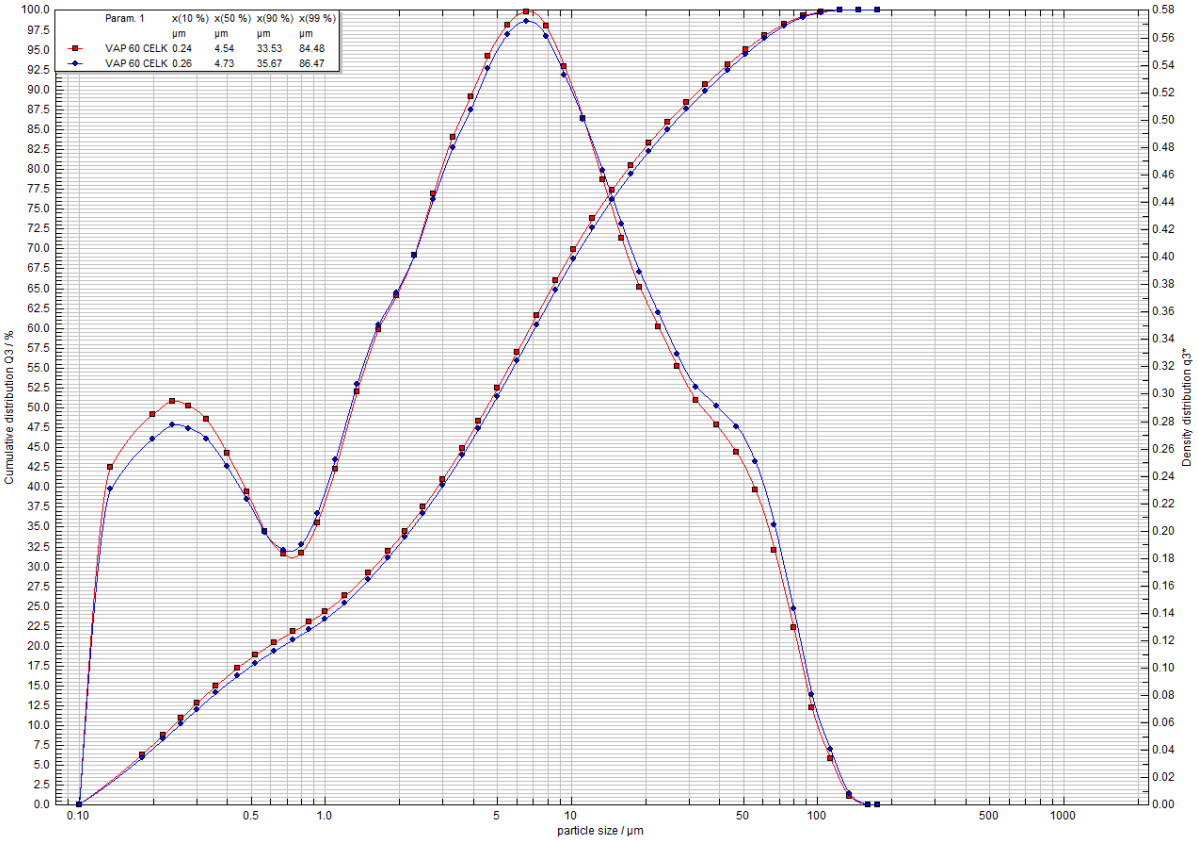
Obrázek 11: Granulometrické křivky mletí navážky 100 g vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 60 min



Obrázek 12: Granulometrické křivky mletí navážky 150 g vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 10 min (ve vyhodnocení bez modrých dat)



Obrázek 13: Granulometrické křivky mletí navážky 200 g vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 10 min (ve vyhodnocení bez zelených dat)



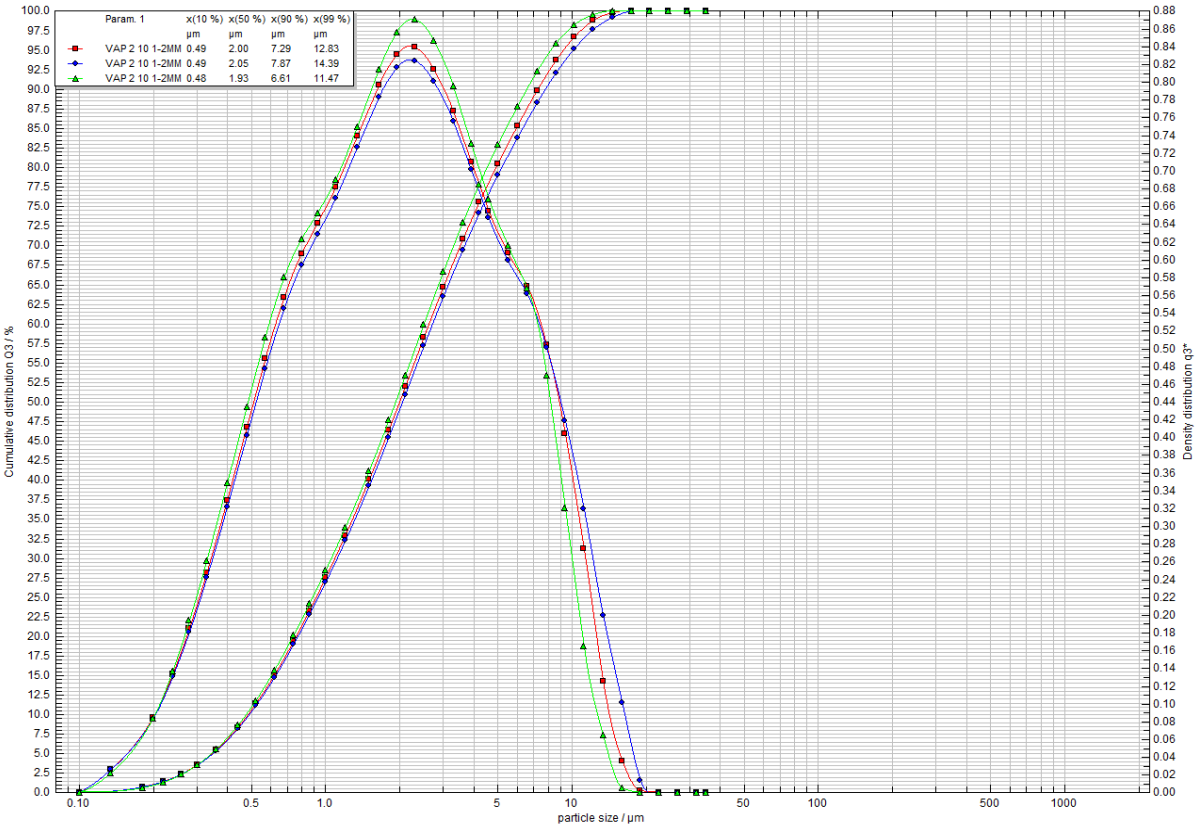
Obrázek 14: Granulometrické křivky mletí navážky 200 g vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 60 min

Obrázek 15: Mlecí tableta s poduškou vytvořenou na stěnách a mlecích tělesech

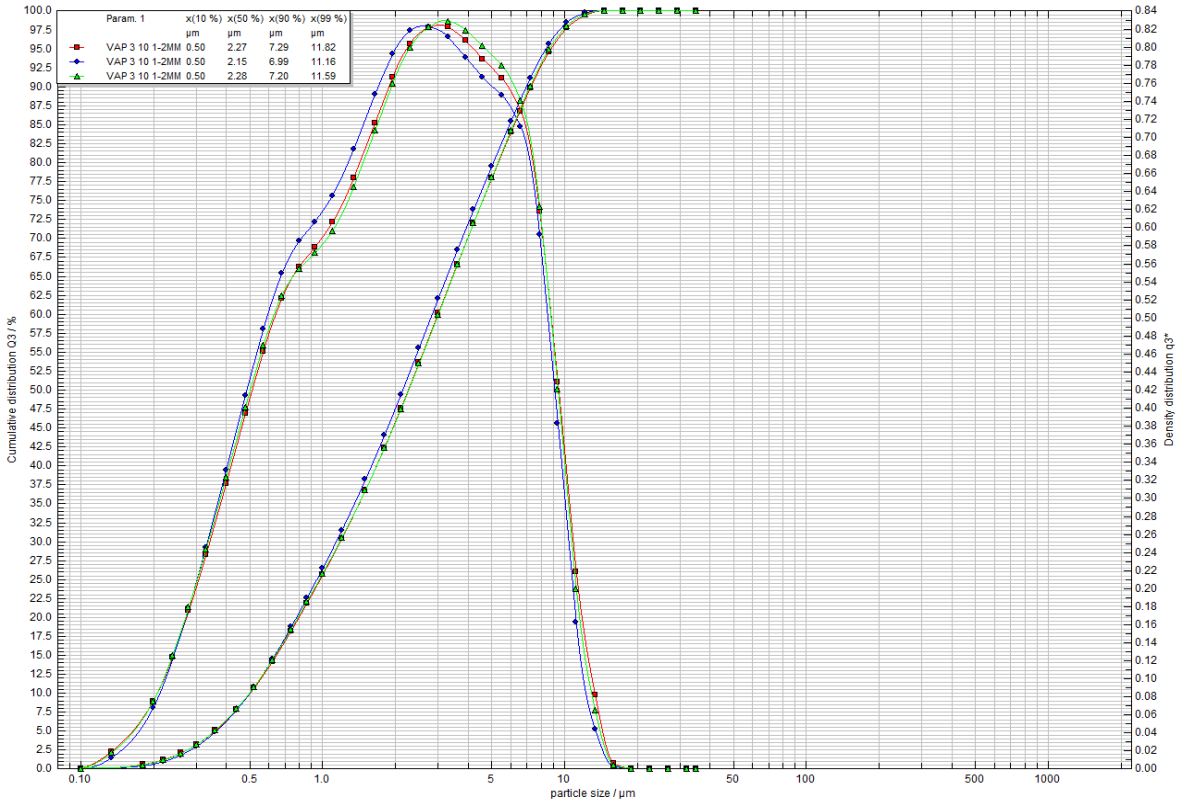
Porovnání velikostí částic vzniklých mletím navážky 150 g vápenců č. 1–3 je uvedeno v tabulce 11. U všech vápenců při mletí po dobu 60 min došlo pouze k malému rozdílů oproti mletí po dobu 10 min. Vápenec č. 2 měl nejširší distribuci velikostí částic (obrázek 16), což mohlo být způsobeno vyšším obsahem oxidu křemičitého, než měly zbylé dva vzorky vápenců. Oxid křemičitý se totiž hůře mele než vápenec. Ovšem mletím vápence č. 2 bylo také dosaženo nejmenší velikosti d_{50}. U vápence č. 3 došlo při mletí 60 min ke zvětšení částic oproti mletí 10 min. Především došlo k navýšení frakce 5–7 µm. Toto zvětšení bylo způsobeno aglomerací tohoto vápence. Granulometrické křivky vápenců č. 1 (obrázek 12) a č. 3 (obrázek 17) jsou si více podobné než vápence č. 2 (obrázek 16). Na základě těchto dat lze předpokládat, že vápence č. 1 a 3 mají podobnou melitelnost, kdežto vápenec č. 2 ji má oproti nim rozdílnou.

Tabulka 11: Velikosti částic při mletí navážky 150 g vápenců č. 1–3 ve vibračním mlýnu

Č. vápence [–]	Doba mletí [min]	d_{10} [µm]	d_{50} [µm]	d_{90} [µm]	d_{99} [µm]
1	10	0,49	2,17	7,32	12,40
	60	0,49	2,09	7,33	12,28
2	10	0,49	2,00	7,58	13,61
	60	0,48	1,97	7,14	12,43
3	10	0,50	2,28	7,25	11,71
	60	0,51	2,27	7,58	12,07



Obrázek 16: Granulometrické křivky mletí navážky 150 g vápence č. 2 ve vibračním mlýnu 10 min (ve vyhodnocení bez zelených dat)



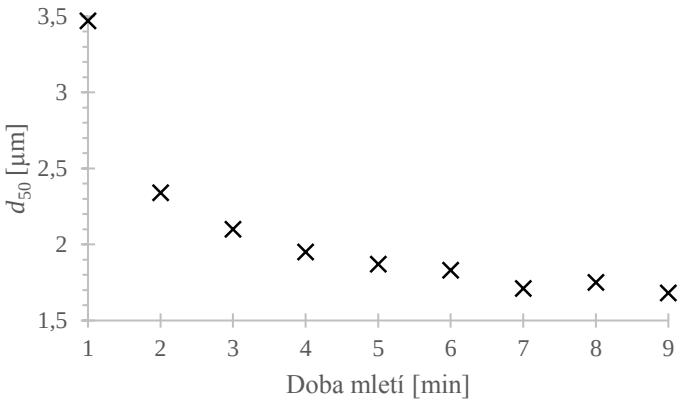
Obrázek 17: Granulometrické křivky mletí navážky 150 g vápence č. 3 ve vibračním mlýnu 10 min (ve vyhodnocení bez modrých dat)

Velikosti částic vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu jsou uvedeny v tabulce 12. S přibývající dobou mletí se velikost částic snižovala až do doby 8 h mletí. Ze závislosti střední velikosti částic d_{50} na době mletí (obrázek 18) bylo zjištěno, že za 7 h mletí bylo dosaženo meze volného mletí a hraniční velikosti částic d_{50} 1,71 μm. Delší dobou mletí než 7 h docházelo již k aglomeraci částic a jejich velikost se nezmenšovala. To bylo potvrzeno i tím, že při mletí 8 a 9 h se na stěnách bubnu a na mlecích tělesech začala tvořit poduška (obrázek 19) Nejvíce se vytvářela tvrdá krusta v otvoru mlecího bubnu, kde měla největší tloušťku přibližně 1 cm. Proražená krusta je vidět na obrázku 20. Poduška byla také vytvořená po celém obvodu mlecího bubnu a na mlecích tělesech, ale v menší míře. Díky tomu, že se velká část materiálu nahromadila v podušce ve vstupním otvoru a že poduška tlumila nárazy mlecích těles o stěnu mlecího bubnu a o sebe navzájem, docházelo k tlumení nárazů a tím i ke snížení intenzity mletí. Při hraniční velikosti částic dosáhl kulový mlýn stupně zdrobnění (rovnice 1) 194,2. Tato hodnota byla získána podílem maximální velikosti mleté frakce 2 mm a velikosti d_{99} 10,30 μm.

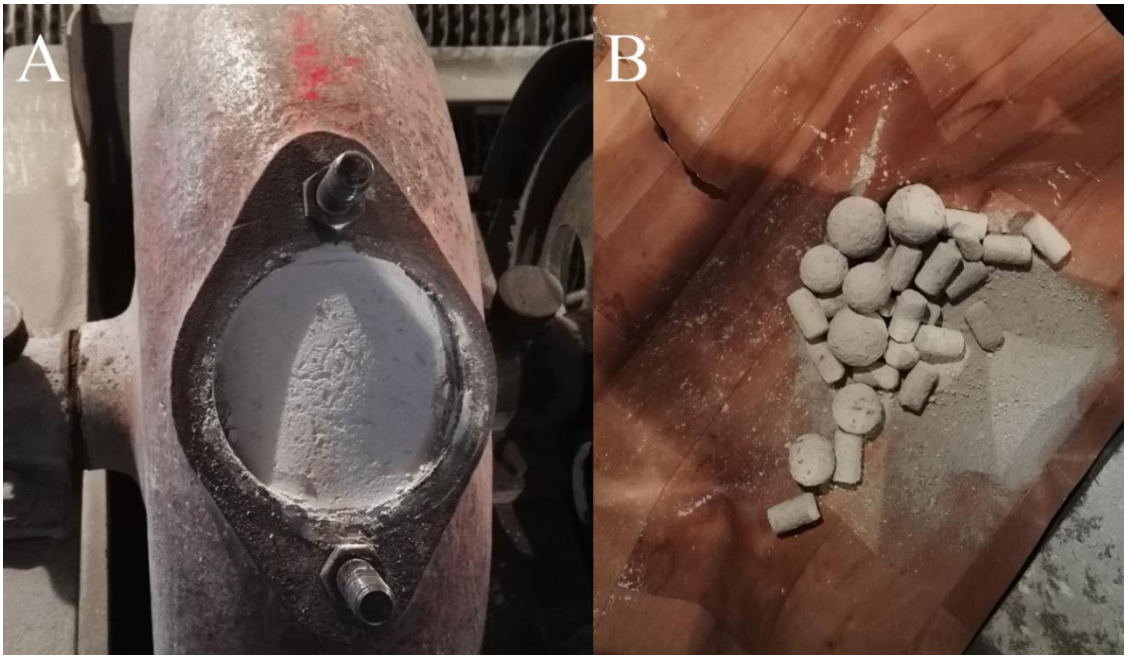
Z porovnání velikostí částic mletí ve vibračním (tabulka 8) a v kulovém mlýnu (tabulka 12) lze vidět, že mletí ve vibračním mlýnu bylo účinnější. To dokazuje také porovnání stupňů zdrobnění jednotlivých mlýnu, kdy vibrační mlýn měl vyšší stupeň zdrobnění než mlýn kulový. To znamená, že mletím ve vibračním mlýnu bylo dosaženo většího zmenšení částic z původní velikosti výchozího materiálu. Stejné velikosti částic jako při mletí 10 min ve vibračním mlýnu bylo v kulovém mlýnu dosaženo za 6–7 h. Z počátku mletí v kulovém mlýnu se tvar granulometrických křivek (obrázek 21) lišil od křivek mletí ve vibračním mlýnu. V prvních hodinách mletí v kulovém mlýnu měl pomletý vápenec vyšší podíl částic větších velikostí. Mletím až do doby 9 h (obrázek 22) získaly granulometrické křivky pomletého vápence podobnější tvar křivkám vápence mletého ve vibračním mlýnu. Vápenec mletý v kulovém mlýnu měl také širší distribuci velikosti částic.

Tabulka 12: Velikosti částic při mletí navážky 1,7 kg vápence č. 1 v kulovém mlýnu

Doba mletí [h]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	d_{99} [μm]
1	0,61	3,47	10,79	16,31
2	0,53	2,34	8,52	13,67
3	0,50	2,10	7,74	12,98
4	0,49	1,95	7,20	12,47
5	0,48	1,87	6,92	12,08
6	0,47	1,83	6,47	10,95
7	0,47	1,71	6,09	10,30
8	0,46	1,75	6,17	10,54
9	0,46	1,68	5,87	10,04

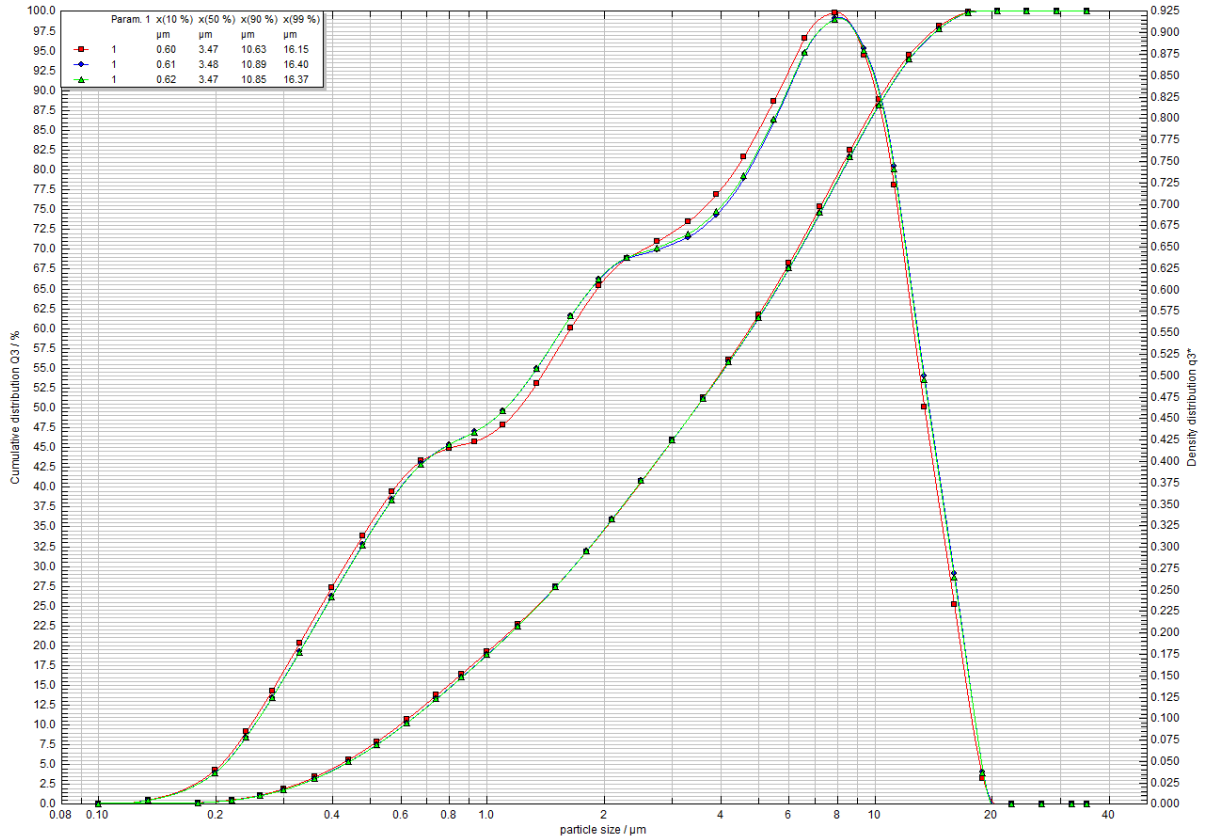


Obrázek 18: Časová závislost střední velikosti částic při mletí v kulovém mlýnu

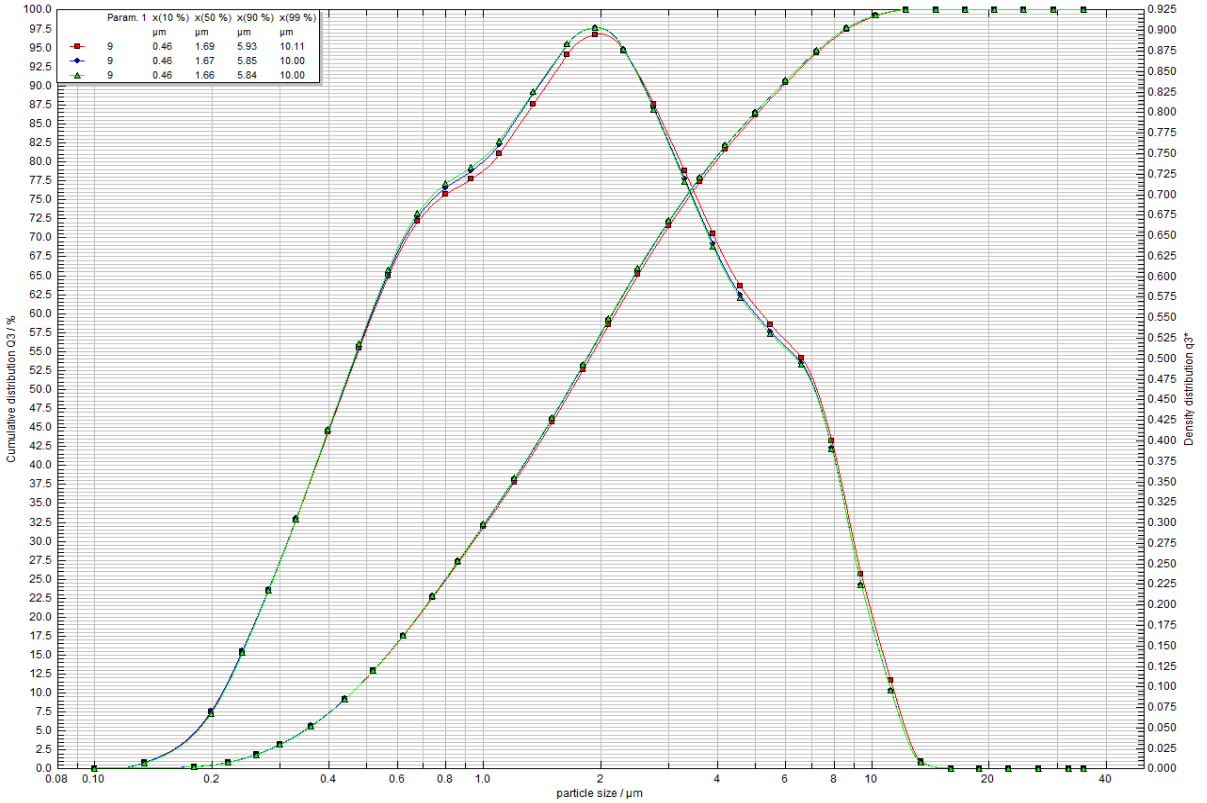


Obrázek 19: Vytvořená poduška v otvoru kulového mlýnu (A) a na mlecích tělesech (B)

Obrázek 20: Proražená poduška v otvoru kulového mlýnu



Obrázek 21: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 1 h



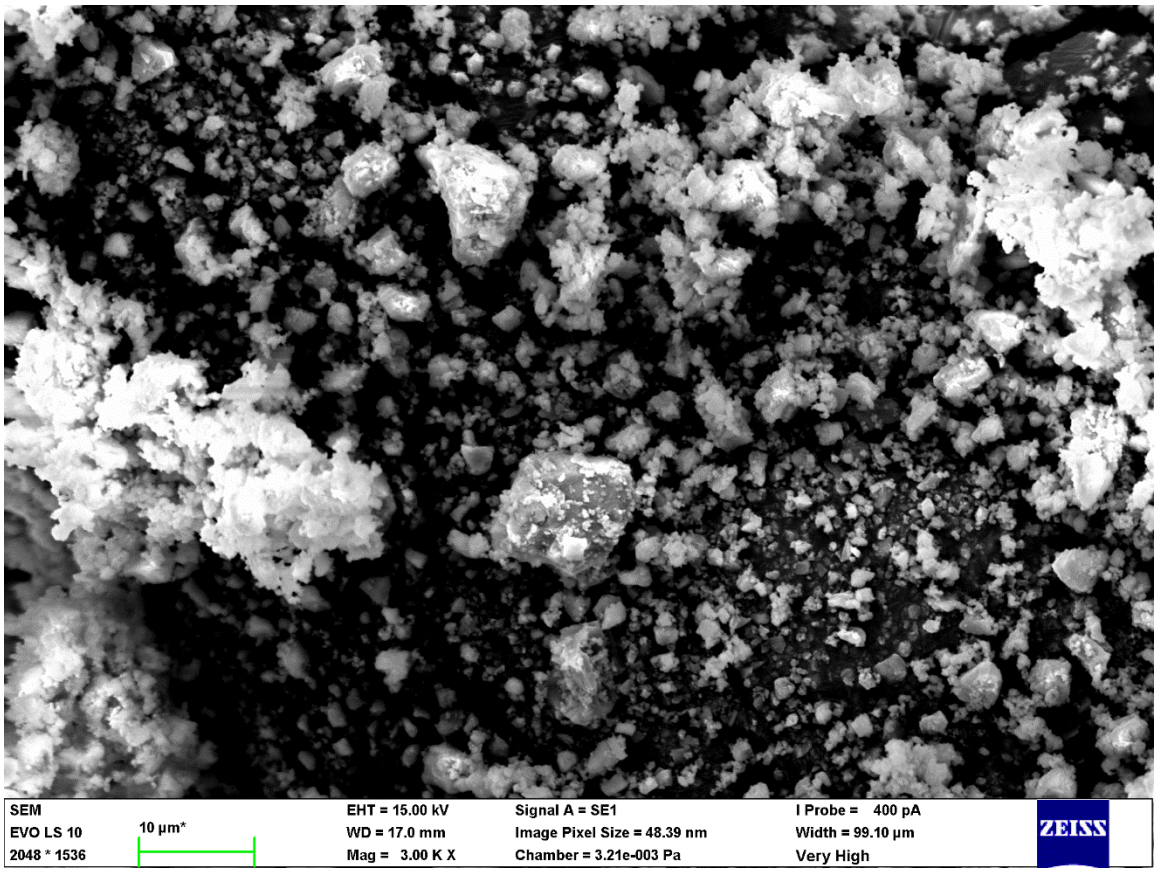
Obrázek 22: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 9 h

3.4 Porovnání snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu

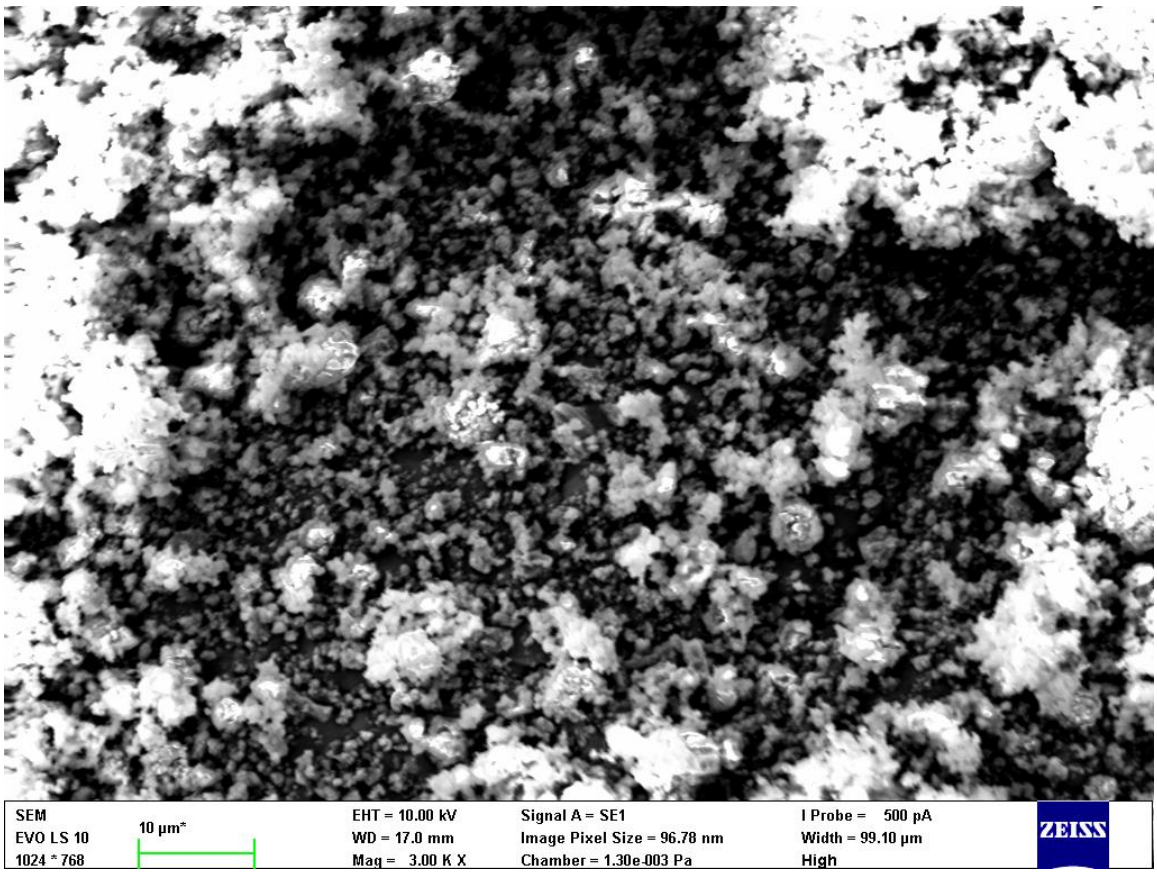
Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byly pořízeny snímky pomletých vzorků vápence. Na snímcích byly pozorovány změny velikostí a tvaru částic a také průběh aglomerace menších částic. Byly porovnávány snímky vzorků vápence č. 1. Mletím vápence ve vibračním mlýnu bylo již za 10 min mletí dosaženo velmi malých částic (obrázek 23). Částice na snímku byly nepravidelných tvarů a většina jich byla tvořena jedním zrnem s viditelnými ostrými hranami. Na větších částicích bylo možné pozorovat shlukování velmi jemných částeček. Delším mletím se částice zmenšovaly pouze v řádech setin μm, což bylo také vidět na dalších snímcích mletí 50 min (obrázek 24) a 60 min (obrázek 25), kde je velikost částic obdobná. Rozdíl oproti počátečním mletím byl ovšem v tom, že částice již nebyly tvořeny celistvými jednotlivými zrny, ale byly tvořeny aglomerovanými jemnými částečkami.

Mletí v kulovém mlýnu probíhalo déle než v mlýnu vibračním. To bylo vidět na snímku vzorku mletého 1 h (obrázek 26), protože částice na něm jsou výrazně větší než na snímku vzorku mletého 10 min ve vibračním mlýnu (obrázek 23). Podle výsledků laserové difrakční analýzy bylo mletím po dobu 7 h (obrázek 27) dosaženo obdobných velikostí částic jako při mletí ve vibračním mlýnu po dobu 10 min (obrázek 23), čemuž také odpovídá srovnání těchto snímku ze SEM. Při ukončení mletí po 9 h (obrázek 28) obsahoval vzorek již větší počet jemnějších částeček a bylo možné pozorovat také jejich aglomeraci.

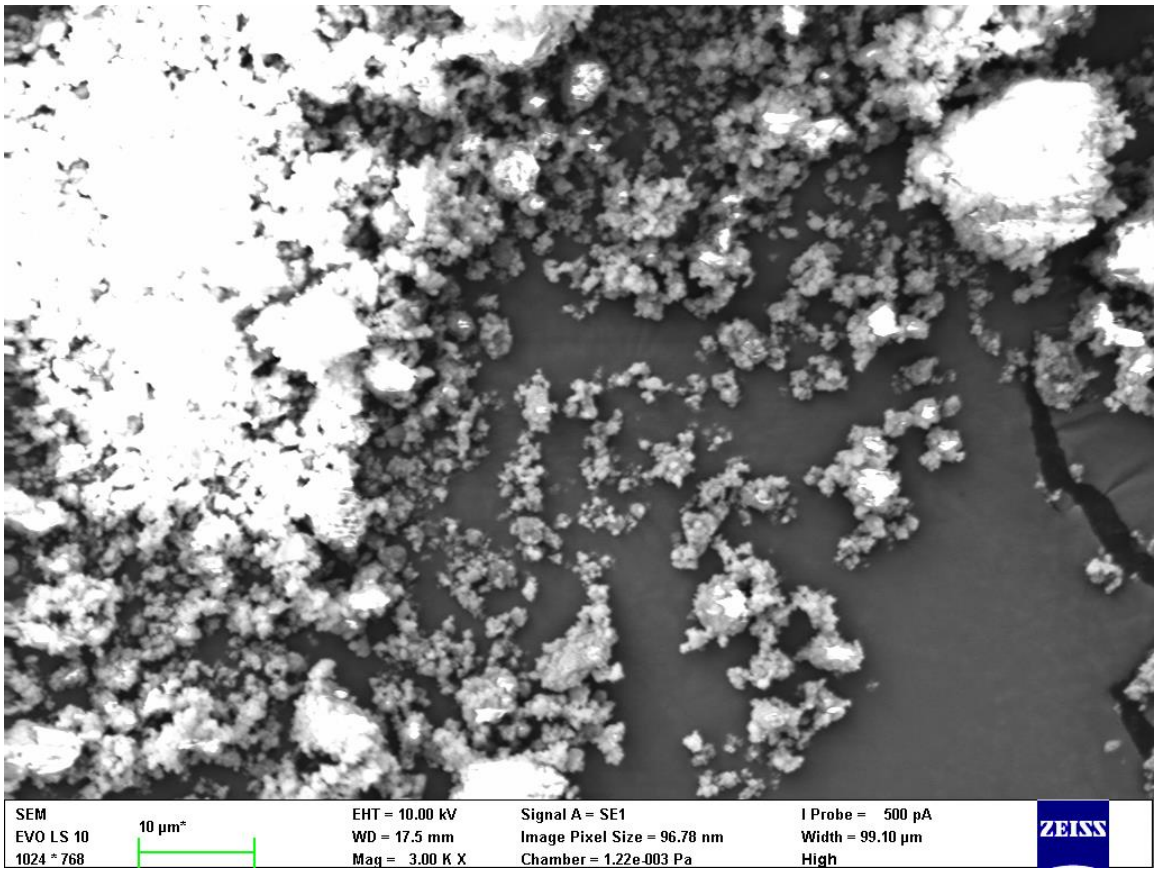
Na všech snímcích vzorků mletých v kulovém mlýnu bylo možné vidět větší podíl kulových částic než na snímcích vzorků mletých ve vibračním mlýnu. To bylo také pozorováno na obrázku 29, který byl pořízen s menším přiblížením než ostatní snímky. Tvar vzniklých částic byl ovlivněn pohybem mlecích těles a jejich tvarem. Při mletí v kulovém mlýnu dochází k jinému namáhání než ve vibračním mlýnu. V kulovém mlýnu docházelo především k bodovému styku mlecích těles se stěnou bubnu. Většina mlecích těles v kulovém mlýnu měla tvar válečků a zbylá mlecí tělesa měla tvar koulí. Kdežto ve vibračním mlýnu docházelo především k plošnému styku mlecích těles se stěnou mlecí tablety. V mlecí tabletě bylo jedno mlecí těleso tvaru dutého válce, uvnitř kterého byl umístěn další válec (obrázek 5).



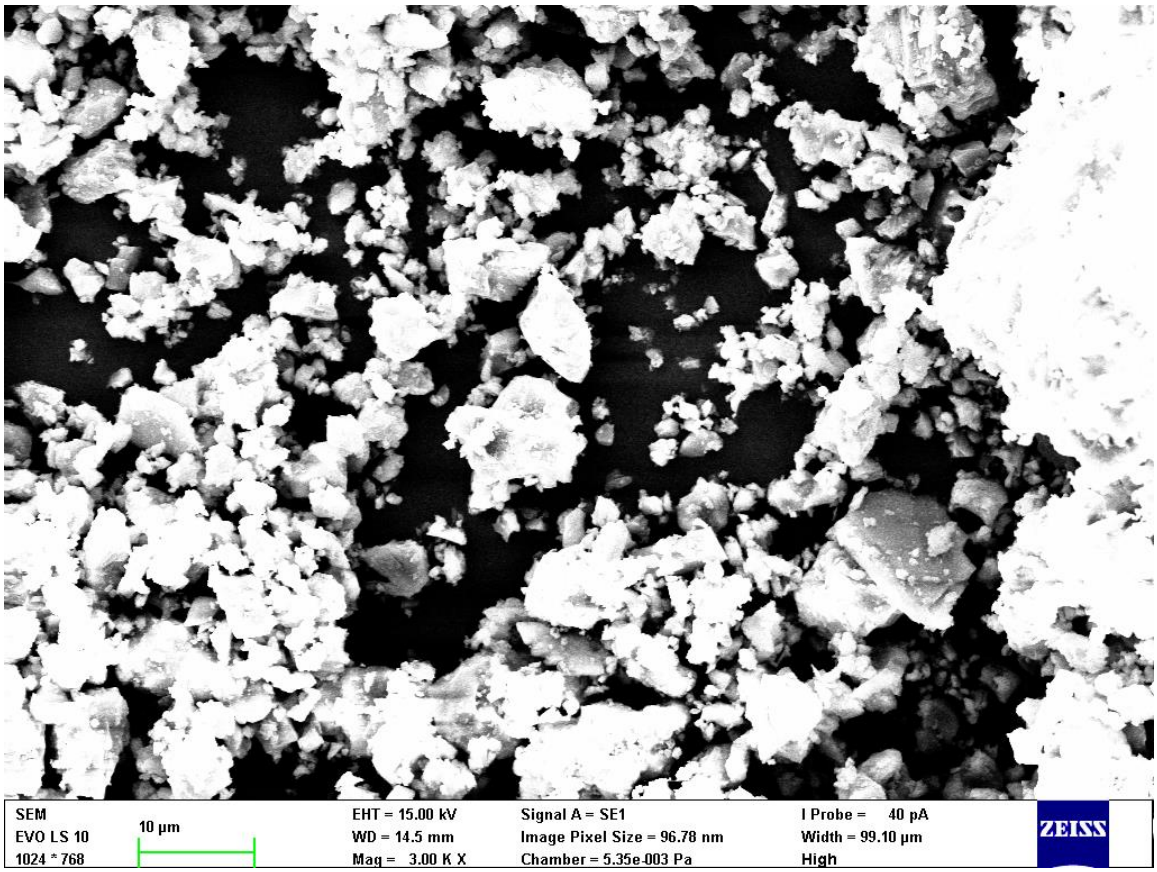
Obrázek 23: Snímek vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu 10 min



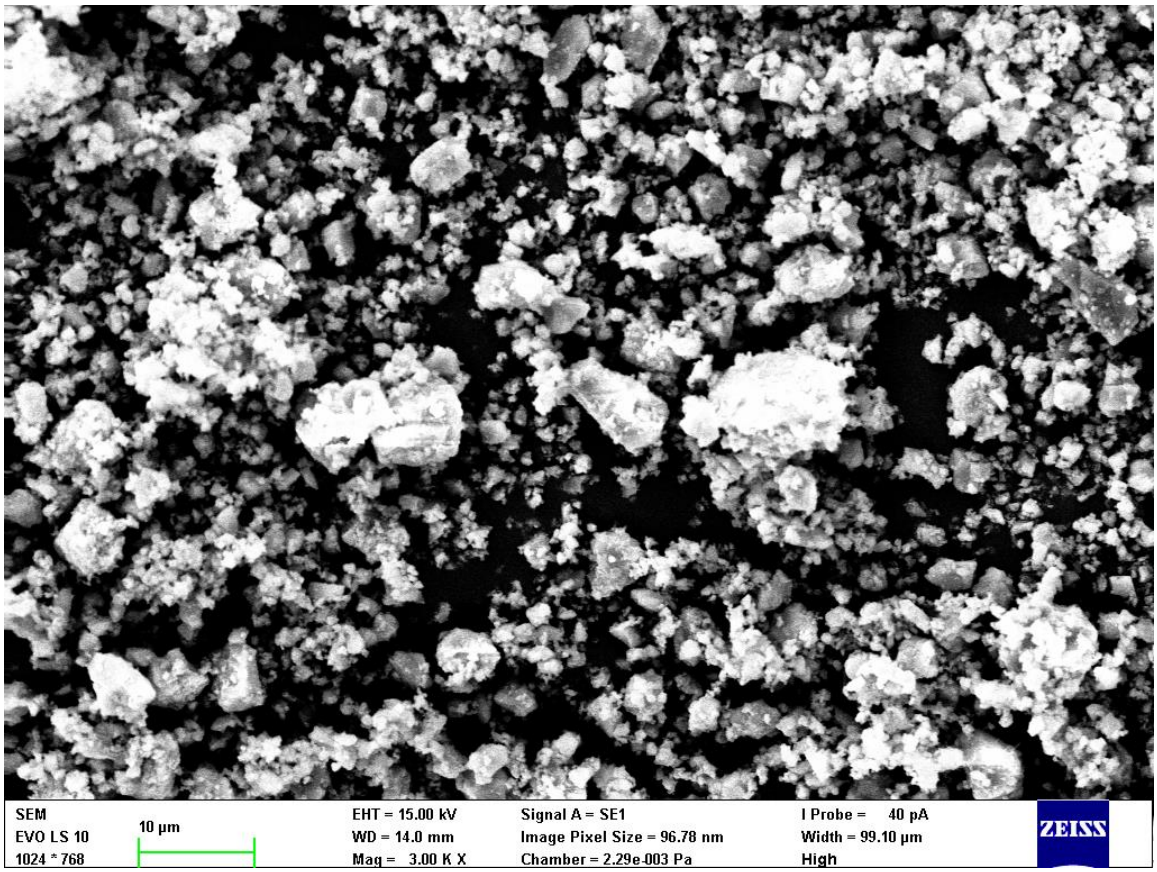
Obrázek 24: Snímek vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu 50 min



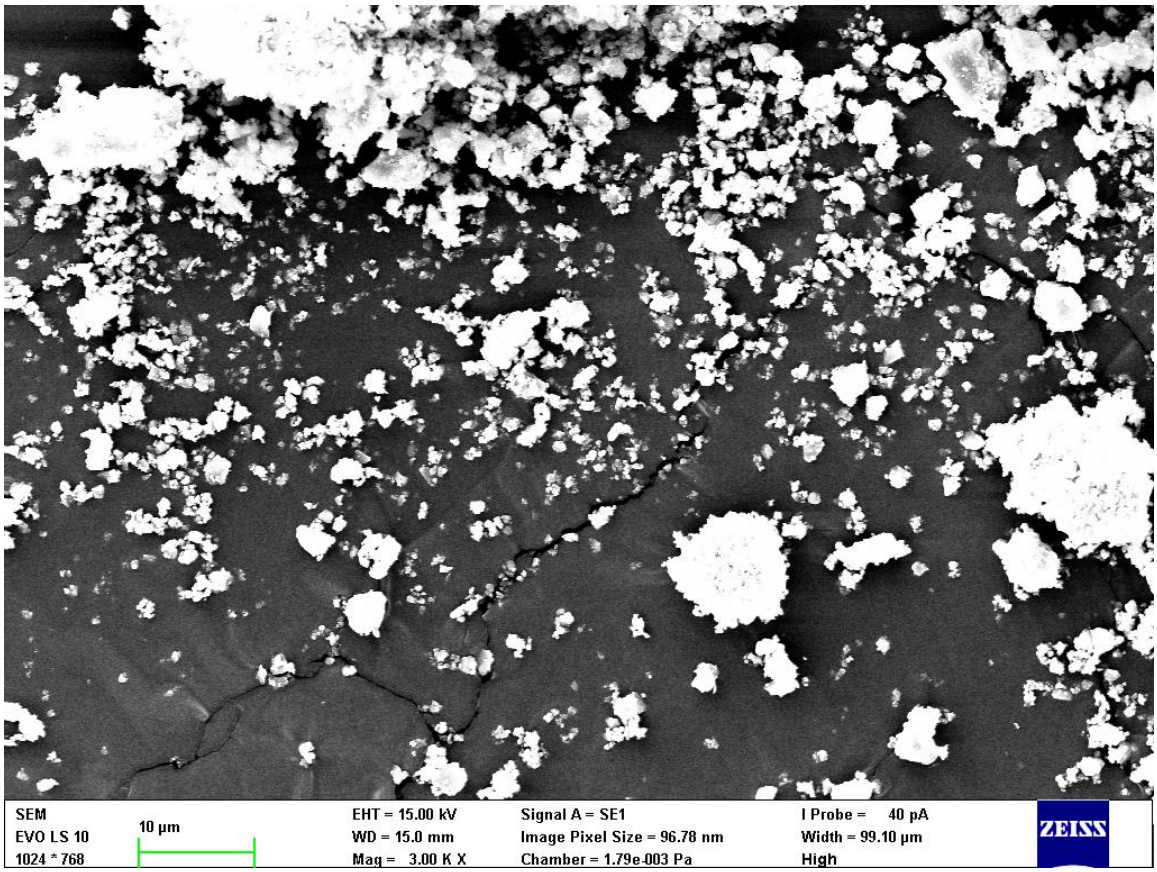
Obrázek 25: Snímek vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu 60 min



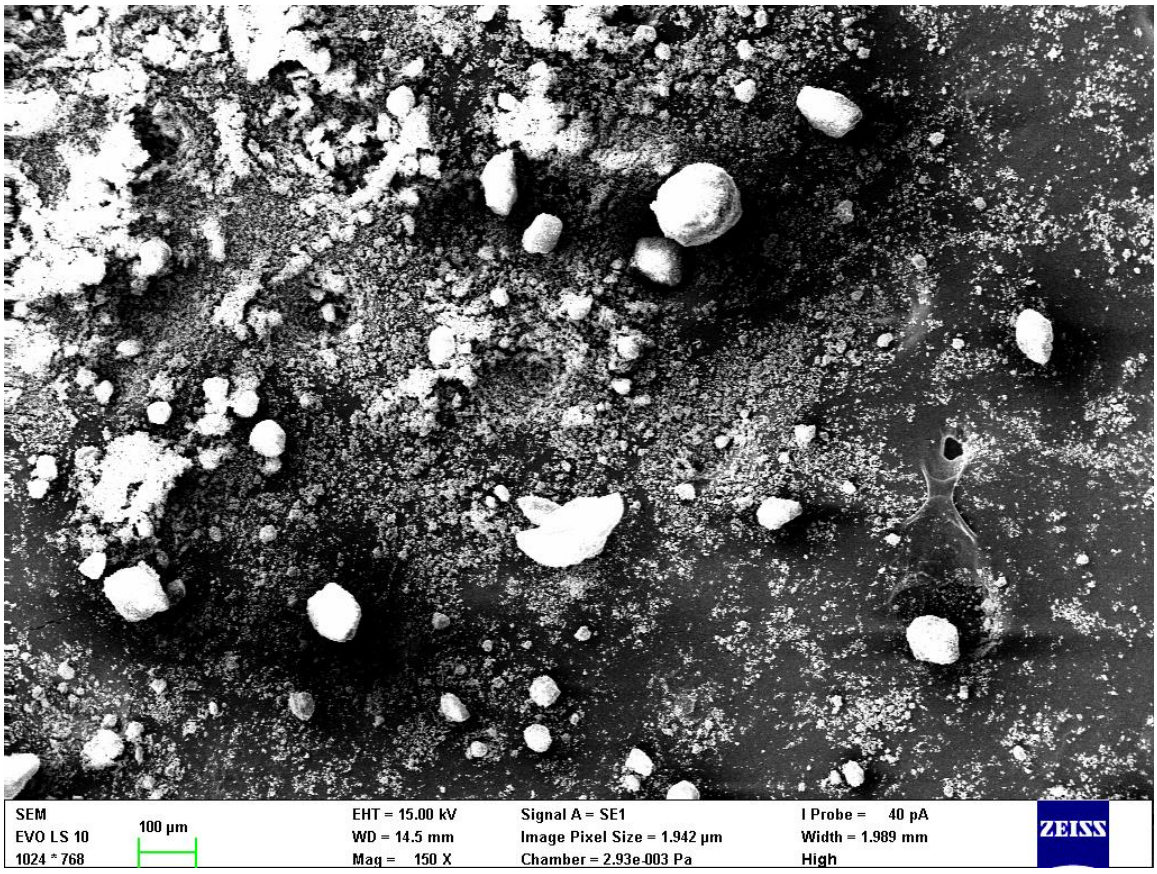
Obrázek 26: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 1 h



Obrázek 27: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 7 h



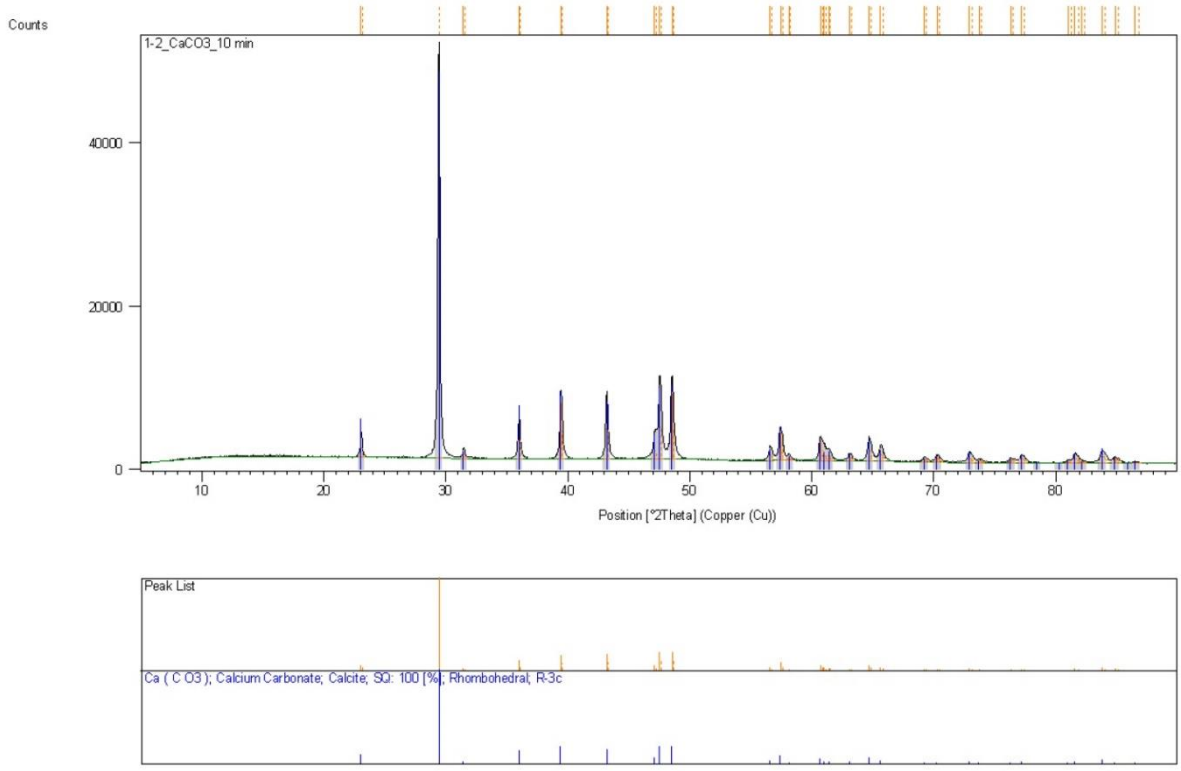
Obrázek 28: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 9 h



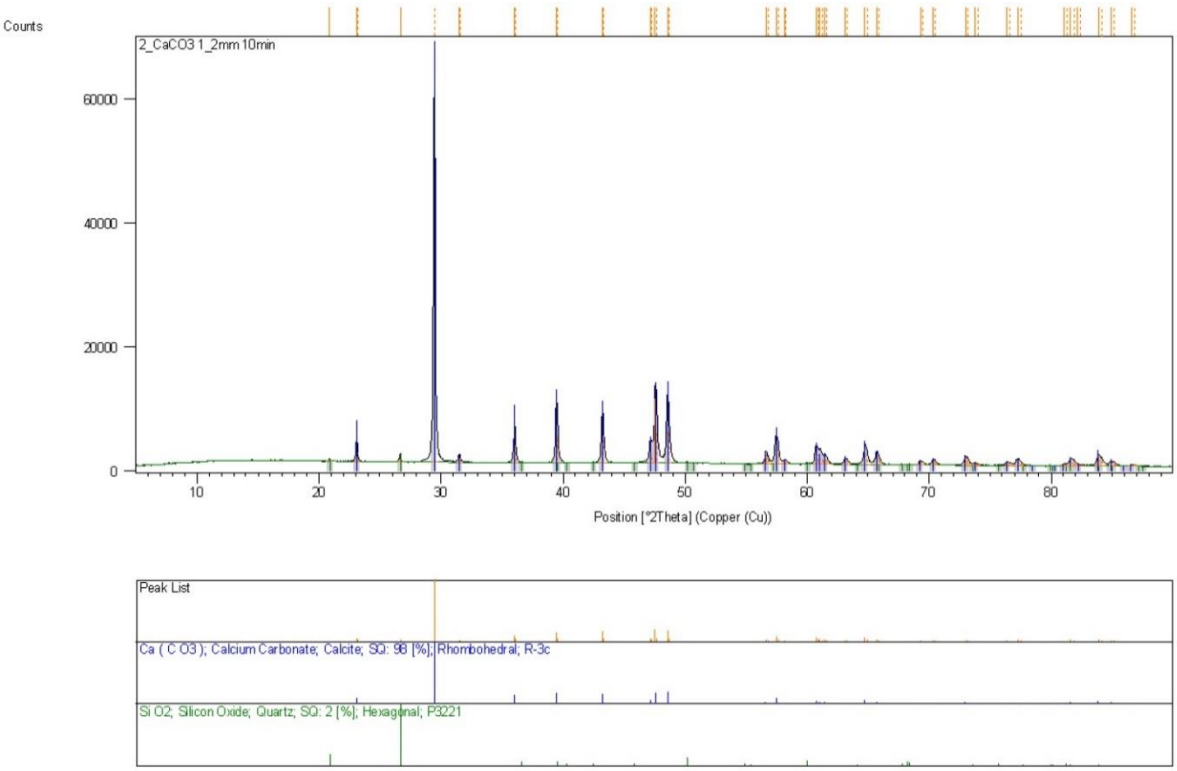
Obrázek 29: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 5 h (s menším přiblížením)

3.5 Prášková rentgenová difrakční analýza

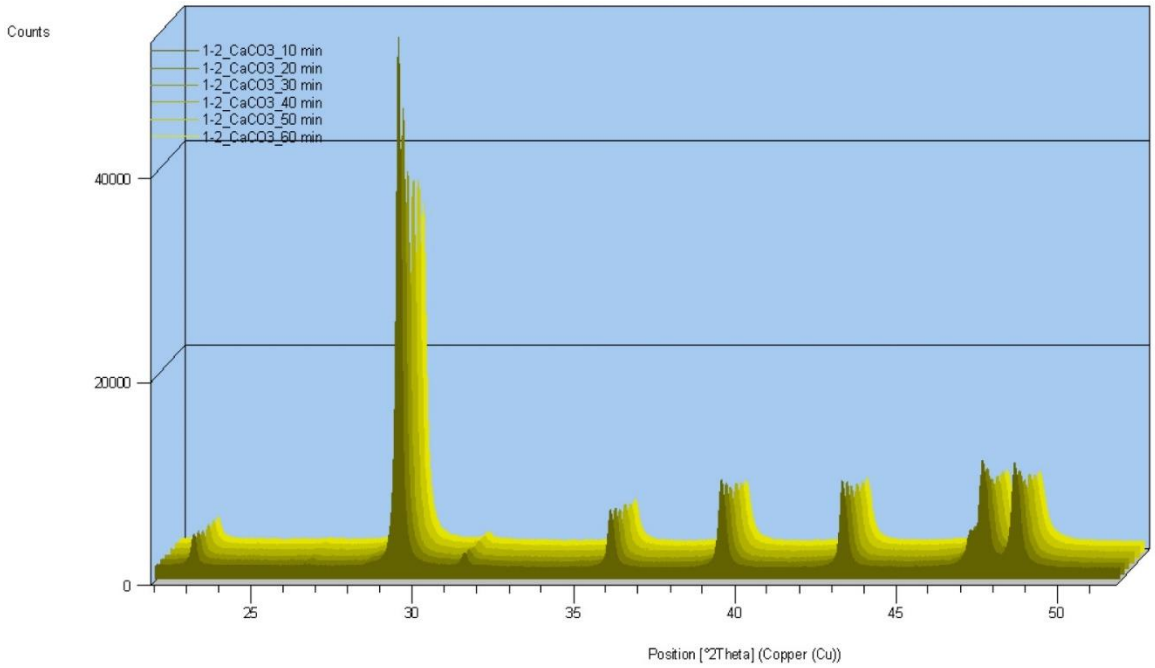
Práškovou rentgenovou difrakční analýzou byly získány difraktogramy jednotlivých vzorků. Vápenec č. 1 mletý 10 min ve vibračním mlýnu podle difraktogramu na obrázku 30 byl krystalický materiál složený z klencového kalcitu. U vápence č. 2 (obrázek 31) se kromě kalcitu také již objevovaly píky náležící oxidu křemičitému v šesterečné soustavě, což potvrzuje i zjištěný vyšší obsah tohoto oxidu v tomto vápenci pomocí XRF (tabulka 7). Při proložení difraktogramů mletí ve vibračním mlýnu (obrázek 32) a mletí v kulovém mlýnu (obrázek 33) do perspektivního zobrazení bylo možné vidět, že při delší době mletí docházelo ke snižování intenzity jednotlivých píků a zároveň k jejich rozšiřování. To značí snižování velikosti krystalitů v daném vzorku, protože dle Scherrerova vztahu čím větší je šířka difrakční čáry v polovině její maximální intenzity, tím menší je velikost krystalitů.



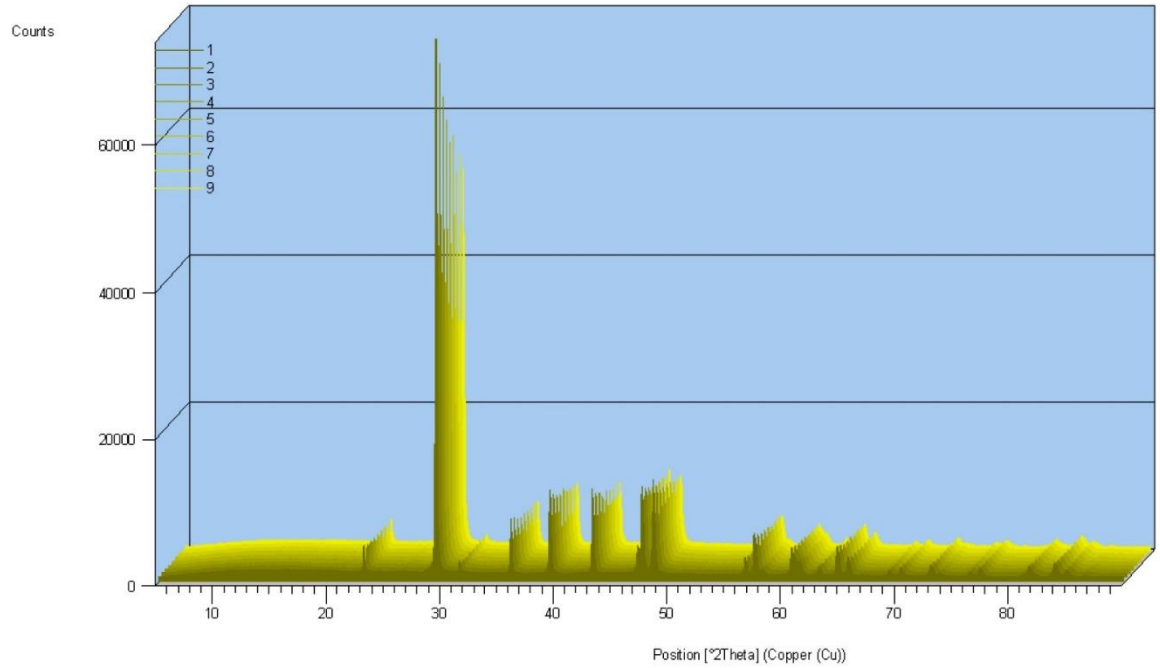
Obrázek 30: Rentgenový difraktogram vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu 10 min



Obrázek 31: Rentgenový difraktogram vápence č. 2 mletého ve vibračním mlýnu 10 min



Obrázek 32: Perspektivní zobrazení difraktogramů vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu



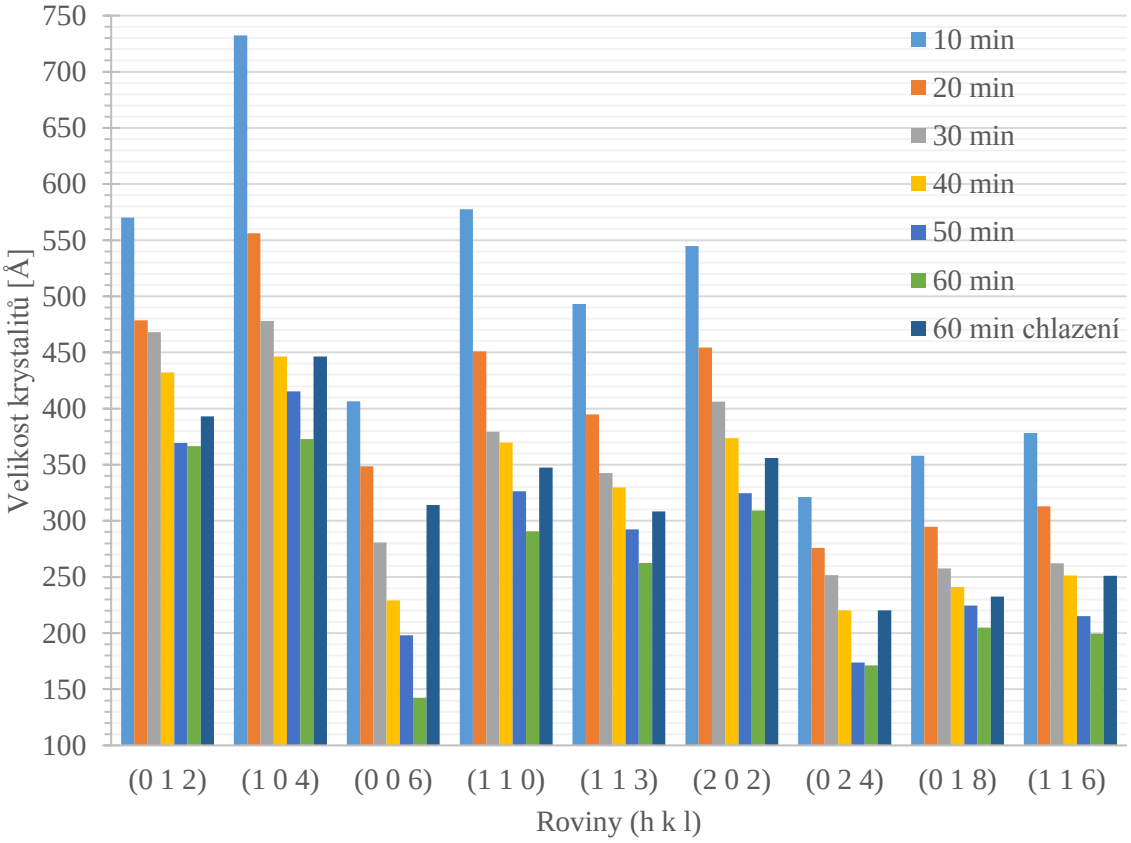
Obrázek 33: Perspektivní zobrazení difraktogramů vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu

U všech namletých vzorků byly také sledovány velikosti krystalitů. Na obrázku 34 je uvedeno porovnání vápence č. 1 mletého při navážce 100 g ve vibračním mlýnu. U všech rovin docházelo v průběhu času mletí ke zmenšování velikosti krystalitů. Ovšem u roviny (0 0 6) došlo k výraznějšímu zmenšení oproti ostatním rovinám, u kterých velikost krystalitů klesala stejnou měrou. Toto větší zmenšení bylo způsobeno přednostním štěpením podle této roviny. Jako poslední hodnota pro každou rovinu byla uvedena i velikost krystalitů mletí 60 min při ochlazování vzorku po 10 min. Pokud se vzorek ochlazoval, tak bylo dosaženo velikosti krystalitů srovnatelné se vzorkem, který byl mlet v kuse po dobu 40 min. Velikost částic zjištěná laserovou difrakční analýzou byla však srovnatelná s mletím pouze po dobu 10 min.

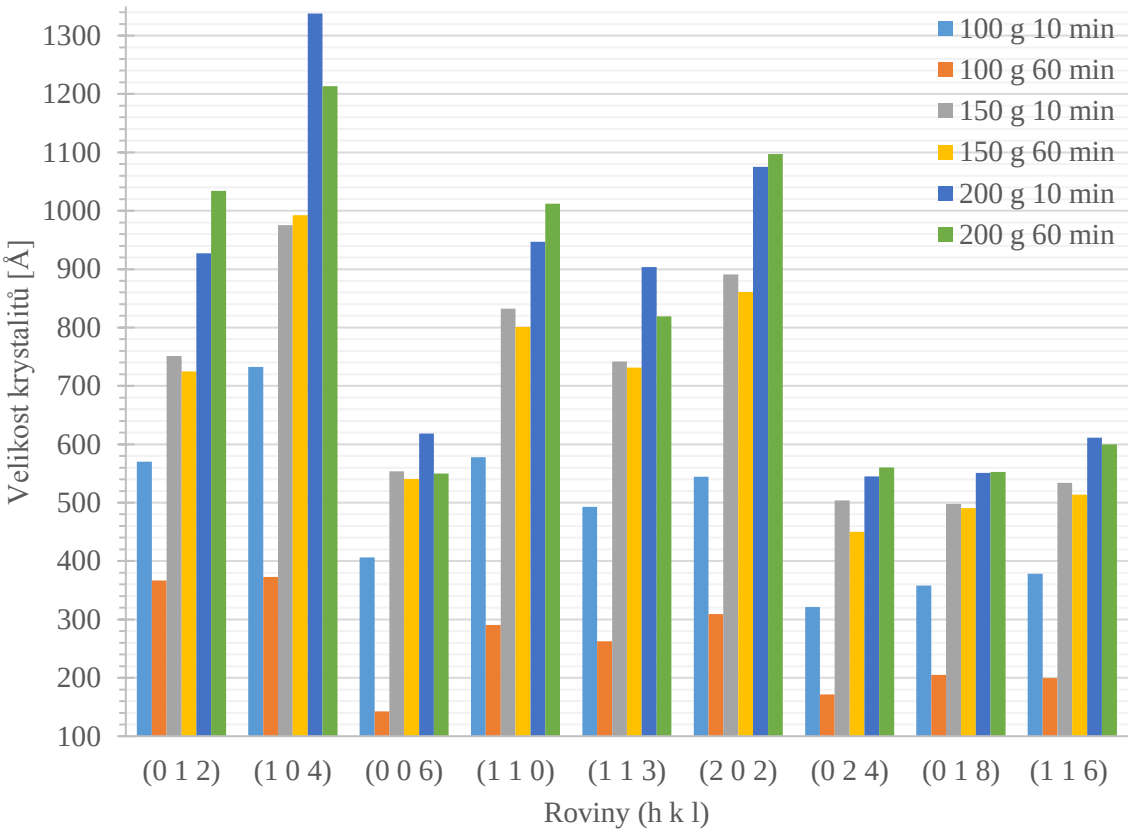
Z čehož vyplývá, že ke zmenšování částic docházelo pouze v malé míře z důvodu ztrát spotřebované energie na opětovný ohřev mlecí tablety a materiálu, ale vlivem namáhání materiálu mlecími tělesy docházelo k rozrušování krystalitů.

Při porovnání různých navážek vápence č. 1 (obrázek 35) bylo zjištěno, že na rozdíl od navážky 100 g docházelo při navážkách 150 a 200 g v průběhu mletí pouze k malému zmenšení velikosti krystalitů nebo v některých případech docházelo i k malému zvětšení. Zvětšení mohlo být způsobeno chybou při přípravě vzorku na měření pomocí XRD, kdy mohlo dojít k přednostní orientaci některých krystalitů. S větší mletou navážkou se také zvětšovaly výsledné velikosti krystalitů. To bylo způsobeno tím, že na mletí většího množství materiálu bylo vynaloženo stále stejné množství energie, čímž nedošlo k tak velkému zmenšení krystalitů.

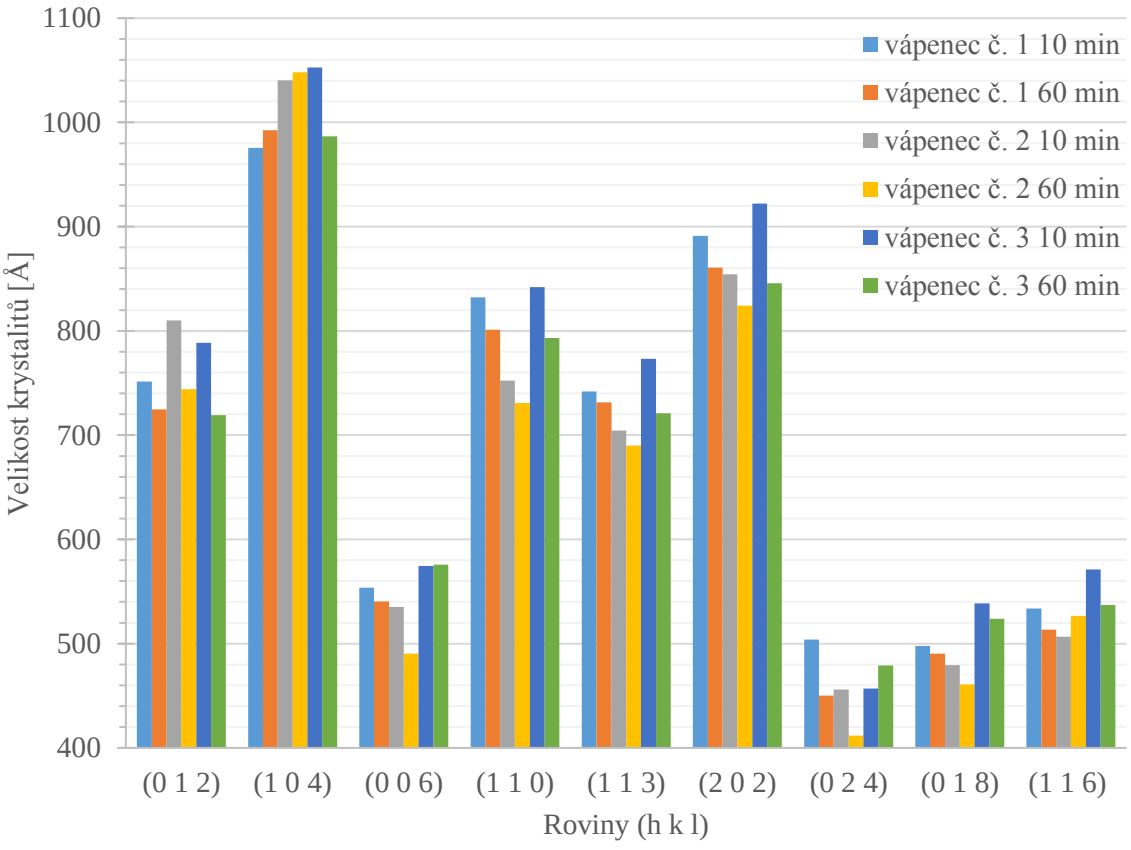
Všechny vápence byly porovnány ze vzorků získaných pomletím navážek 150 g (obrázek 36). U vápenců č. 2 a 3 se také v průběhu mletí krystality zmenšily jen málo nebo u několika rovin i o něco zvětšily stejně jako u vápence č. 1. Největších krystalitů bylo dosaženo u vápence č. 3 a nejmenších u vápence č. 2. To také odpovídá velikostem částic uvedeným v tabulce 11.



Obrázek 34: Porovnání velikostí krystalitů navážky 100 g vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu

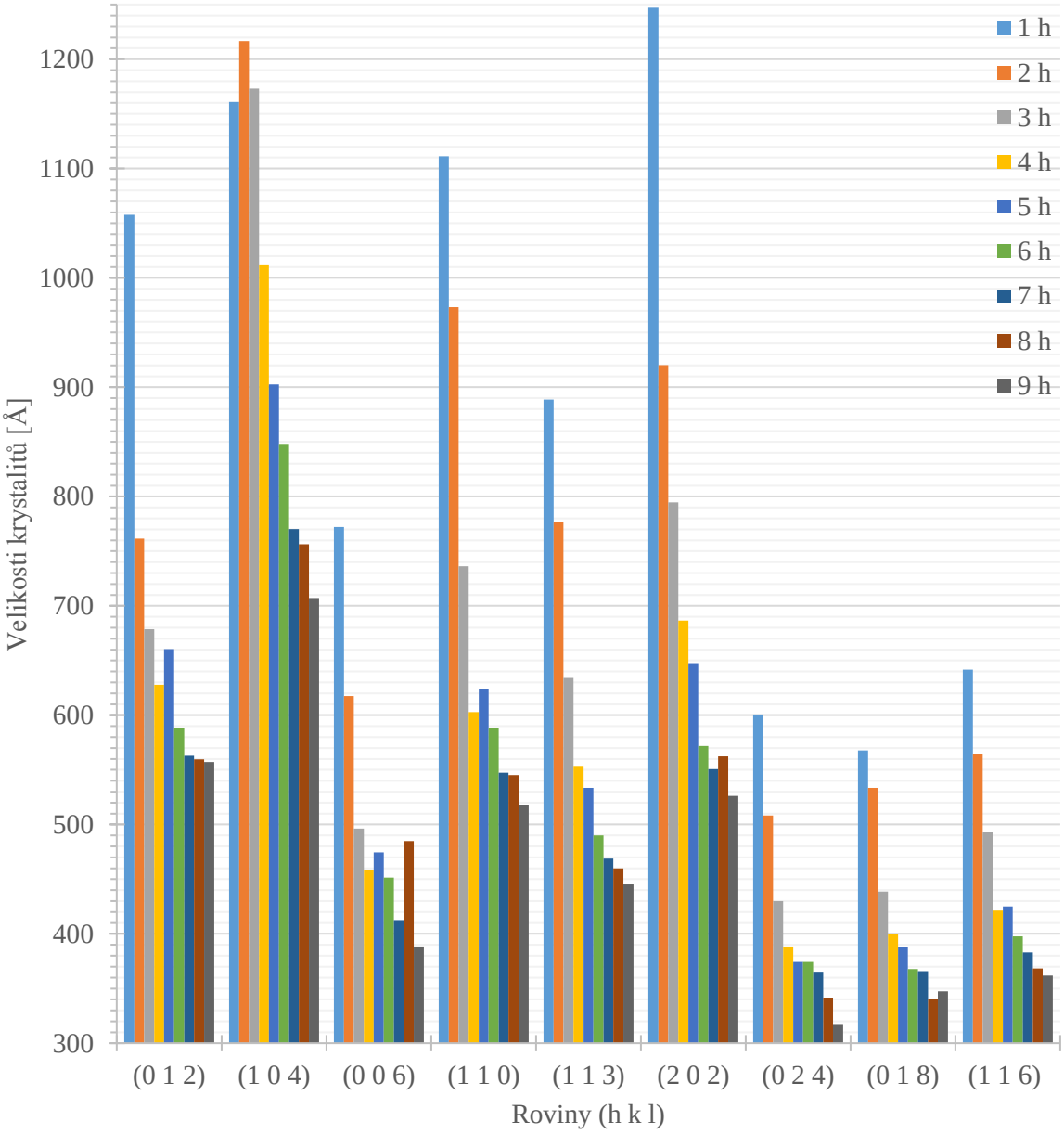


Obrázek 35: Porovnání velikostí krystalitů různých navážek vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu



Obrázek 36: Porovnání velikostí krystalitů navážky 150 g vápenců č. 1–3 mletých ve vibračním mlýnu

Velikosti krystalitů vápence č. 1 mletého v kulovém mlýně (navážka 1,7 kg) byly porovnány na obrázku 37. Velikost krystalitů byla z počátku větší než při mletí ve vibračním mlýnu, což bylo srovnatelné i s velikostí částic. Krystality se v průběhu mletí zmenšovaly, ovšem stejně jako u vibračního mletí došlo v pár případech i k malému zvětšení, které mohlo být způsobeno přednostní orientací krystalitů při přípravě vzorku na měření pomocí XRD. U roviny (2 0 2) a méně i u roviny (1 1 0) bylo pozorováno výraznější zmenšování krystalitů, které značilo přednostní štěpení podle těchto rovin. Tyto přednostní roviny štěpení jsou však jiné než u vibračního mletí. To je dáno tím, že v každém mlýnu se krystality pohybem mlecí tablety nebo mlecího bubnu uspořádají jiným způsobem, a také protože při tomto uspořádání v každém mlýnu dochází k jinému typu namáhání při kontaktu mlecích těles s melivem.



Obrázek 37: Porovnání velikostí krystalitů navážky 1,7 kg vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu

3.6 Energie mletí

Při zjišťování množství energie spotřebované k pomletí vápence bylo vycházeno z příkonů elektromotorů mlýnů. Vibrační mlýn měl příkon 1,1 kW a kulový mlýn 1,5 kW. Součinem těchto příkonů a doby mletí byla získána celková spotřebovaná energie na pomletí vápence. Jelikož vápenec byl ve vibračním mlýnu mlet při navážce 100 g a v kulovém mlýnu při navážce 1,7 kg, tak byla podle rovnice 3 vypočítána měrná mlecí energie, která udává spotřebu energie potřebné k pomletí 1 kg materiálu. Energie mletí i měrná spotřeba mlecí energie byly uvedeny v tabulce 13 pro vibrační mlýn a v tabulce 14 pro kulový mlýn. Laserovou difrakční analýzou bylo zjištěno, že mletím 6–7 h v kulovém mlýnu bylo dosaženo obdobné velikosti částic jako při mletí ve vibračním mlýnu 10 min. Měrná spotřeba mlecí energie mletí 10 min ve vibračním mlýnu byla 1,83 $kWh \cdot kg^{-1}$ a mletí v kulovém mlýnu po dobu 6,5 h byla 5,74 $kWh \cdot kg^{-1}$. Tedy pro dosažení obdobné velikosti částic bylo v kulovém mlýnu spotřebováno trojnásobné množství energie než ve mlýnu vibračním a navíc mletí v kulovém mlýnu bylo více časově náročné.

Tabulka 13: Množství energie spotřebované vibračním mlýnem a měrná mlecí energie

Doba mletí [min]	Celková energie [kWh]	Měrná mlecí energie [$kWh \cdot kg^{-1}$]
10	0,18	1,83
20	0,37	3,67
30	0,55	5,50
40	0,73	7,33
50	0,92	9,17
60	1,10	11,00

Tabulka 14: Množství energie spotřebované kulovým mlýnem a měrná mlecí energie

Doba mletí [h]	Celková energie [kWh]	Měrná mlecí energie [$kWh \cdot kg^{-1}$]
1	1,5	0,88
2	3,0	1,76
3	4,5	2,65
4	6,0	3,53
5	7,5	4,41
6	9,0	5,29
7	10,5	6,18
8	12,0	7,06
9	13,5	7,94

Pro vibrační mlýn bylo provedeno dodatečné měření proudu a napětí pomocí voltampérmetru zapojeného mezi mlýn a zásuvku ve zdi. Toto měření nebylo možné provést u kulového mlýnu, protože ten byl zapojen kabelem přímo do zdi. Z naměřených hodnot (tabulka 15) byl vypočten proud podle vztahu:

$$I = \sqrt{I_1^2 + I_2^2 + I_3^2}\ . \tag{13}$$

Z naměřených hodnot byl dále vypočten příkon při mletí naprázdno a při navážkách 100 a 200 g. Příkon byl vypočten ze vztahu:

$$P = \sqrt{3} \cdot U \cdot I \cdot \cos\varphi\,, \tag{14}$$

kde U je napětí, I je proud a $\cos\varphi$ je účiník. Příkon se zvyšující navážkou mírně klesal v řádech setin kW. Reálný naměřený příkon byl také větší oproti udávanému na štítku. Pro navážku 100 g mletou po dobu 10 min ve vibračním mlýnu byla také vypočtena celková spotřebovaná energie a měrná spotřeba mlecí energie (tabulka 15). Reálná měrná spotřeba mlecí energie byla o 0,75 kWh·kg^{-1} větší než vypočtená z údaje uvedeného na štítku elektromotoru.

Tabulka 15: Naměřený proud a napětí, vypočtené příkony a energie mletí 10 min ve vibračním mlýnu

Navážka [g]	I_1 [A]	I_2 [A]	I_3 [A]	I [A]	U [V]	$\cos\varphi$ [–]	P [kW]	Celková energie [kWh]	Měrná mlecí energie [kWh·kg^{-1}]
0	3,02	2,87	3,01	5,14	234		1,562	–	–
100	3,02	2,82	2,99	5,10	234	0,75	1,550	0,26	2,58
200	2,97	2,78	2,95	5,03	233		1,521	–	–

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zkoumat vliv mletí na vlastnosti vápence. Pro mletí byly použity 3 vzorky vápenců odebraných v lomech společnosti Kalcit, s.r.o. K mletí byl používán vibrační a kulový mlýn. V těchto mlýnech bylo prováděno suché mletí bez použití povrchově aktivních látek. Pomleté vzorky byly analyzovány pomocí metod sítové analýzy, laserové difrakční analýzy, rastrovací elektronové mikroskopie, práškové rentgenové difrakční analýzy a rentgenové fluorescenční analýzy.

U všech rozdrcených vápenců byla provedena sítová analýza, z jejíchž výsledků bylo patrné, že všechny vápence měly po rozdrcení stejnou distribuci velikostí částic. Jednotlivé frakce byly poté podrobeny analýze chemického složení pomocí XRF. Nejčistší byl vápenec č. 3 a nejvíce znečištěný byl vápenec č. 2. U jednotlivých frakcích vápence č. 1 byl pozorován nárůst znečištění oxidem křemičitým u nejjemnějších frakcí.

Pro následné mletí byla použita frakce 1–2 mm získaná sítováním vápenců. Velikost částic pomletých vápenců byla stanovena laserovou difrakční analýzou. Mletím navážky 100 g vápence č. 1 ve vibračním mlýnu byla získána závislost velikosti částic na době mletí. Z této závislosti bylo zjištěno, že při 30 min mletí bylo dosaženo hraniční velikosti částic d_{50} 1,44 μm. Delší dobou mletí bylo dosaženo rovnováhy mezi zmenšováním a aglomerací částic, takže se částice dále výrazně nezmenšovaly. Pro hraniční velikost částic byl vypočítán stupeň zdrobnění vibračního mlýnu 259,4. Stejným způsobem byla určena i hraniční velikost částic navážky 1,7 kg mleté v kulovém mlýnu. U kulového mlýnu bylo hraniční velikosti d_{50} 1,71 μm dosaženo za 7 h mletí a stupeň zdrobnění tohoto mlýnu pro hraniční velikost částic byl 194,2. Z toho vyplývá, že mletí bylo účinnější ve vibračním mlýnu, protože měl větší stupeň zdrobnění. Mletím navážky 100 g 60 min s ochlazováním mlecí tablety po 10 min bylo dosaženo pouze stejné velikosti částic jako u mletí po dobu 10 min, protože vkládaná energie byla spotřebována na opětovné zahřátí mlecí tablety a mlecích těles místo na mletí. Z porovnání mletí různého množství navážky bylo zjištěno, že nejlepších výsledků bylo dosaženo mletím navážky 100 g. Při navážce 150 g nedocházelo k tak výraznému zmenšení částic a při navážce 200 g byla mlecí tableta již přeplněná a mletí probíhalo špatně. Z porovnání granulometrických křivek všech vápenců bylo možné předpokládat, že vápence č. 1 a 3 měly podobnou melitelnost, kdežto melitelnost vápence č. 2 se od nich lišila.

Ze snímků pořízených pomocí SEM byl vyhodnocen tvar částic. Vápenec mletý v kulovém mlýnu měl větší podíl částic kulového tvaru, zatímco vápenec mletý ve vibračním mlýnu měl částice nepravidelných tvarů. Tento odlišný tvar částic byl způsoben rozdílným typem namáhání v jednotlivých mlýnech a různým typem kontaktu mlecích těles. V kulovém mlýnu docházelo především k bodovému styku mlecích těles se stěnou bubnu, zatímco ve vibračním mlýnu docházelo k plošnému styku mlecích těles se stěnou mlecí tablety. S přibývajícím časem mletí bylo možné na snímcích také pozorovat aglomeraci jemnějších částeček.

Práškovou difrakční analýzou bylo zjištěno, že všechny vápence byly vysoce krystalické a tvořené klencovým kalcitem. U pomletých vzorků byla také sledována velikost krystalitů. U všech způsobů mletí docházelo s delší dobou mletí ke zmenšování velikosti krystalitů, a to i když se velikost částic vlivem aglomerace již nezmenšovala. To bylo dáno tím, že krystality byly neustále namáhány, čímž byly rozrušovány. Byla také pozorována přednostní orientace štěpení rovin, kdy u vibračního mlýnu se přednostně štěpila rovina (0 0 6) a u kulového mlýnu roviny (2 0 2) a (1 1 0). Rozdílné přednostní štěpení u různých mlýnu bylo dáno tím, že v každém mlýnu docházelo k jinému uspořádání krystalitů během mletí a k jinému typu namáhání tohoto uspořádání.

Množství energie bylo vypočítáno z příkonů uvedených na štítcích elektromotorů. Výpočty potřebného množství energie na pomletí vápence bylo zjištěno, že k pomletí částic na stejnou velikost je potřeba méně měrné mlecí energie u vibračního mlýnu. U kulového mlýnu je potřeba až trojnásobné množství měrné mlecí energie a také toto mletí je více časově náročné. U vibračního mlýnu byly naměřeny skutečné hodnoty proudů a napětí, z nichž byl vypočten skutečný příkon, který byl větší než udával štítek elektromotoru.

Z výsledků je patrné, že suché mletí je limitováno hraniční velikostí zrn. Dosažením této hranice se pokračujícím mletím velikost částic již nezmenšuje a další vynaložená energie je tedy ztrátová. U dalších prací s cílem dosáhnout menších částic a rychlejšího semletí na menší velikosti je tedy nutné použít vhodné povrchově aktivní látky. Tyto látky by zabraňovaly aglomeraci částic, čímž by bylo dosaženo částic menších rozměrů a také by bylo dosaženo menší energetické náročnosti mlecího procesu.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] BRADY, George S. a Alan EARNSHAW. *Materials handbook: an encyclopedia of managers, technical professionals, purchasing and production managers, technicians, and supervisors*. 14th ed. New York: McGraw-Hill, c1997. ISBN 00-700-7084-9.

[2] GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9.

[3] DUDEK, Arnošt, Miloš SUK a Miroslav MALKOVSKÝ. *Atlas hornin*. 2. vyd. Praha: Academia, 1984.

[4] HEJTMAN, Bohuslav. *Petrografie*. 3. oprav. vyd. Praha: SNTL, 1981, 261 s.

[5] HLADIL, Jindřich. *Karbonátová sedimentární tělesa*. Brno: Masarykova univerzita, 1996. ISBN 80-210-1321-4.

[6] PETRÁNEK, Jan. *Usazené horniny: jejich složení, vznik a ložiska*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1963.

[7] ANTOŠ, Petr, Barbora ANTOŠOVÁ, Petr KOUTNÍK, Petr RYŠÁNEK, Jiří ČMELÍK, Pavlína HÁJKOVÁ, Jan PACINA a Vladimír BRŮNA. *Vápence a písky Čech, Moravy a Slezska*. V Ústí nad Labem: Univerzita J. E. Purkyně, Fakulta životního prostředí, 2015. ISBN 978-80-7414-975-7.

[8] ZIEGLER, Václav. *Základy mineralogie a petrografie pro studenty Pedagogické fakulty*. Praha: Univerzita Karlova v Praze - Pedagogická fakulta, 2003. ISBN 80-729-0111-7.

[9] MATTHES, Siegfried. *Mineralogie: eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde : mit 42 Tabellen*. 6. vydání. Berlín: Springer, 2001. ISBN 978-354-0674-238.

[10] PELLANT, Chris. *Horniny a minerály: obrazový průvodce k více než 500 druhů hornin a minerálů z celého světa*. Martin: Osveta, 1994. Pouhým okem. ISBN 80-217-0582-5.

[11] SEJKORA, Jiří a Jiří KOUŘIMSKÝ. *Atlas minerálů České a Slovenské republiky*. Praha: Academia, 2005. Atlas (Academia). ISBN 80-200-1317-2.

[12] SLAVÍK, František, Jaroslav KOKTA a Jiří NOVÁK. *Mineralogie*. 5. vyd. Praha: Academia, 1974, 486 s.

[13] ZAMARSKÝ, Vítězslav, Helena RACLAVSKÁ a Dalibor MATÝSEK. *Mineralogie a krystalografie pro FMMI*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, 2008. ISBN 978-80-248-1904-4.

[14] *Vápenec: katalog stavebních hmot*. Praha: Ústav normování ve stavebnictví, 1965.

[15] ZÁRUBA, Quido, Miloslav POKORNÝ a Josef VACHTL. *Základy geologie a petrografie pro stavební fakulty*. 2. přeprac. vyd. Praha: SNTL, 1972, 386 s.

[16] BUREŠ, Martin. *Technologie suchých silikátových hmot*. Praha: Silikátový svaz, 2013. ISBN 978-80-86821-70-2.

[17] PETRŽELKA, Josef a Václav HANUS. *Těžba a úprava silikátových surovin*. Praha: Silikátový svaz, 2013. ISBN 978-80-86821-71-9.

[18] SMRČEK, Antonín a František VOLDŘICH. *Sklářské suroviny*. Praha: Informatorium, 1994. Sklářská knižnice. ISBN 80-854-2747-8.

[19] Brno-Líšeň (Lesní lom). ŠTELCL, Jindřich, Václav VÁVRA a Jiří ZIMÁK. *Mineralogicko-petrografický exkurzní průvodce po území Moravy a Slezska* [online].

2006, 4. 7. 2011 [cit. 2018-02-26]. Dostupné z: http://pruvodce.geol.morava.sci.muni.cz/Brno_Lesnilom/Lesni_lom_text.htm
[20] Geologie. *AOPK ČR* [online]. [cit. 2018-02-26]. Dostupné z: http://moravskykras.ochranaprirody.cz/charakteristika-oblasti/geologie/
[21] *Kalcit* [online]. Kalcit, 2014 [cit. 2018-02-26]. Dostupné z: http://www.kalcit.cz
[22] BOROVEC, Zdeněk. *Úprava nerostných surovin*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1990, 250 s. ISBN 80-7066-221-2.
[23] DINTER, Oskar. *Drcení a mletí nerostných surovin*. Praha: SNTL, 1984, 241 s.
[24] DINTER, Oskar. *Úprava nerostných surovin*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1957, 476 s. Řada báňské literatury.
[25] FRONĚK, Roman. *Technologie mletí v cementárnách*. Praha: SNTL, 1987, 156 s.
[26] ŠPALDON, František. *Úprava nerastných surovín*. Bratislava: Alfa, 1986, 484 s.
[27] SLIVKA, Vladimír. *Těžba a úprava silikátových surovin*. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903-1130-X.
[28] HERAINOVÁ, Marcela. *Keramické suroviny a jejich úprava*. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903-1132-6.
[29] UÇURUM, Metın, Ömer GÜLEÇ a Murat CINGITAŞ. Wet Grindability of Calcite to Ultra-Fine Sizes in Conventional Ball Mill. *Particulate Science and Technology*. 2015, 33(4), 342-348. DOI: 10.1080/02726351.2014.970313. ISSN 0272-6351. Dostupné také z: http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02726351.2014.970313
[30] LI, Tiantian, Fengfeng SUI, Fuchun LI, Yuanfeng CAI a Zhangdong JIN. Effects of dry grinding on the structure and granularity of calcite and its polymorphic transformation into aragonite. *Powder Technology*. 2014, 254, 338-343. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.01.043. ISSN 00325910. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591014000527
[31] ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
[32] PABST, Willi a Eva GREGOROVÁ. *Charakterizace částic a částicových soustav* [online]. Praha: VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2018-03-26]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS%20_Czech%20version_.pdf
[33] VŠIANSKÝ, Dalibor. *Stanovení velikosti krystalitů – metodika a aplikace v praxi*. Keramický zpravodaj [online]. 2013, 29(3–4), 5–10 [cit. 2018-03-29]. ISSN 1210-2520. Dostupné z: http://www.silis.cz/online/keramicky-zpravodaj-03-04-2013/index.html#/1/zoomed
[34] CHVÁTAL, Marek. *Úvod do mineralogické krystalografie*. Chrudim: Vodní zdroje Chrudim, 2013. ISBN 978-80-905154-7-5.
[35] HOUSECROFT, Catherine E. a A. G. SHARPE. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
[36] MESTEK, Oto. *Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru: pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2010 [cit. 2018-05-13]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_XRF_2010.pdf

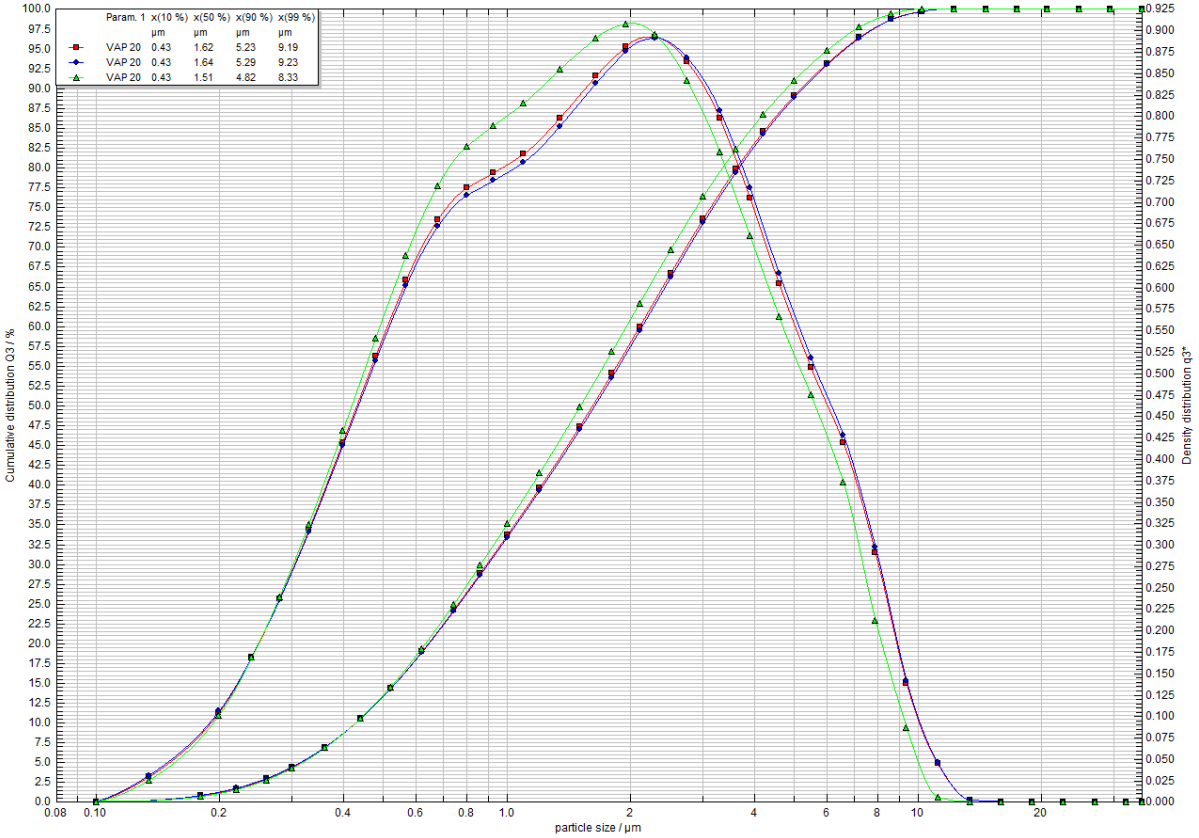
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

d_t	velikost částic, když t % částic je menších než tato velikost
d_{99}	velikost částic, když 99 % částic je menších než tato velikost
d_{90}	velikost částic, když 90 % částic je menších než tato velikost
d_{50}	velikost částic, když 50 % částic je menších než tato velikost
d_{10}	velikost částic, když 10 % částic je menších než tato velikost
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
XRF	rentgenová fluorescenční analýza
XRD	rentgenová difrakční analáza

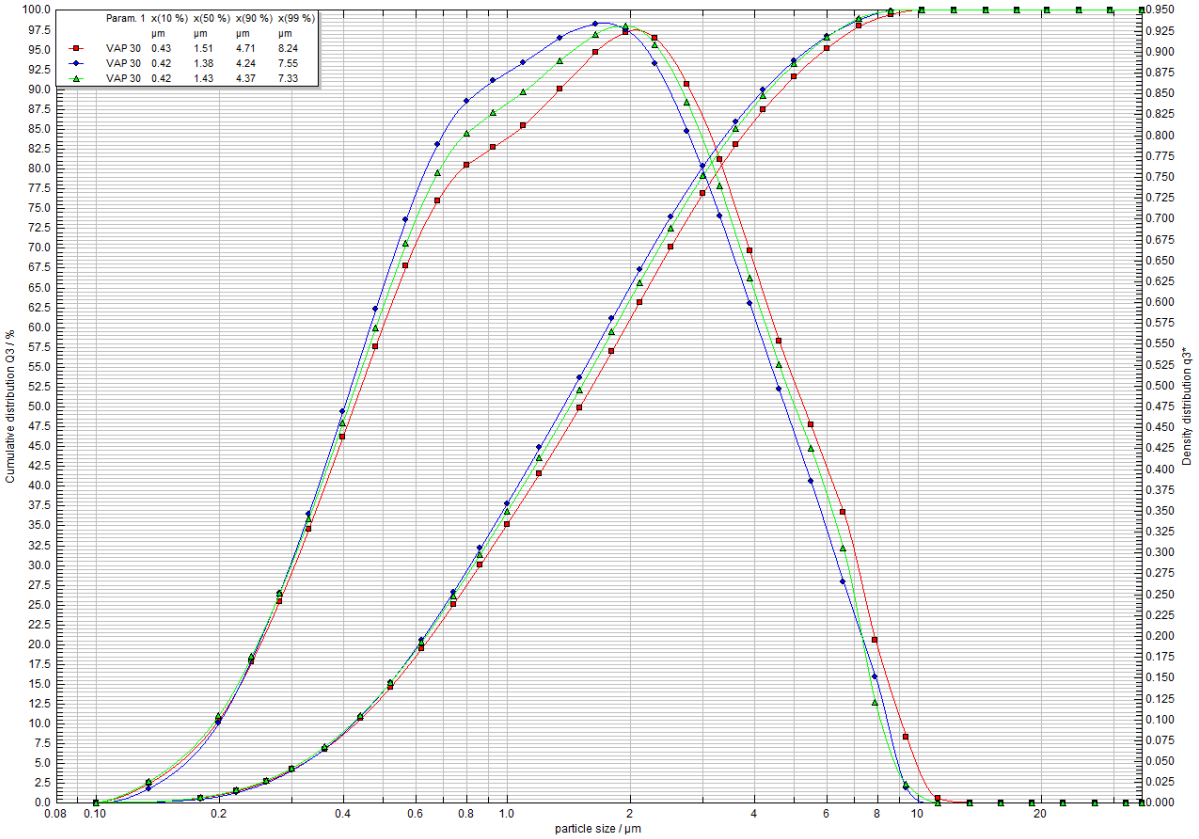
SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 20 min 60
Příloha 2: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 30 min 60
Příloha 3: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 40 min 61
Příloha 4: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 50 min 61
Příloha 5: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 60 min s ochlazováním každých 10 min 62
Příloha 6: Granulometrické křivky mletí navážky 150 g vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 60 min..... 62
Příloha 7: Granulometrické křivky mletí navážky 150 g vápence č. 2 ve vibračním mlýnu 60 min..... 63
Příloha 8: Granulometrické křivky mletí navážky 150 g vápence č. 3 ve vibračním mlýnu 60 min..... 63
Příloha 9: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 2 h 64
Příloha 10: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 3 h 64
Příloha 11: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 4 h 65
Příloha 12: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 5 h 65
Příloha 13: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 6 h 66
Příloha 14: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 7 h 66
Příloha 15: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 8 h 67
Příloha 16: Snímek vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu 20 min..... 67
Příloha 17: Snímek vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu 30 min..... 68
Příloha 18: Snímek vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu 40 min..... 68
Příloha 19: Snímek vápence č. 2 mletého ve vibračním mlýnu 60 min..... 69
Příloha 20: Snímek vápence č. 3 mletého ve vibračním mlýnu 60 min..... 69
Příloha 21: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 2 h 70
Příloha 22: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 3 h 70
Příloha 23: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 4 h 71
Příloha 24: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 5 h 71
Příloha 25: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 6 h 72
Příloha 26: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 8 h 72
Příloha 27: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 7 h (s menším přiblížením)..... 73

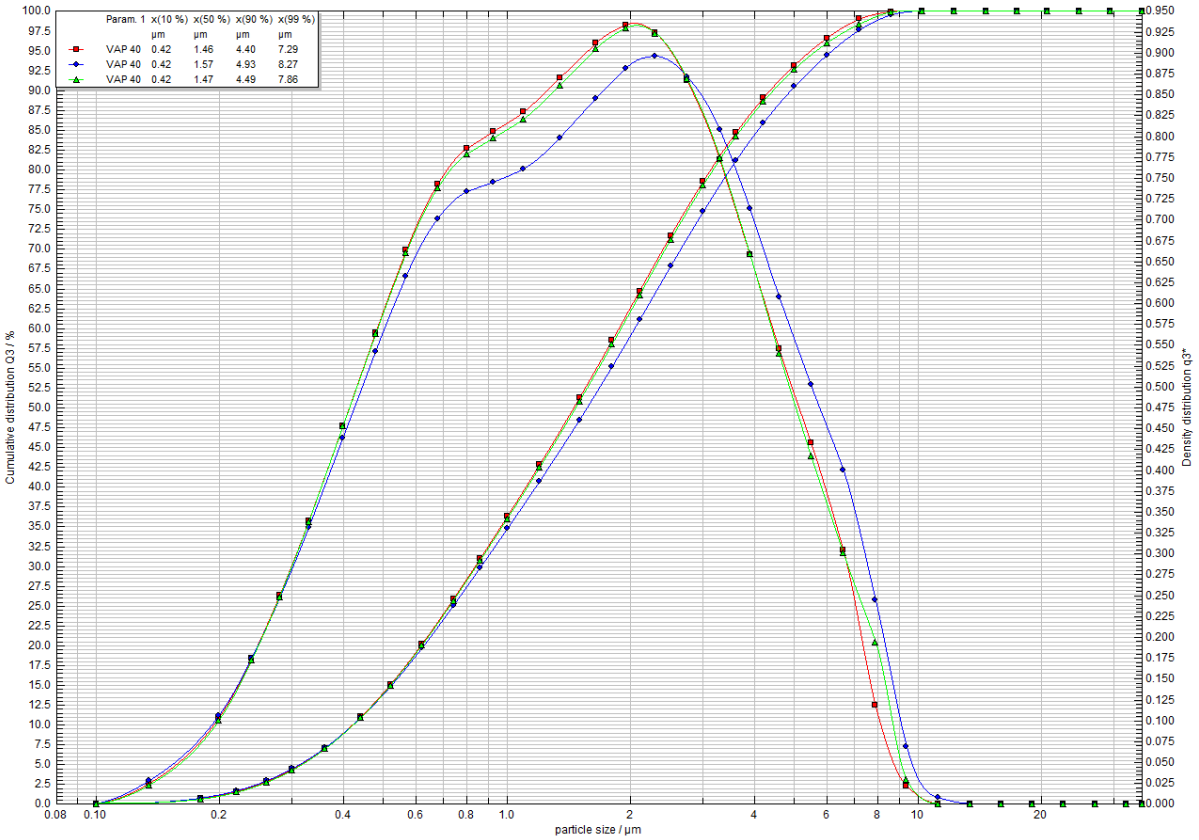
PŘÍLOHY



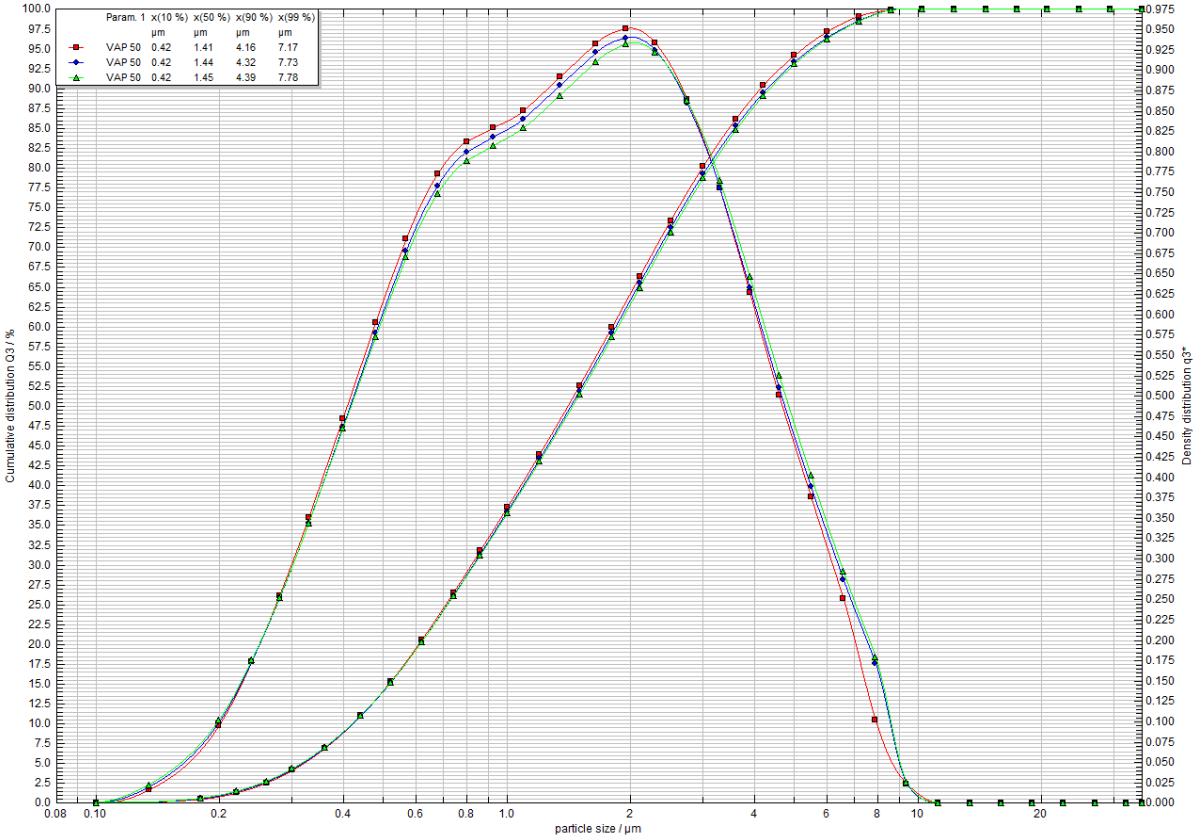
Příloha 1: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 20 min



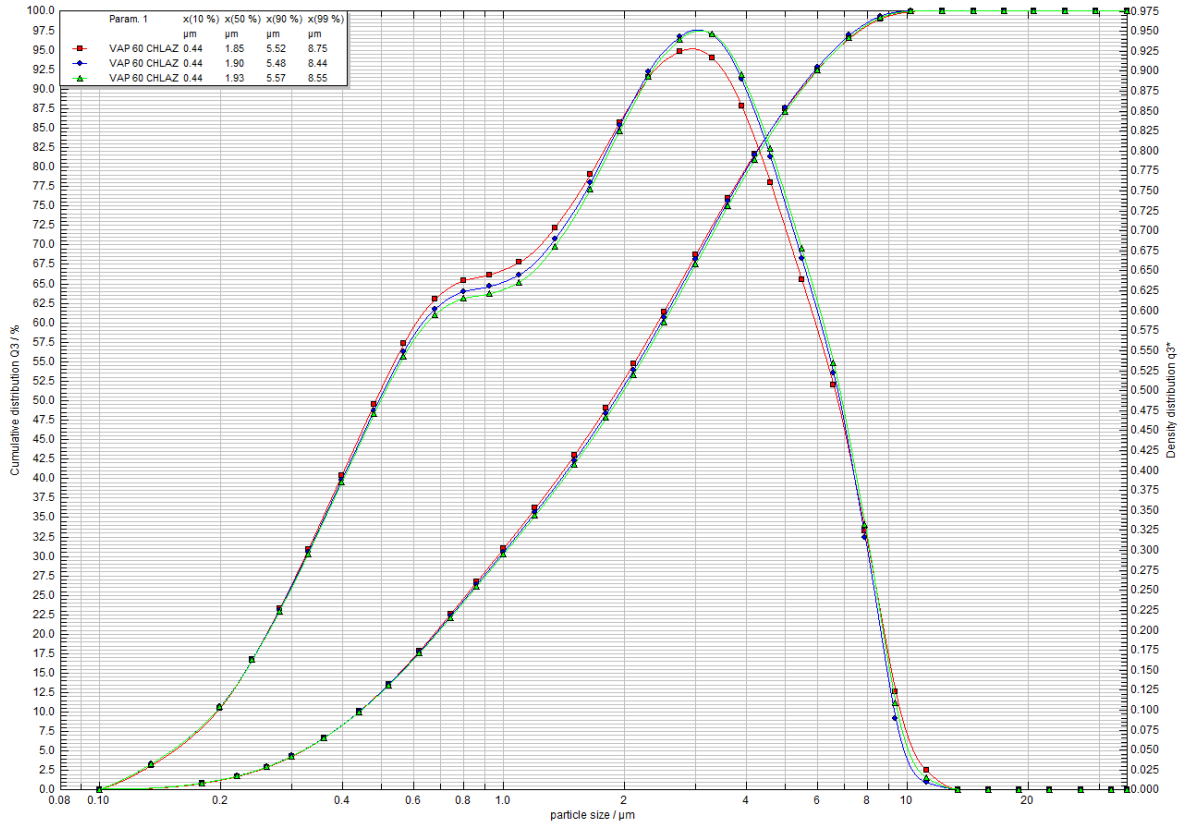
Příloha 2: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 30 min



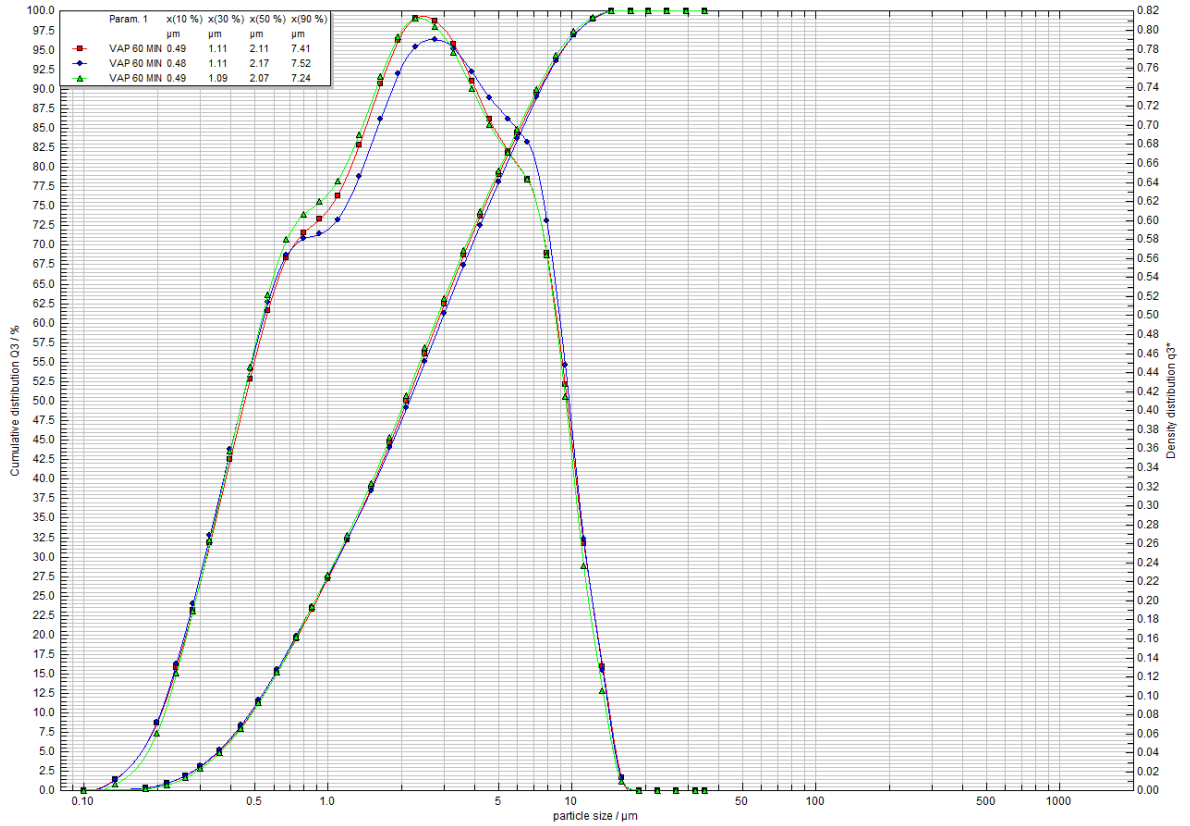
Příloha 3: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 40 min (ve vyhodnocení bez modrých dat)



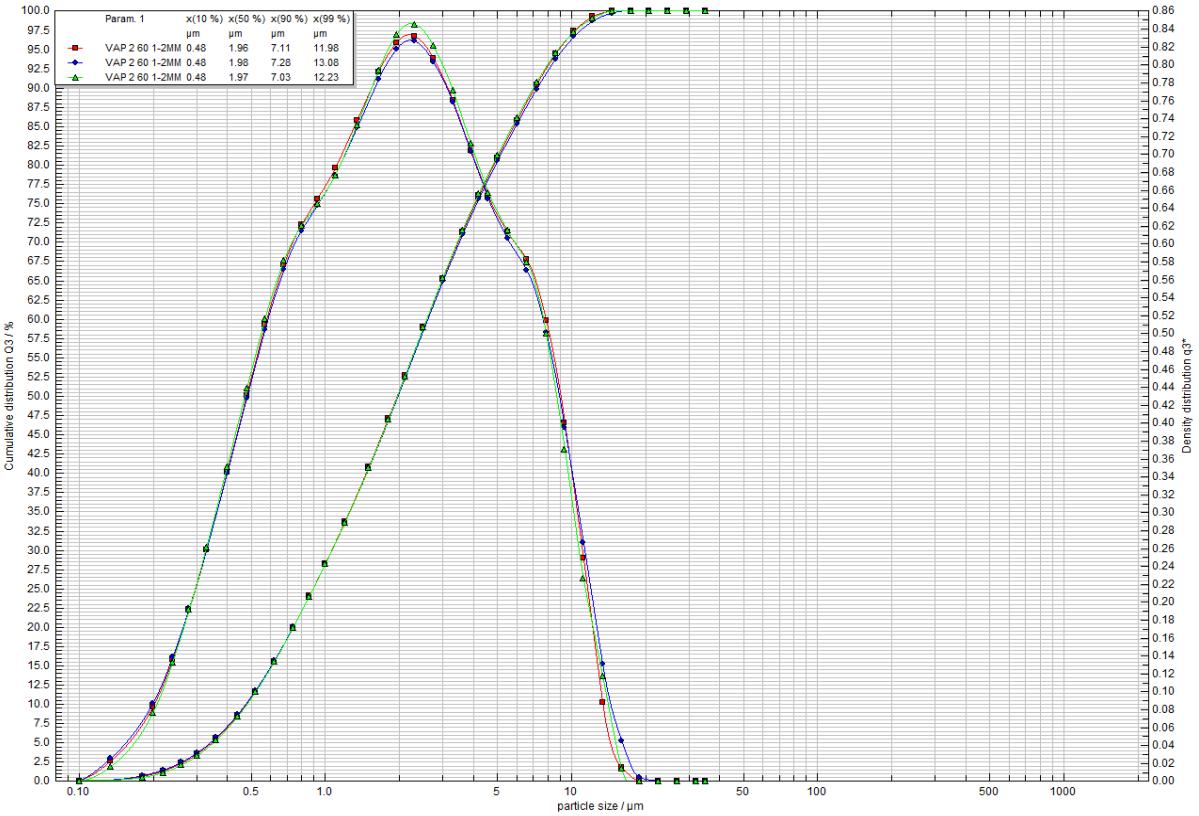
Příloha 4: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 50 min



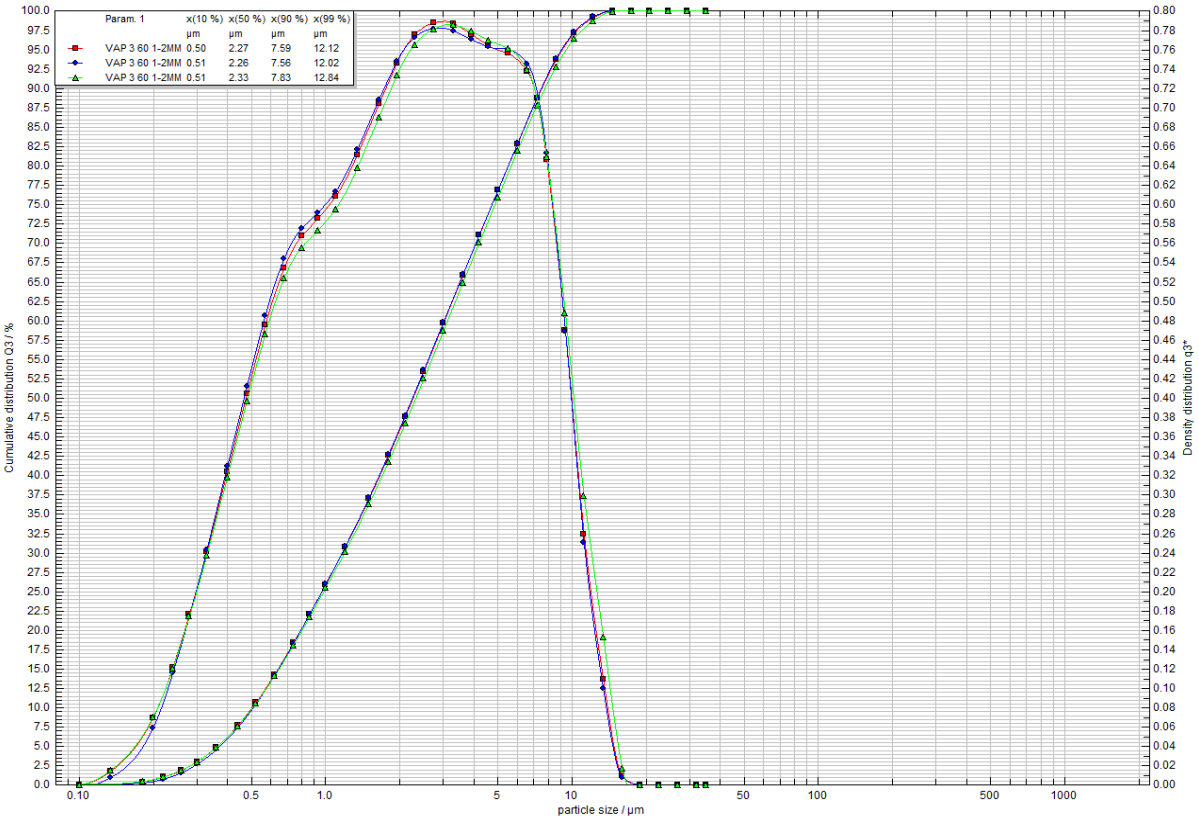
Příloha 5: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 60 min s ochlazováním každých 10 min



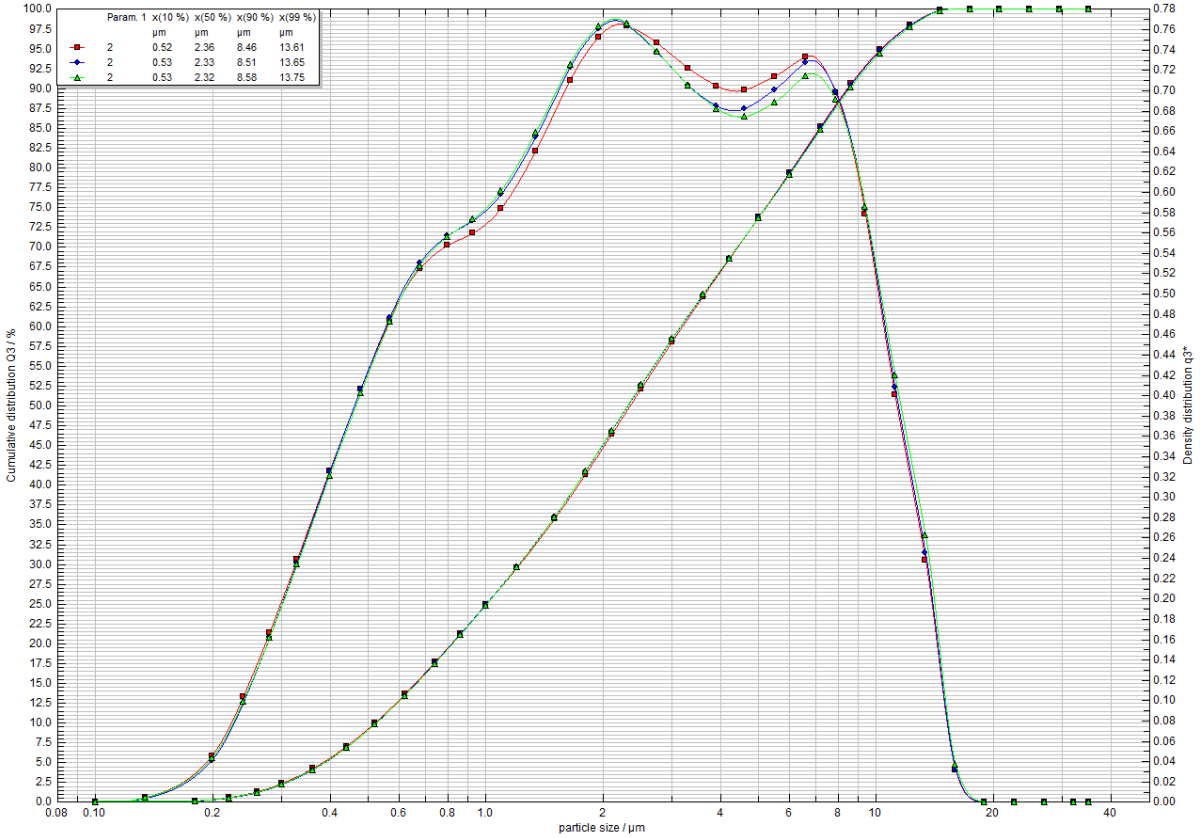
Příloha 6: Granulometrické křivky mletí navážky 150 g vápence č. 1 ve vibračním mlýnu 60 min (ve vyhodnocení bez modrých dat)



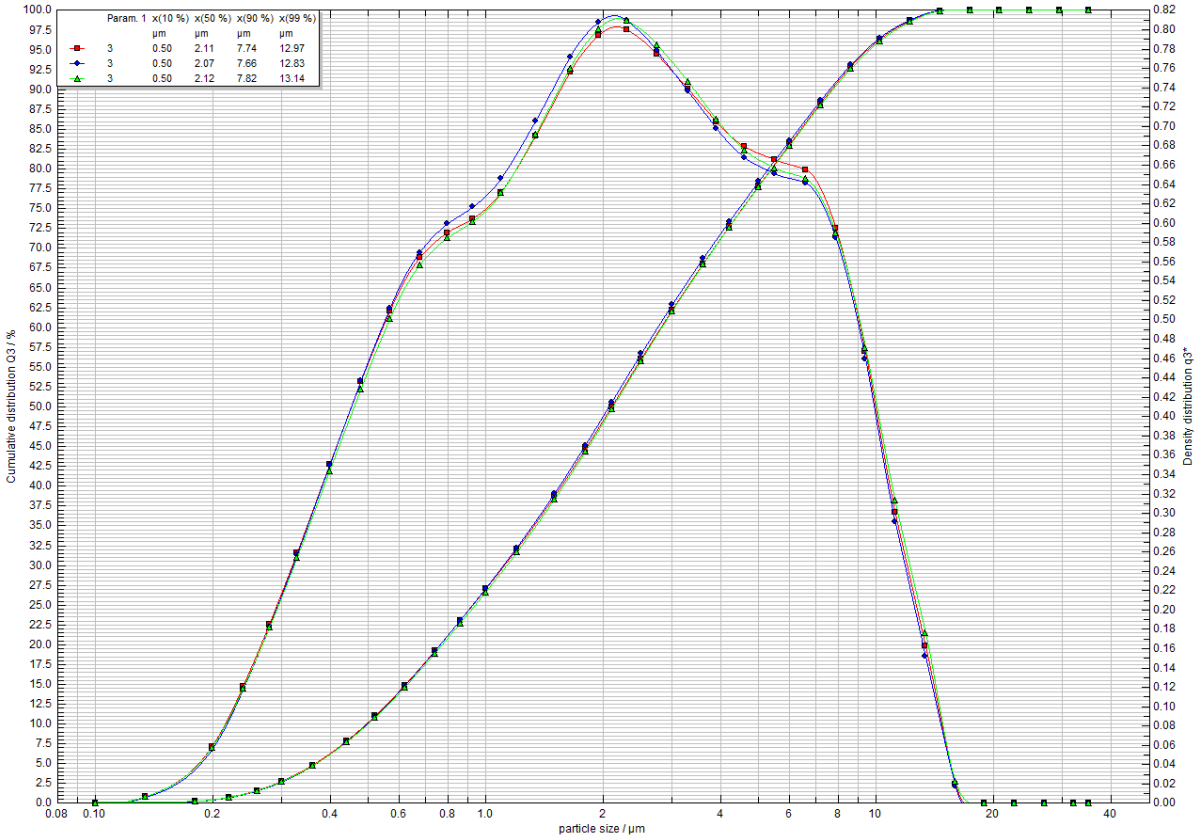
Příloha 7: Granulometrické křivky mletí navážky 150 g vápence č. 2 ve vibračním mlýnu 60 min



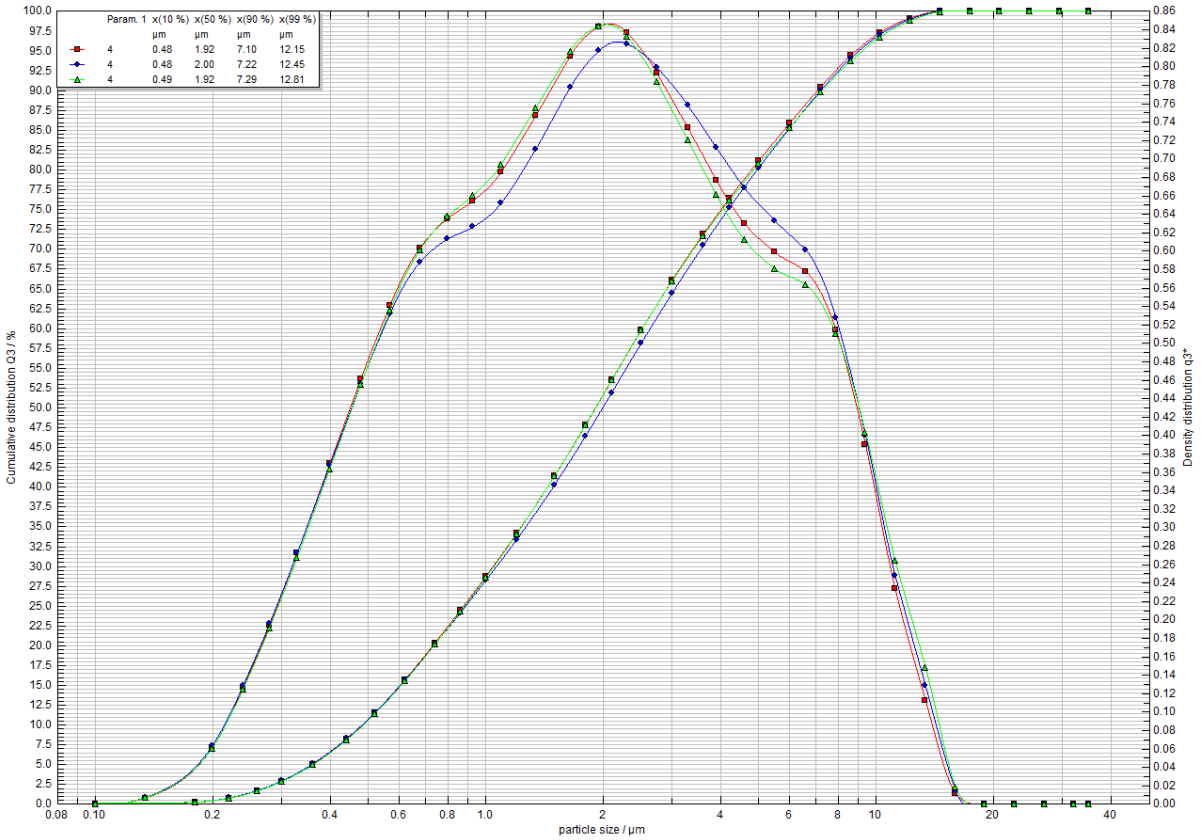
Příloha 8: Granulometrické křivky mletí navážky 150 g vápence č. 3 ve vibračním mlýnu 60 min (ve vyhodnocení bez zelených dat)



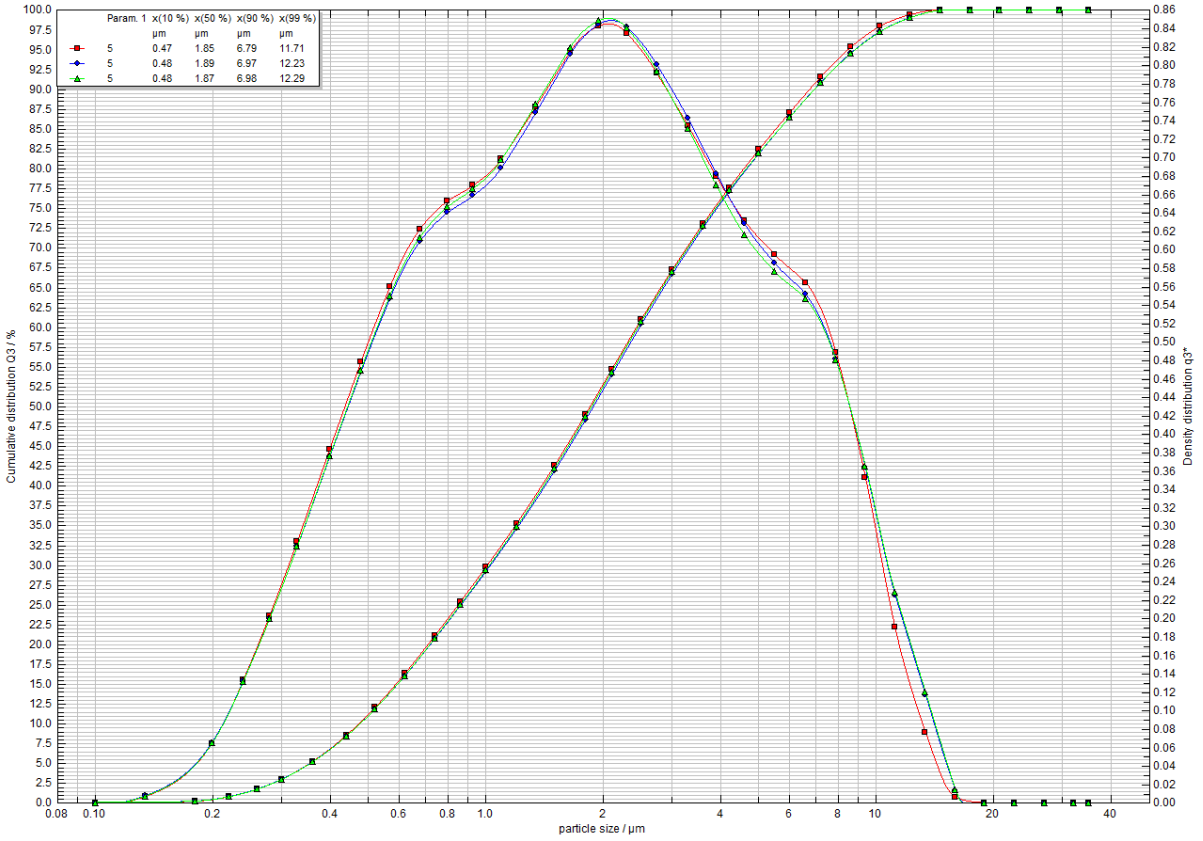
Příloha 9: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 2 h



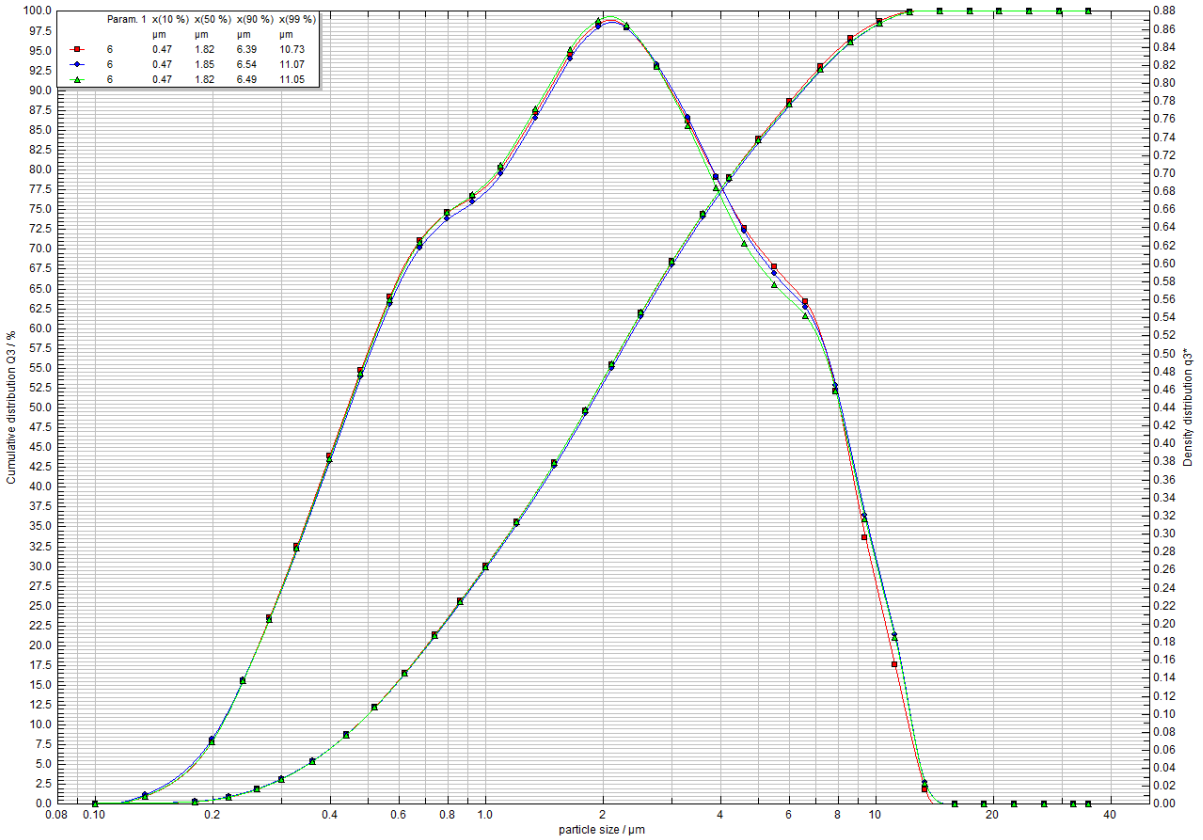
Příloha 10: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 3 h



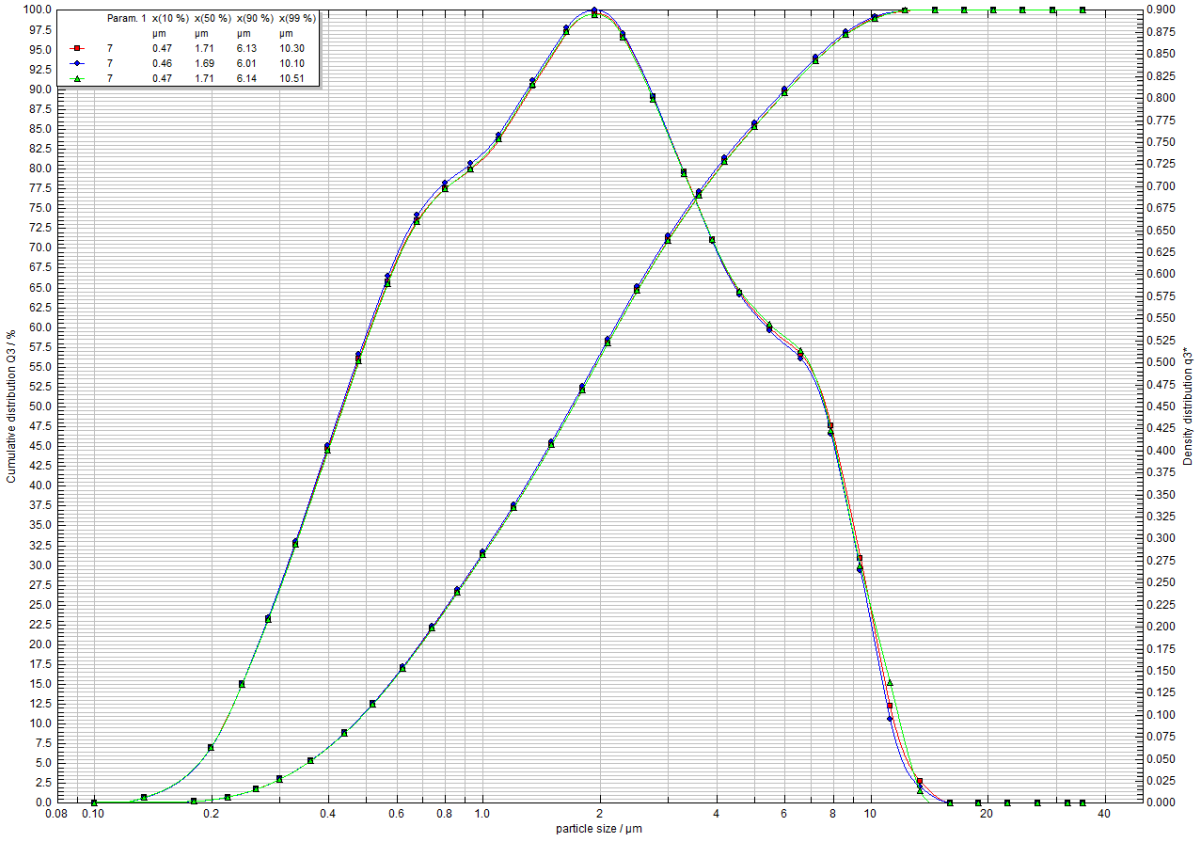
Příloha 11: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 4 h



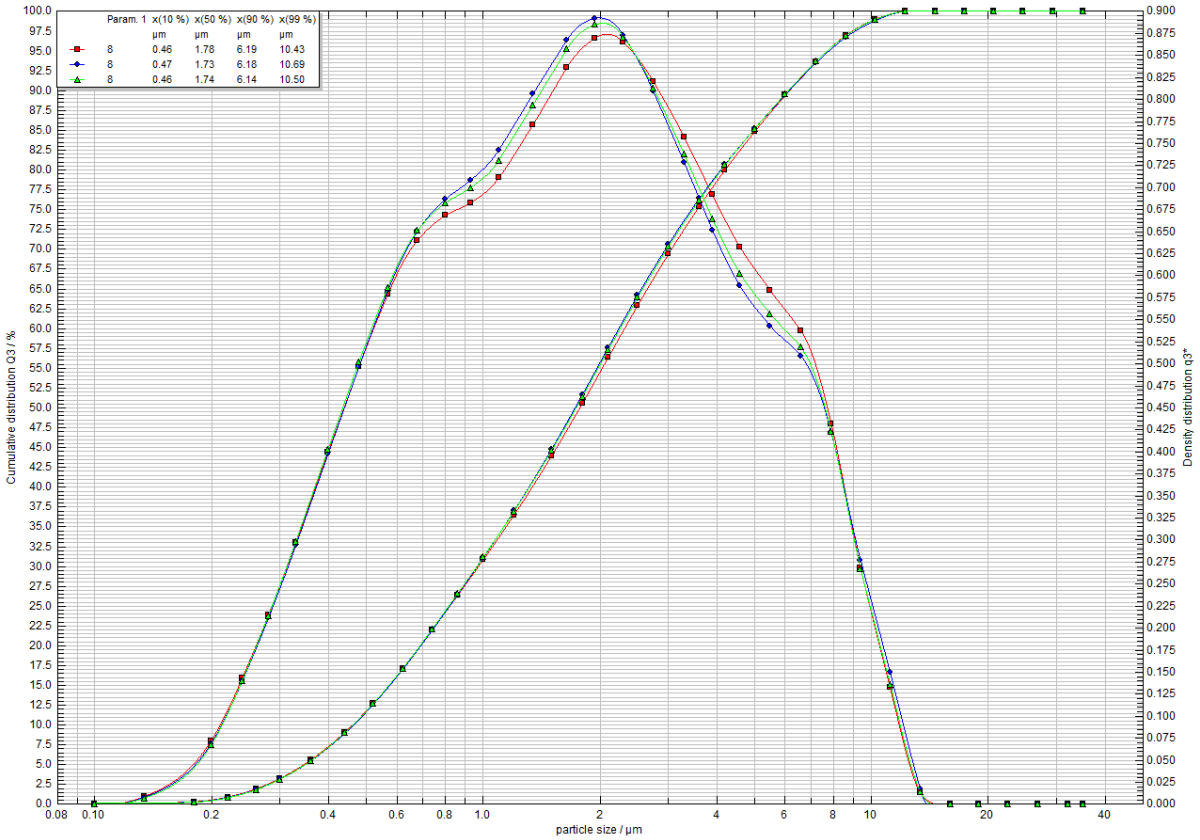
Příloha 12: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 5 h



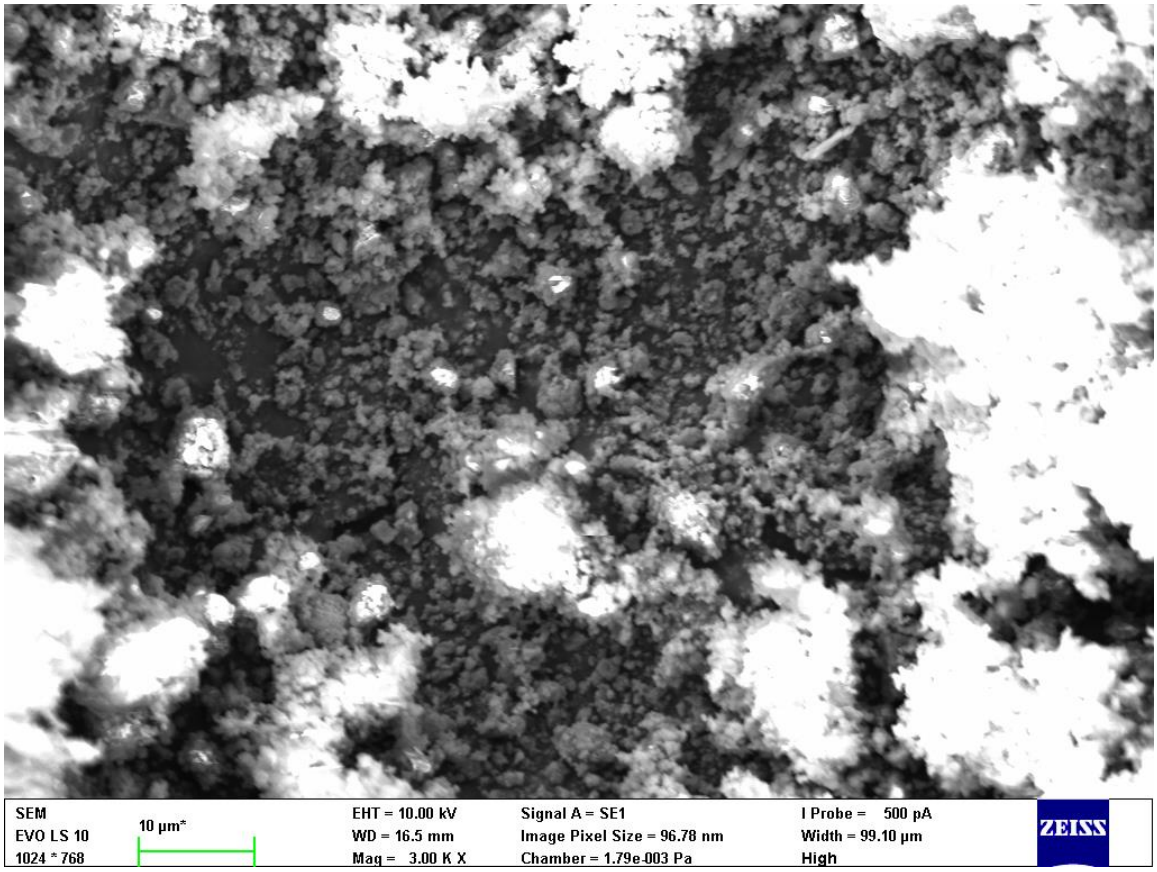
Příloha 13: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 6 h



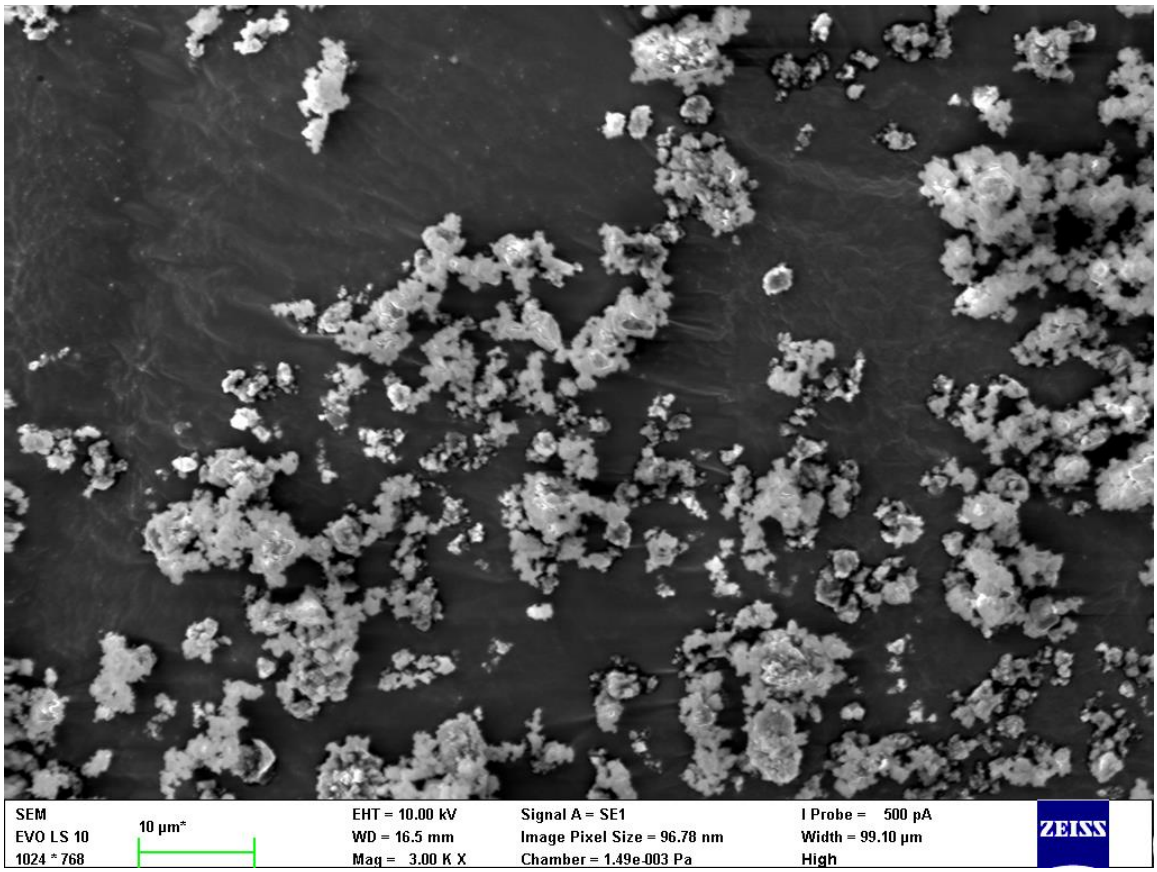
Příloha 14: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 7 h



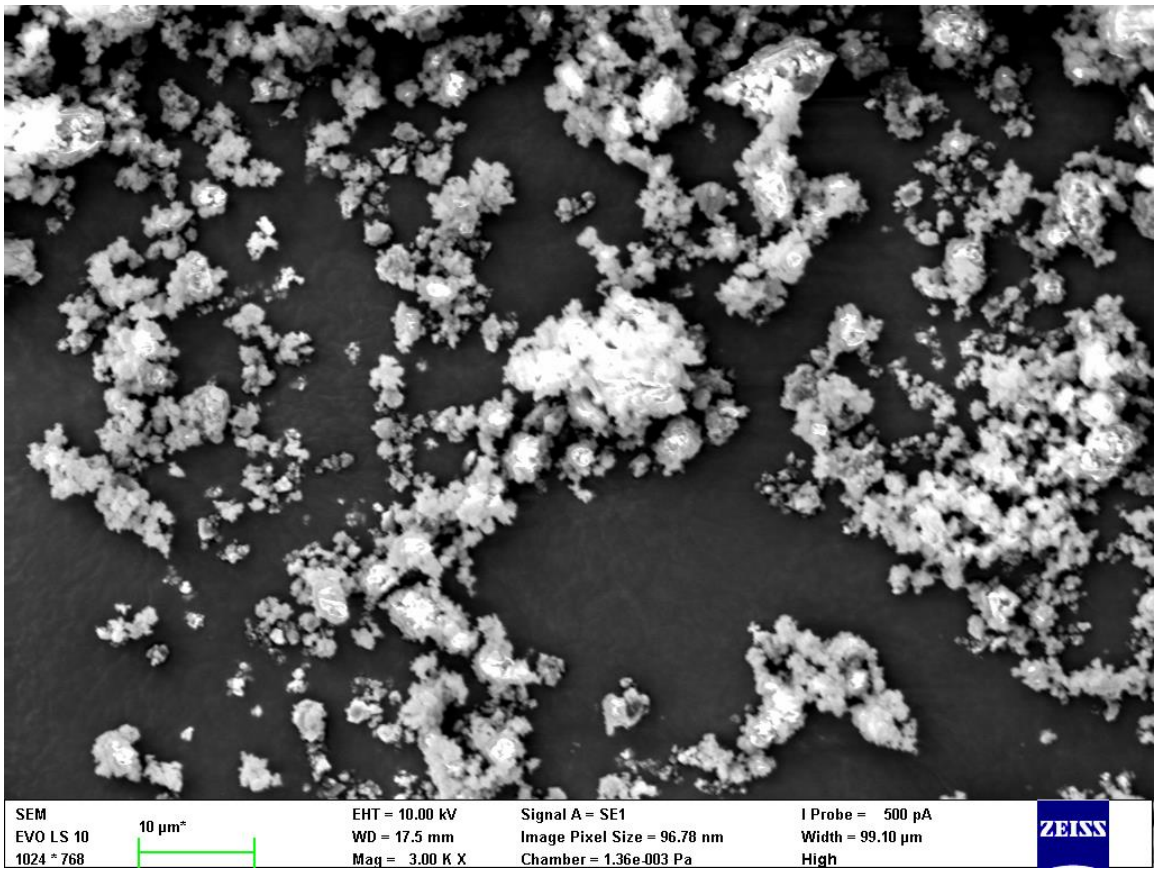
Příloha 15: Granulometrické křivky mletí vápence č. 1 v kulovém mlýnu 8 h



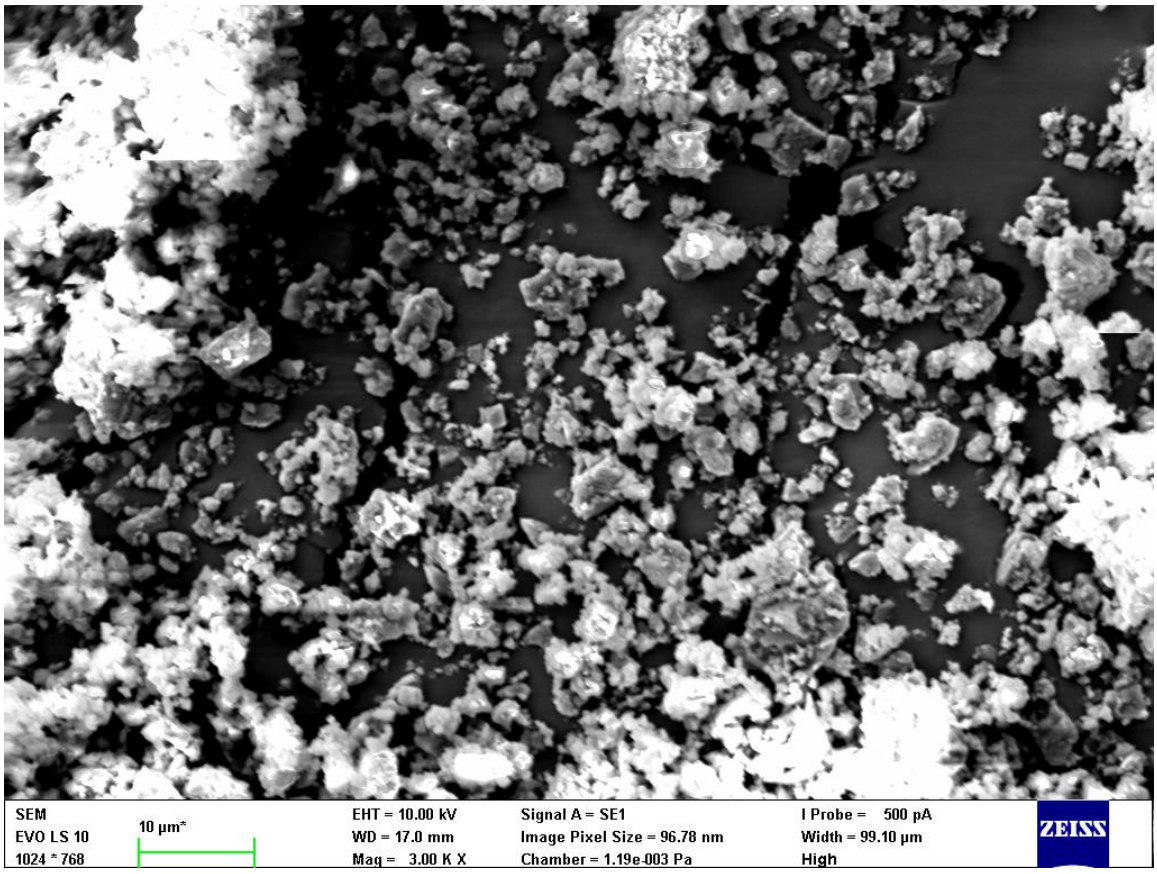
Příloha 16: Snímek vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu 20 min



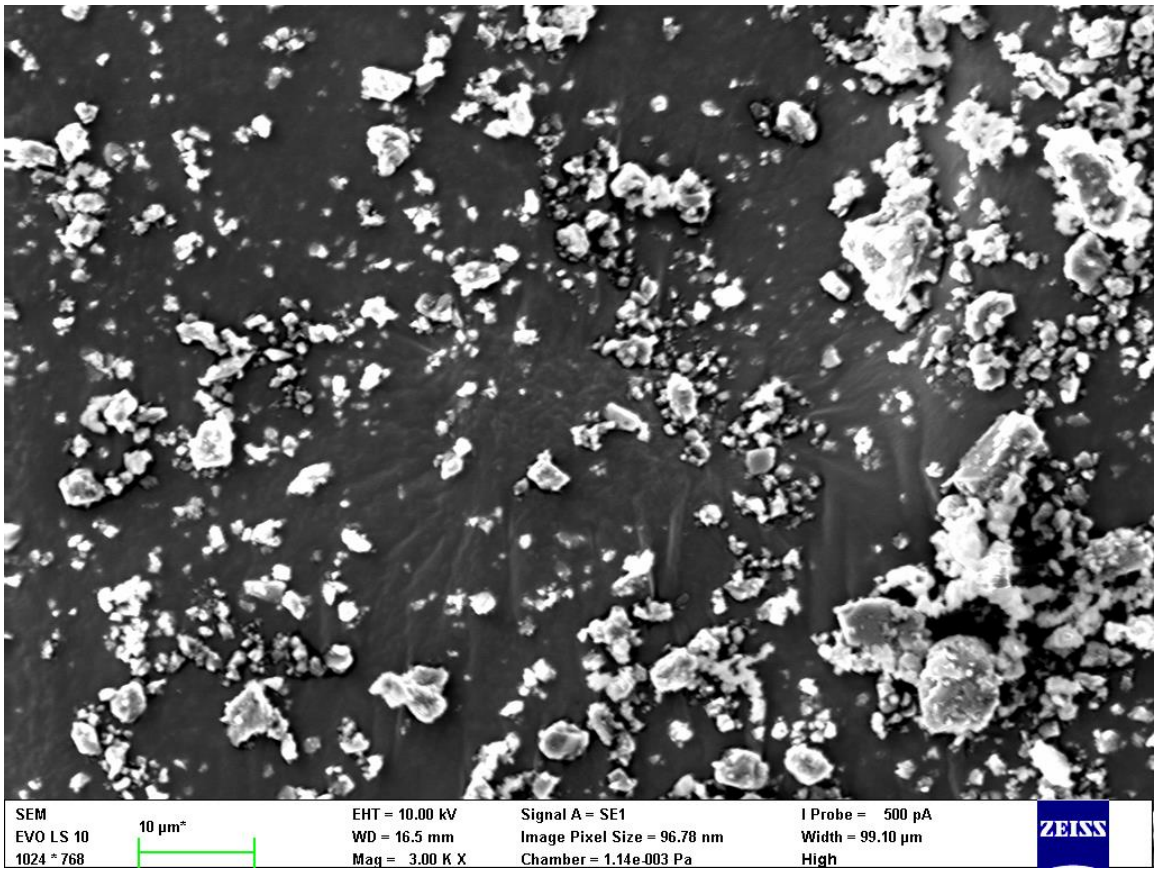
Příloha 17: Snímek vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu 30 min



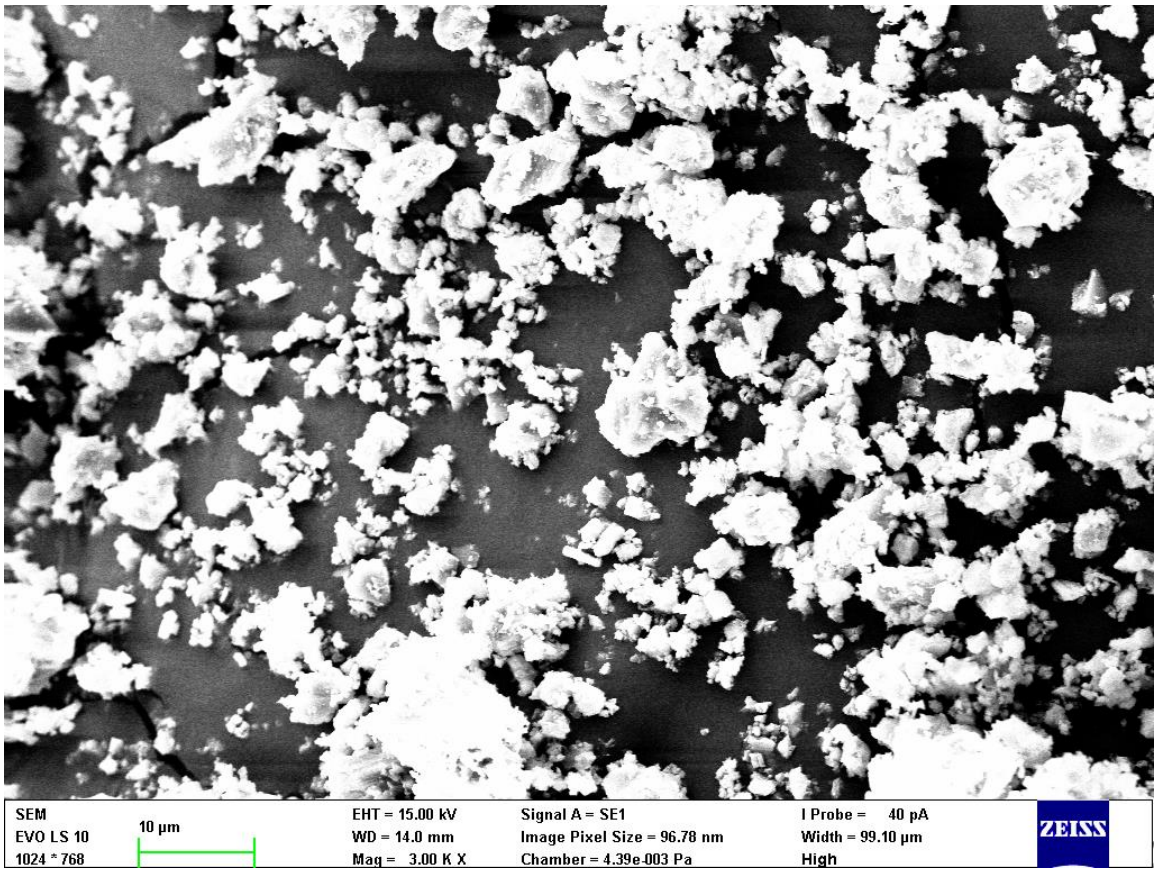
Příloha 18: Snímek vápence č. 1 mletého ve vibračním mlýnu 40 min



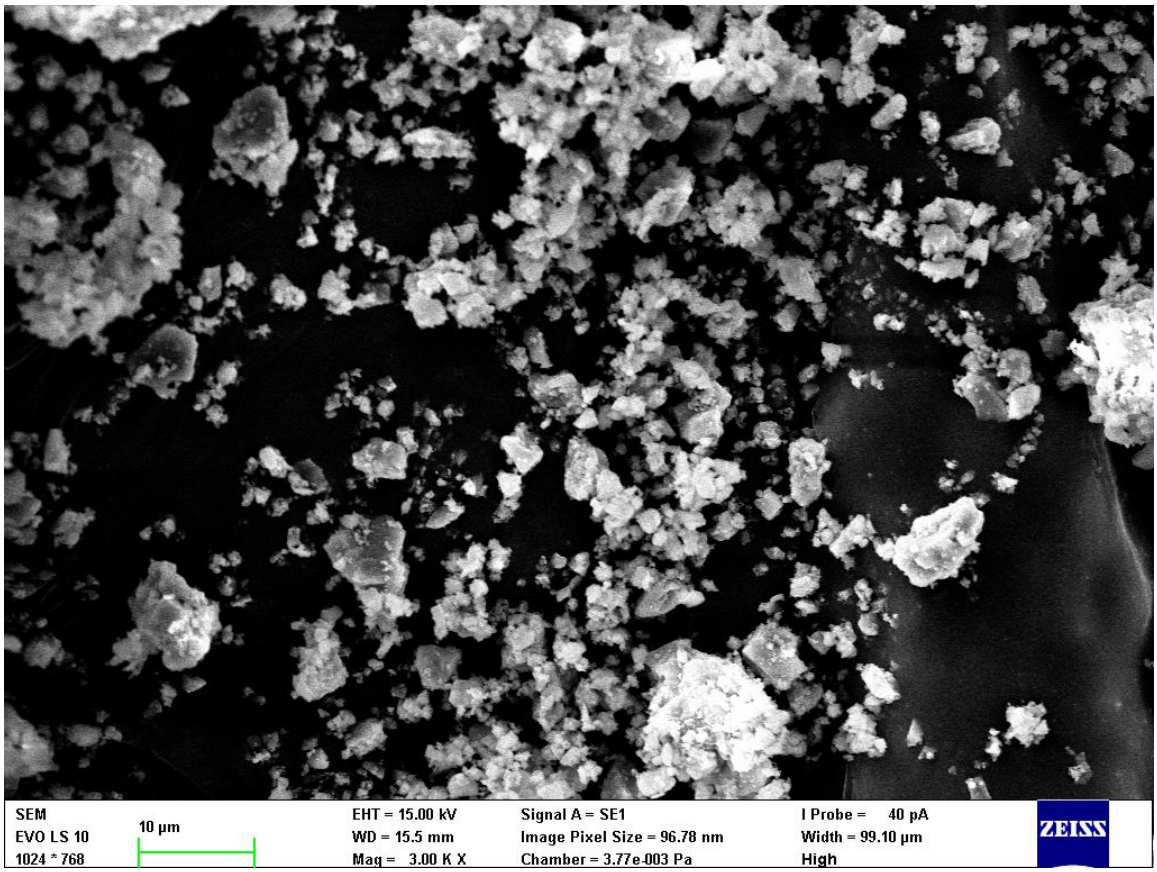
Příloha 19: Snímek vápence č. 2 mletého ve vibračním mlýnu 60 min



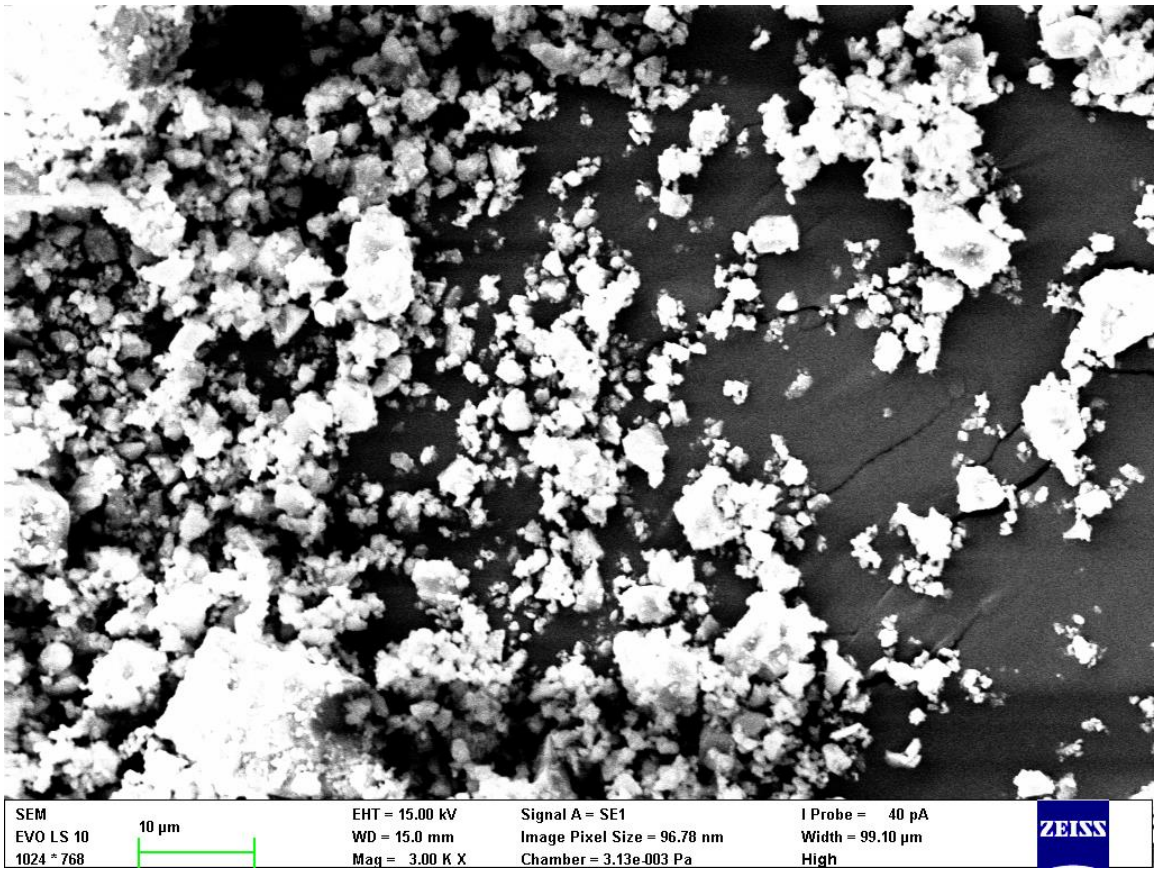
Příloha 20: Snímek vápence č. 3 mletého ve vibračním mlýnu 60 min



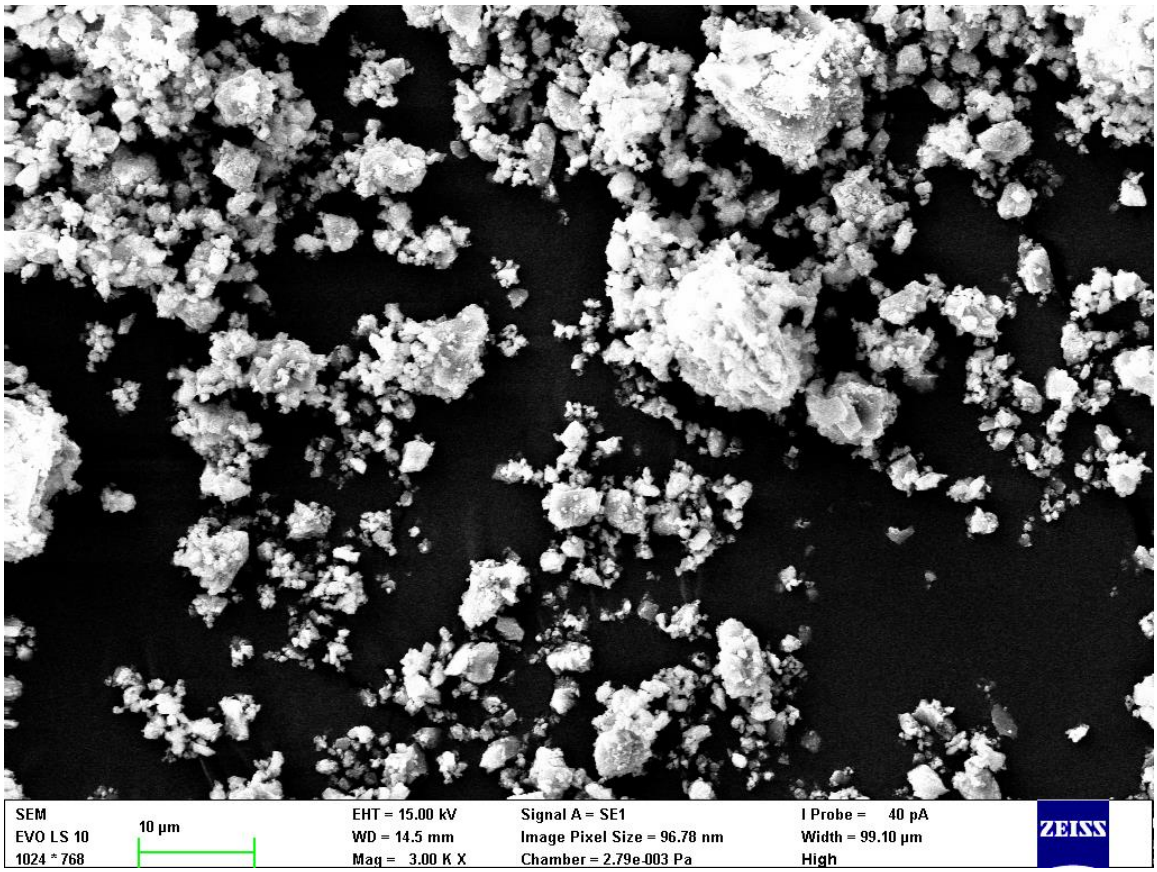
Příloha 21: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 2 h



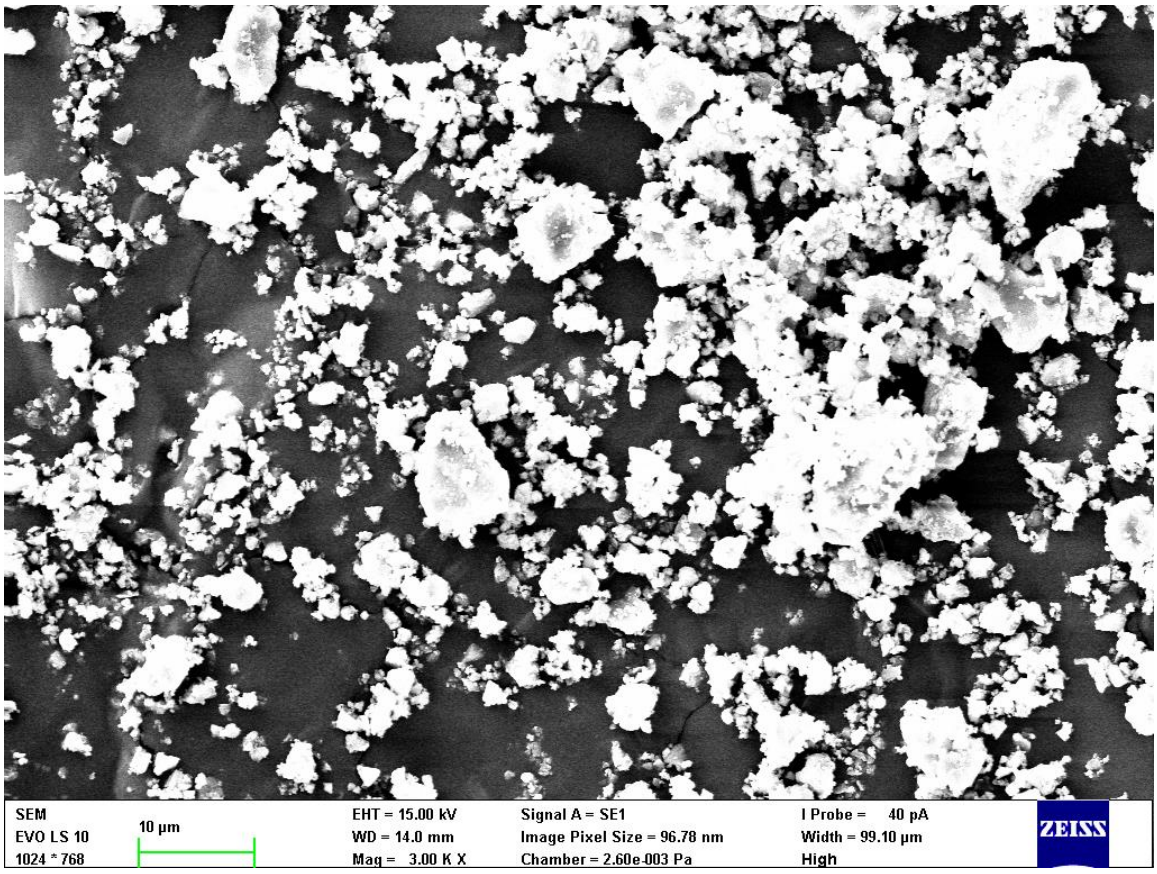
Příloha 22: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 3 h



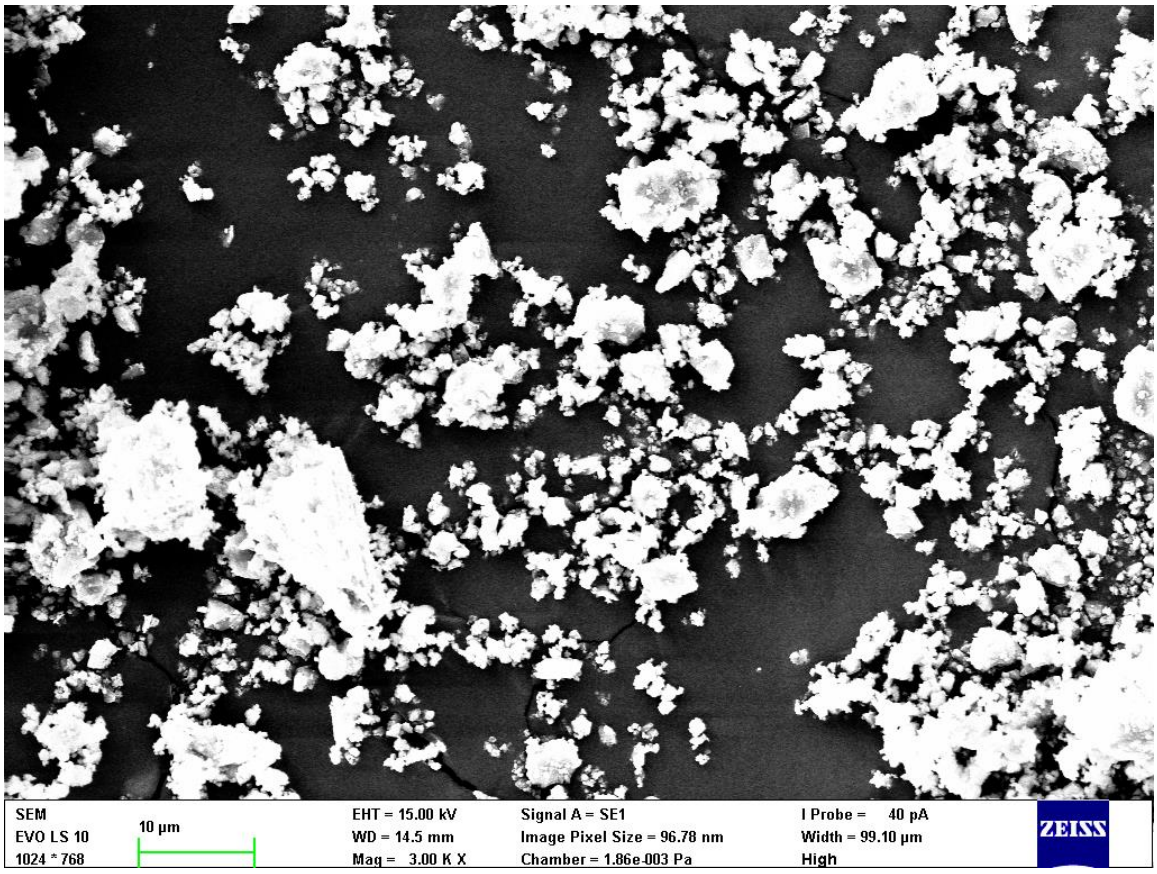
Příloha 23: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 4 h



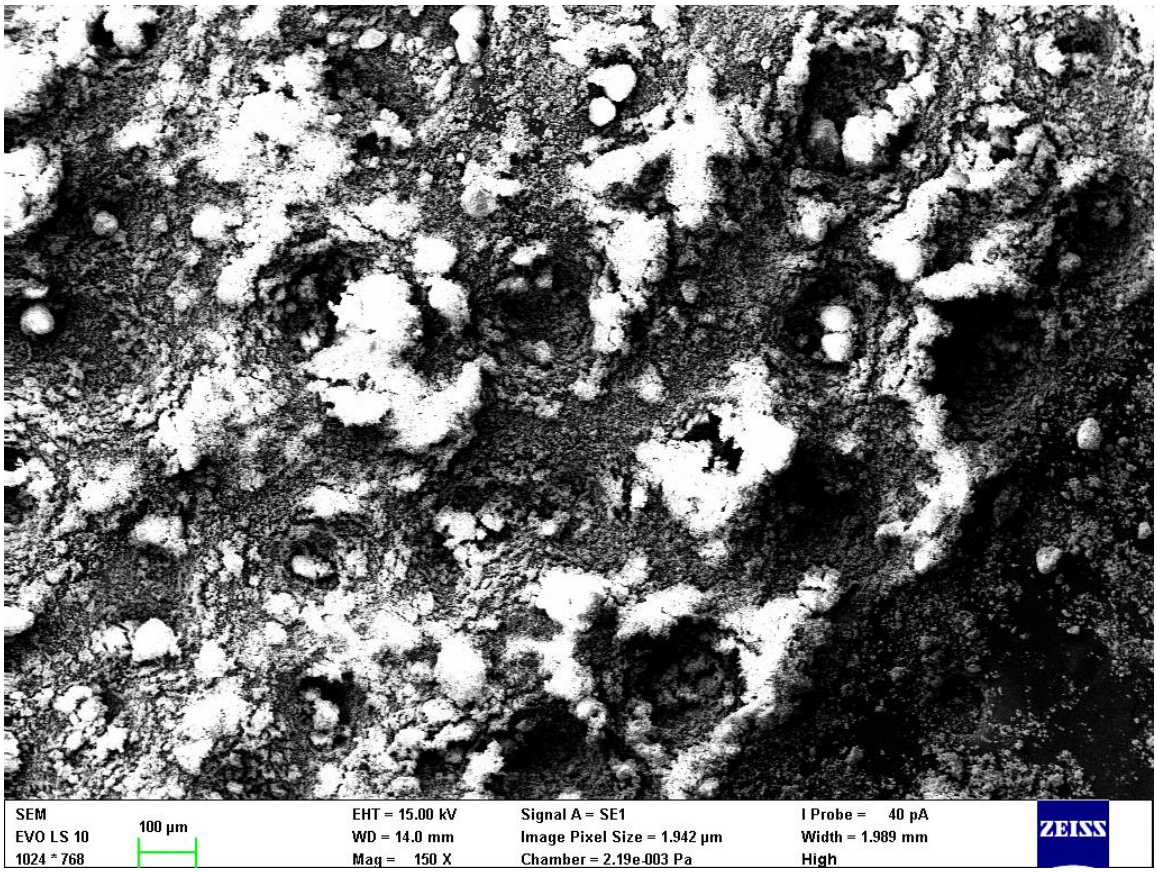
Příloha 24: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 5 h



Příloha 25: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 6 h



Příloha 26: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 8 h



Příloha 27: Snímek vápence č. 1 mletého v kulovém mlýnu 7 h (s menším přiblížením)