



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ZMĚNY NĚKTERÝCH FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ VODNÉ SUSPENZE KORUNDOVÉHO PRÁŠKU V PRŮBĚHU ULTRAJEMNÉHO MLETÍ

CHANGES IN SOME PHYSICAL PROPERTIES OF THE AQUEOUS SUSPENSION OF CORUNDUM
POWDER DURING ULTRAFINE GRINDING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Nikola Šuleková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1195/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Nikola Šuleková**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Změny některých fyzikálních vlastností vodné suspenze korundového prášku v průběhu ultrajemného mletí

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše posuzování změn fyzikálních vlastností vodných suspenzí souvisejících se změnami granulometrie a koncentrace partikulárních látek v suspenzi.
2. Proměrování vybraných fyzikálních parametrů vodné suspenze obsahující velmi jemnou partikulární složku korundu, které se mění v podmínkách ultrajemného mletí.
3. Vyhodnocení experimentů.

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

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

Bc. Nikola Šuleková
student(ka)

prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Předmětem této práce jsou změny vlastností vodných suspenzí korundu v průběhu ultrajemného mletí bez přídavku a s přídavkem aktivátoru. Studium těchto změn je důležitým krokem pro optimalizaci mlecího procesu, jelikož měřením fyzikálních vlastností partikulární látky lze snadno zjistit aktuální jemnost mleté látky a její kvalitu pro další zpracování. Pro měření granulometrie, zeta-potenciálu, reologického chování a turbidity byly připraveny suspenze korundu v destilované vodě v poměru 1:5 bez přídavku aktivátoru a s přídavkem triethanolaminu (TEA), které byly mlety za použití planetového mlýna. Suspenze vykazovaly pseudoplastické chování a zeta-potenciál všech vzorků se pohyboval v rozmezí -30 až 30 mV, suspenze tedy byly nestabilní. V průběhu mletí narůstala viskozita a turbidita vzorků. TEA se neosvědčil jako vhodný aktivátor mokrého mletí korundu, jelikož u mletí bez aktivátoru byl dosažen produkt vyšší jemnosti.

ABSTRACT

This thesis is focused on the study of changes in properties of the aqueous suspensions of corundum during ultrafine grinding without and with the addition of grinding activator. Such studies are an important step in optimizing the grinding process properly, because by measuring physical properties of a particulate substance, it is easy to determine the actual fineness of the ground substance and its quality for further processing. For the measurement of granulometry, zeta potential, rheological behavior and turbidity, corundum suspensions in distilled water were prepared in a 1:5 ratio without the addition of grinding activator and with the addition of triethanolamine (TEA), by using a planetary mill. The suspensions showed pseudoplastic behavior and the zeta potential of all samples ranged between -30 and 30 mV, thus the suspensions were rather unstable. During the grinding, the viscosity and turbidity of the samples increased. TEA was not proved to be a suitable activator for wet milling of corundum because of higher degree of fineness achieved during milling without an activator.

KLÍČOVÁ SLOVA

Korund, mletí, triethanolamin, fyzikální vlastnosti

KEY WORDS

Corundum, grinding, triethanolamine, physical properties

ŠULEKOVÁ, N. *Změny některých fyzikálních vlastností vodné suspenze korundového prášku v průběhu ultrajemného mletí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 79 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc..

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala svému vedoucímu prof. Ing. Tomášovi Svěrákovi, CSc., za jeho odborné vedení, pomoc a cenné rady a také za jeho nesmírnou trpělivost, ochotu a přátelský přístup.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Korund	8
2.2	Mletí.....	9
2.2.1	Změny vlastností při mletí.....	13
2.2.2	Ultra-jemné mletí.....	14
2.2.3	Stabilizace při mletí	15
2.2.4	Triethanolamin.....	18
2.3	ζ -potenciál	19
2.3.1	Vliv mletí na ζ -potenciál	21
2.3.2	Vliv mletí s použitím elektrostatické stabilizace	22
2.3.3	Vliv mletí s použitím sterické a elektrosterické stabilizace	24
2.4	Reologie	25
2.4.1	Reologie suspenzí	27
2.4.2	Řízení reologických vlastností suspenzí.....	30
2.4.3	Vliv mletí na reologické chování.....	30
2.4.4	Vliv mletí s použitím elektrostatické stabilizace na reologické chování.....	33
2.4.5	Vliv mletí s použitím sterické a elektrosterické stabilizace na reologické chování.....	34
2.5	Optické vlastnosti keramiky	35
3	Experimentální část	37
3.1	Používané chemikálie a přístroje	37
3.2	Mletí.....	37
3.3	Analýza velikosti částic	40
3.4	Měření ζ -potenciálu a měření velikosti částic.....	42
3.5	Reologická měření	44
3.6	Měření turbidity	48
4	Výsledky a diskuze.....	51
4.1	Analýza velikosti částic	51
4.2	Účinnost mletí.....	56
4.3	ζ -potenciál	58
4.4	Reologie	61

4.5	Turbidita.....	64
5	Závěr.....	66
6	Seznam použité literatury.....	67
7	Seznam použitých skratek a symbolů.....	73
8	Přílohy.....	76

1 ÚVOD

Mletí není pouze jednoduchým procesem zmenšování částic. V průběhu mletí vznikají nové, vysoce reaktivní, lomové plochy a na povrchu částic dochází k řadě fyzikálně-chemických procesů. Materiál prodělává velké množství změn, jako jsou například mechanická distorze krystalické mřížky a transformace do kvazi-amorfního stavu důsledkem plastické deformace. Se změnou velikosti částic dochází také ke změnám v reaktivitě. Mechanická energie přenesená mletím může být uložena elasticky a může se uvolňovat různými relaxačními procesy, jako jsou např. plastický tok, uvolnění tepla, tvorba defektů a povrchových radikálů, chemické reakce, amorfizace, fázové změny a tvorba nových, vysoce reaktivních rozhraní. Je tedy známo, že působení silového namáhání – jako např. v případě planetových mlýnů – je zárodkem mechanochemických reakcí a aktivace.

Tyto procesy, společně s vlivem samotného zmenšení velikosti částic, zvýšení zakřivení povrchu a nárůstu příspěvku povrchových vrstev, vedou ke změnám ve vlastnostech mleté látky, jako jsou nárůst specifické reaktivity, ale také změna teploty fázových transformací a adsorpční kapacity. Komplikací u mletí je také nepravidelný tvar částic, povrchové poškození amorfizací a agregace. S rozměňováním dochází ke zvyšování mezičásticových interakcí, následkem čeho dochází ke změnám stability a reologického chování partikulární látky. V průběhu mletí se tedy mění vlastnosti mletého materiálu a tyto změny vlastností zase zpětně ovlivňují mlecí proces.

Mezičásticové interakce mohou v hraničním případě vést k vytvoření vztahu mezi aglomerací, deaglomerací a zmenšováním částic, čímž se zmenšování částic zastaví a nebude pokračovat ani v případě zvýšení vložené energie. Vedou také k nárůstu viskozity a k výskytu *nenewtonského* reologického chování, což má negativní vliv na mlecí proces. Vysoká viskozita mletých suspenzí vede k tlumení nárazů mlecích elementů a tím se snižuje efektivnost mletí. Pokud je příliš vysoká, přenesená energie z mlecích elementů není dostatečná na rozbití částic. Při vysokých objemech pevné frakce může kvůli vysoké viskozitě docházet k jevu, kdy vysoce viskózní mletá suspenze nutí mlecí elementy setrvávat při stěně mlýna a neumožní jejich oddělení, elementy tedy budou pouze centrifugovat, čímž výkon mletí drasticky klesá.

Mletá směs má také odlišné chování vůči homogenním systémům, jelikož se jedná o heterogenní systém velkého množství vzájemně se dotýkajících pevných částic, mezi kterými je spojitá fáze – kapalina nebo plyn. Chování tohoto heterogenního systému, nazývaného partikulární látka, do jisté míry závisí na stupni disperze. Vlastnosti jsou dány jak vlastnostmi jednotlivých částic, tak vlastnostmi souboru jako celku.

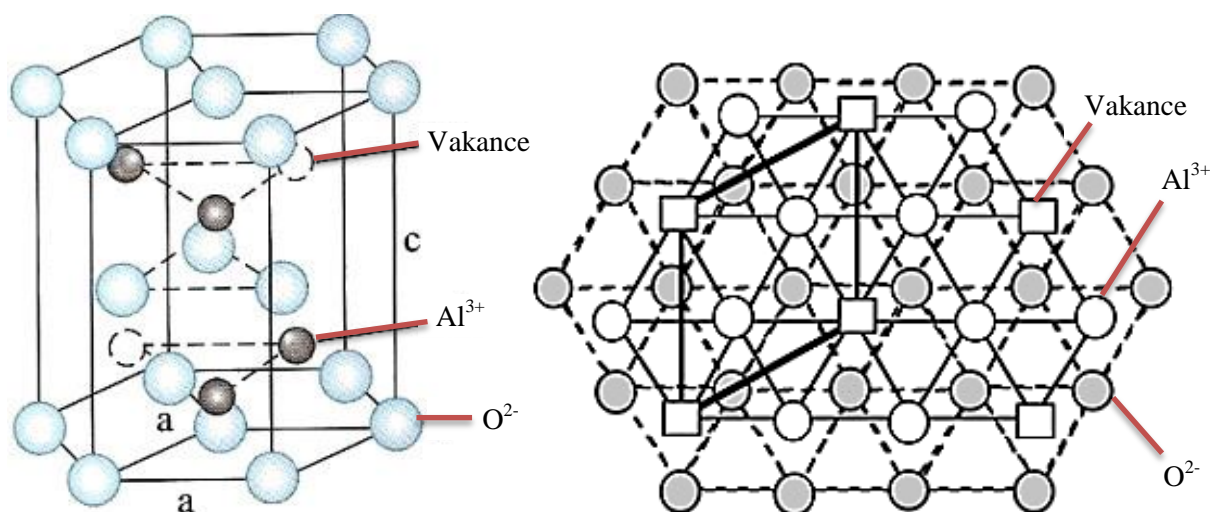
Z popsanych důvodů je zřejmé, že studium změn vlastností partikulární látky v průběhu mletí je nevyhnutnou podmínkou pro optimalizaci mlecího procesu. Měření fyzikálních vlastností mleté suspenze přináší jednoduchou možnost kontroly aktuálně dosažené velikosti částic meliva a také kontroly kvality meliva pro další zpracování.

2 Teoretická část

2.1 Korund

Korund Al_2O_3 je krystalický minerál o vysoké tvrdosti (9 na Mohsově stupnici tvrdosti), který krystaluje klencově. [1], [2] Strukturální mřížka (Obrázek č. 1) pozůstává z nejtěsněji směřovaných iontů kyslíku, které jsou hexagonálního uspořádání, tvořících vrstvy kolmo na trojčetnou osu krystalu. Mezi těmito vrstvami jsou uloženy kationty Al ve formě hexaedrů a vyplňují dvě třetiny oktaedrických dutin. Ionty Al jsou ve dvojicích na společných svislých osách, takže Al vyplňuje vždy dvě oktaedrické dutiny nad sebou na obou stranách téže kyslíkové vrstvy. Střídání těchto dvojic a prázdných oktaedrických dutinek má trojčetnou souměrnost. [1], [3]

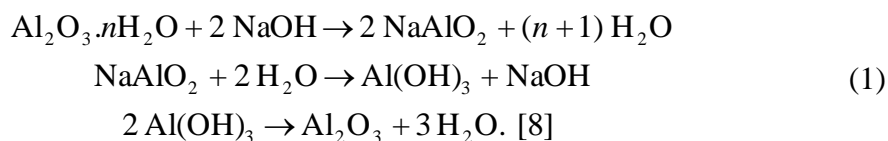
Fyzikální vlastnosti přírodního korundu jsou teoreticky stejné jako vlastnosti syntetického $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ale nejsou uniformní. Bod tání a také tvrdost jsou nižší z důvodu přítomnosti nečistot, liší se také krystalické struktury. Nejčistší korund (leukosafír) je bezbarvý, většina exemplářů ale obsahuje prvky substituující Al^{3+} , což vede k zabarvení. [4] Z tohoto důvodu je v přírodě se vyskytující korund minerál šedé, hnědé, nažloutlé, namodralé nebo narůžovělé barvy, obsahující nepatrné množství Cr, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni a Ti. [3] Substituce chromem vede k tmavě červenému zabarvení, takový červený korund je známý jako rubín. [4]



Obrázek č. 1: Struktura korundu z různých uhlů. [5], [6]

Pro průmyslovou výrobu oxidu hlinitého se nejčastěji využívá zpracování přírodního bauxitu Bayerovým způsobem. Hlavní složkou bauxitu je gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmit $\gamma\text{-AlOOH}$ nebo diaspor $\alpha\text{-AlOOH}$. Vysušený, jemně mletý bauxit se rozkladem koncentrovaným roztokem hydroxidu sodného při teplotách 160 až 250°C v ocelovém autoklávu převede na hlinitan sodný NaAlO_2 , který je na rozdíl od nečistot rozpustný ve vodě. Vzniklý roztok se přefiltruje za účelem odstranění tzv. červeného kalu a po zředění se k hlinitanovému roztoku přidají zárodečné krystaly $\text{Al}(\text{OH})_3$. Po vykrystalizování a důkladném promytí se vzniklý hydrargilit $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ kalcinuje při teplotě 1200 °C na Al_2O_3 . [7], [8]

Popsaný děj je možné vyjádřit pomocí rovnic:



Výroba oxidu hlinitého s vysokým obsahem modifikace α - Al_2O_3 spočívá v mineralizaci. Jedná se o kalcinaci oxidu hlinitého při teplotě 1250 °C za malého přídavku hydratovaného fluoridu hlinitého $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, jakožto látky urychlující jeho přeměnu na korund, tzv. mineralizátoru. Výsledné krystaly mají destičkovitý tvar o průměru 5 až 10 μm v závislosti na podmínkách procesu. [7], [8]

Jelikož má korund vysokou tvrdost využívá se hlavně jako abrazívum, speciálně na mletí a leštění optického skla. Pro tyto účely se využívají dva typy aluminových prášků, α - Al_2O_3 s hexagonálními krystaly a γ - Al_2O_3 s kubickými krystaly, který má sice nižší tvrdost (8 Mohs), ale ve výsledku poskytuje jemnější produkt. Další významnou aplikací je korundová keramika, která je nejrozšířenější z oxidových keramik. [4] Tato keramika se podle obsahu Al_2O_3 dělí do 3 skupin, a to na materiály s obsahem Al_2O_3 80 – 90 hmot. %, s obsahem 90 – 99 hmot. % a s obsahem nad 99 hmot. %, přičemž materiály s nižším obsahem Al_2O_3 obsahují vyšší množství SiO_2 , CaO a MgO ve formě silikátů a spinelů. Výsledné vlastnosti keramiky jsou funkcí obsahu Al_2O_3 a funkcí mikrostruktury. S rostoucím obsahem Al_2O_3 se zvyšuje mechanická pevnost, tepelná vodivost a také součinitel délkové teplotní roztažnosti materiálu. [9] Využití korundu v keramice přináší použitelnost materiálu až do 1300 °C, materiál má výborné mechanické a elektrické vlastnosti, je vakuotěsný, má vysokou žáruvzdornost a odolnost vůči náhlým změnám teploty. [10] Dále je velmi odolný proti působení kyselin a zásad a dobře odolává skelným taveninám a působení mnoha roztavených kovů. Nevýhodou je relativně nízká lomová houževnatost. [9] Kvůli popsaným kladným vlastnostem se hojně využívá jako konstrukční keramika pro elektroniku, pro výrobu izolačních součástek pro vysoké tepelné namáhání a uplatňuje se také ve vakuové elektrotechnice. [10]

2.2 Mletí

Pro rozmělnění částic je vždy zapotřebí silové působení, kterým jsou částice namáhány. Může se jednat o mechanické namáhání, kdy působící statická síla vyvodí tah, tlak, střih nebo ohyb, nebo dynamické namáhání, které vzniká vzájemným nárazem částic nebo nárazem částice o pevnou část zařízení. [11] Zdrobňování tuhých materiálu se tedy uskutečňuje zejména nárazem, tlakem, roztíráním, střihem nebo štípáním, přičemž rozhodující vliv na to, který způsob je v daném případě vhodný, mají vlastnosti dané látky. Náraz a tlak se volí u tvrdých materiálů, u měkčích je vhodnější variantou roztírání, u křehkých zase štípání. V praxi se většinou jedná o kombinaci více způsobů zdrobňování. [12]

Zařízení pro rozmělnění je možné podle jemnosti výsledného produktu rozdělit na drtiče, u kterých je velikost pomletých zrn 1,25 mm a výše, a technologická operace v nich probíhající se označuje jako drcení (Tabulka č. 1), a na mlýny s velikostí získaných částic menší než 1,25 mm, a v nich probíhající technologickou operaci mletí (Tabulka č. 2). [12] Významným parametrem je zde poměr vstupní velikosti částic k výstupní velikosti,

označovaný jako stupeň rozmělnění, podle kterého je možné zařízení dělit do následujících kategorií: zařízení pro hrubé rozmělnění; zařízení pro střední a drobné rozmělnění a zařízení pro jemné rozmělnění. Rozmělnovací cykly mohou být otevřené, kdy projde materiál zařízením jednou, nebo uzavřené, ve kterých se část materiálu o velikosti částic větší než je zvolené třídící rozhraní vrací zpět do zařízení a opětovně dochází k jeho drcení nebo mletí. Stroje mohou být provozovány kontinuálně nebo diskontinuálně, většina mlýnů i drtičů je ale provozována kontinuálně, kdy se neustále odvádí výsledný produkt a zároveň se přivádí nový materiál. I přes toto velké množství kategorií dělení je možné všechny druhy rozmělnění popsat společnými znaky, což jsou: dosažení menší velikosti částic, dosažení nových povrchů na rozmělněných částicích a také zvětšení měrného povrchu částic. [11]

Tabulka č. 1: Přehled způsobů drcení. [12]

Druh mechanického rozpojování	Druhy drtičů	Maximální velikost pomletých zrn [mm]
Hrubé drcení	Čelistový drtič, Kuželový drtič	Větší než 125
Střední drcení	Kladivový drtič, Válcový drtič	Větší než 25
Drobné drcení	Válcový drtič, Kolový drtič, Kolíkový drtič	Menší než 25

Tabulka č. 2: Přehled způsobů mletí. [11]

Druh mechanického rozpojování	Velikost získaných částic [mm]	Stupeň rozmělnění [-]
Mletí	Menší než 1,25	5 – 40
Jemné mletí	0,008 – 1,25	10 – 300
Velmi jemné mletí	0,08 a menší	100 – 1 000

Mletí je základní pracovní operací při zpracování surovin v keramickém, chemickém i hutním průmyslu, velký význam má také v energetice a v potravinářském průmyslu. Jelikož zde dochází k rozmělnění již malých částic, jedná se o energeticky náročný proces, ve kterém se pouze malá část přivedené energie spotřebuje na mlecí práci. Nezanedbatelná část energie se spotřebovává na změny v krystalické mřížce, dochází ke změnám ve vlastnostech mleté látky, vznikají nové lomové plochy, které jsou vysoce reaktivní, a na povrchu částic probíhá množství fyzikálně-chemických procesů, proto bývá účinnost mlýnů nízká. [11], [13] Mletá směs má také odlišné chování vůči homogenním systémům, jako jsou kapaliny a páry, jelikož se jedná o heterogenní systém velkého množství vzájemně se dotýkajících pevných částic, mezi kterými je spojitá fáze – kapalina nebo plyn. Chování tohoto heterogenního systému, nazývaného partikulární látka, do jisté míry závisí na stupni disperze, vlastnosti jsou dány jak vlastnostmi jednotlivých částic, tak vlastnostmi souboru jako celku. Jestliže jsou rozměry částic dostatečně malé, může se partikulární látka chovat jako spojitá fáze. [11]

Podle způsobu práce je možné mlýny rozdělit na statické a dynamické a podle režimu práce na mlýny pracující za sucha a za mokra. Na základě způsobu pohybu činných ploch se dělí na mlýny s vedenými pracovními orgány, kterých kinematika je jednoznačně určena; mlýny s volnými mlecími elementy a mlýny bez mlecích elementů (tryskové). [11] Dělení na základě funkční části stroje a konstrukčního uspořádání je pro mlýny určené na mletí nerostných surovin dle normy ČSN 72 9201 následující:

<i>Kulové mlýny</i>	Gravitační mlýny plněné volnými mlecími elementy (koule, válečky, pazourky), které jsou při rotaci bubnu kolem jeho osy vynášeny po obvodě a poté dopadají na materiál.
<i>Tyčové mlýny</i>	Gravitační mlýny, jejichž součástí je válec plněný mlecími tyčemi.
<i>Kolové mlýny</i>	Soustava dvou nebo tří kol, jež se otáčí kolem vodorovné osy a současně se valí po vodorovné míse, na které je uložený materiál.
<i>Kyvadlové mlýny</i>	Materiál je rozemíláný tlakem kladek, které se odstředivou silou odvalují po prstencové kruhové mlecí dráze.
<i>Kuželové mlýny</i>	Gravitační mlýny plněné volnými mlecími elementy, mlecí buben je na výstupní straně kónický, v kuželové části se shromažďují menší mlecí elementy, které melou materiál, jenž již prošel hlavní válcovou částí. Před výstupem tedy dochází k jemnějšímu mletí.
<i>Válcové mlýny</i>	Materiál se rozmělnuje mezi dvěma protiběžně se otáčejícími válci.
<i>Kolíkové mlýny</i>	Úderové mlýny; materiál je drcen a promícháván nárazy kolíku, které jsou upevněné ve dvou rovnoběžných kotoučích v soustředných kruzích, jež rotují proti sobě.
<i>Kladivové mlýny</i>	Úderové mlýny, rozmělnování probíhá údery velkého počtu menších kladiv.
<i>Vibrační mlýny</i>	Mlýny s volnými mlecími elementy, kde již není pohyb mlecích těles pouze vlivem gravitačního zrychlení, ale je způsoben vibrací na těleso mlýna.
<i>Tlukadlové mlýny</i>	Součástí je otáčející se horizontální rotor, na kterého ramenech jsou připojená tlukadla.
<i>Metací mlýny</i>	Materiál je vrhán na opancěrovanou stěnu, o kterou se rozbíjí.
<i>Tryskové mlýny</i>	Soustava trysek uvádí částice do vzájemných nárazů.
<i>Kotoučové mlýny</i>	Pružinový mlýn, obsahuje kladky, které se odvalují po mlecí dráze.
<i>Kroužkové mlýny</i>	Kroužkový radiální odstředivý nebo axiální pružinový mlýn. [13], [11]

Pro mletí velmi jemných částic se využívají disperzní (koloidní) mlýny, ve kterých se rozmělnují částice dispergované v kapalině. Tato mletá disperze má charakter koloidního roztoku, částice v ní jsou tedy takové velikosti, že konají v kapalině Brownův pohyb. Mletí je uskutečněno působením tření, úderů, nebo jejich kombinací, v kapalině je potřebné dosáhnout vysoké rychlostní gradienty. Za tímto účelem je možné využít kulové mlýny pracující

ve vysokých otáčkách nebo upravené kolíkové mlýny. [11] Přítomnost kapaliny nejenom napomáhá ochlazování mlýna a rovnoměrnějšímu zrnitostnímu složení, ale také vede k jednoduššímu rozrušení částic, jelikož se molekuly kapaliny vtláčují do jemných povrchových trhlinek a kapilár částic. [13]

Pro mletí keramických směsí se nejčastěji využívá společné mletí v kulovém mlýnu ve vodní suspenzi. Vnitřní povrch těchto mlýnů je tvořen keramickou vyzdívkou, silexovými kameny nebo otěruvzdornou pryží. Jako mlecí elementy se nejčastěji používají přírodní pazourky nebo keramické koule z materiálu, který má vysoký obsah Al_2O_3 , používají se i čistě korundová tělesa. Tyto mlecí elementy jsou odstředivou silou přitlačovány k vnitřní stěně mlýna, v závislosti na otáčkách jsou vynášeny do určité výšky, odkud dopadají na mletou látku a tím je dosaženo zmenšování částic. V praxi se při mletí používají elementy více velikostí, čím menší elementy jsou, tím je dosažen jemnější produkt. Jako kapalina se nejčastěji využívá voda, ale je možné i použití jiných látek, jako např. toluenu. [7], [14] Tyto kapaliny jsou aktivním médiem, které má vliv na dezintegraci látek, jelikož dochází k penetraci molekul z média do struktury pevných látek, což vede ke změně charakteru rozpadu částic. [15]

V závislosti na otáčkách mlýna mohou nastat dva režimy pohybu mlecích elementů. Kaskádní režim, při nízkých otáčkách, kdy elementy nejsou vynášeny do takové výšky a zmenšování částic je dosaženo hlavně třením meliva s mlecími elementy a s vnitřním povrchem mlýna a kataraktní režim při vysokých otáčkách, kdy se mletí uskutečňuje hlavně nárazem. Kataraktní režim je vhodný pro hrubé mletí, pro jemnější mletí se volí kaskádní režim. Důležité je nedosáhnout kritických otáček mlýna, kdy jsou elementy odstředivou silou fixovány na stěnu mlýna a tím pádem již dále nedochází k mletí. [7], [14]

Významný vliv při mokřém mletí má také objem pevné frakce. Pokud je vysoký má jenom malá část mleté směsi při mletí umožněný volný tok. Vysoký obsah pevné frakce vede k vysoké viskozitě a pokud ta nebude snížena přídavkem aditiva, tak tato vysoce viskózní mletá suspenze bude pokrývat stěny mlýna i povrch mlecích elementů a povede k tendenci mlecích elementů držet se při stěně mlýna. Při rotaci mlýna bude tato viskózní pasta držet elementy při stěně a neumožní jejich oddělení, elementy tedy budou pouze centrifugovat, ale nebude docházet ke kataraktnímu nebo kaskádovému režimu, v důsledku čeho výkon mletí drasticky klesá. Hodnota kritické viskozity, při které dochází k této centrifugaci, je závislá na mnoha faktorech, jako jsou rychlost mletí, velikost mlecích elementů a jejich hustota, atd. Přídavkem vhodného aditiva, které sníží viskozitu mleté suspenze, je možné tomuto jevu zabránit a dosáhnout tak produkt s menší velikostí částic. [16]

Mokřím mletím v kulových mlýnech je možné dosáhnout částice o průměru menším než 20 μm . Pro rozměrovou analýzu částic výsledného produktu se nejčastěji používá stanovení zbytku na síti, stanovení měrného povrchu, stanovení střední velikosti částic, nebo stanovení distribuce velikosti částic. [7], [14] Jedná se o polydisperzní systém, ve kterém nejsou částice v souboru rozměrově totožné a často se liší také tvarem. [11]

2.2.1 Změny vlastností při mletí

Změny ve vlastnostech mleté látky, jako jsou nárůst specifické reaktivity, ale také změna teploty fázových transformací, změna adsorpční kapacity a změny mnohých dalších fyzikálně-chemických vlastností, vyplývají z následujících bodů:

- Ze samotného zmenšení velikosti částic, zvýšení zakřivení povrchu a z nárůstu příspěvku povrchových vrstev. Tento jev, který je běžný u všech disperzních systémů, je navíc u mletí zkomplikován nepravidelným tvarem částic, agregací a povrchovým poškozením amorfizací.
- Z mechanické distorze krystalické mřížky v povrchové vrstvě částic a transformace do kvazi-amorfního stavu se zvýšením volné energie důsledkem plastické deformace.
- Z přítomnosti nových reaktivních ploch. [15]

Co se týče změn v krystalické struktuře, je nutno poznamenat, že u oxidů (α -Al₂O₃, α -Fe₂O₃, α -Cr₂O₃) s korundovou strukturou k změnám nedochází, s výjimkou poklesu intenzity píku na XRD (Rentgenová difrakční analýza) s dobou mletí. [17]

Se snižující se velikostí částic se zvyšuje rozpustnost a tenze par, což je možné popsat pomocí rovnice:

$$\ln \frac{c}{c_{\infty}} = \ln \frac{p}{p_{\infty}} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{R \cdot T \cdot \delta \cdot r}, \quad (2)$$

kde c a p představují rozpustnost a tlak nasycené páry nad kapkami nebo částicemi o poloměru r , index ∞ označuje, že se jedná o hodnoty nad rovinným rozhraním nebo nad povrchem o vysokých hodnotách r , σ je povrchová energie, M představuje molekulovou hmotnost částic, R je plynová konstanta, T je teplota a δ představuje hustotu částic. [15]

Snižují se také teploty fázových transformací, pro které je v případě kulových částic malých rozměrů o poloměru r za konstantního tlaku možné určit teplotu fázové transformace $T(r)$:

$$\frac{T_{\infty} - T(r)}{T_{\infty}} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{r \cdot Q \cdot \delta}, \quad (3)$$

kde T_{∞} je teplota fázové transformace objemového materiálu a Q představuje molární teplo fázové transformace. [15]

Změny hustoty v tenké vrstvě přiléhající k povrchu ovlivňují chemický potenciál. Se změnou velikosti částic dochází také ke změnám v reaktivitě, výrazné změny v aktivitě je možné očekávat jenom při velice malých částicích (<10 nm). [15] Mechanická energie přenesená mletím může být uložena elasticky a může se uvolňovat různými relaxačními procesy, jako jsou např. plastický tok, uvolnění tepla, tvorba defektů a povrchových radikálů, chemické reakce, amorfizace, fázové změny a tvorba nových, vysoce reaktivních rozhraní. Je tedy známo, že působení silového namáhání – jako např. v případě planetových mlýnů – je počátkem mechanochemických reakcí a aktivace. [18]

2.2.2 Ultra-jemné mletí

U ultra-jemného mletí, tedy u mletí, ve kterém jsou velikosti částic nižší než 5 μm , je chování výsledných suspenzí ovlivňováno zvyšujícími se interakcemi částice - částice. [19], [20] Příčinou spojování částic, tedy koagulace, jsou Van der Waalsovy síly působící mezi dvěma částicemi, které mají polarizační, indukční a disperzní efekty a kterých energie klesá s šestou mocninou vzdálenosti. Disperzní efekt existuje i mezi koloidními částicemi, každý atom částice přitahuje každý atom sousední částice a součet těchto interakcí vede k tzv. Londonovým silám, které působí i na delší vzdálenost. Energie přitahování dvou kulových částic o poloměrech a je popsána vztahem:

$$G_A = -\frac{A^*}{6} \cdot S, \quad (4)$$

kde A^* je Hamakerova konstanta a S je určeno vztahem:

$$S = \frac{H_0 + 2 \cdot a}{a}, \quad (5)$$

kde H_0 představuje minimální vzdálenost mezi částicemi. [16]

V důsledku Van der Waalsových sil se tedy v průběhu mletí často objevuje spontánní aglomerace částic a zvyšuje se viskozita výsledných suspenzí. Tato aglomerace částic v průběhu mletí je velice kontraproduktivní, jelikož vzniklé agregáty je obtížné rozbít. Jestliže jsou částice menší než 1 μm , interakce mohou vést k vytvoření vztahu mezi aglomerací, deaglomerací a zmenšováním částic, čím se zmenšování částic zastaví a nebude pokračovat ani v případě zvýšení vložené energie. [20], [21], [22], [23] Fenoménu reaglomerace a problematickým změnám reologického chování je možné zabránit vhodnou stabilizací (elektrostatickou, sterickou nebo elektrosterickou). [21] O stabilní suspenzi mluvíme v případě, že částice zůstávají v disperzi dlouhodobě samostatně a nedochází k jejich koagulaci. [16] Je tedy nutné vytvořit odpudivé síly mezi částicemi a to repulzemi povrchových nábojů nebo repulzemi sterickými, kdy adsorbované molekuly zabraňují tomu, aby se částice přiblížili do vzdálenosti, kdy začnou dominovat Van der Waalsovy, resp. Londonovy přitažlivé síly. [21], [16]

Minimální velikost Al_2O_3 částic, které je ještě možné semlít se odhaduje být v intervalu 10-100 nm, v závislosti na fyzikálních vlastnostech materiálu. [20] Práce od Stenger a spol. [21] dokázala, že při vhodné stabilitě suspenze a při vhodných podmínkách mletí, mohou být u Al_2O_3 dosaženy částice s mediánem velikosti částic nižším než 10 nm. [22] Předchozí práce také ukázaly, že při mletí korundu s mediánem velikostí částic menším než 50 nm, elektrostatická stabilizace neovlivňuje samotný mechanismus mletí, ale určuje konečný stav dispergace částic. Proces mletí je ovlivněn mechanochemickými změnami Al_2O_3 na hydroxid hlinitý. [22] Vytvořený hydroxid se rozpouští jestliže mletí probíhá při pH nižším než 5 a to přispívá ke snížení velikosti částic. [24] Mimo to dochází při mletí Al_2O_3 i ke vzniku volných radikálů, které jsou schopny iniciovat polymerizační reakci. V práci od Damm a spol. [25] toho bylo využito pro započatí polymerizace kyseliny akrylové a akrylamidu bez použití polymerizačních iniciátorů. [25]

U stabilizovaných systémů, kde již dále nedochází k aglomeraci, je výsledná velikost částic produktu získaného mletím závislá pouze na rozbíjení částic. V práci od Knieke a spol. [26], kde byly sledovány změny v mikrostruktuře u suspenzí Al_2O_3 (medián velikosti částic $x_{50,3} = 2,4 \mu\text{m}$; objemový zlomek pevné frakce $c_v = 0,2$) v denaturovaném ethanolu, bylo zjištěno, že během mlecího procesu dochází v důsledku intenzivního působení na částice ke vzniku defektů v mřížkové struktuře, které zvyšují množství elastické energie uložené v krystalitech. Tím dochází ke snížení energie nezbytné na rozbití částic. Po dosažení určité kritické velikosti krystalitů není dále možná akumulace defektů v mřížce, a tím je dosažen limit mletí. Poté již dodaná energie není dostatečná na rozbití částic. [26]

Problémem při přípravě ultra-jemných částic jsou také dlouhé mlecí časy a z toho vyplývající vysoká energetická náročnost a kontaminace způsobená opotřebením mlecích elementů. [27] Předchozí studie ukázaly, že mlecí proces závisí na vložené specifické energii E_M , což je celková energie dodávaná do mlecí komory vztážená na hmotnost produktů, ale závisí také na velikosti mlecích elementů, kde při vhodně zvolené velikosti může být značně snížena spotřeba E_M . [22], [20] Práce od Stenger a spol. [21] prokázala, že se snižující se velikostí mlecích elementů je možné dosáhnout jemnější produkt. [21] Pokud je ale potřebné se na úroveň ultrajemného mletí dostat z hrubších vstupních materiálů, nemá využití menšího průměru smysl, jelikož energie přenesená z příliš malých elementů není v případě hrubého materiálu dostatečná. [27] Řešením v tomto případě může být dvoustupňový mlecí proces, kdy se nejprve materiál předemele a poté mohou být v druhém kroku využity mlecí elementy různých velikostí, který byl aplikován v práci od Breitung-Faes a spol. [27]

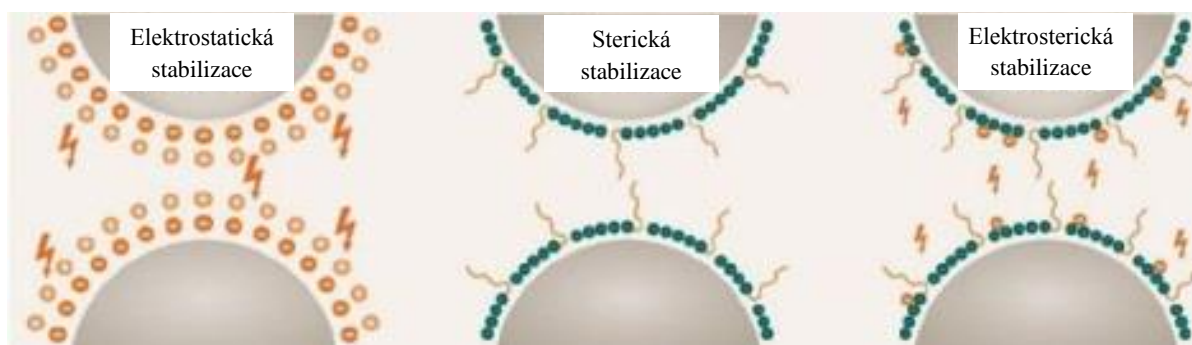
2.2.3 Stabilizace při mletí

Stabilizátory/aditiva/aktivátory mletí, nebo v anglické literatuře *grinding stabilizers/activators* a *milling/grinding aids*, představují látky hrající významnou roli v procesu mletí, jelikož separují částice mletého materiálu a zabraňují jejich reaglomeraci. Jejich použití závisí mimo jiné také na charakteru nových povrchů, které vznikají v průběhu mletí a které mohou být, v závislosti na struktuře výchozí látky, 4 typů:

- *Povrch obsahující ionty* – vzniká u látek, které drží pohromadě pomocí iontových vazeb a v průběhu mletí dochází k roztržení těchto vazeb (např. vápenec). Při použití aktivátoru mletí dochází k navázání iontů iontovou vazbou (nebo dojde k roztržení molekuly aktivátoru na ionty a tyto se navážou – např. estery).
- *Povrch obsahující radikály* - vzniká u látek, které drží pohromadě pomocí kovalentních vazeb a v průběhu mletí dochází k roztržení těchto vazeb (např. křemen, saze). Při použití aktivátoru dochází k roztržení jeho molekuly na radikály a k jejich navázání (např. alkoxylace uvedena v kapitole 2.2.4).
- *Povrch obsahující ionty i radikály* - vzniká u látek, které drží pohromadě pomocí iontových i kovalentních vazeb a v průběhu mletí dochází k roztržení těchto vazeb, kovalentní vazby jsou buď oslabené (např. slínek) nebo tvoří řetězce (např. struska). Při použití aktivátoru může docházet k jevům popsaným v předešlých dvou bodech.

- *Povrch neobsahující ionty ani radikály* - vzniká u látek, které drží pohromadě pouze pomocí slabých vazeb – pomocí vodíkových můstků a Van der Waalových sil – např. led. Jako aktivátor by bylo možné využít sloučeninu s polární a nepolární částí, to se ale nevyužívá, jelikož je daleko výhodnější u těchto látek, které mají nízký bod tání, rozprašovat kapalinu do studeného vzduchu – např. umělé zasněžování. [28]

Jak již bylo výše zmíněno, stabilizátor může přinášet efekty elektrostatické, sterické nebo elektrosterické (Obrázek č. 2). Pro elektrostatickou stabilizaci se využívají ionty, které vytváří kolem nabitých částic difúzní obaly s opačným nábojem, vytvářejí tedy elektrickou dvojvrstvu. Iont se snaží přiblížit k opačně nabitému povrchu částice, ale zároveň se snaží pomocí difuze vyrovnat svojí koncentraci v celém systému. V takto vytvořené difúzní elektrické dvojvrstvě klesá koncentrace iontů směrem od povrchu částice exponenciálně a v jisté vzdálenosti je již koncentrace kationtů a aniontů stejná, náboj povrchu je tedy vyrovnán. Pokud se dvě částice přiblíží natolik, že tuto vzdálenost překonají, jejich elektrické dvojvrstvy se překryjí a dochází ke vzájemnému elektrostatickému odpuzování, jejich vrstvy se vzájemně odtlačují. Tedy se získají Coulombické odpudivé síly mezi elektricky nabitými částicemi, které působí proti přitažlivým Van der Waalovým silám. [16], [23]



Obrázek č. 2: Způsoby stabilizace částic. [29]

Výhodou této stabilizace je rychlá difuze iontů a žádná kontaminace, zároveň je proces lehké ovládat přímým měřením ζ -potenciálu, ze kterého se získá představa o míře odpudivých sil. [23] Pro získání dobře stabilizované suspenze musí být síly odpudivé vyšší než síly přitažlivé, vrstvy tedy musejí být tlusté a tím zasahovat daleko od částic a při jejich překryvu musí docházet k odpuzování částic. [16], [23] Tloušťka elektrické dvojvrstvy závisí na iontové síle a závisí tedy na molární koncentraci iontů. [23] Se zvyšující se iontovou silou se ζ -potenciál snižuje v důsledku komprese elektrické dvojvrstvy. [30] U keramických prášků je naneštěstí elektrostatická stabilizace neúčinná při vysokých objemech pevné frakce, proto se zde využívá adsorpce polyelektrolytů na povrch prášků, což v sobě kombinuje elektrostatické i sterické efekty. [22]

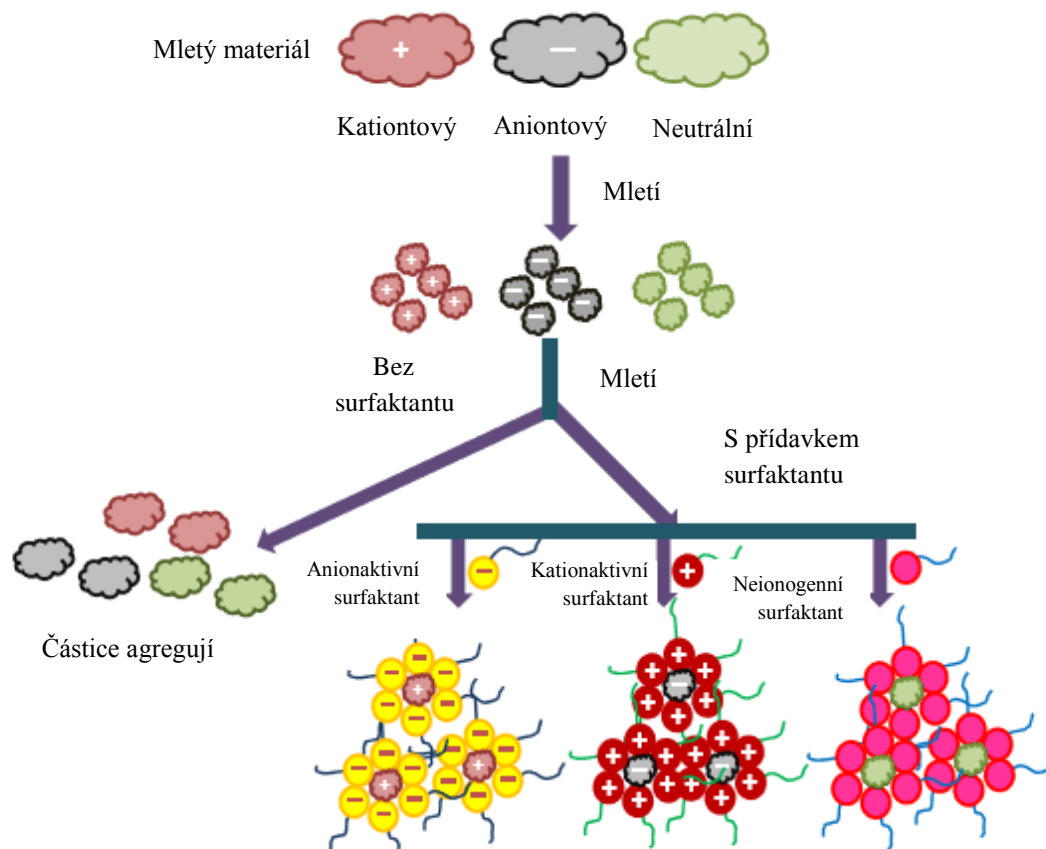
Pro sterickou stabilizaci se do suspenze přidávají molekuly, které jsou běžně tvořeny ze dvou částí, stabilizační, která zůstává volně pohyblivá v disperzním prostředí a zakotvující, která se nejlépe svým koncem zakotví na povrchu částice. Zakotvující část by měla mít malou rozpustnost v disperzním prostředí a vysokou afinitu k povrchu částic, aby vytvořila silnou vazbu s povrchem částic adsorpcí nebo chemisorpcí. Stabilizační část by měla mít vysokou afinitu k disperznímu prostředí, aby byly řetězce dobře solvatovány a vytvářely sterickou

bariéru. [16], [23] To vede k vytvoření molekulové vrstvy kolem částic, která tvoří jakýsi prostor mezi částicemi. Tato vzdálenost mezi částicemi musí být větší než dosah působení přitažlivých sil. [23] Za tímto účelem je možné využít polymery, které mají molekulovou hmotnost větší než 10 000, takže mají vzdálenost konců molekuly větší nebo srovnatelnou s dosahem Van der Waalsových sil a adsorpcí vytvářejí vrstvu dostatečně tlustou, která vede k stabilizaci disperze. [16]

Výsledkem je stabilizační efekt dvojího mechanismu. Pokud se dvě částice přiblíží do vzdálenosti, která je kratší než velikost adsorbovaných molekul, řetězce nemohou zaujmout některé z konformací, tím vzrůstá volná energie systému a v důsledku tzv. elastického či konfiguračního efektu dochází k odpuzování částic. Oblast, ve které se molekuly polymeru adsorbované na dvou částicích překrývají, je oblastí vyšší koncentrace, tím opět narůstá volná energie a dochází k odpuzování. Do této koncentrované oblasti osmoticky vniká voda, která odtlačuje částice od sebe a v důsledku tohoto sterického nebo osmotického efektu se zabraňuje agregaci. [16] Interakce mezi částicemi a vrstvou adsorbovaného polymeru závisí na konformaci polymeru na povrchu částic a na interakcích volných polymerových řetězců se suspenzním médiem. [31]

Při elektrosterické stabilizaci se elektrostatická složka, dána povrchovým nábojem částice, sčítá se sterickou složkou danou adsorbovaným polymerem, nebo elektrostatický efekt přináší ionizovaný řetězový polymer – polyelektrolyt. [32], [33], [16] Polyelektrolyty jsou polymery, které mají podél svého řetězce přítomny náboje a jejich adsorpce na keramické povrchy tedy vede k elektrostatické i sterické stabilizaci. Často používanými polyelektrolyty u aluminových suspenzí jsou sodná sůl polyakrylové kyseliny a amonní sůl polymetakrylové kyseliny. [32], [33]

Využití surfaktantů, povrchově aktivních látek, které obsahují hydrofilní i hydrofobní oblasti, při mletí vede nejenom k minimalizaci aglomerace (*Obrázek č. 3*), ale také vede, v důsledku adsorpce na povrch částic a stabilizace částic elektrostatickými/sterickými silami, k minimalizaci nekontrolovaného štěpení, co umožňuje získat produkt s požadovanou velikostí částic a specifickými povrchovými vlastnostmi. Vytvářením tenké organické vrstvy snižují povrchovou energii částic a zaváděním kapilárních sil s dlouhým dosahem snižují energii potřebnou na šíření trhlin v materiálu. [34] Využití aktivátoru při mletí tedy také vede ke změně povrchových a mechanických vlastností jednotlivých částic, jako jsou redukce povrchové energie a modifikace tvrdosti povrchu. [35]



Molekuly surfaktantu adsorbované na povrchu částic vytváří organickou vrstvu, snižují povrchovou energii částic a zabraňují jejich agregaci.

Obrázek č. 3: Funkce surfaktantů při mletí. [34]

2.2.4 Triethanolamin

Triethanolamin (TEA) je polární organická sloučenina, obsahující aminovou skupinu a hydroxylové skupiny, jež je často užívaným aktivátorem při mletí, zejména při mletí slínku, jelikož vykazuje silnou adsorpci na povrch částic. [36]

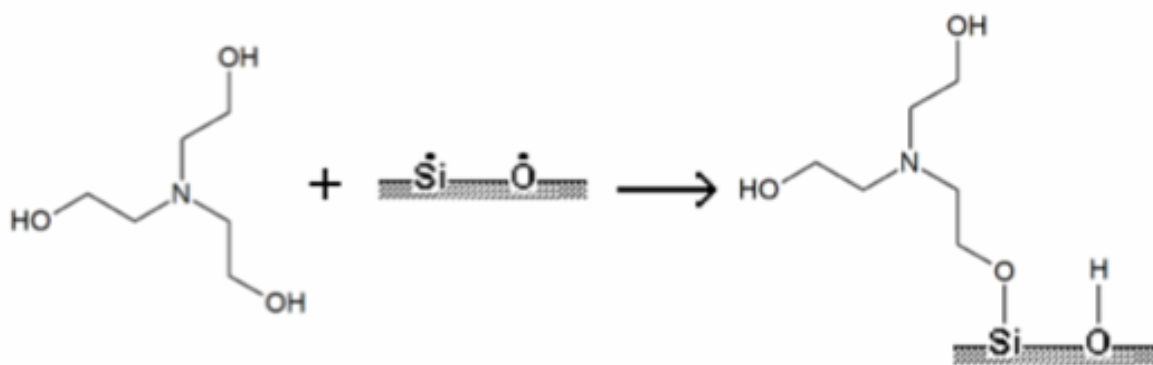
Možnosti jeho vazby na povrch jsou buď pomocí hydroxylových skupin, kdy se jedná o alkoxylation na povrch s roztrženými kovalentními vazbami (Obrázek č. 4), nebo pokud reakce probíhá v přítomnosti kyseliny, tak dochází k tvorbě amoniových solí a amoniový kationt se iontovou vazbou váže na povrchové aniony. [28] V práci od Zhao a spol. [37] bylo prokázáno, že při mletí slínku volný elektronový pár dusíku v amino skupině TEA zabezpečuje silnou elektronegativitu, čímž dochází k elektrostatickým repulzím, materiál je vysoce dispergován a při mletí jsou dosaženy menší částice. [37]

Přítomnost TEA tedy vede ke zmenšení velikosti aglomerátů, v práci od Prziwara a spol. [38] bylo zjištěno, že přidavek 0,1 % TEA do vápence, ve kterém byl medián velikosti aglomerátů 206 μm , vede ke snížení tohoto mediánu na hodnotu pod 150 μm . Přítomnost TEA také vede k jemnějšímu zvýšení tekutosti, k mírnému snížení povrchové energie a k výraznému snížení vrstvy produktu, jež pokrývá povrch mlecích koulí. [38] Aktivace u TEA navíc probíhá velmi rychle, což prokázala práce od Svěrák a spol. [39], kde byl při mletí Portlandského slínku dosažen maximální výtěžek (85 %) částic o velikosti 0 – 30 μm

za méně než polovinu času v porovnání s mletím bez přídavku stabilizátoru. Maximální výtěžek částic o velikosti nižší než 8 μm představoval při přídavku TEA 40 %, zatímco u mletí bez stabilizátoru to bylo pouze 12 %. [39]

Efektivnost TEA je ale citlivá na dávkování, práce od Toraman a spol. [36] ukázala, že při mletí kalcitu zvyšování obsahu TEA v rozsahu 0,0625 – 0,5 % vede ke snižování velikosti částic a zvyšování specifického povrchu výsledného produktu. U přídavku 1 % je již ale specifický povrch nižší z důvodu reaglomerace. V tomto případě se jako optimální obsah TEA jeví 0,5 %, kdy bylo dosaženo průměrné velikosti částic 3,46 μm , zatímco u mletí bez TEA byla průměrná velikost částic 6,47 μm . [36]

Efektivnost TEA také závisí od typu mlýna, respektive od délky mletí. V práci od Allahverdi a spol. [40] bylo při mletí slínku s obsahem TEA 0,6 % zjištěno, že u kulového mlýna je efekt TEA na jemnost produktu výraznější než u vibračního mlýna, jelikož mletí s kulovým mlýnem je výrazně delší, což zabezpečuje dostatečný čas na efektivní distribuci TEA. [40]

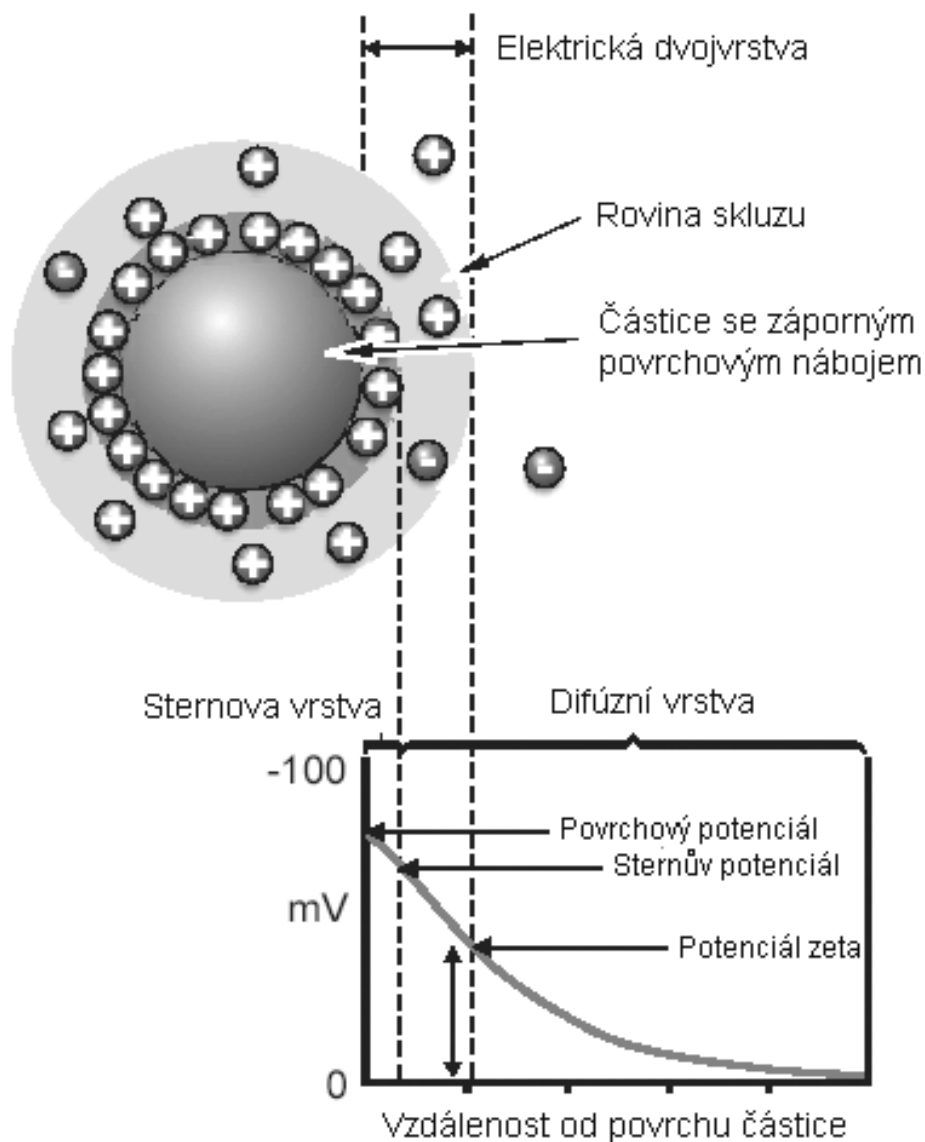


Obrázek č. 4: Vazba TEA na povrch s roztrženými vazbami Si-O. [28]

2.3 ζ -potenciál

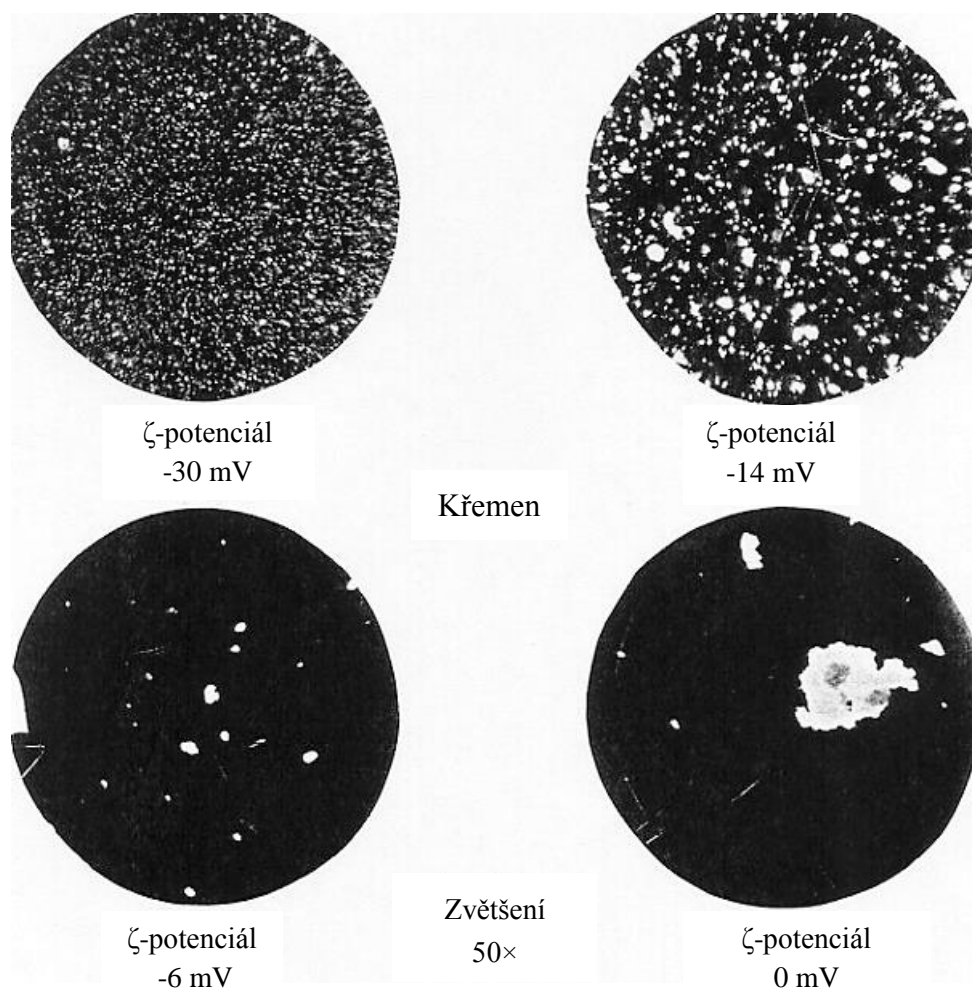
Povrchy tuhých látek mohou při styku s roztokem získat elektrický náboj, nabitý povrch přitahuje opačně nabité ionty a vzniká tak útvar složený z dvou opačně nabitých vrstev - elektrická dvojvrstva (Obrázek č. 5). Při pohybu takovýchto částic vůči roztoku vnitřní vrstva (Sternova vrstva, kde jsou ionty silně vázané) a část vnější vrstvy vázaná adsorpčními silami, spolu s některými ionty, které patří k difúzní části dvojvrstvy, ulpívají na povrchu tuhé látky, zatímco zbytek dvojvrstvy se nepohybuje s tuhou látkou, ale s kapalinou. Při pohybu tedy vzniká jakási hranice, nazývaná rovina skluzu. To vede k vytvoření potenciálu mezi tuhou fází a roztokem, potenciálu mezi ulpívající vrstvou a kapalinou, nazývaného ζ -potenciál, který je funkcí uspořádání fázového rozhraní a je opačně nabitý vůči vnější vrstvě elektrické dvojvrstvy. [35], [41]

Keramické prášky jsou přirozeně pozitivně nebo negativně nabity v závislosti na pH, množství tohoto náboje může být měřeno pomocí ζ -potenciálu. Bod kdy je ζ -potenciál rovný nule se nazývá izoelektrický bod. Izoelektrický bod aluminových prášků se vyskytuje při pH 8-9. [22] V tomto bodě je na povrchu oxidů stejný počet pozitivních a negativních nábojů, tedy zde dominují přitažlivé interakce částice - částice, elektrostatické odpuzivé síly jsou nulové, systém je velice slabě elektrostaticky stabilizován a částice agregují (Obrázek č. 6). [22], [33]



Obrázek č. 5: Elektrická dvojrůvna. [41]

Pro vytvoření stabilní suspenze je tedy nutné aby se pH systému výrazně lišilo od pH, při kterém dosahuje ζ -potenciál izoelektrický bod. Čím větší je tento rozdíl, tím lépe je systém stabilizován. Kinetická energie koloidních částic v důsledku Brownova pohybu představuje řádově $3/2 kT$, aby se minimalizovala koagulace při 20 °C je potřebná repulzní bariéra odpovídající ζ -potenciálu 20 mV. Pokud ale dochází k procesům, které produkují kinetickou energii (např. míchání), je potřebná repulzní bariéra na zpomalení koagulace vyšší. [22] Přídavek elektrolytu, nebo změna jeho složení v disperzním prostředí, vede ke změně v uspořádání dvojrůvny. Tato změna závisí jak na vlastnostech přidávaných iontů a na velikosti jejich nábojů, tak na jejich schopnosti vstupovat do struktury pevné fáze nebo na jejich schopnosti specificky se adsorbovat ve fázovém rozhraní. [35]

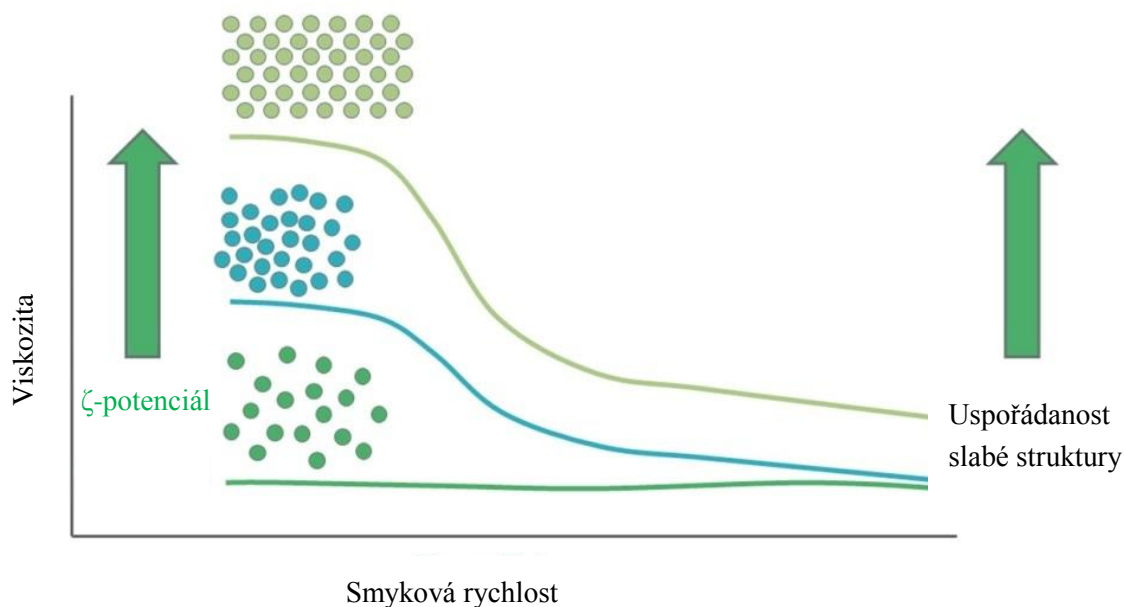


Obrázek č. 6: Souvislost mezi ζ -potenciálem a disperzí. [42]

2.3.1 Vliv mletí na ζ -potenciál

V průběhu procesu mletí dochází ke změnám v stabilitě suspenzí a dochází k změnám ζ -potenciálu. V práci od Mende a spol. [20] bylo zjištěno, že při mletí suspenzí korundu ($x_{50,3} = 34 \mu\text{m}$) ve vodě s použitím Al_2O_3 -mlecích elementů, nabývá po celou dobu mletí ζ -potenciál záporné hodnoty. U suspenzí mletých s použitím $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -mlecích elementů byl na začátku mletí ζ -potenciál kladný a dalším mletím došlo k jeho přeměně skrze izoelektrický bod na záporné hodnoty. Když ale byly suspenze s použitím koncentrované HNO_3 upraveny na pH 5, ζ -potenciál prudce narostl na hodnoty 50 - 60 mV a velikost částic se zmenšila z původních 300 μm na 80 nm. Zároveň došlo ke snížení viskozity a tlaku v mlýně. [20] Vliv na ζ -potenciál a na jeho změny v průběhu mletí, tedy má to, zda byly suspenze stabilizovány a jaká stabilizace byla využita.

Co se týče snížení viskozity při zvýšení absolutních hodnot ζ -potenciálu, jež bylo spomenuto a bude popsáno i dále v práci, je nutno poznamenat, že v některých případech může v koloidních systémech samotné zvýšení absolutní hodnoty ζ -potenciálu vést k nárůstu viskozity v oblasti nízkých smykových rychlostí (Obrázek č. 7). Zvyšování odpuzování částic, vyplývající ze zvyšování absolutních hodnot ζ -potenciálu, vede k nárůstu jejich efektivní velikosti, což brání volnému toku částic. Tento efekt je výraznější v oblasti nízkých smykových rychlostí, kde tyto interakce dominují nad smykovými silami. [43]



Obrázek č. 7: Vliv ζ -potenciálu na viskozitu. [43]

2.3.2 Vliv mletí s použitím elektrostatické stabilizace

Pro Al_2O_3 je ζ -potenciál funkcí koncentrace H^+ a OH^- a tedy závisí na hodnotě pH. [20] Práce od Mende a spol. [20] ukázala, že nejvyššího ζ -potenciálu (90 mV), tedy nejvyššího elektrostatického odpuzování, je u suspenzí korundu v destilované vodě dosaženo při pH 2. Naopak nejvyšších záporných hodnot ζ -potenciálu (-30 mV) je dosaženo při pH 11. Se zvyšujícím se pH se tedy ζ -potenciál snižuje. Elektrostatický bod, odpovídající minimální stabilitě suspenzí, byl pozorován při pH 9. Obdobných výsledků bylo dosaženo i v práci od Stenger a spol. [30], nejvyšší stabilita Al_2O_3 suspenzí se tedy očekává v kyselé oblasti pH. [30]

Jak již bylo výše zmíněno, v práci od Mende a spol. [20] bylo prokázáno, že úpravou pH suspenzí, je možné dosáhnout jemnější výslední produkt. Stejných výsledků bylo dosaženo v případě úpravy pH na začátku procesu i v jeho průběhu, což znamená, že čas kdy bude pH upraveno nemá vliv na konečné výsledky. [20] Tento závěr byl prezentován i v práci od Stenger a spol. [24], kde bylo při mletí korundu ($x_{50,3} = 34 \mu\text{m}$) zjištěno, že při pH 10 jsou již v mlýně přítomné aglomeráty, které nemohou být rozptýlené ultrazvukem, ale mohou být rozptýlené přímo v mlýně vhodnou úpravou pH. Z toho je možné vyvodit, že stabilita suspenze neovlivňuje celkové chování korundu v mlýně, ale ovlivňuje výsledný rozptýlený stav částic. Při nižších pH je dosaženo menších velikostí částic při stejné vložené energii než při vyšších pH. [24]

Pro udržení pH bylo ale v průběhu procesu nutné přidávání většího množství kyseliny, což vedlo ke snížení koncentrace pevného podílu a k nárůstu konduktivity. Nárůst konduktivity vede ke snížení tloušťky elektrochemické dvojrůstvy a to má negativní vliv na stabilitu suspenzí. Navíc při kritické koncentraci solí může dojít k spontánní aglomeraci. Je tedy diskutabilní, zda je nevyhnutná stabilizace na pH 5 nebo by stačilo i vyšší pH. Experimenty s pH 5 a s pH 6 ukazují, že po vynaložené specifické energii 10^5 J/kg jsou dosaženy stejné

výsledky. Pro vyšší specifickou energii je dosaženo menších částic u pH 5 i když ζ -potenciál je vyšší u pH 6. [20]

V úvahu je potřeba vzít i fakt, že u suspenzí které byly od počátku stabilizovány je pozorováno vyšší opotřebenění mlecích elementů. [20] To je nevýhodné nejenom z ekonomického hlediska, ale také z důvodu kontaminace výsledného produktu. [23] Čím později byla stabilizace uskutečněna, tím bylo opotřebenění nižší. [20] Opotřebenění tedy závisí na hodnotě pH. Práce od Mende a spol. [44] ukázala, že k nejvyššímu opotřebenění dochází při pH 5 a k nejnižšímu při pH 8. Opotřebenění u suspenzí, které nebyly nijak stabilizovány je vyšší než při pH 8, ale nižší než při pH 5. Tento fakt souvisí s reologickým chováním suspenzí v závislosti na jejich stabilitě. Se snižováním pH dochází ke snižování smykového napětí v oblastech nízkých smykových rychlostí. Čím je nižší viskozita suspenzí, tím intenzivnější jsou nárazy mlecích elementů a tím dochází k jejich většímu opotřebenění. Existuje tedy určitá optimální oblast pH a s tím související oblast optimální viskozity suspenze. [44]

Důležité je přitom nejenom samotné pH, ale také to jaká kyselina se na úpravu pH použije. V práci od Breitung-Faes a spol. [45], ve které byly mlety suspenze korundu ($x_{50,3} = 1,5 - 1,9 \mu\text{m}$), bylo prokázáno, že typ kyseliny má vliv na opotřebenění Al_2O_3 - mlecích elementů vyrobených sol - gel procesem. [45] Nejenom vhodná elektrostatická stabilizace, ale také použití vhodných mlecích elementů může vést ke snížení ceny vyplývající z jejich opotřebenění. Použití zmíněných Al_2O_3 mlecích elementů vyrobených sol - gel procesem a vhodná stabilizace je z tohoto hlediska mnohem výhodnější v porovnání s použitím Y_2O_3 - stabilizovaných ZrO_2 mlecích elementů a stabilizací s použitím HNO_3 , jelikož jejich výrobní proces vede k vysoce konzistentní struktuře a také zde nedochází ke kontaminaci. [23]

To jaká kyselina je na úpravu pH použita má také vliv na stabilitu suspenzí. V práci od Schilde a spol. [46] bylo upravováno pH suspenzí Al_2O_3 ($x_{50,3} = 1,7 \mu\text{m}$) pomocí monovalentních kyselin: HNO_3 , CH_3COOH a HClO_4 a polyvalentní kyseliny H_3PO_4 a bylo zjištěno, že pro monovalentní kyseliny ζ -potenciál dosahoval vysokých hodnot při pH 5 a tedy při tomto pH je evidentní dobrá elektrostatická stabilizace. U polyvalentní kyseliny k tomu docházelo při pH 7. Když byly suspenze mleté při stanovených vhodných pH, bylo zjištěno, že při použití H_3PO_4 nebyly dosaženy menší částice než 513 nm, jelikož suspenze nebyly stabilní. Naproti tomu, při použití HClO_4 bylo možné dosáhnout procesu bez reaglomerace. Výsledkem byly částice s velikostí až 14 nm. Závislost interakcí částice - částice na vzdálenosti od povrchu částice pro různé stabilizační kyseliny ukazuje, že nejvyššího rozsahu energetické bariéry se dosáhne v přítomnosti HClO_4 . Naproti tomu rozsah energetické bariéry u CH_3COOH je mnohem menší a tedy suspenze jsou nestabilní a dominuje tu proces reaglomerace. [46]

Vliv má také použitá báze. V práci od Greenwood a spol. [22] bylo u suspenzí Al_2O_3 upravováno pH pomocí HCl a NaOH , KOH nebo NH_4OH , přičemž bylo pH nejprve zvyšováno, poté snižováno a opět zvyšováno. Bylo zjištěno, že je tu viditelný jistý stupeň hystereze, kdy při zvyšování pH byl dosažen izoelektrický bod při o něco vyšším pH, než při snižování pH. U suspenze s NaOH byla tato hystereze malá, zatímco u suspenzí s KOH a NH_4OH byla mnohem vyšší. Tyto výsledky odpovídají Hofmeisterově iontové řadě (kapitola 2.4.2), na základě které je efektivita Na^+ nižší a proto budou vzniklé shluky

v suspenzi s NaOH slabší, zatímco u NH_4OH a KOH budou vzniklé flokuly silnější, bude těžší je rozbít a v důsledku obtížného rozbíjení bude docházet k popsané hysterezi. [22]

Vliv pH na dlouhodobou stabilitu aluminových suspenzí, u kterých bylo během mletí udržováno pH 5, byl sledován v práci od Patel a spol. [47]. V hodnotách ζ -potenciálu změřených po 100 dnech byl minimální rozdíl oproti hodnotám naměřeným na začátku experimentu, což vede k závěru, že suspenze vykazují vysokou redispergovatelnost. Měření disperzního chování ukazuje, že po 30 dnech jsou suspenze vysoce stabilní. Po 100 dnech sice jsou v suspenzi přítomny agregáty, ty jsou ale velice slabé, je možné je rozbít i pouhým ručním třepáním po dobu 1 min a tím jsou suspenze efektivně redispergovatelné. [47]

2.3.3 Vliv mletí s použitím sterické a elektrosterické stabilizace

Vliv DARVANu C (amonium polymethakrylát), u kterého se očekává elektrostatická i sterická stabilizace a také triamoniumacetátu (TAC), u kterého se uplatňuje převážně stabilizace elektrostatická, na suspenze korundu ve vodě byl sledován v práci od Anklekar a spol. [48] Rozdíl (ΔpH_{IEP}) mezi pH, při kterém dochází k izoelektrickému bodu u suspenze bez dispergačního činidla a s dispergačním činidlem je více než 2,5 pro obě dispergační činidla a tedy obě látky vedou k dobře dispergované suspenzi. Vyšší hodnota ΔpH_{IEP} u TAC oproti DARVANu, ale ukazuje vyšší repulze elektrické dvojvrstvy a tedy u TAC dochází k lepší disperzi. Také specifická energie interakcí mezi povrchem prášku a dispergantem vypovídá o vyšší efektivitě TAC. [48]

Schopnost DARVANu C a také schopnost polyakrylové kyseliny, což je další častý aniontový polyelektrolyt přidávaný do aluminových suspenzí, dispergovat suspenze souvisí s přítomností karboxylové skupiny, která se silně adsorbuje na aluminový povrch a zvyšuje jeho negativní náboj. Vliv kationtových polyelektrolytů na disperzní chování aluminových suspenzí byl méně častým předmětem výzkumu, pravděpodobně z toho důvodu, že elektrostatické repulze neumožňují adsorpci kationtových polyelektrolytů na povrch aluminu. [32] Jedním z článků, který se této problematice věnuje, je článek od Shin a spol. [32], kde byl sledován vliv PDADMACu (polydialyldimethylamonium chlorid), na stabilitu suspenzí $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x_{50,3} = 0,15 \mu\text{m}$). Výsledky měření ukazují, že na rozdíl od aniontových polyelektrolytů, které vedou k posunu izoelektrického bodu do oblasti nižších pH, přídavek 0,1 hm. % PDADMACu posouvá izoelektrický bod do oblasti vyšších pH a přídavek 1 hm. % vede k vysokým hodnotám ζ -potenciálu ($> 50 \text{ mV}$) v celé škále pH. Kationtový polyelektrolyt tedy vede k disperzi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ suspenzí v kyselé i bazické oblasti pH, zatímco při použití aniontového polyelektrolytu je obtížné získat vysoké negativní hodnoty ζ -potenciálu v kyselé oblasti. [32]

Dalším příkladem polymeru využívaného pro sterickou stabilizaci je malein anhydrid- α -olefinový kopolymer DAPRAL GE 202, s lyofobickými polyethylenglykolovými a lyofilními polyolefinovými postranními řetězci. Tento polymer byl využit v práci od Breitung-Faes a spol. [23], kde bylo zjištěno, že v případě suspenze korundu ($x_{50,3} = 1,5\text{-}1,9 \mu\text{m}$) ve vodě s výše zmíněným disperzním činidlem je pozorován progres v primární velikosti částic, ale na konci mlecího procesu dochází k aglomeraci. K této aglomeraci dochází dříve, než je tomu u vodných suspenzí, které jsou stabilizovány pouze elektrostatickou stabilizací na pH 5. U stericky stabilizovaných suspenzí v ethanolu naproti tomu je nižší primární velikost částic,

ale není detekována téměř žádná aglomerace. [23] Podobné výsledky byly obdrženy i v práci od Eisermann a spol. [31] Měření velikosti molekul vede k závěru, že ve vodě vzniklé ionty a vodíkové vazby vedou k horšímu rozbalování polární ethoxylové skupiny [23] a zároveň, jelikož je voda polárnější, dochází u DAPRALu ke vzniku micel. Tyto negativně nabitě micely se sorbují na pozitivně nabitý povrch částic aluminy a tím dochází k posunu ζ -potenciálu do vysokých záporných hodnot. Stabilizace je tady tedy převážně elektrostatická. Micely nijak výrazně nebrání aglomeraci částic, ale brání jejich volnému pohybu, důsledkem čeho dochází ke zvýšení viskozity. Naproti tomu v méně polárním ethanolu nebyl vznik micel zaznamenán. Polární řetězce polymeru se tady adsorbují na pozitivně nabitý povrch částic, čímž dochází k stínění povrchových nábojů. [31] V případě ethanolu je polymerní vrstva okolo částic hrubší, což vede k větší vzdálenosti mezi částicemi a tím dochází k lepší stabilizaci, ale zároveň tato vrstva v důsledku tlumivých efektů vede ke ztrátě energie, kvůli které jsou dosaženy horší mlecí výsledky. V průběhu mletí je více polymeru adsorbováno na povrch částic a obsah polymeru v suspenzi klesá, což vede ke zvyšování smykového napětí. [23]

Tento polymer byl použit i v práci od Mallembakam a spol. [49], kde byl mletý Al_2O_3 ($x_{50,3} = 800$ nm) ve vodě; v 2-butanolu; v ethanolu a v toluenu. Elektrostatická stabilizace byla uskutečněna s pomocí NaAOT (dioctyl sulfoscinnate sodium salt) a NaNO_3 . Průměrná velikost částic po 24 hod mletí u stericky stabilizovaných nevodných suspenzí byla 70 nm, což je porovnatelné s mletím suspenzí, které byly stabilizovány pouze elektrostaticky v prostředí vodním. U vodných suspenzí byly pozorovány mechanochemické změny z Al_2O_3 na $\text{Al}(\text{OH})_3$, které nebyly pozorovány u stericky stabilizovaných suspenzí v ethanolu a v toluenu, což znamená, že zmenšení částic bylo v druhém případě dosaženo pouze mechanickým mletím a ne formací a rozpouštěním hydroxidu. [49]

2.4 Reologie

Reologie je nauka o toku a deformaci látek. Pro zadefinování základních reologických pojmů slouží model paralelních desek, pozůstávající z dvou rovnoběžných desek, mezi kterými je vzdálenost dx nazývaná rozteč. Jedna deska je statická, druhá se ale pohybovat může a pokud je na ní působeno silou F , dojde k jejímu posunutí du vůči statické desce. Síla působící na danou plochu A představuje smykové, neboli tečné napětí σ [Pa]:

$$\sigma = \frac{F}{A}. \quad (6)$$

Poměr posunutí a rozteče udává relativní deformaci γ a časová změna této deformace odpovídá smykové rychlosti $\dot{\gamma}$ [s^{-1}]:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dx} = \frac{du}{dxdt}. \quad (7)$$

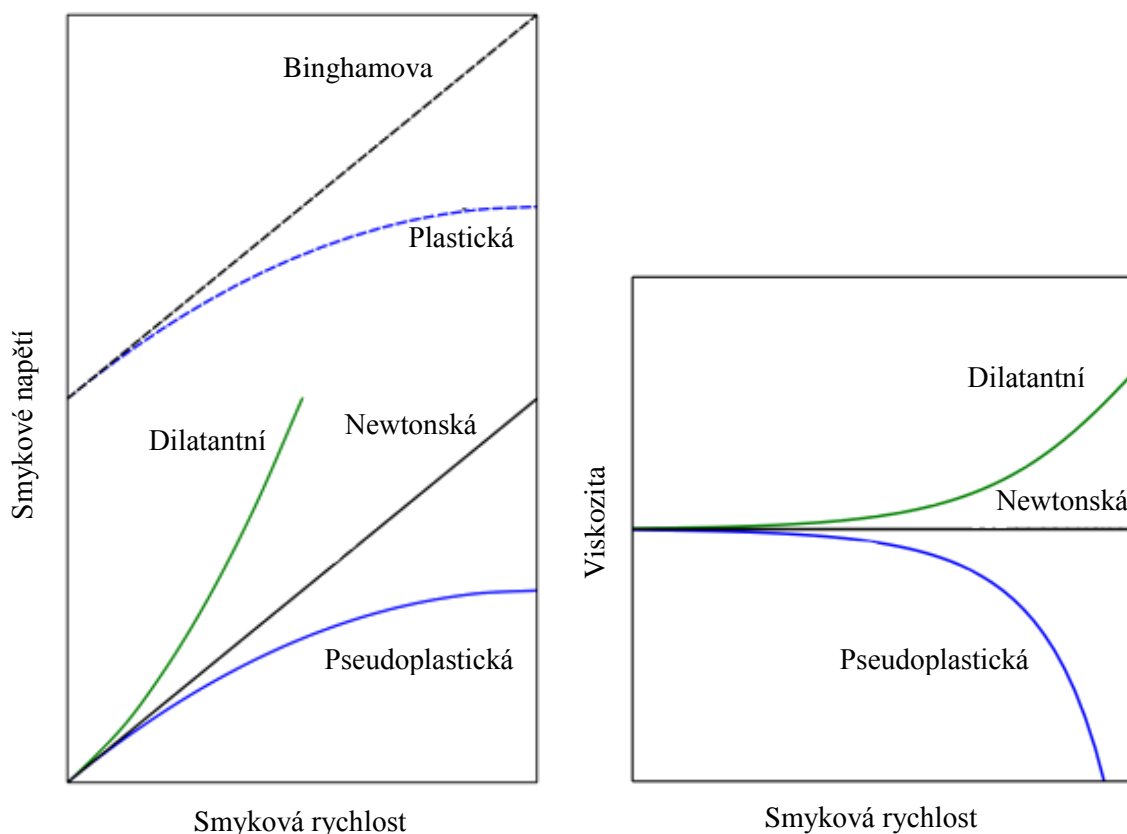
Podle Newtonova zákona, který definuje vztah mezi tečným napětím a smykovou rychlostí, kde konstantou úměrnosti je dynamická viskozita η [Pa.s]:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (8)$$

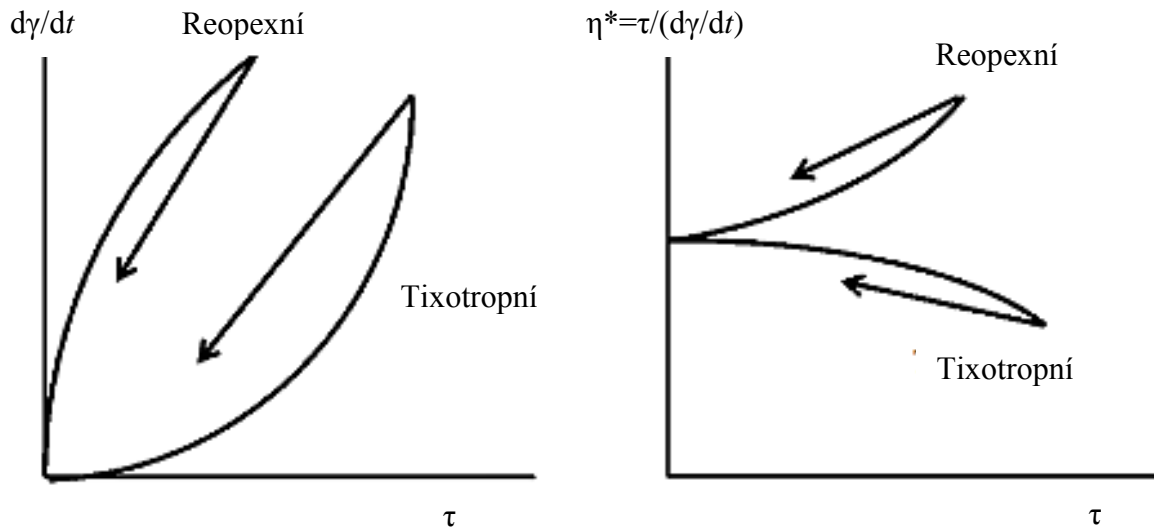
se látky dělí na *newtonské*, u kterých zůstává viskozita při změně tečného napětí konstantní a *neneutronské*, u kterých se viskozita mění. *Neneutronské* látky se dále dělí na *dilatantní*, u kterých se viskozita s rostoucí smykovou rychlostí zvyšuje, tzv. *shear-thickening*, *pseudoplastické*, u kterých naopak klesá, tzv. *shear-thinning* a *plastické*, které začnou vykazovat tok až po překročení určitého tečného napětí nazývaného mez toku (Obrázek č. 8). [50] V závislosti na reologickém chování s dobou působení napětí je možné *neneutronské* látky rozdělit na dva typy, na tixotropní (Obrázek č 9), u kterých viskozita klesá a na reopexní, u kterých naopak roste. [52]

Pokud se po překročení meze toku látka chová jako *newtonská*, označuje se jako *Binghamova látka* a platí pro ni vztah:

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}. \quad (9)$$



Obrázek č. 8: Typy látek podle reologického chování. [51]



Obrázek č 9: Průběh tokových křivek pro tixotropní a reopexní látky. [53]

Z Newtonova vztahu je viskozita definovaná: [50]

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}. \quad (10)$$

Pro *nenewtonské* kapaliny, u kterých není přítomna mez toku, platí vztah:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n, \quad (11)$$

kde K je součinitel konzistence [Nsm] a exponent n představuje tokový index [-]. Pomocí tohoto vztahu a Newtonova vztahu může být zdánlivá viskozita, tedy viskozita vypočtená pro určitou hodnotu smykového napětí, vyjádřena jako:

$$\eta_z = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}. \quad (12)$$

2.4.1 Reologie suspenzí

Reologické chování suspenzí a čistých roztoků se liší nejenom kvůli vzájemnému působení částic, ale také z toho důvodu, že přítomnost částic vede k zmenšení prostoru pro kontinuální fázi a tím dochází ke zvýšení vnitřní smykové rychlosti tekutiny mezi částicemi. [30], [52] *Shear-thinning* u pseudoplastických suspenzí je způsoben tím, že při nízkých napětích je pohyb částic brzděn, jelikož jsou ve vzájemném kontaktu, zatímco při vysokých napětích částice vzájemně kloužou po svých vodných obalech. [52] U nestabilních suspenzí je obvykle vyvolán flokulací částic v suspenzi, kdy při vysokých smykových rychlostech dochází ke zmenšování velikosti aglomerátů a uvolnění imobilizované tekutiny. [32] Dilatantní chování je typické zejména pro neplastické zrnité systémy, jako je např. písek a plasticky se chovají zejména systémy koncentrovaných koagulovaných suspenzí nebo suspenzí s vysokým podílem dispergované fáze. [52]

Reologické vlastnosti suspenzí závisí na Brownových, koloidních a hydrodynamických silách. Hydrodynamické síly pocházejí z oblasti makroskopického proudění a jsou způsobeny rozrušením proudění přítomností pevných částic, je tedy zřejmé, že závisejí na koncentraci částic a také na smykové rychlosti. [30]

Zředěné suspenze ($c_v \leq 0,07$), u kterých částice interagují pouze skrze Brownovy a hydrodynamické síly, vykazují *newtonské* chování a je možné je popsat pomocí Einsteinovy rovnice:

$$\eta_z = \eta_0 \cdot (1 + 2,5 \cdot c_v), \quad (13)$$

kde η_z představuje zdánlivou viskozitu a η_0 představuje viskozitu disperzního prostředí. [30], [7]

Zvýšení koncentrace částic vede k *nenewtonskému* chování. V oblasti nízkých smykových rychlostí, kde převládají Brownovy síly, je pořád přítomné *newtonské plató*, viskozita se zde tedy se zvyšováním smykové rychlosti nemění. Při dalším zvýšení smykových rychlostí již ale dochází k *shear-thinningu*, který v oblasti vysokých smykových rychlostí opět přejde v konstantní hodnoty viskozity. Popsané chování je možné vyjádřit pomocí Krieger-Doughertovi rovnice:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{c_v}{c_{v,\max}}\right)^{-2,5 \cdot c_{v,\max}}, \quad (14)$$

kde η_r představuje relativní viskozitu [-], tedy viskozitu suspenze podělenou viskozitou disperzního prostředí a $c_{v,\max}$ je maximální objemový zlomek pevné frakce [-]. Ten závisí na tvaru částic, na distribuci velikosti částic a na smykové rychlosti. [30]

Pro koncentrovanější suspenze, u kterých částice interagují i skrze koloidní síly, jsou uvedené rovnice použitelné, pokud se místo objemu pevné frakce použije efektivní objem pevné frakce $c_{v,\text{eff}}$. U stabilních suspenzí závisí $c_{v,\text{eff}}$ na rozsahu odpudivé elektrické dvojvrstvy a tím pádem na vyloučeném objemu (při odpuzování částic vzniká oblast, kam částice nemůže vstoupit) a je možné ho vypočítat pomocí rovnice:

$$c_{v,\text{eff}} = c_v \left(\frac{a_{\text{eff}}}{a}\right)^3, \quad (15)$$

kde a představuje poloměr částic [m] a a_{eff} představuje efektivní poloměr částic [m], který může zahrnovat jak hydrodynamické interakce, tak elektrostatické odpuzování. Pokud u těchto systému dojde v důsledku silných odpudivých interakcí k takovému zvýšení $c_{v,\text{eff}}$, že elektrické dvojvrstvy překrývají částice uspořádané v mřížkové struktuře, tak vymizí *newtonské plató* při nízkých smykových rychlostech a objeví se mez toku. [30]

U systémů kde dochází k agregaci je efektivní objem pevné frakce vyšší, jelikož vzniklé flokuly v sobě obsahují imobilizovanou tekutinu. U těchto suspenzí se mez toku objeví při mnohem nižších objemech pevné frakce, než tomu je u suspenzí, které vykazují silné odpudivé interakce a mají rozsáhlou elektrickou dvojvrstvu. Mez toku je funkcí chemických a fyzikálních parametrů suspenze a je závislá jak na množství částic, které jsou v kontaktu,

tak na síle vazeb mezi částicemi, tedy na koloidních silách způsobených Van der Waalsovými interakcemi a odpudivou elektrickou dvojrstvou. Závisí nejenom na rozsahu celkových interakcí, ale také na mikrostruktuře, kterou tyto interakce vytvářejí. Přítomnost přitažlivých sil vede k vytvoření 3D sítě, které pevnost závisí na rozsahu zmíněných interakcí. [30]

Za předpokladu monodisperzních částic může být mez toku vyjádřena:

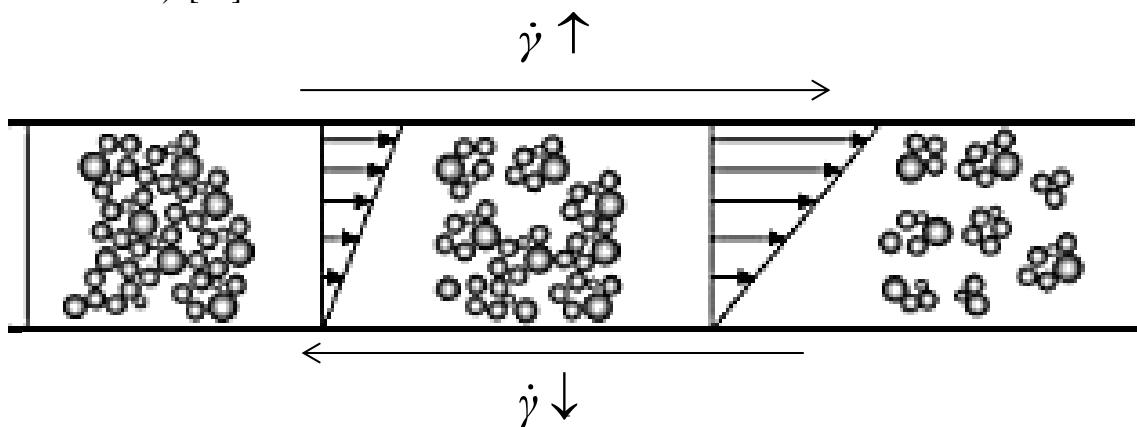
$$\tau_0 = \frac{c_v \cdot K'(c_v)}{48 \cdot \pi \cdot a} \cdot \left(\frac{A^*}{H^2} - \frac{24 \cdot \pi \cdot \varepsilon_p \cdot \varepsilon_0 \cdot K \cdot \zeta^2}{1 + e^{\kappa \cdot H}} \right), \quad (16)$$

kde K' je střední koordinační číslo [-], A^* je Hamakerova konstanta [J], H je mezičásticová vzdálenost [Å], ε_p je permitivita [-], ε_0 je permitivita vakua [As/Vm], ζ je zeta-potenciál [V] a κ je převrácena Debyeova délka [1/m]. Tento model platí pouze pro částice, kterých rozsah elektrické dvojrstvy je malý v porovnání s jejich průměrem ($\kappa \cdot a$) a které mají nižší hodnoty ζ -potenciálů (nižší než 35 mV). Podle modelu je u těchto částic nejvyšší meze toku dosaženo při izoelektrickém bodě, tímto modelem tedy bylo prokázáno, že mez toku suspenzí je možné snížit zvýšením ζ -potenciálu. Naopak zvyšování objemu pevné frakce a také snižující se velikost částic vede ke zvyšování meze toku. [30]

Pro zohlednění různých sil působících v koloidní suspenzi je možné využít Pecletovo číslo Pe [-], vypočtené pomocí rovnice:

$$Pe = \frac{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \dot{\gamma} \cdot a^3}{k \cdot T}, \quad (17)$$

kde a je poloměr částic [m], k je Boltzmanova konstanta [J/K] a T je teplota [K]. Práce od Stenger a spol. [30] ukázala, že vliv mezičásticových interakcí na relativní viskozitu je dominantní pro nízké hodnoty Pe , se zvyšováním Pecletova čísla a zvyšováním smykové rychlosti relativní viskozita klesá a dosahuje finálních hodnot. To je způsobeno tím, že se zvyšující se smykovou rychlostí se začíná rozbíjet struktura flokul až se dosáhne rovnovážného stavu s finální distribucí velikostí flokul. Čím vyšší je pevnost flokul, tím déle mohou velké shluky zůstat v suspenzi neporušené i při vysokých smykových rychlostech. Při porovnání experimentů od nízkých smykových rychlostí po vysoké a naopak, nebyla zjištěna žádná hystereze, což dokazuje, že proces tvorby a rozbíjení flokul je reverzibilní (Obrázek č. 10). [30]

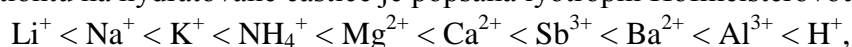


Obrázek č. 10: Reverzibilní proces tvorby a rozbíjení flokul v závislosti na smykové rychlosti. [30]

2.4.2 Řízení reologických vlastností suspenzí

Přeměnou koagulované suspenze na suspenzi stabilní můžeme dosáhnout charakter *newtonovy hmoty*, kdy látka nevykazuje mez toku, ale deformuje se i při sebemenším napětí. Stabilizace suspenze tedy znamená i její ztekucení. [16] Řídit reologické vlastnosti suspenzí je možné zvýšením ζ -potenciálu, což je možné dosáhnout zvýšením hodnoty potenciálu povrchu jádra micely (útvary složený ze zrna pevné látky a iontového obalu [52]) nebo pomalým vyrovnáváním potenciálu povrchu jádra micely ionty opačné polarity. Použití polyelektrolytů (např. sodné, draselné nebo amonné soli vysokomolekulárních látek s kyselými nebo zásaditými substituenty) reguluje nejenom pH, ale také adsorpci iontů na povrch částice, např. adsorpci Al^{3+} na částice Al_2O_3 . Na jádru micely se vytvoří vysoká hodnota potenciálu. Částice pokrytá vrstvou polyelektrolytu se chová jako by byla tvořena pouze polyelektrolytem.

Účinnost kationtů na hydratované částice je popsána lyotropní Hofmeisterovou řadou:



kde v směru zprava doleva roste tloušťka dvojrůstvy a elektrokinetický potenciál, tím se zvyšuje dispergační účinek iontu a snižuje se účinek koagulační a to vede ke stoupání litelnosti suspenze. Tedy v tomto směru klesá zdánlivá viskozita suspenze. [7]

Míru adsorbovatelnosti kationtu na povrch částice lze ovlivnit také volbou aniontu. Pro tento účel byla sestavena Hofmeisterova řada aniontů:

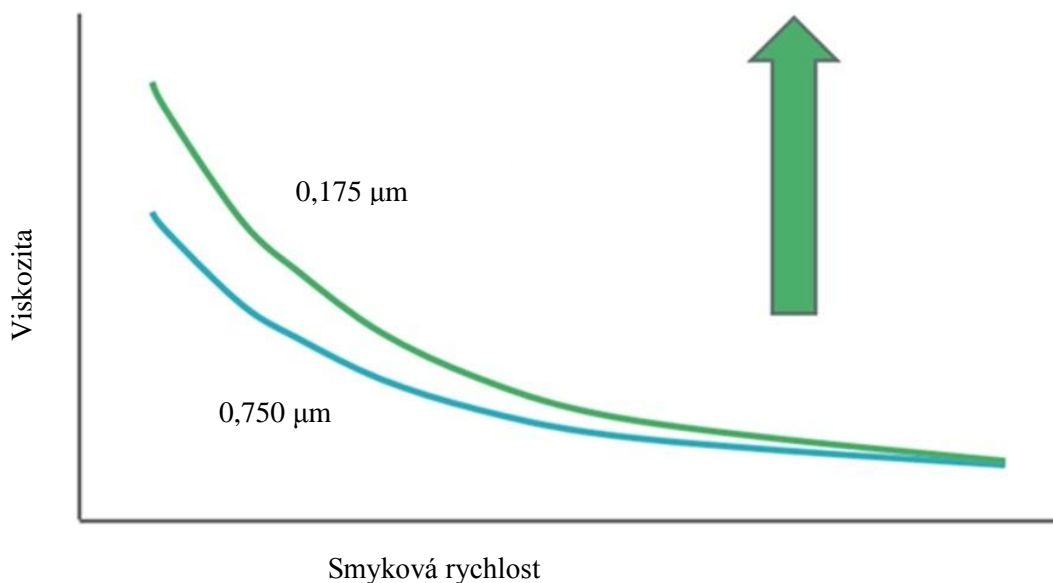


ve které anionty stojící vpravo snižují adsorbovatelnost kationtu. [52]

Přídavkem ztekutiva tedy můžeme snížit zdánlivou viskozitu suspenze a snižuje se i mez toku, což nám umožňuje zvýšit obsah pevné fáze v suspenzi. Mezi univerzální ztekutiva patří např. sodné nebo amonné soli kyseliny akrylové nebo kyseliny citronové. Důležité je ale množství přidaného ztekutiva, jelikož po překročení optimálního přídavku již další zvyšování koncentrace iontů vede ke snižování elektrokinetického potenciálu částic a zdánlivá viskozita se zvyšuje. Suspenze Al_2O_3 , vzhledem k amfoternímu charakteru pevné fáze, vykazují na ztekucovací křivce (závislost zdánlivé viskozity na pH) dvě minima. V silně kyselém prostředí jsou kationty Al^{3+} přítomny v hydratované formě $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ a částice Al_2O_3 tedy mají na svém povrchu přítomný kladný náboj a vzájemně se odpuzují. Zvyšováním pH se začíná vylučovat $\text{Al}(\text{OH})_3$, který se dalším zvyšováním pH začíná rozpouštět na $\text{Al}(\text{OH})_4$. [7]

2.4.3 Vliv mletí na reologické chování

S délkou mletí, tedy se snižující se velikostí částic, dochází ke zvyšování viskozity suspenzí (*Obrázek č. 11*), což reflektuje vliv narůstajících interakcí částice - částice. [54], [30] Obdobní efekt má i zvyšování objemu pevné frakce, jelikož vyšší obsah pevné frakce znamená nižší vzdálenost mezi povrchy jednotlivých částic a to vede ke zvýšení mezičásticových interakcí. [30] Mimo tohoto efektu flokulizace a agregace, který se vyskytuje zejména u jemně mletých látek, má vliv na viskozitu v důsledku kontaktu částic i frikce a vliv má také to, že hydrodynamické interakce vedou k viskózní disipaci v kapalině. S délkou mletí také dochází ke zvyšování efektivní koncentrace pevné látky, jelikož se zmenšováním velikosti částic narůstá specifický povrch, který na sebe váže molekuly vody. [55]



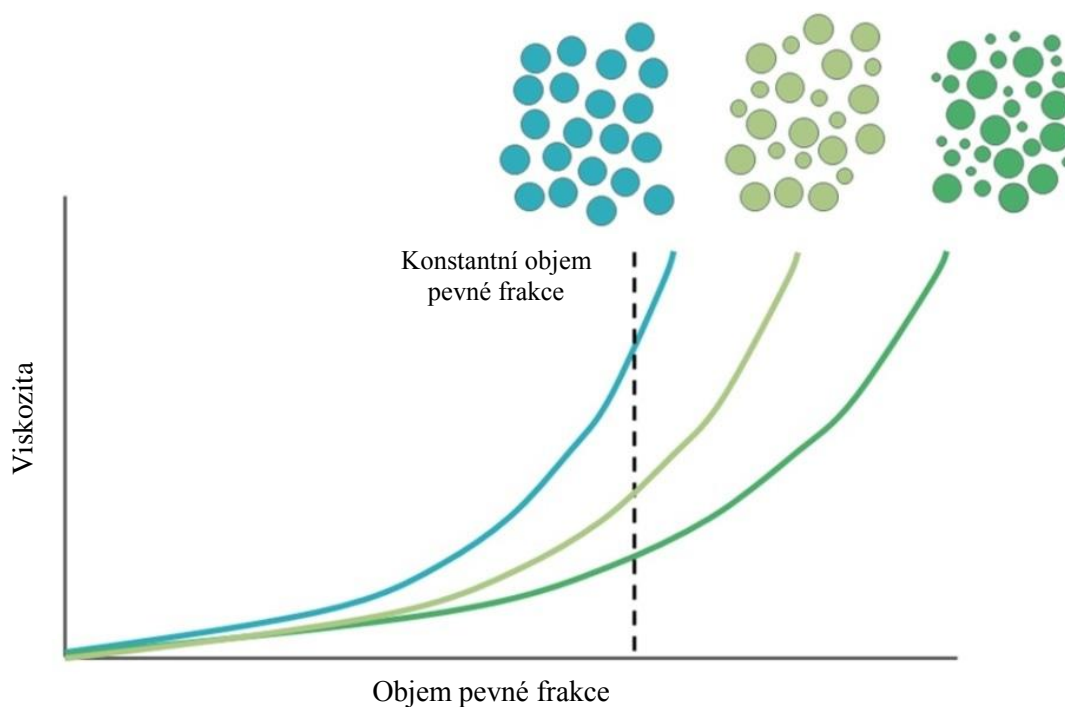
Obrázek č. 11: Snižování velikosti částic vede k nárůstu viskozity. [43]

V předchozích pracích bylo zjištěno, že v oblasti nízkých až středních koncentrací pevné látky dominuje efekt hydrodynamických interakcí, přičemž při nízkých koncentracích viskozita narůstá lineárně s koncentrací. Po dosažení určité koncentrace se již ale viskozita prudce zvyšuje i s malým zvyšováním obsahu pevné látky. Při středních až vysokých koncentracích dominuje efekt frikce mezi částicemi a při velmi vysokých koncentracích efekt částic převažuje nad hydrodynamickým efektem. [55]

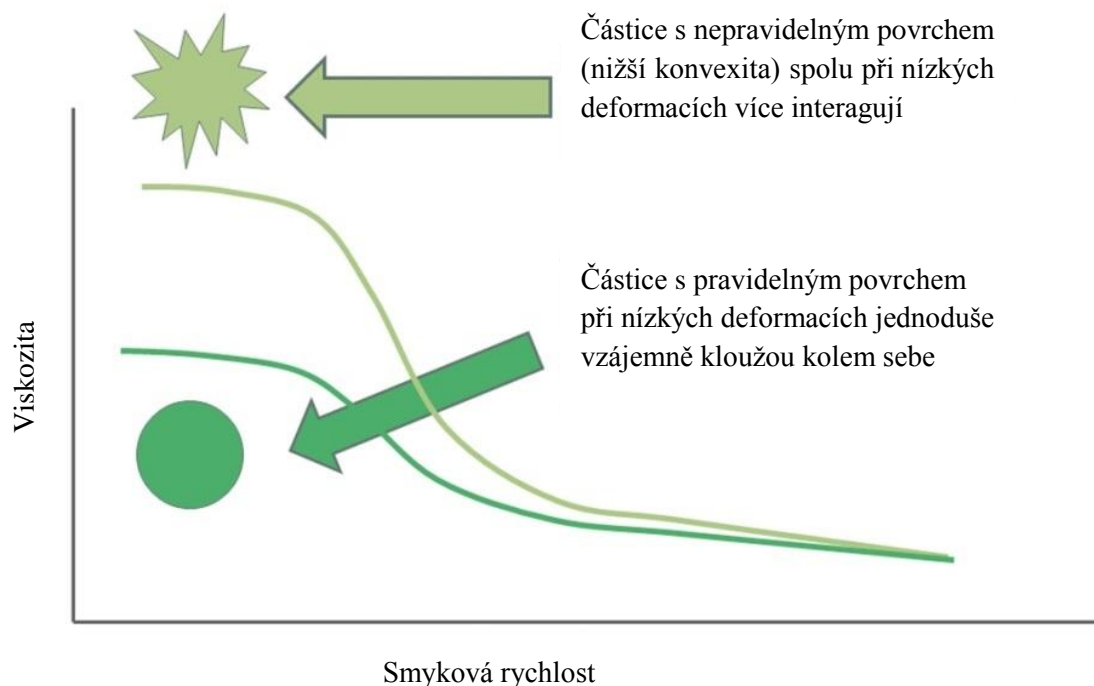
Vliv c_M a délky mletí na reologické chování je popsán v práci od Stenger a spol. [30], kde byly sledovány suspenze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x_{50,3} = 38,5 \mu\text{m}$) s c_M 0,2 a 0,4. Tato práce ukazuje, že u suspenzí mletých delší dobu (rozsah mletí 60 – 945 min) a u suspenzí s vyšším c_M je naměřena vyšší viskozita. Se zvýšením podílu pevné frakce navíc dochází i ke zvýšení hodnot meze toku. [30] V studii od Stenger a spol. [22] bylo u suspenzí korundu ($x_{50,3} = 34 \mu\text{m}$) prezentováno, že zvýšením c_M z 0,2 na 0,4 byly dosaženy menší velikosti částic se stejnou vloženou energií, což může být způsobeno tím, že víc částic se nachází v aktivní mlecí zóně a tím se zvyšuje efektivnost. Ale zároveň narůstá viskozita. Ta se zvyšujícím se pevným podílem začíná narůstat při nižší vstupní energii, zatímco pro c_M 0,2 nebyl zaznamenán téměř žádný nárůst viskozity. [22] V práci od Knieke a spol. [54] bylo zjištěno, že pro částice menší než 100 nm je vliv c_M již značně výrazný a pro dosažení stejné velikosti částic je u c_M 0,1 potřebná vyšší vstupní energie než u c_M 0,2, což souvisí s již popsanou pravděpodobností zachycení částice mezi dvěma mlecími elementy v aktivní mlecí zóně při nízkých koncentracích pevného podílu. Vyšší vstupní energie je ale potřebná také u c_M 0,5, jelikož u vyšších koncentrací má negativní vliv na mlecí proces zvyšující se viskozita, která vede k tlumení nárazů mlecích elementů. [54]

V práci od Knieke a spol. [54] bylo dále zjištěno, že pro c_M 0,1 nedochází k výraznému zvyšování viskozity se zmenšováním částic, jelikož počet částic je relativně nízký a proto jsou průměrné vzdálenosti mezi částicemi vysoké, takže suspenze nemění svoje reologické chování. Pro c_M menší než 0,3 vykazují suspenze téměř *newtonské* chování, ale pro vyšší c_M již dochází k *shear-thinningu*. [54] V práci od Stenger a spol. [30] bylo dále prezentováno, že suspenze v oblasti nízkých smykových rychlostí vykazují mez toku, při vysokých smykových rychlostech se chovají *newtonsky*. Po modifikaci hodnot smykové rychlosti (tak, aby bylo možné mezi sebou porovnávat systémy s různým c_M) formují všechny tokové křivky v oblasti vysokých smykových rychlostí, kde se uplatňují hydrodynamické síly, jednu master křivku, jelikož v této oblasti závisí tokové chování pouze na efektivním podílu pevné frakce a na smykové rychlosti. Naproti tomu při nízkých smykových rychlostech dochází k rozdílům, jelikož v této oblasti je výsledné tokové chování ovlivněno velikostí částic a koncentrací pevného podílu. V této oblasti se mez toku zvyšuje se snižující se velikostí částic a se zvyšujícím se podílem pevné fáze. [30]

Vliv na reologii suspenzí mají také změny v distribuci velikosti částic (Obrázek č. 12) a v tvaru částic (Obrázek č. 13). Jelikož u systémů s vysokou polydisperzitou se mohou částice lépe uspořádat, v porovnání se systémy s úzkou distribucí mají částice větší volný prostor pro pohyb a tím se snižuje viskozita. Co se týče vlivu tvaru částic, tak nižší konvexita částic a vyšší nepravidelnost povrchu zvyšuje možnost mechanické odolnosti vůči proudění a také může být specifický povrch těchto částic vyšší v porovnání s částicemi s pravidelným povrchem, což vede k silnějším mezičásticovým interakcím. Tyto děje jsou pravděpodobnější v suspenzích s vysokým objemem pevné frakce. Jelikož v okolí částice s nepravidelným tvarem dochází k odchylování toku kapaliny, viskozita roste. [43]



Obrázek č. 12: Vliv distribuce velikosti částic na viskozitu. [43]



Obrázek č. 13: Vliv tvaru částic na viskozitu. [43]

Popsané změny reologického chování, k nimž dochází v průběhu mletí, zpětně ovlivňují mlecí proces. Pokud má suspenze v důsledku vysokého objemu pevné frakce nebo v důsledku silných přitažlivých interakcí částic vysokou viskozitu, dojde ke snížení rychlosti mlecích elementů a tím se sníží efektivnost mletí. Pokud je viskozita příliš vysoká, přenesená energie z mlecích elementů není dostatečná na rozbití částic. [54] U submikronové velikosti částic jsou navíc interakce částice - částice často limitujícím faktorem výrobního procesu v důsledku *newtonského* reologického chování, jako je *shear-thinning*, *shear-thickening*, mez kluzu a tixotropie. [32]

2.4.4 Vliv mletí s použitím elektrostatické stabilizace na reologické chování

Hodnoty pH a s tím související stabilita suspenzí mají vliv na reologické vlastnosti suspenzí, což má efekt na pohyb částic a mlecích elementů a také na to, jak moc energie je nutné systému dodat pro dosažení určité velikosti částic. [20] Mimo povrchového náboje závisí viskozita suspenzí také na průměrné vzdálenosti částice - částice. Práce od Stenger a spol. [22] ukázala, že snížení této kritické vzdálenosti může být dosaženo zvýšením odpudivých sil, což lze dosáhnout snížením pH na hodnotu 4. [22]

V práci od Stenger a spol. [30] bylo zjištěno, že čím je nižší pH (čím je vyšší hodnota ζ -potenciálu), tím jsou suspenze stabilnější a snižuje se agregace, v důsledku čeho dochází ke snížení viskozity a ke snížení hodnot, při kterých dochází k mezi toku. Smykové napětí může být sníženo úpravou pH a tokové chování suspenze mleté 480 min se může blížit chování suspenze mleté 60 min pouhou úpravou stability suspenze. Úplné disperze suspenze ale nebylo dosaženo ani při vysokých hodnotách ζ -potenciálu. [30] Práce od Mende a spol. [20], ve které byly reologicky proměřeny suspenze korundu, ukázala, že v oblasti nízkých smykových rychlostí dochází se snižující se velikostí částic a zvyšujícím se

pH (tzn. snižující se stabilitou suspenzí) ke zvyšování smykového napětí. Taktéž dochází ke vzniku meze toku. Při velmi vysokých smykových rychlostech ($>10,000$ 1/s) vzorky jenž se lišili dobou mletí i vzorky jenž se lišili svou stabilitou vykazovali stejnou závislost, jelikož jak již bylo zmíněno, reologické chování je v této oblasti ovlivněno jenom hydrodynamicky. [20] V práci od Stenger a spol. [30] se relativní viskozita vzorků s různým pH lišila i v oblasti vyšších smykových rychlostí, což pravděpodobně souvisí s tím, že změna pH má vliv na flokulizaci. Jelikož jsou shluky schopny v sobě zadržovat imobilizovanou tekutinu, zvyšují efektivní objem pevné frakce. Se snižující se stabilitou suspenzí jsou shluky větší a pevnější, zadržují v sobě více imobilizované tekutiny a z toho vyplývající zvýšení $c_{V,eff}$ vede ke zvyšování konečných hodnot relativní viskozity. [30]

2.4.5 Vliv mletí s použitím sterické a elektrosterické stabilizace na reologické chování

V práci od Fuerstenau a spol. [56] bylo při mletí dolomitu (c_M 76 - 82) zjištěno, že aditivum XFS-4272.00, což je sodná sůl polykarboxylové kyseliny, se adsorbuje na povrch částic a oddaluje je od sebe v důsledku vzájemných repulzí. Tento disperzní efekt snižuje mezičásticové tření a tím se snižuje také viskozita. Práce dále ukazuje, že existuje úzká oblast koncentrací aditiva, při kterých se viskozita prudce snižuje a aby bylo aditivum efektivní, jeho koncentrace musí být vyšší než je kritická hodnota, při které dochází k tomuto poklesu viskozity. Změřená viskozita u nestabilizovaných suspenzí byla vždy vyšší než u suspenzí s aditivem a u obou se sice viskozita s dobou mletí zvyšuje, ale u suspenzí bez aditiva je toto zvyšování výraznější. U nestabilizovaných suspenzí měl výsledný produkt konzistenci lepkavé pasty, kvůli které měli mlecí elementy tendenci setrvávat při stěně mlýna a centrifugovat, což snižovalo efektivnost mletí, zatímco u stabilizované suspenze k tomuto jevu nedocházelo. Nárůst krouťícího momentu u suspenze s aditivem ale ukazuje, že i zde dochází k částečnému zvyšování viskozity a mlecí elementy mohou být při otáčkách vyneseny o něco výš v důsledků dodatečné frikce a adhezních sil. [56]

Vliv sterické stabilizace pomocí polymeru DAPRAL GE 202 u suspenzí korundu ve vodě a v ethanolu byl sledován v práci od Breitung-Faes a spol. [23] Bylo zjištěno, že u obou typů suspenzí dochází ke zvyšování smykového napětí, ale u suspenzí ve vodě toto zvyšování nastává v momentu vzniku aglomerátů. Naproti tomu u suspenzí v ethanolu nárůst smykového napětí nesouvisí s počátkem aglomerace. Lepší stabilitu ale zároveň horší výsledky mletí u suspenzí v ethanolu není možné odůvodnit samotným reologickým chováním, jelikož při mletí jsou aplikovány vysoké smykové rychlosti a v reologickém chování v této oblasti smykových rychlostí není pozorován žádný rozdíl mezi suspenzemi ve vodě a v ethanolu. [23]

Práce od Anklekar a spol. [48], ve které byly sledovány mleté suspenze aluminových prášků s DARVANem C a s TAC, ukázala, že se zvyšováním koncentrace činidel se snižuje pseudoplasticita suspenzí. U vysokých koncentrací aditiv se suspenze přibližují téměř *newtonskému* chování. [48]

Vliv kationtového polyelektrolytu na viskozitu suspenzí α - Al_2O_3 byl popsán v práci od Shin a spol. [32], kde bylo zjištěno, že při správné koncentraci PDADMACu vedou elektrostatické repulze k stabilizaci suspenze a snížení viskozity. Při zvýšení množství polymeru nad optimální hranici je ale v suspenzi přítomno vysoké množství volného

PDADMAC, tento volný elektrolyt rozrušuje elektrostatické síly, tím snižuje množství dostupného rozpouštědla a viskozita se zvyšuje. Přítomnost volného elektrolytu také vede k *shear-thinningu*, i pokud jsou suspenze stabilizovány vysokým pozitivním ζ -potenciálem. V oblasti neutrálního pH je množství volného elektrolytu ještě mnohem vyšší protože PDADMAC vykazuje nižší adsorpci na pozitivně nabitý povrch částic. To vede ke zvýšení viskozity a *shear-thinning* je zde pozorován u všech vzorků. Naproti tomu v kyselé oblasti všechny křivky vykazují *newtonské* chování, což naznačuje, že se jedná o stabilní koloidní systém, na který přítomnost volného elektrolytu nemá vliv. Přítomnost volného elektrolytu tedy sice v bazické a neutrální oblasti snižuje množství dostupného rozpouštědla pro disperzi, ale v kyselé oblasti je disperze dostatečná a reologické chování je vhodné. [32]

Kationtovému polyelektrolytu se věnuje také práce od Yokosawa a spol. [33], kde byl sledován vliv hydroxy-propyl-trimethyl-amonium chloridu guárové gumy na vodné suspenze aluminových prášků ($x_{50.3} = 2,5 \mu\text{m}$). V oblasti pH 4–5 je pozorována nízká viskozita bez ohledu na přídavek polymeru, protože v této oblasti se suspenze elektrostaticky stabilizuje odpuzováním kladně nabitých částic. Při vyšším pH ale dochází k interakci negativně nabitého povrchu částic s polymerem, kterému kvaternární amin zabezpečuje pozitivní náboj, v důsledku čeho je viskozita u stabilizovaných suspenzí nižší. Toto snížení viskozity ale není příliš výrazné a tento polymer tedy, co se týče úpravy reologického chování, není výhodný. [33]

2.5 Optické vlastnosti keramiky

Jelikož je většina keramických materiálů složená z iontů O^{2-} , Si^{4+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , a Mg^{2+} , které nevykazují absorpenci ve viditelné oblasti, měly by být tyto materiály průsvitné. Jejich neprůhlednost je způsobena velkým počtem fázových rozhraní. Vlivem rozptylových jevů vyplývajících z nečistot, které se koncentrují na hranicích zrn, je většina keramických materiálů neprůhledná a jejich optické vlastnosti závisí na kvalitě povrchu. [7], [57]

Pohltivost světla při průchodu daným prostředím se obecně popisuje na základě změny intenzity světelného toku:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d'}, \quad (18)$$

uvedený vztah se označuje jako Lambert-Beerův zákon, kde I_0 představuje původní intenzitu světelného toku, I je výsledná intenzita světelného toku, ε představuje koeficient absorpce světla, c je koncentrace absorbující látky a d' představuje tloušťku daného prostředí. [7]

V práci od Breitung-Faes a spol. [27] bylo ukázáno, že pro mleté suspenze Al_2O_3 u kterých v důsledku opotřebení ZrO_2 mlécích elementů dochází k přítomnosti pevných částic ZrO_2 v suspenzi, může být Lambert-Beerův zákon upraven do tvaru:

$$\frac{T}{T_0} = e^{-\frac{2 \cdot d' \cdot c_{\text{V,Al}_2\text{O}_3} \cdot \varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{3 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3}}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot d' \cdot c_{\text{V,ZrO}_2} \cdot \varepsilon_{\text{ZrO}_2}}{3 \cdot x_{\text{ZrO}_2}}}, \quad (19)$$

kde T představuje změřenou transmitanci, T_0 představuje transmitanci čistého rozpouštědla a x představuje velikosti částic. [27]

Pro rozptyl světla v materiálu, ve kterém jsou rovnoměrně rozptýleny vměstky kulového tvaru, platí:

$$I = I_0 \cdot \exp(-S \cdot d'), \quad (20)$$

kde S představuje koeficient intenzity zakalení, pro který platí vztah:

$$S = -\frac{3 \cdot Q \cdot V'}{4 \cdot r_m}, \quad (21)$$

kde Q je faktor účinnosti, V' je objemový podíl vměstků a r_m je jejich poloměr. [7]

Suspenze obsahující nanočástice Al_2O_3 (velikost částic < 30 nm), s úzkou distribucí velikostí částic, vykazují zvyšující se hodnoty transmitance, tudíž zvyšující se transparentnost. Při přípravě takovýchto suspenzí pomocí mletí již ale není problémem pouze energetická a časová náročnost mletí, ale hlavně kontaminace produktu, způsobená opotřebením mlecích elementů, jež vede ke zvyšování turbidity suspenzí. Vliv na transparentnost výsledného produktu má tedy nejenom jemnost produktu a distribuce velikosti částic meliva, ale také míra opotřebením mlecích elementů a jemnost a distribuce velikosti částic, které přešly do suspenze z mlecích elementů v důsledku opotřebením. [27]

V práci od Breitung-Faes a spol. [27] bylo dále prezentováno, že při mletí korundu ($x_{50,3} = 2,5 \mu\text{m}$) mohou být transparentní suspenze dosaženy jedine v případě dvoustupňového mlecího procesu, jelikož při jednostupňovém mlecím procesu není distribuce dostatečně úzká a zároveň je opotřebením mlecích elementů příliš vysoké. Využití ZrO_2 mlecích elementů se z ohledu na transparentnost suspenzí jeví být efektivnější, jelikož u Al_2O_3 mlecích elementů je distribuce velikosti širší a částice mají nepravidelný tvar. [27]

3 Experimentální část

3.1 Používané chemikálie a přístroje

Chemikálie

- Umělý korund bílý A99 F1000, od firmy Abranova, obsah Al_2O_3 min. 99 %, rozměr zrna ds_{50} 4,5 μm , tvrdost cca. 9,2 Mohs [58]
- Triethanolamin, Lachema o.p. Brno, molekulová hmotnost 149,19 g/mol, hustota 1120 g/dm³
- Destilovaná voda

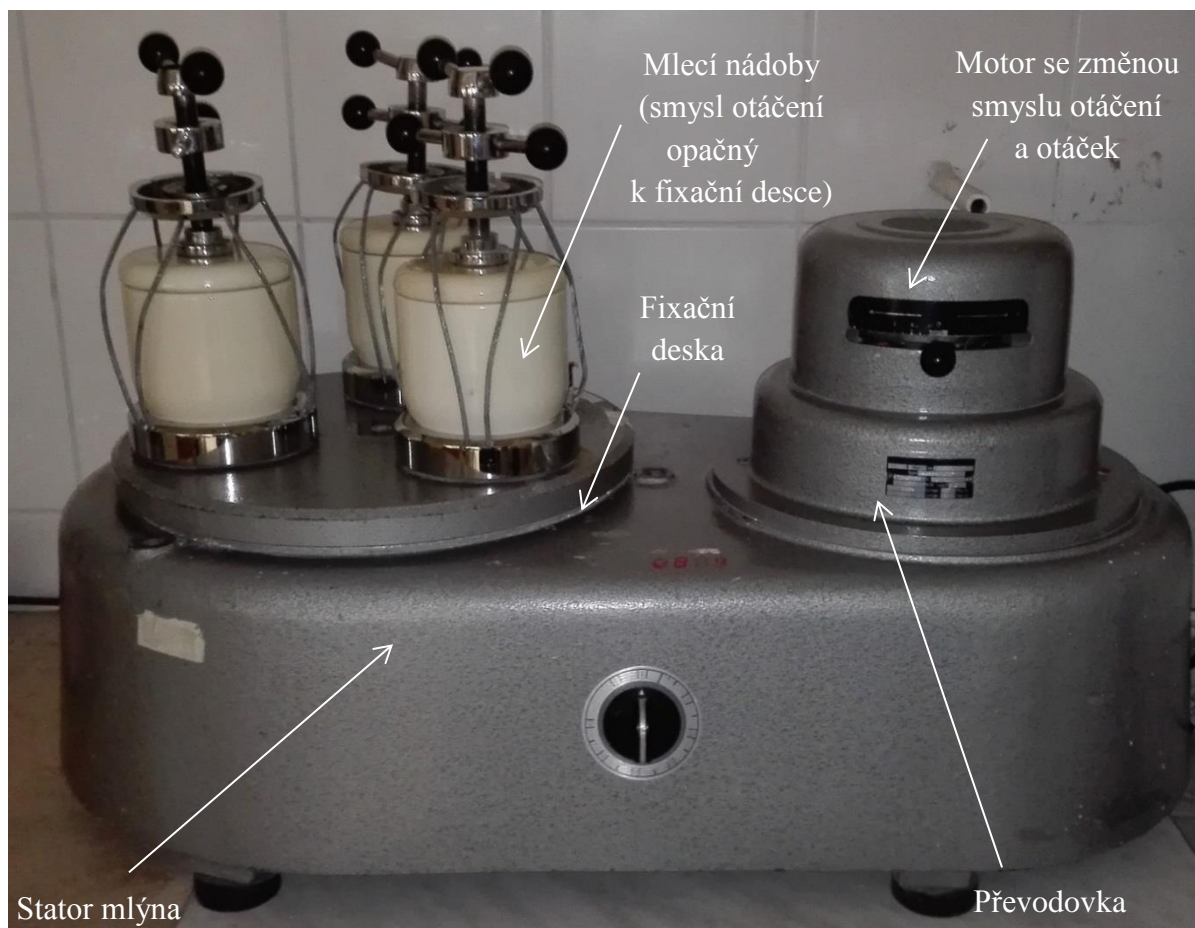
Přístroje

- Planetový mlýn, Fritsch
- Analyzátor velikosti částic HELOS/KR Multirange, Sympatec GmbH
- Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd.
- Reometr AR - G2, TA Instruments
- UV - VIS spektrofotometr, HITACHI U3900H

3.2 Mletí

Mletí bylo uskutečněno s použitím planetového mlýna od firmy Fritsch (*Obrázek č. 14*). Použitý mlýn obsahuje tři mlecí nádoby, které rotují kolem své osy a v opačném směru kolem společné osy talířového kola. Tento složený pohyb, jenž uvádí mlecí elementy do pohybu, zabezpečuje vysoký mlecí potenciál. V průběhu mletí se uplatňuje několik sil: nejprve jsou to odstředivé síly, které tlačí mlecí elementy na stěnu nádoby a roztáčejí je ve směru rotace mlecí nádoby; poté dochází k smykovému silovému působení na mletý materiál, které vzniká v důsledku rozdílných rychlostí mlecích elementů a stěny mlecí nádoby. Při zvýšení rotačního momentu, začne na mlecí elementy působit Coriolisova síla, která je odtáhne od stěny mlecí nádoby a způsobí jejich průlet na druhou stranu mlecí nádoby, kde narazí na melivo. Při dopadu se uvolní velké množství kinetické energie a v důsledku kombinace této energie při nárazu a smyku je zabezpečen vysoký stupeň rozmělnění materiálu. Planetové mlýny umožňují suché i mokré mletí a jsou vhodné pro mletí měkkých, středně tvrdých až extrémně tvrdých materiálů a také pro mletí křehkých i vláknitých materiálů. [59]

Suspenze korundu v destilované vodě byly připraveny v hmotnostním poměru 1 : 5, tedy 20 g korundu a 100 g vody. Na mletí byly použity mlecí elementy z ZrO_2 . Pro jejich charakterizaci bylo vybráno 10 elementů, jejichž hmotnost m , průměr d , objem vytlačené vody V , hustota ρ_V vypočítaná pomocí objemu vytlačené vody a hustota ρ vypočítaná pomocí d jsou uvedeny v tabulce č. 3. Na mletí byly využity keramické nádoby s objemem přibližně 320 ml. Do jedné nádoby byla umístěna suspenze a mlecí elementy a ostatní nádoby byly vyváženy pomocí ZrO_2 elementů.



Obrázek č. 14: Planetový mlýn od firmy Fritsch.

Tabulka č. 3: Vlastnosti mlecích elementů.

m (g)	d (cm)	V (cm ³)	ρ_v (kg/m ³)	ρ (kg/m ³)
13,4	1,85	48	4108,69	4105,86
11,3	1,76			
22,6	2,20			
13,4	1,83			
13,0	1,80			
24,1	2,25			
20,8	2,11			
22,1	2,19			
22,9	2,20			
22,9	2,20			

První sada vzorků byla mletá s použitím šesti ZrO₂ elementů (Obrázek č. 15, použité elementy jsou zvýrazněny v tabulce č. 3), s celkovou hmotností 94 g a objemem vytlačené vody 23 ml.



Obrázek č. 15: Mlecí nádoba a mlecí elementy použité na mletí u první sady vzorků.

Pro dosažení jemnějších částic bylo u druhé sady vzorků použito 23 ZrO_2 elementů, s celkovou hmotností 270 g a objemem vytlačené vody 70 ml. Průměr těchto elementů se pohyboval v rozmezí 1,7 – 1,9 cm.

Stejné parametry byly použity i u třetí sady vzorků, kde byl ale navíc do suspenzí před mletím přidán TEA (Triethanolamin), jehož obsah vztažen na použitou hmotnost korundu představoval 0,1 hm. %.

U všech sad byly připraveny suspenze mleté 20 min, 1 hod, 2 hod, 4 hod, 8 hod a 16 hod. U sady s přídavkem TEA bylo provedeno i 32hodinové mletí. Pro každý čas mletí byla připravena nová suspenze. Kontinuální odběr nebyl možný, jelikož objem vzorků by nebyl postačující pro vykonání všech experimentů a zároveň by výrazné snižování objemu mleté suspenze vedlo k ovlivnění samotných parametrů mletí a nebylo by možné mezi sebou porovnávat efektivnost mletí pro jednotlivé časy. U všech vzorků byla použita rychlost mletí 199 ot/min, přičemž 1 otáčka odpovídá 1 otáčce planetového pohybu. Pro měření příkonu při této rychlosti mletí byl využit voltampérmetr (Obrázek č. 16).



Obrázek č. 16: Měření příkonu planetového mlýna.

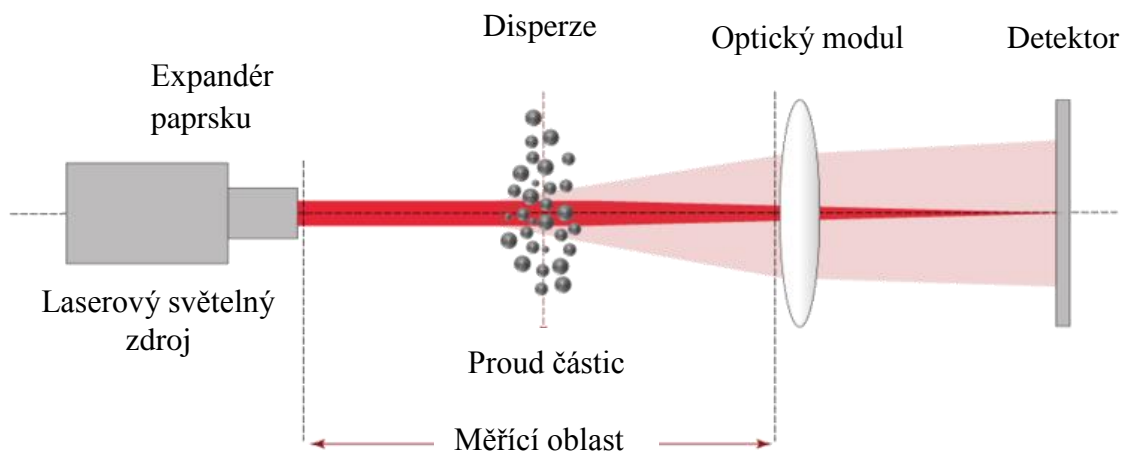
3.3 Analýza velikosti částic

Analýza velikosti částic a distribuce velikosti částic byla uskutečněna pomocí laserového analyzátoru velikosti částic HELOS/KR Multirange od společnosti Sympatec GmbH (Obrázek č. 17). Přístroj využívá laserovou difrakci jakožto efektivní metodu rozptylu světla pro analýzu široké škály velikosti částic. Difrakce se realizuje s použitím paralelního laserového paprsku (Obrázek č. 18) a je výsledkem interakce světla s částicemi. Matematicky může být vyjádřena pomocí teorie Lorenz-Mie (Obrázek č. 19), která je založena na předpokladu sférických, izotropních a homogenních částic, jež mohou být popsány společným komplexním indexem lomu. Tento index lomu je nutné přesně znát, což je pro praxi obtížné. Druhou možností je vyjádření pomocí Fraunhoferovy teorie, která uvažuje

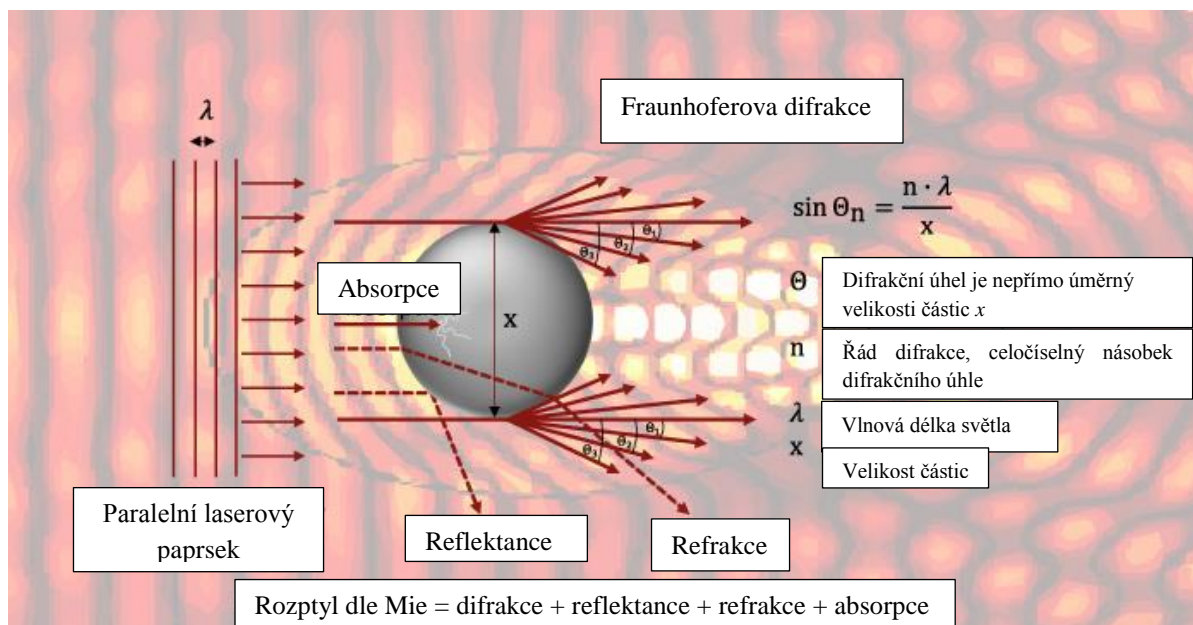
pouze difrakci na obrysu částice ve směru blízkém směru primárního paprsku. Tento model nevyžaduje znalost optických vlastností měřeného materiálu, rozptýlené světlo se měří jenom při nízkých uhlech ve směru k detektoru a je možné ho využívat i při měření směsí rozličných materiálů a rozličných tvarů částic. U laserové difrakce se určená velikost částic vždy vztahuje na ekvivalentní průměr koule. [60], [61]



Obrázek č. 17: Analyzátor velikosti částic HELOS/KR Multirange od společnosti Sympatec GmbH. [62]



Obrázek č. 18: Optické nastavení přístroje HELOS/KR Multirange. [60]



Obrázek č. 19: Vysvětlení Fraunhoferovy teorie a teorie Lorenz-Mie. [61]

Tento přístroj umožňuje jak mokrý způsob měření s využitím disperseru SUCCELL, kdy je měřený vzorek dispergován ve vhodně zvoleném rozpouštědle, tak měření suchým způsobem s využitím disperseru RODOS, kdy je vzorek dispergován vzduchem. Prvním způsobem byly proměřeny mleté suspenze korundu a také suspenze nemletého korundu, která byla připravena ve stejném poměru korund : voda jako mleté suspenze. Druhý způsob měření byl využit pro prášek nemletého korundu. Měření bylo provedeno při současné ultrasonifikaci, aby výsledky nebyly zatíženy chybou v důsledku možné aglomerace, která by způsobila naměření vyšší velikosti, než je skutečná velikost částic.

Výsledkem měření byla kumulativní distribuční funkce, která vyjadřuje sumu podílu částic, které mají velikost nižší či rovnu zvolenému průměru a funkce hustoty pravděpodobnosti, která vyjadřuje pravděpodobnost výskytu částic diskrétní hodnoty na ose y v oboru možných hodnot na ose x . Dále byl zjištěn medián velikosti částic x_{50} , jenž vyjadřuje střední hodnotu velikosti částic a rozděluje naměřené hodnoty na dvě poloviny. Zjištěn byl také průměr a modus, jenž vyjadřuje nejčastěji se vyskytující velikost částic ve vzorku. [63]

3.4 Měření ζ -potenciálu a měření velikosti částic

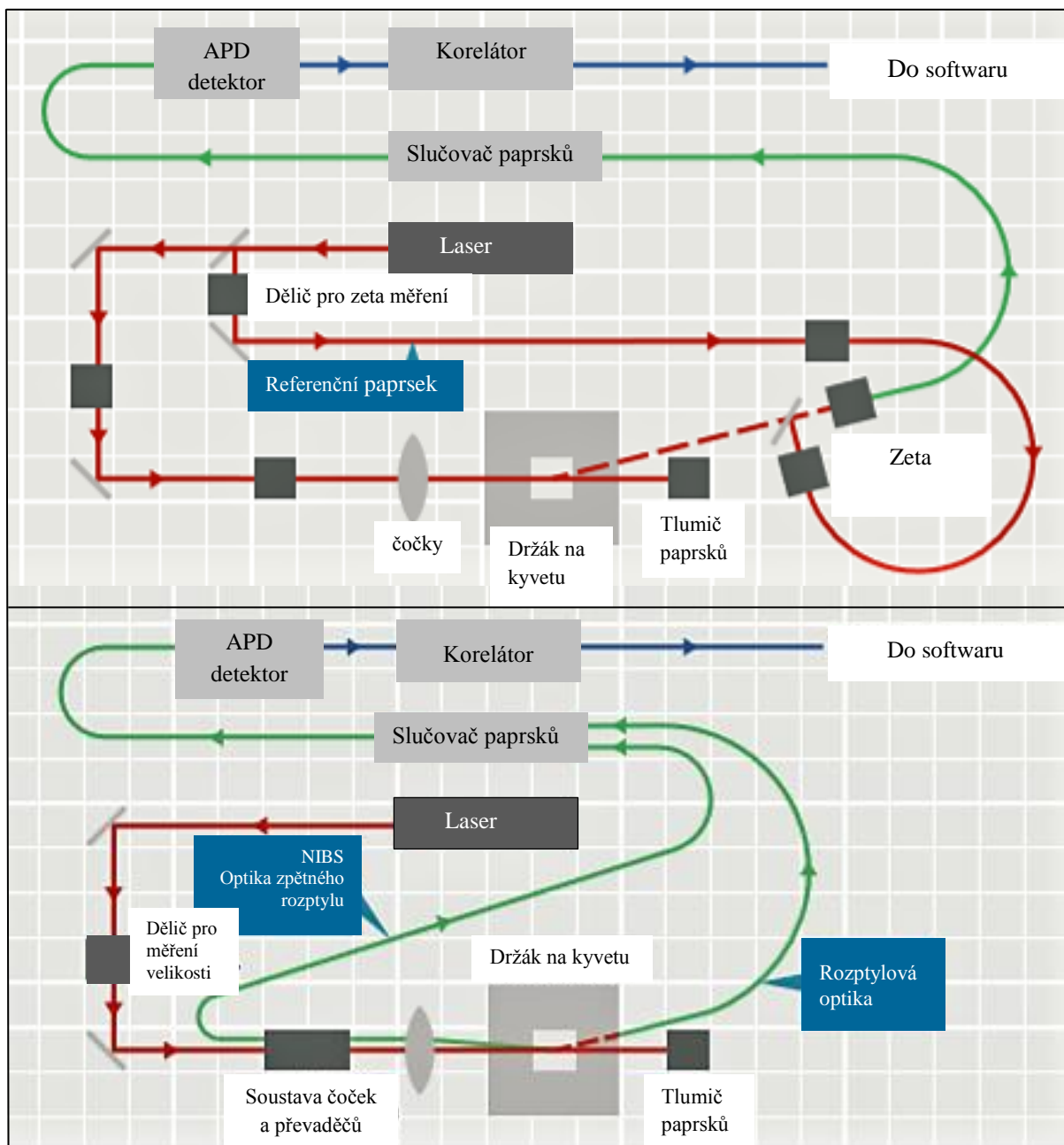
Měření ζ -potenciálu i velikosti částic bylo uskutečněno na přístroji Zetasizer Nano ZS od firmy Malvern Instruments Ltd (Obrázek č. 20, Obrázek č. 21). Tento koloidní analyzátor umožňuje charakterizovat disperze měřením velikosti částic pomocí dynamického rozptylu světla. Jako zdroj se využívá laser o vlnové délce 633 nm. Ten osvětluje vzorek, ve kterém se částice na základě Brownova pohybu neustále neuspořádaně pohybují. Částice rozptylují světlo a přístroj ze sledování fluktuace intenzit rozptýleného světla pohybujícími se částicemi určí difuzní koeficient. Z difuzního koeficientu lze pomocí teploty měření a viskozity určit velikost částic ze Stokes-Einsteinovy rovnice. Tento hydrodynamický průměr částic odpovídá průměru kulové částice, se stejným difuzním koeficientem jaký mají měřené částice. [64]



Obrázek č. 20: Zetasizer Nano ZS od firmy Malvern Instruments Ltd.

Měření ζ -potenciálu se uskutečňuje metodou Laserové Dopplerovy velocimetrie, kdy se po aplikaci napětí sleduje rychlost, kterou se nabité částice pohybují k opačně nabitě elektrodě. Pomocí tohoto měření se získá elektroforetická mobilita a z ní lze s pomocí viskozity a permitivity rozpouštědla určit ζ -potenciál systému. Systémy u kterých zjištěný ζ -potenciál leží v intervalu -30 až 30 mV se označují jako nestabilní a je u nich pravděpodobnost agregace, jelikož částice nevykazují dostatečně velký náboj na jejich vzájemné odpuzování. [64]

Před měřením byly vzorky intenzivně ručně protřepávány po dobu 1 min, pro měření ζ -potenciálu byla do kyvety vložena měřící cela, a vzorky byly temperovány na teplotu 25 °C po dobu 50 s. Hlavními výsledky měření byly ζ -potenciál vzorků a z -average – střední velikost částic, střední vážený průměr odvozený z kumulativní analýzy.



Obrázek č. 21: Návrh konstrukce přístroje Zetasizer Nano ZS. [65]

3.5 Reologická měření

Pro reologická měření byl využit přístroj AR - G2 od firmy TA Instruments (Obrázek č. 22). Měřicí systém (Obrázek č. 23) se skládá ze spodní statické části a z vrchní části, která je připevněná na rotující hřídel, jejíž otáčivý moment je produkován indukčním motorem. Výhodou tohoto motoru jsou nejenom rychlost a stabilita odezvy, ale zejména minimalizace frikce mezi rotujícími a stacionárními komponenty. Pro zabránění frikce mezi hřídelí a ložiskem se zde využívá magnetické ložisko, kdy je na hřídeli namontovaná železná deska, která je držena v určité poloze pomocí elektromagnetických cívek nacházejících se pod deskou i nad ní. Přístroj vkládá na vzorek zadané napětí a zaznamenává smykovou rychlost. [66]



Obrázek č. 22: Reometr AR-G2 od firmy TA Instruments.

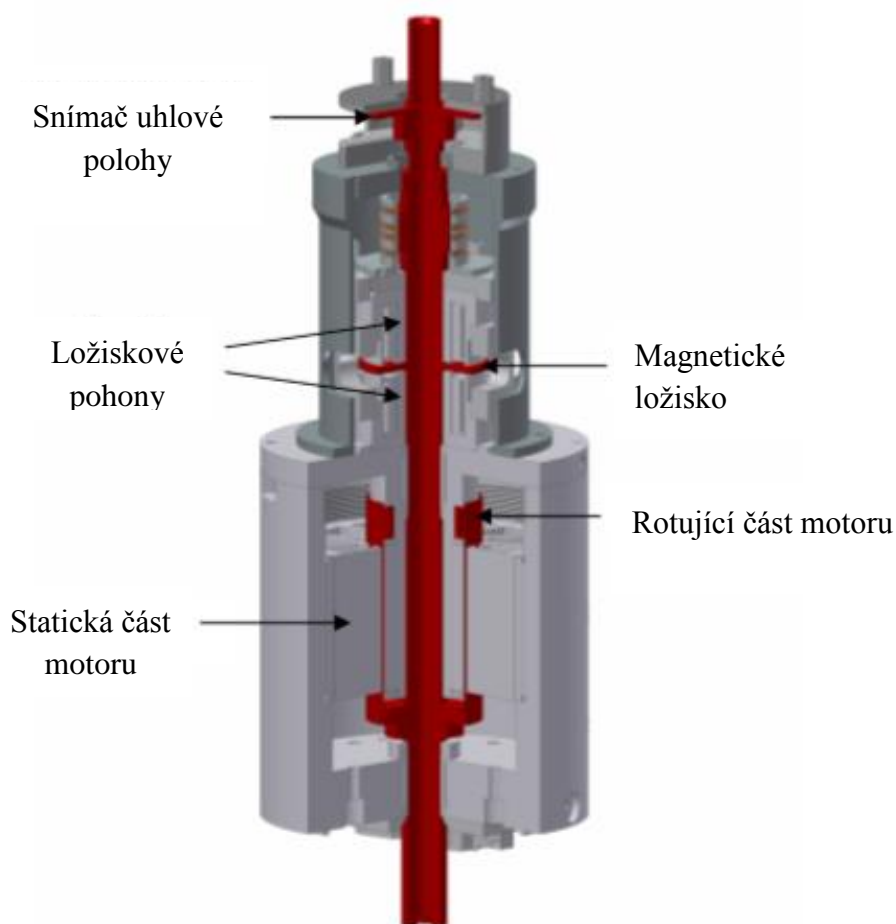
U mletých suspenzí bylo provedeno měření tokových křivek při smykových rychlostech $0,001$ až 1000 s^{-1} pomocí geometrie deska - deska při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Pro měření byl použit mód *steady-state*, ve kterém jsou měřené hodnoty odčítány až po dosažení ustáleného stavu. Z měření byla získána závislost viskozity na smykové rychlosti, která byla v programu TA Data Analysis proložena modelem, jenž podle programu nejvíce odpovídal zjištěnému reologickému chování látky, což byl pro tyto suspenze model Cross:

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (C\dot{\gamma})^m}, \quad (22)$$

kde η_∞ představuje asymptotickou viskozitu, tedy viskozitu blížící se nekonečně velké smykové rychlosti, η_0 představuje limitní viskozitu, tedy viskozitu blížící se nekonečně malé smykové rychlosti, C je převrácená hodnota kritické smykové rychlosti, což odpovídá

relaxačnímu času – tzv. *konzistence*, $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost a m představuje mocninu, se kterou se mění viskozita v závislosti na smykové rychlosti - tzv. *rate index*.

Pomocí tohoto modelu byla dohledána viskozita pro smykové rychlosti 1 s^{-1} a 10 s^{-1} , což jsou hodnoty, které jsou dostatečně nízké aby splňovaly cíl pracovat s hodnotou viskozity blízkou limitní viskozitě. Na základě reologického chování se totiž předpokládá přítomnost slabých agregátů a u slabších interakcí je vhodné používat smykovou rychlost co nejnižší, v ideálním případě blíží se nule. Zároveň jsou tyto smykové rychlosti dostatečně vysoké na to, aby nedocházelo k odchýlkám, jelikož zejména u vzorků s nižší viskozitou docházelo pro velmi nízké smykové rychlosti k nepřesnostem v měření. Vzhledem k nízké viskozitě některých vzorků a použité geometrii se měření pro velmi nízké smykové rychlosti pohybovalo na hranici měřitelnosti přístroje. Dále byla pomocí tohoto modelu dohledána viskozita pro smykovou rychlost 1000 s^{-1} , tato hodnota byla vybrána, jelikož samotné mletí probíhá také při vysokých rychlostech a pro posouzení chování suspenzí v průběhu procesu mletí je tedy vhodné zjistit viskozitu v oblasti vyšších smykových rychlostí.



Obrázek č. 23: Konstrukce reometru AR-G2. [66]

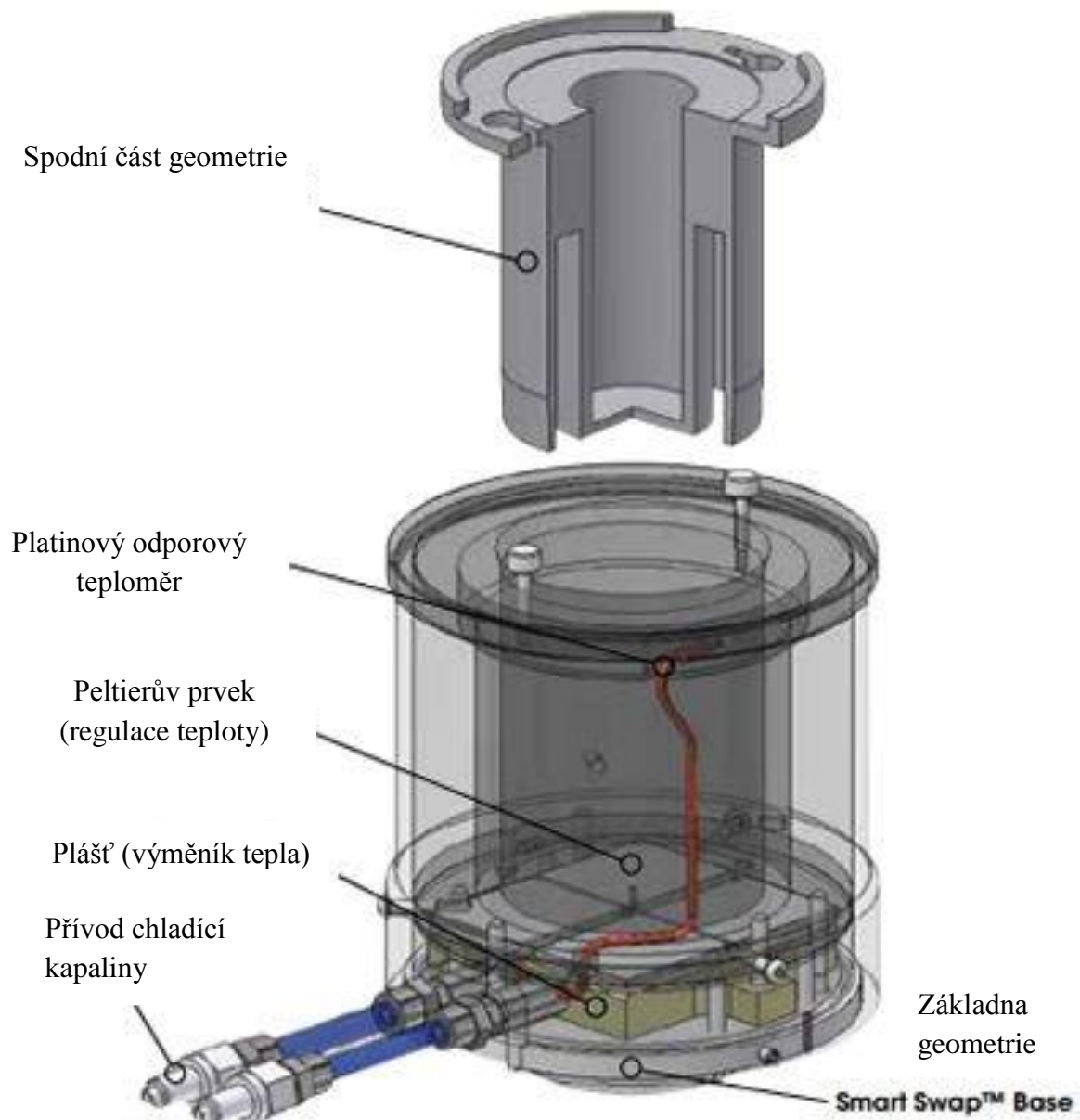
Vzhledem k relativně nízké viskozitě některých vzorků, zejména suspenzí s krátkými dobami mletí, by bylo vhodnější variantou pro měření tokových křivek u některých vzorků využití válcové geometrie, případně geometrie kužel – deska. Jelikož je ale korund vysoce abrazivní materiál a tyto geometrie nebyly dostupné v titánovém provedení, hrozilo možné

poškození geometrie při delším měření a při použití vyšších smykových rychlostí. Problémem by také mohla být sedimentace suspenzí v průběhu měření. Z těchto důvodů byla využita geometrie deska – deska, kdy vrchní část geometrie představovala titánová deska o průměru 40 mm a pro ochranu spodní části geometrie byl využit titánový nástavec (Obrázek č. 24). Válcová geometrie byla využita pouze pro měření zdánlivé viskozity, kdy byl využit systém souosých válců, „double gap concentric cylinders“, s dvojitou mezerou (Obrázek č. 25). Ten pozůstává ze dvou válců, mezi které se dávkuje měřená suspenze. Vzorky byly ručně protřepávány po dobu 1 min, nadávkovány do geometrie a změřeny při teplotě 25 °C a smykové rychlosti 1 s⁻¹. Nevýhodou této geometrie je vyšší spotřeba vzorku a složitější čištění.

Oba popsanými způsoby byly proměřeny také nemleté suspenze korundu s přídavkem a bez přídavku TEA, které byly připraveny stejným způsobem jako suspenze určené na mletí.



Obrázek č. 24: Geometrie deska-deska pro měření tokových křivek.



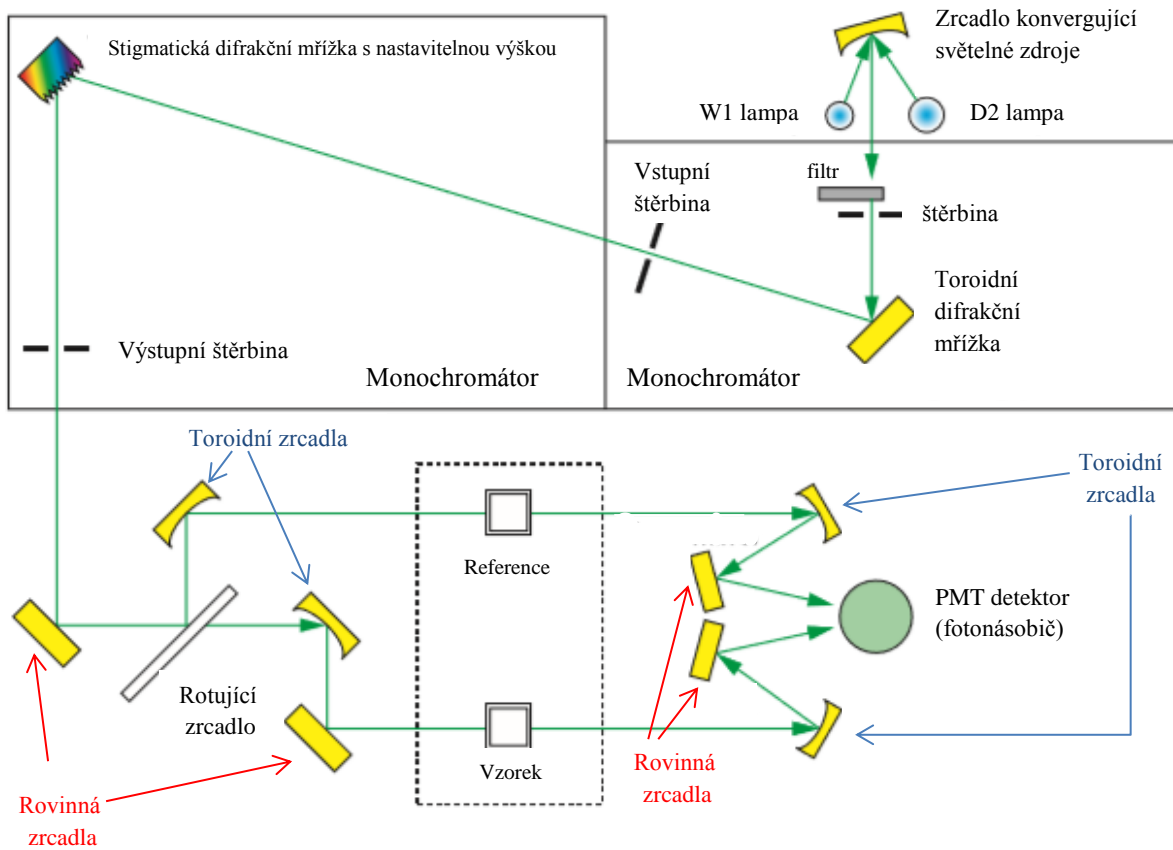
Obrázek č. 25: Systém souosých válců. [67]

3.6 Měření turbidity

Na měření byl využit UV - VIS spektrofotometr, HITACHI U3900H (Obrázek č. 26, Obrázek č. 27). Jako zdroj záření se zde využívají halogenové žárovky pro VIS oblast a deuteriové výbojky pro UV oblast. Pro zvýšení přesnosti měření je v tomto přístroji použita dvouprasková optika (Obrázek č. 28), ve které je monochromatický paprsek, vybraný monochromátorem, rozdělen na referenční paprsek a paprsek přecházející vzorkem, pomocí rotujícího (sektorového) zrcadla. [68] Vzorek a reference jsou umístěny v kyvetách, které musí být tvořeny z materiálu, jenž v dané oblasti neabsorbuje. Pro měření ve viditelné oblasti postačují skleněné kyvety, pro UV oblast již musejí být využity křemenné kyvety. Tyto kyvety se vzorkem realizují absorbuující prostředí, vnitřní tloušťka kyvet se musí pohybovat v rozsahu 0,1 až 10 cm a musí být konstantní. Pokud je měřen vzorek, který v dané oblasti neabsorbuje, výsledek odpovídá turbiditě vzorku. [69]



Obrázek č. 26: UV - VIS spektrofotometr, HITACHI U3900.



Obrázek č. 27: Návrh přístroje HITACHI U3900H. [68]



Obrázek č. 28: Dvoupaprsková optika.

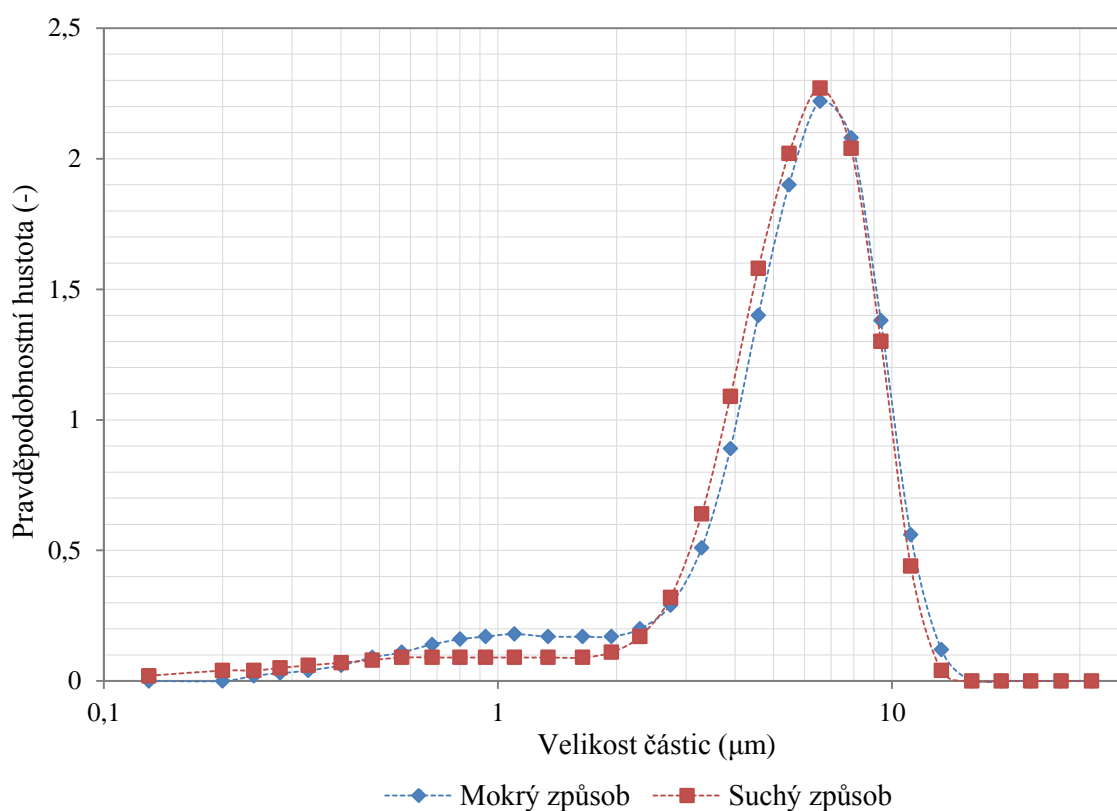
Bylo nastaveno měření *timescan* po dobu 5 min, s rychlostí skenování 120 nm/min. Nejprve bylo provedeno měření základní čáry (*baseline*) pomocí dvou skleněných kyvet, které obsahovaly destilovanou vodu jako blank. Poté byly suspenze ručně protřepávány po dobu 1 min, nadávkovány do jedné z kyvet (ve druhé kyvetě byla ponechána destilovaná voda) a bylo spuštěno samotné měření. Tyto vzorky ale vykazovaly příliš vysokou turbiditu, která byla již za rozsahem detektoru, proto bylo nutné je naředit destilovanou vodou. Jako vhodné zředění bylo nakonec vybráno ředění 1:1000.

4 Výsledky a diskuze

V následujících kapitolách jsou popsány naměřené změny fyzikálních vlastností partikulární látky v závislosti na jemnosti meliva a vliv těchto změn na další průběh mletí. Také jsou zde popsány pravděpodobné děje, které spolu se samotným vlivem velikosti částic vedly k popsaným změnám vlastností. Účelem bylo vytvoření celého spektra chování zvoleného meliva na jemnosti tohoto meliva. Toto spektrum parametrů se sebou přináší možnost jednoduchým způsobem - pomocí měření viskozity, ζ -potenciálu a nebo turbidity - kontrolovat aktuální dosaženou jemnost meliva a jeho kvalitu, co se týče dalšího zpracování.

4.1 Analýza velikosti částic

Měřením pomocí přístroje HELOS/KR Multirange byl pro nemletý korund měřený suchým způsobem stanoven medián velikosti částic x_{50} 5,80 μm , zatímco pro mokrý způsob měření to bylo 5,94 μm . Tento vyšší výsledek by neměl být způsoben shlukováním částic ve vodné suspenzi, jelikož měření bylo provedeno při zapnuté ultrasonifikaci, aby bylo této agregaci zabráněno. Na základě těchto výsledků by se mohlo zdát, že disperze proudem vzduchu byla efektivnější než disperze u mokrého způsobu měření, nicméně porovnáním distribucí velikostí částic (Obrázek č. 29) není pozorován výrazný rozdíl mezi těmito dvěma způsoby měření. Pro další zpracování byl vybrán výsledek z mokrého způsobu měření, jako vhodnější hodnota pro porovnávání s mletými vzorky, protože i ty byly měřeny ve formě suspenze. Zjištěné velikosti částic všech vzorků jsou uvedeny v tabulce č. 4.



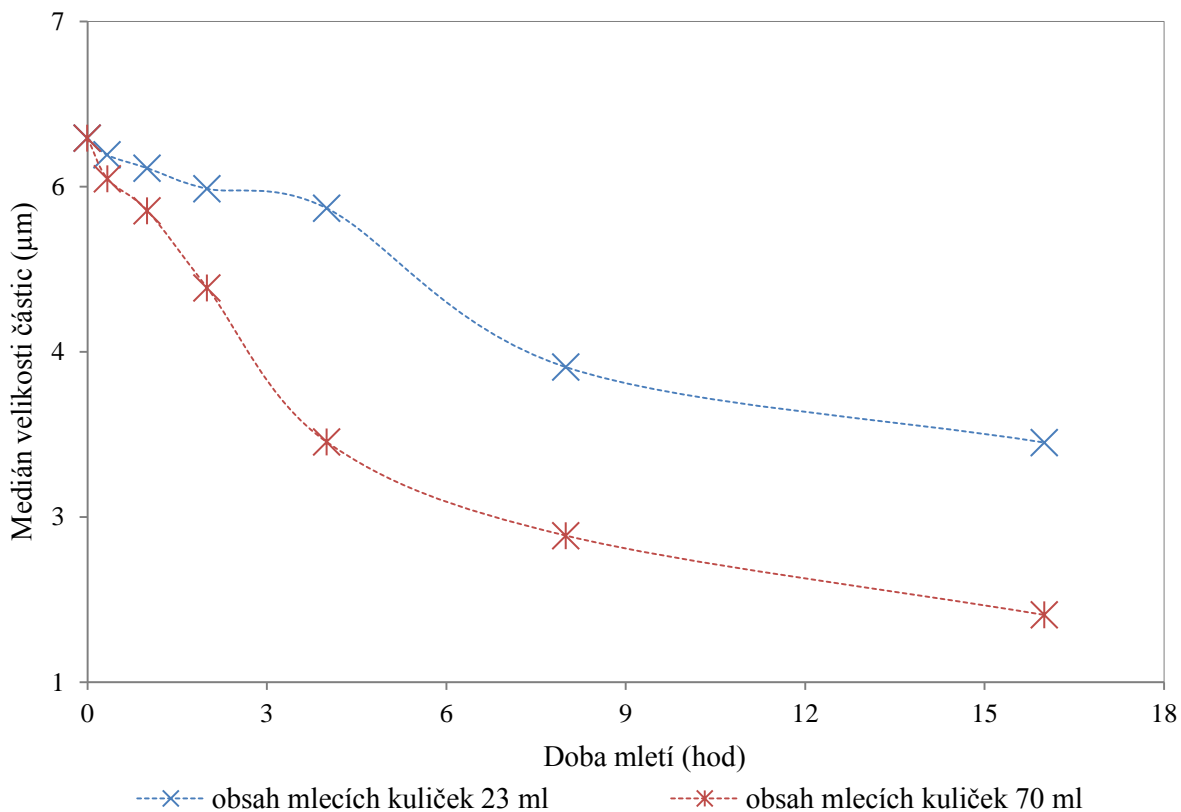
Obrázek č. 29: Distribuce velikosti částic nemletého korundu.

Výsledky získané měřením pomocí přístroje Zetasizer Nano ZS se lišily od výsledků naměřených přístrojem HELOS. Tyto rozdíly souvisely s tím, že limitní hodnotou pro měření velikosti částic je u Zetasizeru 6 μm a na základě naměřených hodnot je zřejmé, že zejména suspenze mleté kratší dobu již byly na hranici měřitelnosti pomocí této metody. Metoda Zetasizeru je také vysoce citlivá na sedimentaci a závislost korelačního koeficientu na čase vykazuje fluktuační v oblasti vysokých časů, což je typické pro systémy s většími částicemi/ s agregáty, u kterých k sedimentaci v průběhu měření dochází. Z popsaných důvodů byly pro další vyhodnocení použity pouze velikosti částic zjištěné pomocí přístroje HELOS, nicméně pro porovnání jsou hodnoty naměřené přístrojem Zetasizer Nano ZS uvedeny v tabulce č. 4.

Tabulka č. 4: Hodnoty velikosti částic.

Vzorek	HELOS/KR Multirange, Sympatec GmbH			Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd		
	Medián velikosti částic x_{50}			$Z\text{-average}$ [μm]		
	První sada vzorků	Druhá sada vzorků	Třetí sada vzorků	První sada vzorků	Druhá sada vzorků	Třetí sada vzorků
Nemletý korund	5,94			5,44		
Mletý 20 min	5,79	5,57	5,86	5,70	5,51	6,19
Mletý 1 hod	5,67	5,28	5,60	5,07	5,44	5,85
Mletý 2 hod	5,48	4,58	4,79	4,49	4,90	5,18
Mletý 4 hod	5,30	3,18	3,85	4,73	3,61	4,17
Mletý 8 hod	3,86	2,33	2,83	4,59	2,61	2,45
Mletý 16 hod	3,18	1,61	2,11	3,19	1,52	2,42
Mletý 32 hod	X	X	1,33	X	X	1,72

Porovnání první a druhé sady vzorků (*Obrázek č. 30*), jež se lišily pouze obsahem ZrO_2 mlecích elementů, vede k závěru, že zvýšením obsahu mlecích elementů se zvýšila efektivnost mletí a byl dosažen jemnější produkt, kterého x_{50} po 16 hod mletí je téměř poloviční oproti výslednému x_{50} u první sady vzorků. Toto zvýšení efektivnosti bylo očekávaným výsledkem, jelikož by k němu se zvyšujícím se obsahem mlecích elementů mělo docházet, za předpokladu, že není dosažen kritický obsah, při kterém je již bráněno jejich volnému pohybu. Z grafu je dále pozorovatelné, že změna velikosti částic s dobou mletí se přibližně do hodnoty x_{50} 5,5 μm přibližuje lineárnímu chování, poté již pro jemnější produkty dochází k odchýlkám od lineární závislosti. Dosažení produktu s velikostí částic nižší než 5 μm je oblastí ultrajemného mletí, na základě výsledku je tedy možné konstatovat, že v blízkosti ultrajemného mletí již nemá vliv pouze doba mletí, ale začínají tady hrát roli také mezičásticové interakce. U planetových mlýnů se rozlišují tři stádia disperze. [18] Lineární část závislosti by tedy mohla odpovídat Rittingerovu stádiu, kdy se zvyšující se měrnou mlecí energií lineárně roste specifický povrch. Poté nastává stadium agregace s nelineárním nárůstem specifického povrchu. Stadium aglomerace, kdy specifický povrch klesá, zde pravděpodobně nenastává.

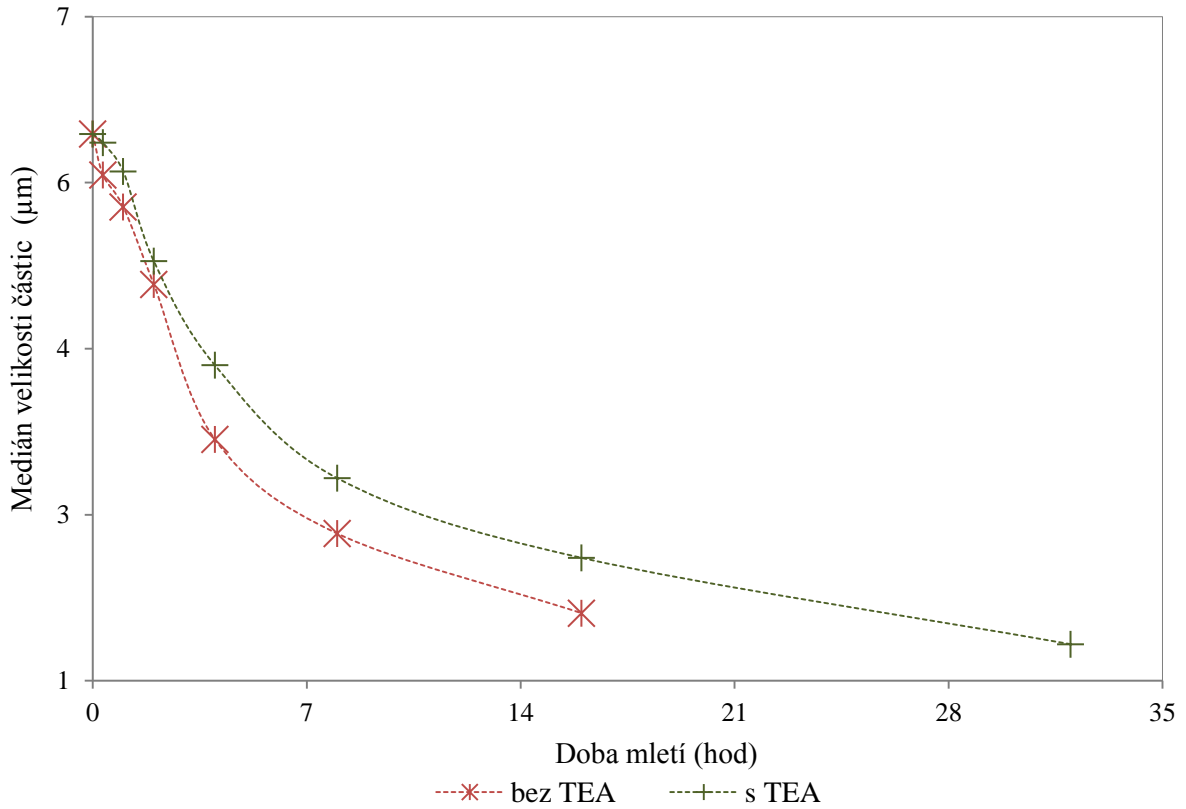


Obrázek č. 30: Změna velikosti částic s délkou mletí u první a druhé sady vzorků.

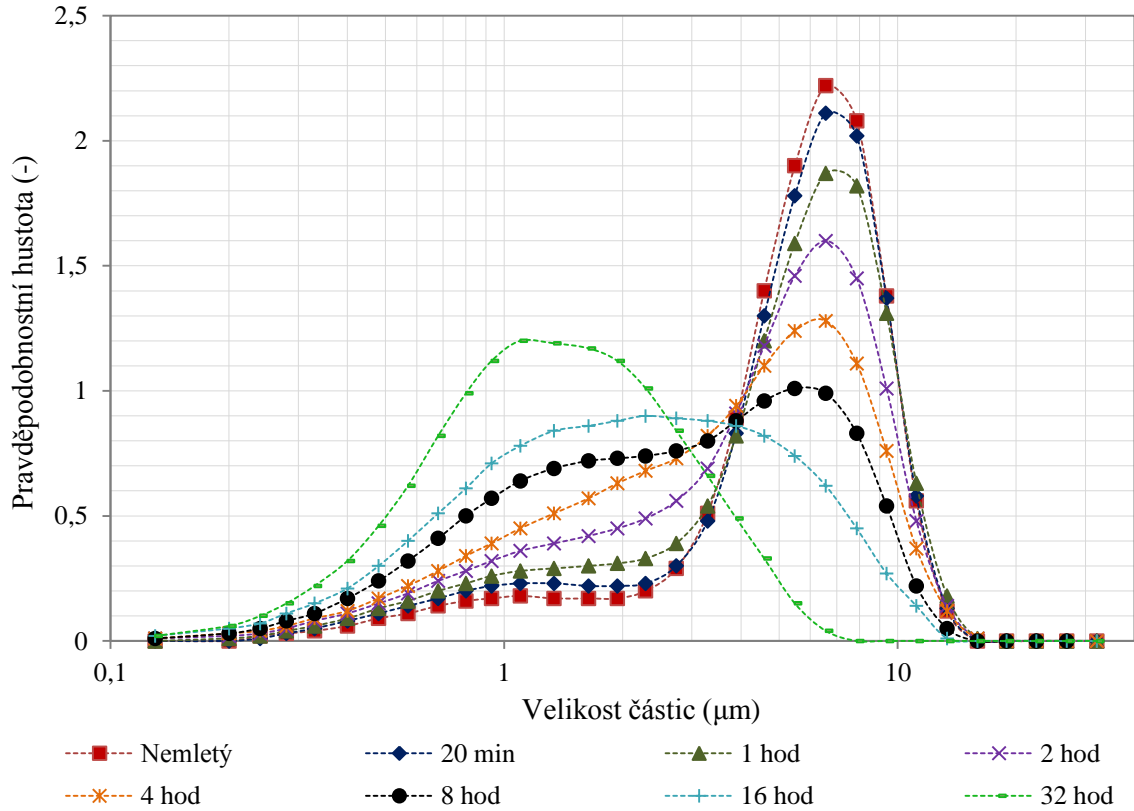
Využití TEA nevedlo k vyšší jemnosti produktu, naopak u suspenzí bez aktivátoru byly při stejných parametrech a časech mletí dosaženy jemnější částice (Obrázek č. 31). Po 32 hod mletí s TEA byl naměřen výsledný medián velikosti částic 1,33 µm, což je nejnižší velikost, kterou se podařilo mletím dosáhnout. TEA, jenž je často užívaným aktivátorem při suchém mletí, se tedy v tomto případě neosvědčil jako vhodný aktivátor v případě mokrého mletí.

Rozdíly mezi velikostmi dosažených částic u obsahu mlecích elementů 23 ml/70 ml a také rozdíly u mletí bez TEA/ s TEA se mění v prvních hodinách mletí, ale pro delší doby mletí si tyto rozdíly udržují konstantní odstup. Tyto výsledky naznačují, že vliv parametrů mletí i použitého aditiva se mění v prvních hodinách mletí a poté si udržuje ustálenou hodnotu.

V průběhu mletí docházelo i ke změnám v distribuci velikosti částic (Obrázek č. 32; dále viz příloha). Jelikož pro látky připravené mletím není typické Gaussovo rozdělení velikostí částic a tvar křivky je často deformován, pro přiblížení se tvaru normálního rozdělení byla osa x logaritmována. S časem mletí dochází k odklonu od této log-normální distribuce, která vykazuje chvostování. Tento odklon je již značně výrazný u suspenzí mletých 8 a 16 hod a v případě druhé a třetí sady vzorků také u 4 hod mletí, což jsou suspenze s velikostí částic nižší než 5 µm a leží tedy v oblasti ultrajemného mletí. Maximum píku se snižuje a pík se rozšiřuje do oblasti nižších velikostí částic. U jemnějšího mletí je již možno mluvit o bimodální distribuci se dvěma píky, postupně se snižujícím původním píkem a zvyšujícím se píkem v oblasti nižších velikostí částic. Pro vysoké časy mletí (32 hod mletí s TEA) původní pík z oblasti vyšších velikostí částic zanikne.

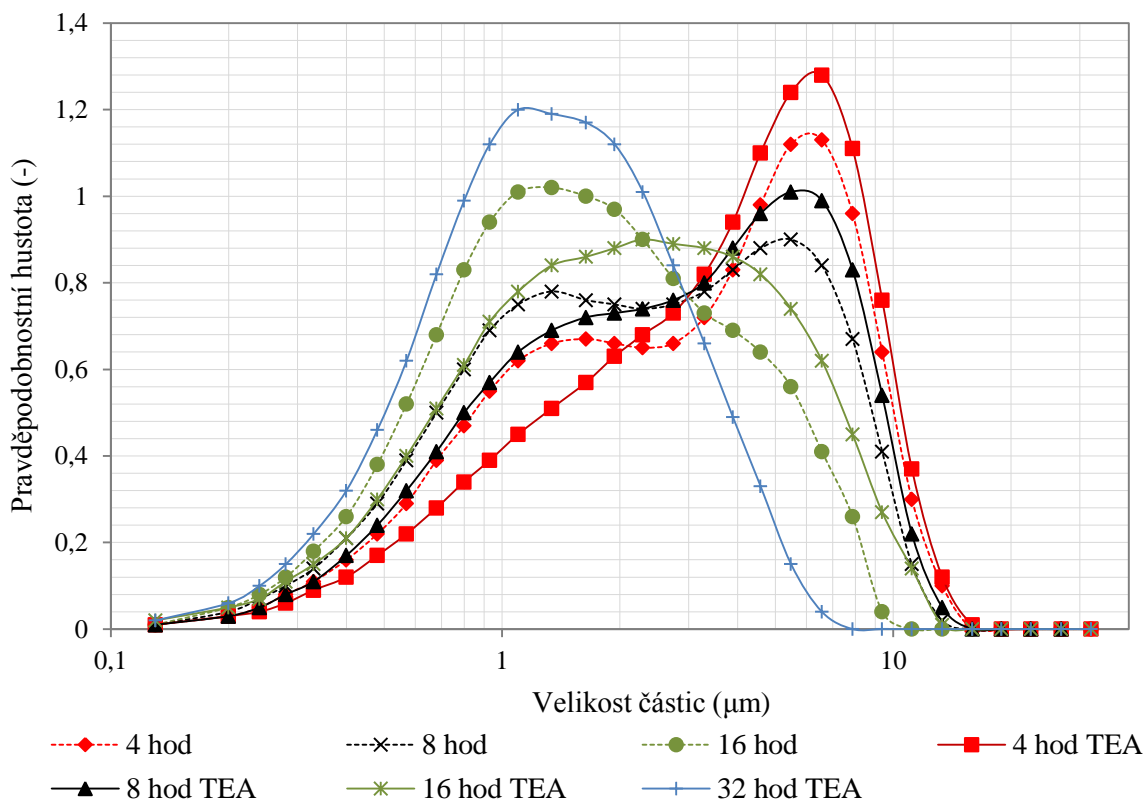


Obrázek č. 31: Změna velikosti částic s délkou mletí pro mletí bez TEA a s přidavkem TEA.



Obrázek č. 32: Distribuce velikosti částic pro třetí sadu vzorků.

Co se týče vlivu TEA na distribuci, tak mimo výše popsany fakt, že u mletí bez TEA je za stejnou dobu mletí dosaženo jemnějších částic, není pozorován výrazný rozdíl v tvare distribuční křivky pro mletí s TEA a bez TEA (Obrázek č. 33).



Obrázek č. 33: Porovnání distribuce velikosti částic u mletí s TEA a bez TEA.

4.2 Účinnost mletí

Pomocí voltampérmetru byl pro rychlost mletí 199 ot/min naměřen proud I 1,76 A a napětí U 235 V, což na základě vztahu:

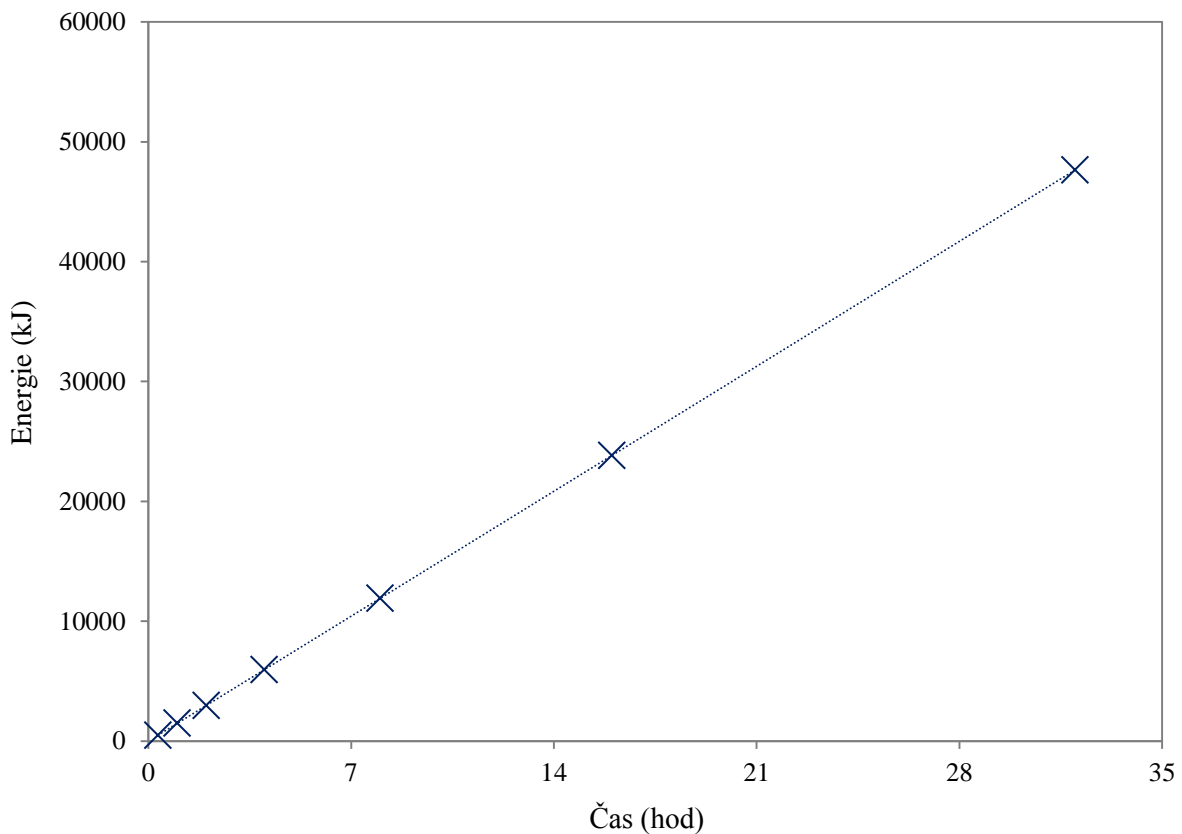
$$P = U \cdot I, \quad (23)$$

odpovídá okamžitému elektrickému příkonu P 413,6 W.

Dodaná elektrická energie E (Obrázek č. 34) pro dané doby mletí t byla počítána podle vztahu:

$$E = P \cdot t. \quad (24)$$

Tuto energii je dále možné podělením hmotností meliva převést na měrnou mlecí energii. Jelikož ale byla u všech suspenzí tato hmotnost stejná, není tento propočít nutný pro možné porovnávání mezi jednotlivými vzorky.



Obrázek č. 34: Elektrická energie pro jednotlivé doby mletí.

Pro možné porovnání účinnosti mletí byl vypočítán mlecí koeficient (Tabulka č. 5) η_m , jako spotřebovaná elektrická energie (dE) podělená aktuální změnou velikosti částic meliva oproti velikosti částic nemletého korundu (dx):

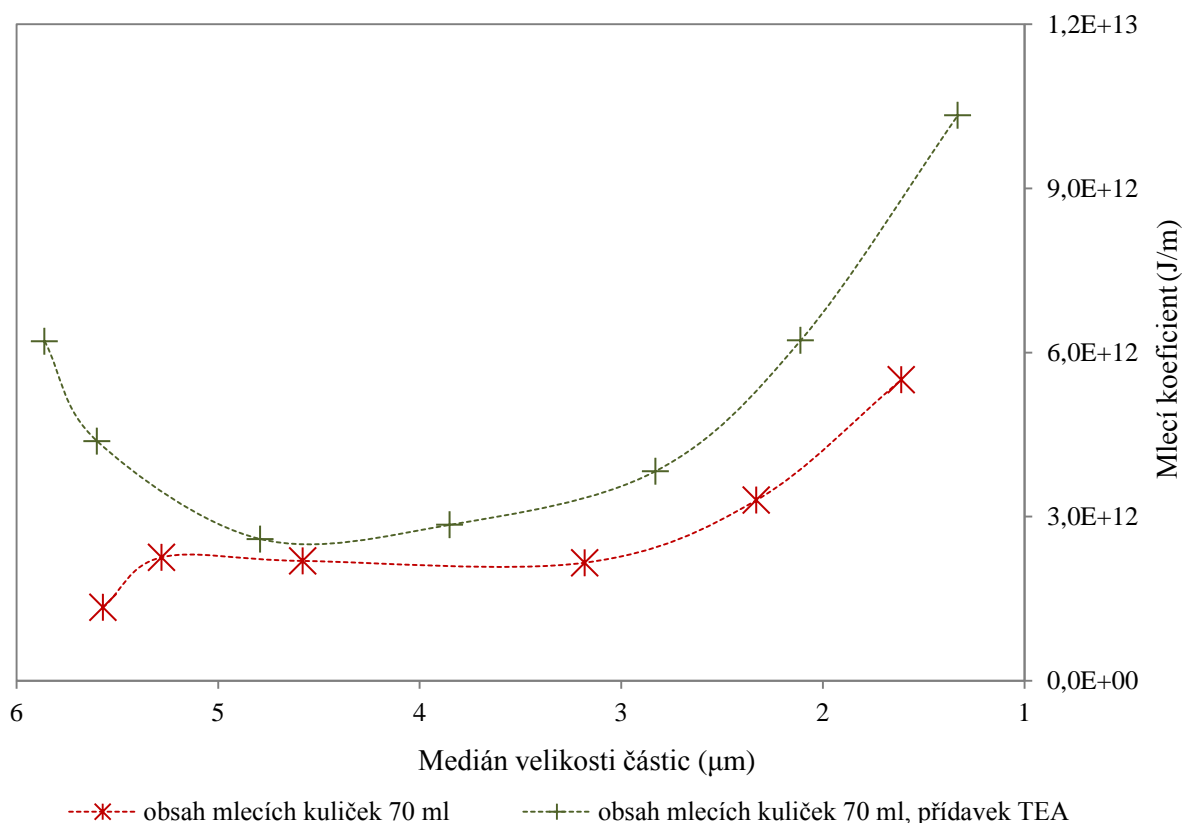
$$\eta_m = \frac{dE}{dx} = \frac{dE_t}{x_n - x_t}, \quad (25)$$

kde dE_t představuje dodanou elektrickou energii pro čas mletí t , x_n je medián velikosti částic nemletého korundu a x_t je medián velikosti částic produktu mletého po dobu t . Z uvedeného vztahu je zřejmé, že čím nižší jsou hodnoty koeficientu, tím je účinnost mletí vyšší.

Tabulka č. 5: Elektrická energie, zmenšení částic a účinnost mletí pro jednotlivé doby mletí.

	Doba mletí	E (kJ)	dx (μm)	η_m (J/m)
1. sada vzorků	20 min	496	0,15	$3,31 \cdot 10^{12}$
	1 hod	1489	0,27	$5,51 \cdot 10^{12}$
	2 hod	2978	0,46	$6,47 \cdot 10^{12}$
	4 hod	5956	0,64	$9,31 \cdot 10^{12}$
	8 hod	11912	2,08	$5,73 \cdot 10^{12}$
	16 hod	23823	2,76	$8,63 \cdot 10^{12}$
	2. sada vzorků	20 min	496	0,37
1 hod		1489	0,66	$2,26 \cdot 10^{12}$
2 hod		2978	1,36	$2,19 \cdot 10^{12}$
4 hod		5956	2,76	$2,16 \cdot 10^{12}$
8 hod		11912	3,61	$3,30 \cdot 10^{12}$
16 hod		23823	4,33	$5,50 \cdot 10^{12}$
20 min		496	0,37	$1,34 \cdot 10^{12}$
3. sada vzorků	20 min	496	0,08	$6,20 \cdot 10^{12}$
	1 hod	1489	0,34	$4,38 \cdot 10^{12}$
	2 hod	2978	1,15	$2,59 \cdot 10^{12}$
	4 hod	5956	2,09	$2,85 \cdot 10^{12}$
	8 hod	11912	3,11	$3,83 \cdot 10^{12}$
	16 hod	23823	3,83	$6,22 \cdot 10^{12}$
	32 hod	47647	4,61	$1,03 \cdot 10^{13}$

Pokles účinnosti mletí (*Obrázek č. 35*) s prodlužujícími se časy mletí - tedy se snižující se velikostí částic - je přirozený jev, vyplývající z faktu, že se zvyšující se jemností je potřebná vyšší energie na rozdužení částic. Zatímco u mletí bez aktivátoru účinnost mletí od počátku klesá, při použití TEA je na počátku efektivnost nižší a k efektivnosti mletí bez aktivátoru se přiblíží až po 2 hod mletí. Tyto výsledky by mohly být interpretovány tím, že při mletí s TEA je potřebný určitý čas na jeho efektivní distribuci, kdy má nedostatečná homogenizace v prvních hodinách mletí negativní vliv na rozdužování částic. Pro 4 hod mletí je již ale pozorován pokles v účinnosti. Po celou dobu mletí je mlecí koeficient vyšší u suspenzí s TEA, účinnost mletí je zde tedy nižší, jelikož je potřebná vyšší energie pro dosažení určité hodnoty zmenšení částic v porovnání s mletím bez TEA.

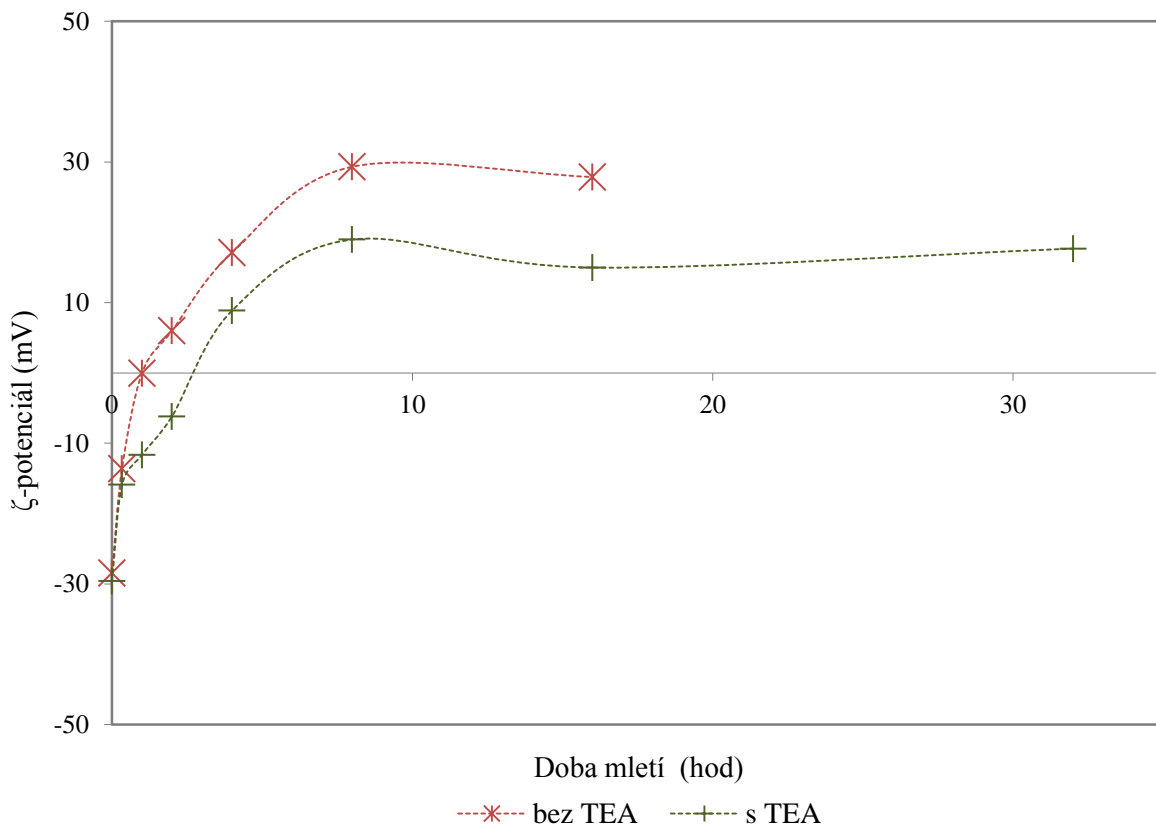


Obrázek č. 35: Mlecí koeficient v závislosti na velikosti částic.

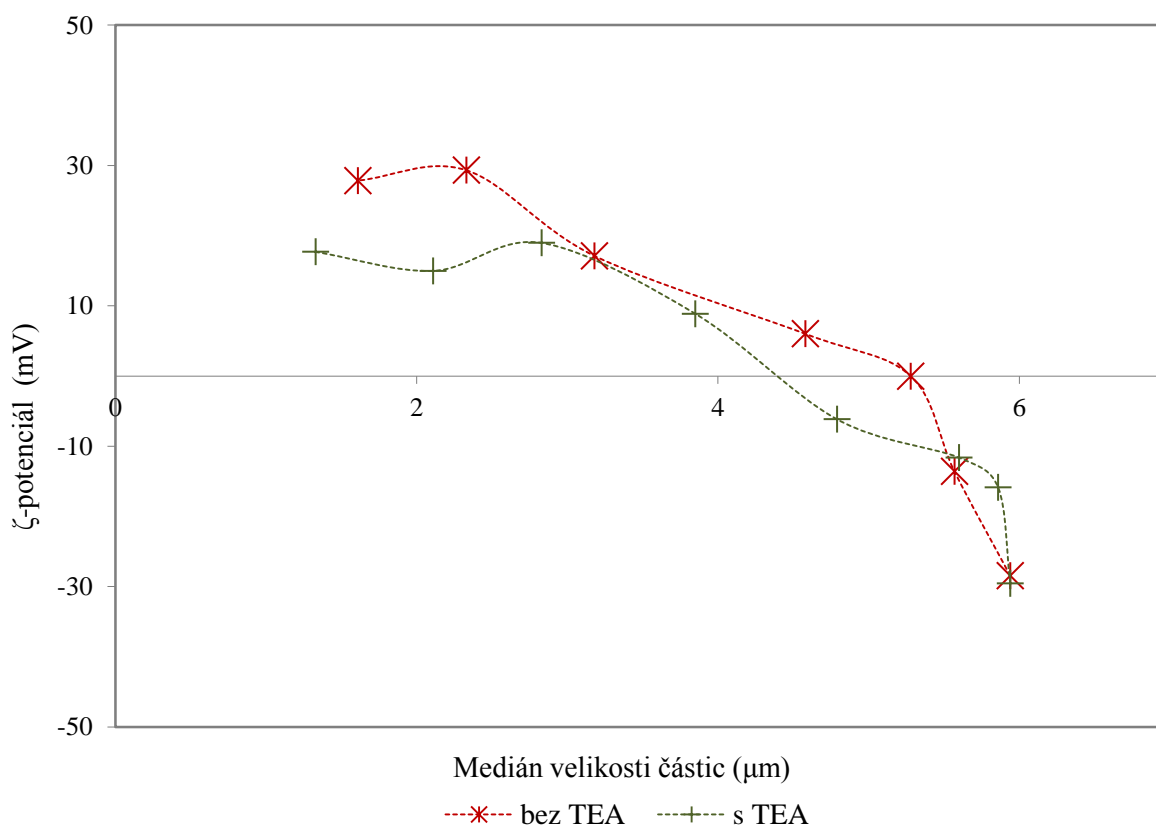
4.3 ζ -potenciál

Jelikož zjištěný ζ -potenciál všech vzorků leží v intervalu -30 až 30 mV, je možné tyto suspenze označit za nestabilní systémy, u kterých je vysoká pravděpodobnost agregace, protože částice nevykazují dostatečně velký náboj na jejich vzájemné odpuzování. [64] V průběhu mletí docházelo k přeměně původně záporného ζ -potenciálu skrze izoelektrický bod na kladné hodnoty (Obrázek č. 36, Obrázek č. 37, bod s nejvyšší velikostí částic zde představuje ζ -potenciál nemletého korundu). Přibližování se ζ -potenciálu k nule souvisí s narůstajícími interakcemi částice - částice, tedy se zvyšující se nestabilitou suspenzí v průběhu mletí. Další zvyšování po dosažení izoelektrického bodu by mohlo být způsobeno tím, že část vzniklých agregátů byla dalším mletím rozrušena.

Využití TEA nevedlo k výraznému zvýšení absolutních hodnot ζ -potenciálu a vytvoření stabilních suspenzí, nicméně u mletí bez TEA je izoelektrický bod dosažen již v okolí 1 hod mletí, zatímco u mletí s TEA v intervalech mletí 20 min až 2 hod nedochází k výrazným změnám v ζ -potenciálu. V tomto případě se tedy jeví, že využití TEA vede v prvních hodinách k částečnému zastabilizování systému. K izoelektrickému bodu dochází při mletí s TEA až v intervalech mletí 2 hod - 4 hod.



Obrázek č. 36: Změny ζ-potenciálu v průběhu mletí.



Obrázek č. 37: Závislost ζ-potenciálu na velikosti částic.

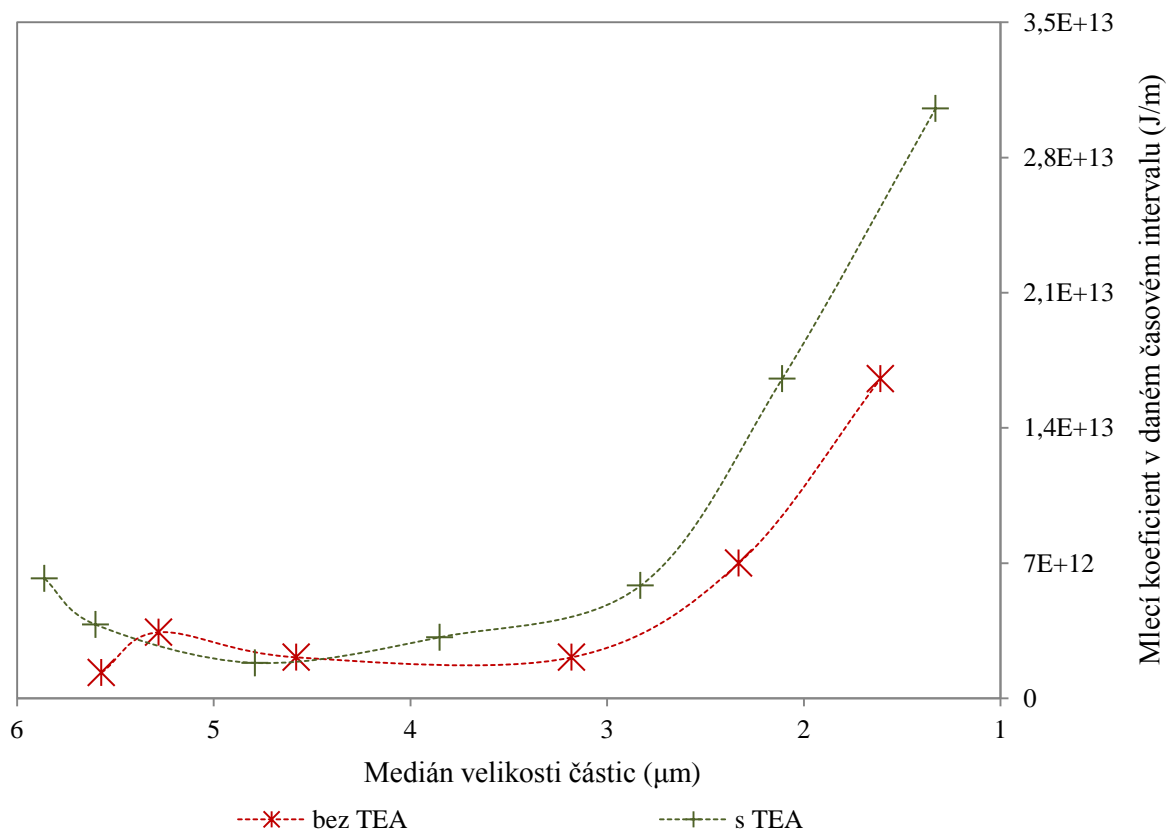
Pro možné posouzení souvislosti mezi ζ -potenciálem a účinnosti mletí byl vypočten mlecí koeficient pro daný interval mletí ($\eta_{m,t}$) podle vztahu:

$$\eta_{m,t} = \frac{dE_t - dE_{t-1}}{x_{t-1} - x_t}, \quad (26)$$

kde dE_t představuje elektrickou energii v čase mletí t , dE_{t-1} je elektrická energie v předchozím čase mletí, x_t představuje medián velikosti částic v čase t a x_{t-1} je velikost částic v předchozím čase mletí. Tedy například pro 4 hod mletí je to:

$$\eta_{m,4hod} = \frac{dE_{4hod} - dE_{2hod}}{x_{2hod} - x_{4hod}}, \quad (27)$$

kde čitatel představuje elektrickou energii, která byla dodána od 2 hod mletí po 4 hod mletí a jmenovatel představuje zmenšení částic, jež bylo dosaženo v tomto intervalu. Ze zjištěných hodnot (Obrázek č. 38) je pozorováno, že u mletí s TEA v intervalu mletí 2 hod – 4 hod, kdy suspenze procházejí izoelektrickým bodem, začíná klesat účinnost pro daný časový interval. Je tedy možné, že tento pokles nebyl způsoben jenom přirozeným poklesem efektivity mletí se snižující se velikostí částic, ale také zde hrála roli slabá elektrostatická stabilizace.



Obrázek č. 38: Změny mlecího koeficientu v daném časovém intervalu.

Také u mletí bez aktivátoru je možné najít souvislosti mezi účinnosti mletí pro daný časový interval a ζ -potenciálem. Nejvyšší efektivity vykazuje interval mletí 20 min, jenž vychází z nemletého korundu, který dosahoval vysoké záporné hodnoty ζ -potenciálu, zatímco

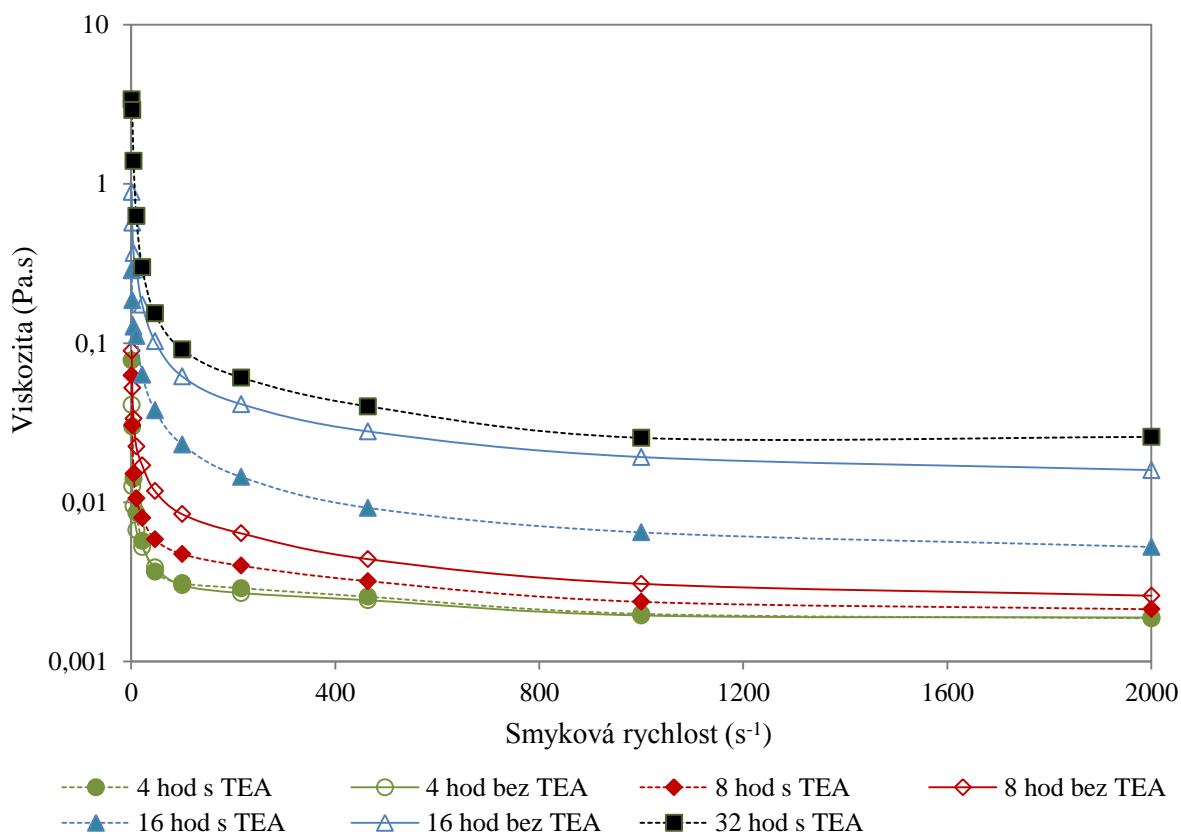
u 1 hod mletí, které se pohybuje v okolí izoelektrického bodu, účinnost klesá. Po překonání tohoto bodu, se ζ -potenciál lehce zvedne a tím se také jemně zvýší účinnost. Následné snižování účinnosti pro 8 hod a 16 hod mletí, již souvisí s vysokou náročností rozdrůžování částic tak malých rozměrů a také může souviset s narůstající viskozitou, jak bude rozebráno v následující kapitole.

V prvních hodinách mletí, pokud zanedbáme počáteční nízkou účinnost TEA z důvodu jeho neefektivní distribuce - jak již bylo rozebráno, je dosaženo vyšší účinnosti mletí v daném časovém intervalu u mletí s TEA v porovnání s mletím bez TEA. To by mohlo souviset právě s faktem, že v tomto intervalu si suspenze s TEA udržují konstantní hodnoty ζ -potenciálu, zatímco suspenze bez TEA již prošly izoelektrickým bodem. Pro vysoké doby mletí je účinnost mletí vyšší pro mletí bez TEA, což by opět mohlo mít souvislost se stabilitou suspenzí, jelikož při vysokých dobách mletí je u suspenzí bez aktivátoru naměřen vyšší ζ -potenciál.

4.4 Reologie

Hodnoty viskozity zjištěné měřením pomocí geometrie deska - deska a pomocí geometrie *double gap concentric cylinders* (viz příloha) nevykazovaly výrazné odchylky, čímž byla ověřena správnost měření a pro další zpracování byly použity hodnoty naměřené pomocí geometrie deska - deska.

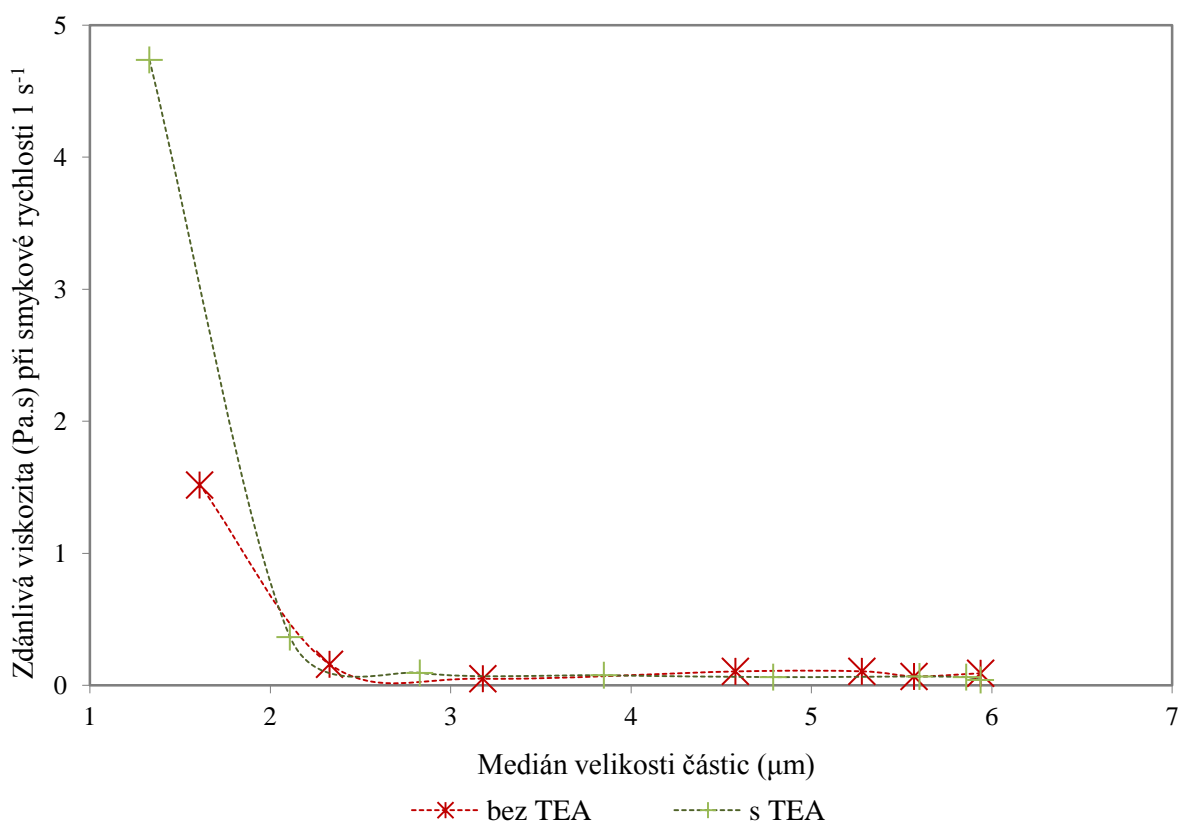
Tokové křivky všech suspenzí vykazují pseudoplastické chování (Obrázek č. 39; dále viz příloha), kdy při nízkých smykových rychlostech dochází k poklesu viskozity a pro vyšší smykové rychlosti se suspenze přibližují *newtonskému* chování.



Obrázek č. 39: Tokové křivky suspenzí mletých s TEA a bez TEA.

Tento počáteční pokles viskozity pravděpodobně souvisí s nestabilitou suspenzí a s přítomností agregátů, které při působení smykového napětí zmenšují svou velikost a uvolňují imobilizovanou kapalinu, jež v nich byla přítomna. [30] Také zde ale může hrát roli to, že v oblasti nízkých smykových rychlostí jsou částice ve vzájemném kontaktu, čímž je jejich pohyb brzděn, zatímco pro vyšší smykové rychlosti částice vzájemně kloužou po svých vodných obalech a tím dochází ke snížení viskozity.

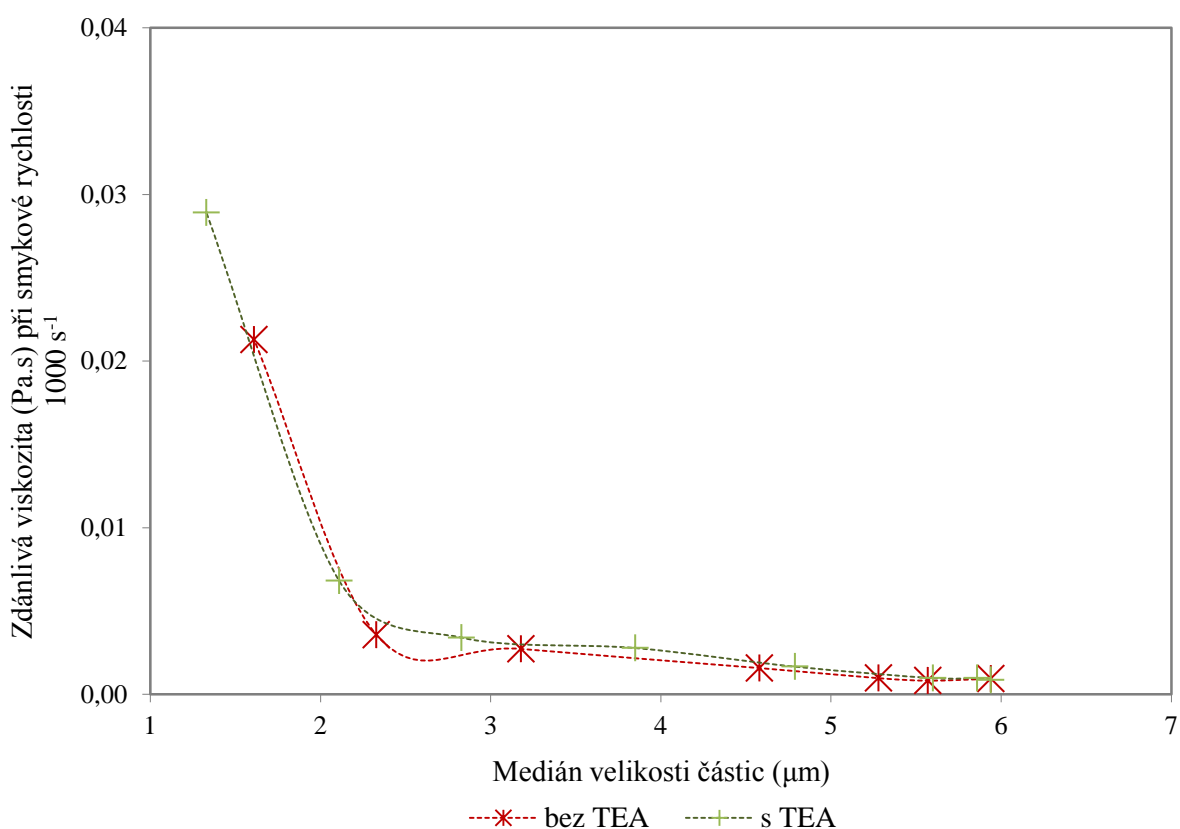
V průběhu mletí rostla viskozita suspenzí, což je očekávaný výsledek, jelikož se zmenšováním částic se zvyšují mezičásticové interakce, které mohou vést k agregaci a také se zvyšuje efektivní koncentrace pevné látky, jelikož narůstá specifický povrch, který na sebe váže více molekul vody. [30] Hodnoty viskozit byly zhruba do 4 hod mletí velice nízké, Pro 8 hod mletí, což odpovídá velikosti částic nižší než $3 \mu\text{m}$, došlo k viditelnému nárůstu viskozit. Ze závislosti viskozity na velikosti částic (Obrázek č. 40) je tedy pravděpodobně, že u nejvyšších jemností produktu byly mezičásticové interakce značně silné a z toho vyplývající agregace zde měla výrazný vliv na reologické chování suspenzí.



Obrázek č. 40: Závislost zdánlivé viskozity při smykové rychlosti 1 s^{-1} na velikosti částic.

Výrazný nárůst v této oblasti jemností produktu je ale pozorován i u smykové rychlosti 1000 s^{-1} (Obrázek č. 41), kde by již měly být agregáty rozrušeny. Při této smykové rychlosti se nárůst viskozity se snižující se velikostí částic až po 4 hod mletí přibližoval lineárnímu chování (viz příloha), je tedy pravděpodobné, že v této oblasti dominoval efekt zvyšující se efektivní koncentrace pevné látky. Pro 8 hod mletí dochází k odklonu od lineárního chování a pro 16 hod mletí se již viskozita prudce zvyšuje, což by za předpokladu, že při této smykové rychlosti nejsou přítomny agregáty, mohlo znamenat, že zde hraje roli i zvyšující se frikce

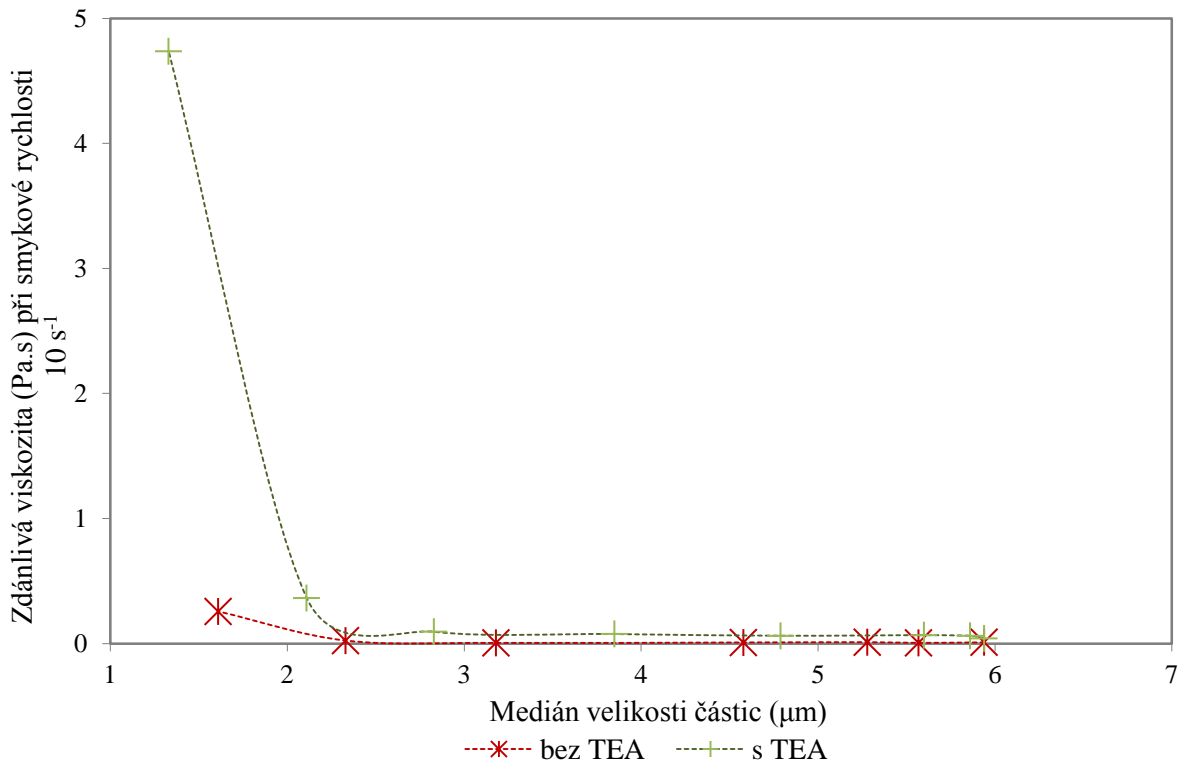
v důsledku kontaktu částic. [55] Tento nárůst viskozity mohl mít negativní vliv na mletí, jelikož vyšší viskozita vede k méně intenzivním nárazům mlecích elementů a tím se snižuje účinnost mletí. [54]



Obrázek č. 41: Závislost zdánlivé viskozity při smykové rychlosti 1000 s^{-1} na velikosti částic.

Přídavek TEA nevedl k výrazným změnám viskozity. Jediný rozdíl nastává u nejmenší velikosti částic, kdy je u suspenzí s TEA v oblasti nízkých smykových rychlostí (Obrázek č. 40, Obrázek č. 42) výrazně vyšší viskozita v porovnání se suspenzemi mletými bez aktivátoru. U vysokých smykových rychlostí (Obrázek č. 41) není tento rozdíl pozorován, což by mohlo být interpretováno tím, že suspenze s TEA vykazují vyšší nestabilitu a vyšší míra agregace vede k nárůstu viskozity v oblasti nízkých smykových rychlostí. Po zvýšení působícího napětí ale dojde k narušení agregátů a viskozita se přiblíží k hodnotám viskozity u suspenzí mletých bez aktivátoru. To potvrzuje i fakt, že u suspenzí s TEA není pozorován výrazný rozdíl mezi viskozitou při smykové rychlosti 1 s^{-1} a 10 s^{-1} , zatímco u suspenzí bez TEA v tomto intervalu nastal pokles viskozity. To svědčí o tom, že v suspenzi s TEA jsou přítomny agregáty, jež mají vyšší pevnost, a tak mohou zůstat v suspenzi neporušené při vyšších smykových rychlostech, než u suspenzí bez aktivátoru.

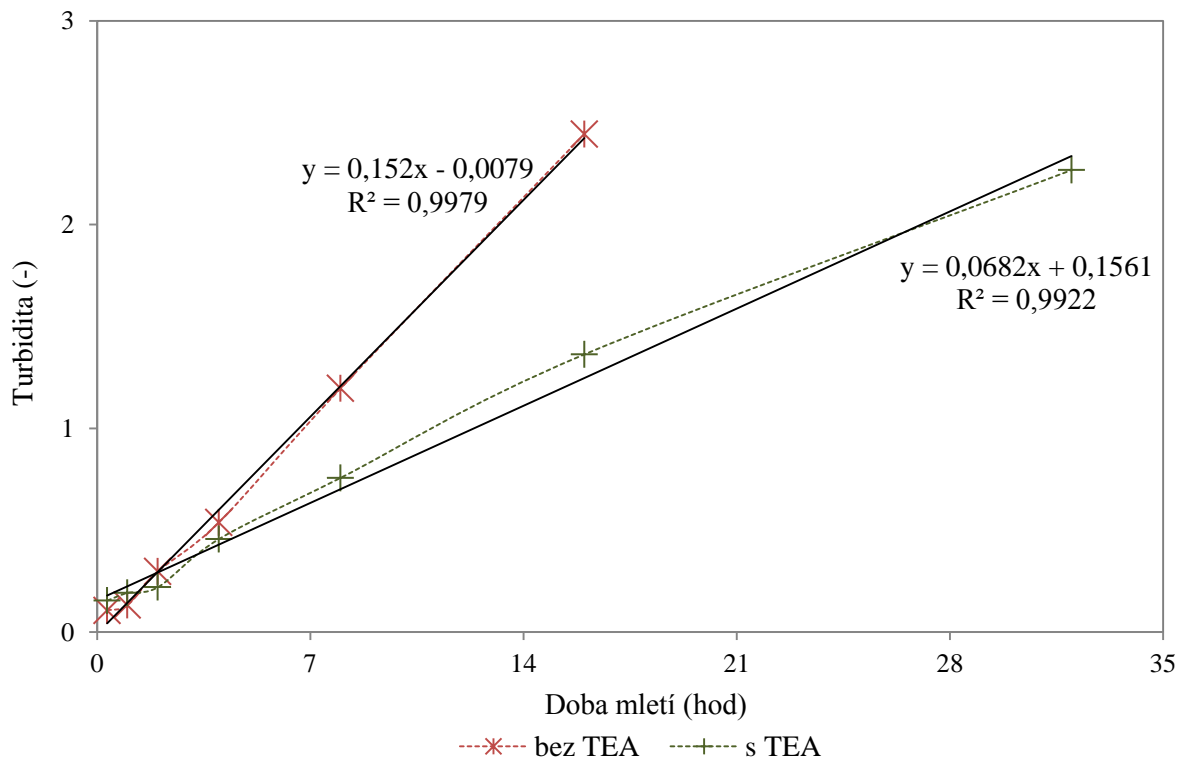
Jelikož při mletí jsou na suspenze aplikovány vysoké smykové rychlosti a v této oblasti není pozorován téměř žádný rozdíl mezi reologickým chováním suspenzí s TEA a bez TEA, samotná viskozita by neměla být důvodem proč účinnost mletí přídavkem TEA poklesne.



Obrázek č. 42: Závislost zdánlivé viskozity při smykové rychlosti 10 s^{-1} na velikosti částic.

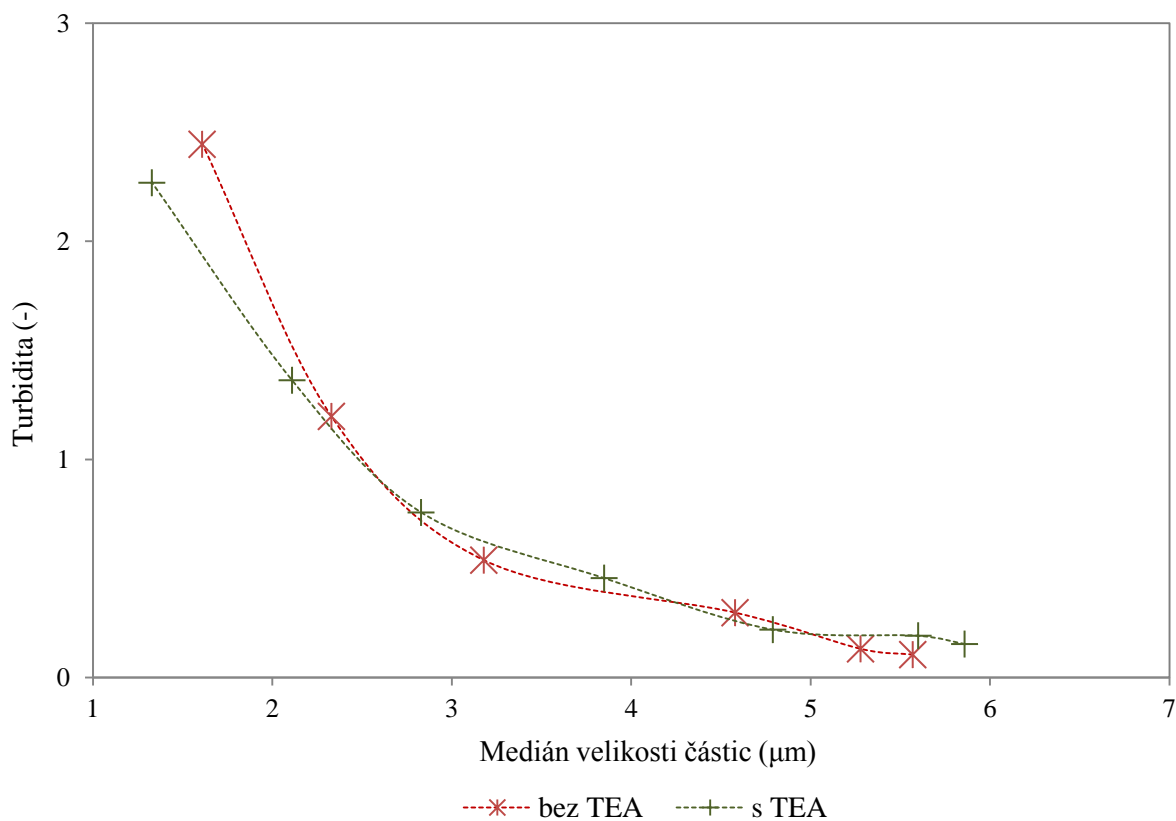
4.5 Turbidita

V průběhu mletí docházelo ke zvyšování turbidity. Závislost turbidity na době mletí se přibližuje lineárnímu chování (Obrázek č. 43).



Obrázek č. 43: Změny turbidity v průběhu mletí.

Naproti tomu, závislost na samotné velikosti částic lineární průběh nevykazuje (Obrázek č. 44). Z toho vyplývá, že vliv na turbiditu nemá pouze jemnost produktu, ale musí se zde výrazně projevit také změny v distribuci velikosti částic a také je možné, že se zde projevuje přítomnost agregátů nebo případná kontaminace produktu způsobená opotřebením mlecích elementů. V závislosti turbidity na velikosti částic není pozorován výrazný rozdíl mezi suspenzemi mletými s TEA a bez TEA.



Obrázek č. 44: Závislost turbidity na velikosti částic.

5 Závěr

Práce ukázala v souvislostech, jak se mění celé spektrum chování mlecí suspenze zvoleného meliva na jemnosti tohoto meliva. Jak snímané hodnoty viskozity suspenze, tak hodnoty ζ -potenciálu a turbidity nabízí možnost velmi snadno měřitelnými parametry suspenze meliva kontrolovat aktuálně dosahovanou jemnost meliva i její celkovou kvalitu pro další zpracování.

Triethanolamin se v tomto případě neosvědčil jako vhodný aktivátor při mokřém mletí korundu, jelikož po 16 hod mletí se medián velikosti částic v přítomnosti TEA zmenšil z původních 5,94 μm , na hodnotu 2,11 μm , zatímco u mletí bez aktivátoru bylo při stejných parametrech mletí dosaženo velikosti částic 1,61 μm . Po 32 hod mletí s TEA byla naměřena hodnota 1,33 μm , což je nejnižší velikost částic, kterou se podařilo mletím dosáhnout. Po celou dobu mletí byla efektivnost při použití TEA nižší než u mletí bez TEA. Na rozdíl od mletí bez aktivátoru, kdy efektivnost v závislosti na velikosti částic od počátku klesala nebo byla v některých intervalech konstantní, u mletí s aktivátorem byla na počátku mletí efektivnost nižší a po dobu 2 hod mletí se zvyšovala. To by mohlo naznačovat, že v přítomnosti TEA je potřebný určitý čas na jeho efektivní distribuci.

ζ -potenciál všech vzorků se pohyboval v rozmezí -30 až 30 mV, je tedy možné tyto suspenze označit za nestabilní systémy, u kterých je pravděpodobný výskyt agregace, jelikož částice nevykazují dostatečně velký náboj na jejich vzájemné odpuzování. Využití TEA nevedlo k výraznému zvýšení absolutních hodnot ζ -potenciálu a vytvoření stabilních suspenzí, nicméně u mletí s TEA je izoelektrický bod dosažen o něco později, v porovnání s mletím bez aktivátoru. To by mohlo znamenat, že využití TEA vede v prvních hodinách k částečnému zastabilizování systému.

Všechny suspenze vykazují pseudoplastické chování. Počáteční pokles viskozity v závislosti na smykové rychlosti by mohl souviset také s přítomností agregátů, které působením smykového napětí uvolňují imobilizovanou kapalinu, jež v nich byla přítomna. Se snižující se velikostí částic docházelo ke zvyšování hodnot viskozity, což souvisí nejen s narůstajícími interakcemi částice – částice, ale také se zvyšováním efektivní koncentrace pevné látky. Výrazná změna viskozity byla pozorována zejména u nejnižších velikostí částic, což je také jediný bod, kdy je viditelný rozdíl mezi mletím v přítomnosti a v nepřítomnosti aktivátoru. U suspenzí s TEA byla v tomto bodě při nízkých smykových rychlostech viskozita výrazně vyšší a její pokles se zvyšujícími se smykovými rychlostmi nastal později, než u mletí bez aktivátoru. To by naznačovalo, že u suspenzí s TEA jsou přítomny agregáty, které mají vyšší pevnost, a tím pádem mohou zůstat v suspenzi neporušené při vyšších smykových rychlostech, než u suspenzí bez aktivátoru. V oblasti vysokých smykových rychlostí již nebyl pozorován rozdíl mezi mletím s TEA a bez TEA.

Z linearity závislosti turbidity na době mletí a z nelinearity závislosti turbidity na velikosti částic vyplývá, že rozhodující vliv na turbiditu nemá pouze jemnost produktu, ale také se zde projevují změny v distribuci velikosti částic, přítomnost agregátů nebo kontaminace produktu způsobená opotřebením mlecích elementů.

6 Seznam použité literatury

- [1] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981
- [2] SLAVÍK, František. *Mineralogie*. Praha: Academia, 1974.
- [3] Korund: Al₂O₃. *Přehled minerálů a hornin* [online]. Pedagogická fakulta, Masarykova univerzita [cit. 2017-11-12]. Dostupné z: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pedf/js10/minerals/web/mineraly/oxidy_korund.html
- [4] SCHWARTZ, Mel. *Encyclopedia of materials, parts, and finishes*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2002. ISBN 15-667-6661-3.
- [5] FAHLMAN, Bradley D. Solid-State Chemistry. *Materials Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011, 2011-2-17, , 13-156. DOI: 10.1007/978-94-007-0693-4_2. ISBN 978-94-007-0692-7. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-0693-4_2
- [6] ČURKOVIĆ, Lidija, Mirjana Fudurić JELAČA a Stanislav KURAJICA. Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*. 2008, 50(3), 872-878. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.10.008. ISSN 0010938x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X07002867>
- [7] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. Praha: Silikátový svaz, 2008. ISBN 978-80-86821-48-1.
- [8] HERAINOVÁ, Marcela a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Keramické suroviny a jejich úprava*. Praha: Silikátový svaz, 2002. Učebnice pro střední odborné školy (Silikátový svaz). ISBN 80-903-1132-6.
- [9] HANYKÝŘ, Vladimír. *Speciální technologie keramiky II*. Praha: VŠCHT, 1989. ISBN 80-708-0013-5.
- [10] ŠAŠEK, Ladislav a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Chemická technologie speciálních silikátových materiálů*. Praha: VŠCHT, 1988. Učebnice pro střední odborné školy (Silikátový svaz). ISBN 80-903-1132-6.
- [11] RICHTER, Jan, Tomáš SVĚRÁK a Petr STEHLÍK. *Chemické inženýrství I*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2004. ISBN 80-214-2568-7.
- [12] HRANOŠ, Přemysl. *Anorganická technologie: studijní text pro SPŠCH*. 3. přeprac. vyd., (V nakl. P. Klouda 1. vyd.). Ostrava: P. Klouda, 2000. ISBN 80-863-6901-3.
- [13] PTÁČEK, Petr. *Praktikum z preparativních a testovacích metod II.: soubor návodu pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod keramických materiálů a surovin používaných v jejich výrobě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. ISBN 978-80-214-4435-5.
- [14] HANYKÝŘ, Vladimír a Jiří HAVRDA. *Speciální technologie keramiky*. 2. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. Učební texty vysokých škol. ISBN 978-80-86821-48-1.
- [15] KHODAKOV, G S a Fumio SAITO. INFLUENCE OF FINE GRINDING ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SOLIDS. *Russian Chemical Reviews*. 1963, 32(7), 386-398. DOI: 10.1070/RC1963v032n07ABEH001350. ISSN 0036-021X. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0036-021X/32/i=7/a=R04?key=crossref.04814056fabdab4b866e89ea7747c752>

- [16] ŠATAVA, Vladimír a Jiří HAVRDA. *Fyzikální chemie silikátů I*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. Učebnice pro střední odborné školy (Silikátový svaz). ISBN 80-903-1138-5.
- [17] ZHANG, Qiwu a Fumio SAITO. A review on mechanochemical syntheses of functional materials. *Advanced Powder Technology*. 2012, 23(5), 523-531. DOI: 10.1016/j.apt.2012.05.002. ISSN 09218831. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883112000568>
- [18] ROMEIS, Stefan, Jochen SCHMIDT a Wolfgang PEUKERT. Mechanochemical aspects in wet stirred media milling. *International Journal of Mineral Processing*. 2016, 156, 24-31. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.05.018. ISSN 03017516. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030175161630117X>
- [19] HOVORKA, František. *Technologie chemických látek*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005. ISBN 80-708-0588-9.
- [20] MENDE, S., F. STENGER, W. PEUKERT, J. SCHWEDES, S. BREITUNG-FAES a A. KWADE. Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills. *Powder Technology*. 2003, 132(1), 64-73. DOI: 10.1016/S0032-5910(03)00042-1. ISSN 00325910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591003000421>
- [21] STENGER, Frank, Stefan MENDE, Jörg SCHWEDES, Wolfgang PEUKERT, S. BREITUNG-FAES a A. KWADE. Nanomilling in stirred media mills. *Chemical Engineering Science*. 2005, 60(16), 4557-4565. DOI: 10.1016/j.ces.2005.02.057. ISSN 00092509. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925090500182X>
- [22] GREENWOOD, R a K KENDALL. Acoustophoretic studies of aqueous suspensions of alumina and 8 mol% yttria stabilised zirconia powders. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000, 20(1), 77-84. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00091-6. ISSN 09552219. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221999000916>
- [23] BREITUNG-FAES, Sandra a Arno KWADE. *Nanoparticle-Production in stirred media mills*. Institute for Particle Technology, Technology University of Braunschweig, 2007.
- [24] STENGER, Frank, Stefan MENDE, Jörg SCHWEDES, Wolfgang PEUKERT, S. BREITUNG-FAES a A. KWADE. The influence of suspension properties on the grinding behavior of alumina particles in the submicron size range in stirred media mills. *Powder Technology*. 2005, 156(2-3), 103-110. DOI: 10.1016/j.powtec.2005.04.005. ISSN 00325910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591005001282>
- [25] DAMM, C., W. PEUKERT, Peter JAKOB, Wolfgang PEUKERT, S. BREITUNG-FAES a A. KWADE. Mechano-chemical radical formation and polymerization initiation during wet grinding of alumina: Opportunities and Limits. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011, 363(1), 386-392. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.07.020. ISSN 00219797. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979711008678>

- [26] KNIEKE, C. a W. PEUKERT. *Particle breakage in the nanometer range* [online]. , 8 [cit. 2016-12-21]. Dostupné z: <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/aiche-2008/data/papers/P130379.pdf>
- [27] BREITUNG-FAES, S. a A. KWAE. Production of transparent suspensions by real grinding of fused corundum. *Powder Technology*. 2011, 212(3), 383-389. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.06.018. ISSN 00325910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591011003019>
- [28] KOZDAS, Ondřej. *Aktivátory mletí*. Brno, 2013. Disertační práce. Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická. Vedoucí práce Prof. Ing. Tomáš Svěrák Csc.
- [29] SALVE, Pournima Abhijit. Efficiency of surfactants In Pigment Dispersion. *Chemarc* [online]. Mumbai: Trademill Technologies Pvt., 2017 [cit. 2018-03-21]. Dostupné z: <https://www.chemarc.com/content/efficiency-of-surfactants-in-pigment-dispersion/59c35c283466f773a97cd819>
- [30] STENGER, F., W. PEUKERT a J. SCHWEDES. The Role of Particle Interactions on Suspension Rheology – Application to Submicron Grinding in Stirred Ball Mills. *Chemical Engineering*. 2004, 26(2), 177-183. DOI: 10.1002/ceat.200390026. ISSN 09307516. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ceat.200390026>
- [31] EISERMANN, C., M.R. MALLEMBAKAM, C. DAMM, W. PEUKERT, S. BREITUNG-FAES a A. KWAE. Polymeric stabilization of fused corundum during nanogrinding in stirred media mills. *Powder Technology*. 2012, 217, 315-324. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.10.043. ISSN 00325910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591011005869>
- [32] SHIN, Yu-Jen, Chia-Chi SU a Yun-Hwei SHEN. Dispersion of aqueous nano-sized alumina suspensions using cationic polyelectrolyte. *Materials Research Bulletin*. 2006, 41(10), 1964-1971. DOI: 10.1016/j.materresbull.2006.01.032. ISSN 00255408. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540806001152>
- [33] YOKOSAWA, Mary M., Elisabete FROLLINI a Z. V. P. MURTHY. EFFECT OF THE ADDITION OF A CATIONIC DERIVATIVE OF THE NATURAL POLYSACCHARIDE GUAR GUM ON THE STABILITY OF AN AQUEOUS DISPERSION OF ALUMINA. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 2002, 39(7), 709-721. DOI: 10.1081/MA-120004513. ISSN 1060-1325. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/MA-120004513>
- [34] DHAND, Chetna, Neeraj DWIVEDI, Xian Jun LOH, Alice Ng JIE YING, Navin Kumar VERMA, Roger W. BEUERMAN, Rajamani LAKSHMINARAYANAN a Seeram RAMAKRISHNA. Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. *RSC Advances*. 2015, 5(127), 105003-105037. DOI: 10.1039/C5RA19388E. ISSN 2046-2069. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA19388E>
- [35] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠÍŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1996. ISBN 80-708-0252-9.

- [36] TORAMAN, O.Y., S. ÇAYIRLI a M. UÇURUM. The grinding-aids effect of moisture, triethanolamine (TEA) and ethylene glycol (EG) on grinding performance and product quality of calcite. *International Journal of Engineering Research & Science (IJOER)*. 2016, Vol-2, Issue-12, 121-128. ISSN 2395-6992. Dostupné z: <http://www.ijoer.com/Paper-December-2016/IJOER-OCT-2016-1.pdf>
- [37] ZHAO, Jihui, Dongmin WANG, Xueguang WANG a Shucong LIAO. Characteristics and mechanism of modified triethanolamine as cement grinding aids. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2015, 30(1), 134-141. DOI: 10.1007/s11595-015-1114-9. ISSN 1000-2413. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11595-015-1114-9>
- [38] PRZIWARA, P., S. BREITUNG-FAES a A. KWADE. Impact of grinding aids on dry grinding performance, bulk properties and surface energy. *Advanced Powder Technology*. 2018, 29(2), 416-425. DOI: 10.1016/j.appt.2017.11.029. ISSN 09218831. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883117304661>
- [39] SVERAK, T.S., C.G.J. BAKER a O. KOZDAS. Efficiency of grinding stabilizers in cement clinker processing. *Minerals Engineering*. 2013, 43-44, 52-57. DOI: 10.1016/j.mineng.2012.08.012. ISSN 08926875. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687512002828>
- [40] ALLAHVERDI, Ali a Zeinab BABASAFARI. Effectiveness of triethanolamine on grindability and properties of portland cement in laboratory ball and vibrating disk mills. *Ceramics Silikaty*. 2014, (58 (2), 89-94. ISSN 0862-5468. Dostupné z: http://www.ceramics-silikaty.cz/2014/pdf/2014_02_89.pdf
- [41] Zeta potenciál: Potenciál zeta a elektrická dvojrůstava. *Krystalografická společnost: Czech and Slovak Crystallographic Association (CSCA)* [online]. [cit. 2017-11-12]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/zeta.htm>
- [42] REDDICK, Thomas M. *Control of Colloid Stability through Zeta Potential: And its relationship to cardiovascular disease* [online]. Library of Congress Catalogue Number 67-18001. Wynnewood, Pennsylvania: Published for ZETA-METER, INC. by Livingston Publishing Company, 1968 [cit. 2018-05-01]. Dostupné z: <http://customers.hbci.com/~wenonah/riddick/index.html>
- [43] Changing the Properties of Particles to Control Their Rheology. In: *AZO MATERIALS* [online]. AZoNetwork, 2018, 2015 [cit. 2018-05-01]. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12304>
- [44] MENDE, S., F. STENGER, W. PEUKERT a J. SCHWEDES. Production of sub-micron particles by wet comminution in stirred media mills. *Journal of Materials Science*. 2004, 39(16/17), 5223-5226. DOI: 10.1023/B:JMISC.0000039214.12131.58. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1023/B:JMISC.0000039214.12131.58>
- [45] BREITUNG-FAES, Sandra a Arno KWADE. Nano particle production in high-power-density mills. *Chemical Engineering Research and Design*. 2008, 86(4), 390-394. DOI: 10.1016/j.cherd.2007.11.006. ISSN 02638762. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876207000287>

- [46] SCHILDE, Carsten, Sandra BREITUNG-FAES, Ingo KAMPEN a Arno KWADÉ. Grinding kinetics of nano-sized particles for different electrostatic stabilizing acids in a stirred media mill. *Powder Technology*. 2013, 235(4), 1008-1016. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.11.037. ISSN 00325910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591012007863>
- [47] PATEL, Chetan M., Mousumi CHAKRABORTY a Z. V. P. MURTHY. Influence of pH on the Stability of Alumina and Silica Nanosuspension Produced by Wet Grinding. *Particulate Science and Technology*. 2014, 33(3), 240-245. DOI: 10.1080/02726351.2014.978425. ISSN 0272-6351. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02726351.2014.978425>
- [48] ANKLEKAR, R.M., S.A. BORKAR, S. BHATTACHARJEE, C.H. PAGE a A.K. CHATTERJEE. Rheology of concentrated alumina suspension to improve the milling output in production of high purity alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998, 133(1-2), 41-47. DOI: 10.1016/S0927-7757(97)00110-6. ISSN 09277757. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775797001106>
- [49] MALLEMBAKAM, M.R., M. SOMMER a W. PEUKERT. *Nanomilling in aqueous and nonaqueous media in stirred media mills.* , 5.
- [50] SCHRAMM, Gebhard. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. HAAKE, 1994
- [51] Viscosity of Newtonian and non-Newtonian Fluids. RheoSense [online]. 2016 [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: <http://www.rheosense.com/applications/viscosity/newtonian-non-newtonian>
- [52] HERAINOVÁ, Marcela a Jiří HAVRDA. *Příprava pracovních směsí a tvarování keramických výrobků*. Praha: Silikátový svaz, 2003. Učebnice pro střední odborné školy (Silikátový svaz). ISBN 80-903-1138-5.
- [53] HEIMANN, Robert B. *Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications*. Weinheim: Wiley-VCH, c2010. ISBN 978-3-527-32517-7.
- [54] KNIEKE, C., C. STEINBORN, S. ROMEIS, W. PEUKERT, S. BREITUNG-FAES a A. KWADÉ. Nanoparticle Production with Stirred-Media Mills: Opportunities and Limits. *Chemical Engineering*. 2010, 33(9), 1401-1411. DOI: 10.1002/ceat.201000105. ISSN 09307516. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ceat.201000105>
- [55] MANGESANA, N., R.S. CHIKUKU, A.N. MAINZA, I. GOVENDER, A.P. WESTHUIZEN a M. NARASHIMA. The effect of particle sizes and solids concentration on the rheology of silica sand based suspensions. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy* [online]. Marshalltown, South Africa: SAIMM, 2008, 2008(108), 237-243 [cit. 2018-03-26]. Dostupné z: <https://www.saimm.co.za/Journal/v108n04p237.pdf>
- [56] FUERSTENAU, D.W., K.S. VENKATARAMAN a B.V. VELAMAKANNI. Effect of chemical additives on the dynamics of grinding media in wet ball mill grinding. *International Journal of Mineral Processing*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1985, 1985(15), 251-267.

- [57] HANYKÝŘ, Vladimír a Jiří HAVRDA. *Speciální technologie keramiky I.* 2. přepr.vyd. Praha: VŠCHT, 1991. ISBN 80-708-0135-2.
- [58] Umělý bílý korund A99 - abrazivo, tryskací materiál: Bílý korund F1000, 25kg. *ABRANOVA* [online]. ABRANOVA [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <http://www.abranova-eshop.cz/umely-bily-korund-a99/63798>
- [59] Retsch, Solutions in Milling and Sieving: Pulverizace a homogenizace s kulovými mlýny. *Unimed* [online]. [cit. 2018-03-18]. Dostupné z: https://img.unimed.cz/files/prospekty/.../retsch_kulovemlyny.pdf
- [60] Laser Diffraction: Particle Measurement. *Sympatec GmbH* [online]. 2017 [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/laser-diffraction/>
- [61] Laser Diffraction: Glossary. *Sympatec GmbH* [online]. [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/glossary/laser-diffraction/>
- [62] Vybavení: Fyzikálně-mechanická analýza. *Centrum Materiálového Výzkumu: Vysoké Učení Technické v Brně* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně - Fakulta chemická [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cs/vybaveni>
- [63] Analýza částic: Velikost částic. In: *VŠCHT v Praze: Fakulta chemicko-inženýrská* [online]. Evropský sociální fond [cit. 2018-04-10]. Dostupné z: http://fchi-oppa.vscht.cz/uploads/AK07-Spec%20metody/10_Analyza_castic.pdf
- [64] KALINA, Michal. Využití disperzního analyzátoru Zetasizer Nano ZS pro charakterizaci disperzních soustav. *CHEMPOINT* [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2012 [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/vyuziti-disperzniho-analyzatoru-zetasizer-nano-zs-pro-charakterizaci-disperznich-soustav>
- [65] Brochure: ZETASIZER NANO Series. In: *Malvern Panalytical: Zetasizer Nano ZS* [online]. Malvern Panalytical [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs>
- [66] COSTELLO, Bernard. The AR-G2 Magnetic Bearing Rheometer. In: *TA instruments* [online]. TA Instruments [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: http://www.tainstruments.com/pdf/literature/RH085_AR_G2_performance.pdf
- [67] Peltier Concentric Cylinder. In: *Ta instruments* [online]. New Castle, USA [cit. 2017-11-05]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/peltier-concentric-cylinders/>
- [68] Brochure: U-3900/3900H: Hitachi Spectrophotometer. In: *Hitachi High-Tech* [online]. Tokyo, Japan: Hitachi High-Technologies Corporation [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://www.hitachi-hightech.com/products/images/9751/U-3900%20Brochure-HTB-E046R.pdf>
- [69] NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody.* 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0776-X.

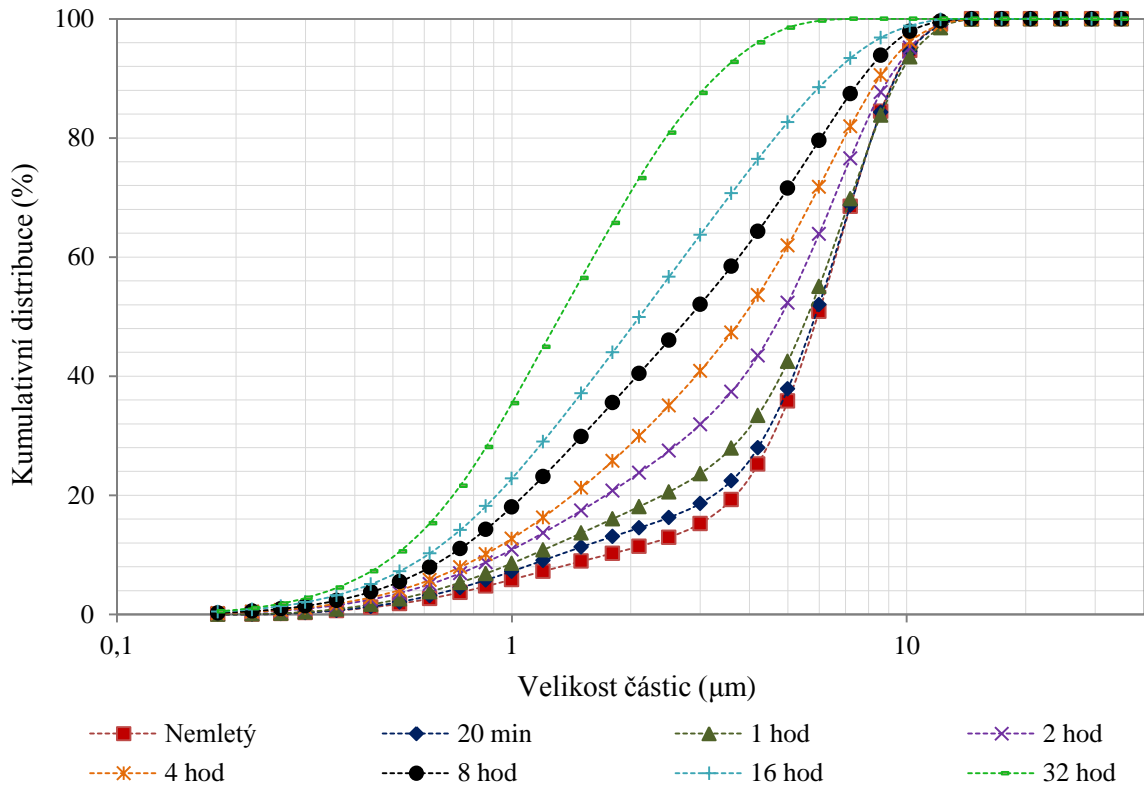
7 Seznam použitých skratek a symbolů

r	Poloměr
c	Rozpustnost kapek nebo částic o poloměru r
p	Tlak nasycené páry nad kapkami nebo částicemi o poloměru r
index ∞ u c a p	Hodnoty nad rovinným rozhraním nebo nad povrchem o vysokých hodnotách r
σ	Povrchová energie
M	Molekulová hmotnost
R	Plynová konstanta
T	Teplota
δ	Hustota
$T(r)$	Teplota fázové transformace částic o poloměru r
T_∞	Teplota fázové transformace objemového materiálu
Q	Molární teplo fázové transformace
XRD	Rentgenová difrakční analýza
G_A	Energie přitahování dvou kulových částic
A^*	Hamakerova konstanta
H_0	Minimální vzdálenost mezi částicemi
a	Poloměr
$x_{50,3}$	Medián velikosti částic vstupního materiálu
c_V	Objemový zlomek pevné frakce
E_M	Vložená specifická energie
c_M	Hmotnostní zlomek pevné frakce
TEA	Triethanolamin
ζ -potenciál	Elektrokinetický potenciál
k	Boltzmanova konstanta
BS	<i>Backscattering</i> , technika zpětného rozptylu
DARVAN C	Amonium polymethakrylát
TAC	Triamonium acetát
ΔpH_{IEP}	Rozdíl mezi pH, při kterém dochází k izoelektrickému bodu u suspenze bez dispergačního činidla a s dispergačním činidlem
PDADMAC	Polydialyldimethylamonium chlorid
DAPRAL GE 202	Malein anhydrid- α -olefinový kopolymer
NaAOT	Diocetyl sulfoscinnate sodium salt
dx	Rozteč
F	Síla
du	Posunutí
A	Plocha
σ	Smykové napětí
γ	Relativní deformace
$\dot{\gamma}$	Smyková rychlost
η	Dynamická viskozita
τ	Tečné napětí

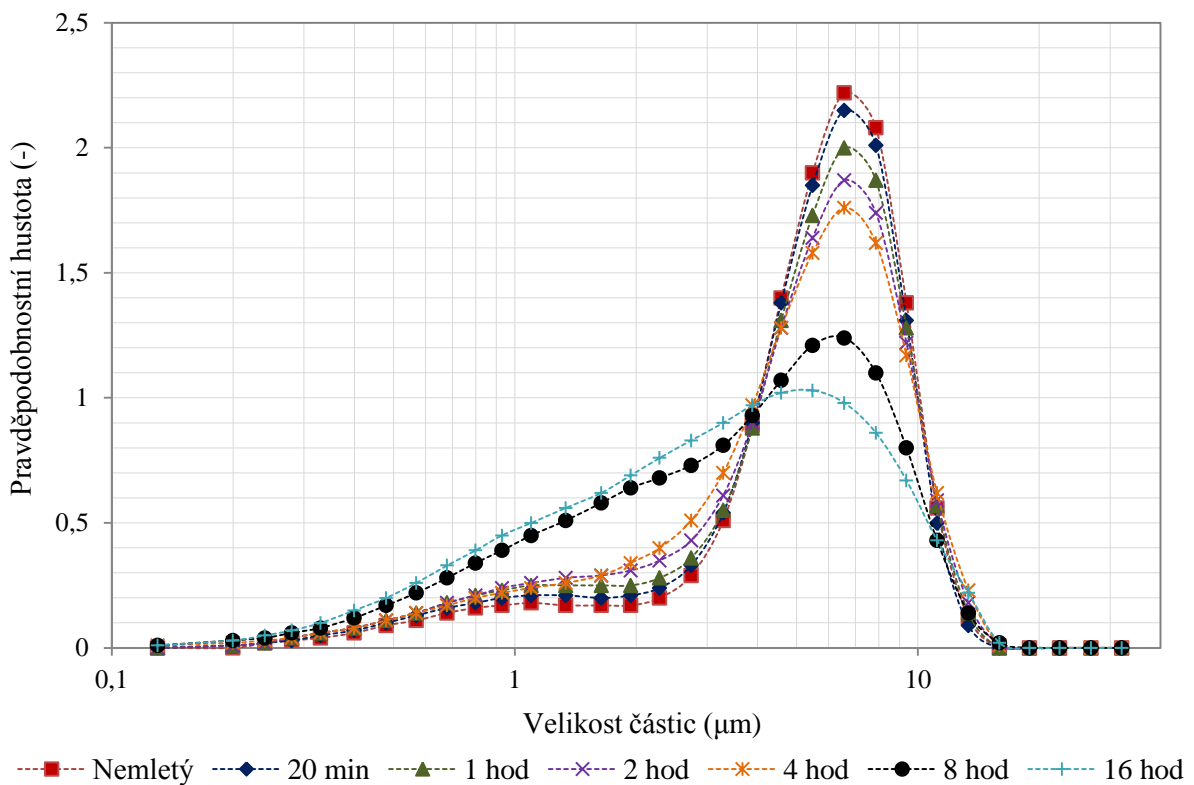
τ_0	Mez toku
K	Součinitel konzistence
n	Tokový index
η_z	Zdánlivá viskozita
η_0	Viskozita disperzního prostředí
η_r	Relativní viskozita
$c_{V,max}$	Maximální objemový zlomek pevné frakce
B	<i>Shift factor</i> , smyková rychlost suspenze podělená smykovou rychlostí disperzního prostředí
$\dot{\gamma}_{sus}$	Smyková rychlost suspenze
$\dot{\gamma}_{fluids}$	Smyková rychlost disperzního prostředí
$c_{V,eff}$	Efektivní objemový zlomek pevné frakce
a_{eff}	Efektivní poloměr částic
K'	Střední koordinační číslo
H	Mezičásticová vzdálenost
ϵ_p	Permitivita
ϵ_0	Permitivita vakua
κ	Převrácena Debyeova délka
Pe	Pecletovo číslo
$B \cdot \dot{\gamma}$	Součin shift factoru a smykové rychlosti
XFS-4272.00	Sodná sůl polykarboxylové kyseliny
I	Výsledná intenzita světelného toku
I_0	Původní intenzita světelného toku
ϵ	Koeficient absorpce světla
c	Koncentrace absorbující látky
d'	Tloušťka daného prostředí
T	Transmitance
T_0	Transmitance čistého rozpouštědla
x	Velikost částic
S	Koeficient intenzity zakalení
Q	Faktor účinnosti
V'	Objemový podíl vměstků
r_m	Poloměr vměstků
ds_{50}	Rozměr zrna
m	Hmotnost
d	Průměr
V	Objem vytlačené vody
ρ_V	Hustota vypočítaná pomocí objemu vytlačené vody
ρ	Hustota vypočítaná pomocí průměru
θ	Difrakční úhel
n	Řád difrakce

λ	Vlnová délka záření
x_{50}	Medián velikosti částic výsledného produktu
η_{∞}	Asymptotická viskozita
C	Převrácená hodnota kritické smykové rychlosti, tzv. <i>konzistence</i>
I	Proud
U	Napětí
P	Příkon
E	Elektrická energie
t	Čas
η_m	Mlecí koeficient
dE_t	Dodanou elektrická energie pro čas mletí t
x_n	Medián velikosti částic nemletého korundu
x_t	Medián velikosti částic produktu mletého po dobu t
$\eta_{m,t}$	Mlecí koeficient pro interval mletí t
dE_{t-1}	Elektrická energie v předchozím čase mletí
x_{t-1}	Medián velikosti částic v předchozím čase mletí

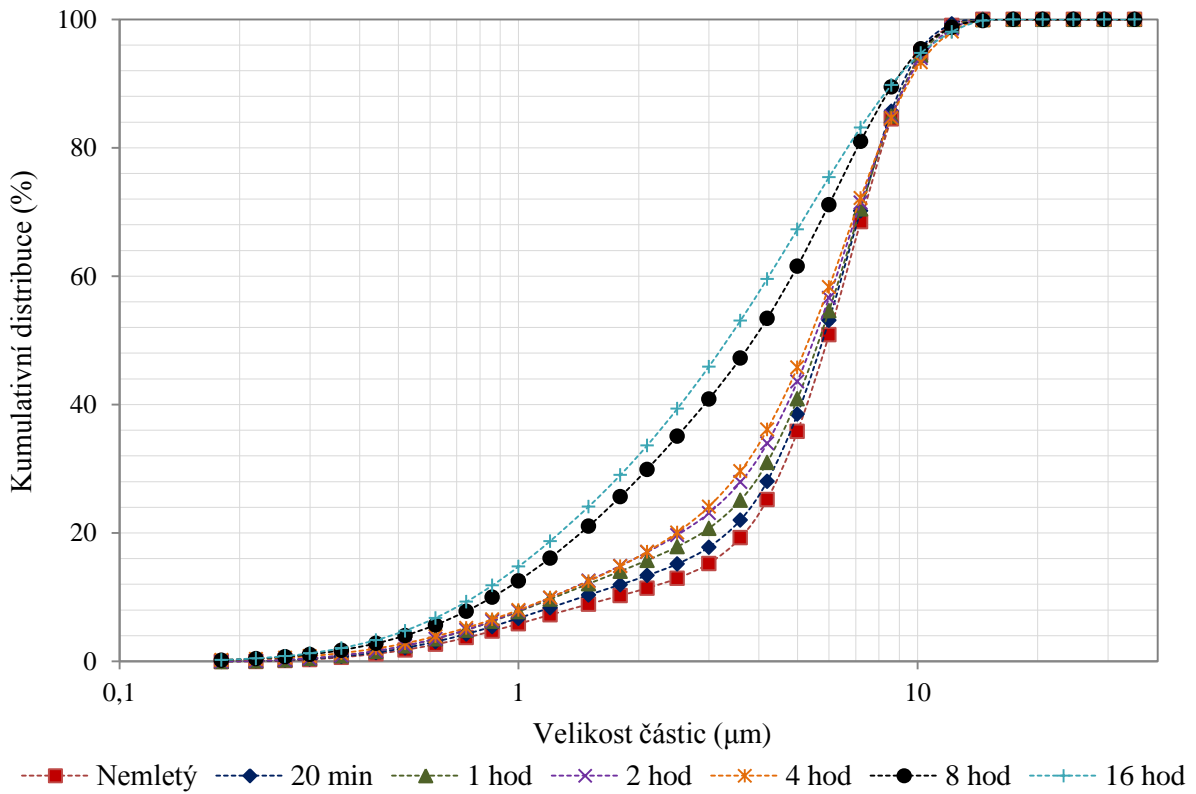
8 Přílohy



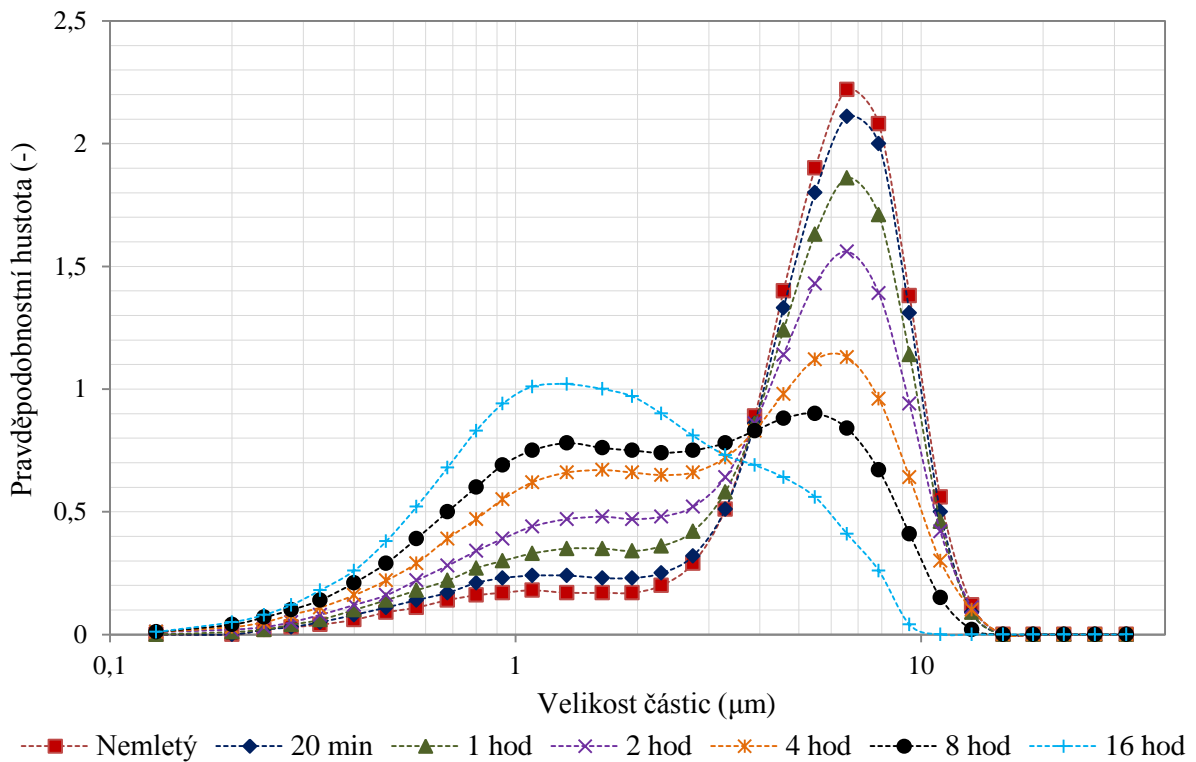
Obrázek č. 45: Distribuce velikosti částic pro třetí sadu vzorků.



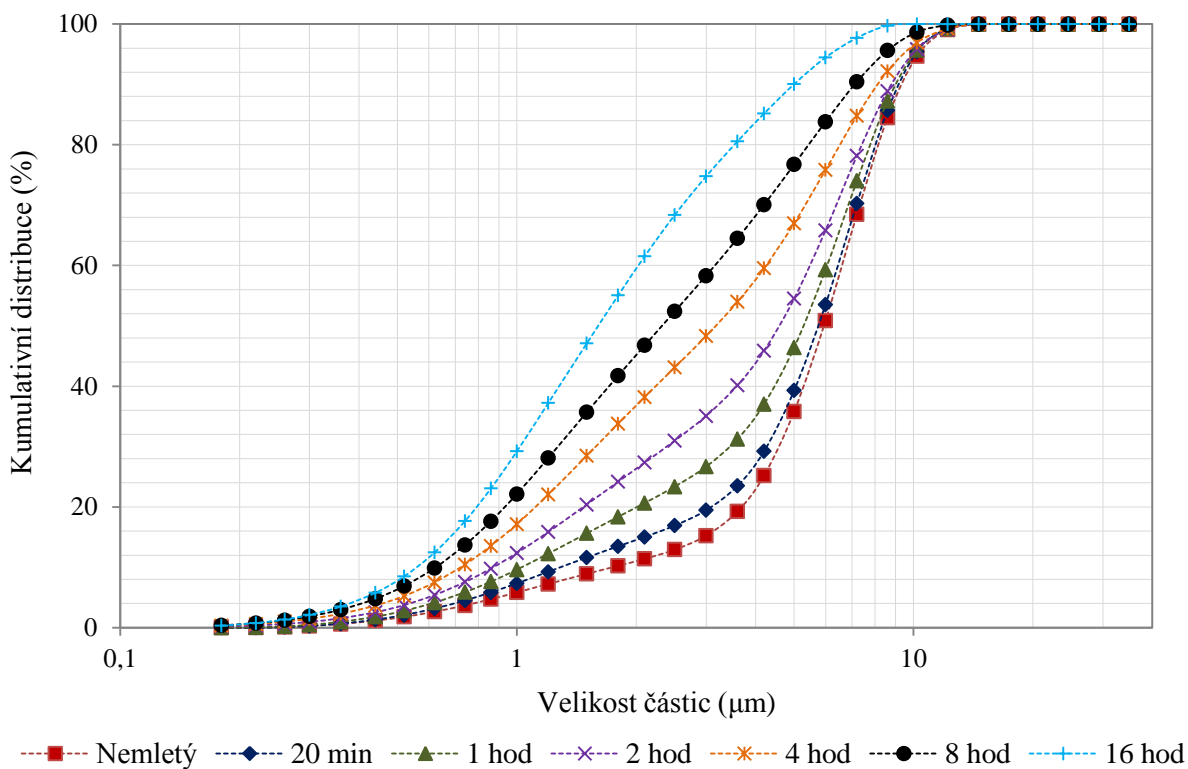
Obrázek č. 46: Distribuce velikosti částic pro první sadu vzorků.



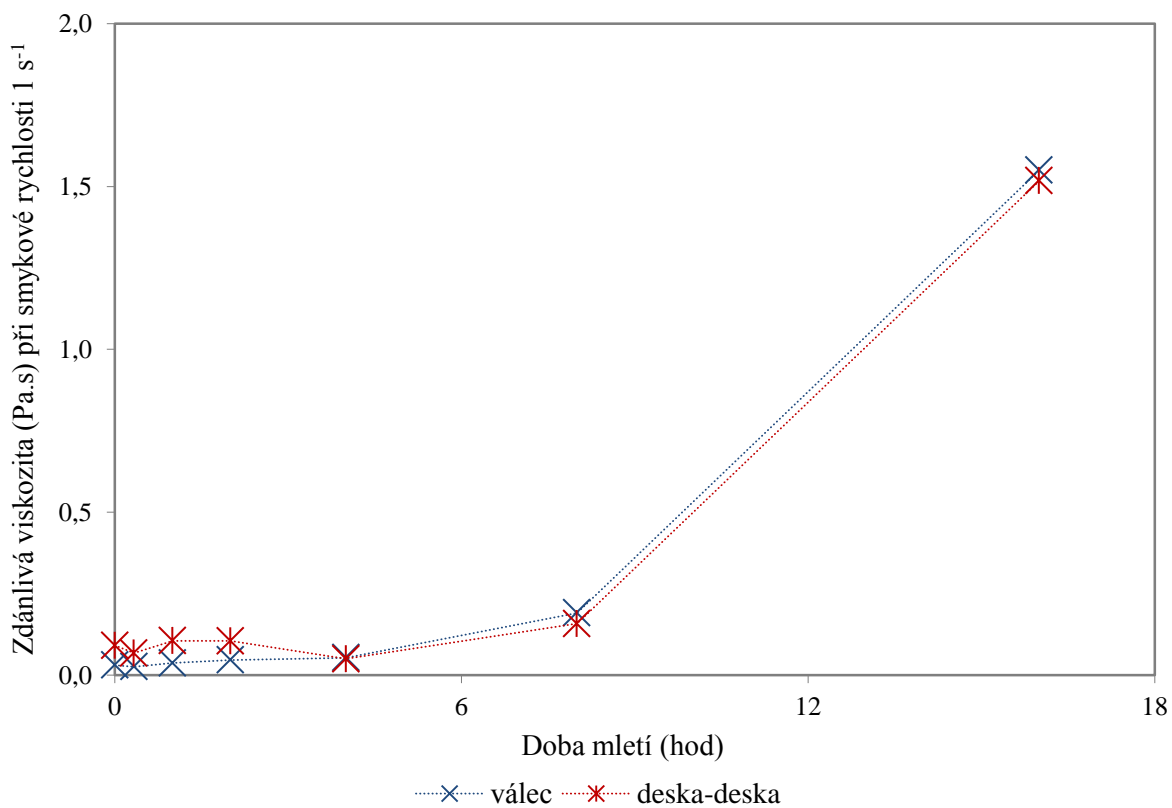
Obrázek č. 47: Distribuce velikosti částic pro první sadu vzorků.



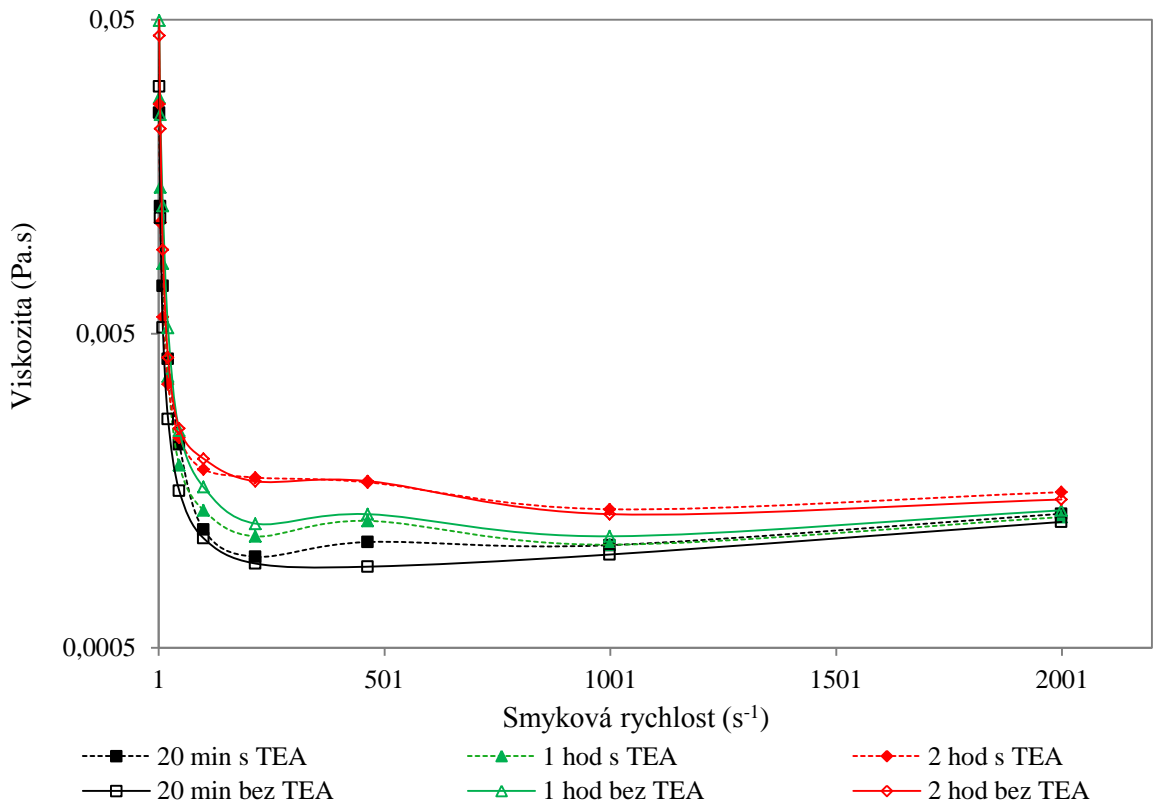
Obrázek č. 48: Distribuce velikosti částic pro druhou sadu vzorků.



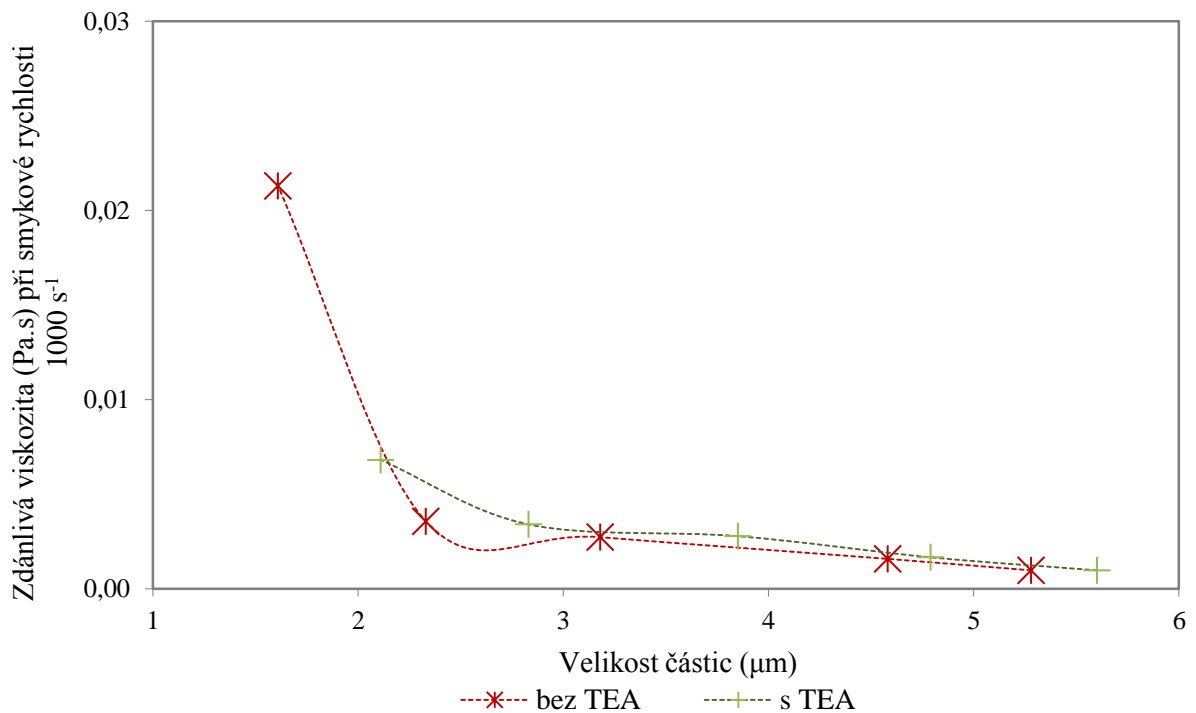
Obrázek č. 49: Distribuce velikosti částic pro druhou sadu vzorků.



Obrázek č. 50: Porovnání dvou typů geometrií u suspenzí mletých bez TEA.



Obrázek č. 51: Tokové křivky suspenzí mletých s TEA a bez TEA.



Obrázek č. 52: Závislost zdánlivé viskozity na velikosti částic pro vzorky mleté 1 – 16 hod.