

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Tvorba binárních směsí s využitím nevodných disperzí

Bc. Pavel Matoušek

Diplomová práce

2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 1. 5. 2018

.....

Pavel Matoušek

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Ing. Vojtěchu Pelikánovi, Ph.D. za odbornou pomoc a cenné rady při zpracování této práce.

Také bych touto cestou rád poděkoval Dr.Ing. Pavlíně Basařové za trpělivost a čas který mi věnovala, při vysvětlování problematiky povrchově aktivních látek a aglomerace.

ANOTACE

Práce je věnována problematice zpracování práškových materiálů. Shrnuje současné dostupné výrobní technologie pro jejich míchání, aglomeraci a kompaktaci. Závěrem je navržen a ověřen nový způsob aglomerace práškových materiálů v kapalině.

KLÍČOVÁ SLOVA

Aglomerace, disperze, míchání, práškové materiály, práškové kovy.

TITLE

Mixing of binary mixtures by application of nonaqueous dispersion

ANNOTATION

The presented diploma thesis is focused on powder material processing. It summarizes originally formulated as well as state-of-the-art technologies of powder material mixing, agglomeration and compaction. Last but not least, a new approach to powder material agglomeration in a liquid is described and results of its testing are discussed.

KEYWORDS

Agglomeration, dispersion, mixing, powdered materials, powdered metals.

OBSAH

1 ÚVOD	11
2 TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1 Pyrotechnické slože a způsoby jejich výroby	12
2.1.1 Oxidovadla	12
2.1.2 Paliva	14
2.1.3 Pojidla	18
2.2 Obecný způsob přípravy pyrotechnických složí	19
2.2.1 Mísení a míchání práškových materiálů	19
2.2.2 Mísíče sypkých materiálů	22
2.2.3 Míchání kapalin a suspenzí	25
2.3 Zvětšování velikosti částic	27
2.3.1 Vazebné mechanismy podílející se na aglomeraci	28
2.4 Technologie pro přípravu pyrotechnických složí	31
2.4.1 Mísení suchou cestou	31
2.4.2 Mísení mokrou cestou bez pojiva	32
2.4.3 Míchání mokrou cestou s pojivem	32
2.4.4 Míchání za použití ultrazvuku	34
2.4.5 Sušení ve fluidní vrstvě	35
2.4.6 Metoda přípravy lyofilizací (vymrazováním)	37
2.4.7 Metoda přípravy RAM (Resonant Acoustic Mixer)	39
2.4.8 Zhodnocení uvedených metod	40
2.5 Aglomerační proces v kapalině bez pojiva	43
2.5.1 Vznik a stabilizace emulzí	43
2.5.2 Charakterizace surfaktantů	44
2.5.3 Tvorba aglomerátů v kapalině	48
2.5.4 Obecný postup volby chemických látek systému	49
2.5.5 Výpočet velikosti aglomerátu	52
3 PRAKTICKÁ ČÁST	55
3.1.1 Popis aparatury	55
3.1.2 Suroviny použité pro testování	56
3.1.3 Navážky surovin a podmínky ověřovacího testu	58

3.1.4	Návrh testů pro ověření podmínek aglomerace v kapalině.....	61
4	VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUSE	63
4.1	Testy série A, vliv množství dávkovaného vodného roztoku.....	64
4.1.1	Vyhodnocení testů série A	67
4.2	Testy série B, vliv rychlosti otáček míchadla	68
4.2.1	Vyhodnocení testů série B	70
4.3	Testy série C, vliv koncentrace vodného roztoku surfaktantu.....	71
4.3.1	Vyhodnocení testů série C	73
4.4	Testy série D, vliv rychlosti dávkování roztoku surfaktantu	74
4.4.1	Vyhodnocení testů série D	76
4.5	Testy série E, prověřit schopnost aglomerace jiných látek.....	77
4.5.1	Vyhodnocení testů série E	81
5	ZÁVĚR	82
6	SEZNAM LITERATURY	84

Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1 - vliv velikosti částic zirkonia na citlivost k elektrostatické jiskře [6].....	16
Obrázek 2 - vliv velikosti částic zirkonia na rychlost hoření a teplotu vznícení [6].....	17
Obrázek 3 - Porovnání ideálního promísení a reálně dosažitelného stavu.....	20
Obrázek 4 - příklady možného tvaru částic v chemickém průmyslu [15].....	23
Obrázek 5 - mísiče s rotující komorou, V-mísič a dvoukuželový mísič [16].....	23
Obrázek 6 - mísiče s rotující komorou, Turbula®, 3D mísič s vloženou nádobou [17].....	24
Obrázek 7 - míchací zařízení pro vysoko viskózní látky firmy LLEAL S.A. [18].....	24
Obrázek 8 - způsoby míchání kapalin a suspenzí.....	25
Obrázek 9 - druhy proudění v kapalině dle míchadla a přítomnosti narážek [19].....	26
Obrázek 10 - druhy narážek používaných v nádobách [19].....	26
Obrázek 11 - příklady vazebných mechanismů během aglomerace [21].....	28
Obrázek 12 - strojní granulovací přístroj firmy Alexanderwerk [22].....	29
Obrázek 13 - tabletovací stroj a dražovací buben.....	30
Obrázek 14 - tableta lisované pyrotechnické složce společnosti Austin Detonator [27].....	31
Obrázek 15 - příprava pyrotechnické složce za pomoci ultrazvuku a statického mísiče.....	34
Obrázek 16 - varianty rozprašování částic [30].....	36
Obrázek 17 - technologie pro sprejové sušení pyrotechnické složce firmy AEL Ignite [32]....	37
Obrázek 18 - jednotlivá skupenství kontinuální fáze během procesu vymrazování [34].....	38
Obrázek 19 - Laboratorní provedení LabRAM II a schematické zobrazení pohybu míchaného materiálu uvnitř nádoby [35].....	39
Tabulka 1 - porovnání jednotlivých metod přípravy pyrotechnických složek.....	41
Obrázek 20 - princip koalescence, spojování větších kapek ve větší.....	44
Obrázek 21 - zjednodušené schéma molekuly surfaktantu [39].....	44
Obrázek 22 - molekula SDS [42].....	45
Obrázek 23 - A) změna povrchového napětí v závislosti na koncentraci surfaktantu, B) roztok surfaktantu pod CMC, C) roztok surfaktantu nad CMC [43].....	46

Obrázek 24 - příklad kulové, válcové a laminární micely [43].....	46
Obrázek 25 - micela v polárním prostředí a reversní micela v nepolárním prostředí [43].....	47
Obrázek 26 - změna fyzikálně-chemických vlastností roztoku surfaktantu při překročení CMC [43].....	47
Tabulka 2 - vybraná rozpouštědla seřazená podle indexu polarity.....	51
Obrázek 27 - aparatura pro aglomeraci pyrotechnické složky v kapalině.....	55
Tabulka 3 - charakterizace distribuce velikosti částic použitých surovin.....	56
Obrázek 28 - tvar částic surovin nasnímané SEM.....	57
Tabulka 4 - tabulka navážek vstupních surovin.....	58
Tabulka 5 - podmínky přípravy pyrotechnické složky.....	58
Obrázek 29 - detail míchadla, nárážek a dávkovací jehly.....	59
Obrázek 30 - míchaná suspenze při ukončení dávkování roztoku surfaktantu.....	59
Obrázek 31 - usazené částice na dně nádoby po ukončení míchání.....	60
Obrázek 32 - změny suspenze během dávkování roztoku, 30× zvětšeno.....	61
Tabulka 6 - testové podmínky série A, hodnocení vlivu množství nadávkovaného roztoku.....	64
Obrázek 33 - výsledky testů série A1 až A5, 30× zvětšeno.....	65
Obrázek 34 - plovoucí částice v testu A5, 50× zvětšeno.....	66
Tabulka 7 - látkové množství nadávkovaného SDS.....	66
Obrázek 35 - porovnání testů A2 a A6 , 30× zvětšeno.....	67
Tabulka 8 - testové podmínky série B, hodnocení vlivu otáček míchadla během dávkování roztoku.....	68
Obrázek 36 - výsledky testů série B1 až B5, 30× zvětšeno.....	69
Obrázek 37 - řetízek částic a „olejovitá“ skvrna při testu B1	70
Tabulka 9 - sypné hustoty testů B1 až B5.....	70
Tabulka 10 - testové podmínky série C, hodnocení vlivu koncentrace vodného roztoku surfaktantu.....	71
Obrázek 38 - výsledky testů série C1 až C5, 30× zvětšeno.....	72

Tabulka 11 - sypné hustoty testů C1 až C5.....	73
Tabulka 12 - testové podmínky série D, hodnocení vlivu rychlosti dávkování roztoku sufraktantu.....	74
Obrázek 39 - výsledky testů série D1 až D5, 30× zvětšeno.....	75
Tabulka 13 - sypné hustoty testů D1 až D5.....	76
Obrázek 40 - výsledek testu D3, 1000×zvětšeno.....	77
Obrázek 41 - snímek testu E2 pod optickým (30× zv.) a SEM (1000× zv.).....	78
Obrázek 42 - snímek testu E3 pod optickým (30× zv.) a SEM (2000× zv.).....	79
Tabulka 14 - testové podmínky série E4 až E7.....	79
Obrázek 43 - testy E4 až E7 pod optickým mikroskopem (30×zvětšeno).....	80
Tabulka 15 - sypné hustoty testů E3 až E7.....	81

1 ÚVOD

Předložená práce je zaměřena na způsoby výroby a zpracování binárních pyrotechnických složí. Příprava pyrotechnických složí obecně je nebezpečný proces, prováděný v několika krocích. Zpravidla se jedná o mísení, zvětšování velikosti částic (granulace nebo aglomerace) a sušení vytvořených aglomerátů. Každý z jednotlivých kroků v sobě zahrnuje určitou míru rizika, které je třeba při průmyslové výrobě snížit na co nejnížší úroveň. Toho lze dosáhnout různými způsoby, jedním z nich je sloučením dvou technologických kroků v jeden (například míchání a aglomeraci). Se zvyšujícími se nároky na přesnost a opakovatelnost funkce pyrotechnických výrobků se zvyšují nároky na kvalitu vyráběných pyrotechnických složí a tím i na způsoby jejich přípravy.

Pyrotechnické slože citlivé k ESD a tření jsou často vyráběny granulací za mokra s přídavkem pojiva. Velmi často se jedná o organické sloučeniny, které při hoření produkují plynné zplodiny hoření. Použití pojiv může pozitivně ovlivňovat bezpečnost výrobního procesu a následnou zpracovatelnost slože. Zároveň však může negativně ovlivnit výbušinářské vlastnosti a chemickou stabilitu při dlouhém životním cyklu produktu. Z tohoto důvodu vyžaduje řada průmyslových aplikací omezení použití dalších přídavných látek na co nejnížší úroveň, anebo se jim snaží vyhnout úplně. Jedná se především o použití časovacích složí ve zpozdřovačích, kde jsou plynné zplodiny nežádoucí.

Cílem práce je zpracování literární rešerše, zaměřené na technologii pyrotechnických složí vyráběných tzv. mokrou cestou se zaměřením na binární směsi (práškový kov a oxidovadlo). Na základě výsledků této rešerše navrhnout disperzní systém pro přípravu dvousložkových složí (oxidovadel a práškových kovů) v nadbytku kapaliny. Navržený systém otestovat a výsledky testů charakterizovat pomocí optické a SEM mikroskopie.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Pyrotechnické slože a způsoby jejich výroby

Pyrotechnické slože jsou zpravidla tuhé směsi oxidovadel a paliv, jež spolu po vhodné iniciaci exotermicky reagují. Jejich základem jsou dvě složky, palivo a oxidovadlo. Další složky, jež mohou pyrotechnické slože obsahovat, jsou tzv. pomocné látky. Do této skupiny můžeme zahrnout:

- pojidla
- látky barvící plamen
- senzibilizátory (zvyšuje citlivost slože k počátečním impulzům)
- flegmatizátory (snižuje citlivost slože k počátečním impulzům)
- barviva pro barevné dýmy
- látky zlepšující účinnost slože (například svítivost, čistotu plamene)
- stabilizátory
- rozpouštědla a další

Některé z těchto látek mohou plnit více funkcí najednou. Například oxidovadlo může být zároveň látkou barvící plamen (dusičnan barnatý, dusičnan strontnatý), stejně tak pojidlo může sloužit zároveň jako palivo i flegmatizátor. Vzhledem k tomu, že je práce zaměřena na binární systémy (tzn. oxidovadlo a palivo, případně pojivo), budou nadále zmiňovány jen tyto složky pyrotechnických složí.

2.1.1 Oxidovadla

Nejčastějším oxidovadlem v pyrotechnických složích je kyslík. To znamená, že sloučenina musí nejen kyslík obsahovat, ale také ho musí snadno uvolňovat během rozkladných reakcí. Oxidovadlo se obvykle rozkládá za teploty o málo větší než je jeho teplota tání. V této souvislosti můžeme oxidovadla seřadit podle teploty rozkladu (chlorečnany < chloristany < dusičnany < sírany, oxidy). Oxidovadlem je zpravidla pevná látka, jež by měla mít následující vlastnosti:

- velký obsah kyslíku
- fyzikální i chemická stabilita v rozsahu -60 do 60°C
- snadné uvolnění kyslíku během hoření
- nesmí být hygroskopické či nesmí obsahovat vodu

- nesmí být samozápalné a vytvářet slože citlivé k mechanickým podnětům
- snadno a ve velkém množství dostupné
- nemělo by ovlivňovat požadovaný efekt slože (např. jiné zabarvení plamene)
co nejmenší negativní účinky na lidský organizmus Nejvíce používaná oxidovadla
můžeme zařadit do následujících skupin [1]:
- oxidy (CuO , Fe_2O_3)
- peroxidy (ZnO_2)
- dusičnany (KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)
- chromany a dvojchromany (BaCrO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
- chlorečnany a chloristany (KClO_3 , KClO_4 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$)
- sírany (CaSO_4 , BaSO_4)
- ostatní krystalické soli a jiná oxidovadla

Oxidovadlo nemusí být nutně pevná látka bohatá na kyslík. Může to být i kapalina, například tetrachlormethan (CCl_4) a další. Tyto a jiné druhy chlorovaných uhlovodíků se používají do dýmových složí, společně s práškovými kovy (např. hexachlorethan+Zn) pod zkratkou HC dýmy. Teflon (polytetrafluoroethylen) lze například nalézt ve složích s hořčíkem, produkujících infračervené světlo [2].

Současné trendy při výrobě pyrotechnických složí, jsou zaměřeny hlavně na bezpečnost při jejich výrobě, kvalitu výrobního procesu (opakovatelnost kvality vyrobené pyrotechnické slože a také průběhu jejího hoření) a v neposlední řadě na ekologicky přijatelné, netoxické (Green nebo také Nontoxic) pyrotechnické slože. Z tohoto důvodu je níže uvedeno několik typů oxidovadel a paliv, jež se v těchto složích mimo jiné používají.

Dusičnan draselný (KNO_3)

Zde se jedná o první, tedy nejstarší oxidovadlo používané v pyrotechnických složích. V hojné míře se používá i ve 21. století. Mezi jeho přednosti patří nízká cena a dobrá dostupnost v požadované čistotě. Je málo hygroskopický a slože připravené s tímto oxidovadlem jsou snadno iniciovatelné díky nízké teplotě tání oxidovadla (334°C) [2]. Má vysoký obsah kyslíku (39,6%). Sám o sobě není dusičnan draselný výbušný, ani za použití silné iniciace. Dusičnan draselný tvoří jednu ze základních komponent černého prachu a například také pyrotechnické slože BKNO_3 [3].

Chloristan draselný (KClO_4)

Ve většině aplikací nahradil chlorečnan draselný a koncem dvacátého století se stal hlavním oxidovadlem používaným v pyrotechnice. Jedná se o bílou krystalickou nehygroskopickou látku, s teplotou tání 610°C . Což je výrazně více, než 356°C u chlorečnanu draselného, ale první rozklad chloristanu draselného začíná již při teplotě 400°C [4]. Rozkladné teplo má $-2,85\text{kJ/mol}$ a produkuje velké množství volného kyslíku ($46,2\%$) [2]. Díky vyššímu bodu tání a mírně záporné hodnotě rozkladného tepla jsou pyrotechnické slože s chloristanem draselným méně citlivé na teplo a tření ve srovnání s chlorečnanem draselným. S úspěchem se využívá ve složích produkujících barevný plamen, zábleskových složích a také složích používaných v automobilovém průmyslu.

Oxid železitý (Fe_2O_3)

Využívá se ve složích, kde je požadováno vysoké zápalné teploty, malé množství strusky a plynných zplodin hoření. Používá se například také na železnici v kombinaci s práškovým hliníkem při svařování kolejnic, neboť se při reakci uvolňuje roztavené železo. Zápalná teplota této termitové slože je více než 800°C , teplota tání oxidu železitého je 1565°C a při průběhu reakce dosáhne její teplota přibližně 2400°C . Rozkladné teplo oxidu železitého má hodnotu $824,4\text{kJ/mol}$ a obsah aktivního kyslíku je 30% [2].

2.1.2 Paliva

Paliva jsou druhá hlavní komponenta pyrotechnických složí. Při reakci s oxidovadlem vznikají kondenzované žhavé částice nebo množství horkých plynných zplodin, jež jsou dále nositeli energie. Palivem je každá látka (přírodní či uměle vyrobená), která je schopná oxidace s kyslíkem, případně jiným oxidačním médiem (Cl, F) uvolněným z oxidovadla. Jako palivo lze použít široké spektrum látek a také je jich většina v praxi využívána. Paliva (hořlaviny) můžeme rozdělit na organická a anorganická. K organickým palivům můžeme zařadit aromatické a alifatické uhlovodíky (například antracen, benzín, petrolej a další). Do této skupiny se také řadí uhlohydráty (mléčný cukr, škrob nebo dřevěné piliny) a jiné organické látky. Mezi paliva anorganická řadíme sulfidy (sulfid antimonitý a železnatý), kovy (titan, zirkonium, železo, hliník, hořčík, atd.), nekovy (síra, uhlík-dřevěné uhlí/saze) a další [1]. Je třeba zvážit, pro jakou aplikaci bude palivo využíváno. Z toho vyplynou požadavky na teplotu plamene a množství plynných produktů. Požadavků na paliva je celá řada, mezi nejdůležitější patří:

- snadná oxidovatelnost kyslíkem z oxidovadla nebo ze vzduchu
- nízká spotřeba kyslíku
- dostatečný tepelný účinek schopný zahřát nezreagovanou slož a také pokrýt vyzařené tepelné ztráty do okolí
- dobrou fyzikální a chemickou stabilitu jako u oxidovadla -60 až +85°C
- snadná dostupnost, lehká rozemílatelnost, nesmí obsahovat vodu a nesmí být hygroskopické
- nesmí být samozápalné

Kovová paliva

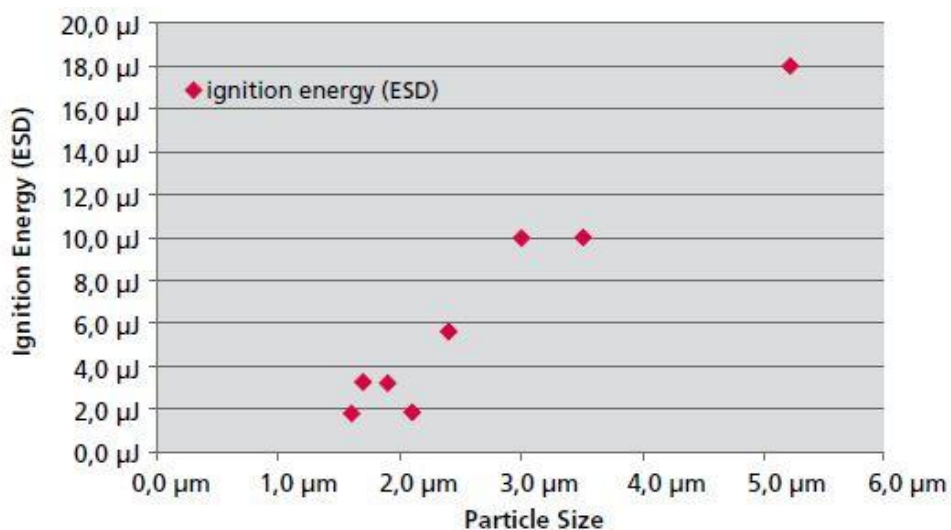
Dobrá kovová paliva by měla být odolná vzdušné oxidaci a vlhkosti, v opačném případě je třeba chránit jejich povrch pasivací (například hořčík za pomoci lněného oleje). Mají vysokou teplotu hoření a jsou cenově dostupná i ve velmi malé velikosti částic. Nejčastěji používané jsou hliník a hořčík, včetně slitin těchto dvou kovů (magnalium). Dále se používá titan, zirkonium, zinek, mangan, wolfram a další [5]. Obecně jsou vlastnosti práškových kovů a jejich reaktivita ovlivňovány parametry jako velikost a tvar částic, obsah aktivního kovu nebo obsah vodíku. Příklad lze uvést na dvou částicích stejného kovu a hmotnosti, kdy jedna má sférický tvar a druhá tvar plochého lístku. Sférická částice potažená vrstvou oxidu má malý specifický povrch ve srovnání s částicí o tvaru tenkého lístku (u které lze předpokládat lepší reaktivitu s oxidovadlem), ale obsah aktivního kovu bude mít větší. Některé práškové kovy s obsahem vlhkosti 2-10 % hm jsou velice nebezpečné. Při reakci s vodou uvolňují vodík, který při hoření způsobuje výbušný rozklad směsi.

Zirkonium a titan

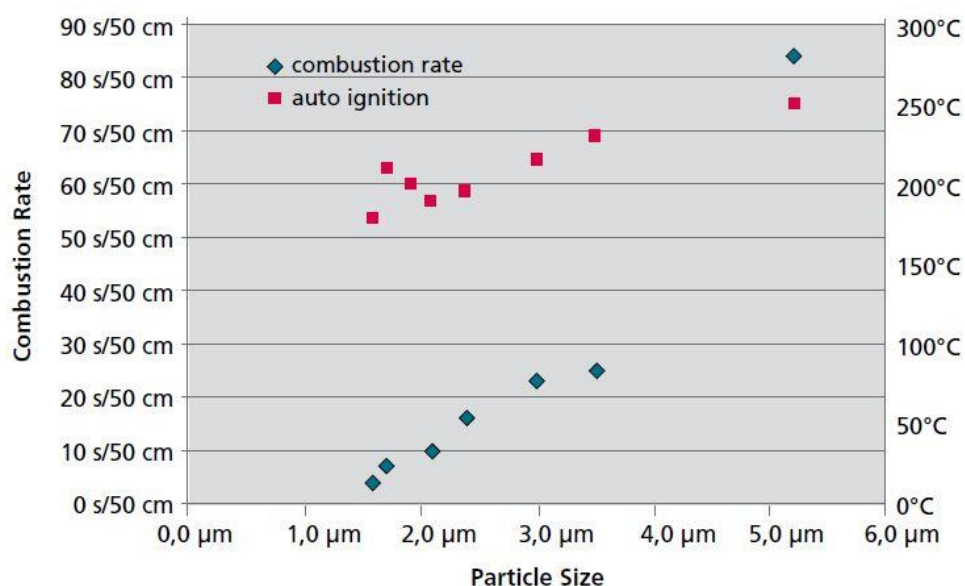
V práškové formě jsou tyto kovy, pokud jsou vhodně skladovány, velice stabilní po dlouhou dobu. Na straně druhé jsou za zvýšených teplot vysoce chemicky reaktivní. Jejich hoření na vzduchu je rychlé a je doprovázené vývinem světla a tepla. Ve směsích s oxidovadly (například KClO_4) tvoří titan a zirkonium opravdu spolehlivé složky, jež se snadno iniciují, mají vysokou rychlost hoření a také uvolňují velké množství žhavých kapalných a pevných produktů hoření. Tyto vlastnosti dělají z práškového titanu a zirkonia vhodné komponenty do pyrotechnických složí pro squiby a jiná iniciační zařízení. V některých aplikacích se používají také hydridy těchto práškových kovů (obsahují větší množství vodíku) pro jejich nižší

citlivost. Prášková forma slitiny zirkonia a niklu (ZrNi) se používá jako palivo ve zpoždovacích složích pro její nízkou rychlost hoření a spolehlivost. Kromě toho, pyrotechnické slože obsahující tuto slitinu a oxidovalo, hoří bez produkce plyných zplodin hoření [6].

Zirkonium je dvacátým nejčastěji se vyskytujícím prvkem periodické tabulky na Zemi [7]. Práškové zirkonium je velice citlivé k elektrostatické jiskře a jeho iniciaci vyvolá i výboj s energií $2\mu\text{J}$ [6] pro velikost částic $2\mu\text{m}$ (Obr. 1). Také od určité velikosti částic vykazuje pyroforické vlastnosti. Hlavní nečistotou zirkonia je hafnium (Hf). Bylo prokázáno, že při obsahu hafnia v zirkoniu nad 3%, dojde ke snížení citlivosti zirkonia k iniciaci [8]. Teplota vznícení práškového zirkonia začíná již od 180°C pro velikost částic $1,5\mu\text{m}$ (Obr. 2) [6]. Práškové zirkonium je dostupné v průměrné velikosti částic od $1,7\mu\text{m}$. Další vlastnosti práškového zirkonia jsou ovlivněny obsahem hafnia, který se v současnosti pohybuje od 0,8 do 5,0 % a obsahem vodíku. Obsah vodíku se u práškového zirkonia pohybuje do 0,25 %, u hydridů zirkonia od 1,4% [6]. Všechny výše zmíněné vlastnosti (velikost částic, obsah hafnia a vodíku) ovlivňují rychlost hoření práškového zirkonia a teplotu vznícení.



Obr. 1 vliv velikosti částic zirkonia na citlivost k elektrostatické jiskře [6]



Obr. 2 vliv velikosti částic zirkonia na rychlost hoření a teplotu vznícení [6]

Titan je vysokotavitelný (teplota tavení vyšší než u železa) stříbřitě bílý, tvrdý, lesklý kov. Za zvýšených teplot je reaktivní s kyslíkem, dusíkem, vodíkem a uhlíkem za vzniku oxidů, nitridů, hydridů a karbidů [7]. Jako kov je velice stabilní i v práškové formě, proto se výborně hodí jako palivo pyrotechnických složí, například společně s chloristanem draselným nebo do efektových složí zábavní pyrotechniky (gejzíry, fontány) k produkci jisker. Práškový titan je běžně dostupný ve velikosti částic od 3,0 μm s obsahem vodíku do 0,1%. Hydridy titanu jsou nabízeny s velikostí částic od 1,8 μm a obsahem vodíku od 3,7 % [6].

Hliník

Hliník je pravděpodobně nejvíce používané kovové palivo ve výbušninách a pyrotechnice. Výhodou hliníku je nízká cena, dostupnost v různých velikostech a tvaru částic a stabilita při skladování. Je dostupný jak ve formě drobných vloček nebo ve formě kulovitých částic. Větší částice hliníku (šupinkový hliník) se využívají stejně, jako titan do efektových složí zábavní pyrotechniky (ohněpády) k produkci jisker. Hliník je na vzduchu snadno oxidovatelný kyslíkem za tvorby tenké vrstvy oxidu hlinitého. Tato vrstva chrání hliník před další oxidací. Pyrotechnické slože s hliníkem mají dobrou stabilitu, pokud jsou dobře vysušeny. V případě vlhkosti, zvláště ve směsi s dusičnany, nastává rozklad za uvolnění amoniaku a tepla a za určitých podmínek může dojít i vznícení pyrotechnické slože [2]. Práškový hliník využívaný v pyrotechnice je běžně dostupný ve velikosti částic od 10 μm a obsahem aktivního kovu od 80% [9].

Hořčík

Je velmi reaktivní kov, který je schopen hoření i ve složích s malým obsahem kyslíku. Je oxidován vzdušnou vlhkostí za vzniku vrstvy hydroxidu hořečnatého ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) a uvolňování vodíku. S vodou reaguje pomalu při laboratorní teplotě, v horké vodě je reakce bouřlivá. Snadno reaguje i se slabými kyselinami, například s kyselinou boritou, pomalu reaguje s hydroxidy (ochranná vrstva $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Není kompatibilní s amonnými solemi (NH_4^+). Pro většinu aplikací se hořčík pasivuje tenkou vrstvou například lněným olejem, parafínem, polyesterem nebo například dvojchromanem draselným [2].

2.1.3 Pojidla

Pyrotechnická slož obvykle obsahuje malé množství látky (zhruba od 2 do 6% hmotnosti celé složy), která ve složi plní funkci pojidla. To znamená, že drží jednotlivé částice komponent pohromadě, případně zajišťují pevnost hotovým výliskům. Jako pojiva jsou většinou používány organické sloučeniny, které ve složi plní také funkci paliva a při hoření pyrotechnické složy generují plynné produkty [10]. Každé pojidlo má své specifické vlastnosti (spalné teplo, teplotu tání, rozkladu, objem plynu na gram pojidla). Z tohoto důvodu nemůže být jeden duh pojiva nahrazen jiným, aniž by došlo k ovlivnění vlastností složy (citlivost k počátečním impulzům, rychlost hoření, množství plynných zplodin). Přítomnost pojiva zpravidla snižuje rychlost hoření pyrotechnické složy tím více, čím více pojiva je obsaženo. Také se zpravidla zvyšuje teplota iniciace pyrotechnické složy. Při zvyšování velikosti částic (granulaci), která je často kritickým krokem ve výrobním procesu se používá roztok pojiva v rozpouštědle [11]. Je důležité si uvědomit, že rozpouštědlo pro pojivo by nemělo reagovat se složkami pyrotechnické složy (palivo, oxidovadlo) a nemělo by je ani rozpouštět. Při produkci pyrotechnických složí se používají dva typy pojidel [5], pojidla přírodní (vosky, šelak, arabská guma a další) nebo průmyslově vyráběná (nitrocelulóza, Viton-A, Teflon a další)

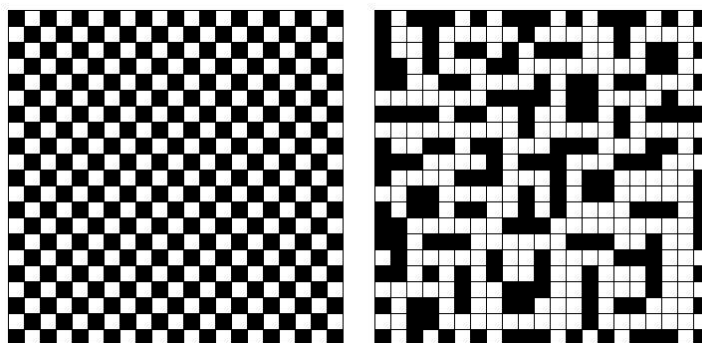
2.2 Obecný způsob přípravy pyrotechnických složí

Je popsáno mnoho způsobů výroby pyrotechnických složí. Jednotlivé výrobní postupy se od sebe liší podle konkrétního typu a nebezpečnosti vyráběné slože a většinou jsou předmětem výrobního tajemství. Celý výrobní postup přípravy pyrotechnické slože by se dal shrnout do následujících obecných kroků [12]:

- technologie přípravy:
 - skladování vstupních surovin (oxidovadla a paliva odděleně)
 - kontrola jakosti vstupních surovin (čistota, vlhkost, velikost částic a další)
 - sušení a případné mletí surovin na požadovanou velikost částic
 - třídění pomletých surovin
- technologie výroby:
 - navažování surovin
 - mísení pyrotechnické slože (různé způsoby dle typu slože)
 - zrnění slože na požadovanou velikost a sušení
- kontrola fyzikálně chemických a výbušinářských vlastností
- skladování v kvalitních přepravních obalech v suchých a dobře větraných skladech

2.2.1 Mísení a míchání práškových materiálů

Důležitou technologickou operací při výrobě pyrotechnické slože je vzájemné smísení vstupních surovin za účelem vytvoření homogenní směsi. Je to kritický proces, protože kvalita výsledného produktu je odvozena kvalitou směsi. Homogenní směsi může být dosaženo mísením (za sucha), hnětením (vlhká směs o konzistenci těsta) anebo míchání (v kapalině) vstupních surovin. Aby bylo možno dosahovat stále stejného průběhu hoření složí je důležité, aby byly všechny komponenty kvalitně a rovnoměrně promíseny. Pokud nejsou všechny komponenty řádně promíseny, slož má obvykle nižší rychlost hoření, než ta samá slož kvalitně promísená. Je to z toho důvodu, že špatně promísená pyrotechnická slož sice bude mít jako celek optimální poměr oxidovadla a paliva, ale bude obsahovat velké množství malých oblastí, ve kterých je poměr paliva a oxidovadla daleko od optima (Obr. 3). Ačkoli v konečném důsledku zreaguje všechn materiál, u těchto malých oblastí může docházet ke snížení rychlosti hoření. Zároveň také mohou nastat problémy při iniciaci pyrotechnické slože [13].



Obr. 3 *Porovnání ideálního promísení a reálně dosažitelného stavu.*

Volba optimálního systému pro mísení a míchání pyrotechnické složky závisí na mnoha faktorech, jako jsou mechanické vlastnosti míchaného materiálu, citlivost vyráběné pyrotechnické složky, požadovaný stupeň homogenity směsi, doby mísení, velikost a tvar nádoby, typ míchadla, rychlost otáček míchadla, volba nosné kapalné fáze (kapalina pro rozmíchání) a mnoha dalších.

V první fázi lze technologické zařízení pro mísení a míchání rozdělit podle toho, jaké látky budou směřovány. Mohou být vzájemně míseny suché látky, nebo se mohou míchat kapaliny, případně suspenze pevných látek a kapalin. Tato zařízení mohou být dále dělena na vsázková a kontinuální, podle toho, v jakém provozu jsou umístěna.

Výběr vsázkového a kontinuálního mísiče závisí na mnoha faktorech. Mezi ty hlavní patří množství míchaného materiálu, požadované standardy homogenity směsi, požadavek na částečné předmíchání směsi, požadované operace po ukončení směřování a další. Některá zařízení jsou vhodná pouze pro vsázkové nebo naopak pro kontinuální provozy, jiné typy mohou být po vhodné úpravě přizpůsobeny pro provoz jak v sázkovém, tak i v kontinuálním provozu. Například bubnová mísicí zařízení jako jsou například V-mísic nebo dvoukuželový mísic jsou vhodná pouze pro vsázkový provoz. Na druhé straně lopatkové a páskové mísiče mohou být použity jak ve vsázkovém i kontinuálním režimu [14].

Vsázkové mísicí a míchací zařízení se používá v provozech, ve kterých jsou připravována malá množství směsí, nebo se na stejném míchacím zařízení připravuje více směsí. Používají se v případech, kdy je nutná přísná kontrola výroby směsi. Toho se využívá při identifikaci dávky a jejího následného sledování například v automobilním průmyslu, farmacii nebo v potravinářství. Výkon vsázkového mísicího zařízení se udává v kg/dávku.

Mezi výhody vsázkových míchacích zařízení se může zařadit přesné řízení kvality směsi spojené s dohledatelností dávky. Také flexibilita výroby a řízení doby míchání. Jako výhodu lze považovat i to, že v sázkovém míchacím zařízení lze u vícesložkových směsí předběžně promíchat část jejich složek. Jednodušší je i čištění zařízení a nižší náklady na čištění při změně produktu.

Nevýhodou vsázkového míchání je neekonomická výroba, v případě přípravy velkého množství směsi a ve srovnání s kontinuálním mícháním je více pracné.

Kontinuální mísicí a míchací zařízení je obecně určeno pro jedinou směs, která je vyráběna ve velkých objemech. Jednotlivé složky směsi jsou do zařízení plynule předkládány podle receptury. Mísení jednotlivých složek probíhá během průchodu materiálu zařízením od vstupního po vypouštěcí otvor, odkud se hotová směs plynule vypouští. Výkon kontinuálního mísiče se měří v kg/h.

Mezi výhody jednoznačně patří ekonomická výroba, nižší náklady na čištění mísiče a velké množství připravené směsi.

Nevýhody kontinuálního procesu jsou špatná kontrola kvality vyráběné směsi, nemožnost dohledatelnosti konkrétní dávky a flexibilita výroby.

Z porovnání mezi vsázkovým a kontinuálním mísicím zařízením vyplývá, že pro lepší kontrolu, požadovanou variabilitu a následnou dohledatelnost jednotlivých dávek jsou pro pyrotechnické slože více vhodná vsázková mísicí zařízení.

Mísení suchých směsí

Mísení suchých látek za účelem vytvoření homogenní směsi je často využívanou operací. Směs pevných látek je možné vytvořit, díky schopnosti sypkého materiálu „téci“, což znamená, že jednotlivé částice kloužou po sobě navzájem, s větším či menším odporem (třením) proti smyku. Tento mechanismus toku je ale odlišný, od kapalných fází. Během vlastního mísení suchých látek lze pozorovat tři základní mísicí mechanismy a to difúzní mísení, smykové mísení a konvektivní mísení [14]. **Difúzní mísení** nastává v důsledku malého náhodného pohybu částic, když se pohybují po volné ploše. Je nutná vysoká mobilita částic. **Smykové mísení** nastává smykovým pohybem materiálu v celém objemu nádoby, buď v důsledku mechanického pohybu míchadla, nebo rotačního pohybu pláště. Částice se po sobě smýkají (kloužou) a tím dochází k jejich vzájemnému přemísťování a tím i mísení.

Konvektivní mísení je přesun velkých částí míchaného materiálu z jednoho místa do druhého v rámci celého objemu. Během míchání, bez ohledu na typ mísicího zařízení, se objevují všechny tři mechanismy a na základě vlastností mísené směsi vždy jeden převažuje.

Mechanické vlastnosti sypkých materiálů

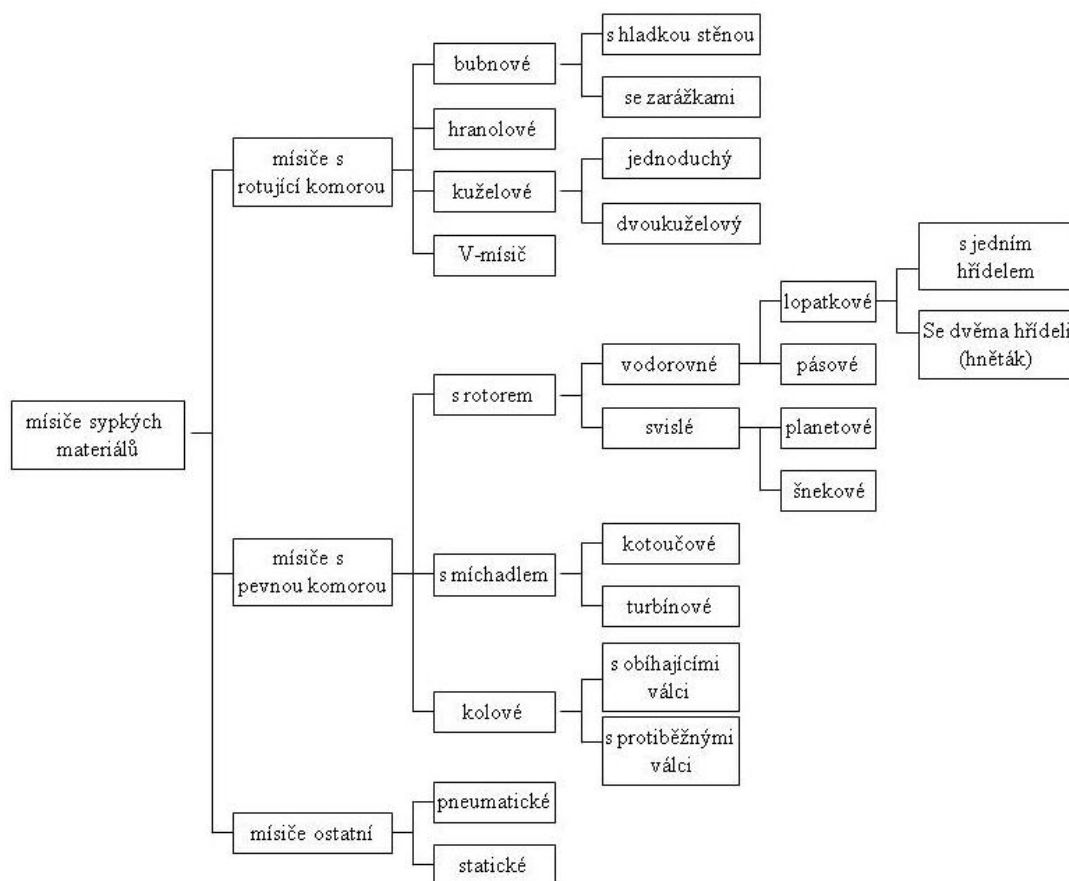
Každá pevná látka, která je míchána s jinou pevnou látkou, má své charakteristické fyzikálně chemické vlastnosti, které přispívají k výsledné charakteristice konečné směsi. Mezi tyto vlastnosti se řadí [15]:

- distribuce velikosti částí
- tvar částic
- sypný úhel
- sypnost (flowability)
- sypná hustota
- výbušné vlastnosti směsi
- abrazivnost (obrušování, broušení)
- koheze (soudržnost)
- adheze (přilnavost)
- aglomerace
- materiálové složení
- povrchové charakteristiky částic
- obsah vlhkosti
- teplotní omezení jednotlivých komponent
- mechanická pevnost částic

Všechny tyto vlastnosti suchých pevných látek jsou vzájemně propojeny. Proto je nutné je nejen posuzovat jednotlivě, ale komplexně jako charakter celé směsi. Z toho důvodu je třeba pro danou aplikaci vybrat ty vlastnosti, které budou pro chování dané směsi klíčové.

2.2.2 Mísiče sypkých materiálů

Mísiče sypkých materiálů můžeme rozdělit na mísiče s rotující komorou, mísiče s pevnou komorou a ostatní mísiče. Každou tuto kategorii lze dále dělit, jak je znázorněno níže (Obr. 4).



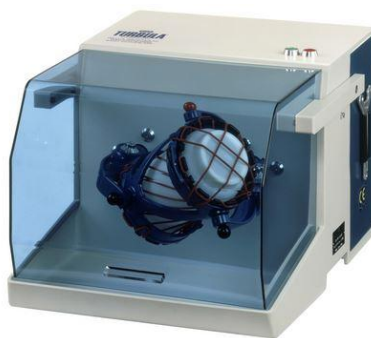
Obr. 4 příklady možného tvaru částic v chemickém průmyslu [15]

Mezi mísiče s rotující komorou patří bubnový mísič, V-mísič a dvojitý kuželový mísič (Obr. 5), osmistenný mísič, krychlový mísič a jiné. V některých případech bývají komory vybaveny narážkami, jež napomáhají efektivnějšímu rozmíchání směsi. Mísiče s rotující komorou se většinou plní do 30% objemu, u V-mísiče až do 40% objemu [14].



Obr. 5 mísiče s rotující komorou, V-mísič a dvoukuželový mísič [16]

Všechny tyto uvedené typy rotují kolem své osy. Jako výjimka jsou tzv. 3D (trojdimenzionální) mísiče, například Turbula® (Obr. 6), jež využívají specifického rotačního pohybu pro přeskupování a mísení materiálu. Mísiče s rotující komorou lze použít pro suché směsi i pro mokré mísení charakteru kaší. V případě Turbuly® je výhodou možnost vložení celé nádoby, ve které probíhá vlastní mísení materiálů, což značně usnadňuje následné čištění mísičího aparátu.



Obr. 6 mísiče s rotující komorou, Turbula®, 3D mísič s vloženou nádobou [17]

Další velkou skupinu tvoří mísiče se stacionární komorou s vestavěným míchadlem. V těchto zařízeních je pohyb míchané směsi zajištěn pomocí míchadla. Zařízení je mnoho typů, jež se liší například tvarem nádoby nebo polohou a tvarem míchadla. Využívají pro tvorbu suchých směsí, míchání kapalin s vysokou viskozitou, případně ke tvorbě směsí pevných látek a kapalin, jež mají charakter kaší nebo těsta. Pro tyto směsi lze například použít lopatkový mísič se dvěma hřídeli (Obr. 7), (tzv. hněták, kneader mixer).

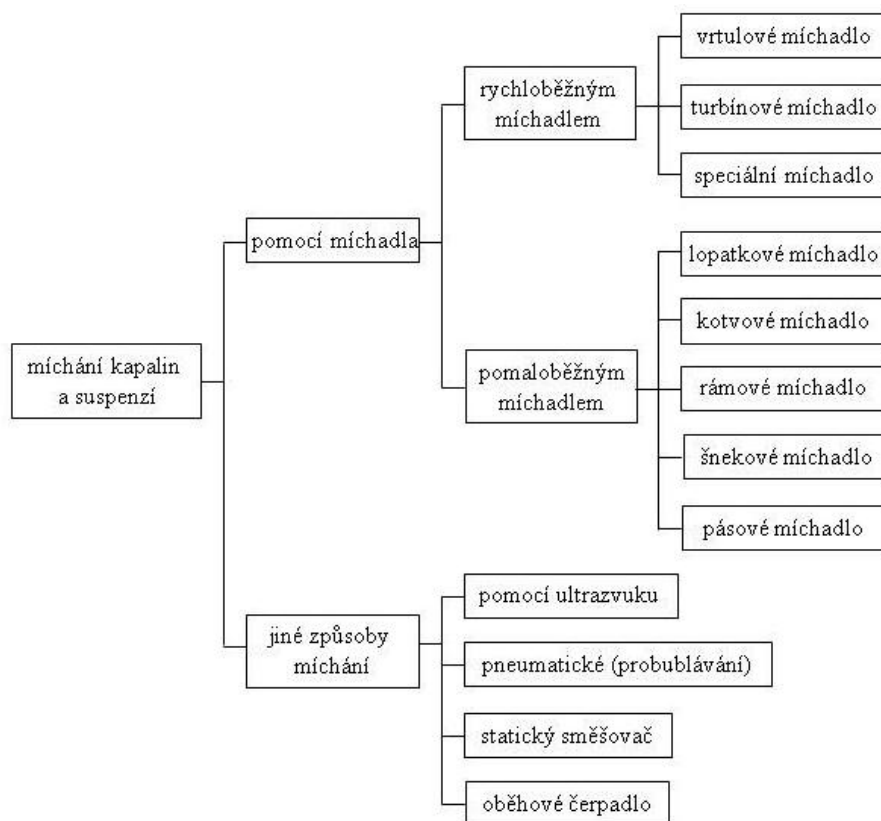


Obr. 7 míchací zařízení pro vysoko viskózní látky firmy LLEAL S. A.[18]

Do poslední skupiny mísičů patří takové, které svým charakterem nespádají do prvních dvou skupin. Například pneumatické mísiče se používají při provzdušňování skladovaných sypkých materiálů v silech. Statické vertikální mísiče využívají soustavu přepážek v potrubí, díky kterým sypké látky během samospádu promísí a vytvoří homogenní směs.

2.2.3 Míchání kapalin a suspenzí

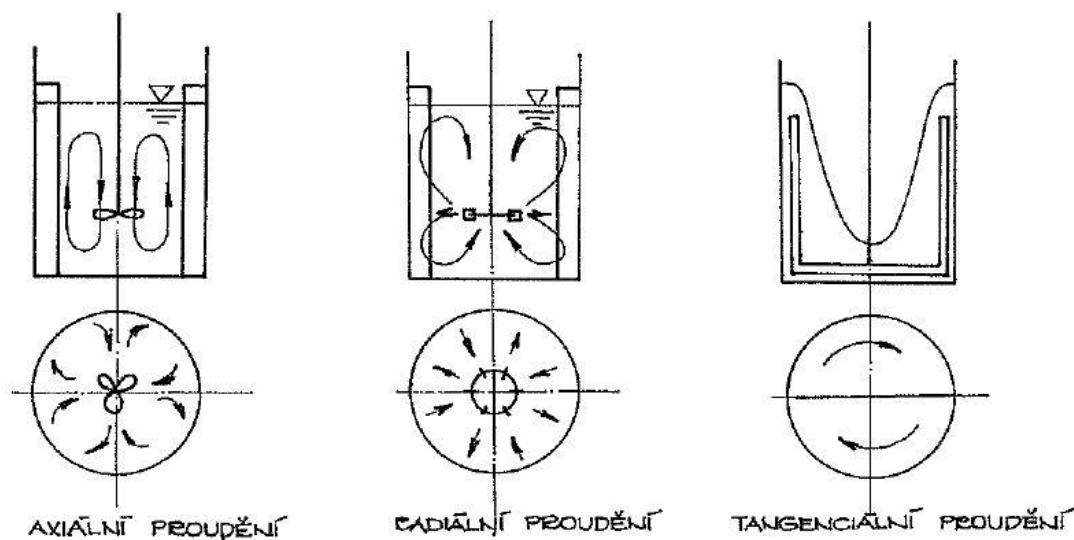
I v tomto případě se v průmyslu používá široké spektrum míchacích zařízení pro přípravu homogenních směsí, ať už kapalin nebo suspenzí. Typická sestava takového zařízení zahrnuje míchanou nádobu zpravidla válcového tvaru ať již s narážkami nebo bez narážek, motor pro míchadlo a hřídel zakončenou míchadlem. O průběhu míchání rozhoduje nejen typ míchadla, ale také velikost a tvar nádoby, také přítomnost i vlastní tvar narážek, viskozita kapalin, případně velikost a tvar částic při tvorbě suspenzí a mnoho dalších parametrů. Pomineme-li různorodost možných tvarů nádob, tak míchací zařízení pro míchání kapalin můžeme kromě jiného rozdělit podle použitého míchadla (Obr. 8)



Obr. 8 způsoby míchání kapalin a suspenzí

Rychloběžná míchadla se používají pro kapaliny s nízkou viskozitou blízkou vodě nebo pro přípravu suspenzí (pevná látka rozmíchaná v kapalině). Podle tvaru lopatek tato míchadla

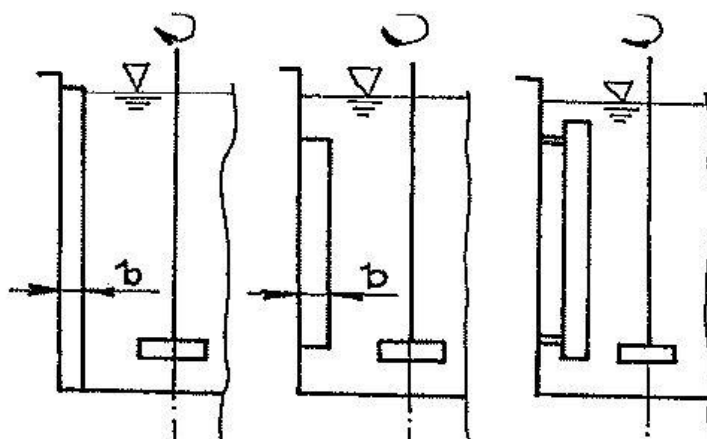
vytváří radiální (turbínová míchadla), axiální (vrtulová míchadla) případně tangenciální (bez přítomnosti narážek) proudění míchané kapaliny (Obr. 9).



Obr. 15.2

Obr. 9 druhy proudění v kapalině dle míchadla a přítomnosti narážek [19]

V nádobách, kde jsou používána rychloběžná míchadla, se téměř vždy používají narážky (Obr. 10). Jsou to kovové pásy, umístěné zpravidla po obvodu míchané nádoby. Je to z toho důvodu, že při míchání kapalin či suspenzí v nádobě bez narážek dochází ke tvorbě středového víru. Z toho plyne, že kapalina se již dále nepromíchává, ale rotuje kolem středové osy. Tento děj se omezí právě přítomností narážek, na kterých dochází k turbulencím a k omezení středového víru. Průměr rychloběžných míchadel je zhruba $1/3$ průměru nádrže a používají se pro rychlosti 120 – 1200 ot/min, při použití turbínových míchadel až 2000 ot/min. Obvyklá šířka narážky je $1/10$ průměru nádrže [15].



Obr. 10 druhy narážek používaných v nádobách [19]

Pomaloběžná míchadla se využívají pro míchání vysoko viskózních kapalin a suspenzí. Zde se primárně využívají míchadla rámová, lopatková a kotvová, která vytváří obvodové proudění. Průměr těchto míchadel dosahuje téměř průměru nádoby a jejich pohyb při míchání je velmi pomalý, většinou od 20 do 50 ot/min [15].

Ostatní způsoby míchání kapalin a suspenzí zatím nejsou v průmyslu tolik rozšířeny. Za zmínku stojí statické směšovače do potrubí, které jsou schopny dvě kapaliny kvalitně smíchat na relativně krátké vzdálenosti, asi 1,5 násobku průměru potrubí. Využívá se turbulenci vznikající při proudění kapalin podél těchto narážek.

2.3 Zvětšování velikosti částic

Vlastnosti pyrotechnických složí výrazně ovlivňuje i velikost částic. Zmenšení velikosti částic vede ke zvýšení jejich plochy a tedy i ke zvýšení rychlosti hoření. Na druhé straně při zmenšování částic dochází k omezení tokových vlastností (sypnosti), což by mohlo způsobit problém zejména u dávkování suché složky. Volba vhodné velikosti částic je proto důležitým parametrem. Proces zvětšování částic se nazývá aglomerace (někdy i granulace) a vytvořené částice se nazývají aglomeráty nebo granuláty.

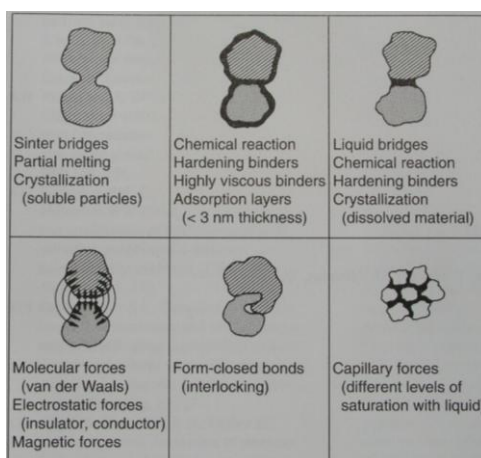
Aglomerace se uplatňuje v řadě průmyslových odvětví – v chemickém, potravinářském, farmaceutickém, hutním průmyslu, v zemědělství atd., např. při výrobě umělých hnojiv, granulovaných potravinářských produktů (instantní kakao, polévky), krmiv pro skot a domácí zvířata, výrobě uhelných briket, peletizovaných rud a tablet léků ve farmaceutickém průmyslu. Výhodou aglomerovaných částic je, že jejich prakticky monodisperzní složení je příznivější z hlediska dopravy, dávkování a skladování oproti materiálům polydisperzním. Granulát se obvykle chová jako materiál dokonale sypký, obvykle nevykazuje nevhodné soudržné vlastnosti a pokud se u hygroskopických látek vyskytuje tendence ke slepování, lze jí zabránit nanesením tenké vrstvy vhodného materiálu (vápenec, křemelina aj.) na povrch granulí [14]. Pro dávkování pyrotechnických složí je vhodná velikost částic v jednotkách stovek mikrometru. Takto upravená slož má dostačující sypnost a velikost částic dovoluje automatické dávkování a vážení s přesností na setiny gramu. Důvody aglomerace se dají shrnout následovně:

- zajištění rovnoměrného promísení jednotlivých komponent, to znamená, že dochází k zafixování poměru homogenity jednotlivých složek jako na začátku aglomeračního procesu.

- zlepšení sypných vlastností vytvořené pyrotechnické složky. Tyto vlastnosti jsou charakterizované distribucí velikosti částic, sypnou hustotou, sypkostí materiálu a spékavostí během skladování.
- zúžení distribuce velikosti částic a z toho plynoucí snížení variability sypné hustoty
- omezení prašnosti a tím i zvýšení bezpečnosti
- zabránění segregace (opětovné rozdělení směsi na jednotlivé složky)
- regulace rychlosti hoření (snížením specifického povrchu). Toto se týká pouze složů, jež jsou ve výrobku v sypkém stavu.

2.3.1 Vazebné mechanismy podílející se na aglomeraci

Při aglomeraci dochází ke spojování malých částic do větších elementů – granulí nebo tablet. Tímto způsobem se eliminují některé vlastnosti příliš jemnozrnných látek (prášení, obtížné dávkování a transport, nalepování na stěny atd.), zhoršující podmínky jejich následného zpracování. K aglomeraci dochází vlivem působení přitažlivých sil mezi částicemi na krátkou vzdálenost a také z důvodu vzniku materiálových vazeb. Tyto síly a vazby jsou nezbytné pro pevnost vytvořených aglomerátů. Materiálové vazby můžeme rozdělit na pevné a kapalné (pomocí vazebné kapaliny). Pevné vazby mohou být tvořeny například spékáním, ztuhnutím pojiva nebo krystalizací rozpuštěného materiálu. Kapalné vazby mezi částicemi jsou tvořeny nízkoviskózními kapalinami na základě kapilárního efektu nebo potažením vysoko viskózním pojivem. V případě absence materiálových vazeb jsou hlavní vazebnou silou van der Waalsovy interakce [21]. Příklady vazebných mechanismů podílejících se na aglomeračních procesech můžete vidět na obrázku 11.



Obr. 11 příklady vazebných mechanismů během aglomerace [21]

Jednotlivé vazebné mechanizmy zobrazené na obrázku jsou popsány zleva níže:

- sintrováním, což je vznik pevných můstků částečným natavením tuhého materiálu. Využívá se ke zpevnění granulí. Materiál se zahřeje na teplotu měknutí a jednotlivé částice směsi se vzájemně slepí
- chemickou reakcí tvořené krystalové můstky při odpaření rozpouštědla z roztoku
- kapalné můstky, jež jsou tvořeny při tuhnutí pojiva
- slabé vazebné interakce (van der Waalsovy síly, coulombické a indukční síly). Tyto síly působí mezi malými částicemi, které jsou u sebe v těsném kontaktu
- mechanickým spojením, tzv. zámkové vazby
- kapilární síly, při různém stupni nasycení roztoku

Granule pyrotechnické slože mohou být vyrobeny různým způsobem. Jako tradiční může být označen způsob granulace pyrotechnické slože protíráním vlhké směsi přes síto. Většinou se provádí ručně a vytvořené granule se před dalším zpracováním dokonale vysuší. V současné době jsou na trhu průmyslové granulovačky, které mají oběžné kolo opatřené kovovými stěrkami. Tyto stěrky jsou uloženy pod úhlem tak, že je vložené těsto směsi plynule přiváděno na granulační síto (Obr. 12).



Obr. 12 strojní granulovací přístroj firmy Alexanderwerk [22]

Mezi moderní způsoby granulace lze zařadit například sušení ve fluidní vrstvě (sprejové sušárny), nebo pomocí lyofilizace (vymražování).

Kompaktace pyrotechnických složí

Pokud jsou ze sypké směsi vytvořeny aglomeráty (granuláty) tzn., že došlo k zafixování poměru homogenity jednotlivých složek, lze tyto aglomeráty dále zpracovávat. Buď laborovat přímo do jednotlivých výrobků, nebo dále zpracovávat tzv. kompaktací. Ta může být provedena následovně [21]:

- mezi hladkými válci – materiál je dávkován mezi hladké válce, které se otáčejí stejnou rychlostí a tím je lisován a zhutňován. Výsledkem je kompaktní plát materiálu, jež se dle potřeby dělí na menší části.
- drážkovanými válci (tvarovanými válci) – tzv. peletizace. Materiál je dávkován mezi dva válce, jež jsou určitým způsobem profilované. Výstupem je peleta, jež má tvar profilu ve válci.
- šnekové granulování (extrudace) – hmota je podobně jako u mlýnku na maso stlačena pomocí šnekového dopravníku a protlačena přes síto. Vytlačené tyčinky jsou poté nasekány na části požadované velikosti.
- tabletování – je prováděno pomocí tabletovacích lisů (Obr. 13). Mezi dva písty se nasype tabletovaný materiál a následně dojde k jeho kompaktaci. Tohoto způsobu se využívá například pro výrobu tablet inflátorů airbagů.
- dražování (nabalování) – je specifický způsob zvětšování částic a kompaktace zároveň. V pyrotechnice se využívá převážně v ohňostrojích pro tvorbu světlic kulovitěho tvaru, které během hoření mění barvu. Příklad dražovacího stroje je na obrázku 13.



tabletovací stroj firmy Kilian [23]



dražovací buben firmy Cesk [24]

Obr. 13 *tabletovací stroj a dražovací buben*

2.4 Technologie pro přípravu pyrotechnických složí

V této kapitole jsou v základních principech popsány technologie, které se v současné době používají k výrobě pyrotechnických složí. Většina těchto informací pochází z patentové literatury. Vhodná technologie na výrobu pyrotechnických složí je třeba zvolit podle manipulačních vlastností vyráběné pyrotechnické složky a na základě toho pak zvolit výrobní postup, který bude nejvhodnější při zachování ekonomiky a bezpečnosti výroby.

2.4.1 Mísení suchou cestou

Mísení suchou cestou je způsob mísení složek pyrotechnické složky bez kapalného roztoku pojiva nebo rozpouštědla. Provádí v mísících bubnech. Jsou to nádoby válcového tvaru, nádoby šestiboké nebo tvaru V [25]. Uvnitř těchto bubnů bývají zarážky, jejichž úkol je usnadnit homogenizaci míchané pyrotechnické složky během otáčení. Tímto způsobem je například možno připravovat pyrotechnické složky do bengálských ohňů nebo složky do zápalných šňůr [25]. Po ukončení definované doby mísení záleží další zpracování na typu složky. V případě přípravy časovacích (zpožďovacích) složí se může využít i mísič s pásovým míchadlem [26]. Za sucha promísená pyrotechnická složka je lisována do tablet (Obr. 14), jež jsou následně drceny a tříděny přes síta na vhodnou velikost zrna. Při tomto způsobu přípravy se využívá pojivových vlastností vhodné komponenty pyrotechnické složky, jež se při zvýšených tlacích stává plastickou (například síra při přípravě černého prachu). Kromě jiného se tímto způsobem přípravy zlepšuje pravidelnost hoření a tím i opakovatelnost časování složky.



Obr. 14 tableta lisované pyrotechnické složky společnosti Austin Detonator [27]

Výhody: především jednoduchost technologie a rychlost výroby

Nevýhody: jedná se o nebezpečný proces s vysokou prašností. Je vhodný tedy jen pro výrobu málo citlivých složí (například zpožďovacích).

2.4.2 Mísení mokrou cestou bez pojiva

Začátek výrobního postupu je stejný, jako v případě přípravy pyrotechnických složí suchou cestou, jen s tím rozdílem, že se k suchým práškovým komponentům přidá kapalina (většinou voda nebo etanol). Ta zapříčiní částečné rozpuštění jedné ze složek a prolnutí mezi složky zbylé (tím tato složka plní také funkci pojiva). Po ukončení míchání se vyhnětená směs ještě za vlhka ručně protlačuje přes síto požadovaných rozměrů a tento proces granulace se provádí několikrát za sebou. Nejdříve přes síto s větší velikostí oka a po částečném vysušení se provádí opětovné protlačování přes síto s požadovanou velikostí otvorů. Vyzrněná slož se následně suší v sušárně, zpravidla při teplotách kolem 50°C. Tuto metodu lze využít v případech, kdy je alespoň jedna složka částečně rozpustná ve vodě. Například u pyrotechnické složky BKNO_3 , v ohňostrojné pyrotechnice pro výrobu lisovaných světlic a podobně [25]

výhody: jednoduchost technologie, bezpečnost díky přítomnosti kapaliny (voda, etanol), která slož částečně flegmatizuje. Tímto způsobem je možné připravovat i citlivější pyrotechnické složky.

nevýhody: výroba pyrotechnické složky ve více krocích, míchání, granulace a sušení. Granulace za přítomnosti lidské obsluhy.

2.4.3 Míchání mokrou cestou s pojivem

Tento typ pyrotechnických složí, může mít rozdílné způsoby výroby. Pojivo jako takové již může být obsaženo v suché směsi a k jeho aktivaci dojde až po přidání rozpouštědla. V jiné variantě již může být pojivo obsaženo v rozpouštědle, do kterého se dále předkládají ostatní komponenty. Každopádně dle zjištěných postupů výroby je můžeme rozdělit na dvě metody. Prvním je metoda odpařovací, jedná se o starší a více nebezpečný způsob [8]. Druhou metodou je metoda srážecí, jež je modernější, rychlejší a dá se říci, že i více bezpečná než metoda odpařovací. Níže jsou obě metody podrobněji popsány.

Metoda odpařovací

Nejdříve se připraví roztok rozpouštědla s pojivem (např. Viton v acetonu) a předloží se do mísiče, jež je nakloněn pod úhlem 45° [8]. Dále se odváží jednotlivé komponenty pyrotechnické složky a také se předloží do mísiče. Stěny mísiče mohou obsahovat zarážky pro dosažení lepšího promísení komponent. Celá směs se míchá při mírně zvýšené teplotě za

neustálého odpařování rozpouštědla až do doby, kdy se směs zahustí do konzistence těsta. Po ukončení míchání se opět vyhnětená směs ještě za vlhka ručně protlačuje přes síto. Dále je postup stejný jako v odstavci 2.4.2 (mísení mokrou cestou bez pojiva). Tento způsob výroby pyrotechnické složky je poměrně zdlouhavý v porovnání se srážecí metodou uvedenou níže.

Výhody: díky pojivu, nižší citlivost vytvořené pyrotechnické složky k elektrické jiskře (ESD), což zvyšuje úroveň bezpečnosti výrobního procesu při laboraci do výrobků. Další výhodou je vlastní míchání komponent složky v nadbytku kapaliny, z čehož plyne kvalitní promísení jednotlivých komponent.

Nevýhody: rozpouštědlo je hořlavé a jeho výpary mohou tvořit výbušnou atmosféru. Zde je třeba dbát zvýšených opatření při samotné výrobě této pyrotechnické složky. Navíc je tento způsob časově náročný a odpary z výroby je třeba kondenzovat a recyklovat.

Metoda srážecí

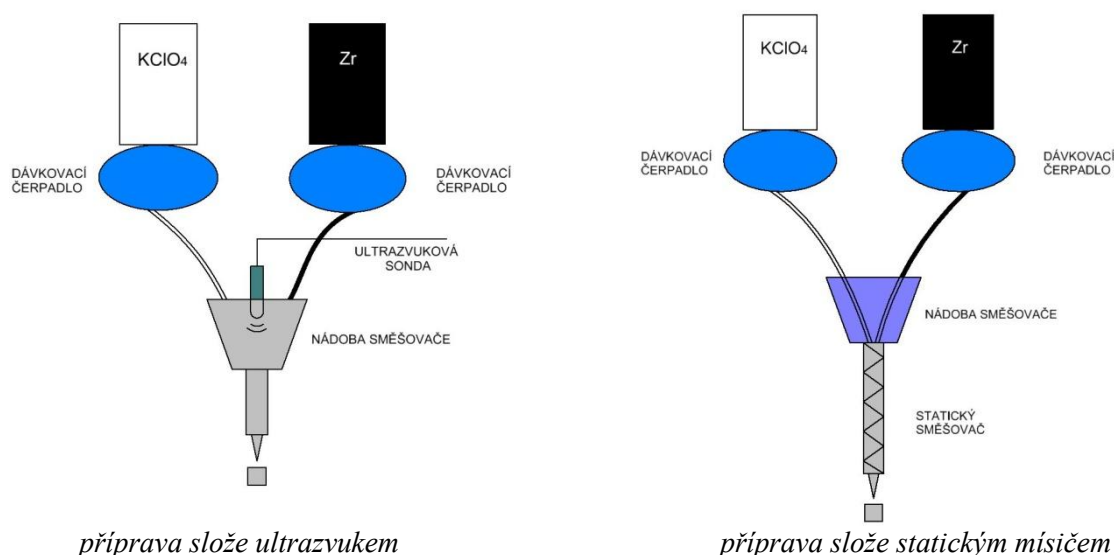
Tato metoda využívá dvě kapaliny pro míchání [8]. První kapalinou je opět rozpouštědlo pro pojivo (Viton v acetonu), ovšem ve výrazně větším množství, než u odpařovací metody. Druhou kapalinou je srážedlo (hexan) pro vytvoření částic pojiva z roztoku. Viton je převeden do roztoku pomocí acetonu. Do roztoku se dále předloží aktivní komponenty (palivo a oxidovadlo) a směs se důkladně promíchá vysokorychlostním míchadlem. Po důkladném rozmíchání se do vzniklé směsi začne dávkovat srážedlo a pojivo (Viton) se začne vylučovat z roztoku. Využívá částic aktivních komponent jako jader, na kterých se může uchytit a dále docházet k aglomeraci. Díky intenzivnímu míchání jsou všechny částice víceméně stejnoměrně potaženy vrstvou pojiva. Po ukončení míchání se vzniklá směs dekantuje a mokrá směs se propláchne srážedlem, čímž se pojivo ještě zpevní a vytvrdí. Další operace je síťování za mokra, přes síto požadovaných rozměrů, ponořené ve srážedle. Následně je směs rozprostřena, ponechána k částečnému vyschnutí na vzduchu a finální sušení je prováděno v peci.

Výhody: díky pojivu, nižší citlivost vytvořené pyrotechnické složky k elektrické jiskře (ESD), což zvyšuje úroveň bezpečnosti výrobního procesu při laboraci do výrobků. Další výhodou je vlastní míchání komponent složky v nadbytku kapaliny, z čehož plyne kvalitní promísení jednotlivých komponent.

Nevýhody: rozpouštědlo je hořlavé a jeho výpary mohou tvořit výbušnou atmosféru. Zde je třeba dbát zvýšených opatření při samotné výrobě této pyrotechnické složky. Nutnost zajištění likvidace nebo recyklace použitých rozpouštědel.

2.4.4 Míchání za použití ultrazvuku

Patent EP 1089955B1 popisuje přípravu dvousložkové pyrotechnické směsi za pomoci ultrazvukového směšovače. Tento směšovač slouží k účinnému promíchání vstupních komponent pyrotechnické složky, oxidovačů a paliva. Tyto komponenty se v rámci zvýšení bezpečnosti ve výrobním procesu od sebe udržují odděleny co nejdéle. K jejich spojení a vzájemnému promísení dochází až těsně před laborací do kapsle iniciátoru za pomoci ultrazvuku přes speciálně navržené sonotrody (Obr. 15).



Obr. 15 *příprava pyrotechnické složky za pomoci ultrazvuku a statického mísiče*

Každá ze vstupních komponent (oxidovač i palivo) je samostatně rozptýlena v kapalině. Tato kapalina v sobě obsahuje také rozpuštěné pojivo (například nitrocelulóza v acetonu) a je stejná pro obě komponenty. Tyto komponenty jsou ve formě husté suspenze dávkovány v malých množstvích do „směšovače“, kde jsou za pomoci ultrazvuku smíchány v plnohodnotnou pyrotechnickou složku a okamžitě dávkovány například do pouzdra iniciátoru airbagů. Tím se lze vyhnout rozdělení suspenze vlivem sedimentace a také zajistit homogenního rozložení komponent, které zůstane zachováno. Na podobném principu je také založeno míchání pyrotechnické složky na statickém směšovači. Zjednodušené schéma výroby je také na obrázku 15. V tomto případě se jednotlivé složky pyrotechnické složky smíchávají ve směšovači, těsně před laborací do kapsle iniciátoru.

Vhodná velikost částic jednotlivých komponent pyrotechnické složky je pod $20\mu\text{m}$. Jako problém se zde ukazuje množství kapaliny ve složce, jež musí být opakovatelné, jinak nebudou mít vyrobené iniciátory stejné vlastnosti. Poměr pevné látky ke kapalně fázi je zhruba mezi 70-80% obsahu pevné látky. Energie potřebná k promíchání obou komponent je dodávána pomocí ultrazvuku s frekvencí větší než 16kHz. Při ultrazvukovém míchání dochází ke vzniku kavit (vznik dutin v kapalině při lokálním poklesu tlaku), jež následně implodují. Teploty u těchto implozí mohou lokálně dosáhnout vysokých hodnot (cca 5500°C) a tlaků až 500 bar. Ovšem díky krátkému životnímu cyklu kavity (cca $6\mu\text{s}$), doby jejího rozpadu, jež je kolem $1\mu\text{s}$ a velikosti kavit menších než $150\mu\text{m}$ je rychlost chlazení při implozi tak velká, že ohřev suspenze zůstává zanedbatelný [28]. Obecně lze proces výroby shrnout do těchto kroků:

- příprava kapalně fáze s pojivem
- navážení a smíchání jednotlivých komponent s kapalnou fází do dávkovacích nádob
- vytvoření pyrotechnické složky v malém prostoru za použití ultrazvuku
- nadávkování připravené pyrotechnické složky do výrobků a následné sušení

Výhody: u tohoto způsobu přípravy je to především bezpečnost, protože jednotlivé komponenty tvoří pyrotechnickou složku (v mokřím stavu) až těsně před laborací do výrobku. Také odpadá proces sušení a případné vyzrání složky.

Nevýhody: dodržení rovnoměrného poměru složek směsi při dávkování a také obtížná kontrola kvality promísení jednotlivých složek. Problémy mohou nastat také při vysoušení, během kterého může dojít ke tvorbě trhlin a dutin v laborovaném výrobku.

2.4.5 Sušení ve fluidní vrstvě

Obecný princip sprejového sušení je založen na rozprašování látky dispergované v nějaké nosné kapalně fázi (obvykle voda) do reaktoru, proti proudu vyhřátého plynu, většinou vzduchu. Během letu reaktorem získá částice kulový tvar a odpaří se z ní zbylá kapalná fáze. Obecně lze proces výroby shrnout do několika kroků:

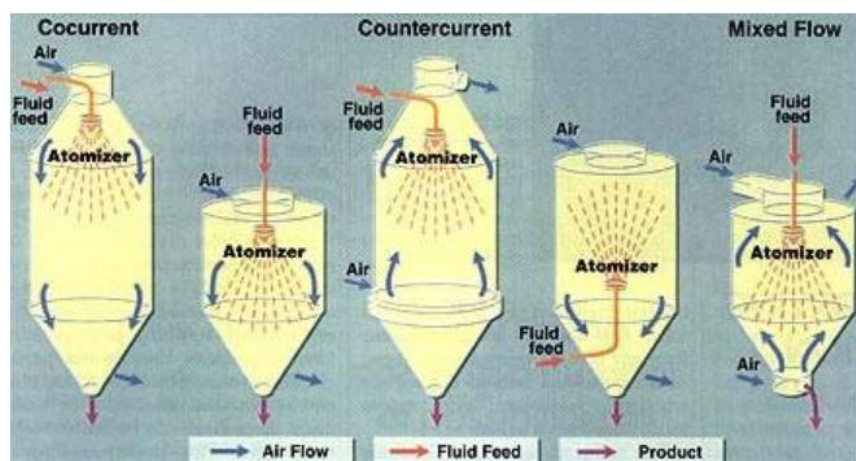
- příprava suspenze ve vhodné kapalně fázi
- homogenizace, případně zahuštění suspenze
- rozprašení suspenze v reaktoru
- vlastní sušení

- separace produktu od sušícího plynu

Vlastnosti výsledného produktu ovlivňuje několik faktorů. Je to typ sušící komory, výběr atomizéru a směr proudění sušícího plynu [29].

Sušící komory mohou pracovat v otevřeném, polo uzavřeném a uzavřeném provedení. V případě otevřeného provedení se horký vzduch po vysušení vypouští po separaci produktu do atmosféry, polo uzavřené provedení využívá část horkého vzduchu hlavně pro získání odpadního tepla a uzavřené provedení využívá k sušení inertní atmosféru dusíku.

Ve sprejových sušárnách se využívají tři typy atomizérů. Rotační atomizér, který využívá odstředivé síly, klasická tryska a poslední je dvou Proudá tryska. V případě směru proudění se využívají tři varianty. Atomizované částice jsou rozprašovány ve směru proudění vzduchu, proti směru proudění vzduchu a v kombinaci těchto dvou způsobů (Obr 16).



Obr. 16 varianty rozprašování částic, ve směru proudění vzduchu, proti směru proudění vzduchu a v kombinaci těchto dvou způsobů [30]

Výroba pyrotechnické složky pomocí sprejového sušení je tedy založena na rozprašování řídké kaše vytvořené z paliva (Si nebo Zn nebo Mg), oxidovadla (Pb_3O_4 nebo BaSO_4), vody a pomocných látek (surfaktantu, pojiva...), definovanou rychlostí přes trysku do proudu horkého plynu, nejčastěji vzduchu [31]. Aby se dosáhlo požadované velikosti kapek, musí mít tryska vhodný tvar a velikost otvorů. Nejčastěji se využívá kruhový tvar otvorů s velikostí 1,5-2mm. Atomizace se provádí pumpováním kaše přes trysku za poměrně vysokého tlaku (500-2500kPa). Velikost částic produkované pyrotechnické složky můžeme regulovat také velikostí tlaku používaného pro nástřik kaše do reaktoru. Při nízkém tlaku jsou tvořeny větší částice složky, při vyšším tlaku zase částice menší. Teploty plynu využívaného pro sušení jsou v rozmezí 190-240°C, dle citlivosti produkované pyrotechnické složky. Odchozí „chladný“

vzduch má teplotu kolem 110°C. Voda, jež je obsažena ve vyprodukovaných kapkách se musí odpařit během několika vteřin, než kapka dopadne na stěny či dno reaktoru. Takto usušená částice pyrotechnické složky má oválný tvar a obsah vlhkosti od 0,1 do 0,8%. Tyto částice můžeme dále sušit, nebo se již přímo používají. Příklad laboratorní fluidní sušárny pyrotechnické složky je na obrázku 17.

Výhody: u tohoto způsobu výroby je to šetrnost k životnímu prostředí (používá se voda jako nosné medium), vyrobená složka má užší distribuci částic (odpadá následné třídění) a vodné roztoky těchto složek jsou natolik bezpečné, že je lze připravit míchadlem s větším smykovým třením, aniž by došlo k iniciaci složky. Tím se celý proces ještě urychlí.

Nevýhody: Hlavní nevýhodou je velikost celého zařízení, také složitost řízení celého procesu a také jeho energetická náročnost.



Obr. 17 technologie pro sprejové sušení pyrotechnické složky firmy AEL Ignite [32]

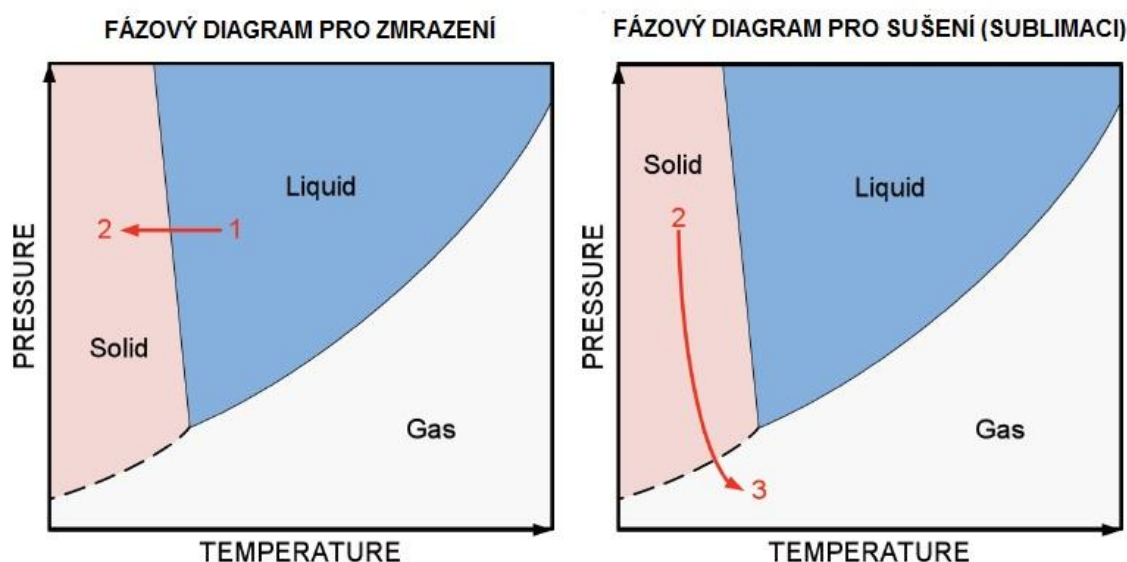
2.4.6 Metoda přípravy lyofilizací (vymrazováním)

Další z možných metod přípravy pyrotechnické složky, jež je vhodná pro přípravu složek inflátorů airbagů, složek zpozdřovacích, osvětlovacích a podobně.

Tento princip je srovnatelný s principem fluidního sušení s tím rozdílem, že rozprášená kaše pyrotechnické složky není sušena proudem horkého plynu, ale je vysušena vymrazováním [33]. K odstranění vlhkosti ze zmrzlých kapek dojde sublimací [34]. Metoda má následující fáze:

- příprava suspenze v kapalně fázi (voda)
- atomizace a zmrazení v reaktoru na teplotu -20 až -50°C
- primární sušení s využitím trojného bodu a sublimace
- sekundární sušení (v případě, že primární je nedostačující)

Po atomizaci a zmrazení vodné suspenze dojde ke vzniku zmrzlých kapek pyrotechnické složky, jež jsou dopraveny do komory s primárním sušením. Zde je za regulace tlaku (snížení) a teploty (mírné zvýšení) zajištěno, že vodná fáze vysublimuje ze zmrzlých kapek a zachytí se na chladičích, jež mohou mít teplotu pod -50°C . Proces sušení znázorňuje fázový diagram na obrázku 18.



Obr. 18 jednotlivá skupenství kontinuální fáze během procesu vymrazování [34]

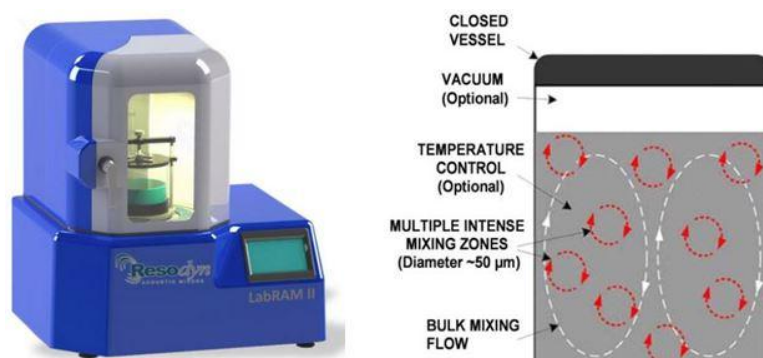
Po primárním sušení se odstraní až 95% vlhkosti. Pokud je tato hodnota nevyhovující, přistupuje se k sekundárnímu sušení. Teplota v komoře se opět zvýší, někdy téměř k hodnotě 0°C a tlak poníží k jednotkám Pa. Touto metodou lze tvořit částice o velikosti $50\text{-}200\mu\text{m}$.

Výhody: u tohoto procesu je to především bezpečnost a poměrně úzká distribuce velikosti částic. Dále je to šetrnost k životnímu prostředí (používá se voda jako kapalná fáze), vyrobená složka má užší distribuci částic (odpadá následné třídění) a vodné roztoky těchto složek jsou natolik bezpečné, že je lze připravit míchadlem s větším smykovým třením, aniž by došlo k iniciaci složky. Tím se celý proces ještě urychlí.

Nevýhody: ekonomika celého procesu, neboť se jedná pravděpodobně o nejdražší způsob sušení, které trvá v řádech i desítek hodin. Vzniklé částice jsou hodně porézní, takže mají nízkou sypanou hustotu.

2.4.7 Metoda přípravy RAM (Resonant Acoustic Mixer)

RAM byl vyvinut firmou Resodyn Acoustic Mixer, Inc. Tato nová bezkontaktní míchací technologie využívá nízkofrekvenční akustickou oblast vysoké intenzity ke tvorbě smykového pole uvnitř celé míchací nádoby [35]. Celý systém rezonuje, což umožňuje vysoce účinný přenos energie a poměrně rychlé a šetrné promíchání vstupních komponent. energii pro míchání produkuje oscilační generátor vibrací. Tato energie je dále mechanicky přenášena přes soustavu excentrických závaží a pružin až ke dnu míchané nádoby, kde se dále akusticky přenáší na míchaný materiál. Laboratorní velikost RAM je společně se schematickým principem míchání uveden na obrázku (Obr 19). Na obrázku je znázorněna nádoba, jež je vystavena nízkofrekvenčnímu akustickému poli. Toto pole způsobuje celkový pohyb kapaliny uvnitř nádoby, označovaný jako akustický tok. Tento celkový pohyb zpětně generuje velké množství mikro míchacích zón, ve kterých probíhá další míchání. Tyto zóny se vyskytují v celé nádobě. Při frekvenci 60Hz dochází ke tvorbě mikro oblastí o velikostech 50 μm . Intenzita akustického toku úzce souvisí s umístěním akustického zdroje. Jak již bylo uvedeno, v případě RAM technologie je to na dně nádoby.



Obr. 19 Laboratorní provedení LabRAM II a schématické zobrazení pohybu míchaného materiálu uvnitř nádoby [35]

Výhody: k promísení či promíchání se nevyužívá míchadel. K míchání je možno použít nádobu, která je již přímo určena pro konkrétní výrobek (například hlavice rakety nebo obal počinové nálože). Tím odpadá případné čištění míchací aparatury a následné navýšení

množství nebezpečných odpadů. Z toho plyne zvýšení bezpečnosti lidské obsluhy (snížení kontaktu s výbušninou). Současný objem míchané nádoby je 208 l, což pokryje většinu průmyslových aplikací.

Nevýhody: Případné zvětšování velikosti částic (aglomerace, granulace) se musí provádět až v dalším kroku.

2.4.8 Zhodnocení uvedených metod

Uvedené metody je velmi těžké objektivně porovnávat, neboť každá je jedinečná a vhodná pro výrobu daného typu pyrotechnické složky. Například mísení suchou cestou bez pojiva je výroba pyrotechnické složky v jednom kroku. Tento způsob výroby není časově ani finančně náročný a je vhodný pro přípravu málo citlivých pyrotechnických složek (například pro bengálské ohně). Ovšem nezahrnuje granulaci, takže vyrobená pyrotechnická složka není vhodná pro automatizované navažování a dávkování, neboť nemá vhodné sypné vlastnosti. Také příprava citlivých pyrotechnických složek by u tohoto způsobu výroby byla problematická.

Pro zhodnocení a porovnání uvedených metod uvedených výše, byl použit vážený průměr. Váhové parametry byly voleny s důrazem na kvalitativní parametry pro použití v automotive a vloženy do tabulky 1. Například bezpečnost, opakovatelnost vyrobených dávek, technologická náročnost a podobně. Pro specifické obory je nutné váhové parametry přehodnotit. Hodnoceno bylo následující:

- **Bezpečnost** (ve fázi přípravy i dávkování), hodnotí bezpečnost během přípravy a dávkování, porovnává množství jednotlivých kroků výroby, při kterých může dojít k nehodě.
- **Technologická náročnost**, hodnotí složitost výrobního zařízení
- **Opakovatelnost kvality**, má zajistit, aby se dosahovalo stále stejných výsledků.
- **Energetická náročnost**, spotřeba energií co nejnižší.
- **Časová náročnost**, výroba pyrotechnické složky v co nejkratším čase.
- **Počet jednotlivých výrobních kroků**, hodnotí množství jednotlivých výrobních kroků od nadávkování po aglomeraci. Čím méně jednotlivých kroků, tím lépe.

- **Univerzálnost metody**, hodnotí, jaké typy složí je možné na daném zařízení připravovat.
- **Náročnost na vstupní suroviny**, čím vyšší je požadavek na dobu zachování funkce pyrotechnické složky (trvanlivost), tím čistší suroviny jsou potřeba.
- **Ekologie a pracovní prostředí**, hodnotí, jak daná metoda zatěžuje životní prostředí.

Tab. 1 *porovnání jednotlivých metod přípravy pyrotechnických složí*

Porovnávaný parametr	Váhový parametr	2.4.1 Mísení suchou cestou	2.4.2 Mísení mokrou cestou bez pojiva	2.4.3 Míchání mokrou cestou s pojivem - Odpařovací	2.4.3 Míchání mokrou cestou s pojivem - Srážecí	2.4.4 Míchání za použití ultrazvuku	2.4.5 Sušení ve fluidní vrstvě	2.4.6 Lyofilizace	2.4.7 RAM
Bezpečnost (při přípravě i dávkování)	25%	5	3	3	2	2	4	3	2
Technologická náročnost	10%	1	3	3	3	3	4	4	3
Opakovatelnost kvality	20%	2	1	1	1	5	2	2	1
Energetická náročnost	5%	1	3	4	3	2	5	5	1
Časová náročnost	10%	1	2	4	3	2	4	5	1
Počet jednotlivých výrobních kroků	10%	1	2	2	4	3	3	3	2
Univerzálnost metody	10%	5	3	2	2	3	3	3	2
Náročnost na vstupní suroviny	5%	1	1	2	2	2	1	1	1
Ekologie a pracovní prostředí	5%	1	2	3	3	2	1	1	1
Celkové hodnocení	100%	2,60	2,25	2,50	2,30	2,90	3,15	3,00	1,65
Výsledné pořadí metod	N/A	5	2.	4	3.	6	8	7	1.

Z uvedeného porovnání vychází nejlépe metoda RAM (2.4.7). Tato nová technologie je vhodná pro přípravu většiny pyrotechnických složí v jednom kroku. Pouze pokud je potřeba zvětšování velikosti částic pro účely dalšího zpracování, je třeba zařadit další kroky, kterými jsou granulace a sušení. Naopak mezi nejméně výhodné metody se řadí sušení ve fluidní vrstvě (2.4.5) a lyofilizace (2.4.6), z důvodu časové a energetické náročnosti.

Z větší části se nejedná o sériově vyráběné stroje, ale o zařízení kusová vyráběná na zakázku podle požadavků zákazníka, která vycházejí z výrobního postupu pro danou pyrotechnickou slož. Výroba pyrotechnické složky je většinou dvoustupňová (míchání a následné zvětšování částic), přičemž vlastní vyzrání složky se většinou provádí ručně, tzn. za přítomnosti lidské obsluhy.

Při shrnutí všech výhod a nevýhod u uvedených technologií můžeme dojít k závěru, že jako ideální se jeví příprava pyrotechnické složky v nadbytku kapaliny (spojitá kapalná fáze), která je nehořlavá, její výpary netvoří výbušné směsi se vzduchem a nebude zdraví škodlivá. Také by bylo vhodné sloučit proces míchání a aglomerace do jednoho kroku a to vše bez přítomnosti lidské obsluhy u míchaných nádob.

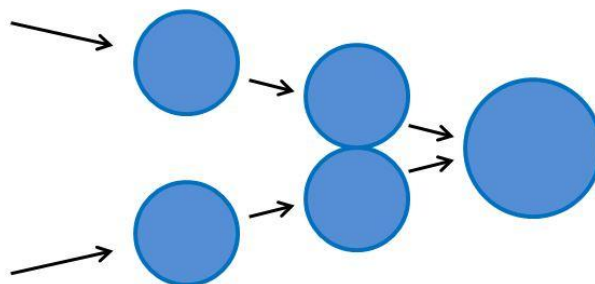
2.5 Aglomerační proces v kapalině bez pojiva

Moderní metody kombinují výše uvedené principy. Jednou z možností je aglomerace částic v kapalně vsádce. Tato metoda se začala v průmyslu využívat poměrně nedávno (konec 80tých let), při zpracování minerálních rud vzácných kovů (zlato, chalkopyrit, wolframit). Vzhledem k jejich ceně je třeba využít i jemné podíly, které by jinak byly ztraceny v odpadních vodách [36].

Principem metody je využití emulzifikace dvou nemísitelných kapalin, kdy k aglomeraci částic budoucí slože dochází pouze v jedné kapalně fázi. Při emulzifikaci jsou kapky jedné kapalně fáze rozmíchány v druhé kapalně fázi a pomocí vhodných emulzifikačních činidel je udržována stabilita kapek [19]. Pokud jsou ve spojitě kapalně fázi rozptýlené jemné pevné částice, mohou za vhodných podmínek přejít do druhé kapalně fáze. Obecně platí, že polární částice budou přecházet do polárního rozpouštědla a nepolární do nepolárního.

2.5.1 Vznik a stabilizace emulzí

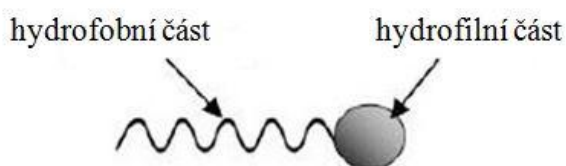
Emulze je směs dvou a více kapalných látek, které se samovolně nesměšují. Obvykle se připravuje mechanickým rozptýlením jedné kapaliny ve druhé a tento proces se nazývá emulzifikace. Kapaliny obecně se snaží zaujmout co nejmenší povrch. Pokud jsou v jedné nádobě dvě nemísitelné kapalně fáze, snaží se díky povrchovým silám oddělit. V případě organické a vodné fáze nakonec dojde k úplnému oddělení obou fází, kdy ve spodní části nádoby bude kapalina s vyšší hustotou. Vlivem intenzivního míchání (dodání energie například za pomoci míchadel, koloidních mlýnů, protřepávání, ultrazvuku, atd.) dochází ke vzniku malých kapek jedné fáze ve druhé. Velikost těchto kapek je závislá především na typu zvoleného míchacího zařízení, případně na rychlosti otáček. Během míchání (fyzické srážky mezi kapkami) nebo po ukončení míchání, může dojít k nežádoucí koalescenci. Koalescence je spojování menších kapek ve větší (Obr. 20). Dochází k ní proto, že větší kapky mají menší povrch, což je termodynamicky výhodnější [37]. V tomto případě jsou povrchové síly větší než hydrodynamické. K zabránění koalescence se používají různá činidla, nejčastěji povrchově aktivní látky (surfaktanty).



Obr. 20 princip koalescence, spojování větších kapek ve větší

2.5.2 Charakterizace surfaktantů

Povrchově aktivní látky, zkráceně surfaktanty (surface-active agent, tenzidy) jsou látky, jež mají schopnost adsorbovat se na fázovém rozhraní (kapalina/kapalina, kapalina/plyn a kapalina/pevná látka) a tím významně snižovat vzájemné mezifázové (povrchové) napětí. (Povrchové napětí je výsledkem nerovnováhy přitažlivých sil působících na jednotlivé molekuly kapaliny, které tvoří její povrchovou vrstvu. Značí se „ σ “ a jednotky jsou N/m. Ovšem v praxi se používají jednotky mnohonásobně menší, tedy mN/m. Například voda při laboratorní teplotě má povrchové napětí 72,75 mN/m [38]. V dnešní době se vyskytují téměř kdekoli, od čistících prostředků a mýdel, v kosmetických prostředcích, v potravinářství a mnoha dalších odvětvích. Molekuly těchto látek mají amfipatickou strukturu [38], což znamená, že jsou tvořeny ze dvou částí – polární a nepolární. Na fázovém rozhraní se polární část orientuje do polárního prostředí a naopak nepolární část do nepolárního prostředí. V případě vodných roztoků je polární, hydrofilní část („head“) tvořena kromě molekul uhlíku a vodíku i molekulami dusíku, síry nebo kyslíku. Naopak nepolární část tvoří delší uhlíkatý řetězec („tail“) a orientuje se do hydrofobního prostředí, což jsou nejčastěji organické kapaliny nebo plynná fáze (Obr. 21).



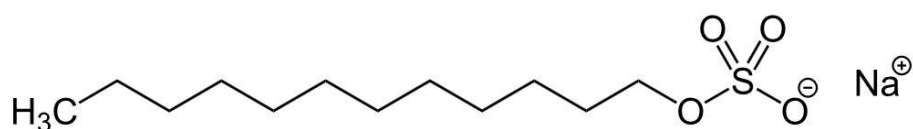
Obr. 21 zjednodušené schéma molekuly surfaktantu [39]

Na základě typu hydrofilní části molekuly můžeme surfaktanty rozdělit na:

- ionické:
 - anionické: hydrofilní část má negativní náboj
 - kationické: hydrofilní část má kladný náboj
 - amfoterní: hydrofilní část nese oba náboje
- neionické: - hydrofobní část nemá žádný náboj

Nejpoužívanější skupinou jsou neionické (50%) a anionické (40%) surfaktanty, kationické z důvodu jejich vysoké ceny méně (cca 8%) a nejméně amfoterní (cca 2%) [40]. Vhodnými kombinacemi těchto typů můžeme nakonec zvolit směs, jež má námi požadované vlastnosti. Ionické surfaktanty se používají všude tam, kde se vyskytují polární rozpouštědla.

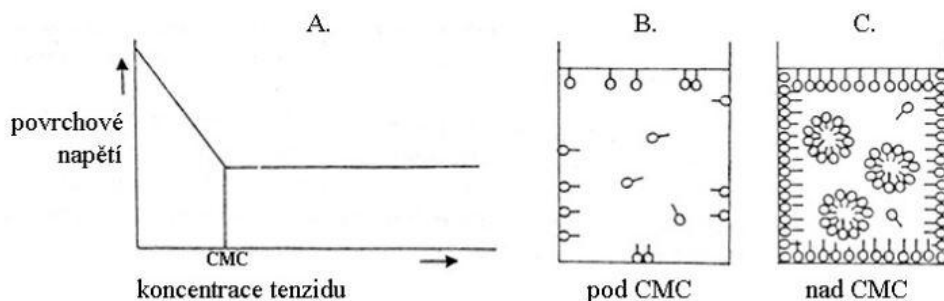
Mezi anionické surfaktanty například patří sírany organických kyselin, soli kyseliny sulfonové a estery kyseliny fosforečné. K této skupině se řadí i jeden z nejznámějších a světově nejstudovanějších surfaktantů a tím je dodecylsírany sodný (SDS, sodium dodecyl sulfate, laurylsírany sodný) [38]. Jedná se o malou molekulu (řetězec 12 uhlíků), která snadno difunduje kapalinou k fázovému rozhraní (Obr 22). Kritická micelární koncentrace SDS je 9 mmol/l a odpovídající povrchové napětí 30 mN/m [43]. Tento typ surfaktantu je levný, dobře dostupný a pro snížení povrchového napětí jej není třeba velké množství. Pokud budou v roztoku přítomny kladně nabití ionty (například kovy), bude docházet ke vzniku elektrické dvojvrstvy a SDS se záporným nábojem nebude odpuzováno.



Obr. 22 molekula SDS [42]

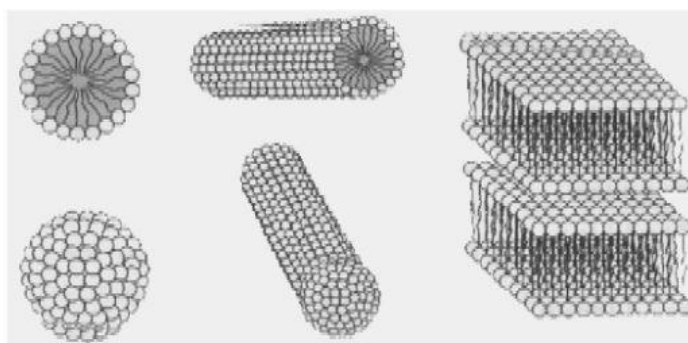
Vytvoříme-li slabý roztok surfaktantu a jeho koncentrace v roztoku bude postupně navyšována, budou se z počátku jeho molekuly vyskytovat samostatně a adsorbovat se na fázovém rozhraní. Povrchové napětí se bude prudce snižovat. Ovšem od určité koncentrace, jež se nazývá kritická micelární koncentrace (CMC, Critical Micelle Concentration), se další dodané jednotlivé molekuly začnou spojovat ve větší celky zvané micely, zatímco koncentrace samostatných molekul zůstává konstantní (Obr. 23). Tato koncentrace je poměrně nízká a běžně se pohybuje v rozmezí 10^{-5} – 10^{-3} mol/dm³ podle typu surfaktantu [39]. Rozpustnost některých surfaktantů je za běžných teplot nedostatečná pro dosažení jejich CMC, proto je nutné zvýšit teplotu roztoku, ve kterém je látka obsažena a tím i její

rozpustnost. Teplota, během které se rozpustnost surfaktantu zvýší natolik, že dojde ke tvorbě micel, tedy že surfaktant dosáhne hranice CMC, se nazývá „Krafftova teplota“ nebo též „Krafftův bod“ T_k [43].



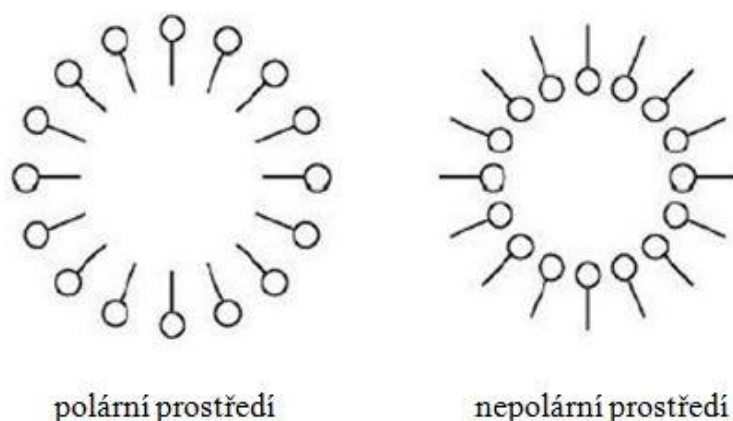
Obr. 23 A) změna povrchového napětí v závislosti na koncentraci surfaktantu, B) roztok surfaktantu pod CMC, C) roztok surfaktantu nad CMC [43]

Micely, jež se začnou tvořit při překročení CMC, jsou koloidní částice kulovitého tvaru. Jejich poloměr je přibližně roven délce molekuly [38]. Pokud se bude koncentrace surfaktantu v roztoku nadále zvětšovat, začne se zvětšovat i velikost micel. Uhlovodíkové řetězce molekul se mezi sebou začnou orientovat rovnoběžně a dochází ke vzniku tzv. válcových micel. Při dalším zvyšování koncentrace vznikají micely laminární (Obr. 24). Dostatečně koncentrované roztoky mohou v důsledku tvorby laminárních micel přecházet v gel [39]. Tvar a velikost micel jsou ovlivněny geometrií obou skupin (lioofilní i liofobní), vlastností roztoku (například koncentrací surfaktantu, teplotou, pH) a také vzájemným působením sil mezi molekulami surfaktantu [44].



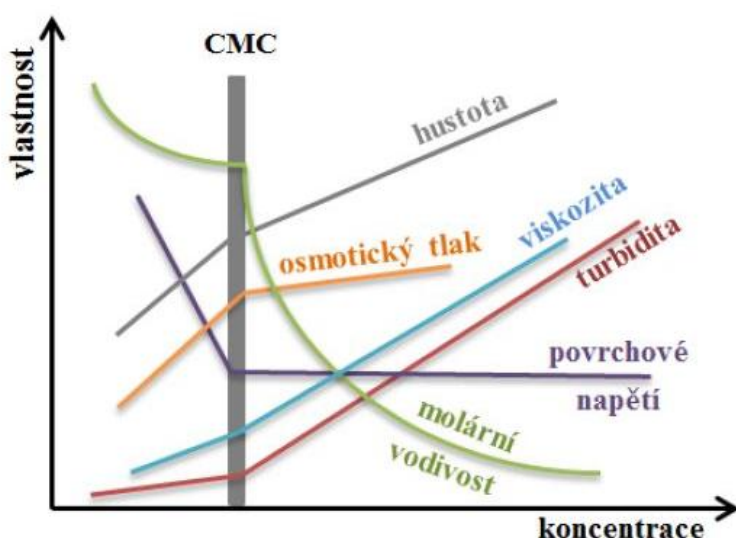
Obr. 24 příklad kulové, válcové a laminární micely [43]

Povrch micely je tvořen strukturami, jejichž interakce s rozpouštědlem je energeticky výhodná, a vnitřní část strukturami, jejichž interakce s rozpouštědlem je nevýhodná. Ve vodném prostředí je tedy povrch micely hydrofilní a vnitřní části hydrofobní. V nepolárním prostředí se mohou tvořit tzv. reversní micely s obráceným uspořádáním polárních a nepolárních částí. Obě uspořádání micel jsou na obrázku (Obr. 25). Počet molekul surfaktantu tvořících micelu udává tzv. „Asociační číslo N“. Nejčastěji se pohybuje v rozmezí 50-150, ovšem u reverzních micel je jejich počet průměrně desetkrát menší a zpravidla nepřesáhne 10 [43].



Obr. 25 micela v polárním prostředí a reversní micela v nepolárním prostředí [43]

Kritická micelární koncentrace je jednou z důležitých vlastností roztoků surfaktantů, neboť se po jejím dosažení výrazně mění některé fyzikálně-chemické vlastnosti roztoků. Jak je vidět z obrázku (Obr. 26), největších změn je dosaženo u povrchového napětí a osmotického tlaku.



Obr. 26 změna fyzikálně-chemických vlastností roztoku surfaktantu při překročení CMC [43]

Pro některé aplikace se používají i nanočástice [45]. Ty se adsorbují na fázové rozhraní a brání koalescenci. Jedním z často používaných materiálů je oxid křemičitý. Ve směsi s povrchově aktivními látkami se vzájemně doplňují. Při zvyšování koncentrace surfaktantu dochází k postupnému vytěsnění nanočástic z fázového rozhraní.

2.5.3 Tvorba aglomerátů v kapalině

Jak bylo uvedeno na začátku této kapitoly (2.5), metoda aglomerace pevných částic z kapaliny byla vyvinuta z důvodu zabránění ztráty jemných podílů drahých kovů vypouštěných v odpadních vodách. Díky aglomeračnímu procesu v kapalině je možné tyto částice zachytit a použít k dalšímu zpracování. Principem metody je využití emulzifikace dvou nemísitelných kapalin, kdy k aglomeraci částic směsi dochází pouze v jedné kapalně fázi. Při emulzifikaci jsou kapky jedné kapalně fáze rozmíchány v druhé kapalně fázi a pomocí vhodných emulzifikačních činidel je udržována stabilita kapek [19]. Pokud jsou ve spojitě kapalně fázi rozptýlené jemné pevné částice, mohou za vhodných podmínek přejít do druhé kapalně fáze. Obecně platí, že polární částice budou přecházet do polárního rozpouštědla a nepochybně do nepochybně.

Pro tvorbu aglomerátů v kapalině je využíváno dvou rozdílných kapalin. První kapalinou je tzv. spojitá kapalně fáze, to znamená kapalina, ve které jsou rozmíchány jemné částice. Druhá kapalina je tzv. vazací (pojme a váže pevné částice) a její kapky jsou rozmíchány ve spojitě fázi. Aby proces přechodu pevných částic z jedné kapalně fáze do druhé kapalně fáze proběhl, je podle Semakiny [36] nutné, aby byl povrch částic a tzv. vazebné kapaliny stejné polarity, ale spojitá kapalně fáze (kapalina, ve které se rozptýlené pevné částice nacházejí) polarity opačné. Vazebnou kapalinou je buď vodný roztok surfaktantu (pro polární částice) nebo organické rozpouštědlo (pro nepochybně částice).

Výrobní proces aglomerace v kapalině zahrnuje následující kroky:

1. Rozmíchání (tvorba suspenze) polárního práškového materiálu v nepochybně kapalině
2. Rozdispergování vazebné polární kapaliny do nepochybně
3. Hydrodynamický vliv míchadla a formování aglomerátů ve vazebné kapalině
4. Růst a zhutňování granulí

Při dávkování polární vazebné kapaliny do suspenze nepolární kapaliny a polárního práškového materiálu, nastává přestup polárních pevných částic do polární kapaliny. Přestup částic mezi jednotlivými kapalinami je snazší, pokud vazebná kapalina obsahuje i určité množství surfaktantu. Ten snižuje vzájemné mezifázové napětí mezi kapalinami, usnadňuje smáčení pevných částic při přechodu mezi fázemi a jeho vhodný typ (anionický, kationický) může přechod částic také ulehčit. Po přechodu částic do vazebné kapaliny nastává formování aglomerátu za pomoci energie dodané míchadlem. Tato energie musí být tak velká, aby udržela všechen rozptýlený materiál ve vznosu a aby nedocházelo ke koalescenci kapek vazací kapaliny. Podle zvoleného typu míchadla, které definuje proudění kapaliny (axiální, radiální), nastává pohyb ještě nezhutněných aglomerátů uvnitř nádoby. Vlivem rotace kapaliny a odstředivých sil jsou částice unášeny podél stěny nádoby a tím dochází k formování a zhutňování aglomerátů.

Velikost výsledných aglomerátů je závislá na otáčkách míchadla (se snižující se rychlostí se zvětšuje velikost aglomerátů) a na velikosti a množství pevných částic (čím menší částice, tím užší distribuce velikosti jednotlivých aglomerátů). Dále je důležité, aby hustota výsledných aglomerátů byla vyšší než hustota spojitě kapalně fáze [36]. Je to z důvodu snazšího oddělení aglomerátů od kapalně fáze po ukončení míchání. Aglomeráty při dodržení této podmínky po ukončení míchání klesnou ke dnu nádoby.

Podle Semakiny [36] jsou optimální podmínky pro aglomeraci v kapalině následující:

- rychlost otáček míchadla je od 1 000 do 1 500 ot/min
- doba aglomerace je od 30 s do 2 min
- poměr spojitě kapalně fáze a vazací kapaliny je od 0,3 do 0,9 hmotnostních procent
- poměr mezi pevnými částicemi a vazebnou kapalinou je od 3 do 12 hmotnostních procent

2.5.4 Obecný postup volby chemických látek systému

Jak již bylo uvedeno, aby bylo možno tvořit aglomeráty v kapalině, je třeba nastavit vhodný postup výběru chemických látek celého procesu:

- 1) vybrat chemické látky, které chceme aglomerovat
- 2) podle polaritý látek vybrat vhodnou vazebnou kapalinu (polární nebo nepolární)
- 3) na základě volby vazebné kapaliny vybrat vhodnou kapalinu pro rozmíchání práškových látek (polární nebo nepolární)

ad1) Základní složky pyrotechnických složí, jsou palivo a oxidovadlo. Pro ověření postupu tedy byla zvolena rozšířená pyrotechnická slož, ve které oxidovadlo tvoří chloristan draselný a palivo pyrotechnický hliník. Je třeba zjistit, zda mají obě složky stejnou polaritu, tedy že palivo i oxidovadlo jsou buď chemickou látkou polární nebo nepolární. V případě oxidovadla se dá ve většině případů posuzovat podle jeho rozpustnosti. Obecné pravidlo uvádí, že podobné se rozpouští v podobném. Chloristan draselný je látka rozpustná ve vodě. Jeho rozpustnost je sice nízká, při 20°C je to pouze 1,7g ve 100g vody [2], ale i takto malá rozpustnost jej řadí mezi látky ve vodě rozpustné, tzn. polární. Další možností určit, jestli se jedná o látku polární či nepolární, je odečíst elektronegativity jednotlivých prvků molekuly z periodických tabulek, spočítat jejich rozdíl a tím určit polaritu chemické vazby (takto jednoduše to lze jen u dvouprvkových molekul). Podle výsledku se bude jednat buďto o vazbu nepolární (rozdíl elektronegativit je menší než 0,4), vazbu polární (rozdíl elektronegativit je v rozmezí 0,4 až 1,7) a iontovou (rozdíl elektronegativit je větší než 1,7). Obecně platí, že polarita je závislá na dipólovém momentu molekuly (symetrii molekuly). V případě molekul, jež jsou tvořeny třemi a více prvky, je určení vazby složitější a je plně výjimek závislých například na natočení jednotlivých atomů v molekule. Předpovídání geometrie molekul se zabývá teorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) [46]. To už je mimo rozsah této práce. Pro základní určení, zda je či není chemická látka vhodná pro tuto aplikaci je zjištění, v jakém rozpouštědle a jak moc se rozpouští. Ve vodě jsou například rozpustné ionty ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- a další.

V případě práškových kovů je situace jednodušší. Kovy disponují tzv. kovovou vazbou. Tato vazba je popisována různými teoriemi. V jedné se uvádí, že kationty kovu jsou pevně vázány mřížkou, zatímco elektrony nejsou vázány k jednotlivým atomům a volně se mezi nimi pohybují jako tzv. elektronový plyn. Díky tomuto volně se pohybujícímu elektronovému plynu mohou kovy vést elektrický proud [47] a je tím prokázána i jejich polarita.

Z uvedeného tedy plyne, že jak chloristan draselný, tak hliník jsou polární látky a je možno přejít k volbě vazebné kapaliny.

ad2) Volba vazebné kapaliny tedy závisí na polaritě práškových materiálů, které se budou aglomerovat. Zvolená směs má obě složky polární tzn., že i vazebná kapalina musí být polární. Jako ideální vazebná kapalina je v tomto případě voda. Toto polární rozpouštědlo má hustotu 1 000,0 kg/m³, není zdraví škodlivé, není hořlavé a jeho výpary netvoří se vzduchem výbušnou směs.

ad3) Volba tzv. spojitě kapalně fáze pro rozmíchání vstupních materiálů. Pevné částice připravené pro aglomeraci i vazebná kapalina jsou polární, z toho plyne, že spojitá kapalná fáze použitá pro rozmíchání pevných částic musí být polarity opačné, tedy nepolární. Nepolární rozpouštědlo [48] je tvořeno atomy prvků, jejichž vazby mají podobné hodnoty elektronegativit (převážně C a H). Společný elektronový pár není přitahován k jednomu z atomů, nevzniká žádný nebo minimální náboj a rozpouštědlo v konečném důsledku není polární. Mezi nepolární rozpouštědla se řadí například pentan, hexan, benzen a toluen.

Polaritu rozpouštědla je možné určit podle tzv. indexu polarity rozpouštědla P' . Index polarity je míra relativní polarity rozpouštědla [49]. Čím vyšší je hodnota indexu polarity, tím je dané rozpouštědlo polárnější. Nejvyšší hodnotu polarity má voda ($P'=9$), naopak nejnižší má hexan ($P'=0,0$). Jiné hodnocení polarity rozpouštědel může být podle hodnoty $E_T(30)$ [kcal/mol]. Vybraná rozpouštědla jsou seřazena podle indexu polarity P' a $E_T(30)$ v tabulce 2.

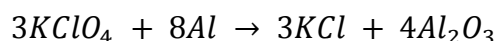
Tab. 2 vybraná rozpouštědla seřazená podle indexu polarity

Název rozpouštědla	Index polarity P'	Hodnota $E_T(30)$ (kcal/mol)
hexan	0,0	31,0
tetrachloretylen	0,0	32,1
toluen	2,3	33,9
nitrobenzen	4,5	41,2
etanol	5,2	51,9
aceton	5,4	42,2
metanol	6,6	55,4
voda	9,0	63,1

Ideální rozpouštědlo pro aglomeraci pyrotechnické složky v kapalině je nepolární, nehořlavé a ve vodě nerozpustné. Jeho výpary by neměly tvořit se vzduchem výbušnou koncentraci. Tuto definici splňuje tetrachloretylen (C₂Cl₄).

2.5.5 Výpočet velikosti aglomerátu

Při charakterizaci mechanických vlastností práškových materiálů se uvádí [50], že optimální velikost částic pro zachování sypaných vlastností látky je kolem 250 μm. Při snižování částic až k 75 μm, se sypanost postupně snižuje a pod tuto velikost částic se stává problematickou. Aby se výsledná velikost aglomerátů blížila 200 μm, je třeba vytvořit kapku vazací tekutiny o velikosti přibližně 50 μm. Pokud budou do kapky vazací tekutiny vtaženy pevné částice, zvětší se objem celého aglomerátu. Tento proces se bude opakovat, dokud bude kapka vazací kapaliny schopna pojmout další pevné částice. Pro výpočet byla použita navržená metodika [20] a výpočetní software MAPLE. Surovinu pro ověření společně tvoří směs, ve které oxidovadlo tvoří chloristan draselný a palivo pyrotechnický hliník.



Ve stechiometrickém poměru vychází na 100g směsi 65,8g KClO₄ a 34,2g Al. Pro laboratorní přípravu je sníženo množství připravované směsi na 25g. Jednotlivé navážky tedy jsou 16,45g KClO₄ a 8,55g Al.

Jako vhodné emulzifikační činidlo je vybrán surfaktant SDS rozpuštěný v destilované vodě. Polární část molekuly tohoto anionického surfaktantu zabírá plochu o velikosti 74,8 Å² (1Å=0,1nm) a jeho molekulová hmotnost je 288,378 g/mol (58). Pro výpočet velikosti aglomerátů tedy platí následující [52]:

vstupní hodnoty pro výpočet velikosti aglomerátu		
voda A	hliník B	chloristan draselný C
$m_A = 0,006 \text{ kg (6,0 ml)}$	$m_B = 0,00855 \text{ kg}$	$m_C = 0,01645 \text{ kg (6,0 ml)}$
$M_A = 18 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$	$M_B = 26,9815 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$	$M_C = 138,55 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$
$\rho_A = 1000 \text{ kg/m}^3$	$\rho_B = 2702 \text{ kg/m}^3$	$\rho_C = 2520 \text{ kg/m}^3$

V první části je třeba spočítat hmotnostní zlomky jednotlivých prvků zastoupených v aglomerátu, součet jednotlivých hmotnostních zlomků je roven jedné:

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C} = 0,19355$$

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + m_C} = 0,27581$$

$$w_C = 1 - w_B - w_A = 0,53064$$

Dále je třeba spočítat hmotnost všech částic tvořící aglomeráty, průměrnou molární hmotnost aglomerátu a jeho průměrnou hustotu:

$$m = m_A + m_B + m_C = 0,031 \text{ kg}$$

$$M_{solid} = \left(\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B} + \frac{w_C}{M_C} \right)^{-1} = 0,04032 \text{ kg/mol}$$

$$\rho_{solid} = \left(\frac{w_A}{\rho_A} + \frac{w_B}{\rho_B} + \frac{w_C}{\rho_C} \right)^{-1} = 1975,51 \text{ kg/m}^3$$

Pro výpočet velikosti aglomerátu (odhad) je třeba zvolit jednak velikost aglomerátu a také jeho porozitu. Porozita je faktor, který ovlivňuje vnitřní i vnější plochu částice. Číslo jedna je zvoleno, pokud jsou částice kulaté a neporézní, v opačném případě je voleno číslo nižší. Velikost aglomerátu (kapky) byla určena na 50 μm (dg) a odhad porozity aglomerátu 0,7(eps).

$$dg = 0,000050 \text{ m}$$

$$eps = 0,7$$

Je znám průměr částice (kapky) tak je možné spočítat její objem (V_g):

$$V_g = \frac{1}{6} \cdot 3,1415 \cdot 0,000050^3 = 6,544792 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$$

Pokud je znám objem jedné částice, mohu spočítat její hmotnost (m_g) a její plochu (A_g):

$$m_g = V_g \cdot \rho_{solid} = 1,2929 \cdot 10^{-10} \text{ kg/m}^3$$

$$A_g = \frac{1}{eps} \cdot 3,1415 \cdot d_g^2 = 1,12196 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$$

Pokud je známa hmotnost a plocha jednoho aglomerátu, je možno spočítat počet (N_g) a plochu (A) všech aglomerátů:

$$N_g = \frac{m}{m_g} = 2,3977 \cdot 10^8$$

$$A = N_g \cdot A_g = 2,6901 \text{ m}^2$$

V dalším kroku je třeba vypočítat počet molekul SDS potřebných k pokrytí povrchu všech aglomerátů (N_{SDS}), tuto hodnotu přepočítat na molární množství (n_{SDS}) a na hmotnost SDS v roztoku (m_{SDS}).

$$N_{SDS} = \frac{A}{A_{SDS}} = 3,5964 \cdot 10^{18} \text{ molekul SDS}$$

$$n_{SDS} = \frac{N_{SDS}}{6,022 \cdot 10^{18}} = 0,00000597 \text{ mol}$$

$$m_{SDS} = n_{SDS} \cdot m_{SDS} = 0,000001721 \text{ kg}$$

Nakonec zbývá vypočítat hmotnostní procento SDS v roztoku (6,0ml H₂O):

$$w_{SDS} = \frac{m_{SDS}}{m_A + m_{SDS}} \cdot 100 = 0,02867$$

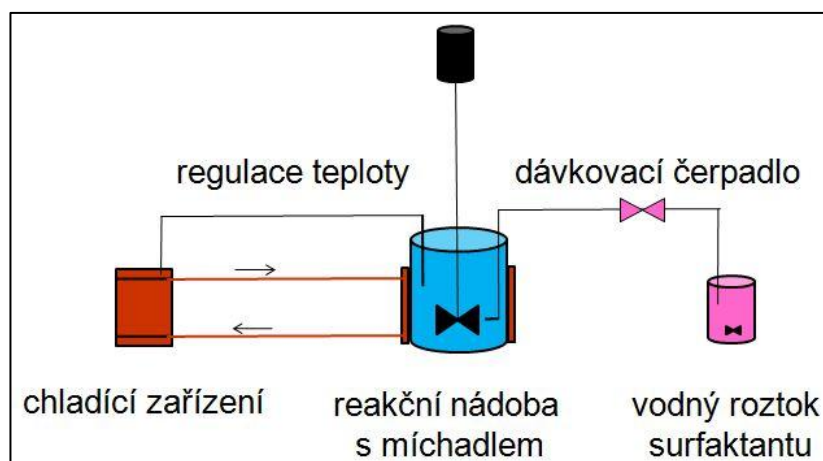
Z uvedeného vyplývá, že pro tvorbu aglomerátů o odhadované velikosti 200μm je nutné připravit vodný roztok surfaktantu o koncentraci 0,029% SDS.

3 PRAKTICKÁ ČÁST

V této části je podrobně popsána navržená testovací aparatura, na které byla ověřena aglomerace pyrotechnické složky. Dále je uveden soupis látek použitých při testech. V závěru této části práce jsou v článku navržené podmínky (2.5.3) ověřeny testem. Na základě jeho vyhodnocení jsou navrženy další testy, které ověří vliv jednotlivých podmínek.

3.1.1 Popis aparatury

Pro aglomeraci pyrotechnické složky v kapalině byla sestavena testovací aparatura. V základu je tvořena kádinkou o objemu 400ml, křížovým míchadlem upevněným do hřídelové míchačky a přesným dávkovacím čerpadlem. Vzhledem k tomu, že se v kádince pracuje s těkavým rozpouštědlem (tetrachloretylen), je kádinka chlazená. Celá aparatura je na obrázku 27.



Obr. 27 aparatura pro aglomeraci pyrotechnické složky v kapalině

Seznam laboratorního testového vybavení je následující:

- hřídelová míchačka Heidolph Hei-TORQUE 200
- křížové míchadlo v poměru 1:3 k průměru nádoby
- magnetické míchadlo Heidolph Hei-End 0-2000 ot/min
- laboratorní stojan s držáky
- kádinka 150 ml pro roztok surfaktantu
- kádinka 400 ml pro aglomeraci
- chladicí zařízení Julabo F32 s příslušenstvím
- krystalizační miska pro chlazení
- měděná spirála s příslušenstvím pro chlazení
- precizní dávkovací zařízení Metrohm Dosino 800
- silikonové hadičky pro dávkování

- přesné laboratorní váhy Mettler Toledo AB104
- filtrační papír
- keramické a nerezové lžíce
- plastová pipeta
- nerezová jehla pro dávkování roztoku

Míchadlo slouží k dispergaci předložených práškových materiálů v kapalině. Dávkovací čerpadlo dodává roztok surfaktantu k lopatkám míchadla a chlazení aparatury snižuje odpar spojitě kapalně fáze ze systému.

3.1.2 Suroviny použité pro testování

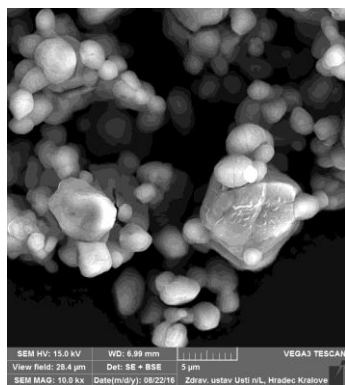
Pro ověření konceptu a následné další testy jsou použity suroviny (paliva a oxidovadla) běžně používané v pyrotechnických složích. Z oxidovadel je testován chloristan draselný, dusičnan draselný a oxid železitý. Testovaná paliva jsou práškový hliník pyrotechnický (TH Dunkel), dále křemík, slitina ferosilikochrom (FeSiCr) a zirkonium. Rozložení distribuce částic jednotlivých surovin je v tabulce 3 a tvar částic surovin je na obrázku 28.

Tab. 3 charakterizace distribuce velikosti částic použitých surovin

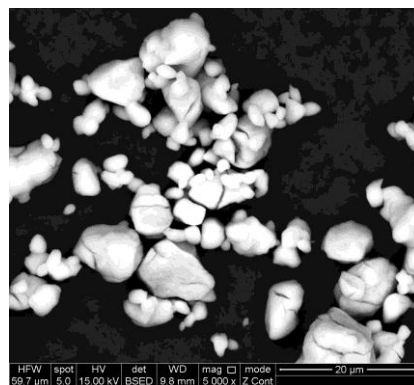
charakterizace distribuce velikosti částic látek použitých při testu			
surovina / velikost částic	D ₁₀ [μm]	D ₅₀ [μm]	D ₉₀ [μm]
chloristan draselný	2,41	4,68	8,55
dusičnan draselný	8,63	12,5	19,5
oxid železitý	0,26	1,25	13,9
hliník (TH Dunkel)	1,61	12,3	49,9
křemík	1,77	6,39	12,9
ferosilikochrom	1,14	3,52	6,81
zirkonium	2,18	6,26	12,5

Jako spojitá kapalná fáze sloužící pro rozmíchání práškového materiálu byl zvolen tetrachloretylen. Jedná se o nepolární nehořlavou kapalinu s hustotou 1,6 kg/l.

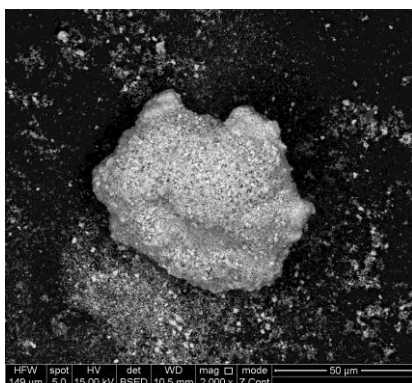
Vázací kapalina je tvořena roztokem destilované vody a práškového surfaktantu SDS (sodium dodecyl sulfát). SDS je prášek bílé barvy, dobře rozpustný ve vodě.



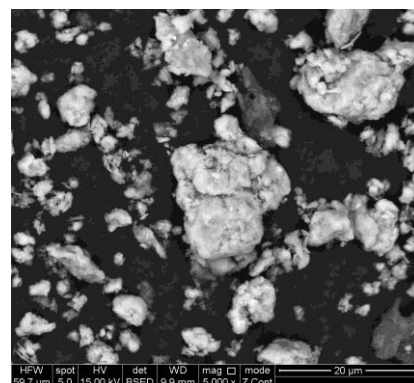
chloristan draselný



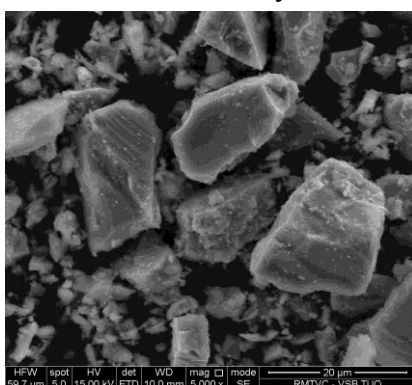
dušičnan draselný



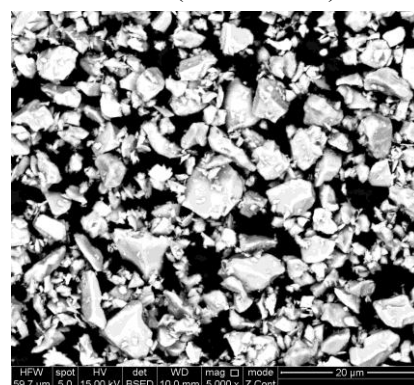
oxid železitý



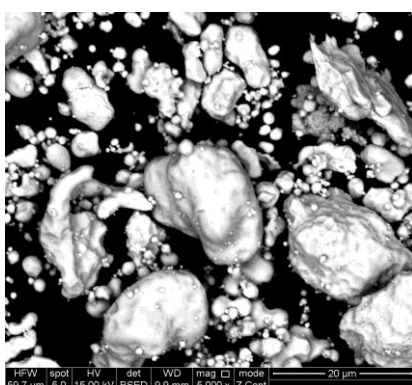
hliník (TH Dunkel)



křemík



ferrosilikochrom



zirkonium

Obr. 28 tvar částic surovin nasnímané SEM

3.1.3 Navážky surovin a podmínky ověřovacího testu

Na základě podmínek uvedených pro tvorbu aglomerátů v kapalině budou pro první test aglomerace dvousložkové pyrotechnické slože použity navážky vstupních surovin uvedené v tabulce 4. Šedě podbarvené položky jsou konstantní pro všechny testy. Tetrachloretylen je během procesu aglomerace ochlazován na 15°C, aby se omezil jeho odpar. Pro přípravu roztoku surfaktantu (vázací kapaliny) bude použita destilovaná voda a surfaktant SDS. Čas míchání po ukončení dávkování roztoku surfaktantu je také konstantní. Tento časový interval je potřebný pro zajištění „reakce“ veškeré vázací kapaliny s rozmíchaným práškovým materiálem. Otáčky míchadla po ukončení dávkování jsou stejné jako během dávkování roztoku surfaktantu, aby bylo možno lépe posuzovat jejich případný vliv.

Tab. 4 *tabulka navážek vstupních surovin*

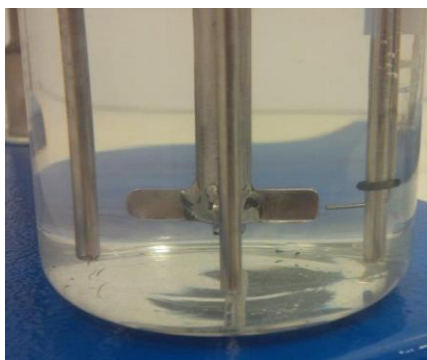
navážky vstupních surovin pro pyrotechnickou slož Al/KClO₄	
vstupní suroviny	množství
chloristan draselný [g]	16,45
hliník pyrotechnický (TH dunkel) [g]	8,55
tetrachloretylen [ml]	160
vodný roztok surfaktantu 0,029% [ml]	2,5

Pro aglomeraci pyrotechnické slože v kapalině budou použity podmínky v tabulce 5. Také zde jsou šedě podbarvené položky pevně dané.

Tab. 5 *podmínky přípravy pyrotechnické slože*

podmínky pilotního testu	
proces	specifikace
rozmíchání vstupních materiálů [min]	2
rychlost otáček míchadla [ot/min]	1000
rychlost dávkování roztoku surf. [ml/min]	1,25
doba dávkování roztoku surf. [min]	2,0
rychlost otáček míchadla [ot/min]	1200
čas míchání po ukončení dávkování [min]	2
rychlost otáček míchadla [ot/min]	1200
teplota tetrachlorethylenu [°C]	15
teplota v laboratoři [°C]	20

Nejprve bylo do kádinky o objemu 400 ml předloženo 160 ml tetrachloretylenu a bylo zapnuto chlazení i míchání na nízké otáčky (500 ot/min), aby se jeho teplota ustálila na 15°C. Následně bylo na laboratorních vahách naváženo 16,45g chloristanu draselného a 8,55 g hliníku a také předloženo za stálého míchání do kádinky k tetrachloretylenu. Roztok surfaktantu byl připraven v množství 100ml a umístěn v kádince na magnetické míchadlo. Rychlost jeho dávkování i nadávkované množství bylo řízeno za pomoci dávkovacího zařízení Dosino 800. Vzhledem k nízké koncentraci bylo nutno tento roztok neustále míchat, aby byla zajištěná konstantní koncentrace roztoku a nedocházelo k přichycování molekul surfaktantu na jednotlivých povrchových rozhraních. Aby bylo zajištěno dokonalé rozmíchání vstupních surovin a nedocházelo ke tvorbě středového víru, byl vytvořen držák se čtyřmi narážkami. K jedné z těchto narážek je přichycena i dávkovací jehla (Obr. 29).



Obr. 29 detail míchadla, narážek a dávkovací jehly

Po uplynutí dvouminutového intervalu potřebného pro dokonalé rozmíchání vstupních surovin byly otáčky zvýšeny na 1200 ot/min a bylo započato dávkování vodného roztoku surfaktantu. Během dávkování prvního 0,5 ml nebyla patrna žádná změna. Poté začaly být v suspenzi patrné drobné hrudky. Jejich počet se zvětšoval a při ukončení dávkování roztoku měla míchaná suspenze charakter sraženiny (Obr. 30).



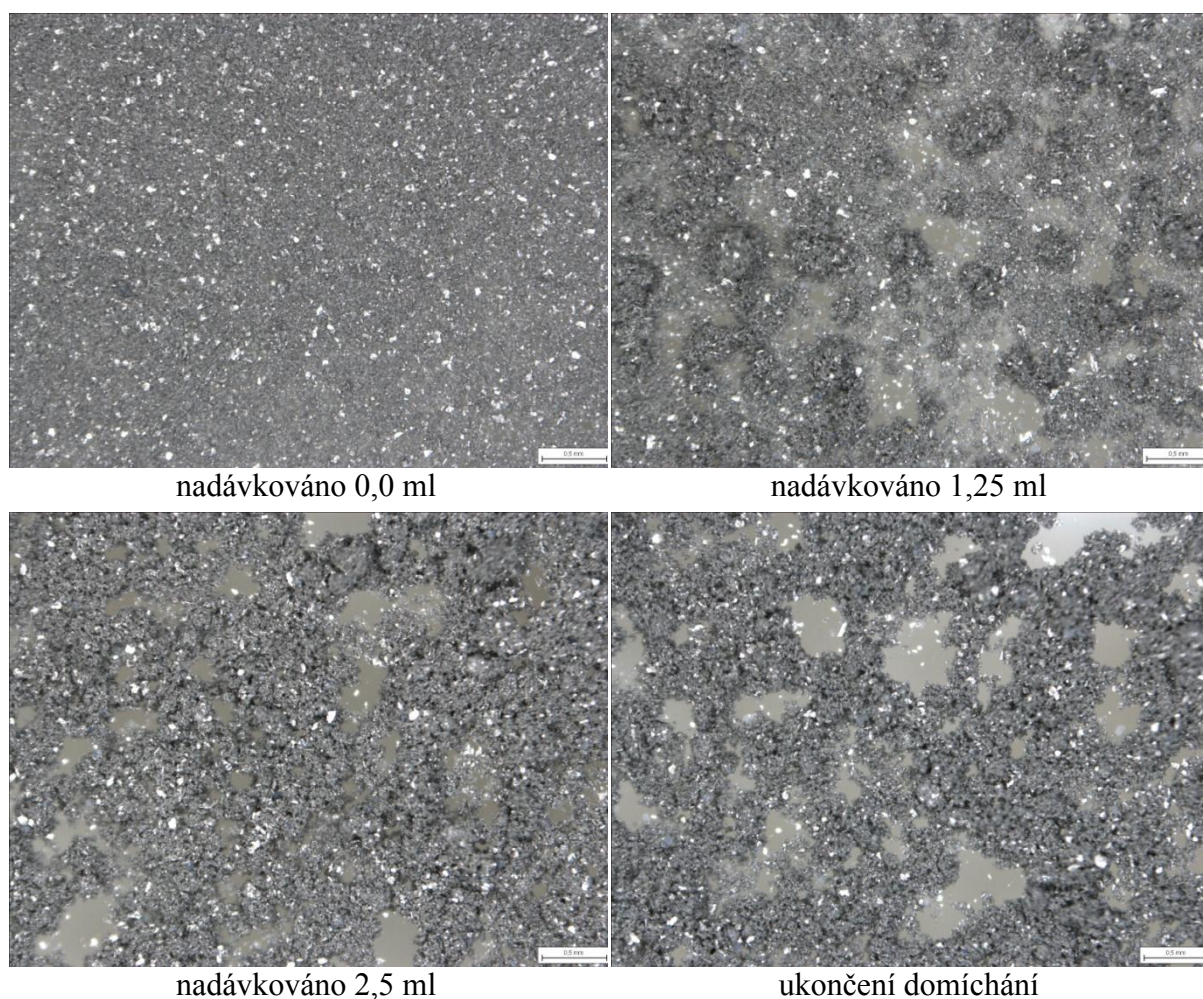
Obr. 30 míchaná suspenze při ukončení dávkování roztoku surfaktantu

Po uplynutí doby potřebné pro domíchání směsi bylo míchadlo vypnuto a směs sedimentovala přibližně během 20 vteřin (Obr. 31). Na hladině nebyly patrné žádné zbytky po vodném roztoku surfaktantu. Z pilotního testu tedy plyne, že všechny částice přešly z nepolárního tetrachloretylenu do polárního vodného roztoku surfaktantu. Vytvořená směs byla zfiltrována přes filtrační papír a vysušena v peci při 60°C.



Obr. 31 usazené částice na dně nádoby po ukončení míchání

V průběhu dávkování vodného roztoku byly odebírány vzorky tak, aby bylo možno pozorovat změny, které v průběhu aglomerace nastanou. Vzorky byly odebírány plastovou pipetkou a připravovány přímo na mikroskopická sklíčka. Tyto pak byly analyzovány pod optickým mikroskopem vybaveným kamerou pro snímání obrazu. Vzorky byly odebrány před začátkem dávkování, při nadávkování 1,25ml a 2,5ml vodného roztoku a při ukončení domíchání. Fotografie těchto vzorků jsou na obrázku 32.



Obr. 32 změny suspenze během dávkování roztoku, 30× zvětšeno

Z uvedených fotografií lze pozorovat zárodky aglomerátů při nadávkování 1,25 ml a následné další shlukování částic při nadávkování 2,5 ml roztoku a při domíchání. Na základě výsledku testu, jehož podmínky byly uvedeny v literatuře budou ověřeny a posouzeny následující proměnné, jež mohou ovlivnit aglomeraci pyrotechnické složky v kapalině.

3.1.4 Návrh testů pro ověření podmínek aglomerace v kapalině

- A) vliv množství dávkovaného roztoku surfaktantu při zachování koncentrace 0,029%.
Z pilotního testu plyne, že je třeba nadávkovat větší množství roztoku než předpokládaných 2,5 ml. Otestováno bude množství 4,0; 5,5; 7,0; 8,5 a 10,0 ml. Bude vybráno nejvhodnější množství dávkovaného roztoku a toto množství bude použito při hodnocení dalších vlivů.
- B) vliv otáček míchadla. V této sérii testů bude posouzen vliv otáček míchadla na tvorbu aglomerátů. Budou posuzovány otáčky míchadla 600, 900, 1200, 1500 a 1800 ot/min.

Otáčky, při kterých se dosáhne nejlepších výsledků, budou použity při hodnocení dalších vlivů.

- C) vliv koncentrace vodného roztoku surfaktantu. Aby byl posouzen vliv koncentrace vodného roztoku, budou v této sérii testů prověřeny koncentrace 0,004; 0,011; 0,020; 0,029 a 0,038 %vodného roztoku. Nejvhodnější koncentrace vodného roztoku bude použita pro hodnocení dalších vlivů.
- D) vliv rychlosti dávkování vodného roztoku surfaktantu. Bude vybrána nejvýhodnější rychlost dávkování při porovnání rychlosti dávkování a kvality vyrobených aglomerátů. Rychlosti dávkování použité pro testy jsou 0,25; 0,5; 1,25; 2,0; 4,0 ml/min. Opět bude vybrána nejvýhodnější rychlost dávkování vzhledem ke kvalitě vyrobených aglomerátů.
- E) prověřit na vybraných typech paliv a oxidovadel univerzálnost tohoto procesu. Zároveň bude prověřen vliv rozpustné látky jako pojiva.

Výsledky testů série A až E budou diskutovány v další kapitole této práce.

4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUSE

V této kapitole jsou prezentovány a diskutovány výsledky testů navržených v předešlé kapitole. Tyto testy jsou zaměřeny na:

- A. vliv množství dávkovaného roztoku surfaktantu při zachování koncentrace 0,029%.
- B. vliv otáček míchadla.
- C. vliv koncentrace vodného roztoku surfaktantu.
- D. vliv rychlosti dávkování vodného roztoku surfaktantu.
- E. prověřit na vybraných typech paliv a oxidovadel univerzálnost tohoto procesu.

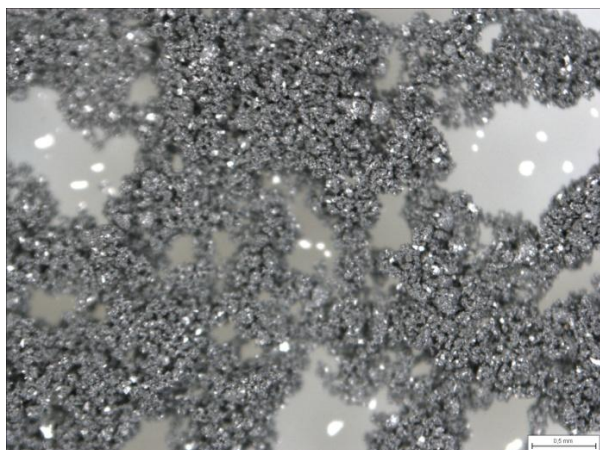
4.1 Testy série A, vliv množství dávkovaného vodného roztoku

Pilotní test prokázal, že koncept aglomerace dispergovaných prachových částic v kapalině je možný, ovšem nadávkované množství vázací kapaliny je s největší pravděpodobností nedostatečné. Testy série A jsou tedy zaměřeny na vliv množství roztoku surfaktantu o koncentraci 0,029%. Jeho množství se zvyšovalo vždy o 1,5 ml a to na nadávkované množství 4,0 ml, 5,5 ml, 7,0 ml, 8,5 ml a 10,0 ml. Také bylo navýšeno množství tetrachloretylenu ze 160 ml na 250 ml z důvodu zvýšení jeho hladiny. Tímto doplňkovým opatřením se omezil vznik středového víru a nasávání vzduchových bublin při testování vyšších otáček. Podmínky pro testy série A jsou uvedeny v tabulce 6.

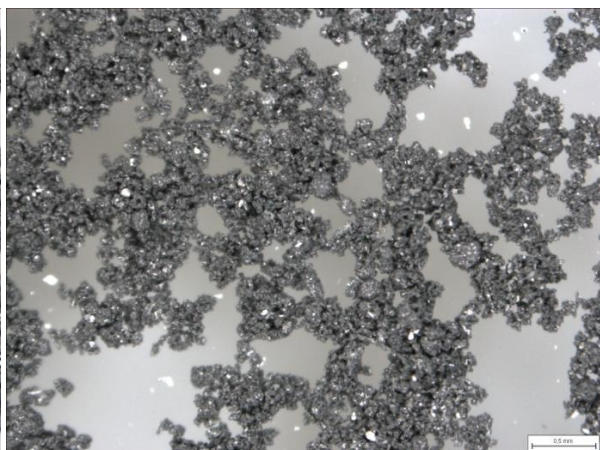
Tab. 6 testové podmínky série A, hodnocení vlivu množství nadávkovaného roztoku

testové podmínky série A					
suroviny / číslo testu	A1	A2	A3	A4	A5
chloristan draselný [g]	16,45	16,45	16,45	16,45	16,45
hliník pyrotechnický THD [g]	8,55	8,55	8,55	8,55	8,55
tetrachloretylen [ml]	250	250	250	250	250
roztok surfaktantu [ml]	4,0	5,5	7,0	8,5	10,0
koncentrace roztoku [%]	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029
proces / číslo testu	A1	A2	A3	A4	A5
čas pro rozmíchání vstupních materiálů [min]	2	2	2	2	2
otáčky pro rozmíchání [ot/min]	1000	1000	1000	1000	1000
rychlost dávkování surfaktantu [ml/min]	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
čas dávkování surfaktantu [min]	3:12	4:24	5:36	6:48	8:00
otáčky míchadla pro dávkování [ot/min]	1200	1200	1200	1200	1200
míchání po ukončení dávkování roztoku [min]	2	2	2	2	2
otáčky míchadla pro domíchání [ot/min]	1200	1200	1200	1200	1200
teplota tetrachloretylenu [°C]	15	15	15	15	15
teplota v laboratoři [°C]	20	20	20	20	20
teplota vodného roztoku surfaktantu [°C]	20	20	20	20	20

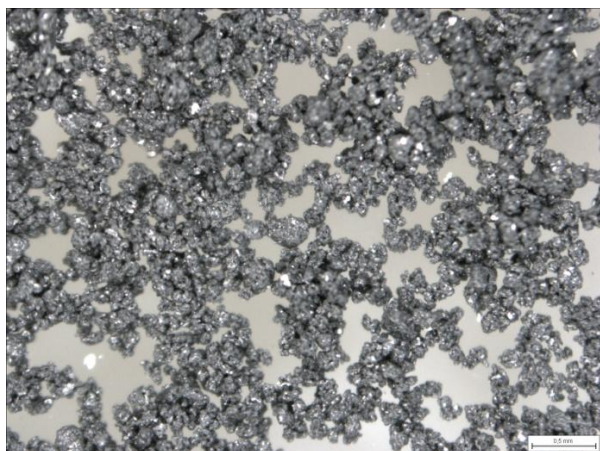
Stejně jako v případě prvního testu, byly vždy z každého testu série A odebírány vzorky na mikroskopické sklíčko a analyzovány pod optickým mikroskopem. Průběh aglomerace měl vždy stejný průběh jako při pilotním testu. Finální produkty z testů A1 až A5 jsou uvedeny na obrázku 33.



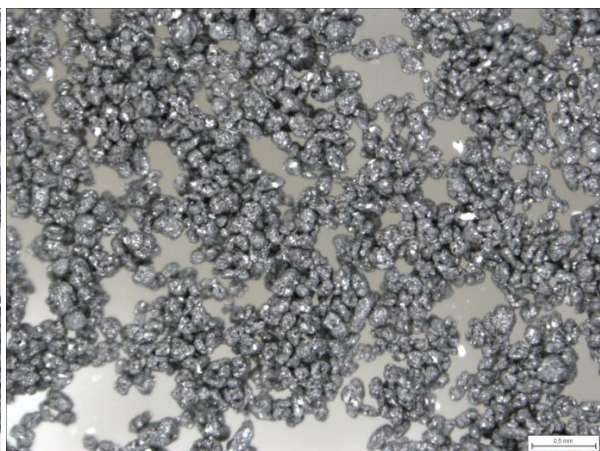
Test A1, 4,0 ml



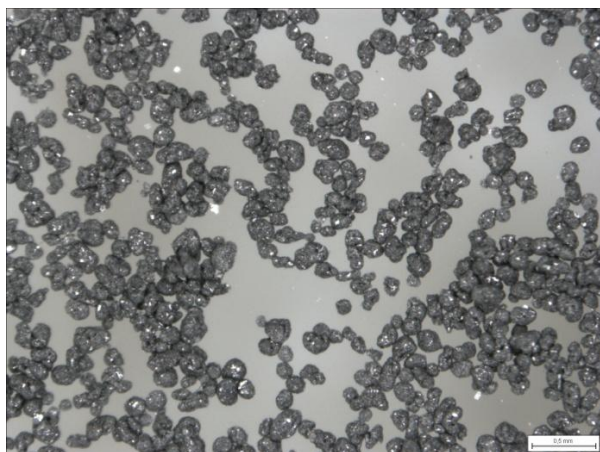
Test A2, 5,5 ml



Test A3, 7,0 ml



Test A4, 8,5 ml

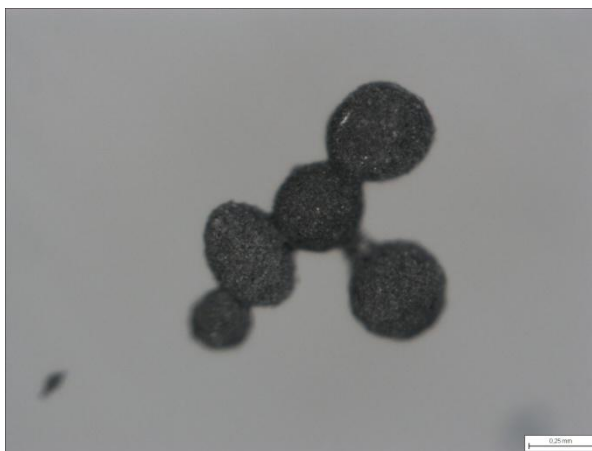


Test A5, 10,0 ml

Obr. 33 výsledky testů série A1 až A5, 30× zvětšeno

Z výsledku testů A1 až A5 vyplývá, že je třeba nadávkovat určité množství vodného roztoku surfaktantu, aby bylo dosaženo toho, že všechny dispergované pevné částice přejdou z tetrachloretylenu do formy pevných aglomerátů. Nejlepší vizuální výsledek byl zaznamenán u testu A5. Ovšem při ukončení domíchání, směs sedimentovala dlouhý čas, přibližně 45s. Při

blížejším zkoumáním byly na hladině a pod hladinou pozorovány plovoucí částice. Byl odebrán jejich vzorek na kontrolu pod mikroskopem (Obr. 34).



Obr. 34 plovoucí částice v testu A5, 50× zvětšeno

Bylo zjištěno, že se jedná o vytvořené aglomeráty. Tyto aglomeráty jsou kompaktní a jejich tvar je téměř kulovitý. Nadnášení těchto aglomerátů a schopnost plavat na hladině byla způsobena navázáním příliš velkého množství vodného roztoku, čím byla snížena jejich celková hustota. Slož všeobecně má lepkavý charakter (částice mezi sebou i ke stěnám nádoby), z tohoto důvodu je jako nejlepší výsledek zvolený test A4, tzn. nadávkování 8,5 ml roztoku surfaktantu. Takto připravená pyrotechnická slož má dobré sypné vlastnosti a její hustota (testu A4) je $0,769 \text{ g/cm}^3$.

Se zvyšujícím se množstvím nadávkované vázací kapaliny se zvyšovalo i látkové množství nadávkovaného surfaktantu SDS (sodium dodecyl sulfát). Hodnoty dávkovaného látkového množství jsou v tabulce 7.

Tab. 7 látkové množství nadávkovaného SDS

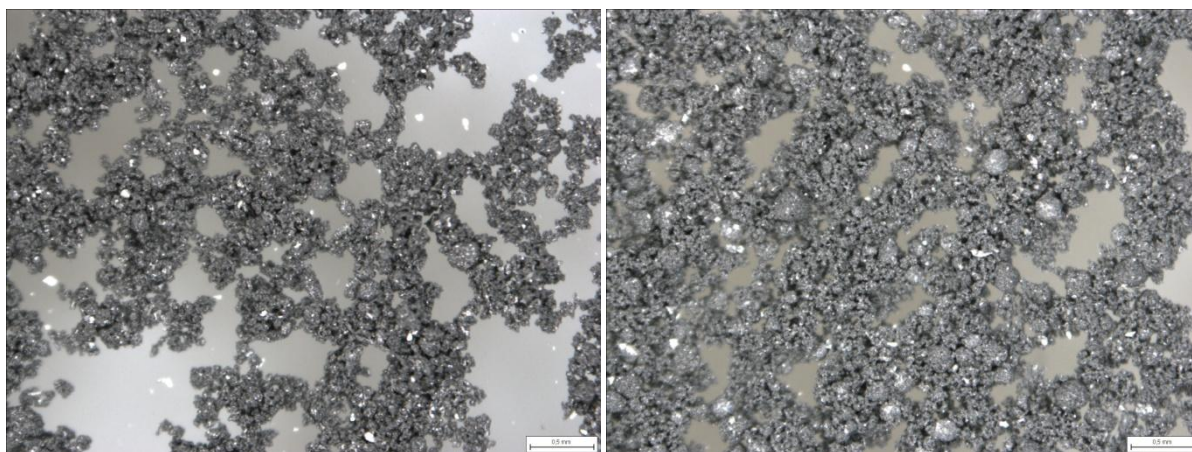
látkové množství SDS nadávkované v sérii A					
veličiny / číslo testu	A1	A2	A3	A4	A5
látkové množství SDS [mol]	$4,01 \times 10^{-3}$	$5,52 \times 10^{-3}$	$7,03 \times 10^{-3}$	$8,53 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-2}$
množství SDS [mg]	1,16	1,59	2,03	2,46	2,89
roztok surfaktantu [ml]	4,0	5,5	7,0	8,5	10,0
koncentrace roztoku [%]	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029

Aby bylo možno určit hlavní vliv podílející se na aglomeraci pevných částic (množství nadávkované vázací kapaliny nebo vliv látkového množství SDS), bylo přistoupeno ještě k jednomu doplňkovému testu A6. Látkové množství SDS použité v testu A5 ($1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$)

bylo nadávkováno ve stejném množství vázací kapaliny, jako bylo použito v testu A2 (5,5 ml). Všechny ostatní testové podmínky byly zachovány.

$$w^2 = \frac{w^1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{0,029 \cdot 10,0}{5,5} = 0,0527\%$$

Aby bylo zajištěno nadávkování stejného látkového množství, bylo nadávkováno 5,5 ml roztoku surfaktantu o koncentraci 0,053%. Porovnání testů A2 a A6 je na obrázku 35.



Test A2; 5,5 ml; $5,52 \times 10^{-3}$ mol SDS

Test A6; 5,5 ml; $1,00 \times 10^{-2}$ mol SDS

Obr. 35 porovnání testů A2 a A6 , 30× zvětšeno

4.1.1 Vyhodnocení testů série A

Porovnáním testů A2 a A6 bylo zjištěno, že v obou případech jsou přítomny jak aglomeráty, tak i velké množství prachových částic. Tento doplňkový test tedy prokazuje, že látkové množství SDS obsažené ve vázací kapalině nemá vliv na rychlost aglomerace (na rychlost přestupu pevných částic z jedné kapalné fáze do druhé). Pro přestup všech pevných částic a tvorbu aglomerátů je třeba nadávkovat určitý objem vázací kapaliny. V tomto případě pro dostatečnou aglomeraci 25 g pevných částic je třeba 8,5 ml vodného roztoku surfaktantu (tedy 8,5 g).

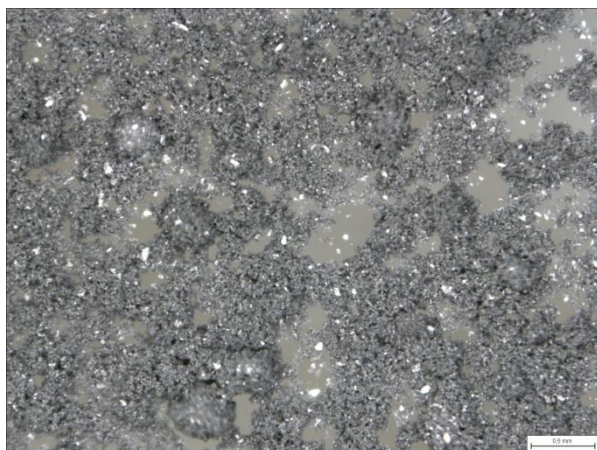
4.2 Testy série B, vliv rychlosti otáček míchadla

Testy série A prokázaly, že pro nejlepší výsledek aglomerace je třeba nadávkovat 8,5 ml vodného roztoku surfaktantu na 25 g pevných částic. Toto množství bylo použito pro další testy. V této testové sérii byl prověřen vliv různých rychlostí otáček míchadla, během dávkování roztoku surfaktantu. Tyto otáčky jsou dále použity během domíchání, aby mohl být lépe posouzen jejich vliv. Podmínky pro testy série B jsou uvedeny v tabulce 8.

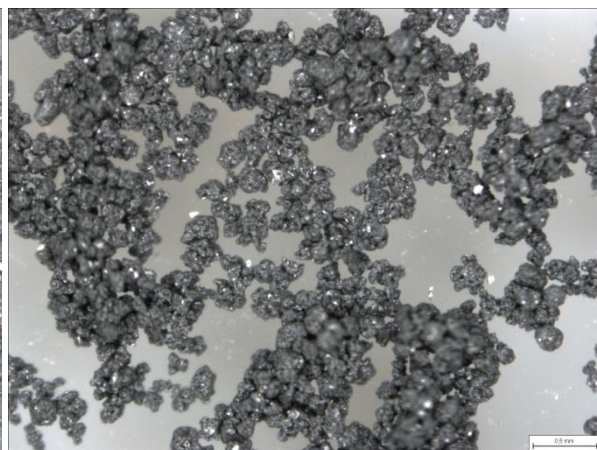
Tab. 8 testové podmínky série B, hodnocení vlivu otáček míchadla během dávkování roztoku

testové podmínky série B					
suroviny / číslo testu	B1	B2	B3	B4	B5
chloristan draselný [g]	16,45	16,45	16,45	16,45	16,45
hliník pyrotechnický THD [g]	8,55	8,55	8,55	8,55	8,55
tetrachloretylen [ml]	250	250	250	250	250
roztok surfaktantu [ml]	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
koncentrace roztoku [%]	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029
proces / číslo testu	B1	B2	B3	B4	B5
čas pro rozmíchání vstupních materiálů [min]	2	2	2	2	2
otáčky pro rozmíchání [ot/min]	1000	1000	1000	1000	1000
rychlost dávkování surfaktantu [ml/min]	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
čas dávkování surfaktantu [min]	6:48	6:48	6:48	6:48	6:48
otáčky míchadla pro dávkování [ot/min]	600	900	1200	1500	1800
míchání po ukončení dávkování roztoku [min]	2	2	2	2	2
otáčky míchadla pro domíchání [ot/min]	600	900	1200	1500	1800
teplota tetrachloretylenu [°C]	15	15	15	15	15
teplota v laboratoři [°C]	20	20	20	20	20
teplota vodného roztoku surfaktantu [°C]	20	20	20	20	20

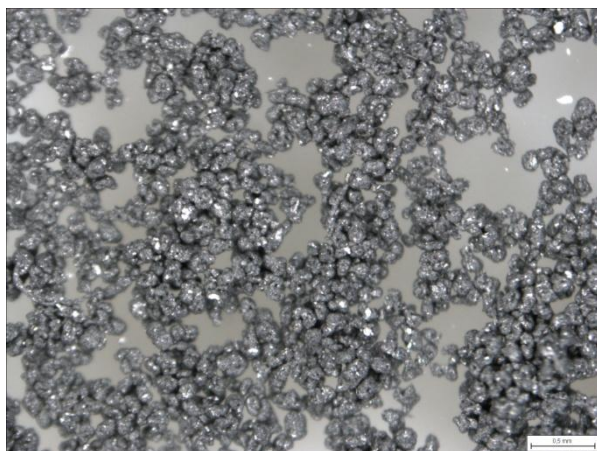
Také v testové sérii B byly odebírány vzorky na mikroskopické sklíčko a analyzovány. Finální produkty z testů B1 až B5 jsou uvedeny na obrázku 36.



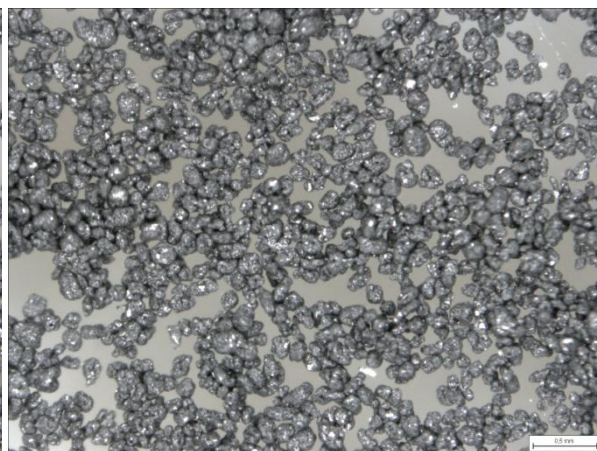
Test B1, 600 ot/min



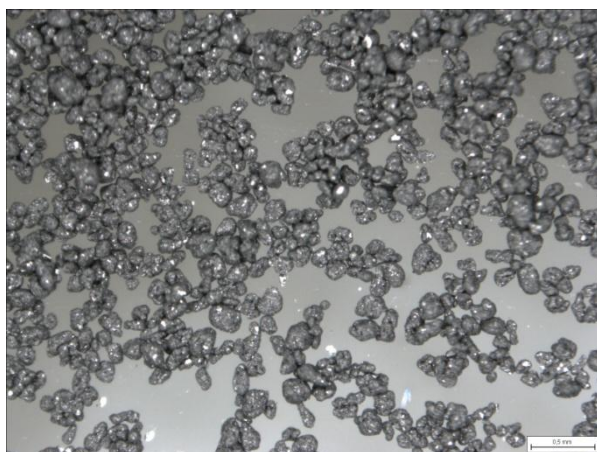
Test B2, 900 ot/min



Test B3, 1200 ot/min



Test B4, 1500 ot/min



Test B5, 1800 ot/min

Obr. 36 výsledky testů série B1 až B5, 30× zvětšeno

Z fotek na obrázku 40 je patrné, že energie vnesená míchadlem při otáčkách 600 ot/min (test B1) je pro dávkování vodného roztoku surfaktantu a aglomeraci pyrotechnické složky naprosto nedostačující. Téměř okamžitě po začátku dávkování vodného roztoku se na hladině vytvořil „řetízek“ drobných kuliček, jež obsahovaly vázací kapalinu a částice pevných látek. V průběhu dávkování roztoku se tento řetízek rozšiřoval. Po vypnutí míchadla se suspenze

rozdělila na dvě části. Větší část klesla ke dnu, zbytek zůstal na hladině tetrachloretylenu a připomínal olejovitou skvrnu (tuto skvrnu tvoří vodný roztok a pevné částice). Řetízek vázací kapaliny i olejovitá skvrna jsou na obrázku 37. Vytvořená směs sice obsahuje náznaky aglomerátů, ale tyto jsou velice porézní a křehké. Směs také obsahuje velké množství prachových částic, takže je slož pro další zpracování nevhodná.



Test B1, „řetízek“ na hladině

Test B1, „olejovitá“ skvrna na hladině

Obr. 37 řetízek částic a „olejovitá“ skvrna při testu B1

V případě testu B2 probíhala aglomerace již standardně, ovšem vytvořené aglomeráty jsou porézní. To znamená, že mají nízkou pevnost, nízkou sypanou hustotu a jsou zdrojem prachových částic. Naopak nejlepší výsledek se jeví u testů B4 a B5. Vytvořené aglomeráty téměř nejsou porézní a jejich velikost je přibližně stejná. Sypané hustoty testů B1 až B5 jsou seřazeny v tabulce 9.

Tab. 9 sypané hustoty testů B1 až B5

sypaná hustota testů série B					
číslo testu	B1	B2	B3	B4	B5
sypaná hustota [g/cm^3]	0,699	0,625	0,769	0,786	0,792

4.2.1 Vyhodnocení testů série B

Z této série testů vyplývá, že se zvyšujícím se počtem otáček míchadla se zvyšuje sypaná hustota, kvalita a pevnost vytvořených aglomerátů. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo u testu B4 a B5. Vyšší sypaná hustota u testu B1 byla způsobena vysokým podílem prachových částic. Pro další testy budou použity otáčky z testu B4 a to 1500 ot/min. Otáčky 1800 ot/min jsou na horní hranici kapacity laboratorního zařízení a rozdíl v sypané hustotě již není tak velký.

4.3 Testy série C, vliv koncentrace vodného roztoku surfaktantu

Testy série C jsou zaměřeny na vliv koncentrace vodného roztoku surfaktantu při zachování jeho dávkovaného množství. Z předešlých testů jsou použity dva nejlepší výsledky a to množství roztoku surfaktantu (8,5 ml) a otáčky míchadla použité během jeho dávkování (1500 ot/min). Podmínky pro testy série C jsou uvedeny v tabulce 10.

Tab. 10 testové podmínky série C, hodnocení vlivu koncentrace vodného roztoku surfaktantu

testové podmínky série C					
suroviny / číslo testu	C1	C2	C3	C4	C5
chloristan draselný [g]	16,45	16,45	16,45	16,45	16,45
hliník pyrotechnický THD [g]	8,55	8,55	8,55	8,55	8,55
tetrachloretylen [ml]	250	250	250	250	250
roztok surfaktantu [ml]	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
koncentrace roztoku [%]	0,004	0,011	0,020	0,029	0,038
proces / číslo testu	C1	C2	C3	C4	C5
čas pro rozmíchání vstupních materiálů [min]	2	2	2	2	2
otáčky pro rozmíchání [ot/min]	1000	1000	1000	1000	1000
rychlost dávkování surfaktantu [ml/min]	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
čas dávkování surfaktantu [min]	6:48	6:48	6:48	6:48	6:48
otáčky míchadla pro dávkování [ot/min]	1500	1500	1500	1500	1500
míchání po ukončení dávkování roztoku [min]	2	2	2	2	2
otáčky míchadla pro domíchání [ot/min]	1500	1500	1500	1500	1500
teplota tetrachloretylenu [°C]	15	15	15	15	15
teplota v laboratoři [°C]	20	20	20	20	20
teplota vodného roztoku surfaktantu [°C]	20	20	20	20	20

Také v testové sérii C jsou odebírány vzorky na mikroskopické sklíčko a analyzovány. Finální produkty z testů C1 až C5 jsou uvedeny na obrázku 38.



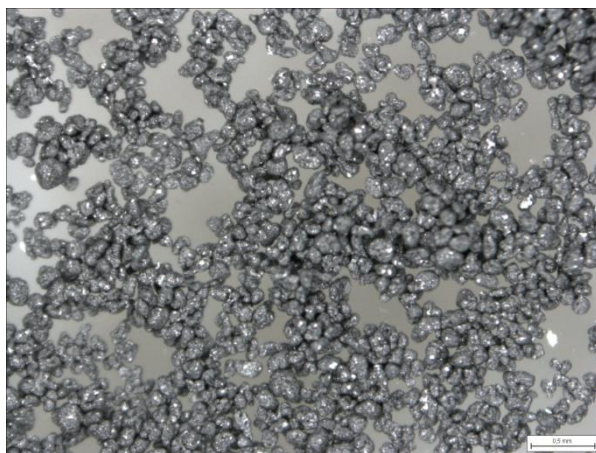
Test C1; 0,004 %



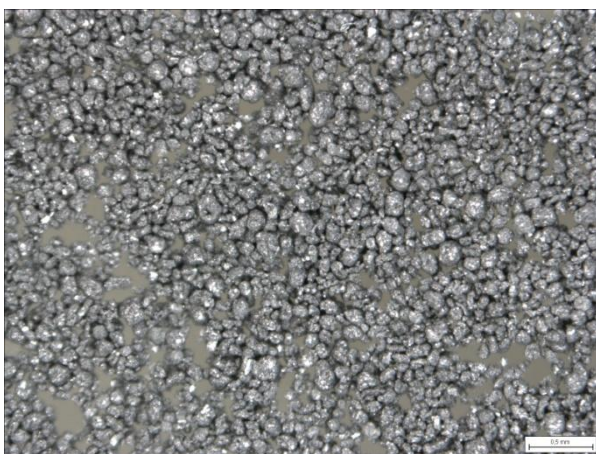
Test C2; 0,011 %



Test C3; 0,020 %



Test C4; 0,029 %



Test C5; 0,038 %

Obr. 38 výsledky testů série C1 až C5, 30× zvětšeno

Z fotografií na obrázku 38 plyne, že změnou koncentrace vodného roztoku surfaktantu je možné řídit velikost aglomerátů. U testu C1 je průměrná velikost vytvořených aglomerátů mezi 1,0 až 1,5 mm. Takto vytvořené aglomeráty jsou pevné, ale jejich velikost je pro přesné dávkování miligramový množství nevhodná. Podobný výsledek je také u testu C2. V tomto případě jsou vytvořené aglomeráty menší, ale průměrná velikost aglomerátů je stále kolem

1,0 mm. V případě testu C3 jsou vytvořeny aglomeráty s průměrnou velikostí mezi 0,30 až 0,35 mm. Tato velikost aglomerátů má velmi dobrou sypnost a je již vhodná pro automatické navažování. Naopak koncentrace použitá v testu C5 (0,038 %) je nevhodná hned ze dvou důvodů. Koncentrace vodného roztoku je natolik vysoká, že vytvořené aglomeráty jsou malé (70 až 150 μm), mají nízkou hustotu a obtížně sedimentují nebo plavou na hladině. Po vysušení zase jejich malá velikost způsobuje problematickou sypnost. Jako ideální se tedy jeví výsledek testu C4. Vytvořené aglomeráty mají dobrou průměrnou velikost (mezi 150 až 300 μm), která zaručuje dobrou sypnost. Sypné hustoty testů C1 až C5 jsou seřazeny v tabulce 12.

Tab. 11 *sypné hustoty testů C1 až C5*

sypná hustota testů série C					
číslo testu	C1	C2	C3	C4	C5
sypná hustota [g/cm ³]	0,825	0,811	0,792	0,786	0,722

4.3.1 Vyhodnocení testů série C

Koncentrace vodného roztoku surfaktantu má vliv na výslednou velikost jednotlivých aglomerátů. Tento jev souvisí s koalescencí a se schopností surfaktantu stabilizovat kapku o dané velikosti (2.5.1). Vhodná koncentrace je v úzkém rozmezí, od 0,015 do 0,030 %. Při použití nižší koncentrace se tvoří příliš velké aglomeráty, nevhodné pro přesné navažování, naopak při použití vyšší koncentrace, jsou tvořeny příliš malé aglomeráty, se špatnými sypnými vlastnostmi. Z tabulky 12 plyne, že se snižující se velikostí aglomerátů klesá také jejich sypná hustota. Tento stav je pravděpodobně způsoben měnící se distribucí velikosti částic. Pro další sérii testů tedy bude použita koncentrace vodného roztoku surfaktantu 0,029 % (C4). Aglomeráty připravené za těchto podmínek mají vhodnou velikost, pevnost i sypnost.

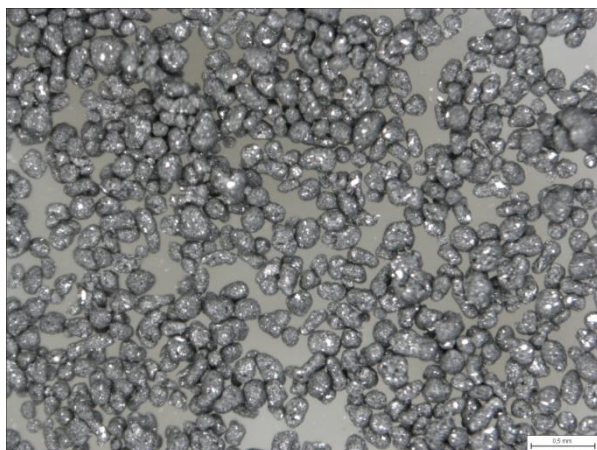
4.4 Testy série D, vliv rychlosti dávkování roztoku surfaktantu

Testy série D jsou zaměřeny na vliv rychlosti dávkování vodného roztoku surfaktantu při zachování jeho dávkovaného množství. Z předešlých testů jsou použity tři nejlepší výsledky a to množství roztoku surfaktantu (8,5 ml), otáčky míchadla použité během jeho dávkování (1500 ot/min) a také koncentrace vodného roztoku surfaktantu (0,029 %). Podmínky pro testy série D jsou uvedeny v tabulce 12.

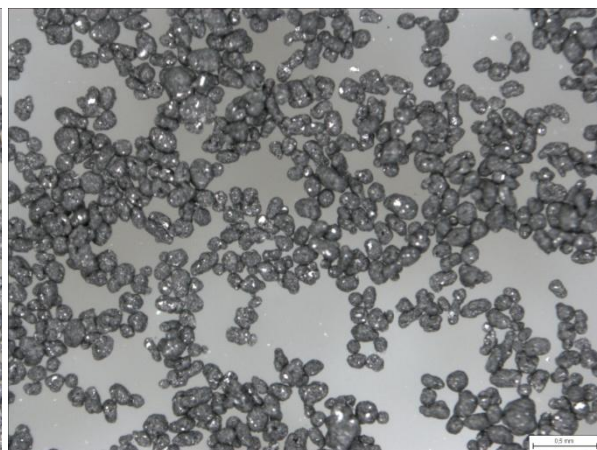
Tab. 12 testové podmínky série D, hodnocení vlivu rychlosti dávkování roztoku surfaktantu

testové podmínky série D					
suroviny / číslo testu	D1	D2	D3	D4	D5
chloristan draselný [g]	16,45	16,45	16,45	16,45	16,45
hliník pyrotechnický THD [g]	8,55	8,55	8,55	8,55	8,55
tetrachloretylen [ml]	250	250	250	250	250
roztok surfaktantu [ml]	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
koncentrace roztoku [%]	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029
proces / číslo testu	D1	D2	D3	D4	D5
čas pro rozmíchání vstupních materiálů [min]	2	2	2	2	2
otáčky pro rozmíchání [ot/min]	1000	1000	1000	1000	1000
rychlost dávkování surfaktantu [ml/min]	0,25	0,50	1,25	2,0	4,0
čas dávkování surfaktantu [min]	34:00	17:00	6:48	4:15	2:07
otáčky míchadla pro dávkování [ot/min]	1500	1500	1500	1500	1500
míchání po ukončení dávkování roztoku [min]	2	2	2	2	2
otáčky míchadla pro domíchání [ot/min]	1500	1500	1500	1500	1500
teplota tetrachloretylenu [°C]	15	15	15	15	15
teplota v laboratoři [°C]	20	20	20	20	20
teplota vodného roztoku surfaktantu [°C]	20	20	20	20	20

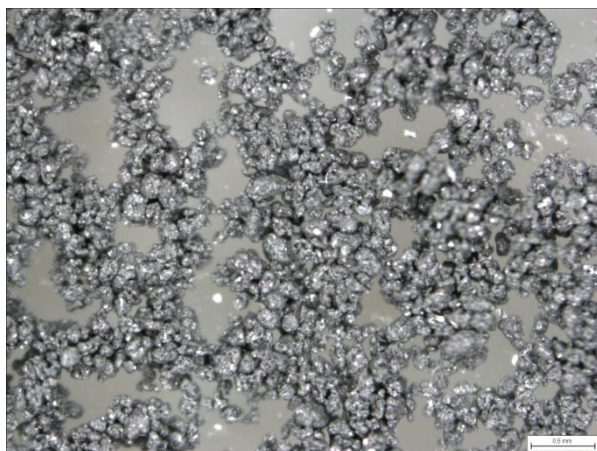
Také v testové sérii D jsou odebírány vzorky na mikroskopické sklíčko a analyzovány. Finální produkty z testů D1 až D5 jsou uvedeny na obrázku 39.



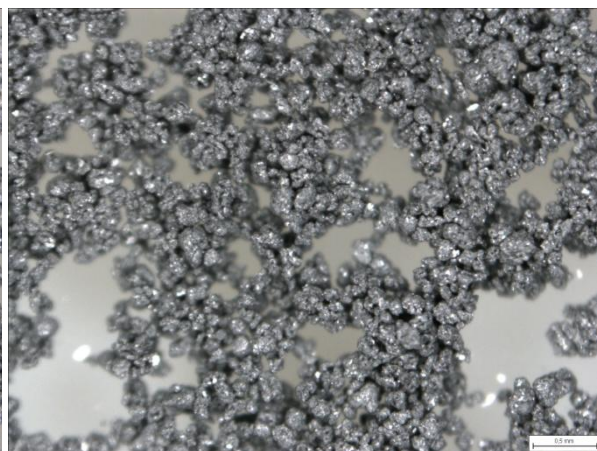
Test D1; 0,25 ml/min



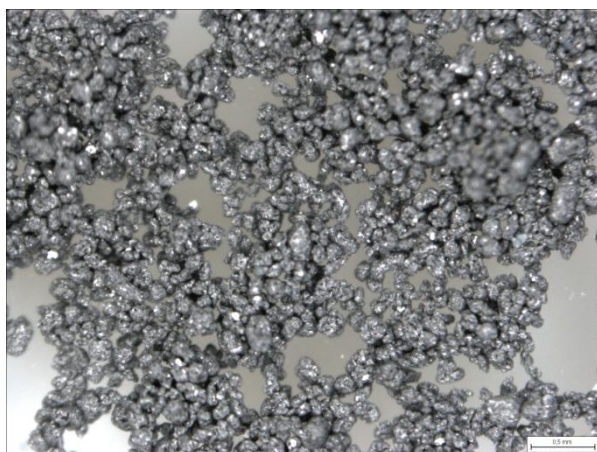
Test D2; 0,5 ml/min



Test D3; 1,25 ml/min



Test D4; 2,0 ml/min



Test D5; 4,0 ml/min

Obr. 39 výsledky testů série D1 až D5, 30× zvětšeno

Z analýzy vzorků jednotlivých testů pod mikroskopem plyne, že velikost aglomerátů je u všech testů podobná a to v rozmezí 150 až 300 μm . Rozdíl je v jejich porositě. Zatímco u testů D1 a D2 jsou vytvořené aglomeráty hladké a téměř bez viditelných pórů, u testů D4 a D5 jsou aglomeráty poměrně porézní. Aglomeráty vytvořené v testu D3 jsou kvalitativně na

rozhraní mezi těmito testy. Lze tedy předpokládat, že rozdíl mezi jednotlivými testy bude v sypné hustotě. Sypné hustoty testů D1 až D5 jsou seřazeny v tabulce 13.

Tab. 13 *sypné hustoty testů D1 až D5*

sypná hustota testů série D					
číslo testu	D1	D2	D3	D4	D5
sypná hustota [g/cm ³]	0,879	0,821	0,786	0,753	0,732

4.4.1 Vyhodnocení testů série D

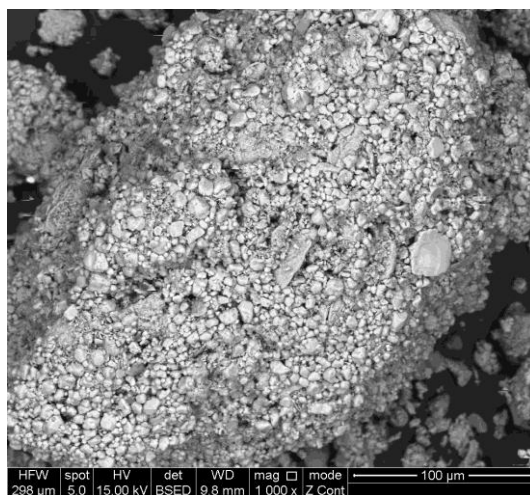
Změna rychlosti dávkování roztoku nemá vliv na velikost vytvořených aglomerátů, ale má vliv na jejich pevnost a porozitu. Také z provedeného měření sypné hustoty vyplývá, že rychlost dávkování vodného roztoku surfaktantu má velký vliv na jejich sypnou hustotu. Čím pomalejší je rychlost dávkování roztoku surfaktantu, tím větší je pevnost aglomerátů a vyšší sypná hustota. Je to způsobeno tím, že při pomalejším dávkování je aglomerát delší čas zpracováván a hutněn pohybem podél stěn kádinky. V případě těchto testů je obtížné volit nejlepší výsledek. Při průmyslové sériové výrobě by bylo nutné zvolit kompromis mezi rychlostí dávkování (délkou výrobního procesu), požadovanou sypnou hustotou a pevností aglomerátů. Jako dobrý výsledek lze volit testy D2 a D3.

4.5 Testy série E, prověřit schopnost aglomerace jiných látek

V této testové sérii bylo ověřeno, zda je metoda aglomerace v kapalině vhodná pro různé práškové látky (oxidovadla a paliva) používané v pyrotechnických složích. Pro aglomeraci byly použity nejlepší výsledky z předešlých testů, tzn. množství dávkovaného roztoku 8,5 ml o koncentraci 0,029 %, dávkovaný rychlostí 1,25 ml/min při 1500 ot/min. Ostatní procesní podmínky zůstaly nezměněny. Výsledné aglomeráty budou charakterizovány pomocí optické a SEM mikroskopie.

Test E1, chloristan draselný a práškový hliník

Schopnost materiálů pro aglomeraci v kapalině již byla ověřena testy A až D. Z těchto testů byl vybrán nejlepší výsledek (D3) a podroben analýze pod elektronovým mikroskopem (Obr. 40).



Obr. 40 výsledek testu D3, 1000×zvětšeno

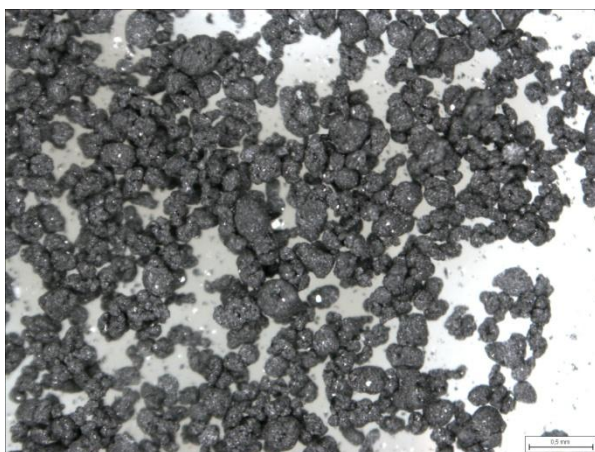
Z uvedeného snímku je pozorován kompaktní aglomerát, bez viditelných mezer. Toho bylo docíleno intenzivním mícháním a hutněním jednotlivých částic.

Test E2, chloristan draselný, ferosilikochrom, křemík a grafit

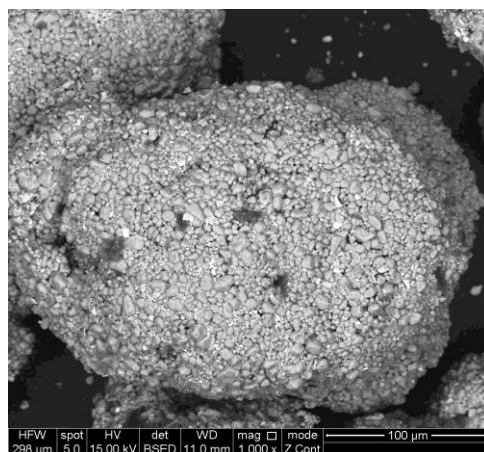
Test E2 je zaměřen na prověření schopnosti aglomerace jiných typů paliv (ferosilikochrom a křemík). Jako pomocná látka, byl do slože přidán v malém množství také grafit. Celkové množství surovin bylo 25 g, poměr nebyl stechiometrický. Navážky testu jsou následující:

chloristan draselný	12 g
ferosilikochrom	8 g
křemík	5 g
grafit	0,2 g

Aglomerace během dávkování vodného roztoku surfaktantu měla standardní průběh. Vytvořené aglomeráty jsou pevné, nejsou porézní a nedrolí se. Aglomeráty i jejich detail vytvořený pomocí elektronového mikroskopu jsou na obrázku 41.



Test E2, vytvořené aglomeráty



Test E2, snímek SEM

Obr. 41 snímek testu E2 pod optickým ($30\times$ zv.) a SEM ($1000\times$ zv)

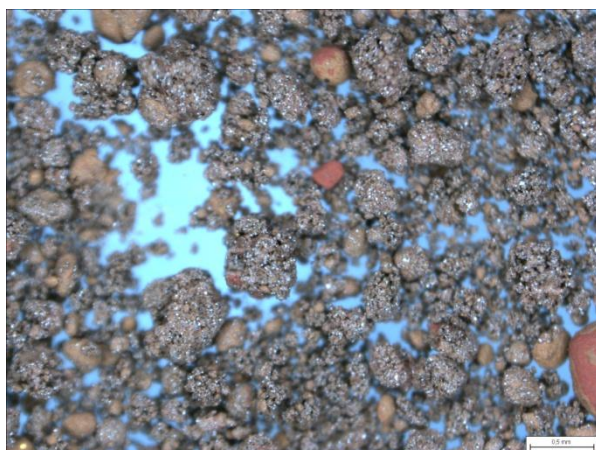
Na snímku z elektronového mikroskopu je opět vidět kompaktní aglomerát, bez viditelných mezer. Tmavá místa na aglomerátu jsou částice grafitu.

Test E3, oxid železitý a zirkonium

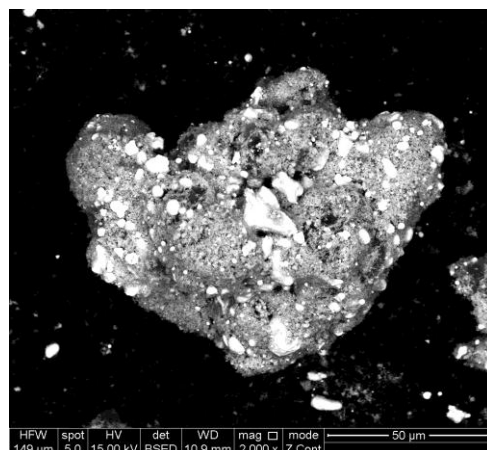
V testu E3 byla ověřena schopnost aglomerace dalších dvou látek používaných v pyrotechnice. Navážky jednotlivých surovin pro 25 g pyrotechnické slože byly následující:

oxid železitý	11,68 g
zirkonium	13,32 g

Přestup dispergovaných částic probíhal obvyklým způsobem. Po ukončení míchání směs sedimentovala během 15 s. Při kontrole pod optickým i elektronovým mikroskopem bylo zjištěno, že vytvořené aglomeráty jsou porézní a velmi křehké (Obr. 42). Při doteku dřevěnou špachtlí se rozpadají na jednotlivé částice. Příčina křehkosti těchto aglomerátů je pravděpodobně v tom, že ani jedna z látek není rozpustná ve vodě. Tím pádem nemůže dojít k jejímu částečnému rozpuštění a po vysušení vzniku krystalových můstků mezi částicemi.



Test E3, vytvořené aglomeráty



Test E3, snímek aglomerátu pomocí SEM

Obr. 42 snímek testu E3 pod optickým ($30\times$ zv.) a SEM ($2000\times$ zv.)

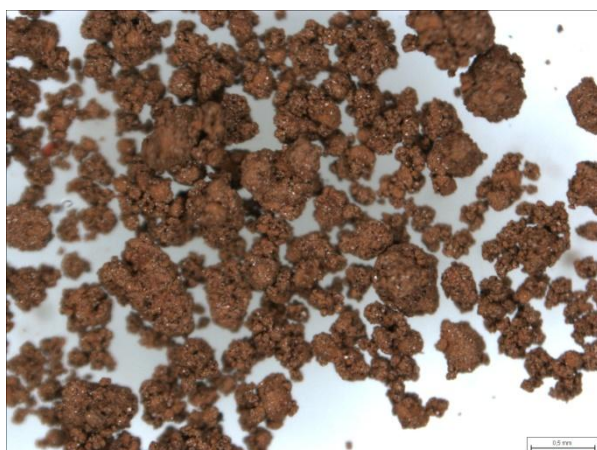
Aby byla tato teorie potvrzena, bylo přestoupeno k sérii testů E4 – E7. K oxidu železitému a zirkoniu byl přidán dusičnan draselný, látka dobře rozpustná ve vodě a to v množství 2,0; 5,0; 10,0 a 15,0 %. Podmínky této testové série jsou v tabulce 14.

Tab. 14 testové podmínky série E4 až E7,

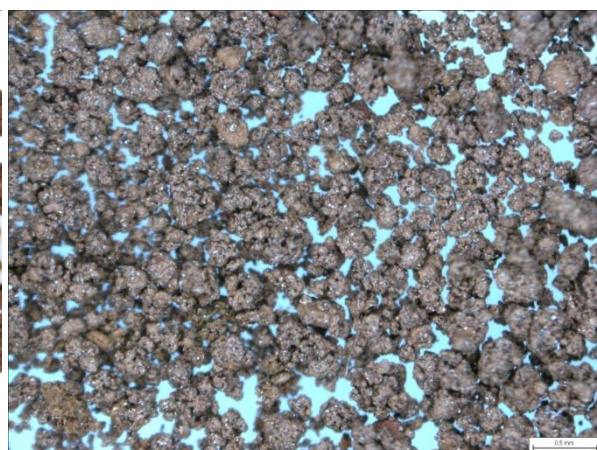
testové podmínky série E4 – E7				
suroviny / číslo testu	E4	E5	E6	E7
oxid železitý [g]	11,68	11,68	11,68	11,68
zirkonium [g]	13,32	13,32	13,32	13,32
dusičnan draselný [g]	0,5	1,25	2,5	3,75
tetrachloretylen [ml]	250	250	250	250
roztok surfaktantu [ml]	8,5	8,5	8,5	8,5
koncentrace roztoku [%]	0,029	0,029	0,029	0,029

testové podmínky série E4 – E7				
proces / číslo testu	E4	E5	E6	E7
čas pro rozmíchání vstupních materiálů [min]	2	2	2	2
otáčky pro rozmíchání [ot/min]	1000	1000	1000	1000
rychlost dávkování surfaktantu [ml/min]	1,25	1,25	1,25	1,25
čas dávkování surfaktantu [min]	6:48	6:48	6:48	6:48
otáčky míchadla pro dávkování [ot/min]	1500	1500	1500	1500
míchání po ukončení dávkování roztoku [min]	2	2	2	2
otáčky míchadla pro domíchání [ot/min]	1500	1500	1500	1500
teplota tetrachloretylenu [°C]	15	15	15	15
teplota v laboratoři [°C]	20	20	20	20
teplota vodného roztoku surfaktantu [°C]	20	20	20	20

Výsledné aglomeráty byly opět analyzovány pod optickým mikroskopem (Obr. 43) a pevnost aglomerátů byla ověřována tenkou dřevěnou špachtlí.



Test E4; 2% KNO₃



Test E5; 5% KNO₃



Test E6; 10% KNO₃



Test E7; 15% KNO₃

Obr. 43 testy E4 až E7 pod optickým mikroskopem (30×zvětšeno)

Ačkoli je test tvrdosti aglomerátu dřevěnou špachtlí subjektivní metoda, lze i z pozorování aglomerátů pod optickým mikroskopem pozorovat, že se zvyšujícím se množstvím dusičnanu draselného ve směsi, stoupá jejich kvalita i pevnost. Závěrem byla změřena sypná hustota jednotlivých testů a shrnuta do tabulky 15.

Tab. 15 *sypné hustoty testů E3 až E7*

sypná hustota testů série E3-E7					
číslo testu	E3	E4	E5	E6	E7
sypná hustota [g/cm ³]	1,0	0,931	0,904	0,744	0,702

4.5.1 Vyhodnocení testů série E

První část testů série E prokázala, že metoda aglomerace pevných látek v kapalině je vhodná i pro jiné látky, než testovaný chloristan draselný a práškový hliník. Úspěšně aglomerovány byly látky, jako jsou dusičnan draselný, oxid železitý, křemík, ferosilkochrom a zirkonium. Test E2 prokázal, že je možné společně aglomerovat látky o různých hustotách, kovy a polokovy. Touto metodou lze aglomerovat i látky nerozpustné ve vodě (oxid železitý a zirkonium), ale výsledné aglomeráty jsou porézní a velmi křehké. V tomto případě nedochází ke vzniku krystalových můstků (2.3.1). Aby bylo možno zvýšit pevnost těchto aglomerátů, je třeba do směsi přidat ve vodě rozpustnou látku. Testy E4 až E7 bylo ověřeno, že zlepšení mechanické pevnosti aglomerátů dochází přidavkem minimálně 10% dusičnanu draselného k 25 g směsi oxid železitý a zirkonium (test E6). Aglomeráty byly kompaktnější a při testu dřevěnou špachtlí znatelně pevnější než u předchozích testů E4 a E5.

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo navržení disperzního systému pro přípravu dvousložkových složí v nadbytku kapaliny a ověřit faktory ovlivňující tvorbu aglomerátů výsledné pyrotechnické slože. Byl popsán obecný postup aglomerace dispergovaných látek. Na základě těchto principů byl navržen obecný postup volby vhodných chemických látek systému, aby aglomerace byla úspěšná. Jedná se především o výběr vhodných pevných látek, kapaliny pro dispergaci pevných látek (spojitá kapalná fáze) a vhodné kapaliny pro navázání pevných látek (vázací kapalina).

Dále byla zpracována rešerše zaměřená na současné technologie výroby pyrotechnických složí. Tyto způsoby byly popsány a vzájemně porovnány s důrazem na bezpečnost, spolehlivost, opakovatelnost a ekonomickou efektivitu. Dále byly shromážděny údaje týkající se tvorby a udržení disperzních systémů za využití povrchově aktivních látek.

V experimentální části práce byl ověřen navržený postup přípravy pyrotechnických složí za různých podmínek. Byla sestavena aparatura umožňující kontrolovat vybrané technologické parametry při přípravě slože. V rámci testů byla ověřena správnost navrženého postupu a byly nalezeny a popsány hlavní faktory ovlivňující aglomeraci. Pro úspěšnou tvorbu aglomerátů se jeví jako klíčové použití určitého množství vázací kapaliny. Tato kapalina musí obsahovat nízkou koncentraci surfaktantu. Změnou této koncentrace lze řídit velikost výsledných aglomerátů. Zároveň musí být použity vysoké otáčky míchadla pro zabránění koalescence a vytvoření kompaktních a pevných aglomerátů.

Pro ověření konceptu byl testován systém obsahující různé složky. Použitým procesem bylo také úspěšně dosaženo tvorby aglomerátů vícesložkové pyrotechnické slože, s dobrou mechanickou soudržností a homogenitou. Bylo zjištěno, že hlavním faktorem pro přípravu pevných aglomerátů, které jsou vhodné pro další zpracování (mají dobrou pevnost, sypnost a nízkou prašnost), je částečná rozpustnost alespoň jedné pevné látky ve vázací kapalině a tím vytvoření krystalových můstků v aglomerátech během procesu sušení.

Testy prokázaly, že navržený způsob přípravy pyrotechnických složí aglomerací v kapalině bez použití pojiva je vhodný. Bezpečnost při výrobě je zajištěna nadbytkem kapaliny, která eliminuje hlavní zdroje případné iniciace - a to především tření, náraz a ESD. Jako velmi výhodné se jeví spojení postupné dispergace pevných látek (zamezení spojení suchých oxidovadel a paliv a tím vytvoření nebezpečné směsi) a následné aglomerace v jednom kroku.

Podstatnou výhodou tohoto procesu je také možnost opakovaného použití spojitě kapalně fáze (nedochází ke kontaminaci) a minimalizace přítomnosti obsluhy během přípravy. Stále je však nezbytné zařazení sušení, jako dalšího technologického kroku.

V další fázi nastavení procesu by bylo vhodné se zaměřit na výběr vhodnější nepochární kapaliny, než je vybraný tetrachloretylen, aby byla snížena zdravotní a ekologická rizika, ale zachována stejná míra bezpečnosti během přípravy. Zajímavé by bylo také nalezení funkčního systému, kde spojitou kapalnou fází bude polární látka a vázací kapalinou látka nepochární.

Na závěr lze konstatovat, že se cíle práce podařilo splnit. Byl nalezen vhodný disperzní systém a byla prokázána jeho aplikovatelnost pro přípravu, eventuálně výrobu zejména těch složek, které jsou manipulačně poměrně nebezpečné.

6 SEZNAM LITERATURY

1. **Kolektiv a autorů.** *Speciální technika*. Vydání 1. Brno : Závody všeobecného strojírenství, 1976. str. 536. 59-154-75.
2. **Conklinkg, John A. a Mocella, Christopher J.** *Chemistry of Pyrotechnics: basic principles and theory*. second edition. Boca Raton : CRC Press, 2011. ISBN:978-1-57444-740-8.
3. **Kubota, Naminosuke.** *Propellants and Explosives*. Second completely revised and extended edition. Weinheim : WILEY-VCH, 2007. ISBN:978-3-527-31424-9.
4. **Mayer, Rudolf, Köhler, Josef a Homburg, Axel.** *Explosives*. sixth, completely revised edition. Weinheim : Wiley-WCH, 2007. ISBN 978-3-527-31656-4.
5. **Agraval, Jai Prakash.** *High energy materials: Propellants, explosives and pyrotechnics*. Weinheim : WILEY-VCH, 2010. ISBN:978-3-527-32610-5.
6. **Lithium, Rockwood.** Metal product. [Online] 2015. [Citace: 12. 10 2016.] <http://www.albemarle-lithium.com/products/energetic-materials/>.
7. **Losertová, Monika.** *Neželezné kovy v moderní době*. Ostrava : Vysoká škola báňská, 2014. CZ.1.07/2.2.00/28.0304.
8. **Carl, Hohmann, Tipton, Bill a Dutton, Mureen.** *Propellant for the NASA standart initiator*. Houston : NASA, 2000. NASA/TP—2000—210186.
9. **AG, Carl SCHLENK.** www.schlenk.com. [Online] Carl SCHLENK AG. <https://www.schlenk.com/markets-products/chemical-industry/pyrotechnics-civil-explosives-%e2%80%99slurries%e2%80%9d/>.
10. **Šidlovskij, A.A. a Řeřicha, Václav.** *Základy pyrotechniky*. Praha : Naše vojsko, 1957. D-576623.
11. **Ellern, Herbert.** *Military and civilian pyrotechnics*. New York : Chemical publishing company inc., 1968. ISBN-10:0820603643.
12. **Imlauf, V.** *Výzkum pyrosloží, Technologie výroby pyrotechnických složí*. Praha : Výzkumný ústav strojírenské technologie a ekonomiky, 1973. 753-73-10-14.
13. **Kosanke, Kenneth L. a Kosanke, Bonnie J.** *Selected pyrotechnic publications of K.L. and B.J. Kosanke*. Part 3. místo neznámé : Journal of Pyrotechnics, Incorporated, 1996, 1994. ISBN:188952607X.
14. **Paul, L.Edward, Kresta, Suzane M. a Atiemo-Oberg, Victor A.** *Handbook of industrial mixing*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 2004. ISBN:0-471-26919-0.
15. **Strekk, Fryderyk, a další.** *Míchání a míchací zařízení*. Praha : SNTL- Nakladatelství technické literatury, 1977.
16. <http://www.smallmixingmachine.com>. [Online] http://www.smallmixingmachine.com/china-stainless_steel_vertical_food_mixing_machine_v_mixer_machine_for_additives-5392295.html.
17. **Tomášová Lea, s.r.o.** Průmyslová zařízení. [Online] 04 2018. <http://www.tomasovalea.cz/cz/vypis-produktu/turbula.htm>.
18. **s.a., Lleal.** <http://www.lleal.com/en/>. [Online] <http://www.lleal.com/en/producto/amasadora-volcable-am/>.

19. **Medek, Jaroslav.** *Hydraulické pochody*. Brno : Akademické nakladatelství CERM, s.r.o. Brno, 2004.
20. **Pietsch, Wolfgang.** *Agglomeration in Industry*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH, 2005. ISBN:3-527-30582-3.
21. **Teipel, Ulrych.** *Energetic Materials, Particle processing and characterization*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. ISBN:3-527-30240-9.
22. **AG, Alexanderwerk.** <http://www.alexanderwerk.com>. [Online]
<http://www.alexanderwerk.com/en/machinesplants/rotor-fine-granulator.html>.
23. **Germany, Romaco.** <http://www.romaco.com>. [Online] <http://www.romaco.com/en/exploiting-technologies/kilian/kilian-ktp-720x/>.
24. **CESK, akciová společnost.** <https://www.cesk.cz>. [Online] <https://www.cesk.cz/drazovaci-bubny/>.
25. **Shimizu, Takeo.** *Fireworks, The art, science and technique*. Austin : Pyrotechnica publication, 1981. ISBN:0-929388-05-4.
26. **Kuna, Petr.** Osobní sdělení. Brno : 2018.
27. **s.r.o., AUSTIN DETONATOR.** www.austin.cz. [Online]
<http://www.austin.cz/?path=cz/pictorial/interiery>.
28. **Ceigel, Dirk a Krone, Uwe.** *Method for producing pyrotechnic primer charges* . EP1089955B1 Germany, 11. 04 2001.
29. **Lukš, Tomáš.** *Vývoj metodiky stabilizace kolidního stříbra*. Hradec Králové : Univerzita Karlova Praha, Katedra farmaceutické technologie, 2007.
30. **Michigan, University of.** *Visual encyclopedia of chemical engineering equipment*. [Online]
<http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/SeparationsChemical/Dryers/Dryers.html>.
31. **Morgan, Clifford Gordon a Rimmington, Craig.** *Manufacture of pyrotechnic time delay compositions* . WO2008/035288A2 27. 03 2008.
32. **services, AEL Mining.** <http://www.aelminingservices.com>. [Online]
<http://www.aelminingservices.com/files/Product-Catalogue-2016.pdf>.
33. **Clarke, Kay Heather, Graham, Derek Alexander a Oliver, Ray.** *Process for the production of an exothermically reacting composition*. US6416600B1 09. 07 2002.
34. **Lyophilization. Fetterolf, David M.** místo neznámé : Biotech Processes, 2010, Journal of Validation Technology.
35. **Resodyn™Acoustic Mixers, Inc.** <http://resodynmixers.com/>. [Online]
<http://www.resodynmixers.com/wp-content/uploads/2009/05/ram-technical-white-paper1.pdf>.
36. *Using of the agglomeration-in-liquid for the technology of the fine materials.* **Semakina, O. K., Sabenko, S. A. a Vakhrameeva, N. V.** místo neznámé : Science Direct, 2014, Procedia Chemistry 10. doi: 10.1016/j.proche.2014.10.051.
37. *Základy procesního inženýrství.* **Wichterle, Kamil a Večeř, Marek.** první, Ostrava : VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2012. ISBN:978-80-248-2580-9.
38. *Surfactant science and technology.* **Myers, Drew.** Third edition, New Jersey : A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, 2006. ISBN:13 978-0-471-68024-6.

39. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. **Bartovská, Lidmila a Šišková, Marie**. 5th ed., Praha : VŠCHT Praha, 2005. ISBN:80-7080-579-X.
40. *Tenzidy a detergenty dnes*. **Šmidrkal, Jan**. Praha : Chemické Listy, 1999, Sv. 93.
41. *Surface tension of solutions of pure sodium dodecyl sulfate*. **Mysels, Karol J**. místo neznámé : American chemical society, 1986, Sv. 2.
42. www.sigmaaldrich.com. [Online] Sigma-Aldrich spol. s.r.o. [Citace: 06. 04 2018.] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/862010?lang=en®ion=CZ>.
43. **Bartovská, Lidmila a Šišková, Marie**. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. [Online] verze 1.0, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. [Citace: 15. 03 2018.] http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/. ISBN:80-7080-579-X.
44. **Navrátilová, Michaela**. *Tenzidy a jejich použití pro odstraňování nečistot z objektů s barevnými povrchovými úpravami*. Pardubice : Univerzita Pardubice, fakulta restaurování, 2010.
45. **Pichot, Roman**. *Stability and characterisation of emulsion in the presence of colloidal particles and surfactants*. Birmingham : The university of Birmingham, department of chemical engineering, 2010.
46. **Housecroft, Catherine E. a Sharpe, Alan G**. *Inorganic chemistry*. Harlow : Pearson Education Limited, 2012. ISBN:978-0-273-74275-3.
47. **Mareček, Aleš a Honza, Jaroslav**. *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. Olomouc : Nakladatelství Olomouc, 1998. ISBN:80-7182-055-5.
48. **Honza, Jaroslav a Mareček, Aleš**. *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. Olomouc : Nakladatelství Olomouc, 2005. Sv. 2.díl. ISBN:80-7182-141-1.
49. *Quantitation of solvent polarity based on molecular structure*. **Kier, Lemont B**. Richmond : American Pharmaceutical Association, 1981, Journal of pharmaceutical sciences, Sv. Volume 70, stránky 930-933. doi:10.1002/jps.2600700825.
50. *Bulk properties of powders*. **Carson, John W. a Pittenger, Brian H**. místo neznámé : ASM International®, ASM Handbook, Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications. DOI: 10.1361/asmhba0001530.
51. **Health, National Institutes of**. Pub Chem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. [Online] [Citace: 07. 04 2018.] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium_dodecyl_sulfate#section=Top.
52. **Basařová, Pavlína**. výpočet koncentrace surfaktantu. *osobní sdělení*. Praha : 2018.
53. *Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek*. **Šimek, Michal, Grünwaldová, Veronika a Kratochvíl, Bohumil**. Praha : Chemické listy, 2014, Chemické listy 108, Sv. 108.
54. **Slíva, Aleš**. *Základy zařízení úpraven*. Ostrava : Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2011. str. 91. ISBN-978-80-248-2732-2.
55. **Petráčková, Věra, Kraus, Jiří a Kolektiv**. *Akademický slovník cizích slov*. Praha : Academia, nakladatelství AV ČR, 2001. ISBN:80-200-0982-5.
56. **Tadros, Tharwat F**. *Applied surfactant-principles and applications*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2005. ISBN-13:978-3-527-30629-9.
57. **Rosen, Milton J**. *Surfactant and interfacial phenomena*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2004. ISBN:0-471-47818-0.

58. *Using of the agglomeration-in-liquid for the technology of the fine materials.* **Semakina, O.K., Babenko, S.A. a Vakhrameeva, N.V.** 10, místo neznámé : Science Direct, 2014, Procedia chemistry. doi: 10.1016/j.proche.2014.10.051.

59. *Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators.* **Reichard, Christian.** 94 (8), 1994, Chemical Reviews, stránky 2319-2358. DOI:10.1021/cr00032a005.