

**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ**



AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE
Aktivátory mletí

BRNO 2013

ING. ONDŘEJ KOZDAS

SOUHRN

Aktivátory mletí jsou povrchově aktivní látky, které separují částice mleté látky a zabraňují jejich reaglomeraci při mlecím procesu.

SUMMARY

Grinding aids are surface active substances, which separate particles of milled substance and prevent their reagglomeration.

KLÍČOVÁ SLOVA

aktivátory mletí, mlecí přísady, akryláty, butylakrylát

KEYWORDS

grinding aids, grinding additives, mill additives, acrylates, butylacrylate

OBSAH

SOUHRN	2
SUMMARY	2
OBSAH	3
1. ÚVOD	5
2. POVRCHY MLETÝCH LÁTEK	6
2.1. Typy povrchů mletých látek.....	6
2.1.1. Povrch neobsahující ionty ani radikály	6
2.1.2. Povrch obsahující ionty	6
2.1.3. Povrch obsahující radikály	6
2.1.4. Povrch obsahující ionty i radikály.....	6
2.2. Efekty použití aktivátorů mletí.....	7
2.2.1. Povrch neobsahující ionty ani radikály	7
2.2.2. Povrch obsahující ionty	7
2.2.3. Povrch obsahující radikály	7
2.2.4. Povrch obsahující ionty i radikály.....	7
3. LITERÁRNÍ REŠERŠE.....	8
3.1. Patenty z patentové databáze espacenet.com [9]	8
3.1.1. Polymerní aktivátory mletí.....	8
3.1.2. Aminosloučeniny	9
3.1.3. Karboxylové kyseliny	9
3.1.4. Vyšší alkoholy.....	9
3.1.5. Estery.....	10
3.1.6. Chlorované uhlovodíky	10
3.1.7. Pevné látky	10
3.1.8. Organokovové sloučeniny.....	10
3.1.9. Etery	10
3.1.10. Štěpení molekul aktivátoru během nárazů při mlecím procesu	10
3.1.11. Směsné aktivátory mletí.....	10
3.2. Další aktivátory mletí	11
3.3. Závěr.....	12
4. PRAKTICKÁ ČÁST.....	13
4.1. Butylakrylát.....	13
4.1.1. Fyzikální a chemické vlastnosti	13
4.1.2. R – věty	13
4.1.3 S – věty.....	13
4.1.4. Předpokládané povrchové reakce při aktivaci mletí	14
4.1.5. Předpokládané výhody	17
4.1.6. Předpokládané nevýhody	17
4.2. 2-ethyl-hexylakrylát	18
4.2.1. Fyzikální a chemické vlastnosti	18
4.2.2. R – věty	18
4.2.3 S – věty.....	18
4.2.4. Předpokládané povrchové reakce při aktivaci mletí	18
4.2.5. Předpokládané výhody	18
4.2.5. Předpokládané nevýhody	18
4.3. Akrylát odvozený od vyššího alkoholu, než je 2-ethyl-hexanol.	19
5. EXPERIMENTÁLNÍ A VÝSLEDKOVÁ ČÁST.....	20
5.1. Experimentální zařízení.....	20

5.2. Granulometrie mletých vzorků v závislosti na čase.....	21
5.3. NMR analýza povrchové vrstvy vzniklé při mletí s butylakrylátem	23
6. DISKUSE.....	24
6.1. Butylakrylát.....	24
6.1.1. Butylakrylát při mletí slínku	24
6.1.2. Butylakrylát při mletí strusky.....	25
6.1.3. Butylakrylát při mletí vápence	25
6.1.4. Butylakrylát při mletí cihly	25
6.2. 2-ethylhexylakrylát.....	25
7. ZÁVĚR.....	26
8. ŽIVOTOPIS	27

1. ÚVOD

Aktivátory mletí jsou povrchově aktivní látky, které separují částice mleté látky a zabraňují jejich reaglomeraci při mlecím procesu.

Umožňují dosáhnout větší jemnosti mletí a v procesech jemného mletí výrazně snižují mlecí energii.

Pokud částice mleté látky nejsou povrchově upravené, při kontaktu dochází k interakci jejich povrchových skupin a nastává proces reaglomerace.

Při velké koncentraci síly na hrotech částic (tlak řádově desítky GPa) může dojít k rozrušení struktury materiálu a vzniku amorfního spoje mezi částicemi. U povrchově upravených částic se spoj nevytvoří nebo obsahuje defekty a později snáze praskne.

Další vlastnosti aktivátorů mletí:

1. Málo těkavé látky
2. Netvoří výbušnou směs se mlecím prostředím. Pokud je mlecím prostředím vzduch, tak **teplota ve mlýně nesmí překročit bod vzplanutí aktivátoru mletí.**
3. Nekorozivní vůči mlýnu a mlecím cestám
4. Nízká nebo žádná toxicita
5. Relativně nízká cena – **součet ceny aktivátoru mletí a ceny elektrické energie k pohonu mlýna musí být minimální.**
6. Nutno brát ohled na další použití mletého materiálu. Aktivátor mletí může následně přinášet výhody (např. usnadnění míchání betonu) i nevýhody (např. zabránění hydratace cementu).

Mletí se využívá v řadě průmyslových oborů – výroba stavebních materiálů (např. cementu, vápna atd.), výroba plniv do plastů, výroba pigmentů, výroba léčiv atd.

Při mletí je nutno deformovat materiál do té míry, aby došlo k překročení meze pevnosti (nejčastěji pevnosti v tlaku a ve smyku, výjimečně pevnosti v tahu). Většina mlecí energie se při mletí přemění na teplo a jen velmi malá část se spotřebuje na vznik nového povrchu.

S klesající velikostí částic mletého materiálu roste mez pevnosti, což souvisí s klesající pravděpodobností výskytu defektů v částici. Při jemném mletí je tak nutné vynaložit více energie, současně je nutné zabránit kontaktu povrchů nových částic, aby nedošlo k obnově chemických vazeb a nedocházelo k neustálému vytváření a rozbíjení aglomerátu místo mletí. K tomu se používají aktivátory mletí – povrchově aktivní látky, které se naváží na povrch částic mleté látky a takto upravené povrchy jsou vzájemně inertní.

Tato disertační práce se soustřeďuje především na mletí cementářského slínku a surovin pro výrobu cementu, protože cement je vyráběn v obrovském množství (světová produkce cca. miliarda tun ročně) a i nepatrné zlepšení výrobního procesu tak může přinést velké úspory. Výsledky disertační práce je ale možné využít i pro mletí některých jiných materiálů.

2. POVRCHY MLETÝCH LÁTEK

2.1. Typy povrchů mletých látek

2.1.1. Povrch neobsahující ionty ani radikály

Vzniká mletím látek, které drží pohromadě jen díky slabým vazbám (vodíkové můstky, Van der Waalsovy síly), např. ledu.

2.1.2. Povrch obsahující ionty

Při jeho vzniku dochází k roztržení iontových vazeb. Vzniká mletím látek, které drží pohromadě díky iontovým vazbám, například vápence.

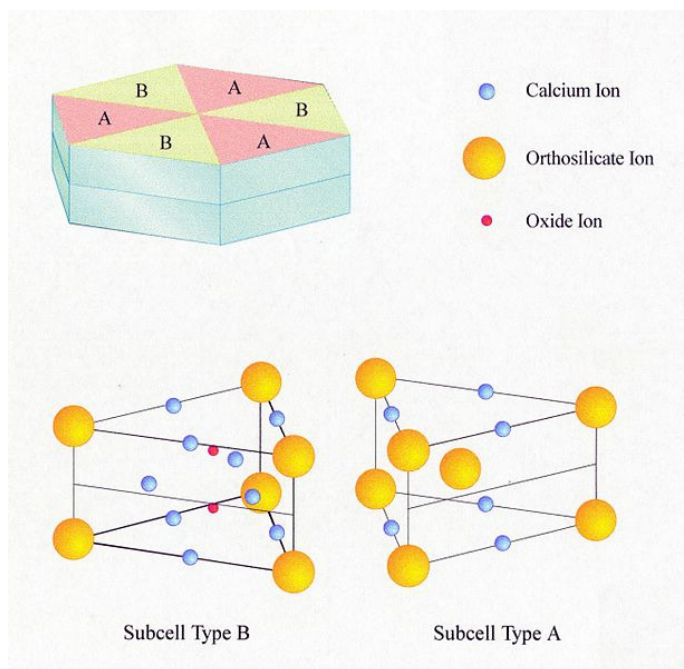
2.1.3. Povrch obsahující radikály

Při jeho vzniku dochází k roztržení kovalentních vazeb. Vzniká mletím látek, které drží pohromadě díky kovalentním vazbám, např. křemene nebo sazí.

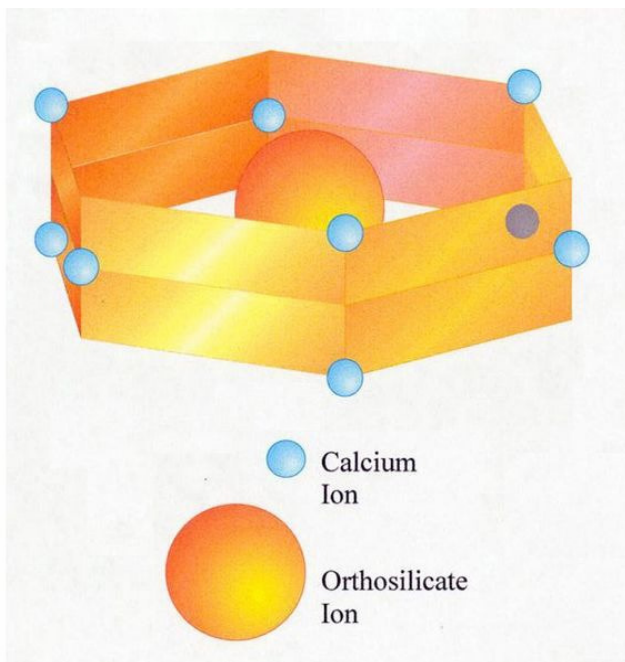
2.1.4. Povrch obsahující ionty i radikály

Při jeho vzniku dochází k roztržení kovalentních i iontových vazeb. Vzniká mletím látek, které drží pohromadě díky iontovým i kovalentním vazbám, přičemž kovalentní vazby jsou buď oslabené vzájemně se odpuzujícími zápornými náboji (např. u slínku) nebo tvoří řetězce (např. u strusky).

Povrch strusky obsahuje více radikálů než povrch slínku. V případě slínku obsahuje povrch belitu (dikalciumsilikátu) více radikálů než povrch alitu (trikalciumsilikátu) atd.



Obr. 1: Struktura alitu [1]



Obr. 2: Struktura belitu [1]

Možné vysvětlení vzniku radikálů při mletí slínku: Reálný náboj anionu SiO₄⁴⁻ ve slínkových sloučeninách je nižší (přibližně 1,8-). Pokud se anion SiO₄⁴⁻ ocitne na povrchu, elektrony jsou přitahovány dovnitř k vápenatým kationtům a kyslíkový atom trčí směrem ven tak získá charakter radikálu.

Vysokopecní struska je tvořena 30-50 % CaO, 30-43 % SiO₂, 5-18 % Al₂O₃, 1-15% MgO atd. Při rychlém ochlazení si zachová amorfni charakter, což je důležité při výrobě struskového cementu. V takovém případě je struska z velké části tvořena kationty Ca²⁺ a řetězovými anionty (Si₂O₇)⁶⁻ a (Si₃O₁₀)⁸⁻. MgO se chová podobně jako CaO a Al₂O₃ se chová podobně jako SiO₂.

2.2. Efekty použití aktivátorů mletí

2.2.1. Povrch neobsahující ionty ani radikály

Jako aktivátor mletí je teoreticky možné použít sloučeninu, která má v molekule polární a nepolární část, např. vyšší alkohol jako aktivátor mletí ledu. Tento postup se ale nepoužívá. Látky, které drží pohromadě jen díky slabým vazbám, mají nízký bod tání, takže je výhodnější jemně rozprašovat kapalinu do studeného vzduchu.

2.2.2. Povrch obsahující ionty

Dochází k navázání iontů iontovou vazbou. Případně může dojít k roztržení molekuly aktivátoru na ionty a k navázání těchto iontů (například při použití esterů).

2.2.3. Povrch obsahující radikály

Dochází k roztržení molekuly aktivátoru na radikály a k navázání těchto radikálů (např. alkoxylace) – viz. obr. 2. Pokud aktivátor mletí obsahuje násobnou vazbu, může dojít k iniciaci radikálové polymerace.

2.2.4. Povrch obsahující ionty i radikály

Může docházet k jevům 2.2.2. i 2.2.3..

3. LITERÁRNÍ REŠERŠE

O aktivátorech mletí se lze dočíst již v klasické literatuře Chemického inženýrství ve 40tých letech minulého století [2]. V dnešní době se můžeme setkat s touto problematikou např. v časopisech [3][4][5] a jsou zmiňovány například na konferencích [6][7]. Poněvadž s problematikou aktivátorů jsou spojeny potenciálně obrovské úspory energií, které je nutno vynaložit na výrobu velmi jemných práškovitých materiálů a tedy potenciálně i obrovské zisky, aktivátory mletí jsou často předmětem obchodního tajemství a průmyslové špionáže. K prolomení těchto tajemství může docházet širokým spektrem aktivit – jejichž částí obvykle bývají infračervené analýzy [8].

3.1. Patenty z patentové databáze espacenet.com [9]

3.1.1. Polymerní aktivátory mletí

Obsahují velké molekuly, které se váží na povrch velkým počtem vazeb. Vzniklá povrchová vrstva může být poměrně silná (víc polymerních molekul naskládaných na sebe) a je odolná proti otěru. Polymerní aktivátory mletí se musí dávkovat v roztoku, proto se často používají pro mokré mletí. Rozdělil jsem je do třech kategorií:

3.1.1.1. Polymery obsahující kyselinu akrylovou jako monomer

Uvedeny zvlášť díky podobnosti s mnou navrženými aktivátory mletí.

Čísla patentů: US2006148951 (A1), US2006287423 (A1), US2005234176 (A1), ZA9806371 (A), WO9821158 (A1), EP0717051 (A1), EP0594900 (A1), US5183211 (A), DE4022651 (A1), HK1006061 (A1), EP0100948 (A1)

3.1.1.2. Jiné syntetické polymerní aktivátory mletí

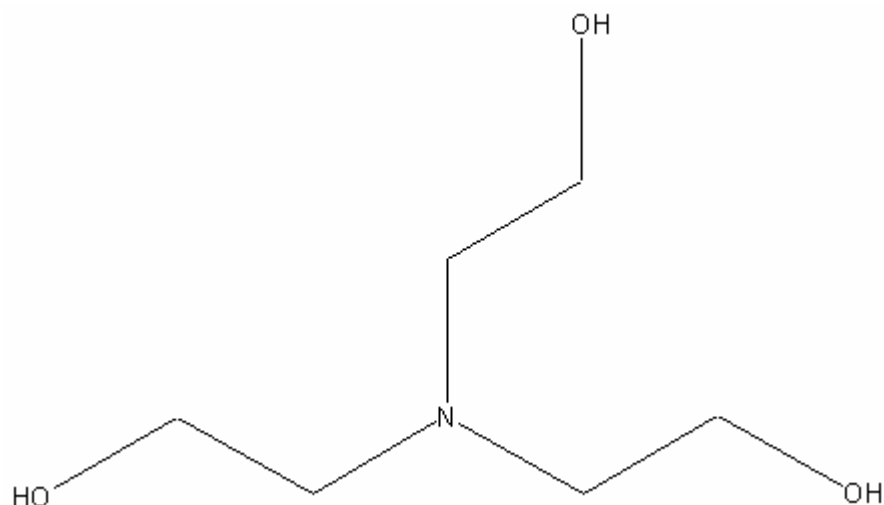
Čísla patentů: CN101397199 (A), DE102005063376 (A1), US2005143511 (A1), US6635109 (B1), EP1795265 (A2), FR2846972 (A1), WO0039047 (A1), WO0039046 (A1), US6005057 (A), US4136830 (A), US3928263 (A),

3.1.1.3. Přírodní vysokomolekulární aktivátory mletí

Čísla patentů: NZ551941 (A), US2006272554 (A1), US6242392 (B1), CN1089245 (A), SU883038 (A1)

3.1.2. Aminosloučeniny

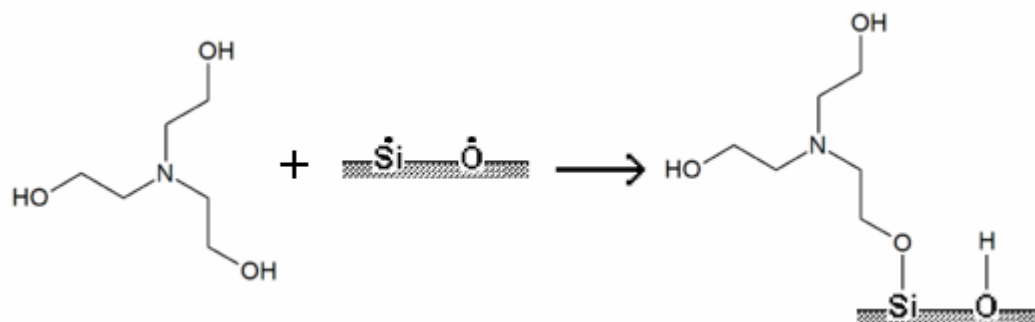
Základem bývá nejčastěji triethanolamin, případně odvozené sloučeniny.



Obr. 3: Triethanolamin

Existují dvě možnosti vazby na povrch:

1. Alkoxylace na povrch s roztrženými kovalentními vazbami (využití OH skupin):



Obr. 4: Vazba triethanolaminu na povrch s roztrženými vazbami Si-O

2. Aminy s kyselinami vytvářejí amoniové soli. Amoniový kationt se váže iontovou vazbou na povrchové aniony.

Čísla patentů: CN101314533 (A), CN101491785 (A), CN101209908 (A), CN101224954 (A), CN1958501 (A), CN1821141 (A), CN1803692 (A), CN1765800 (A), CN1903768 (A), CN1749195 (A), CN1847185 (A), CN1240774 (A), CN1103632 (A), US5131600 (A), MY5087 (A), US4828624 (A), JP63285138 (A), GB2147296 (A), GB2142840 (A), US3607326 (A), US3443976 (A), US3459570 (A), US3325105 (A)

3.1.3. Karboxylové kyseliny

Vytváří aniony, které se váží na kationy na povrchu. Používají se jako aktivátory mletí látek s iontovými vazbami (např. vápence).

Čísla patentů: FR2863914 (A1), US6135372 (A), WO9837970 (A1), JP3143556 (A),

3.1.4. Vyšší alkoholy

Alkoxylace na povrch s roztrženými kovalentními vazbami (využití OH skupin). Do této kategorie je možné zařadit i alkanolaminy.

Čísla patentů: JP2009078953 (A), WO9606056 (A1), CA1210030 (A1), US4204877 (A)

3.1.5. Estery

Vazba na iontový povrch – esterolýza a navázání iontů.

Čísla patentů: US3420686 (A), US3442673 (A), US3443975 (A)

3.1.6. Chlorované uhlovodíky

Polární molekuly – možnost dosažení elektrostatického odpuzování částic s upraveným povrchem. Nebezpečí ekologických a zdravotních komplikací.

Čísla patentů: CN1896025 (A), EP0569952 (A1)

3.1.7. Pevné látky

Čísla patentů: CZ20022813 (A3), CA2023607 (A1)

3.1.8. Organokovové sloučeniny

Vysoká cena

Čísla patentů: JP2187155 (A)

3.1.9. Ethery

Čísla patentů: US3492138 (A)

3.1.10. Štěpení molekul aktivátoru během nárazů při mlecím procesu

Čísla patentů: JP2005001108 (A)

3.1.11. Směsné aktivátory mletí

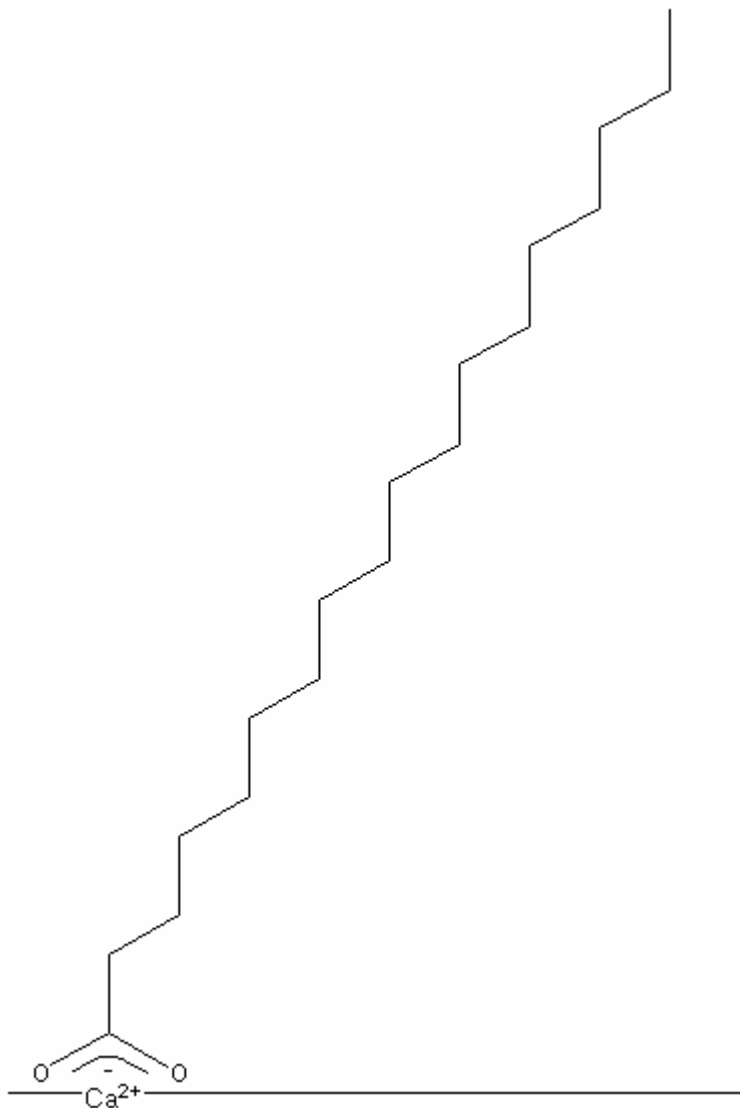
Aktivátory mletí je možné kombinovat. Kombinací je ale velké množství a na první pohled je těžké posoudit, jestli se jedná o pečlivě optimalizovanou směs.

Čísla patentů: CN101386492 (A), CN101318792 (A), CN101318791 (A), CN101372409 (A), CN101372408 (A), CN101269928 (A), CN101200364 (A), CN101434462 (A), CN101125742 (A), CN1858014 (A), CN1792945 (A), CN1792946 (A), CN1556055 (A), CN1566017 (A), CN1367151 (A), CN1346812 (A), CN1351973 (A), CZ4826 (U1)

3.2. Další aktivátory mletí

3.2.1.1. Stearin vápenatý

Stearin vápenatý je používán jako aktivátor mletí vápence. [10]



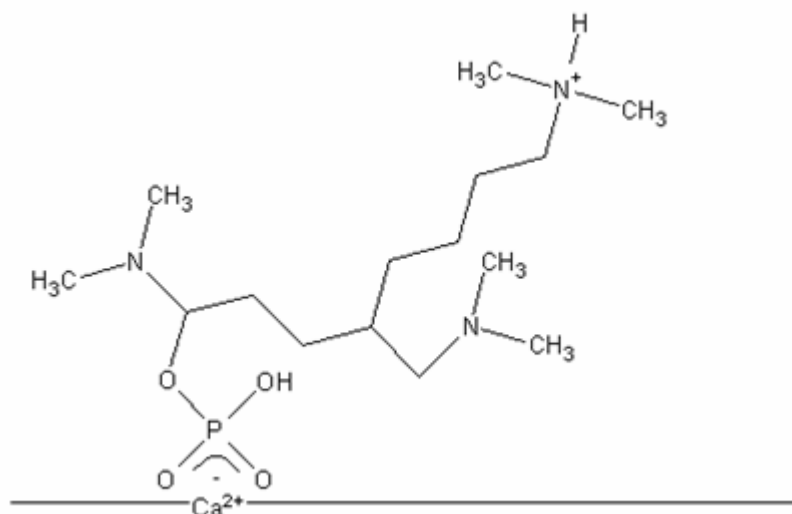
Obr. 5: Stearinový aniont navázaný na povrch vápence.

3.2.1.2. US Patent 6048393

Směs N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-N-(2-hydroxypropyl)aminu a N,N-bis-(2-hydroxypropyl)-N-(hydroxyethyl)aminu. [11]

3.2.1.3. Triaminofosfonáty

Triaminofosfonáty – aktivátory mletí slínku pro bezsádrový cement – zpomalují hydrataci trikalciualuminátu. Nevýhoda – vysoká cena. [12]



Obr. 6: Ion triaminofosfonátu navázaný na vápenatý ion na povrchu slínku.

3.3. Závěr

Funkce většiny užívaných aktivátorů mletí spočívá v tom, že iontová sloučenina se elektrostaticky váže na iontový povrch mleté látky, některé ionty aktivátoru mletí (téměř vždy anionty) přitom musí obsahovat inertní část, aby se nové povrchy nespojily dohromady. V menší míře je užíváno kovalentní navázání na povrch obsahující radikály (v naprosté většině alkoxylační navázání alkoholů).

Nejčastěji užívaná koncentrace aktivátorů mletí je 0,05 – 0,1 hm. %.

Pro aktivaci mletí bylo navrženo velké množství sloučenin. Ve většině případů jsou však nové aktivátory mletí navrhované bez snahy o hlubší pochopení mechanismu aktivace mletí.

Většina patentů týkajících-se aktivace mletí dnes vzniká v Číně. Z velké části se ale jedná o návrhy směsí již známých aktivátorů mletí.

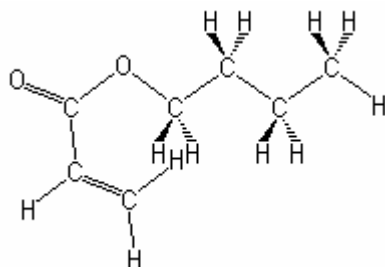
Po prostudování několika mezinárodních patentových databází (včetně celosvětové databáze espacenet.com) jsem zjistil, že zatím **nebylo navrženo navázání dvojné vazby na povrch obsahující radikály (po roztržení kovalentních vazeb) s možností následné polymerace.**

Pokud má polymerace probíhat dostatečně rychle (mletí v průmyslu je proces, který většinou trvá několik minut), musí být dvojná vazba polarizována elektronegativním atomem v molekule. Halogenované uhlovodíky nepřichází v úvahu kvůli zdravotní závadnosti a ekologickým rizikům. Sloučeniny se skupinou $-C\equiv N$ také nepřichází v úvahu, protože akrylamid a odvozené sloučeniny jsou silné karcinogeny. Zbývají sloučeniny se skupinou $C=O$ – nejvíce se nabízí kyselina akrylová a odvozené sloučeniny. Samotná kyselina akrylová nepřichází v úvahu, protože je korozivní vůči ocelovým částem mlýna. Soli kyseliny akrylové (s výjimkou solí vyšších aminů, které jsou drahé) polymerují pouze ve vodném roztoku – voda způsobuje korozi ocelových částí mlýna a u cementu způsobuje tvrdnutí. Zbývají tak estery kyseliny akrylové, kterým je věnována tato disertační práce.

4. NAVRŽENÉ AKTIVÁTORY MLETÍ A JEJICH PŘEDPOKLÁDANÉ CHOVÁNÍ

Jako nové aktivátory mletí jsem navrhl některé estery kyseliny akrylové, protože jejich molekuly mají dvě aktivní centra – dvojnou vazbu a esterovou vazbu.

4.1. Butylakrylát



Obr. 8: Chemický vzorec butylakrylátu. Reálný tvar molekuly je silně ovlivněn mezimolekulovými interakcemi.

4.1.1. Fyzikální a chemické vlastnosti [119]

bezbarvá kapalina

bod varu = 148 °C

bod tání = -64 °C

hustota při 20 °C = 898 kg.m⁻³

měrné polymerizační teplo = 504 kJ.kg⁻¹

teplota vzplanutí = 49 °C

teplota vznícení = 267 °C

viskozita při 20 °C = 0,75 mPa.s

viskozita při 40 °C = 0,50 mPa.s

viskozita při 60 °C = 0,45 mPa.s

viskozita při 80 °C = 0,37 mPa.s

rozpuštnost ve vodě při 25 °C = 0,2 %

4.1.2. R – věty [120]

10 – Hořlavý

20/21/22 – Zdraví škodlivý při vdechování, styku s kůží a požití

36/37/38 – Dráždí oči, dýchací orgány a kůži.

43 – Může vyvolat senzibilizaci při styku s kůží.

4.1.3 S – věty [120]

50 – Nesměšujte s ... (specifikuje výrobce, dovozce a distributor).

9 – Uchovávejte obal na dobře větraném místě.

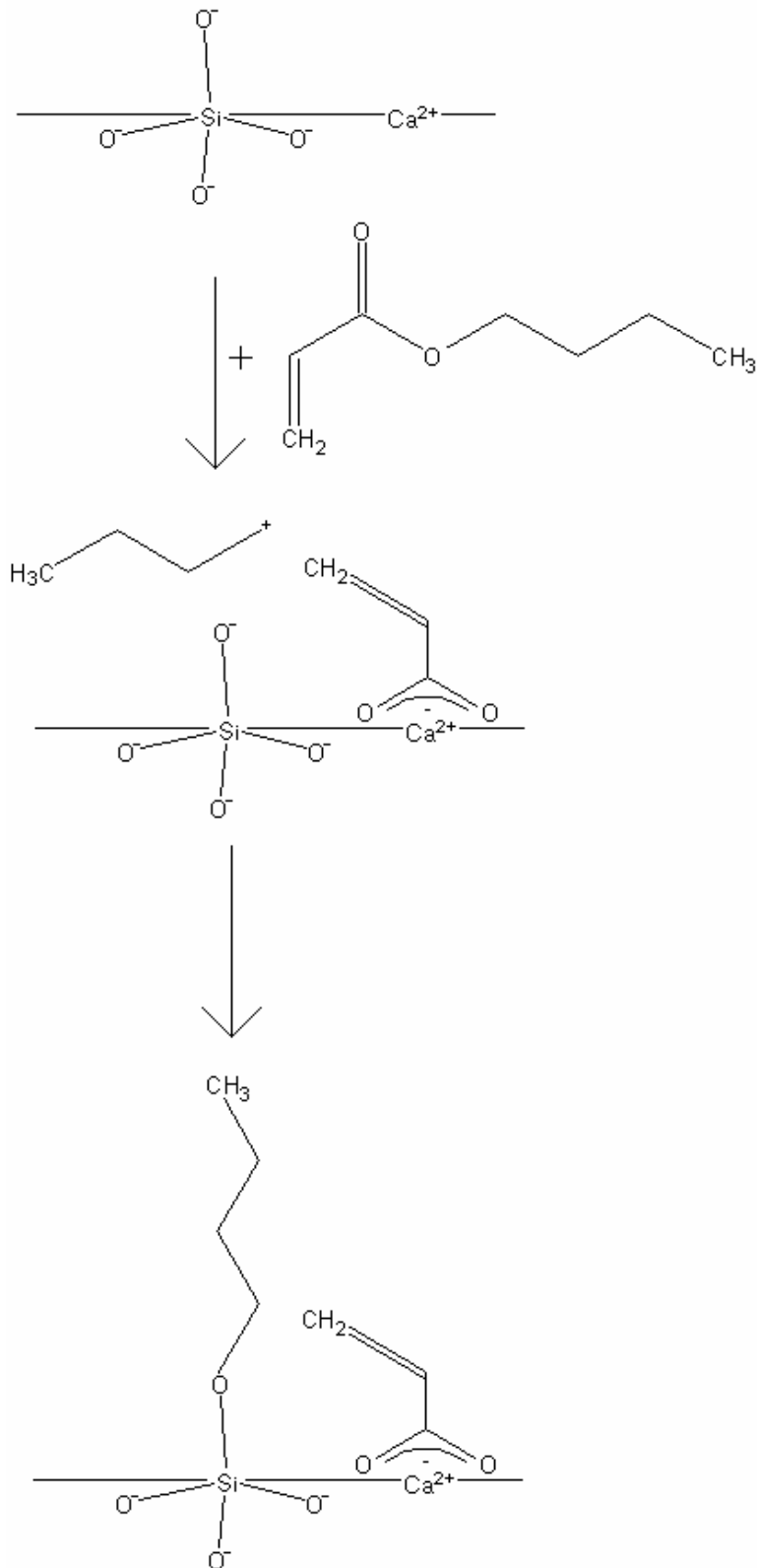
16 – Uchovávejte mimo dosah zdrojů zapálení, zákaz kouření.

61 – Zabraňte uvolnění do životního prostředí

4.1.4. Předpokládané povrchové reakce při aktivaci mletí

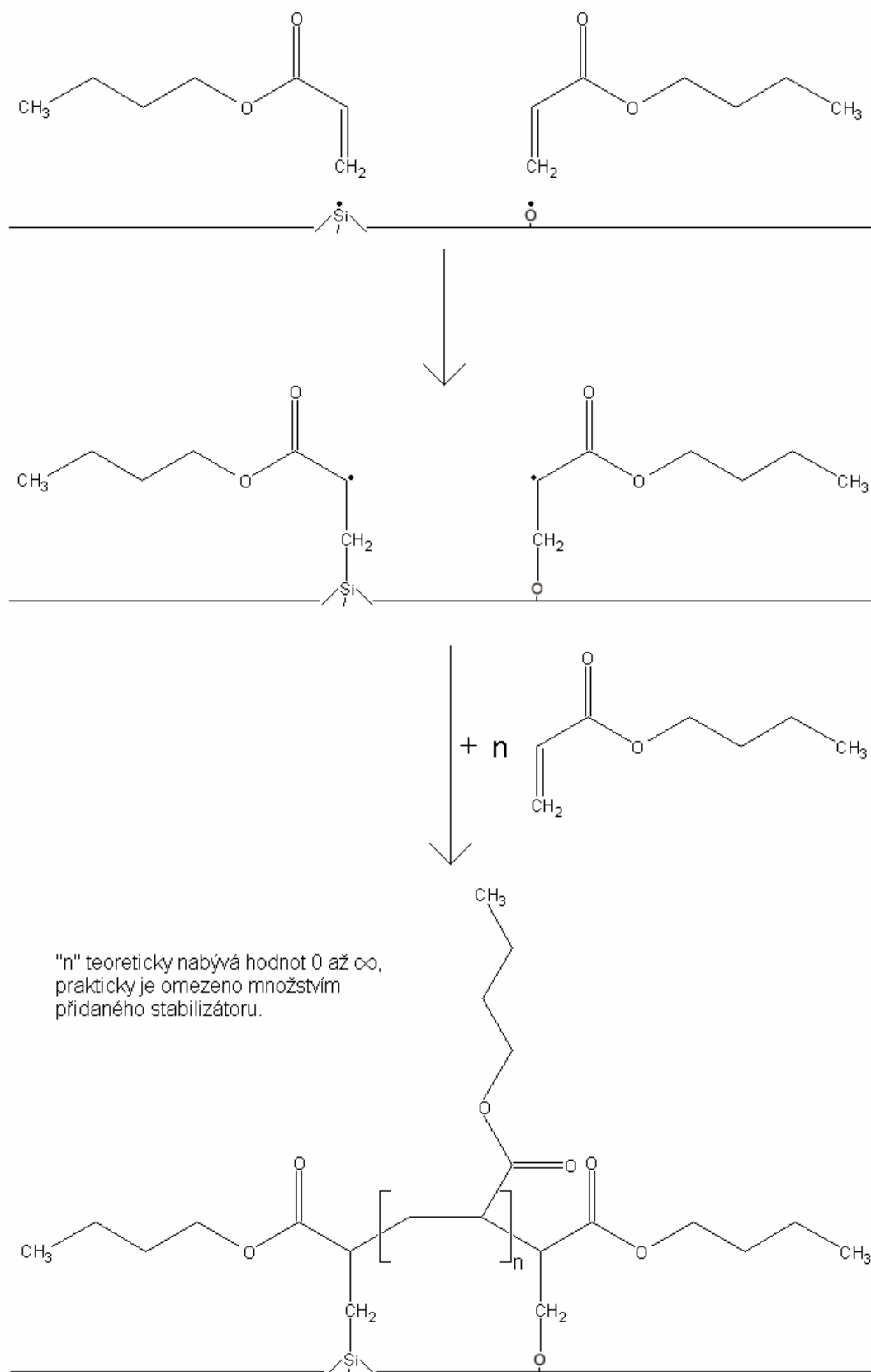
U butylakrylátu předpokládám tyto povrchové reakce:

4.1.4.1. Rozpad esteru a navázání iontů (povrch obsahující ionty)

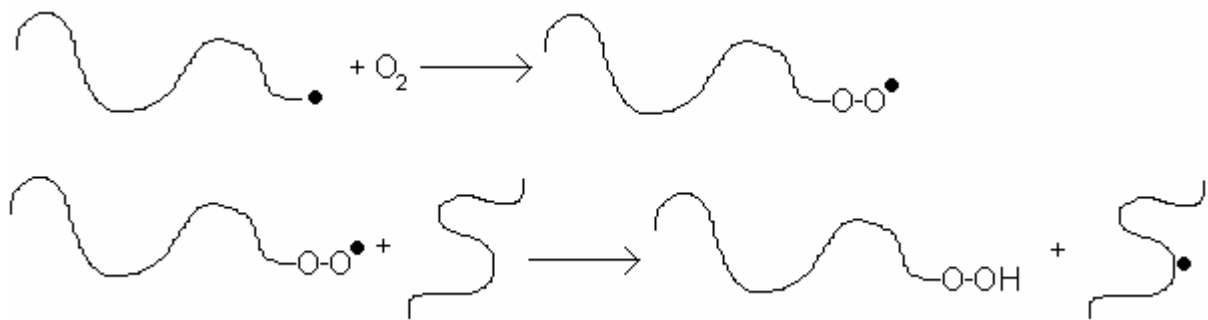


Obr. 9: Rozpad butylakrylátu na ionty a jejich navázání: Atom kyslíku v silně polární vazbě C=O je přitahován k povrchovému kationtu. Z molekuly butylakrylátu je odtržený akrylátový anion, který se iontovou vazbou naváže na povrchový kation. Butylový kation je přitahován k povrchovému aniontu, se kterým se spojí kovalentní vazbou.

4.1.4.2. Radikálová adice (povrch obsahující radikály). Možnost následné polymerace:



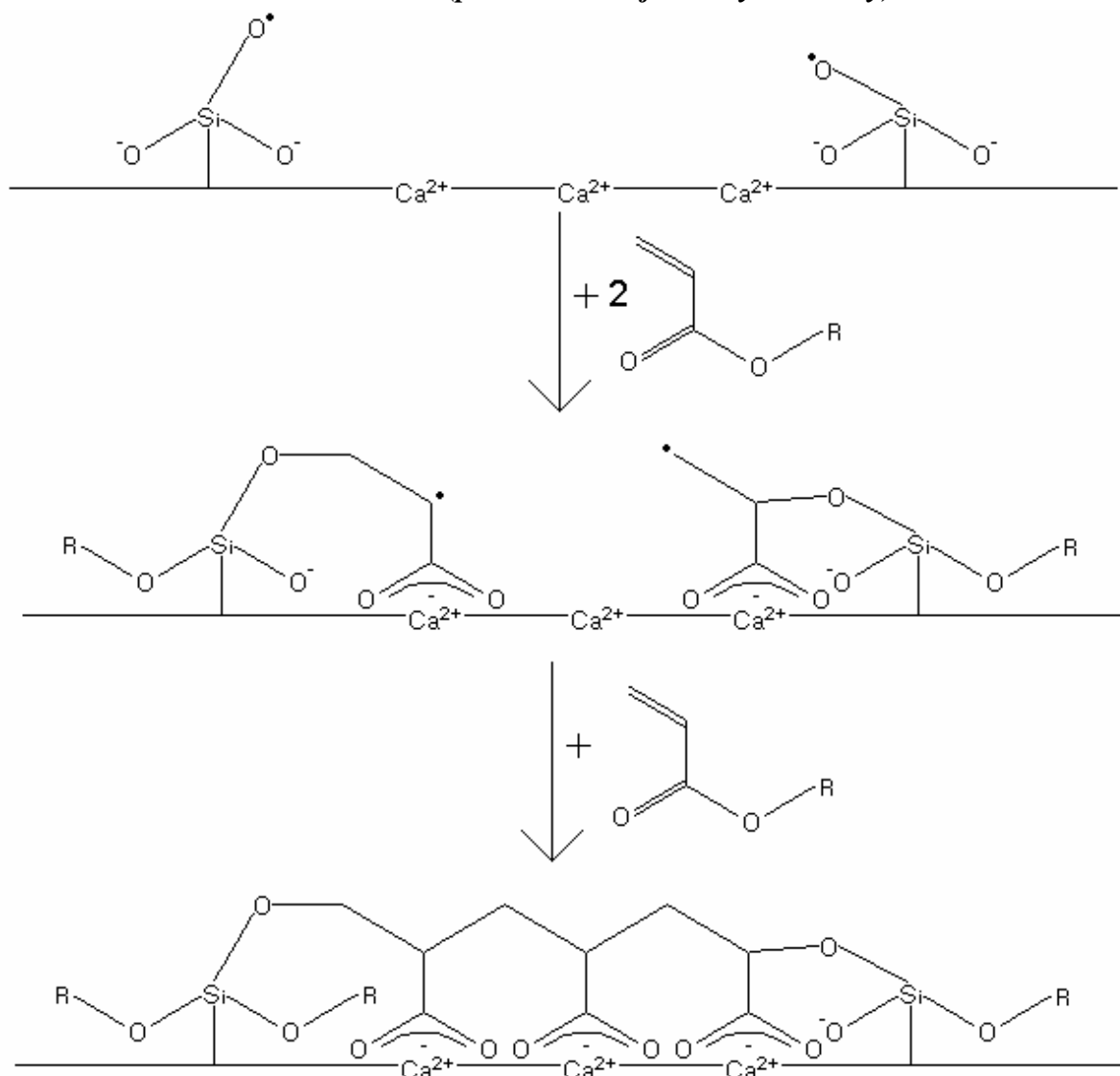
Obr. 10: Adice butylakrylátu na povrch obsahující radikály: Povrchové radikály (vzniklé roztržením kovalentních vazeb při mletí) iniciují radikálovou polymeraci butylakrylátu. Většina rostoucích řetězců rychle terminuje vzájemnými srážkami, ale některé narůstají do vysoké molekulové hmotnosti.



Obr. 11: Přenos polymerace kyslíkem: Kyslík může způsobovat přenos polymerace a vznik rozvětvených řetězců. V případě úplného spotřebování monomerního butylakrylátu se tato reakce opakuje a způsobuje oxidační degradaci butylakrylátu.

Jako stabilizátor butylakrylátu se nejčastěji používá metoxyfenol v koncentraci 10 – 20 ppm.

4.1.4.3. Kombinace možností 1. a 2. (povrch obsahující ionty i radikály):



Obr. 12: Reakce butylakrylátu na povrchu obsahujícím ionty i radikály (R = butyl): Rostoucí polymerní řetězec se příležitostně váže iontovými vazbami k povrchu. V tomto případě má na strukturu výsledné povrchové vrstvy větší vliv reakce 2. (radikálová adice a polymerace).

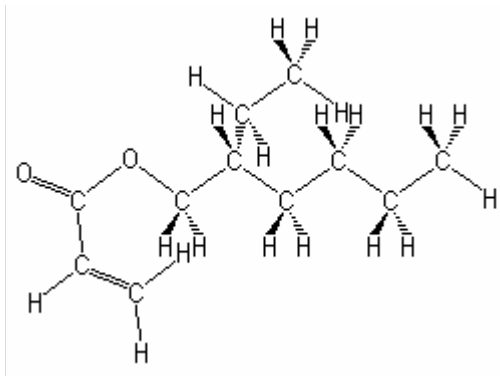
4.1.5. Předpokládané výhody

1. Nízká cena – cca. 1250 € za tunu
2. V alkalickém prostředí (např. při tuhnutí cementu) esterolýza a vznik produktů dobře rozpustných ve vodě (1-butanol, akrylát či polyakrylát příslušného alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin). Produkty rozpustné ve vodě nebrání hydrataci cementu.
3. Polybutylakrylát vzniklý při mletí slínku lehce zvyšuje pevnost betonu.

4.1.6. Předpokládané nevýhody

1. Nízký bod vzplanutí – 49 °C. Teplota ve mlýně v cementárně je často vyšší.
2. Zdravotní závadnost – tento problém může být vyřešen, pokud butylakrylát při mletí zcela zpolymeruje.
3. Při mletí látek, u kterých vzniká povrch bez radikálů (např. vápenec), vzniká pouze slabá monomolekulární vrstva. Pro mletí těchto látek není butylakrylát vhodný.

4.2. 2-ethyl-hexylakrylát



Obr. 13: Chemický vzorec 2-ethyl-hexylakrylátu. Reálný tvar molekuly je silně ovlivněn mezimolekulovými interakcemi.

4.2.1. Fyzikální a chemické vlastnosti [121]

bezbarvá kapalina

bod varu = 216 °C

bod tání = -90 °C

hustota při 20 °C = 887 kg.m⁻³

měrné polymerizační teplo = 332 kJ.kg⁻¹

teplota vzplanutí = 82 °C [122], podle jiných zdrojů 79 °C

teplota vznícení = 245 °C [122]

viskozita při 20 °C = 1,7 mPa.s

4.2.2. R – věty [122]

37/38 – Dráždí dýchací orgány a kůži.

43 – Může vyvolat senzibilizaci při styku s kůží.

4.2.3 S – věty [122]

24 – Zamezte styku s kůží.

37 – Používejte vhodné ochranné rukavice.

4.2.4. Předpokládané povrchové reakce při aktivaci mletí

Podobné jako při použití butylakrylátu. Pouze místo butylu 2-ethyl-hexyl.

4.2.5. Předpokládané výhody

Stejně jako při použití butylakrylátu, včetně samovolného šíření trhliny.

4.2.6. Předpokládané nevýhody

2-ethyl-hexylakrylát se od butylakrylátu liší:

1. Vyšším bodem vzplanutí – 82°C.
2. Nižší zdravotní závadností.

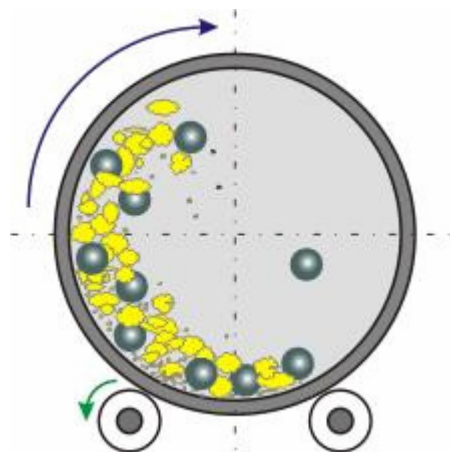
4.3. Akrylát odvozený od vyššího alkoholu, než je 2-ethyl-hexanol.

V případě, že teplota ve mlýně překročí i bod vzplanutí 2-ethyl-hexylakrylátu 79°C (z bezpečnostních důvodů uveden nižší údaj o teplotě vzplanutí). Takový akrylát se nejspíš nevyrábí ve velkém a jeho cena by tak byla vyšší.

5. EXPERIMENTÁLNÍ A VÝSLEDKOVÁ ČÁST

Experimenty spočívají v mletí konstantního množství materiálu za konstantních podmínek za přítomnosti různých aktivátorů mletí a následné granulometrické analýze mletého materiálu.

5.1. Experimentální zařízení



Obr. 14: Schéma kulového mlýna



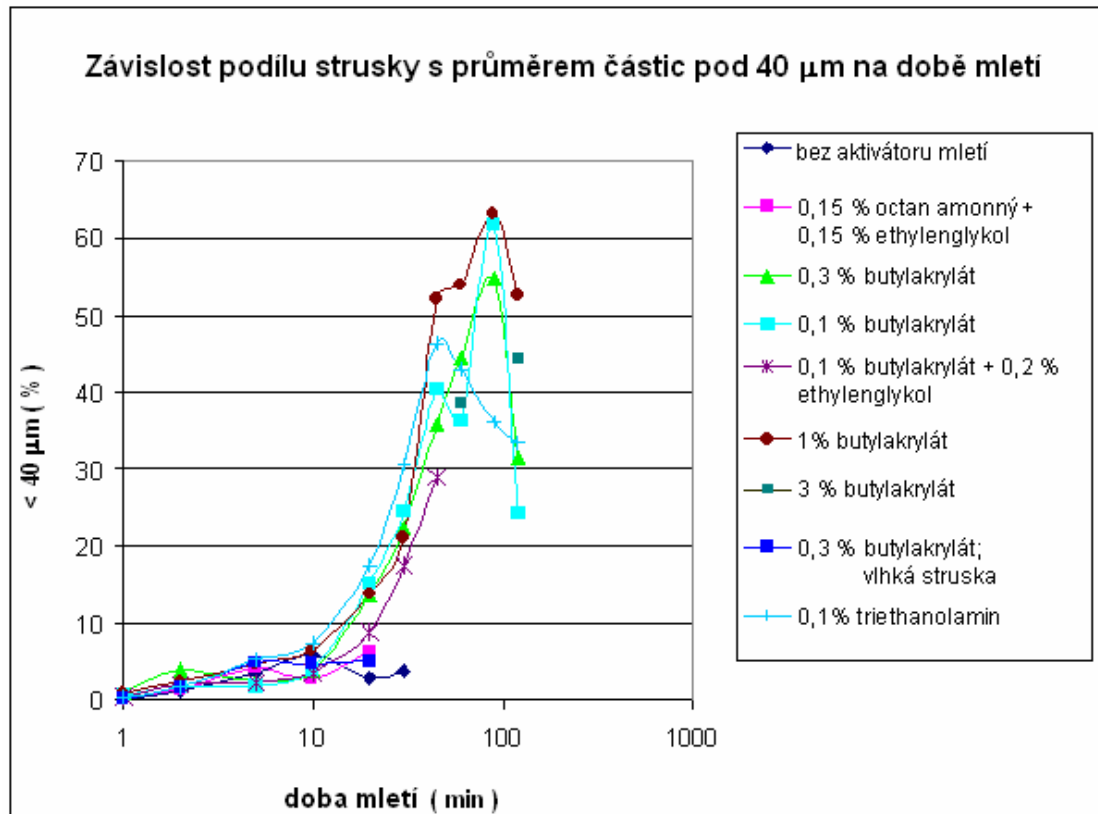
Obr. 15: Malý kulový mlýn, na kterém bylo prováděno pokusné mletí:

Základní procesní parametry: Vnitřní průměr 20 cm, otáčky 66 min^{-1}

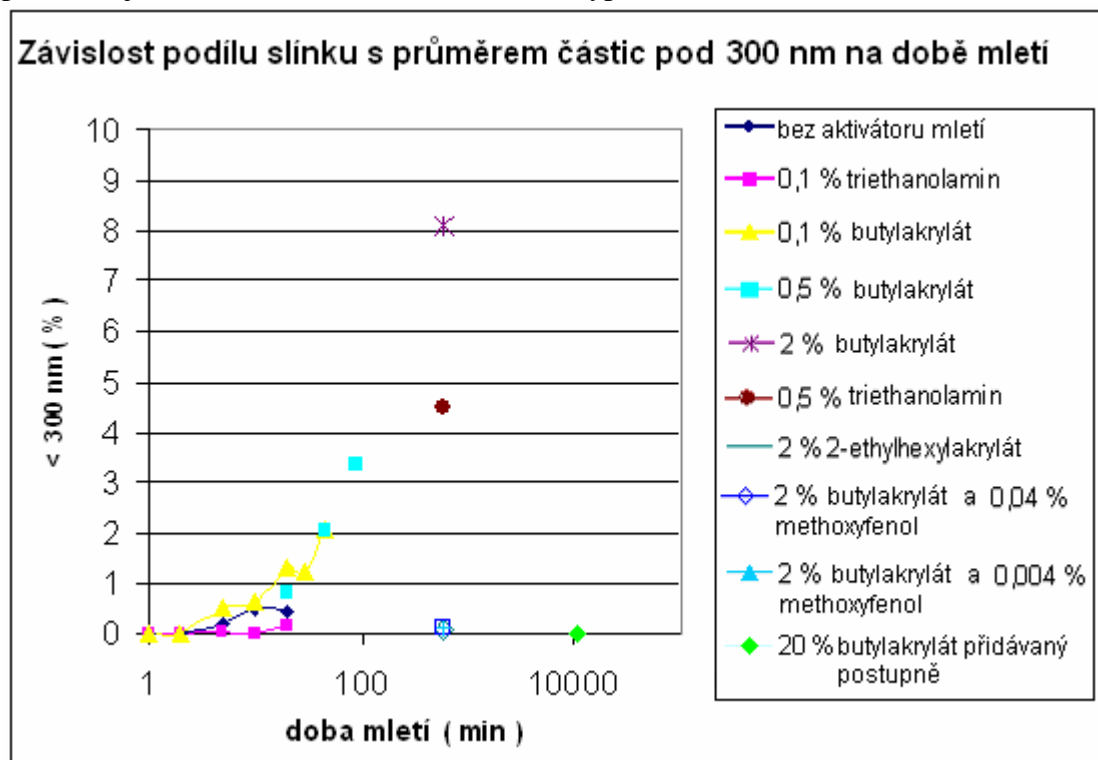
Náplň 133 korundových koulí o průměru 25,1 mm a cca. 11 500 ocelových kuliček o průměru 4,9 mm

5.2. Granulometrie mletých vzorků v závislosti na čase

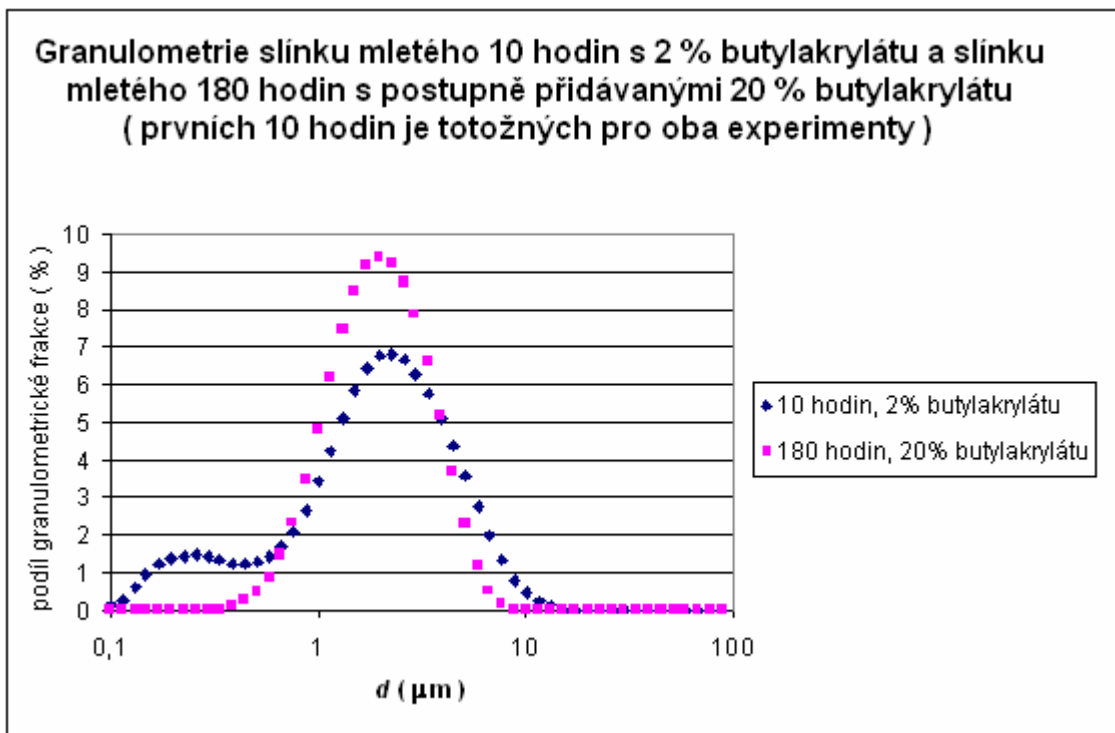
Při pokusném mletí byla mleta struska, slínek, belitový slínek, vápenec a cihla.



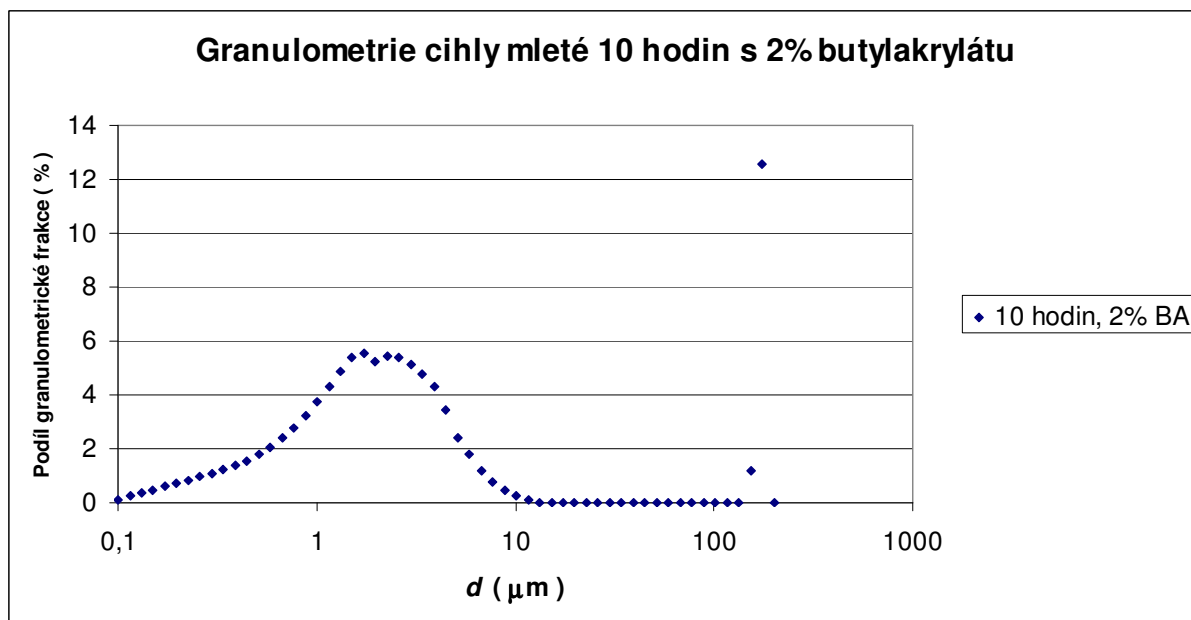
Graf 1: Závislost podílu strusky s průměrem částic pod 40 μm na době mletí. Každá řada představuje mletí s konkrétním množstvím a typem aktivátoru



Graf 2: Závislost podílu slínku s průměrem částic pod 300 nm na době mletí. Každá řada představuje mletí s konkrétním množstvím a typem aktivátoru.



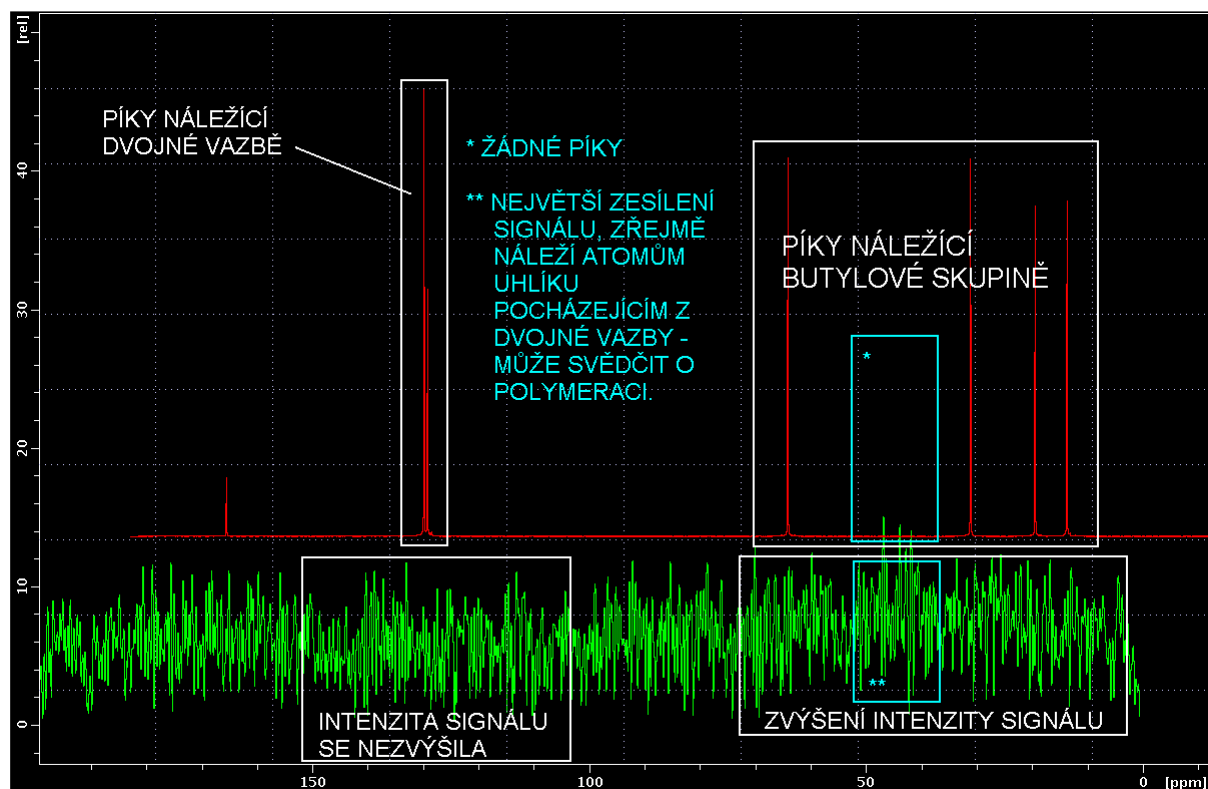
Graf 3: Granulometrie slínku mletého 10 hodin s 2 % butylakrylátu (nejúspěšnější experiment) a slínku mletého 180 hodin s postupně přidávanými 20 % butylakrylátu. Granulometrická křivka slínku mletého 10 hodin s 2 % butylakrylátu obsahuje druhý vrchol v nanooblasti – **pravděpodobně se při mletí uplatnil i jiný mechanismus dezintegrace částic** než klasické rozbíjení.



Graf 4: Granulometrie cihly mleté 10 hodin s 2% butylakrylátu

Mletí vápence s butylakrylátem probíhalo špatně. Vápenec místo mletí vytvářel krustu na stěnách mlýnku. Mletí vápence daleko lépe probíhalo s kyselinou olejovou a stearinem vápenatým (tradičně užívané aktivátory mletí vápence).

5.3. NMR analýza povrchové vrstvy vzniklé při mletí s butylakrylátem



Obr. 16: ^{13}C CP/MAS NMR analýza slínku mletého 180 hodin s 20% postupně přidávaného butylakrylátu (zeleně), srovnání s ^{13}C NMR analýzou butylakrylátu (červeně).

Při ^{13}C CP/MAS NMR analýze slínku mletého 10 hodin s 2% butylakrylátu nebyl zjištěn žádný signál odlišující se od šumu.

Při ^{13}C CP/MAS NMR analýze slínku mletého 180 hodin s 20% postupně přidávaného butylakrylátu bylo získáno asi 300 píků, což může svědčit o vlivu silně polární vazby C=O na rezonanční frekvenci jader ^{13}C v okolních molekulách a amorfním charakteru povrchové vrstvy (vazba C=O působí pokaždé z jiného směru). Při rezonančních frekvencích odpovídajících butylové skupině došlo k zesílení signálu, což může svědčit o tom, že butylové skupiny se při mletí zachovaly. Při rezonančních frekvencích odpovídajících dvojně vazbě nedošlo k zesílení signálu, což může svědčit o tom, že dvojně vazby se nezachovaly, tedy butylakrylát zpolymeroval.

6. DISKUSE

6.1. Butylakrylát

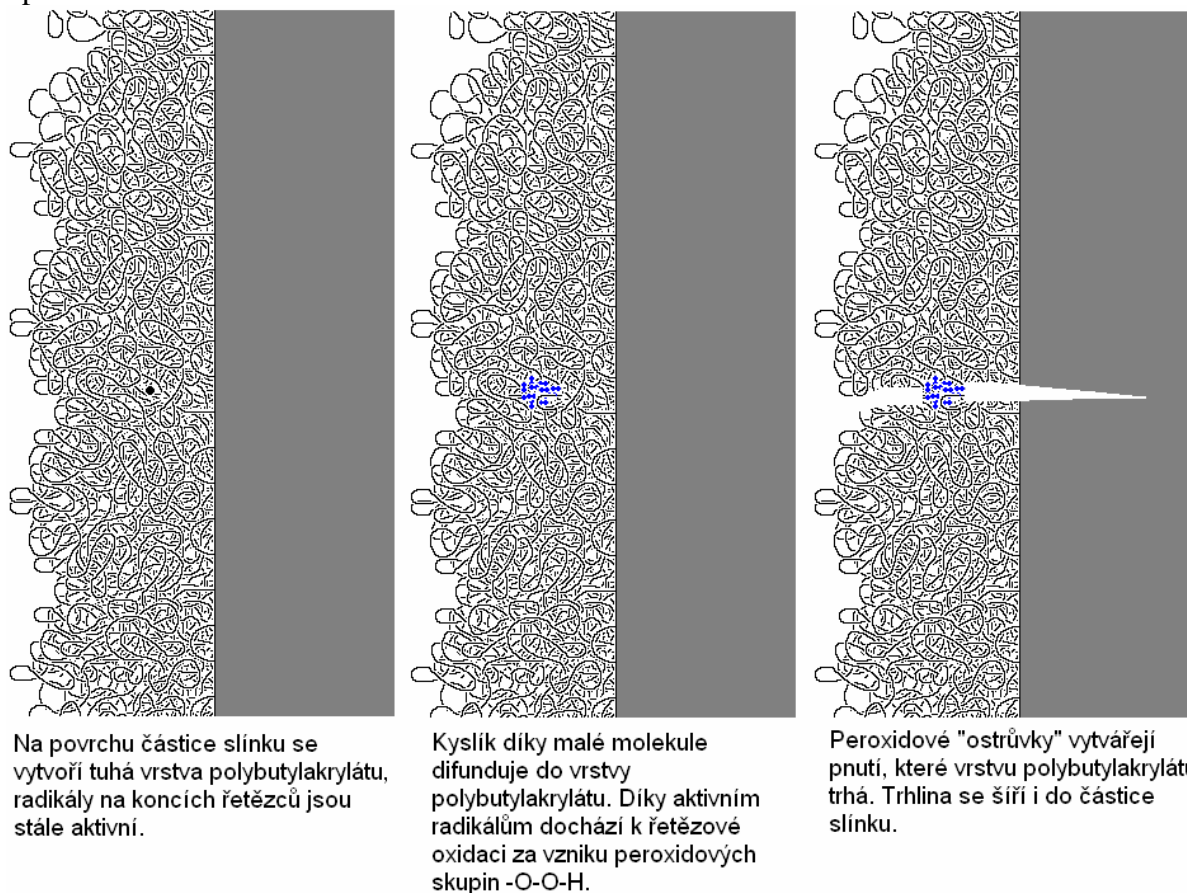
6.1.1. Butylakrylát při mletí slínku

Butylakrylát se **velmi osvědčil** jako aktivátor mletí slínku, použití je ale omezeno bodem vzplanutí **49°C**. Pouze s butylakrylátem bylo dosaženo měřitelného podílu částic pod 100 nm.

Butylakrylát na povrchu čerstvě mletého slínku polymeruje, jak bylo předpokládáno. Svědčí o tom řada důkazů:

1. ^{13}C CP/MAS NMR analýza slínku mletého 180 hodin s 20% postupně přidávaného butylakrylátu
2. Slínek mletý 10 hodin s 2 % butylakrylátu nevydával prakticky žádný zápach.
3. Slínek mletý 10 hodin s 2 % butylakrylátu se po smíchání s vodou cca. jednu minutu choval hydrofobně.
4. Zápach nevydával ani slínek mletý 180 hodin s 20 % postupně přidávaného butylakrylátu.
5. Slínek mletý 180 hodin s 20 % postupně přidávaného butylakrylátu začal po přidání vody tvrdnout až po několika hodinách, zatímco slínek mletý 10 hodin s 2 % butylakrylátu tvrdnul už po minutách.
6. Velký vliv velmi malého množství methoxyfenolu (stabilizátor ukončující polymeraci butylakrylátu) na mlecí proces.

Při mletí slínku s butylakrylátem se při vzniku nanočástic velmi pravděpodobně uplatnil i jiný mechanismus než klasické rozbíjení částic. Tento mechanismus se pravděpodobně uplatnil u měkkého trikalciumpilokáta:



Obr. 17: Předpokládané oxidační praskání částic obalených polybutylakrylátem

6.1.2. Butylakrylát při mletí strusky

Při mletí strusky bylo s butylakrylátem dosaženo podobných jemností jako s triethanolaminem.

6.1.3. Butylakrylát při mletí vápence

Butylakrylát se při mletí vápence podle očekávání neosvědčil. Vápenec je iontová sloučenina, mletím se separují ionty Ca^{2+} a CO_3^{2-} a ty žádnou polymeraci iniciovat nemůžou.

6.1.4. Butylakrylát při mletí cihly

Butylakrylát se při mletí cihly osvědčil stejně dobře jako při mletí slínku. I zde bylo dosaženo měřitelného podílu částic pod 100 nanometrů.

6.2. 2-ethylhexylakrylát

2-ethylhexylakrylát byl navržen z důvodu vyššího bodu vzplanutí (82°C) a z toho plynoucí možnosti celoročního použití jako aktivátor mletí slínku.

S 2-ethylhexylakrylátem bylo dosaženo jen průměrných výsledků.

7. ZÁVĚR

Z navržených aktivátorů mletí se osvědčil butylakrylát jako aktivátor mletí slínku. Jeho použití je ale omezeno bodem vzplanutí 49 °C. V našich klimatických podmínkách teplota ve mlýně v cementárně při mletí čerstvého slínku pro běžný portlandský cement v průběhu roku kolísá mezi cca. 50 °C a 70 °C, což by použití butylakrylátu komplikovalo. Není také vyloučeno, že procesy, díky kterým butylakrylát skvěle aktivoval mletí portlandského slínku, probíhají příliš pomalu.

Skvělé výsledky při mletí cihly naznačily, že butylakrylát by pravděpodobně bylo možné využít i při mletí některých jiných silikátových materiálů (například popílků).

8. ŽIVOTOPIS

Osobní údaje:

Jméno: Ondřej Kozdas

Datum narození: 28. 12. 1983

Kontaktní údaje:

Adresa: Kollárova 5, 586 02 Jihlava

Email: Kozdas@seznam.cz

Telefonní spojení: 777 09 12 59

Vzdělání:

1995 - 2002 Gymnázium Jihlava
ukončeno maturitní zkouškou

2002 - 2007 Vysoké učení technické Brno, Fakulta chemická, obor chemie
materiálů, magisterské studium
ukončeno státní zkouškou (udělen titul Ing.), diplomová práce na téma
"účinnost větrného třídiče"

2007 – 2013 Vysoké učení technické Brno, Fakulta chemická, doktorské studium, téma
disertační práce - "aktivátory mletí"

Publikace v odborných časopisech:

Sverak, T., Baker, C. G., Kozdas, O.:

Efficiency of grinding stabilizers in cement clinker processing, Minerals Engineering., 43-44,
p.p. 52 – 57, 2013, ISSN 0892-6875

Svěrák, T., Kozdas, O., Frank, V.:

Critical Particulates Fineness of the Air Classification Processes

Chemické Listy (S),102,15, p. – p., 2008

ISSN 1213-7103

Prezentace na konferencích:

Sverak, T., Baker, C. G., Kozdas, O.:

Efficiency of stabilizers of grinding in cement clinker processing

MEI Conference Comminution '12, Vineyard Hotel, Cape Town, South Africa, April 17-20, 2012

In: Proceedings of Comminution '12, CD-ROM of Full Texts,

MEI, Falmouth, U.K., 2012

Svěrák, T., Kozdas, O: Cement Clinker Milling Aid Additives.

8th European Congress of Chemical Engineering,

September 26 – 29, 2011 Berlín, Germany

Svěrák, T., Kozdas, O. :

Acrylates – New trends of stabilization of very fine milling processes

In: Proceedings of XIX. International congress CHISA 2010,

CD-ROM of Full Texts, P3.314, p. 1- 9,

Summaries 3 – Hydrodynamic Processes, p.998

ISBN 978-80-02-02248-0,

Prague, 28.8. - 1.9.2010

CSCHI, Prague, 2010

Svěrák, T., Kozdas, O.:

Může se zmenšit energie potřebná na mletí cementu „přísadami mletí“?

55. Konference chemického a procesního inženýrství CHISA '09,

19.- 22. října, Srní 2009, Sborník CHISA 2009 str.152 a Plné texty přednášek na CD ROM, C5.3, ISBN 978-80-86059-51-8, ČSCHI, Praha 2009

Svěrák, T., Številová, N., Eštoková, A., Kozdas, O.:

Současné trendy snižování energetických nároků na procesy mletí.

(zvaná plenární přednáška),

VI. konference s mezinárodní účastí

Partikulárne látky vo vede, priemysle a životnom prostredí,

Sborník CD ROM – Plenárne prednášky, č.6, ISBN 978-80-553-0270-6,

Herlány, 12.-13. október 2009,

Technická univerzita v Košiciach, Stavebná fakulta, Ústav budov a prostredie, Slovenská chemická spoločnosť, Odborná skupina Chemia tuhých látok a mechanochemia, Slovensko

Svěrák, T., Kozdas, O., Frank, V.:

Critical Particulates Fineness of the Air Classification Processes,

In: Book of Abstracts of the international conference

4th Meeting on Chemistry and Life, September 9-11, 2008

P.Dzik (Ed.),

Paper 3-L09, p.3.13,

ISBN 978-80-214-3715-9,

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, 2008

Sverak, T., Saito, F., Kozdas, O., Zhang Q., Frank, V.:

Barrier effect of air classifiers in the very fine particulate solids
operating states,

In: Proceedings of XVIII. International congress CHISA 2008,

CD-ROM of Full Texts, G 5.8

Summaries 3 – Hydrodynamic Processes, p.765

ISBN 978-80-02-02050-9,

Prague, August 24.-28.8. 2008

CSCHI, Prague, 2008

Praxe:

2012 **Bareko** (malá Brněnská firma zpracovávající elektroodpad)

Vývoj (neoficiální činnost)

Náplň práce: Vývoj metody elektrolýzy zlata ze slabého roztoku (po rozpuštění pozlacených dílů v lučavce královské) . V laboratorním měřítku úspěšný výsledek, ale firma ztratila zájem a dala přednost zákonem zakázanému ale ekonomicky výhodnějším kyanidovému loužení. Elektrolýzu zlata jsem prováděl na přístroji, který jsem sám sestavil – viz.

http://www.imghosting.cz/images/19elektrolyz_r_na_z_sk_v.jpg

4/2013 – 7/2013 **Johnson Controls, pobočka Roudnice nad Labem**

Vývojový pracovník (smlouva o dílo)

Náplň práce: Vyřešení problému s vylézáním vláken z perforovaných kožených autosedaček. Řešení spočívá v tom, že jsem vyprojektoval zařízení pro injektáž lepidla do sedaček. Součástí výroby vstřikovacího zařízení **je práce na 3D tiskárně, pro kterou jsem v programu Solidworks udělal výkresy**. Podrobnější informace může poskytnout hlavní technolog roudnické pobočky firmy Johnson Controls Ing. Václav Kalík - +420 602 441 195; vaclav.kalik@jci.com

Jazykové znalosti:

anglický jazyk - slovem i písmem, maturitní zkouška (2002), zkouška z odborné angličtiny v rámci vysokoškolského studia (2007)

ruský jazyk – základy

Další vzdělávání:

2013 Jazyková škola u Pivovaru Jihlava, konverzace v anglickém jazyce

PC znalosti:

MS Office: Excel - dobrá znalost, zkušenost se složitými výpočty

Word, Power Point - uživatelská znalost

Rýsovací programy: Solidworks – dobrá znalost; AutoCad – základy

Ostatní:

Řidičský průkaz sk. B – aktivní řidič