

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

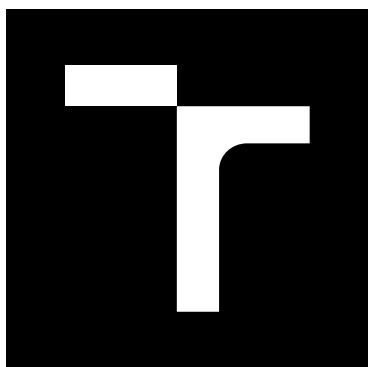
FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

KRITICKÉ BODY TECHNOLOGIE VÝROBY
VULKANIZAČNÝCH ČINIDIEL Z HĽADISKA
PRÁŠKOVÝCH TECHNOLOGIÍ

BAKALÁRSKA PRÁCA
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE JANA ČEPČIANSKA
AUTHOR

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**KRITICKÉ BODY TECHNOLOGIE VÝROBY
VULKANIZAČNÝCH ČINIDIEL Z HL'ADISKA
PRÁŠKOVÝCH TECHNOLOGIÍ**

CRITICAL TECHNOLOGY POINTS OF VULCANIZING AGENTS IN TERMS OF POWDER
TECHNOLOGY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jana Čepčianska

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: **FCH-BAK0938/2015**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Jana Čepčianska**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce **doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.**
Akademický rok: 2016/2017

Název bakalářské práce:

Kritické body technologie výroby vulkanizačních činidel z hlediska práškových technologií

Zadání bakalářské práce:

- 1) Studium vybraného technologického postupu výroby vulkanizačních činidel
- 2) Literární rešerše vybraného technologického kroku výroby vulkanizačních činidel
- 3) Posouzení možných technologických úprav vybraného technologického kroku pro zefektivnění výroby daného činidla.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19. 5. 2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jana Čepčianska
student(ka)

doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně, dne 31. 1. 2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Bakalárska práca je zameraná na technológiu výroby urýchľovačov vulkanizácie s oneskoreným účinkom. Výroba je zaujímavá tým, že ide o úzky profil produktov kvôli ich forme, ktorou je minigranulát a peletky. Pri použití správneho spojiva v procese granulácie umožňuje táto forma využitie produktov aj v jemných gumárenských výrobkoch. Produkty sú zaujímavé aj vďaka svojej rokmi overenej kvalite a minimálnemu vplyvu na životné prostredie.

Abstract

The submitted bachelor thesis deals with vulcanizing accelerators with action delay. The work was focused on accelerators. Products of this production are vastly interesting because of the products profile that is a specific form of microgranulates and pellets. In the use of the correct binder during the process of granulate production could be product used based upon its shape. Products are specially used in the rubber industry. Advantages are in minimal impact to environment and high quality verified by years of usage.

Kľúčové slová

Vulkanizačné činidlo, technológia výroby urýchľovačov, granulácia, práškové materiály, peletizácia, aglomeráty

Keywords

Vulcanization agent, technology of accelerators, granulation, powder materials, pelletisation, agglomerates

Citácia

ČEPČIANSKA, J. *Kritické body technológie výroby vulkanizačných činidiel z hľadiska práškových technológií*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 33 s. Vedúci bakalárskej práce doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

Kritické body technológie výroby vulkanizačných činidiel z hľadiska práškových technológií

Prehlásenie

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu vypracovala samostatne pod vedením pána doc. Ing. Tomáša Svěráka, CSc.

Ďalšie informácie mi poskytli Ing. Vladimír Halmo a Ing. Jaroslav Hubík.

Uviedla som všetky literárne pramene a publikácie, z ktorých som čerpala.

Jana Čepčianska
09. 06. 2016

Pod'akovanie

Touto cestou vyslovujem veľké ďakujem pánovi doc. Ing. Tomášovi Svěrákovi, CSc. za pomoc, odborné vedenie, cenné rady a pripomienky pri vypracovaní mojej bakalárskej práce.

Takisto ďakujem zamestnancom samotného podniku Duslo Šaľa, a.s., Ing. Vladimírovi Halmovi a rovnako Ing. Jaroslavovi Hubíkovi za poskytnutie materiálov a umožnenie prístupu k informáciám.

© Jana Čepčianska, 2016

*Táto práca vznikla ako školské dielo na Vysokom učení technickom v Brne, Fakulte chemickej.
Práca je chránená autorským zákonom a jej použitie bez autorom udeleného oprávnenia je
nezákonné, s výnimkou zákonom definovaných prípadov.*

Obsah

Obsah	1
1 Úvod	2
2 Vlastnosti a charakteristické znaky produktov	3
2.1 Produkt 1	3
2.2 Produkt 2	3
3 Charakteristika hl. vstupných surovín a medziproduktov	4
4 Podstata technologického postupu výroby	9
4.1 Proces výroby v reakčných schémach	10
5 Opis jednotlivých stupňov výroby	12
5.1 Príprava surovín pre výrobu taveniny	12
5.2 Výroba MBT	12
5.3 Oxidácia	13
5.4 Separácia a rafinácia	13
5.5 Homogenizácia a aditivácia	14
5.6 Granulácia, peletizácia, sušenie a triedenie materiálu ako stupeň výroby	16
5.7 Postup spracovania neštandardného produktu	17
5.8 Balenie finálneho produktu	17
6 Granulácia a peletizácia ako kritický bod výroby	19
6.1 Mechanizmy spájania partikulárnych látok pri granulácii a peletizácii	19
6.1.1 Spôsoby spájania, granulácia	21
6.1.2 Technologický postup spájania partikulárnych látok	22
6.1.3 Zariadenia využívané v procese nabaľovacej granulácie	23
6.2 Peletizácia, lisovanie všeobecne a v prevádzke	26
6.2.1 Princíp	26
6.2.2 Zariadenia využívané v procese peletizácie	27
6.2.2 Peletizačný lis A. Kahl	29
6.3 Granulácia, peletizácia, sušenie a triedenie finálneho produktu	33
7 Záver	35

1 Úvod

Táto práca je zameraná na problematiku technológie **výroby produktov zaradených do skupiny gumárenskej chemikálie**. Presnejšie ide o produkty z radu **urýchľovačov vulkanizácie**.

Duslo Šaľa, a.s., vyrába gumárenskú chemikáliu od roku 1956. **Prvý vyrobený produkt** mal formu **prachu**, neskôr finálne formy mali podobu tzv. **sekaných kúskov komprimovaného produktu**, postupom vývoja sa v roku 1992 tieto kryštalické produkty začali vyrábať vo forme **minigranulátu**. Neskôr, v roku 1999 vo forme **peletiek**, pričom obe formy sa po ďalšom technologickom vývine vyrábajú dodnes. Zahraničnými producentami týchto urýchľovačov sú napr. USA, Čína, Japonsko, Belgicko Španielsko, a v malej miere India. Duslo, a.s. produkuje ročne zhruba 10 % z celosvetovej produkcie.

Oba vyrábané druhy sa používajú pri spracovaní prírodného a syntetického kaučuku **ako rýchle katalyzátory vulkanizácie**. Poskytujú dobré fyzikálne a mechanické vlastnosti, vysoký modul a taktiež vysokú účinnosť sieťovania kaučuku.

Používajú sa **samostatne**, najmä pri spracovaní kaučukov s nenasýtenými dvojnými väzbami, ktoré obsahujú napr. prírodný, polyizoprenový, polybutadiénový, polybutadiénstyrenový alebo polyetylénpropylénový kaučuk. V kombinácii so sekundárnymi urýchľovačmi sa využívajú hlavne pri spracovaní guanidínov, tiurámov a ditiokarbamátov.

Produkt 1 sa používa v gumárenských zmesiach na výrobu technickej gumeny. V zmesiach na výrobu pneumatík sa používa samostatne alebo v kombinácii napr. s difenylguanidínom a tetrametyltiurámdisulfidom, pričom vulkanizačným činidlom je síra. V ostatnom gumárenskom priemysle nachádza využitie vo výrobe dopravných pásov, hadíc a iných hrubostenných výrobkov [1].

Produkt 2 má vyššiu spracovateľskú bezpečnosť ako Produkt 1. Používa sa v gumárenských zmesiach určených na výrobu pneumatík, avšak menej na výrobu technickej gumeny.

V zmesiach na výrobu pneumatík sa používa samostatne alebo takisto ako Produkt 1 spolu so sekundárnymi urýchľovačmi.

V ostatnom gumárenskom sektore sa využíva vo výrobe dopravných pásov, hadíc a hrubostenných výrobkov, ale v menšej miere ako Produkt 1 [2].

Guma vyrobená s použitím oboch druhov urýchľovačov má výborné mechanické a fyzikálne vlastnosti a vo vulkanizáte vznikajú karcinogénne *N*-nitrozamíny v oveľa menšej miere ako pri použití iných typov urýchľovačov. Preto v kombinácii s inhibítormi vulkanizácie nahrádza sekundárne typy urýchľovačov.

Zvýšená odolnosť gumeny voči tepelnému starnutiu sa dosiahne vo vulkanizačných systémoch s nízkym dávkovaním síry, prípadne za použitia donorov síry [1].

Práca je zameraná na úzky profil technológie výroby, ktorým je finálna aglomerácia a peletizácia výrobkov.

S ohľadom na nutnosť zachovania výrobného tajomstva produktu, v práci používam názvy "Produkt 1 a 2", ktoré sú zo škály výrobkov a. s. Duslo na trhu. Podobne som vynechala

prehľadové tabuľky technologických údajov a grafických špecifikácií jednotlivých operácií použitých v technológii.

2 Vlastnosti a charakteristické znaky produktov

2.1 Produkt 1

Tento druh Produktu predstavuje nehygroskopickú látku svetlohnedej farby a horkej chuti. Účinnou látkou je *látka*, ktorej sumárny vzorec je $C_{13}H_{16}N_2S_2$. Rovnako ako Produkt 2 sa Produkt 1 vyrába v štyroch formách (peletky, minigranule, prach). Jeho minigranulát obsahuje takisto prídavok inertného spojiva na báze v organických rozpúšťadlách nerozpustného polyméru. Peletky obsahujú prídavok minerálneho oleja. Rozpúšťa sa v benzéne, tetrachlórmetáne, toluéne, acetóne, octane etylnatom a etanole. Naopak nerozpustný je vo vode, v zriedených kyselinách a hydroxidoch [1].

Tab.1 Fyzikálne a chemické parametre (minigranule, peletky, prach) [3].

Parameter	jednotka	hodnota
Relatívna molekulová hmotnosť	kg·kmol ⁻¹	264,400
Hustota pri teplote 20 °C	kg·m ⁻³	1 270
Sypná hmotnosť	kg·m ⁻³	450 až 670

Prach produktu je veľmi výbušný, vznetlivý v usadenom i rozvírenom stave, veľmi dobre šíri požiar. Výbuchové tlaky a rýchlosti nárastu tlaku sú vysoké.

Účinky na zdravie – spôsobuje kožnú senzibilizáciu. V životnom prostredí spôsobuje vodnú toxicitu kategórie I [3].

2.2 Produkt 2

Produkt 2 je látka **sivej až sivozelenej farby** s charakteristickým **zápachom**. Účinnou látkou tohoto produktu je technický produkt so sumárnym vzorcom $C_{11}H_{14}N_2S_2$. Produkt sa vyrába v **štyroch fyzikálnych formách**, ktorými sú **peletky, minigranulát, prach** a **prach olejovaný**. Produkt 2 obsahuje inertné spojivo na báze polyméru nerozpustnom v organických rozpúšťadlách. Toto spojivo pozitívne ovplyvňuje spracovateľské a transportné vlastnosti, akými sú lepšia dispergovateľnosť a znížená prašnosť. Produkt 2 (vo forme peliet, alebo prachu) obsahuje okrem tohto druhu spojiva aj malé množstvo minerálneho oleja [2].

Tab.2 Fyzikálne a chemické parametre produktu 2 (granulát, pelety).

Parameter	jednotka	hodnota
Relatívna molekulová hmotnosť	kg·kmol ⁻¹	238,37
Sypná hmotnosť	kg·m ⁻³	450 až 570

Hustota pri teplote 20 °C	kg·m ⁻³	1 280
---------------------------	--------------------	-------

Produkt 2 je látka dobre rozpustná v acetóne, toluéne a éteri, málo rozpustná v etanole a nerozpustná vo vode. Prach tohto druhu je vznetlivý a výbušný.

Účinky na zdravie – ide o dráždivú látku spôsobujúcu kožnú senzibilizáciu kategórie 1 a chronickú vodnú toxicitu kategórie 4.

3 Charakteristika hl. vstupných surovín a medziproduktov

Hlavné vstupné suroviny:

Sulfid uhličítý (sirouhlík, CS₂)

Ide o kvapalnú bezfarebnú látku neprijemného zápachu. Je vysoko horľavá, pri používaní môže vytvárať so vzduchom výbušné zmesi pár. Nebezpečie výbuchu pri údere, trení, ohni alebo pôsobením iných zdrojov zapálenia. Pri jeho zahriatí alebo požiare sa vytvárajú jedovaté plyny.

Dráždi kožu, spôsobuje vážne podráždenie očí, pri predĺženej alebo opakovanej expozícii spôsobuje poškodenie orgánov [5].

R vety: 11-36/38-48/23-62-63

S vety: 16-33-36/37-45

Tab.3 Fyzikálne a chemické vlastnosti [3].

Parameter	jednotka	hodnota
Mólová hmotnosť	kg·kmol ⁻¹	76,1
Teplota topenia	°C	-108,6
Teplota tuhnutia	°C	-111,6
Teplota varu pri tlaku 10,325 kPa	°C	46,3
Teplota vzplanutia v uzavretom kelímku	°C	-30,0
Teplota vznietenia	°C	102,0
Rozpustnosť vo vode pri 20 °C	% hmot.	0,179

Sirouhlík sa prepravuje v oceľových železničných cisternách pod atmosférou inertného plynu (dusíka) .

Kvapalná síra (S)

Žltohnedá až hnedá kvapalina s charakteristickým sírnym zápachom. V pevnom stave je jasne žltá. Dodáva sa roztavená pri teplote 140 až 160 °C. Pri horení síry vzniká toxický a žieravý oxid siričitý.

Spôsobuje podráždenie kože.

R vety: R38 Dráždi kožu

S vety: S2 Uchovávať mimo dosah detí.

S24 Zamedziť styku s kožou.

S37 Používať vhodné ochranné rukavice.

S46 Pri požití okamžite vyhľadať lekársku pomoc, ukázať obal alebo značenie. [6]

Tab.5 Fyzikálne a chemické vlastnosti [3].

Parameter	jednotka	Hodnota
Teplota vznietenia	°C	nad 240
Teplota topenia pri tlaku 0,1 MPa	°C	112 až 119
Teplota vzplanutia	°C	168,0
Bod varu pri tlaku 0,1 MPa	°C	444,6

Síra sa skladuje v uzavretých zásobníkoch pri teplote 120 až 145 °C. Prepravuje sa v špeciálnych autocisternách alebo železničných cisternách.

Anilín (fenylamín, aminobenzén)

Kvapalná bezfarebná, svetlo žltá až svetlo hnedá jedovatá látka nepríjemného zápachu. Jeho pary môžu tvoriť so vzduchom výbušné zmesi.

Je toxický pri vdychovaní, styku s kožou a pri požití. Pri dlhodobej expozícii vdychovaním spôsobuje poškodenie zdravia. Podozrivý na karcinogénne účinky [7].

R vety: 23/24/25-40-41-43-48/23/24/25-68-50

S vety: 1/2-26-27-36/37/39-45-46-61-63

Tab.6 Fyzikálne a chemické vlastnosti.

Parameter	jednotka	hodnota
Mólová hmotnosť	kg·kmol ⁻¹	93,1
Hustota pri 20°C	kg·m ⁻³	1 022,0
Teplota tuhnutia	°C	-6,2
Teplota varu	°C	184,4
Hustota pár	vzduch = 1	3,3
Rozpusťnosť vo vode pri 20 °C	g.l ⁻¹	34,0
Termický rozklad	°C	nad 190
Viskozita pri 20 °C	mPa·s	4,4
Tenzia pár pri 20 °C pri 50 °C	Pa	40,0 400,0

Anilín je skladovaný v skladoch horľavých kvapalín pri teplote do 30 °C [3].

Technický hydroxid sodný (lúh sodný, NaOH)

Hydroxid sodný je bezfarebná, občasne slabo zakalená, žieravá viskózna kvapalina bez obsahu mechanických nečistôt. Pri poklese teploty okolia pod 10 °C dochádza k jeho kryštalizácii. Reakcia hydroxidu sodného s vodou je silno exotermická. Prudké reakcie prebiehajú aj pri jeho styku s kyselinami [10].

Je hygroskopický a dobre rozpustný vo vode a alkohole. Pri rozpúšťaní a zriedňovaní jeho roztokov sa uvoľňuje teplo. Zo vzduchu pohlcuje oxid uhličitý a mení sa na uhličitan sodný.

Tab.7 Fyzikálne a chemické vlastnosti [3].

Parameter	jednotka	hodnota
Mólová hmotnosť	kg·kmol ⁻¹	40,000
Hustota pri teplote 20 °C	kg·m ⁻³	min. 1 449
Obsah chloridu sodného	%	max. 0,014
Obsah železa ako Fe ³⁺	%	max. 0,002

Roztok hydroxidu sodného sa do prevádzky dopravuje v železničných cisternách. Skladuje sa v oceľových zásobníkoch mimo zdroja kyselín. Tuhne pri teplotách 5 až 15 °C, zásobníky sú teda vyhrievané a tepelne izolované [3].

Terc-butylamín (2-amino-2-metylpropán)

Bezfarebná kvapalná žieravá látka amínového zápachu.

Skladuje sa v oceľovom zásobníku inertizovanom dusíkom a chladený etylénglykolom.

R vety: 10-21/22-34

S vety: 36/37/39-45

Tab.8 Fyzikálne a chemické vlastnosti [3].

Parameter	jednotka	hodnota
Mólová hmotnosť	kg·kmol ⁻¹	73,1
Hustota pri teplote 20 °C	kg·m ⁻³	693,0
Teplota topenia	°C	-67,0
Teplota varu	°C	44,0
Tenzia pár pri teplote 20 °C	hPa	300,0
Rozpustnosť vo vode pri 20 °C		úplne rozpustný
pH pri 20 °C		12,1

Terc-butylamín sa skladuje v oceľovom zásobníku inertizovanom dusíkom, ktorý je chladený na teplotu 10 °C.

Technický cyklohexylamín (CHA)

Je kvapalná bezfarebná, prípadne žltá látka s ostrým zápachom po amínoch. Je chemicky stabilná. Po jej zahriatí vznikajú dráždivé a výbušné zmesi. Prudko reaguje so silnými oxidačnými činidlami a silnými kyselinami.

Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí. Po požití je toxický [8].

R vety: 10-21/22-34

S vety: 36/37/39-45

Tab.9 Fyzikálne a chemické vlastnosti [8].

Parameter	jednotka	hodnota
Mólová hmotnosť	kg·kmol ⁻¹	99,18
Hustota pri teplote 20 °C	kg·m ⁻³	867,0
Teplota varu	°C	134,50
Teplota topenia	°C	-17,70

Tab.10 Výbušnosť [3].

Tenzia pár pri 20 °C	kPa	0,79
pri 50 °C		4,60

Cyklohexylamín sa uchováva v nadzemných aj podzemných ocelových nádržiach v skladoch. Najvyššia prípustná teplota skladovania je 35 °C.

Roztok chlórnanu sodného (oxidačné činidlo)

Ide o nehorľavú kvapalnú žltozelenú látku zapáchajúcu po chlóre. Pri styku chlórnanu s kyselinami sa uvoľňuje toxický plyn. Samovoľne sa rozkladá na chlorečnan a chlorid. Tento proces podporuje teplota a obsah nečistôt. Pri požiari vznikajú nebezpečné produkty rozkladu, ktorými sú chlór, plynný chlorovodík a oxidy chlóru [9].

Tab.11 Fyzikálne a chemické vlastnosti.

Parameter	jednotka	hodnota
Mólová hmotnosť	kg·kmol ⁻¹	74,4
Hustota pri teplote 1 °C	kg·m ⁻³	1 220
Teplota varu	°C	107,0
Teplota tuhnutia	°C	-25
Teplota rozkladu	°C	približne 70
Viskozita	mPa·s	6,6

Chlórnan sodný sa skladuje vo vnútorne pogumovaných železných zásobníkoch. Prípadne môže byť uchovávaný v titánových, laminátových, polyetylénových, polypropylénových, či keramickým obkladom vyložených zásobníkoch odolných voči jeho pôsobeniu.. Maximálna odporúčaná teplota skladovania je 20 °C. Pri vyšších teplotách sa urýchľuje jeho rozklad [9].

Ďalšie látky vstupujúce do procesu:

Duvilax

Ide o bielu tekutú homogénnu disperziu na báze polyvinylacetátu bez obsahu plnidiel a zmäkčovadiel. Má charakteristický zápach a je riediteľná vodou. Film disperzie je dobre rozpustný v aromatických uhľovodíkoch. Viskozita Duvilaxu H1 sa pohybuje v rozmedzí 10 až 70 mPa·s.

Je to nehorľavá, nevýbušná, zdravotne a hygienicky nezávadná látka. Je biologicky odbúrateľná.

Odporúčaná teplota pre skladovanie Duvilaxu sa pohybuje v rozmedzí od 5 do 40 °C. Skladovacie priestory by mali zodpovedať požiadavkám na čistotu a suchosť. Duvilax sa uchováva v proti vonkajším poveternostným vplyvom chránených skladovacích priestoroch a v dobre uzavierateľných zásobníkoch. Nesmie sa vystavovať priamemu slnečnému žiareniu [3].

Ostatné chemikálie a médiá:

Kyselina fosforečná
Kyselina chlorovodíková technická
Katalyzátor DD-431 a DD 931
Amoniak kvapalný
Dusík plynný stlačený
Nasýtená vodná para
Priemyselná voda
Zemný plyn
Etylénglykol
Základový olej
Etanol denaturovaný

Medziprodukty:

Surová tavenina 2- merkaptobenzotiazolu (2-MBT, Kaptax)

Tavenina je žltohnedá až tmavohnedá kvapalina zápachajúca po benzotiazole. Ochladením pod teplotu 180 °C tuhne na tvrdú kryštalickú hmotu. Je rozpustná v organických rozpúšťadlách a v alkalických vodných roztokoch. Vo vode je prakticky nerozpustná.

V procese výroby sa po odplynení a preflúknutí dusíkom v odľučovači okamžite spracováva a neskladuje sa [3].

R vety: 43-50-53

S vety: 24-37-60-61

Tab.12 Fyzikálne a chemické vlastnosti [3].

Parameter	jednotka	hodnota
Teplota tuhnutia (pri 98% MBT)	°C	180
Hustota pri 200 °C	kg·m ⁻³	1 240
Dynamická viskozita pri 200 °C	mPa·s	0,30

Benzotiazol (BT)

Ide o olejovitou žltú až žltohnedú kvapalinu charakteristického zápachu. BT je nerozpustný vo vode a rozpustný v minerálnych kyselinách za tvorby solí. Takisto sa rozpúšťa aj v organických rozpúšťadlách, akými sú napr. etanol, benzén, sírouhlík a éter [3].

Benzotiazol vzniká ako vedľajší produkt pri výrobe 2-merkaptobenzotiazolu.

R vety: 22-50

S vety: 28-61

Tab.13 Fyzikálne a chemické vlastnosti.

Parameter	jednotka	hodnota
Mólová hmotnosť	kg·kmol ⁻¹	135,18

Teplota varu	°C	231
Hustota pri teplote 20 °C	kg·m ⁻³	1 238
Hustota pár	vzduch = 1	4,66

4 Podstata technologického postupu výroby

Vstupné suroviny do výrobného procesu - sulfid uhličité (CS₂), anilín, cyklohexylamín (CHA), tercbutylamín (TBA), chlórnan sodný (NaOCl), hydroxid sodný (Na(OH)) a kyselina chlorovodíková (HCl) sa po stáčaní zo železničných cisterien, ktorými sú dopravované do prevádzky výrobnej jednotky urýchľovačov, uchovávajú v **skladoch** tejto jednotky podľa druhov a ich fyzikálno-chemických vlastností (napr. anilín, CHA a TBA sú horľaviny, NaOCl je kvapalná surovina).

Zo skladov sú potrebné množstvá týchto surovín automaticky cez riadiaci systém prečerpávané do **prevádzkových zásobníkov**.

Sulfid uhličité je cez potrubný systém pretlačovaný a automaticky dopĺňaný do prevádzkových zásobníkov vodou. Anilín a cyklohexylamín sú do prevádzky dopravované čerpadlom. Všetky prietoky surovín sú kontrolované bilančnými prietokomerami.

Terc-butylamín sa po zmiešaní s vodou v skladovom zásobníku v dusíkovej atmosfére, čerpá do prevádzky čerpadlom cez potrubný systém.

Aditíva (Duvilax a olej), ktoré sa v procese vyskytujú sú čerpané do predlohových plastových kontajnerov umiestnených pred homogenizačným zariadením.

Kyselina chlorovodíková a etylénglykol sa taktiež prečerpávajú do prevádzky čerpadlami.

Prvým krokom po prečerpaní sulfidu uhličitého, anilínu, CHA a TBA je **miešanie a predohrev** týchto surovín. Ostatné vyššie uvedené suroviny vstupujú do procesu až v ďalších krokoch výroby.

Nasleduje samotná **výroba taveniny** tlakovou syntézou v rúrkovom reaktore. Reaktor je zložený zo štyroch sekcií. Proces sa začne meniť v ďalších krokoch výroby.

Pre zjednodušenie predstavu možno uviesť, že pri výrobe taveniny spolu reagujú hlavné suroviny, ktorými sú anilín a sulfid uhličité spolu s vratnými surovinami (síra a benzotiazol).

Z vyhrievacieho priestoru všetkých sekcií reaktoru odchádza prvá časť spalín (sulfid uhličité a jeho pary, časť anilínu a časť benzotiazolu) odťahovými ventilátormi do **odplyňovacej komory**. Druhá časť spalín sa vracia po zmiešaní s čerstvými spalinami v horákovej komore naspäť do reaktoru.

V odplyňovacej komore vzniká aj kvapalná fáza, ktorú tvorí prevažne tavenina surového 2-metylbenzotiazolu (2-MBT) a časť benzotiazolu (BT). Táto fáza následne odchádza do medzisázobníka, ktorý je medzikrokom medzi odplyňovaním a oxidáciou.

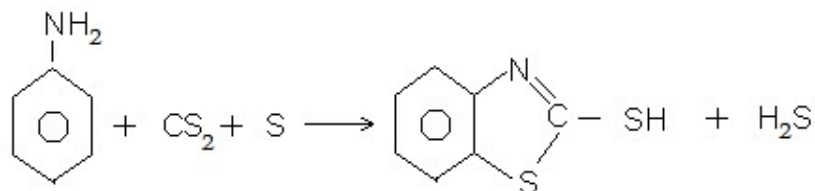
Výrobný krok **oxidácia taveniny** predstavuje kondenzačno-oxidačnú reakciu 2-merkaptobenzotiazolu s chlórnanom sodným. Produktami tejto reakcie sú surové suspenzie, ktoré v závislosti od požiadaviek na výsledný produkt smerujú do zásobníkov.

V ďalšom kroku sa **homogenizujú** v homogenizátore spolu s Duvilaxom H1, vodou a olejom.

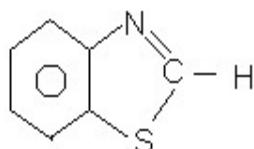
Po homogenizácii sa produkt **granuluje** alebo **peletizuje**. Granule alebo peletky sa následne **sušia** vo vibrofluidných sušiarňach, odkiaľ prechádzajú do **triediča**. Po vytriedení nevyhovujúceho produktu sa finálny produkt balí podľa požiadaviek [3].

4.1 Proces výroby v reakčných schémach

Reakčné schémy výroby taveniny 2-merkaptobenzotiazolu (2-MBT) ako medziproduktu vo výrobe oboch produktov. Tlaková syntéza.

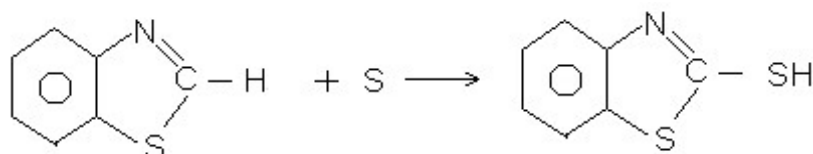


2 - merkaptobenzotiazol



benzotiazol

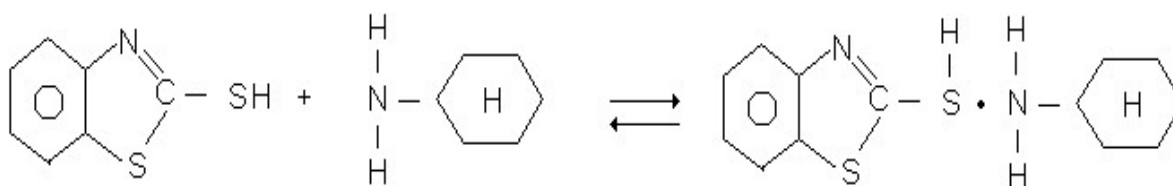
Obr.1 Reakčná schéma hlavnej reakcie pri výrobe 2-MBT. Vedľajším produktom reakcie je benzotiazol (BT), ktorý vstupuje do ďalšej reakcie.



benzotiazol

2-merkaptobenzotiazol

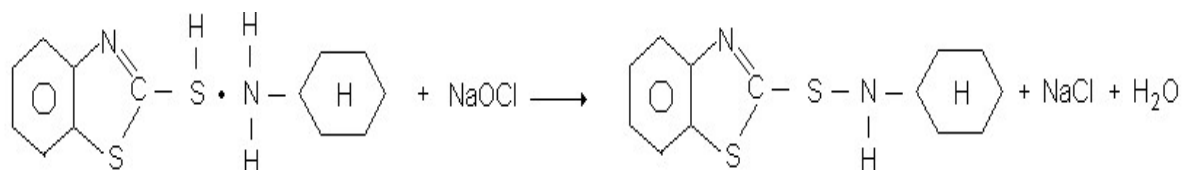
Obr.2 Následná reakcia pri výrobe 2-merkaptobenzotiazolu. BT reaguje s kvapalnou sírou za vzniku 2- MBT.



2-MBT

cyklohexylamín

cyklohexylamóniumbenzotiazol-2-tiolát

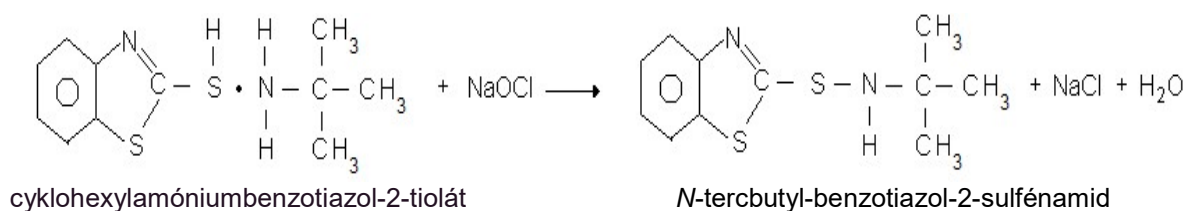
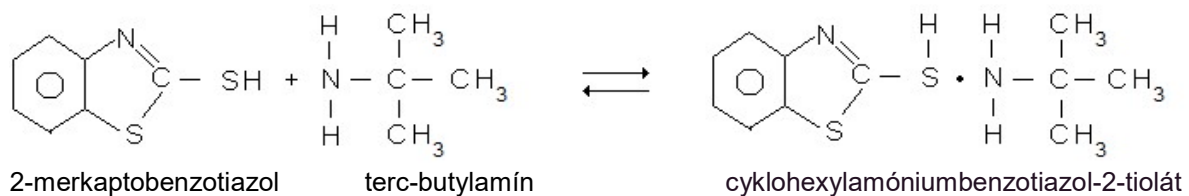


cyklohexylamóniumbenzotiazol-2-tiolát

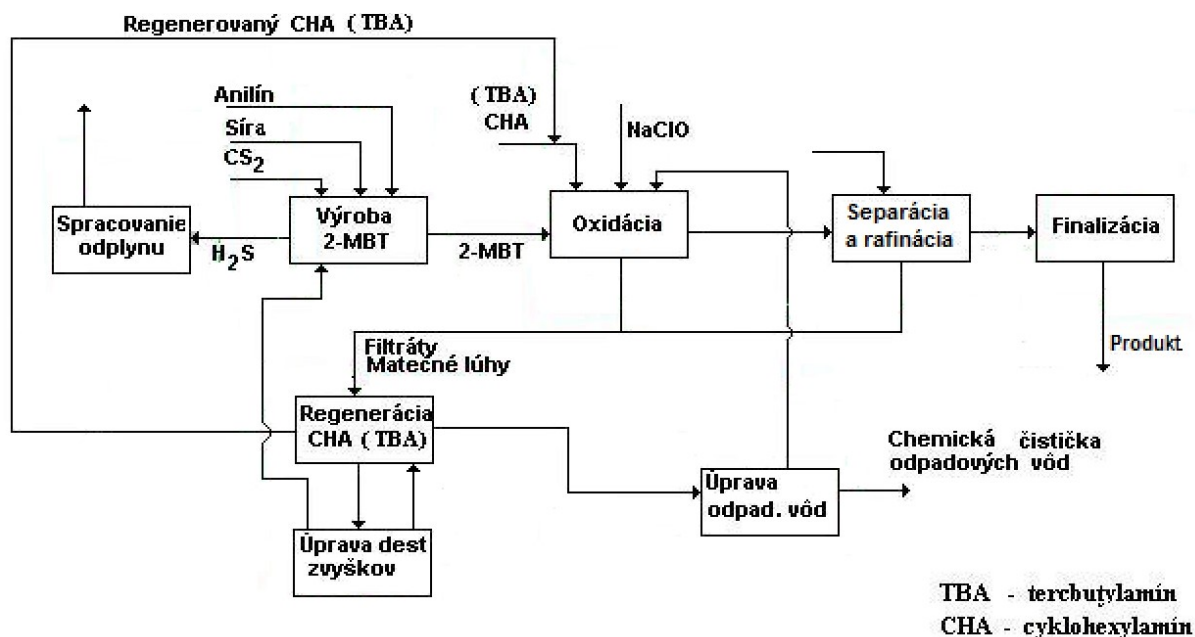
N – cyklohexylbenzotiazol -2-sulfénamid

Obr.3 Reakčné schémy výroby (oxidácia). V prvom kroku reaguje tavenina 2-MBT s cyklohexylamínom (CHA) za vzniku cyklohexylamóniumbenzotiazol-2-tiolátu (2-merkaptobenzotiazol cyklohexylamínová soľ).

V druhom kroku nazývanom oxidácia, reaguje cyklohexylamóniumbenzotiazol-2-tiolát s chlórnanom sodným ako oxidačným činidlom. Výsledkom je konečný produkt Produkt 1.



Obr.4 Reakčná schéma výroby cyklohexylamóniumbenzotiazol-2-tiolátu a jeho následná oxidácia na finálny produkt Produkt 2.



Obr.5 Schematické zobrazenie výrobného procesu oboch druhov produktov v základnej blokovej schéme [3].

5 Opis jednotlivých stupňov výroby

5.1 Príprava surovín pre výrobu taveniny

Kvapalná síra

Síra, ktorej teplota v zásobníku sa pohybuje od 120 do 145 °C je do prevádzkového zásobníka automaticky dopĺňaná potrubnými trasami vyhrievanými vodnou parou.

Anilín

Anilín je prečerpávaný čerpadlom do zmiešavacieho **medzizásobníka** za stáleho chladenia. Z **medzizásobníka** smeruje do **absorpčnej náplňovej kolóny**, kde vzniká sulfánový odplyn a časť anilínu sa oddelí na recykláciu. Takto oddelený anilín smeruje do **d ďalšieho zmiešavacieho medzizásobníka**, odkiaľ je čerpadlom dávkovaný do **reaktora** (varáka na výrobu taveniny).

5.2 Výroba MBT

Proces výroby spočíva hlavne v **reakcii anilínu a sulfidu uhličitého s kvapalnou sírou** v príslušnom mólovom pomere. Reakcia prebieha v rozmedzí teplôt od 240 do 300 °C. Reakčná zmes zložiek (2-MBT, síra a anilín) vstupuje do reaktora pričom po výstupe z reaktora sa reakčná zmes delí na plynnú a kvapalnú fázu.

Technologický postup

Z prevádzkových **zásobníkov** anilínu, sulfidu uhličitého a benzotiazolu sú tieto tri látky filtrované cez samostatné **filtre** do čerpadla.

Následne sú prečerpávané do **zmiešavača** a z neho do **predohrievača**. Výsledkom je reakčná zmes smerujúca do **rúrkového reaktoru** s tlakom v rúrkach 6-12 MPa a teplotou do 300 °C.

Reakčná zmes po výstupe z reaktora odchádza cez expanzný ventil. Plynnú fázu tvorí sulfán, pary anilínu a benzotiazolu. Kvapalnú fázu tvorí tavenina 2-merkaptobenzotiazolu a zvyšok iné reakčné splodiny.

Samotný reaktor je uložený v kovovej izolovanej komore vykurovanej zemným plynom. Odťah spalín je zabezpečený ventilátormi. Rovnako je vyhrievaná odplyňovacia kolóna.

Výstupom z odplyňovacej kolóny je 2-merkaptobenzotiazol zbavený benzotiazolu pripravený na ďalšie spracovanie [3].

5.3 Oxidácia

Podstatou technologického procesu oxidácie pri výrobe **Produktu 1** je **kondenzačno-oxidačná reakcia** 2-merkaptobenzotiazolu, cyklohexylamínu a chlórnanu sodného.

Pri výrobe **Produktu 2** reaguje miesto cyklohexylamínu tercbutylamín.

Technologický postup oxidácie

Ide o diskontinuálnu riadiacim systémom ovládanú oxidáciu rozdelenú na **jednotlivé operácie**, ktorými sú:

1. **Vákuovanie**, ktorým sa vytvorí v oxidačnom kotly podtlak.
2. **Test tesnosti** na sledovanie nárastu tlaku v kotly v závislosti od času. Pri nevyhovujúcom výsledku testu sa musia netesnosti odstrániť.
3. **Zadusíkovanie**, ktoré prebieha po dosiahnutie požadovaného tlaku v kotly, ktorý je stále nižší ako atmosférický tlak.
4. **Čerpanie CHA alebo TBA** čerpadlom zo zásobníka. Prečerpá sa presne vypočítané množstvo daného amínu.
5. **Zmiešavanie surovín** v predpísaných mólových pomeroch a pri predpísanej teplote.
6. **Chladienie vznikutej suspenzie** po ukončení procesu oxidácie.
7. **Zadusíkovanie** po dosiahnutie tlaku v kotle 101 kPa, čím sa suspenzia opäť ochladí, tento krát na finálnu požadovanú teplotu.
8. **Prečerpávanie suspenzie** do zásobníkov [3].

5.4 Separácia a rafinácia

Oba druhy produktov sú **filtrované** na **tlakových filtroch** s rozličnou dĺžkou filtračného cyklu. Filtračný cyklus jedného filtra pre Produkt 1 trvá od 4 do 16 hodín. Surová suspenzia oboch druhov obsahuje približne 10-25% pevnej fázy, ktorú tvorí samotný. Zvyšok suspenzie tvorí, voda, amín, chlorid sodný a smolovité látky zoradené v smere klesajúcej koncentrácie.

Postup filtrácie a premývania

Suspensia sa nachádza v zásobníkoch, ktoré slúžia zároveň ako predlohové zásobníky surovej suspenzie pre **dekantáciu**. Ďalej postupuje dekantovaná suspenzia do predlohových zásobníkov suspenzie pre **tlakovú filtráciu**.

Jednotlivé operácie filtračného cyklu sú riadené riadiacim systémom. Operáciami pri **filtrácii surovej suspenzie** sú:

1. Príprava filtra
2. Čerpanie suspenzie
3. Filtrácia matečných lúhov
4. Čerpanie premývacieho roztoku
5. Vytlačenie premývacieho roztoku
6. Načerpanie premývacej vody
7. Vytlačenie premývacej vody
8. Sušenie filtračného koláča
9. Vyprázdenie filtra

5.5 Homogenizácia a aditivácia

Zariadenia aditivácie a homogenizácie sú riadené systémom dávkovacej váhy, ktorý tvorí podsystém vyššieho riadiaceho systému filtrácie a aditivácie.

Zmiešavanie filtračného koláča a aditív

Vlhký **filtračný koláč** sa **dávkuje** z medzizásobníka do váhy, odkiaľ sa dávkuje na dopravný pás, ktorý ho dopravuje do **homogenizátora**.

Pre výrobu Produktu vo forme **minigranulátu** sa zo skladového zásobníka načerpá aditív do predlohového kontajnera, z ktorého sa samospádom dávkuje do homogenizačného žľabu a spolu s vodou a filtračným koláčom prebieha **homogenizácia**.

Dávkovanie **vody** a **aditíva** je regulované cez riadiaci systém tak, aby bol dodržaný optimálny pomer aditíva a sušiny oboch produktov. Dávkovanie vody je regulované tak, aby bola vlhkosť aditívovaného materiálu optimálna z hľadiska granulácie (peletizácie).

Riadiacou veličinou pre **dávkovanie aditíva a vody** je **okamžitá vlhkosť filtračného koláča** meraná bezdotykovým snímačom vlhkosti na dopravnom páse a žiadané hodnoty obsahu aditíva a vlhkosti na výstupe zo zmiešavača.

Výpočet dávkovaného množstva aditíva sa uskutočňuje v PC programe podľa vzťahu

$$A = \frac{G \cdot (1 - x) \cdot B}{D}, \quad A = [l/h].$$

A dávkované množstvo aditíva v l/h

G dávkované množstvo vlhkého filtračného koláča dávkovacím zariadením v kg/h

x hmotnostný zlomok vody vo filtračnom koláči, výpočet podľa vzťahu $x = \frac{\text{hmot.}\% \text{H}_2\text{O}}{100}$

D hustota aditíva [kg/l]

B pomer dávkovania aditíva v hmotnostných pomere 1 kg aditívu:1 kg filtračného koláča.

Výpočet dávkovaného množstva vody sa realizuje rovnako pomocou riadiaceho systému, a to podľa vzťahu

$$V = G \cdot [x_0 - B \cdot (x_1 - x_0) - x \cdot (1 - B \cdot (x_1 - x_0))], V = [l/hod],$$

kde V je okamžitý výkon dávkovania množstva vody v l/hod,

G je nastavené dávkované množstvo produktu

x_0 je požadovaná vstupná vlhkosť filtračného koláča pred vstupom do granulátora, vyjadrená hmotnostným zlomkom vody vo filtračnom koláči $x = \text{hmot.}\% \text{H}_2\text{O}/100$,

x_1 ako hmotnostný zlomok $x = \frac{\text{hmot.}\% \text{H}_2\text{O}}{100}$ vyjadruje obsah vody v aditíve,

B je pomer dávkovania aditívu vyjadrený ako hmotnostný pomer aditívu k sušine Produktu, x predstavuje okamžitú vlhkosť filtračného koláča

V prípade, že výsledkom výpočtov sú záporné hodnoty, tieto nemajú reálny význam. Označujú, že požadovaná hodnota vstupnej vlhkosti sa nedá dosiahnuť.

Tab.14 Obsah vody a aditíva pri výrobe minigranulátu [3].

Minigranulát pri výrobe produktu 1	jednotka	min.	max.
Vlhkosť filtračného koláča pred vstupom do homogenizátora	% hm.	10	30
Množstvo vlhkého koláča dávkovaného na aditíváciu	kg/h	800	1100
Vlhkosť koláča po aditívácii a po dovlhčení vodou po aditívácii	% hm.	15	25
Požadovaný obsah aditíva vo výslednom produkte	% hm.	1	5

5.6 Granulácia, peletizácia, sušenie a triedenie materiálu ako stupeň výroby

Z homogénizéra prepadáva aditívovaný filtračný koláč cez pretlačáči žľab do **granulátora**. Produkt vo forme **minigranuliek** následne padá do **vibrofluidnej sušiarne**, kde sa suší predohriatym vzduchom.

Pri úprave produktu na **peletkovú formu** padá filtračný koláč do peletizátora, kde sa vytvoria peletky. Peletky ďalej padajú do **vibrofluidnej sušiarne**, kde sa takisto ako minigranulát **sušia** predohriatym vzduchom.

Súčasťou sušiarne je vibračný chladiaci žľab, v ktorom sa produkt **chladí** na teplotu cca o 10 °C vyššiu ako je teplota vonkajšieho vzduchu.

Vysušený a ochladený **produkt** je dopravovaný potrubným sklzom do **triediča**, kde sa triedi na dve frakcie. Materiál sa triedi na **sitách**, ktoré sú volené podľa požadovanej výslednej formy. Na obrázkoch a v tabuľke, ktoré sú ,pre predstavu, uvedené nižšie je možné vidieť rozdiel v tvare a veľkosti ôk.

Podiely produktu o požadovanom granulometrickom zložení sú dopravované potrubným sklzom do zásobníka.

Nadsitné podiely z triediča sa zachytávajú do big-bagov, a z nich sa ďalej spracovávajú.

Detailnejšej úvahe o granulácii a peletizácii ako kritickom bode výroby je venovaná kap. č. 6.

Tab.16 Rozmery sít triediča. Minigranulát prepadáva cez okrúhle otvory (oká), peletky cez obdĺžnikové otvory [3].

	Jednotka	Minigranulát	Peletky
Priemer oka	mm	6	
Rozmer obdĺžnikového otvoru	mm		2,5 x 20



Obr.7 Sítá na triediči (príklad). Vľavo – sito na triedenie minigranulátu, vpravo na peletky.

5.7 Postup spracovania neštandardného produktu

Ako bolo spomenuté v predchádzajúcej časti, netriedené prachové nadsitné podiely sú zachytávané z filtrov a triedičov pre ďalšie spracovanie. Z tzv. big-bagov (obalové materiály) je produkt dopravený do príslušných zariadení, kde sa spracuje postupom závislým na kvalite poloproduktu [3].

Spracovanie nadsitného granulátu z triediča

Oddelený nadsitný granulát sa presunie k určenému zariadeniu, kde sa spracováva postupom podobným hlavnému výrobnému procesu a následne sa zmiešava s čerstvým produktom v hlavnom výrobnom prúde.

V nasledujúcej tabuľke sú uvedené množstvá vzniknutého nadsitného nadrozmerného produktu a množstvá prachového podielu, ktorý vznikol nedokonalou aditíváciou a rozpadom peliet alebo granúl v sledovanom období. Tieto množstvá sú udané v % z celkového množstva vzniknutého produktu.

Tab.17 Požadovaná veľkosť produktu. Percentuálne vyjadrenie vzniku finálneho produktu a neštandardného nadrozmerného produktu [3].

Materiál/forma	Granulát 1	Peletky 1	Peletky 2
Veľkosť PT al. MG (mm)	2 až 5	2 až 8	2 až 8
Max. priemer PT alebo MG (mm)	neudaný	2,5	2,5
Množstvo nadsitného podielu (%)	0,2	1	1
Množstvo prachového podielu (%)	2 až 8	2 až 4	2 až 4

5.8 Balenie finálneho produktu

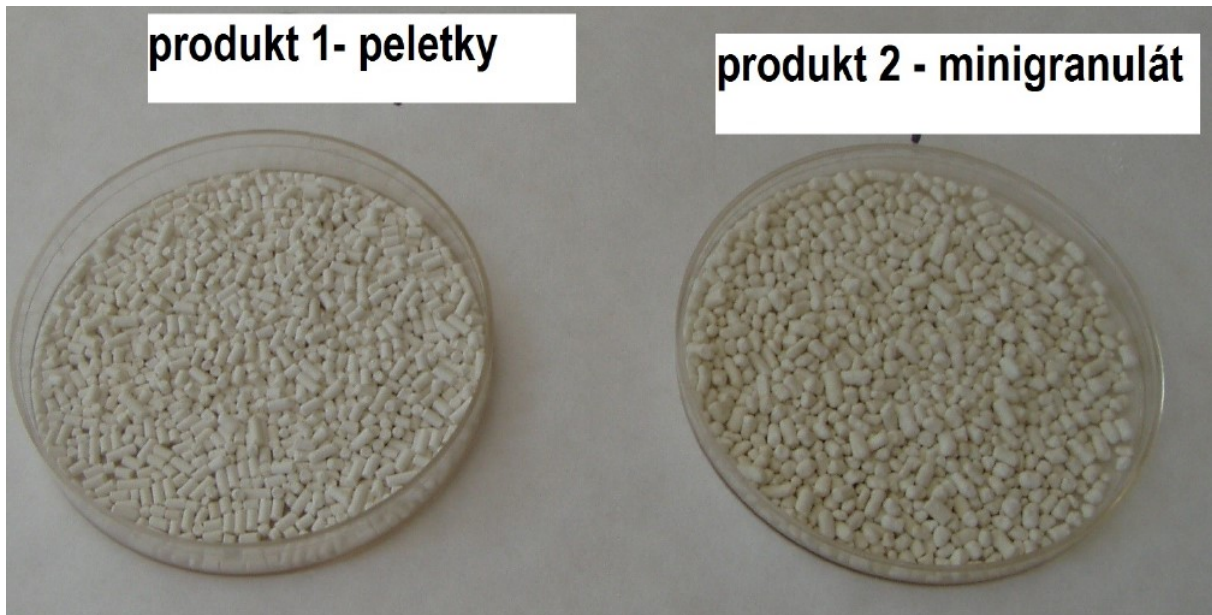
Balenie do ventilových vriec

Produkt vo forme **minigranulátu** alebo **peletiek** prepadáva z **triedičov** do **zásobníkov**. Zásobníky sú vybavené snímačmi max. a min. hladiny a automatickým odberom vzoriek pre výstupnú kontrolu kvality. Zo zásobníkov ďalej produkt padá do **poloautomatickej plničky vriec** kde je balený do **ventilových vriec** po 20 kg (minigranule) alebo do papierových ventilových vriec (peletky) po 25 kg s povolenou toleranciou $25,3 \pm 0,3$ kg brutto. Povolená tolerancia hmotnosti pri produkte vo forme granúl je $20,2 \pm 0,2$ kg brutto. **Hmotnosť vriec** je priebežne kontrolovaná a zaznamenávaná riadiacim systémom tenzometrického plniaceho zariadenia.

Produktom naplnené vrecia padajú na pásový dopravník, ktorým sú dopravené k robotickému pracovisku, kde sú ukladané na palety v 10 vrstvách po 3 vreciach o hmotnosti 20 kg, alebo v 8 vrstvách po 3 vrecia. Do týchto 8 vrstiev sa ukladajú vrecia o hmotnosti 25 kg. V oboch prípadoch dosahuje takto naložená paletová jednotka hmotnosť 600 kg. Na záver je paletová jednotka ovinutá fóliou a pripravená na expedíciu [3].

Balenie do veľkoobjemových vakov (big-bagov)

Z výrobných liniek po prepojení posúvača sa produkt dopravuje potrubným sklzom na tenzometrické plniace zariadenie. Ďalší postup finalizácie je rovnaký ako v predošlom bode.



Obr.8 Finálny produkt. Produkt 1 vo forme peletiek (vľavo) a vo forme minigranúl (vpravo).



Obr.9 Finálny produkt. Produkt 1 vo forme prachu. Zábery produktov získané na Oddelení centrálnych laboratórií, Odbor technickej kontroly

6. Granulácia a peletizácia ako kritický bod výroby

Proces **granulácie** a **peletizácie** je kritickým bodom výroby daných urýchľovačov, pretože zákazníci kladú stále vyššie požiadavky na zvýšenie ich kvality. Pri použití doterajšieho spojiva Duvilaxu je možné použiť granulované a peletizované urýchľovače len v gumárenských zmesiach určitej hrubosti. Pri výrobkoch z veľmi jemnej gummy nedochádza k takej **homogenizácii** v zmesi, ako by bolo prípadne možné dosiahnuť pridaním iného akrylátového spojiva.

6.1 Mechanizmy spájania partikulárnych látok pri granulácii a peletizácii

Spájanie partikulárnych (zrnitých) látok je vo všeobecnosti definované ako posilnenie najmenej jedného **mechanizmu silových väzieb** medzi tuhými časticami partikulárnej látky do takej miery, že z nich vznikne menší počet väčších pevných častíc – **aglomerátov**.

Pri posilnení neželaného mechanizmu väzieb však nastávajú často technické problémy pri doprave a manipulácii s nimi, pri skladovaní, dávkovaní, mletí, triedení a **homogenizácii**.

Spájaním častíc partikulárnej látky vznikajú brikety, pelety, granule, tablety a pod., ktorých geometrické a fyzikálne vlastnosti sú odlišné od pôvodnej partikulárnej látky.

Tieto spojené častice sú **charakterizované** geometrickými vlastnosťami častíc (veľkosť, tvar, drsnosť povrchu), rozpojiteľnosťou častíc (mechanicky rozpojiteľné, látky s časovo definovanou rozpojiteľnosťou a látky nerozpojiteľné), pórovitosťou (je možné ju upraviť podľa požiadaviek napr. veľkosťou tlaku pri spájaní) a sorpčnými vlastnosťami.

Mechanizmy silových väzieb sú podľa ich fyzikálnej podstaty spôsobené: mostíkmi tuhého charakteru, kvapalinovými mostíkmi, silami príťažlivosti medzi časticami, tvarovými vlastnosťami častíc a trecími silami. V reálnych partikulárnych látkach pôsobia všetky mechanizmy súčasne. Prevládajúci druh väzby závisí od fyzikálno-mechanických vlastností látky, ako je napr. vlhkosť, veľkosť častíc, zaťaženie a deformácia. Pevnosť spojenia častíc je súčtom pevností elementárnych väzieb na plochách vzájomného kontaktu týchto častíc [16].

Mostíky tuhého charakteru

Tieto mostíky sú spojením tuhých častíc na miestach ich vzájomného dotyku, ktoré vznikli vzájomnou **difúziou atómov a molekúl, chemickou reakciou** alebo **kryštalizáciou tuhej fázy rozpustenej v kvapaline**, ktorú obsahuje partikulárna látka. K vytvoreniu spojení môže dôjsť aj pri teplotách rovnajúcich sa 0,5 až 0,7 násobku teploty topenia danej partikulárnej látky. Spojeniu prospieva zvýšený vzájomný tlak medzi časticami.

Sila väzby mostíka, ktorý vznikol kryštalizáciou je potom definovaná vzťahom:

$$F_A = \delta_t \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \cdot x \cdot V_m, \text{ [N]}$$

kde δ_t – pevnosť v ťahu vykryštalizovanej tuhej fázy medzi časticami, [Pa]

x – priemer častíc [m],

V_m – objem vykryštalizovanej tuhej fázy medzi časticami [m³].

Kvapalinovým mostíkom sa budem venovať v nasledujúcej podkapitole, keďže v nabaľovacom procese granulácie, ktorý v podkapitole bližšie rozvíjam, nastáva posilnenie práve tohoto mechanizmu spájania častíc partikulárnej látky.

Príťažlivé sily medzi časticami

Príťažlivé sily medzi časticami vznikajú ako dôsledok **interakcie silových polí v bližšom okolí častíc**. Príťažlivé sily vznikajú v dôsledku pôsobenia silových polí samotných častíc, presnejšie ide o pôsobenie **van der Waalsových síl**, ktoré začínajú pôsobiť medzi časticami vo vzdialenosti menšej ako 10^{-8} m. S týmito silami je teda možné počítat' len pri veľmi malých časticiach spájanej látky.

Ďalším dôvodom vzniku príťažlivých síl je **pôsobenie elektrostatického náboja opačnej polarítity medzi nabitými časticami**. Nabitie častíc vzniká pri trení a nabité častice na seba pôsobia silami, ktoré definuje **Coulombov zákon**. Podľa tohto zákona je sila, ktorá pôsobí medzi elektricky nabitými telesami priamo úmerná veľkosti elektrického náboja každého z telies a nepriamo úmerná štvorcu vzdialenosti medzi telesami.

Vyjadrenie Coulombovho zákona vzťahom:

$$F_{Coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}, [C]$$

kde q_1, q_2 – el. náboje, [C]

r – vzdialenosť medzi nábojmi, [m]

ϵ – permitivita vákua, konštanta ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹)

Tvarové vlastnosti častíc

V dôsledku tvarových vlastností častíc materiálu vzniká **tvarová väzba**. Prejavuje sa u častíc s veľkými povrchovými nerovnosťami alebo u vláknitých častíc. Takéto častice je možné vhodným relatívnym pohybom a tlakom spojiť tak, že sa prepletú, navzájom do seba preniknú alebo sa navzájom do seba zachytia nerovnosťami povrchu.

Trecia väzba

Trecia väzba je dôsledok zaťaženia častíc **vonkajšími silami**. Je možné ju charakterizovať ako odpor voči vzájomnému pohybu častíc ku kombinovanému treniu medzi časticami (kĺzavému i valivému), pri ktorom častice vykonávajú zložený posuvno-rotačný pohyb. Podiel kĺzného a valivého trenia je závislý od geometrických a fyzikálnych vlastností častíc. Teda trecie väzby medzi časticami spájanej partikulárnej látky závisia od vlastností častíc.

Trecie väzby medzi časticami sa preto s narastajúcou veľkosťou častíc znižujú. Toto ich správanie je dané tým, že veľké častice sa valia ľahšie ako malé a vzrastajúci podiel valivého trenia znižuje celkové trenie [16].

6.1.1 Spôsoby spájania, granulácia

Častice suchých partikulárnych látok je možné spájať a tvarovať do aglomerátov nabaľovaním alebo lisovaním.

V praxi sa okrem týchto dvoch spôsobov aglomerácie využíva aj tvarovanie látok vo forme taveniny, termoplastov a pastovitých látok. Spôsoby tvarovania takýchto látok je možné rozdeliť na granuláciu z tekutej fázy, granuláciu termoplastov a pretláčanie pastovitých látok [16].

Granulácia

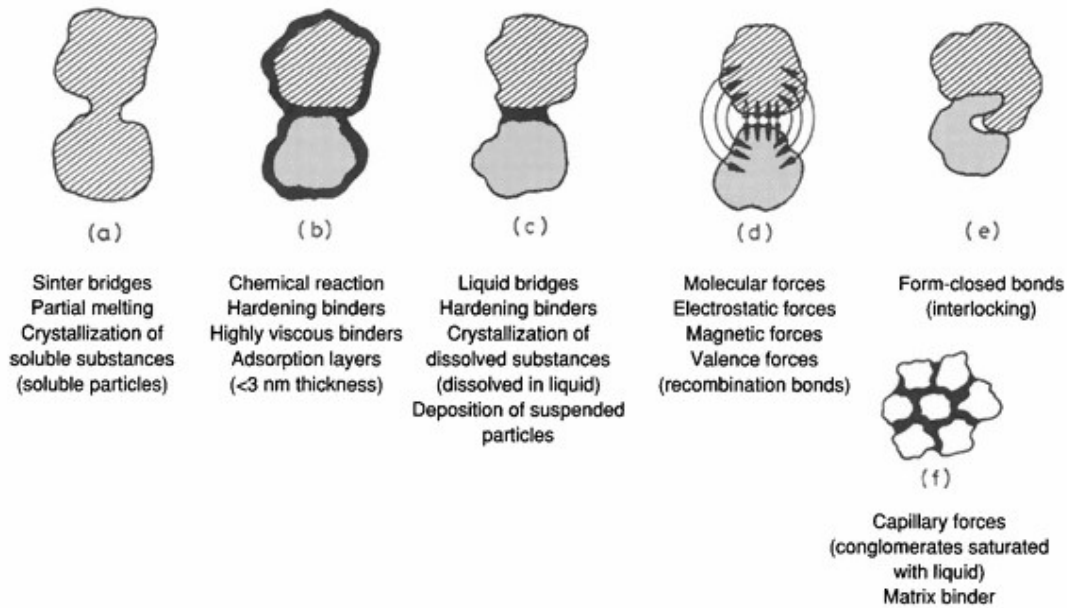
V prípade technologického postupu, ktorým sa zaoberám v tejto práci, sa využíva **nabaľovacia granulácia**. Nabaľovacia granulácia je vo všeobecnosti definovaná ako proces, pri ktorom sa vplyvom valivého pohybu partikulárnej látky, počas pridávania určitého množstva kvapaliny, začínajú jednotlivé častice spájať do väčších celkov, **aglomerátov**. Jednotlivé častice držia v aglomerátoch získaných nabaľovaním práve prostredníctvom **kvapalinových mostíkov** [11].

Mostíky sa vytvárajú v mieste kontaktu častíc partikulárnej látky, pričom tieto častice obsahujú určité množstvo kvapaliny. Mostíky môžu byť tvorené kvapalinami o **rôznej viskozite**. V prípade, že sú tvorené **kvapalinou s nižšou viskozitou** (napr. voda), medzi časticami prevládajú silové väzby vyplývajúce z povrchových napätí na povrchu mostíka. Povrchové napätie medzi kvapalinou, tuhými časticami a okolitým plynom, spôsobuje v kvapaline nachádzajúcej sa v okolí kontaktu častíc podtlak voči okoliu. Priťahovanie častíc je spôsobené práve účinkom tohto podtlaku, ktorý závisí najmä od povrchového napätia, veľkosti častíc a obsahu vlhkosti v partikulárnej látke.

V prípade, že sú mostíky tvorené **kvapalinou s vyššou viskozitou** (napr. Duvilax), prevládajú silové väzby vyplývajúce z príťažlivej sily medzi povrchovými molekulami dvoch látok – adhézie a takisto kohézie, ktorá je definovaná ako súdržnosť molekúl dvoch častíc tej istej látky. Zjednodušene teda možno povedať, že dochádza k zlepneniu častí touto vysoko viskóznou kvapalinou [16].

Hrúbka vrstvy viskóznej kvapaliny musí byť menšia ako $3 \cdot 10^{-9}$ m, pretože pri väčšej hrúbke sa môže kvapalina začať pohybovať. Na vytvorenie pevných spojov častíc postačuje tenká vrstvička kvapaliny, ktorá vznikla vplyvom adsorpcie. Ak sa častice s takouto nepohyblivou adsorpčnou vrstvou kvapaliny dostanú do kontaktu na väčšej časti svojich povrchov, vzniká relatívne pevný mostík prenášajúci relatívne veľké kohézne sily. Takéto spojenie je možné dosiahnuť pôsobením veľkých vonkajších síl, ktoré vzniká práve pri **granulácii** alebo tabletovaní. Pôsobením veľkých vonkajších síl na spájané častice dochádza k porušeniu povrchových nerovností, zväčšeniu stykových plôch a ich priblíženiu.

Väzby vytvorené kvapalinovými mostíkmi, adhéziou, kohéziou a príťažlivými silami medzi časticami sú považované za poddajné väzby, pretože sa pri tvarovaní partikulárnych látok jednoducho presúvajú do nových miest kontaktov častíc [16].



Obr.12 Tvorba väzieb medzi časticami látky pri aglomerácii [17].

Bližšie sa budem venovať nabaľovacej granulácii s využitím **rotujúceho disku**. Disk je sklonený pod určitým uhlom, do ktorého je dopravovaná partikulárna látka a v optimálnom pomere sa nastrekovaná kvapalina.

Vplyvom **valivého pohybu** sa v disku začínajú vytvárať **aglomeráty**. Ich veľkosť závisí od pomeru suchého práškového materiálu a kvapaliny. Čím je množstvo nastrekovanej kvapaliny väčšie, tým sú väčšie aj vznikajúce aglomeráty. Existuje však určitá hranica v množstve nastrekovanej kvapaliny. V prípade, že sa táto hranica prekročí, prestanú sa vytvárať samostatné aglomeráty a nastane ich spájanie do väčších celkov (zhlukov aglomerátov) a výsledný produkt sa znehodnotí.

Pokiaľ je aglomerát v mokrom stave, aglomerát drží vcelku. Po vysušení však kvapalina zmizne a tým by sa aglomerát rozpadol. Preto je potrebné, aby kvapalina rozpustila povrch častíc v mieste ich kontaktu a po vysušení vznikne tuhý mostík zo samotného materiálu. Druhá možnosť je použiť takú kvapalinu, ktorá po vysušení kvapalnej zložky zanechá v mieste kontaktov tuhú fázu, ktorá v nej bola predtým rozpustená. To znamená, že kvapalina musí mať vlastnosti lepidla [11].

Technologický postup spájania partikulárnych látok

1. Prívod partikulárnej látky do spájacieho zariadenia.
2. Mechanické, prípadne tepelné namáhanie látky v zariadení, pri ktorom nastáva sformovanie látky do väčších celkov požadovaného geometrického tvaru a posilnenie najmenej jedného väzbového mechanizmu medzi časticami tak, aby vznikajúci geometrický útvar získal požadované mechanické vlastnosti.
3. Odvod látky zo spájacieho zariadenia do triediča, chladiča a zásobníka [16].

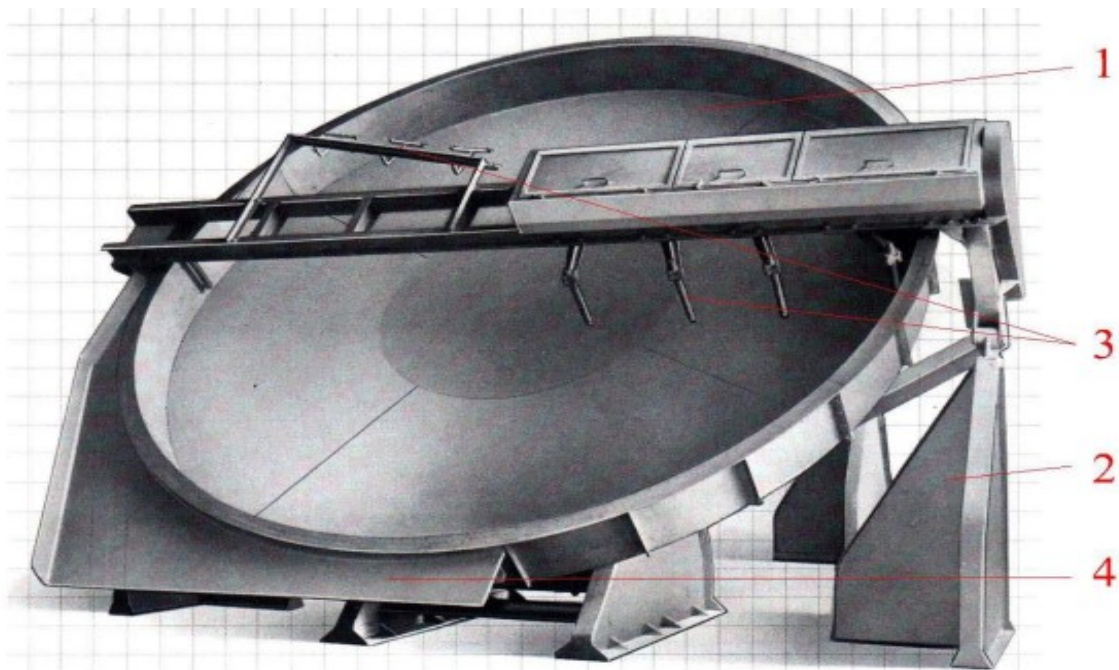
6.1.2 Zariadenia využívané v procese nabaľovacej granulácie

Pri nabaľovaní sa granulujú partikulárne látky uvedením ich častíc do vzájomného relatívneho pohybu za ich sústavného vlhčenia.

Častice látky sa môžu dostať do vzájomného relatívneho pohybu na rotujúcej vnútornej ploche bubna, na dne rotujúcej šikmo uloženej nádoby alebo pohybom častíc vo fluidnej vrstve [16].

Granulačné disky (misy, taniere) sú svojou konštrukciou relatívne jednoduché zariadenia. Celý proces aglomerácie prebieha na **dne taniera (1)**, ktorý je sklonený pod určitým uhlom [11]. Dochádza tu k tvorbe zárodkov a postupnému narastaniu granúl. Menšie granule sú vynášané vyššie a väčšie guľôčky sa naopak rýchlejšie prevaľujú do spodnej časti taniera. Najväčšie granule guľového tvaru sa zhromažďujú na spodnom okraji taniera a vypadávajú ako hotový produkt. [16].

Zrnitý materiál sa do zariadenia dopravuje napr. dávkovačom, ktorý môže byť umiestnený nad tanierom. Do taniera sa tiež nastrekuje kvapalina z **trysiek (3)**. Hotový aglomerát vypadáva cez **výsypku (4)**. Tanier je uložený na **ráme (2)**, ktorý musí umožňovať jeho naklápanie [11].



Obr.13 Granulačné zariadenie. 1 – tanier; 2 – rám; 3 – trysky; 4 – výsypka [11].



Obr.14 Granulačný disk v reálnej prevádzke.

V **prevádzke** sa pri procese granulácie používa **granulačný disk**, ktorý je možné vo všeobecnosti použiť aj pri peletizácii.

Výhoda výroby granúl pomocou **granulačného disku** tkvie aj v tom, že kvalitatívne ukazovatele zbaliek môžu byť ovplyvnené **jednoduchými zásahmi**, napr. sklonom disku, otáčkami, rozostavaním škrabákov v disku, zmenou miesta podania a postreku suroviny.

Pohyb materiálu v disku závisí od množstva podávaného materiálu a od frekvencie otáčania misy.

Otáčky sú hlavným parametrom pre úspešný chod zbaľovania.

Pohyb materiálu a zbaliek v disku si je možné predstaviť ako **nepravidelnú kónickú špirálu**, kde zužujúci sa vrchol pri okraji disku je konečnou výpadovou dráhou hotového zbaliku.

Granulometrické zloženie zbaliek získaných v disku závisí okrem hlavných prevádzkových ukazovateľov, ako sú priemer, sklon a otáčky disku, tiež od usporiadania podania surovín a systému postreku. Existuje mnoho riešení **miest podania suroviny** a jej zvlhčenia, majúce vplyv na rast zbaliek na požadovanú veľkosť.

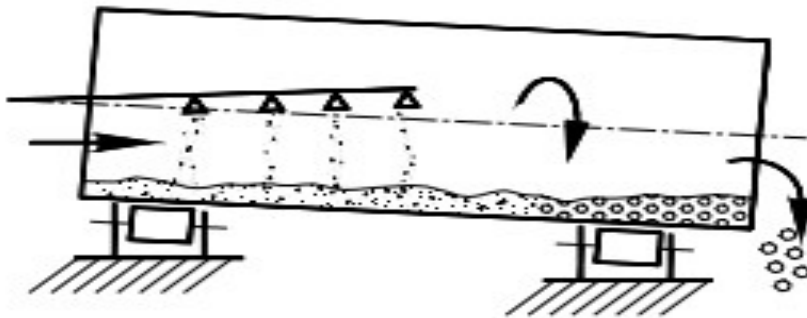
Pre úspešný a plynulý chod zbaľovacieho zariadenia má význam vlastné podanie suroviny. Základnou podmienkou je, aby pre udržanie optimálneho stupňa zaplnenia disku bolo podanie stále rovnakého množstva bez výkyvov, pretože nerovnomernosti vyvolávajú nepravidelný chod disku, tj. striedanie časových úsekov výroby zbaliek rôznej granulometrie, tzv. periodický chod disku.

Faktografia kapitoly je čiastočne prevzatá z literatúry č. [15].

Ďalšie granulačné zariadenia

Granulačný alebo peletizačný bubon

Granulačný alebo peletizačný bubon je jedno z najrozšírenejších zariadení na výrobu zbalokov a najviac sa osvedčil vo veľkokapacitných závodoch vyrábajúcich železoxidné pelety. **Charakteristika** zbaľovania v rotačnom bubne je v tom, že suroviny ním prechádzajú toľkokrát, pokiaľ sa nedosiahne **požadovaná veľkosť** zbalokov. Nutnou súčasťou prevádzky tohto zariadenia je **triedenie** zbalokov a cirkulácia podsitného materiálu, ktorého množstvo sa pohybuje v medziach 150 až 250 % vstupnej suroviny a je vracané späť do bubnu na strane podania súčasne s jemnozrnnou surovinou. Zbaloky môžu byť odtriedené na výpadovom konci bubna opatrenom sitom alebo na samostatnom vibračnom site [15].



Obr.15 Granulácia v granulačnom bubne [16].

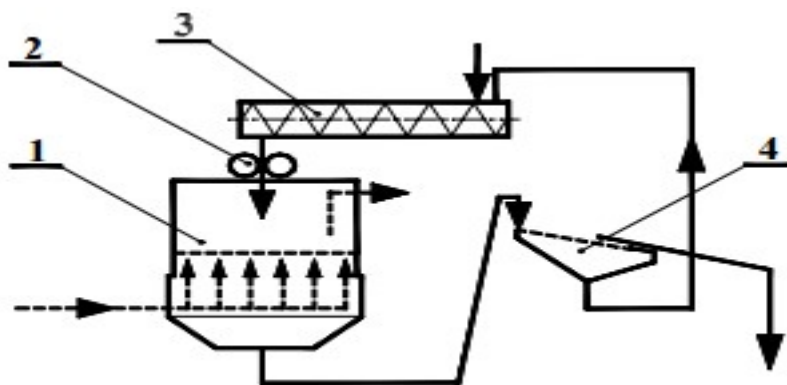
Bubny s kužeľovitou nadstavbou

Veľkú skupinu zariadení tvoria **obmeny základných zbaľovacích typov**. Sú to najmä rôzne **vstavby** do bubnu, kužeľový bubon, ktorý je prechodom medzi bubnom a misou, misy opatrné okružnými žľabmi a viacstupňové misy. V druhej skupine sú celkom odlišne pojaté zbaľovacie zariadenia, v ktorých sa v mnohých prípadoch uplatňujú ešte ďalšie mechanické vplyvy, napr. **vibrácia**.

Pre zvýšenie produktivity výroby boli navrhnuté bubny s kužeľovou vstavbou, pričom strana s väčším priemerom je obrátená k výpadovej strane a výška výstupkov sa týmto smerom postupne znižuje, takže priamka vedená vrcholovými bodmi zvierá s horizontálnou osou uhol 3 až 6°. Vzdialenosť medzi jednotlivými výstupkami sa znižuje a uhol sklonu vstavby k povrchu bubnu je v rozmedzí 25 až 50°. Nalepený materiál sa odstraňuje škrabkami buď pevne nainštalovanými, alebo upevnenými na otáčajúcej sa tyči, pričom každý nasledujúci pár škrabiek je otočený o 90°. pre prepád materiálu z jednej sekcie do druhej slúžia zahnuté lopatky. Celkovo táto konštrukcia umožňuje predĺžiť dobu pobytu v zariadení [15].

Granulácia vo fluidnej vrstve

Tento spôsob granulácie patrí medzi novšie. Deje prebiehajúce vo fluidnej vrstve prepájajú proces granulácie so sušením a triedením. Pri chaotickom pohybe častíc fluidnej vrstvy dochádza k ich vzájomným dotykom a nárazom. Aglomeráty vznikajú pridávaním rozprášenej kvapaliny. Vzájomnými náhodnými nárazmi sa spevňujú, spájajú narastajú a postupne nadobúdajú guľovitý tvar.



Obr.16 Granulácia vo fluidnej vrstve. 1– spájacie zariadenie s fluidným lôžkom, 2 – podávač, 3 – miešačka, 4 – triedič [16].

Na obr. 16 je znázornený možný postup granulácie vo fluidnom lôžku. Spájaná partikulárna látka sa najskôr zmieša s kvapalným spojivom v závitkovej miešačke a potom je podávaná do spájacieho zariadenie s fluidnou vrstvou. Výsledný produkt – hotové granule odchádzajú do triediča. Prepád z triediča sa spätne odvádza do miešačky [16].

Aglomerácia má široké uplatnenie aj napriek vyšším ekonomickým nákladom. Využíva sa na **úpravu jemných práškových materiálov** do väčších celkov, **aglomerátov**. Tým sa znižuje prašnosť veľmi jemných zrnitých materiálov, zlepšujú sa tokové vlastnosti, to znamená že sa znižuje napr. náchylnosť aglomerovaného produktu na klenbovanie. Okrem toho je možné využiť aglomeráciu na **spojenie viacerých zložiek do jedného celku**. V takom prípade sa prášková zmes pripraví v miešači, kde sa zhomogenizujú jednotlivé zložky. Takáto zmes sa potom dávkuje do taniera a spolu s vhodnou tekutinou vytvára aglomeráty. Toto sa využíva napr. pri výrobe viaczložkových hnojív. S výhodou sa využíva táto operácia aj na **obaľovanie povrchu častíc inou látkou**. Toto je rozšírené v potravinárskom priemysle, kde typickým produktom sú rôzne obalované cukríky [11].

6.2 Peletizácia, lisovanie všeobecne a v prevádzke

6.2.1 Princíp

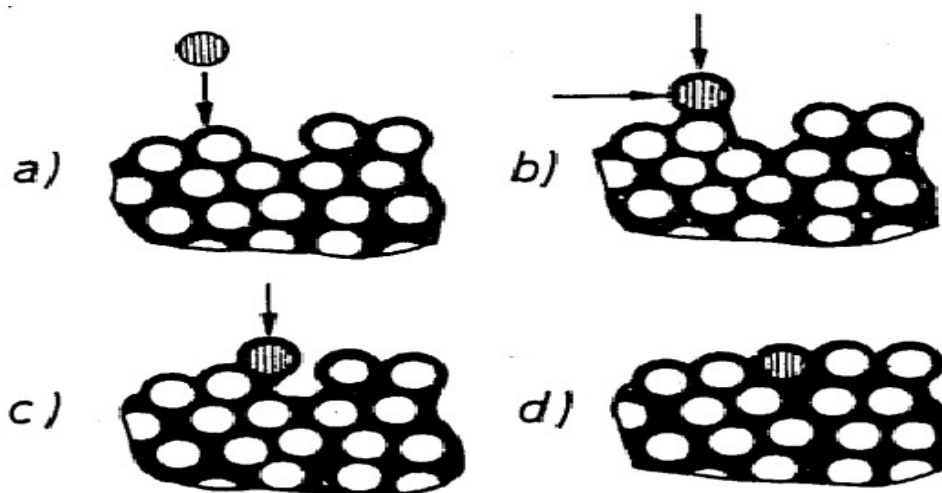
Proces spájania častíc partikulárnej látky pôsobením vonkajšieho tlaku za súčasného vzniku nových celkov pravidelného tvaru a zvýšenia sypnej hmotnosti materiálu sa nazýva **lisovanie**. Tento spôsob spájania častíc je vhodný najmä pre suché a zrnité látky.

Aglomeráty (granule, peletky, brikety) s dobrými pevnostnými vlastnosťami je možné pri vysokých lisovacích tlakoch dosiahnuť už pri 10 %-nom podiele jemných frakcií v lisovanom materiále. Lisovacie tlaky sa pohybujú v rozmedzí 100 až 1 000 MPa a lisovaný materiál dosahuje teplotu okolo 90 °C. Je teda nutné vytvarovaný materiál ochladiť, aby sa zabránilo vyzrážaniu vody v obale alebo zásobníku. Pevnosť takto získaného materiálu je väčšia ako 2 MPa. Kvôli lepšej stlačiteľnosti spájanej látky a dosiahnutiu vyššej pevnosti vytvarovanej častice sa látka pred lisovaním upravuje vlhčením alebo prídavkom kvapalného spojiva [16].

Princípom peletizácie je ako pri granulácii postupné **nabaľovanie partikulárnych častíc** za vzniku aglomerátov. Aglomeráty rastú postupným nabaľovaním ďalších častíc.



Obr.17 Nukleácia častíc pri peletizácii [12].



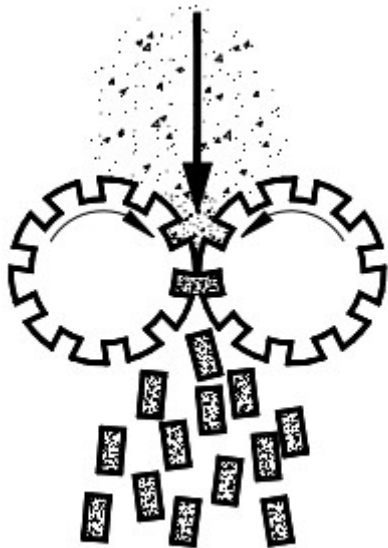
Obr.18 Postupné nabaľovanie častíc na postupne vznikajúci aglomerát [12].

6.2.2 Zariadenia využívané v procese peletizácie

Rozšíreným spôsobom peletizácie v praxi je peletizácia na rôznych tvarovacích **lisovacích zariadeniach**, ktoré využívajú rôzne konštrukčné princípy. Podľa **konštrukcie funkčných častí** sa lisovacie zariadenia rozdeľujú na **kolesové** a **matricové**.

Kolesové lisovacie zariadenie

Toto zariadenie je založené na princípe **vysokotlakového lisovania** partikulárnej látky **v medzerách medzi kolesami** s rôzne tvarovaným povrchom (Obr.19). Pred lisovaním sa látka upravuje vhlčením kvapalnými spojivami, aby sa dosiahla požadovaná pevnosť stlačenia výsledným tvarovaným častíc.



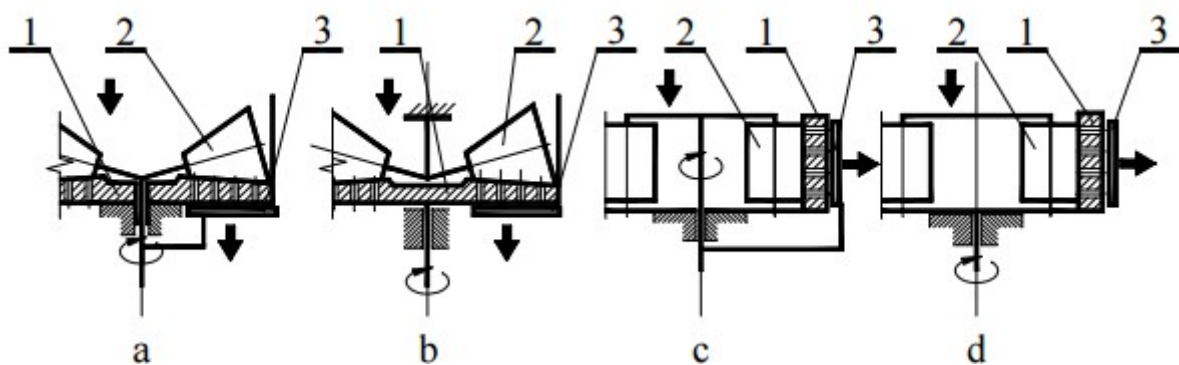
Obr.19 Kolesové lisovacie zariadenie

Matricové lisovacie zariadenia

Tento typ lisovacích zariadení sa v praxi používa najčastejšie. **Matrica** môže byť **prstencová** (valcová) alebo **kotúčová** (rovinná). Tvarovacie lisy sa vyrábajú s rotujúcimi alebo s pevnými valcami s rotujúcou maticou.

Priebeh lisovania na týchto zariadeniach je rozdelený do troch častí. V prvej sa vrstva materiálu pred jej vtláčením do matrice stláča, druhou fázou je samotné lisovanie vrstvy materiálu cez otvory matrice a v tretej fáze sa vytvarovaný materiál oddelí od materiálu v otvoroch matrice.

Ďalšími typmi matricových lisovacích zariadení s kotúčovou maticou sú **piestové** a **závitkové lisovacie zariadenia**. Z konštrukčného hľadiska sú jednoduchšie a majú menší výkon [16].

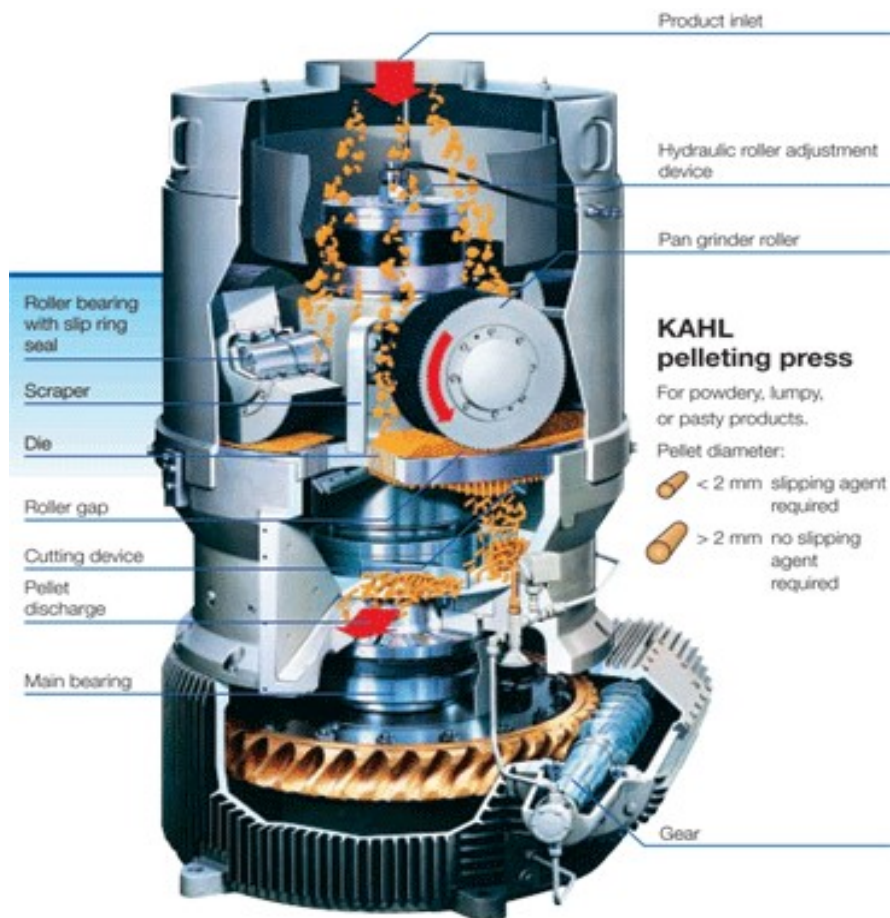


Obr.20 Matricové lisovacie zariadenia. a, b – zariadenie s kotúčovými maticami; c, d – zariadenie s prstencovými maticami. 1– matrica, 2–pretláčacie kužele alebo valce, 3 – pevný alebo pohyblivý (rotačný) nôž [16].

6.2.3 Peletizačný lis A. KAHL

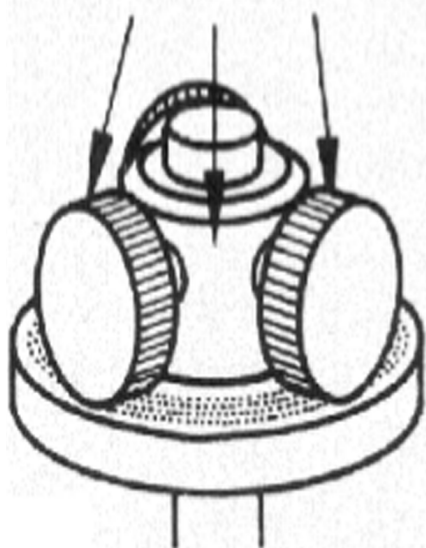
V tejto kapitole sa budem venovať paletizácii najmä na lise **AMANDUS KAHL**. Nemecká firma KAHL je známa na trhu viac ako 135 rokov. Zariadenia sa využívajú v potravinárskom priemysle, takisto pri spracovávaní biomasy a ťažko spracovateľných materiálov.

Princípom fungovania lisu A. KAHL je pretláčanie materiálu cez matricu rotačnými valcami. Húževnatosť výsledných peliet je nastaviteľná zmenou tlaku valcov na matricu [14].

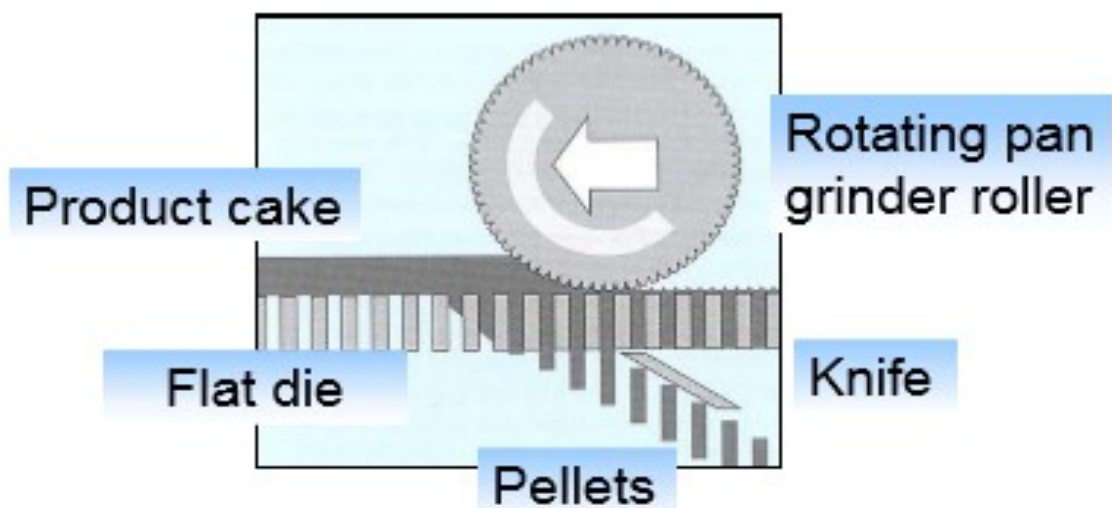


Obr.21 Prierez tlakovým peletizátorom A. KAHL [13].

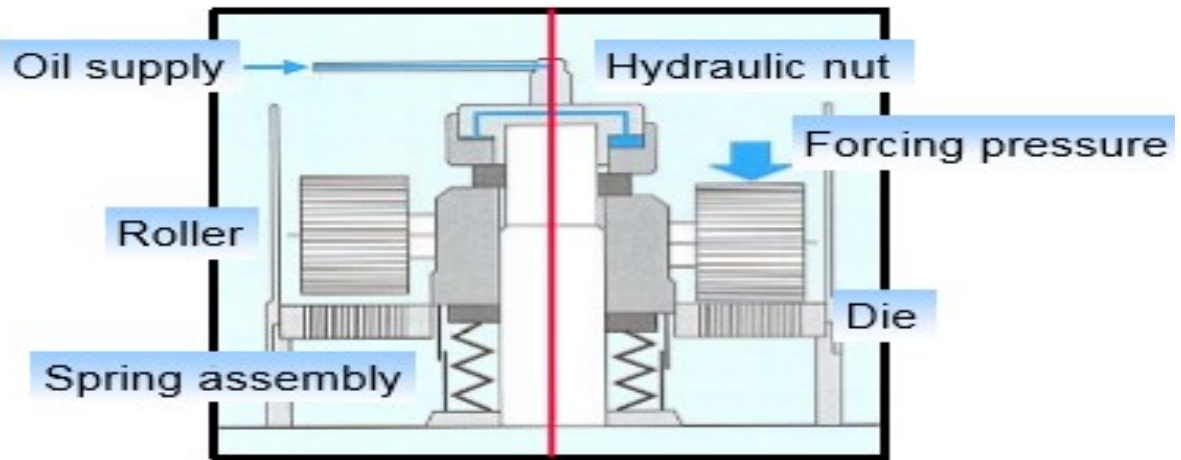
The KAHL Flat Die Pelleting Press



Obr.22 Prítlačné valce na maticu lisu. Nákres (vľavo) [13], záber skutočnosti (vpravo).



Obr.23 Lis A. KAHL. Detailný pohľad na princíp fungovania prítlačného valca na maticu. Filtračný koláč je pretláčaný cez maticu, cez ktorú prepadáva peletizovaný materiál [13].



Obr.24 Hydraulický systém pretláčania na lise A. KAHL [14]. Na obrázku je možné vidieť prítlačné valce, matricu a dávkovanie oleja.



Obr.25 Prepadávajúci materiál z peletizátora [13].



Obr.26 Detailný záber na maticu lisu KAHL z reálnej prevádzky.

6.3 Granulácia, peletizácia, sušenie a triedenie finálneho produktu

Ako bolo uvedené v predchádzajúcich kapitolách, výroba prebieha na **paralelných linkách**. Na každej z týchto liniek je možné vyrobiť produkt vo forme peliet, ale aj vo forme minigranulátu.

Postup procesov

Prvým krokom pre oba procesy je **zabezpečenie prívodu pary** do sušiarňí. Kondenzát pary prúdi vetvami do nádrže určenej na kondenzát. Odčítaním z prietokomera sa preverí, či je hodnota tlaku a teploty vstupujúcej pary do sušiarne vyhovujúca. Nasleduje **preverka pohonu** stierania medzizásobníka, vynášacieho zariadenia, podávacej závitovky, dávkovacej váhy, pohon pásového dopravníka, homogenizačného zariadenia a pretláčacieho žľabu.

Pri výrobe **peletiek** sa overí pohon **lisu** a dopravných pásov lisu. Takisto pri výrobe **granúl** sa preverí pohon **granulátora** a na záver pohon zariadení sušiarne. Na ovládacích systémoch sa navolí automatický režim ovládania.

Medzizásobník sa naplní po úroveň maximálnej hladiny **filtračným koláčom**, ktorý sa podľa potreby dopĺňa. Do prevádzky sa uvedú zariadenia **homogenizácie** a **aditivácie**, takisto dávkovacia váha, pretláčací žľab pre granuláciu alebo lis pre peletizáciu. Do prevádzky sa uvedú aj dopravníky.

Z medzizásobníka sa filtračný koláč periodicky dávkuje vynášacími zariadeniami cez nožový posúvač do násypky dávkovacej váhy.

Podľa vopred nastaveného výkonu váhy je filtračný koláč dávkovaný podávacou závitovkou na **dopravník**, kde sa zmeria jeho vlhkosť.

Potrebné množstvo aditíva a vody sa pomocou dávkovacieho čerpadla **nastrekuje** do kontinuálneho **homogenizačného zariadenia**, čím sa upraví vlastnosti filtračného koláča na požadovanú hodnotu vhodnú na granuláciu, či peletizáciu.

Takto upravený **aditivovaný filtračný koláč** padá z homogenizátora do **predformovacieho žľabu** pri granulácii alebo materiál postupuje do **násypky** pri peletizácii.

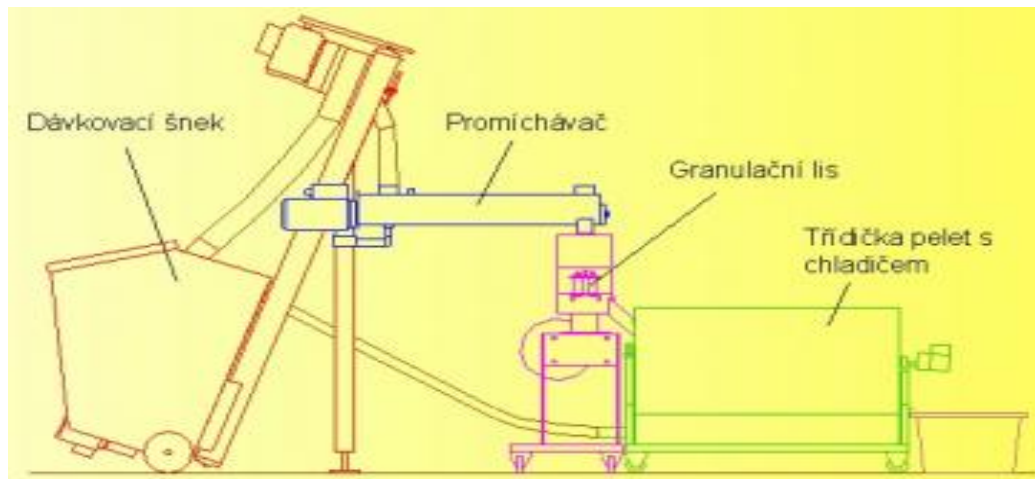
Koláč ďalej smeruje do **granulátora/lisu**, v ktorom je formovaný do tvaru **minigranulátu** alebo do tvaru **peletiek** o priemere cca 2 mm.

Z granulátora padajú granule do vibrofluidného sušiaceho zariadenia, ktoré pozostáva z dvoch sušiacich a jednej ochladzovacej zóny. Do tohto zariadenia sú dopravované dopravníkom aj peletky.

V sušiarňach je materiál intenzívne obtekaný horúcim prúdom vzduchu. Následne je ochladzovaný vo vibračnom chladiacom žľabe na teplotu okolia.

Vysušený a ochladený produkt je dopravovaný potrubným sklzom do **triedičov**, kde sa triedi na dve frakcie. Hlavné podiely produktu o požadovanom granulometrickom zložení sú dopravované potrubným sklzom do skladového zásobníka.

Faktografia kapitoly je čiastočne prevzatá z literatúry [3].



Obr.27 Stručná bloková schéma homogenizácie, granulácie, triedenia a chladenia materiálu.

Peletizácia je z hľadiska časovej náročnosti procesom kľúčovým, ktorý sa bude pri rozširovaní výroby rešpektovať a brať do úvahy. Pre zväčšenie výrobnéj kapacity použijeme kľúčový spôsob scaling-up založený na zachovaní špecifickej energie nutnej na výrobu hmotnostnej jednotky produktu.

7 Záver:

Výrobná technológia minigranulátu a peletiek je úzkoprofilová produkcia. Ponúka sa teda možnosť zvýšenia požadovanej kapacity, ktoré je možné realizovať zaradením ďalšieho peletizačného a granulačného zariadenia.

Ďalšou možnosťou intenzifikácie procesu granulácie a peletizácie je výmena spojiva za účinnejší prostriedok, čo si vyžaduje náročné skúšky tejto zámény. Pri použití súčasného spojiva by sa mohlo uvažovať o optimalizácii kinematiky procesu vznikajúcich peletiek a minigranulátu.

Navrhnuté spôsoby intenzifikácie zatiaľ neboli z prevádzkových dôvodov odskúšané a budú náplňou ďalšej práce.

Použitá literatúra

- [1] Duslo, a. s. *PRODUKT 1* [online].: 1 [cit. 2015-12-30]. Dostupné z: <http://www.duslo.sk/sites/default/files/>
- [2] Duslo, a. s. *PRODUKT 2* [online]. : 1 [cit. 2015-12-30]. Dostupné z: <http://www.duslo.sk/sites/default/files/>
- [3] *Trvalý Technologický Reglement*. Šaľa, 2011. (utajená príloha)
- [4] RHODES, M. J.: *Principles of Powder Technology*, John Wiley and sons, LTD, 1990
- [5] Sirouhlík: Bezpečnostní list podle 1907/2006/ES, Článek 31. *Lachner* [online]. 2010 [cit. 2016-07-14]. Dostupné z: http://www.lach-ner.com/files/75-15-0_Sirouhlik_CZ.pdf
- [6] Sira: Bezpečnostní list podle nařízení Evropského parlamentu a rady (ES) č. 1907/2006. *UNIPETROL: Česká rafinářská* [online]. 1999 [cit. 2016-07-14]. Dostupné z: <http://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/RafinerskeProdukty/OstatniRafinerskeProdukty/Documents/Sira.pdf>
- [7] Anilín: Bezpečnostní list podle 1907/2006/ES, Článek 31. *LACHNER* [online]. 2013 [cit. 2016-07-14]. Dostupné z: http://www.lach-ner.com/files/62-53-3_Anilin_v2_CZ.pdf
- [8] Cyklohexylamín. *DUSLO: GPS Safe Summary cyklohexylamin* [online]. 201 [cit. 2016-07-14]. Dostupné z: http://www.duslo.sk/sites/default/files/gps_cha_sk.pdf
- [9] Chlórnan sodný roztok: BEZPEČNOSTNÍ LIST podle Nařízení (ES) č. 1907/2006/EC (REACH), ve znění nařízení č. 453/2010/EC. *PENTACHEMICALS* [online]. 2012 [cit. 2016-7-14]. Dostupné z: http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/ch/bezplist_197.pdf
- [10] Bezpečnostní list podle 1907/2006/ES, Článek 31: Hydroxid sodný. *LACHNER* [online]. 2013 [cit. 2016-07-14]. Dostupné z: http://www.lach-ner.com/files/1310-73-2_Hydroxid_sodny_0,05-1,0_mol_l_Normanal_v2_CZ.pdf
- [11] JINDRA, V. Operácia, aparáty a technologické linky na spracovanie partikulárnych látok. *Mechanické pochody* [online]. Bratislava: SVŠT v Bratislave, 1984, s. 132 [cit. 2016-07-4]. Dostupné z: http://kchsz.sjf.stuba.sk/download/Procesne_strojnictvo/02.%20mechanicke%20pochody/Mechanicke%20pochody2.pdf
- [12] TOMAS, J. *Size Enlargement, Agglomeration*. [online]. Magdeburg: Universität Magdeburg [cit. 2016-07-29]. Dostupné z: http://www.mvt.ovgu.de/mvt_media/Vorlesungen/Lecture_MPE/Fig_MPE_7.pdf
- [13] PELLET MILL: LCI's Pellet Mill Technology. *LCI: Part of the Nederman Group* [online]. USA: Nederman Holding AB [cit. 2016-07-13]. Dostupné z: http://lccorp.com/pellet_mills/pellet_mill/

[14] KAHL: Complete Plants and Machines. *LAMNET Latin America Thematic , on Bioenergy: Schimmel Durban* [online]. Munich: WIP, 2005 [cit. 2016-07-13]. Dostupné z: http://www.bioenergy-lamnet.org/publications/source/Schimmel_Durban.pdf

[15] SRB,J., Z. RŮŽIČKOVÁ: Peletizace jemnozrnných surovin SNTL Praha, 1979.

[16] HUBERT, M. *Stlačiteľnosť partikulárnych látok* [online]. Bratislava, 1944 [cit. 2016-04-11]. Dostupné z: <https://ingslov.files.wordpress.com/2015/04/02-2-spc3a1janie.pdf>. Diplomová práca. KCHSZ Sjf STU.

[17] PIETSCH, Wolfgang. *Handbook of Powder Science&Technology: Size Enlargement by Agglomeration* [online]. Boston, MA: Springer US, 1997 [cit. 2017-04-14]. ISBN 978-1-4615-6373-0. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-1-4615-6373-0_6