



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava**



# **CHEMICKÁ TECHNOLOGIE**

**učební text**

**Kamil Wichterle**

**Ostrava 2012**

Recenze: Mgr. Veřmiřovský Jan  
doc. Ing. Pánek Petr, CSc.

Název: Chemická technologie  
Autor: Kamil Wichterle  
Vydání: první, 2012  
Počet stran: 148  
Náklad: 20

Studijní materiály pro obory Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
Jazyková korektura: nebyla provedena.

**Určeno pro projekt:**

Operační program Vzdělávání pro konkurenceschopnost  
Číslo: CZ.1.07/2.2.00/07.0339  
Realizace: VŠB – Technická univerzita Ostrava  
Projekt je spolufinancován z prostředků ESF a státního rozpočtu ČR

© Kamil Wichterle  
© VŠB – Technická univerzita Ostrava

**ISBN 978-80-248-2579-3**

# OBSAH

<b>1. CHEMICKÁ TECHNOLOGIE - ÚVOD .....</b>	<b>7</b>
1.1. Potřeba chemických látek.....	7
1.2. Procesy a zařízení.....	10
Další zdroje .....	13
<b>2. DĚLENÍ PLYNŮ, VZDUCH, KYSLÍK, DUSÍK.....</b>	<b>16</b>
2.1. Dělení plyných směsí .....	16
2.2. Vzduch .....	18
2.3. Kyslík a dusík.....	20
<b>3. VODÍK.....</b>	<b>25</b>
3.1. Užití vodíku obecně.....	25
3.2. Výroba vodíku.....	26
<b>4. VÁZANÝ DUSÍK.....</b>	<b>31</b>
4.1. Sloučeniny dusíku .....	31
4.2. Průmyslové zdroje vázaného dusíku .....	33
4.3. Amoniak .....	35
4.4. Kyselina dusičná.....	38
<b>5. SÍRA A KYSELINA SÍROVÁ.....</b>	<b>42</b>
5.1. Síra a sírné suroviny .....	42
5.2. Kyselina sírová.....	43
5.3. Odsiřování spalin.....	50
<b>6. FOSFOR, ELEKTROTERMICKÉ PROCESY, MINERÁLNÍ HNOJIVA.....</b>	<b>53</b>
6.1. Fosfor v přírodě, koloběh fosforu.....	53
6.2. Kyselina fosforečná.....	55
6.3. Další elektrotermické výroby .....	56
6.4. Minerální hnojiva .....	58
<b>7. SLOUČENINY CHLORU A SODÍKU, ELEKTROLÝZA .....</b>	<b>61</b>
7.1. Soda.....	61
7.2. Chlor, sodík a hydroxid sodný.....	65
7.3. Chlor.....	71
7.4. Jiné elektrolýzy.....	74
<b>8. ŽELEZO A OCEL.....</b>	<b>77</b>
8.1. Výroba železa.....	77
8.2. Výroba oceli – zkujňování (sekundární metalurgie) .....	79
8.3. Sloučeniny železa .....	83
<b>9. VODA.....</b>	<b>85</b>
9.1. Voda v přírodě.....	85
9.2. Úprava vody .....	87
9.3. Čištění odpadní vody.....	91
<b>10. SILIKÁTOVÝ PRŮMYSL, MALTOVINY.....</b>	<b>95</b>
10.1. Křemík a jeho sloučeniny .....	95
10.2. Maltoviny .....	97
<b>11. ORGANICKÁ TECHNOLOGIE.....</b>	<b>100</b>
<b>12. UHLÍK, UHLÍKATÁ PALIVA.....</b>	<b>102</b>
12.1. Uhlík a sloučeniny uhlíku.....	102
12.2. Fosilní paliva .....	105

12.3.	Zpracování paliv .....	108
12.4.	Uhlí .....	113
12.5.	Ropa, zemní plyn .....	116
<b>13.</b>	<b>PETROCHEMICKÉ VÝROBY .....</b>	<b>120</b>
13.1.	C1 chemie .....	120
13.2.	C2 chemie .....	122
13.3.	Vyšší uhlovodíky .....	126
<b>14.</b>	<b>POLYMERY .....</b>	<b>129</b>
14.1.	Makromolekulární látky .....	129
14.2.	Některé polymery .....	132
14.3.	Zpracování polymerů .....	134
<b>15.</b>	<b>BIOTECHNOLOGIE .....</b>	<b>137</b>
<b>16.</b>	<b>CELULÓZA A PAPÍR .....</b>	<b>141</b>
<b>17.</b>	<b>VÝBUŠNINY .....</b>	<b>145</b>
<b>18.</b>	<b>KVALIFIKOVANÉ ORGANICKÉ VÝROBY .....</b>	<b>148</b>

**Při studiu každé kapitoly doporučujeme následující postup:**



**Čas ke studiu:** xx hodin

Na úvod kapitoly je uveden **čas** potřebný k prostudování látky. Čas je orientační a může vám sloužit jako hrubé vodítko pro rozvržení studia celého předmětu či kapitoly. Někomu se čas může zdát příliš dlouhý, někomu naopak. Jsou studenti, kteří se s touto problematikou ještě nikdy nesetkali a naopak takoví, kteří již v tomto oboru mají bohaté zkušenosti.



**Cíl:** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popsat ...
- definovat ...
- vyřešit ...

Ihned potom jsou uvedeny cíle, kterých máte dosáhnout po prostudování této kapitoly – konkrétní dovednosti, znalosti.



**VÝKLAD**

Následuje vlastní výklad studované látky, zavedení nových pojmů, jejich vysvětlení, vše doprovázeno obrázky, tabulkami, řešenými příklady, odkazy na animace.



**Shrnutí pojmů 1.1.**

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které si v ní máte osvojit. Pokud některému z nich ještě nerozumíte, vraťte se k nim ještě jednou.



**Otázky 1.1.**

Pro ověření, že jste dobře a úplně látku kapitoly zvládli, máte k dispozici několik teoretických otázek.



**Úlohy k řešení 1.1.**

Protože většina teoretických pojmů tohoto předmětu má bezprostřední význam a využití v databázové praxi, jsou Vám nakonec předkládány i praktické úlohy k řešení. V nich je hlavní význam předmětu a schopnost aplikovat čerstvě nabyté znalosti při řešení reálných situací hlavním cílem předmětu.



## KLÍČ K ŘEŠENÍ

Výsledky zadaných příkladů i teoretických otázek výše jsou uvedeny v závěru učebnice v Klíči k řešení. Používejte je až po vlastním vyřešení úloh, jen tak si samokontrolou ověříte, že jste obsah kapitoly skutečně úplně zvládli.

Úspěšné a příjemné studium s touto učebnicí Vám přeje autor výukového materiálu

Prof. Ing. Kamil Wichterle, DrSc.

# 1. CHEMICKÁ TECHNOLOGIE - ÚVOD

## 1.1. Potřeba chemických látek



**Čas ke studiu:** 1 hodina



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popsat čím se chemický průmysl zabývá
- vyjmenovat hlavní produkty chemických technologií
- znát základní suroviny chemického průmyslu
- vysvětlit umístění provozů s ohledem na suroviny, produkty a místní podmínky



**Výklad**

### □ Přímá spotřeba chemických látek

Přímá spotřeba chemických látek v domácnosti není velká, připomeňme sůl, sodu, jedlou sodu, kyselinu solnou, občas i čpavek, borovou vodu, manganistan draselný, louh. Zahrádkář a domácí kutil ještě tuto řadu o něco rozšíří. I v tomto případě jsou už dnes však známy spíše komerční názvy přípravků aniž se vnímají jako produkty chemického průmyslu tedy jako jednotlivé chemikálie a jejich směsi. Například „Savo“ - chlornan sodný, „Travex“ - chlorečnan sodný, „Karborundum“ - karbid křemíku. Vynecháme-li paliva (zemní plyn – methan, benzín, nafta) a rozpouštědla (aceton, „Čikuli“ - trichlorethylen), spotřebitel se prakticky nesetkává s jednoduššími organickými látkami.

Chemie a chemické látky však zasahují do přípravy většiny důležitých produktů, počínaje tak životně důležitými látkami jako je **voda** pitná, užitková, průmyslová, a ošetření vody odpadní, někdy chemicky ošetřujeme i **ovzduší**. V přípravě **potravin** najdeme chemické procesy už při výrobě cukru a škrobu, ale také v kvasných a jiných **biotechnologiích**, přípravě chuťových a vonných látek, zpracování mléka, tuků, výrobě detergentů, při úpravách a konzervování masa a zeleniny. Významnou třídou velice komplikovaných avšak většinou malotonážních chemických procesů potkáme ve **farmacii** při výrobě léčiv, tonizujících látek, drog a kosmetiky. **Ušlechtilá tuhá, kapalná i plynná paliva** včetně pohonných hmot, maziv a aditiv prošla složitým chemickým zpracováním, náročným chemickým procesem se získávají **jaderná paliva**. Chemickými zásahy je možno usnadnit i produkci a užitnou hodnotu **stavebních hmot** (maltoviny, cihly a keramika, sklo, tmely, konstrukční plasty). Typicky chemickými provozy jsou výroba **buničiny a papíru** a také výroba **polymerů** - plastů, syntetických vláken, pryže, tmelů a lepidel. Rozsáhlý je průmysl barviv, pigmentů a pojiv nátěrových hmot. Textilnímu průmyslu pomáhá chemie výrobou a ošetřením vláken, a tkanin, tradiční aplikace je v koželužství. V zemědělství lze připomenout **hnojiva, regulátory růstu, přísady krmiv a pesticidy** - prostředky proti škůdcům (herbicidy, fungicidy, insekticidy, rodenticidy). Rozsáhlý je i průmysl **výbušnin, střeliv, trhavin a třaskavin** jak pro vojenské tak pro civilní účely.

**Metalurgie kovů** (železných, neželezných i speciálních materiálů pro elektroniku) sestává také z řady chemických technologií od těžby až po koncovou úpravu materiálů.

Té části chemických výrob, které produkují (obvykle v menším objemu) speciální koncové výrobky, říkáme též **kvalifikovaná chemie**.

## □ Hlavní produkty chemických technologií

Kvalifikovaná chemie spotřebovává (ve velkých objemech) látky, o které maloobchodní trh nemívá většinou přímý zájem. Jsou to látky, které svou reaktivitou uvádějí do chodu chemické procesy, tradičně označované jako **čínidla**. Jejich výrobu v čisté a koncentrované podobě z dostupných surovin označujeme jako **základní** nebo **těžká chemie**. Postup získávání obvykle nebývá jednostupňový, nýbrž spočívá v řadě fyzikálních a chemických operací, kterým souborně říkáme výrobní **technologie**.

Klíčová anorganická čínidla jsou většinou **silnými zásadami** (soda, hydroxid sodný, hydroxid vápenatý), **silnými kyselinami** (kyselina chlorovodíková), případně i s oxidačním účinkem (kyselina dusičná, kyselina sírová), **oxidačními čínidly** (chlor, kyslík, chlornan, chlorečnan, manganistan), **redukčními čínidly** (vodík, uhlík, oxid uhelnatý, sodík, fosfor, siřičitany). Dále připravujeme látky, obsahující **prvky v reaktivní formě** (např. fosfor, sodík, chlor, hliník přímo jako **prvky**, dusík, který je jako prvek nereaktivní ve formě **sloučenin**: amoniaku nebo kyseliny dusičné). Žádány jsou také meziprodukty dobře **skladovatelné** (síra místo sulfanu, ethylendichlorid místo vinylchloridu). Přestože potrubní i cisternová přeprava chemických komodit je dosti živá, je spíše běžné, že chemické závody si čínidla připravují přímo na místě spotřeby. Většina obyvatel se proto v životě nesetká například s kyselinou dusičnou nebo sírovou, hydroxidem sodným, vodíkem či chlorem. Při tom toto jsou látky, které se někde vyrábějí a spotřebovávají v množstvích řádově 50 kg na obyvatele a rok.

### Příklad 1.1.

*Posuďte roční spotřebu chemických a jiných velkokapacitních produktů na osobu*

(z dat pro ČR 2004): 60 m<sup>3</sup> pitné vody, 20 t kameniva, 5000 kg uhlí, 3000 l kapalných paliv, 1300 kg obilí, 600 kg oceli, 400 kg cementu, 400 kg brambor, 350 kg koksu, 180 l piva, 100 kg plastů, 80 kg mouky, 60 l mléka, 40 kg papíru, 30 kg detergentů, 8 kg nátěrových hmot, 4 kg cukru, atd.

*Zkuste nalézt novější data a doplnit je o další zajímavé údaje.*

*Rozmyslete si, co jsou produkty a co meziprodukty*

Příklad: kolik kg zrna se sklídí, kolik mouky se umele, kolik těsta se připraví, kolik pečiva se upeče? Kolik kg se v tomto oboru vyrobí celkem? Vzpomeňte si na ekonomický pojem „přidaná hodnota“.

Přestože celková produkce konečných chemických výrobků se setrvale zvyšuje asi o 5% ročně, v duchu doby, jejímž heslem je snižování spotřeby energie a surovin i lidské práce, můžeme pozorovat v posledních letech slabý pokles výroby základních chemických látek při výrazném snižování počtu zaměstnanců a zvyšování jejich kvalifikace.

### Příklad 1.2.

*Je výroba základních chemikálií pracná?*

V USA v roce 2002 se výrobě základních chemikálií věnovalo 171 tis. pracovníků - jen asi 18% zaměstnanců chemického průmyslu, jejich platy (\$981 týdně) však byly o 30% vyšší než průměr v chemickém průmyslu.

## □ Vývoj chemického průmyslu

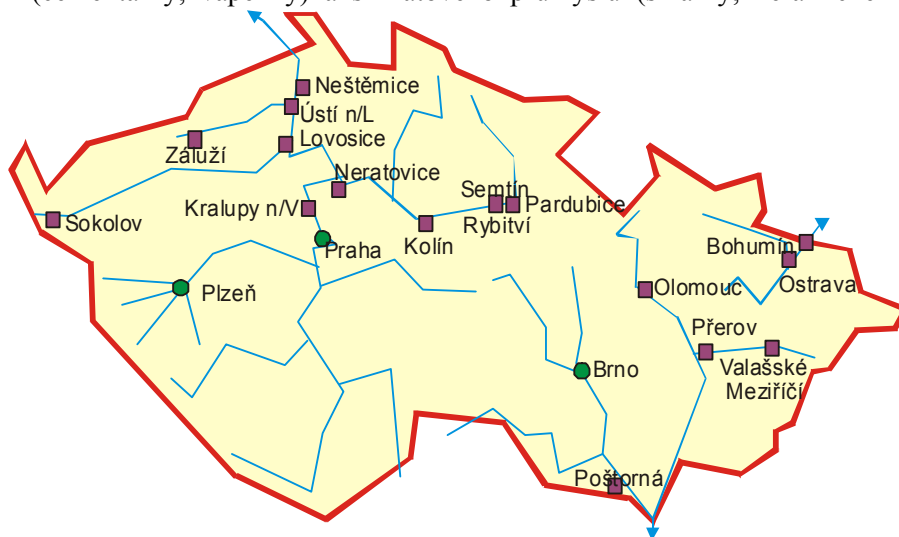
Do průmyslové revoluce 19. století byla výroba chemických látek velmi omezená. Loužením a destilací přírodních materiálů byly získávány látky, o nichž se předpokládalo, že mohou vzniknout jen za působení rostlin a živočichů účinkem životní síly („vis vitalis“). Cukr, oleje, škrob, ocet, líh, různá barviva, léčiva a vonné látky tak byly vyděleny, což dosud přežívá v dělení chemie na organickou a anorganickou. Pro látky pocházející z neživé přírody se staly zajímavými reakce pod vlivem vlivu ohřevu (alchymisté to měli za přeměnu látek sloučením s ohněm – později flogistonem), jimiž byly získávány z rud a kyzů kovy, z vápence vápno a byly připraveny i další látky, které zajímavě reagovaly s vodou a jinými kapalnými čínidly.



Z technologií se rozvinuly obory známé už několik tisíc let jako metalurgie bronzu (3. tisíciletí př.Kr.) železa (2. tisíciletí př.Kr.). Tyto technologie jsou závislé na spotřebě dřevěného uhlí, stejně jako výroba vápna. Pozdní středověk přinesl zájem o produkci střelného prachu (známého již dávno v Číně) a o výrobu sklářských, koželužských a textilních činidel. Primitivní technologie produkovaly v množství z dnešního hlediska malém tak unikátní materiály, že nebylo podstatné, kolik energie se na produkci vynaloží.

Průmysl vyrůstal zpravidla ve velkých městech podnícen dobrou infrastrukturou dopravní a dostatkem pracovních sil. Chemický průmysl však má specifické požadavky: např. potřebuje mnoho energie, zejména na ohřevy a chlazení, a produkuje tuhé, tekuté i plynné odpady. To odkázalo chemické továrny do blízkosti velkých řek, které dodávaly vodu jako významnou pomocnou surovinu a umožňovaly využít vody i ke chlazení. Do té doby, do které se s tím samočisticí schopnost vodních toků stačila vypořádat, umožňovaly řeky také bezstarostné rozptýlení odpadních látek. Splavné toky Labe, Vltavy a polského úseku Odry také usnadnily levněji dopravit suroviny, u kterých jsme odkázáni na dovoz (síra, sůl, fosfáty, železná ruda). Ve starší době se velké podniky organických technologií soustřeďovaly v uhelných pánvích, kde byly pro ně základní surovinou koks, koksárenský plyn a dehet. Od roku 1960 začíná postupně fungovat řada ropovodů a plynovodů, avšak stále zůstávají petrochemické provozy většinou v tradičních lokalitách.

Protože obsluha chemických výrobn nepotřebuje příliš mnoho pracovníků, najdeme i továrny postavené „na zelené louce“ dál od větších měst, jak dokumentuje schéma rozmístění hlavních těžkých chemických výrobn v České republice. Nejsou zde uvedeny metalurgické závody, podniky průmyslu maltovin (cementárny, vápenky) a silikátového průmyslu (sklárný, keramické závody a cihelny).



Obr. 1.1. Chemický průmysl byl budován především u větších vodních toků

Chemický průmysl zřetelně podléhá **globalizaci**. Některé komodity je výhodné vyrábět jen ve velkokapacitních jednotkách a je levnější dopravovat je na poměrně velké vzdálenosti. Vedle ropovodů a plynovodů existuje i řada produktovodů (benzíny, nafta, ethylen), potrubími se dopravuje i kapalným amoniak a v některých oblastech dokonce i stlačený vodík. Železniční i silniční cisterny existují ve velkém sortimentu a jsou uzpůsobeny i pro přepravu korozivních, hořlavých, výbušných a toxických látek. To vytváří silné konkurenční prostředí, ve kterém přežívají dobře velké firmy.

(např. německá BASF – třetí největší chemická firma na světě - má dnes přes 100 tisíc zaměstnanců s průměrným ročním platem 60 tis.€ a jen do výzkumu investuje ročně 2 miliardy €. Ve srovnání s tím celý chemický a farmaceutický průmysl ČR v roce 1999 zaměstnával 44 tisíc lidí a státní grantová podpora základního výzkumu do všech technických a přírodních věd byla necelých 600 mil.Kč. ročně).

Jinak mají šanci jen velice specializované malé dynamické firmy, pohotově dodávající speciální chemikálie. Globalizace se také projevuje tak, že bohaté země si vylepšují své životní prostředí na

úkor toho, že nechávají nečisté a nebezpečné výroby chudším oblastem světa. Řadu chemických látek produkuje např. Čína levněji, díky tomu, že nedodržuje standardy bezpečnosti a hygieny práce závazné v euroatlantické oblasti.



## Shrnutí pojmů 1.2.

**(Základní (těžká) chemie** je ta část průmyslu, která vyrábí z přírodních surovin velkotonážní chemické sloučeniny.

**Kvalifikovaná chemie** vyrábí koncové spotřební produkty

**Činidla** jsou chemické látky, potřebné k dodávání chemické energie; typickými činidly jsou kyseliny, zásady, oxidační a redukční činidla.

**Technologie** je účelně navržený postup chemických, fyzikálních, (někdy i biochemických) operací sloužící k přeměně surovin na produkty.

**Základní suroviny chemického průmyslu:** uhlí, ropa, zemní plyn, nerosty (rudy, kyzy, vápenec, křemen, fosfáty, síra, sůl), voda, vzduch, biomasa (dřevo, cukr, škroboviny).

### 1.1. Procesy a zařízení



**Čas ke studiu:** 3 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- rozlišit problémy stechiometrie, rovnováhy a kinetiky
- aplikovat výpočty podle chemické reakce na bilance reaktorů
- aplikovat LeChatelierovo pravidlo na rovnováhu chemických reakcí
- vyjmenovat možnosti ovlivnění rychlosti reakce
- diskutovat vhodnost vsádkových a průtočných reaktorů
- vyjmenovat procesy dělení směsí



## Výklad

### □ Bilance chemických reakcí

V chemii jsme se naučili **stechiometrické výpočty** podle **chemické rovnice**, v procesním inženýrství jsme zvládli i složitější **bilanční schémata**. Pro chemickou technologii je potřebné opět takovéto úlohy bezchybně řešit. Typická je zde potřeba přepočítávání veličin látkového množství, hmotnosti či objemu a také bilancování v jiných než základních jednotkách, např. v tisících tun za rok, normálních metrech krychlových za minutu, vagonch nebo pytlích za směnu. Často se nepřemění všechna surovina na sledovaný produkt, což může být působeno tím, že běží současně vratná reakce a výsledkem je **rovnovážné složení**.

Nebo běží řada **následných a souběžných reakcí**, a vedle **hlavního produktu** vzniká několik **meziproduktů a vedlejších produktů**. Za těch podmínek potřebujeme nějak vyjádřit kam až reakce došla. To měříme změnami některé vhodně vybrané látky, tzv. **klíčová složka**, kterou obvykle bývá nejdůležitější, zpravidla nejdražší surovina. Zavádíme pak pojem **stupeň přeměny** (neboli **konverze**), což je molární zlomek, nebo procento přeměněné klíčové složky. Vzniká-li více různých produktů,

zavádíme ještě **výtěžek** chemické reakce, vyjadřující jaká část klíčové složky se přeměnila na sledovaný produkt. Dalším užívaným pojmem je **selektivita**, což je poměr klíčové složky přeměněné na žádoucí produkt

### Příklad 1.3.

Provoz vyrábí formaldehyd oxidací  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ . Vedle toho probíhá nežádoucí oxidací  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Do reaktoru vstupuje 1000 molů  $\text{CH}_4$ , vystupuje 300 molů  $\text{HCHO}$  a 100 molů  $\text{CO}_2$ .

Klíčovou složkou je  $\text{CH}_4$ .

Zůstává tedy nezreagováno  $1000 - 300 - 100 = 600$  molů  $\text{CH}_4$ ,

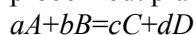
konverze je  $((1000 - 600)/1000) \cdot 100\% = 40\%$ ,

výtěžek formaldehydu je  $(300/1000) \cdot 100\% = 30\%$ ,

selektivita je  $(300/(300 + 100)) \cdot 100\% = 75\%$ .

### □ Rovnováha chemických reakcí

Maximální dosažitelný stupeň přeměny je dán rovnováhou chemické reakce. Některé reakce mohou proběhnout prakticky úplně a těm říkáme **reakce nevratné**. Pro rovnovážnou reakci



je rovnovážná konstanta definována buďto pomocí složení výsledné směsi. Pro reakce v **kapalinách** zavádíme **rovnovážnou konstantu** vztahem

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

ve kterém jsou výrazy v hranatých závorkách rovny dohodnutým způsobem voleným **aktivitám** jednotlivých reaktantů a produktů. Poměrně malé chyby se dopustíme ve zředěných roztocích, když místo aktivit použijeme hodnoty **koncentrací složek** v jednotkách  $\text{mol}/\text{dm}^3$ , zatímco pro pevné složky nedokonale rozpuštěné dosazujeme jedničku.

Pro reakce v **plynné fázi** používáme rovnovážnou konstantu

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

kde by správněji na místě hodnot  $p_i$  měly být **fugacity**, ale většinou je nahrazujeme **parciálními tlaky**, jakoby šlo o ideální plyny.

Hodnoty  $K$  ani  $K_p$  většinou nenajdeme v tabulkách, ale z fyzikální chemie si pamatujeme, že mají vztah k příslušné změně volné (Gibsovy) energie  $\Delta G$ . Reakce běží, pokud je  $\Delta G < 0$ . Je-li  $\Delta G > 0$ , běží reakce obráceně a při  $\Delta G = 0$ , je právě v rovnováze. V základních chemických tabulkách najdeme většinou jen hodnoty  $\Delta G_{298}$  pro slučovací reakci jednotlivé čisté látky z prvků ve standardním stavu, ze kterých můžeme sečtením hodnot, násobených příslušnými stechiometrickými koeficienty pro produkty, a odečtením pro reaktanty zjistit, jak by studovaný typ reakce probíhal při normálních podmínkách.

Stupeň přeměny je možno ovlivnit **posunutím rovnováhy** což se děje v souladu s **Le Chatelierovým principem**: "Rovnováha se posouvá tak aby zmenšila vnější působení na soustavu":

- zvýšením teploty podpoříme endotermní reakci,
- zvýšením tlaku podpoříme reakci se zmenšením objemu směsi,
- reakci rovněž podporujeme zvětšením koncentrace některé vstupní látky nebo zmenšením koncentrace výstupní látky, k čemuž je možno využít i vlivu ředění inertní látkou.

Pozor, katalyzátorem se nedá rovnováha ovlivnit!

### Příklad 1.4.

Syntéza amoniaku  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  je vratná reakce se změnou objemu plynů. Její rovnováhu posuneme vpravo zvýšením tlaku. V praxi se používají tlaky 30-100 MPa,

## □ Kinetika chemických reakcí

**Rychlost** postupu chemických reakcí směrem k rovnováze obecně roste s koncentrací reaktantů. Spotřebovávají-li se reaktanty, rychlost reakce klesá.

Závislost rychlosti reakce na složení může být přímá úměrnost, ale většinou je složitější. Zatímco rovnováhu reakcí ovlivnit **katalyzátory** v žádném případě nelze, rychlost reakce jimi výrazně ovlivňujeme.

S teplotou rychlost reakce roste exponenciálně; obvykle se při zvýšení teploty o 10 K zdvojnásobí až ztrojnásobí.

V předmětu reaktorové inženýrství se příslušnými problémy zabýváme podrobněji. S přihlédnutím k rovnováze a k možným nežádoucím **bočným a následným reakcím**, není často dobré snažit se o vysokou rychlost všech reakcí při vysoké teplotě.

### Příklad 1.5.

*Vratná endotermní reakce:*

*Vyšší teplota posunuje rovnováhu k produktům a současně zvyšuje rychlost jejich tvorby.*

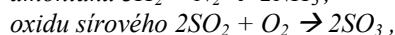
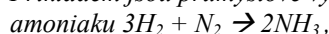
*Příkladem je průmyslová výroba vodíku reakcí  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ , která se provozuje při teplotách okolo 1000°C (ještě vyšší teplota by přinesla neúměrné nároky na materiál a konstrukci zařízení).*

### Příklad 1.6.

*Vratná exotermní reakce:*

*Nižší teplota posunuje rovnováhu k produktům a současně zpomaluje rychlost jejich tvorby. Vyšší teplota posunuje rovnováhu zpět a současně zvyšuje rychlost tvorby produktů. Zřetelně tedy existuje jisté optimum teploty, při kterém se tvoří dostatek produktu přijatelnou rychlostí.*

*Příkladem jsou průmyslové výroby*



*kteřé jsou neúnosně pomalé při teplotách pod 400°C a kteřé probíhají s nízkým výtěžkem při vyšších teplotách.*

*Pomalá reakce vyžaduje objemný reaktor, při nízkém výtěžku je vysoký nárok na oddělování produktu z reakční směsi. Optimální teplotu vybíráme na základě ekonomické rozvahy o příslušných investičních a provozních nákladech.*

## □ Vsádkové a průtočné reaktory

Klasické reaktory byly především **vsádkové**. Pracovní postup začínal plněním reaktantů, dále nastala reakce, které byla obvykle podporována ohřevem nebo chlazením. Po přerušení reakce se produkty dále dělily nějakou fyzikální metodou. Vsádkové procesy jsou obvyklé při práci s malými objemy kapalin nebo zrnitých materiálů v laboratořích nebo v kvalifikovaných výrobních. Jakmile se pracuje s plyny, přechází se v takovém případě na **polokontinuální reaktory**; do vsádky se průběžně zavádí plyn.

Chemická velkovýroba se snaží využívat **průtočné reaktory**, do nichž se trvale přivádějí reaktanty a průběžně se odvádějí produkty. Pokud je spolehlivě zajištěno udržování všech průtoků, teplot a tlaků, nevyžadují průtočné reaktory žádnou náročnou obsluhu a jenom se plánovaně periodicky odstavují pro kontrolu, čištění a údržbu. Příkladem průtočného reaktoru pro pomalejší reakce je **průtočný míchaný reaktor**, ve kterém reaktanty setrvávají dobu, kterou je možno odhadnout podle „prostorového času“, což je poměr objemu reaktoru k průtoku. Jednodušším zařízením je **trubkový reaktor**, vhodný pro rychlé reakce. Zejména některým reakcím v plynech stačí jen zlomek sekundy a reakce probíhá tak rychle, jak stačíme směs smíchat, případně jak rychle ji stačíme přivést na reakční teplotu.

## □ Dělení směsí

Suroviny chemického průmyslu, ale i výsledky chemických reakcí jsou zpravidla směsí, ze kterých potřebujeme separovat žádoucí látky. Proto podstatnou součástí chemických výrobních jednotek jsou separační zařízení. K oddělování směsí zpravidla v závěrečné fázi používáme

- fyzikálních principů, jako je usazování nebo filtrace nebo membránové dělení.

Tomu zpravidla předchází proces rozdělení směsi do různých fází (plyn, kapalina, pevné částice žádaného rozměru). Využívá se při tom například

- pomocných činidel např. při rozpouštění pevných složek nebo absorpce plynů ve vodě nebo v organických kapalinách, kapalinová extrakce, sušení vzduchem, adsorpce na povrchu sorbentů apod.
- vhodně nastavených teplot a tlaků – například při odpařování a kondensaci, destilaci, tavení, krystalizaci.

Při práci s velkými objemy látek jsou důležitou součástí chemických výrob i doprava a skladování materiálů, čerpání, komprese, potrubní přeprava.

Pro dobrou manipulaci je nezbytná mechanická úprava pevných materiálů: třídění, mletí, drcení, ale jindy též aglomerace a granulace.



## Pojmy k zapamatování

### Stechiometrické výpočty

#### Hlavní produkt, vedlejší produkty

#### Klíčová složka

**Konverze** – poměr přeměněné klíčové složky k celkovému množství vstupující klíčové složky

**Výtěžek** – poměr žádoucím způsobem přeměněné k celkovému množství vstupující klíčové složky

**Selektivita** - poměr žádoucím způsobem přeměněné k celkovému množství přeměněné klíčové složky

**Rovnovážná konstanta** – vyjádření pomocí aktivit (koncentrací) a fugacit (tlaků)

**Le Chatélieuvův princip** – posun rovnováhy

#### Katalyzátor

#### Vsádkový reaktor

#### Kontinuální reaktor míchaný, trubkový

#### Separční procesy



## Další zdroje

Tato učební pomůcka vznikla na základě značně podrobnějšího a soustavně doplňovaného textu

WICHTERLE K.: Chemická technologie, volně dostupného na adrese [http://homen.vsb.cz/~wih15/Technologie/Chem\\_Tech.pdf](http://homen.vsb.cz/~wih15/Technologie/Chem_Tech.pdf)

Vývoj chemických technologií stále pozvolna postupuje, takže starší monografie už popisují mnoho překonaných skutečností. Z hlediska historie chemického průmyslu je zajímavý sborník

- *Vývoj chemického průmyslu v Československu 1918-1990*, (kolektiv autorů), 772 stran, Vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze 2000, ISBN 8070803886

Z modernějších knih v češtině je

- BÜCHNER W., SCHLIEBS R., WINTER G., BÜCHEL K.H.: *Průmyslová anorganická chemie*, 568 stran, SNTL Praha. 1991.

- WEISSERMEL K., ARPE H.-J.: *Průmyslová organická chemie: Důležité suroviny a meziprodukty*, 419 s., 1. vyd. SNTL Praha 1984 Průmyslová organická chemie
- PAŠEK J., SEIFERT R.: *Surovinová základna výroby organických látek*. VŠCHT Praha 1991
- ROUBÍČEK, V., BUCHTELE, J.: *Uhlí : zdroje, procesy, užití..* 173 s. ISBN 80-7225-063-9, Montanex Ostrava 2002
- HOVORKA F.: *Technologie chemických látek*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005. Skriptum je volně dostupné na webu: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/>

Na serveru VŠCHT je dále volný přístup do skript

- DUCHÁČEK V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 280 stran, 2. vydání, ISBN 80-7080-617-6, VŠCHT Praha 2006.
- BLAŽEK J., RÁBL V.: *Základy zpracování a využití ropy*. 254 stran, 2. vydání, ISBN 80-7080-619-2, VŠCHT Praha 2006.

Ve světové literatuře zaujímá významné místo monografie

- AUSTIN G.T., BASTA N.: *Sre Shreves Chemical Process Industries Handbook*, 5. vydání, 860 stran, McGraw-Hill 1998, ISBN 007135011X.

Významný akcent na problémy životního prostředí klade moderní učebnice

- HOCKING M.B.: *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*. 2. vydání, 778 stran, Academic Press New York 1998, ISBN 0-12-350810-X. (volně dostupná v elektronické formě na Science Direct prostřednictvím serveru knihovny VŠB)

Pro detaily je možno sáhnout k encyklopediím, z nichž připomeňme relativně stručnou

- CONSIDINE D.M.: *Chemical and Process Technology Encyclopedia*, 1184 stran, McGraw-Hill 1974, ISBN 007012423X

Pokud chceme získat podrobnější informace, existují rozsáhlá a velmi důkladná díla, dostupná jen ve větších chemických knihovnách:

- *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (26 dílů)
- *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (37 dílů)
- *McKetta: Encyclopedia of chemical processing and design* (69 dílů)

V poslední době se vydávají tyto encyklopedie i na elektronických nosičích CDROM.

Pro důležité průmyslové procesy se dozvíme o moderních přístupech v dokumentech, postupně se rozšiřujících na jednotlivé technologie. Klíčová slova, podle kterých je můžeme hledat, jsou akronymy:

- *BAT* (Best Available Techniques) - nejlepší dostupné techniky
- *BREF* (Best available techniques REFerence document) – dokumenty o BAT
- *IPPC* (Integrated Pollution Prevention and Control)

Tyto dokumenty, vydávané Evropskou komisí, se dají např. nalézt na serveru Ministerstva průmyslu a obchodu, kde jsou také postupně uváděny v české verzi. K dokumentům BREF najdeme cestu v současnosti z adresy <http://www.ippc.cz/>

Jednotlivé hrubé základní informace se dají nalézt také ve volně přístupné encyklopedii Wikipedia i v češtině

<http://cs.wikipedia.org/>

Tento zdroj se postupně podstatně zlepšuje avšak stále jsou tam některá hesla zpracovaná velmi povrchně, neaktuálně a s chybami.

Jinak je při hledání informací na síti internetu zpravidla zapotřebí přetřpět třídění plytkých a povrchních stránek. To vyžaduje aspoň základní znalost odborné angličtiny a trochu intuice a štěstí. Zdroje v češtině jsou podstatně chudší. Se značnou ostražitostí je třeba přistupovat k studentským referátům, neboť mnohdy vycházejí z pochybných a zastaralých pramenů.

Obecně je třeba být ostražitým u starší literatury, protože vývoj technologií neustále probíhá současně s nově zaváděnými procesy, se zaváděním nových produktů a

s využíváním jiných surovin a meziproduktů, což souvisí i s cenovým vývojem na světových trzích. Vzhledem ke globalizaci dochází také ke značné mezinárodní dělbě a s potlačováním méně efektivních technologií, jejichž cílem bývalo udržovat si i za vyšší cenu nezávislost.



## 2. DĚLENÍ PLYNŮ, VZDUCH, KYSLÍK, DUSÍK

### 2.1. Dělení plynných směsí



**Čas ke studiu:** 1 hodina



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- pojmenovat metody dělení plynných směsí
- popsat principy dělení plynných směsí



**Výklad**

#### □ Metody dělení plynů a par

Předpokládá se, že student již absolvoval kurs základů procesního inženýrství, takže zde přinášíme jen stručný přehled.

Plyny a páry jsou neomezeně mísitelné, takže se k oddělení jejich směsí nejčastěji převede část plynů do kapalné (nebo pevné) fáze přičemž se zpravidla složení vzniklých fází liší. Jinou možností je uvést plyn do kontaktu s kapalinou nebo s pevnou fází v níž se přednostně rozpouští nebo na jejímž povrchu se přednostně usazuje některá ze složek směsi. Jednoduché mechanické postupy jako filtrace a sedimentace se nemohou uplatnit, pokud nepoužijeme speciální membrány nebo extrémně mocné odstředivky.

#### □ Dělení destilací

**Zkapalnění páry** (ve výchozím stavu pod kritickou teplotou) je možno dosáhnout buďto ochlazením nebo stlačením. Jestliže máme směs, obsahující různě těkavé složky (v čisté formě má těkavější složka při dané teplotě vyšší tenzi, při daném tlaku má nižší teplotu varu) pak je zpravidla pára bohatší na těkavější složky. Oddělením páry od kapaliny – **destilací** - dostaneme fáze o různém složení. Při opakovaném chlazení páry a ohřevu kapaliny se můžeme dostat k čistším složkám. Toho se využívá při destilačním dělení parních nebo kapalinových směsí. Zařízení účelně využívající k opakovanému chlazení par a ohřevu kapaliny jediného zdroje tepla a jediného zdroje chladu je konstrukčně řešeno jako štíhlá nádoba, kterou proudí zespoda pára a shora stéká kapalina – nazývá se **destilační (rektifikační) kolona**. **Frakční destilace** je proces dělení vícesložkové směsi, kde kolona s odběry páry v různých výškách funguje jako řada kolon postavených nad sebou.

Destilace je běžným způsobem dělení především organických látek. Velkými destilačními technologiemi jsou např. dělení ropy, petrochemických produktů nebo dehtu.

#### □ Zkapalňování plynů

Pro převedení plynů (ve výchozím stavu nad kritickou teplotou) na páry či kapalinu je vždy musíme nejprve ochladit pod kritickou teplotu. Je-li kritická teplota nízká, není k dispozici příslušné chladivo a musíme tedy využít **strojního chlazení** (jako v lednici). Zpravidla se ke **zkapalnění plynů** využívá proces, při němž se plyn izotermně stlačí a v následné adiabatické expanzi se jeho teplota sníží na úkor vydávané vnitřní energie.

Zkapalňování plynu je nejznámější při destilaci vzduchu. Lehčí uhlovodíky se také zkapalňují, byť za poněkud mírnějšího chladu.



### □ Dělení absorpcí

Na plynou směs můžeme také působit další kapalnou fází - **rozpouštědlem**. Je-li dostatečně rozdílná rozpustnost plynů v tomto rozpouštědle, pak se rozpustnější složka přednostně pohlcuje do kapaliny; dochází k **absorpci**. Protože rozpouštěním se mění složka z plynné na kapalnou, je očekávatelné, že to je exotermní proces a že bude podporován nižší teplotou. S rostoucí teplotou se rozpustnost plynů zmenšuje. Podle Henryho zákona roste rozpustnost plynů z parciálním tlakem, takže je možno podpořit rozpouštění i zvýšením tlaku. Zvýšení teploty nebo snížení tlaku je možno využít k uvolnění rozpuštěné složky plynu – **desorpci** - na jiném místě a rozpouštědlo pak můžeme opakovaně použít. Absorpční zařízení vypadá většinou podobně jako destilační kolona – je v ní výplň nebo vestavba skrápěná shora tekoucím rozpouštědlem a protiproudě zespodu se vede plynná směs. Pro zlepšení absorpce se zařízení někdy intenzivně chladí, např. při pohlcování  $\text{SO}_3$  do vody ve výrobě  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### □ Dělení absorpcí s chemickou reakcí

Někdy nejde čistě o rozpouštění, ale dokonce o chemickou reakci mezi kapalinou a některou složkou plynu, což ale může někdy být také vratná reakce. **Chemisorpce** se používá např. pro odstranění stop příměsí z plynu.

### □ Dělení adsorpcí

Za určitých podmínek se usazují zklidněné molekuly některé složky plynu na povrchu a v pórech některých zrnitých materiálů – **sorbentů**; dochází k **adsorpci**. Přestože nejde zpravidla o mnoho více než jednu vrstvu molekul, sorbenty mají dostupný povrch počítaný někdy na desítky  $\text{m}^2$  na gram. Případná desorpce se dá zajistit zvýšením teploty nebo propláchnutím dalším nesorbujícím plynem. Pro technologické využití adsorpce se používá proces PSA (pressure swing adsorption), při kterém se po nasycení sorbentu uvolní zachycená složka snížením tlaku.

### □ Dělení membránami

Rozdílné pohyblivosti molekul v mikropórech a nanopórech některých materiálů se dá využít k dělení plynů na podobném principu jak je filtrace. Dříve to byla vysoce speciální operace, používaná v mimořádných případech (dělení izotopů), v současné době rychle postupuje vývoj účinných a spolehlivých materiálů **membrán** a membránová zařízení jsou častěji zařazována do průmyslových separačních technologií.



## Pojmy k zapamatování

**Destilace**

**Destilační (rektifikační, frakční) kolona**

**Strojní chlazení**

**Absorpce**

**Adsorpce**

**Membránové dělení**

## 2.2. Vzduch



**Čas ke studiu:** 0,5 hodin



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popsat složení vzduchu
- vyjmenovat některá použití vzduchu v chemických technologiích



### Výklad

#### □ Složení vzduchu

Jednou ze základních chemických surovin je vzduch. Vzduch v přírodě obsahuje proměnné množství **vlhkosti** (od 0,01% do 10%).

Složení zbytku, tj. **suchého vzduchu** v atmosféře je dosti stálé:

78 % objemových N<sub>2</sub>

21 % objemových O<sub>2</sub>

0,9 % objemových Ar

0,04 % objemových CO<sub>2</sub>

Se vzduchem většinou pracujeme za podmínek, kdy jej lze pokládat za ideální plyn – tudíž objemová a molární procenta jsou prakticky stejná.

Přestože v laboratorních podmínkách difúze zajišťuje homogenitu plynů, v obalu země se shromažďují lehčí plyny ve vyšších řídkých vrstvách, a nad 30 km výšky převažuje vodík a helium. Jsou už však natolik zředěné, že jejich zpracování nepřipadá v úvahu.

#### **Příklad 2.1.**

Jak odhadneme celkové množství vzduchu: ...tlak vzduchu je asi 10<sup>5</sup> Pa...asi 10000 kg nad 1m<sup>2</sup>. Plocha zeměkoule (poloměr R=6370 km), 4πR<sup>2</sup> = 5.10<sup>14</sup>m<sup>2</sup>, tedy vzduchu je celkem 5.10<sup>18</sup> kg. Připadá asi milion tun vzduchu na 1 obyvatele planety, což je nesrovnatelné s jinými zdroji - (např. vytěžitelného uhlí je 10 tis.t na hlavu).

Ve stopách najdeme ve vzduchu dále např. O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> (tj. směsi N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NO a N<sub>2</sub>O), NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> a jiné VOC (volatile organic compounds = těkavé organické látky) a aerosoly. Koncentrace stopových látek je ovlivněna místními přírodními činiteli (sluneční svit, bouřková činnost, sopky, močály) a částečně i průmyslovou a zemědělskou činností člověka.

#### □ Použití vzduchu

V průmyslové praxi je vzduch významný jako **teplonosné medium** (vzduchové chladiče, klimatizace), jako **sušicí medium** (teplovzdušné sušárny). Ve formě stlačeného vzduchu můžeme na dálku přenášet energii (pneumatické stroje, např. sbíječky) nebo informace (pneumatické měření a regulace).

Bez podstatných úprav se používá vzduch jako zdroj **kyslíku** ve spalovacích a oxidačních procesech, v nichž nevadí velké zastoupení inertního dusíku.

#### **Příklad 2.2.**

*Je to spalování tuhých, kapalných i plyných paliv v procesech, ve kterých potřebujeme vyšší teplotu.*

- v teplotních a elektrárnách kotlích,
- v aparátech chemického průmyslu,
- v metalurgii železa i neželezných kovů,
- ve výrobě stavebních hmot.

*Vyšší teplota je nutná někdy jen pro efektivní uskutečnění fyzikálního procesu jako*

- sušení,
- kalcinace (výroba sádry).

Přítom někdy probíhají změny struktury ohříváního materiálu - vzdušný kyslík vstupuje i do produktů (pražení sulfidů kovů).

Z použití vzduchu jako suroviny pro dodání kyslíku do vysloveně chemických výrob je oxidace např.:

- při výrobě kyseliny sírové: spalování síry a katalytická oxidace  $SO_2$ ,
- při výrobě kyseliny dusičné: spalování amoniaku a oxidace  $NO$ ,
- při výrobě termické kyseliny fosforečné: spalování  $P_4$ ,
- výroba síry oxidací  $H_2S$ ,
- biologické čištění odpadních vod aerobním procesem, atd.

Připomeňme důvody, proč někdy vzduch pro oxidace nevyhovuje, a proto dáváme přednost **čistému kyslíku**. Je to především tam, kde přítomný dusík působí jako inert - snižuje teplotu plamene (raketová paliva, autogenní sváření, výroba oceli a speciálních kovových a keramických materiálů) a dále tam kde vadí sloučeniny dusíku, vznikající při vysokých teplotách ( $NO_x$  nebo nitridy kovů). Náhradou vzduchu kyslíkem je také možno zrychlit některé pomalé oxidace (např. biochemické; dnes se kyslík začíná soustavně používat i při biologickém čištění odpadních vod). V lékařství se používá kyslíku zejména tehdy, když je snížený výkon plic v důsledku jejich poruchy nebo celkové slabosti organismu.

### □ Vzduch jako surovina

Vzduch je dnes prakticky jedinou surovinou pro výrobu jednotlivých technických plynů: **kyslíku, dusíku, argonu** a ostatních **vzácných plynů**.

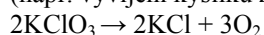
#### Příklad 2.3.

*Výroba kyslíku a čistého dusíku v ČR je v obou případech asi 90 kg za rok na obyvatele, kolik je to normálních  $m^3$  za sekundu? srovnajte s dýcháním, na něž spotřebuje člověk asi  $5 m^3/den$ .*

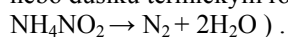
Dělení vzduchu běžnou laboratorní technikou je neschůdné, je to ale typická, nepříliš nákladná velkotonážní průmyslovou operace.

Díky rozvinuté distribuční síti stlačených plynů zcela ztratily význam i klasické laboratorní přípravy čistých plynů

(např. vyvíjení kyslíku zahříváním krystalků chlorečnanu



nebo dusíku termickým rozkladem roztoku dusitanu amonného



Dnes laboratoře a malospotřebitelé nakupují kyslík a dusík i jednotlivé vzácné plyny v **tlakových lahvích** o tlaku 15 MPa a objemech do  $50 dm^3$ . Významná spotřeba kyslíku je při vytváření vysokoteplotního plamene např. pro sváření a pálení kovů nebo tavení skla. Medicinální kyslík má speciální nároky na čistotu a příslušné tlakové lahve jsou označeny křížkem. Obecně se stlačený kyslík, dusík i vzácné plyny dodávají podle požadavku spotřebitele v různých čistotách a tedy i cenách.

### □ Vlhkost vzduchu

Parciální tlak vodních par vody se v blízkosti vodních či ledových ploch přibližuje k tenzi par vody a tedy s teplotou vody značně roste. Objemový podíl vodních par v mírném podnebním pásmu v létě stoupá nad 0,5%, v polárních oblastech bývá jen 0,01%. Ve vlhkých tropech bývá až 7% a ještě více je v parních lázních. Úprava vlhkosti je podstatná v oblasti klimatizace, kde se jedná většinou o **sušení** - snižování vlhkosti aby se dosáhlo příslušné pohody. K odstranění přebytečné vlhkosti se ochlazuje vzduch pod teplotu rosného bodu, kdy páry kondensují. Podobně se postupuje i v průmyslu, kdy je vysoká vlhkost vzduchu nežádoucí, jako např. při použití vzduchu k sušení. Někdy se dokonce vlhkost vymrazuje. Jsou-li nároky na suchost vzduchu vysoké, používáme vodní roztoky nebo tuhé materiály s nízkou tenzí vodních par a tedy s vysokým rosným bodem. V laboratoři takové látky užíváme jako náplně exsíkátorů, např. koncentrovaná kyselina sírová, dehydratovaný křemičitan sodný (silikagel),

bezvodý chlorid vápenatý, atd. V průmyslu stykem s kyselinou sírovou sušíme např. vzduch, používaný pro katalytickou oxidaci  $\text{SO}_2$ . Méně běžné a snadno proveditelné je **vlhčení** vzduchu, což potřebujeme třeba pro šetrné postupy sušení (rychlé sušení může na sušeném povrchu vytvořit neproniknutelnou kůru), udržování stálé úrovně vlhkosti je podstatné např. při skladování některých biomateriálů (ovoce, tabák) a při ochraně muzejních předmětů, obrazů a nástěnných maleb.

### 3.3. Kyslík a dusík



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popsat principy dělení vzduchu
- vysvětlit princip strojního chlazení
- porozumět adsorpčním metodám dělení plynů
- rozlišit výhody a nevýhody různých postupů dělení vzduchu



#### Výklad

Velkospotřebitelé **kyslíku**, především ocelárny, vyrábějí kyslík na místě spotřeby a dusík je zde spíše nevyužívaným odpadem. **Dusík** spotřebovává chemický průmysl hlavně na syntézu amoniaku a pro souběžně získávaný kyslík se vždy najde výhodné využití. Zlevnění kyslíku vede k jeho zavádění do výroby, ve kterých se tradičně pracovalo se vzduchem. To se týká nejen klasických chemických výroby, ale i metalurgie železa a aerobních fermentací v biotechnologiích. Cena kyslíku je zde zpravidla zaplácena rychlejšími reakcemi, menšími nároky na ohřev a chlazení, menšími objemy zpracovávaných plynů a lepšími podmínkami pro recyklaci a čištění odpadních plynných proudů.

Dálková doprava dusíku a kyslíku potrubím v plynném stavu se neprovozuje, zcela běžná je dnes přeprava automobilními cisternami a skladování v nádržích ve **zkapalněné** formě. Menší speciální chemické výroby zkapalněné plyny nakupují. Velkým konzumentem kapalného kyslíku jako oxidační složky paliv je raketová technika (raketa Saturn 2000 t). Kapalný dusík se používá na udržování chladu v chladírenských přepravních kontejnerech a má speciální užití i při mrazení v chirurgii nebo pro smršťování sesazovaných strojních částí.

Uvedme nejběžnější průmyslové postupy dělení vzduchu. Jejich volba závisí na tom, jak velkou a stálou produkci požadujeme a které složky požadujeme v mimořádné čistotě.

#### □ Dělení vzduchu destilací

Je založeno na rozdílném bodu varu, u složek suchého vzduchu:



Obr.2.1 Zásobníky kapalného kyslíku a Lindeho kolona

## Složky vzduchu

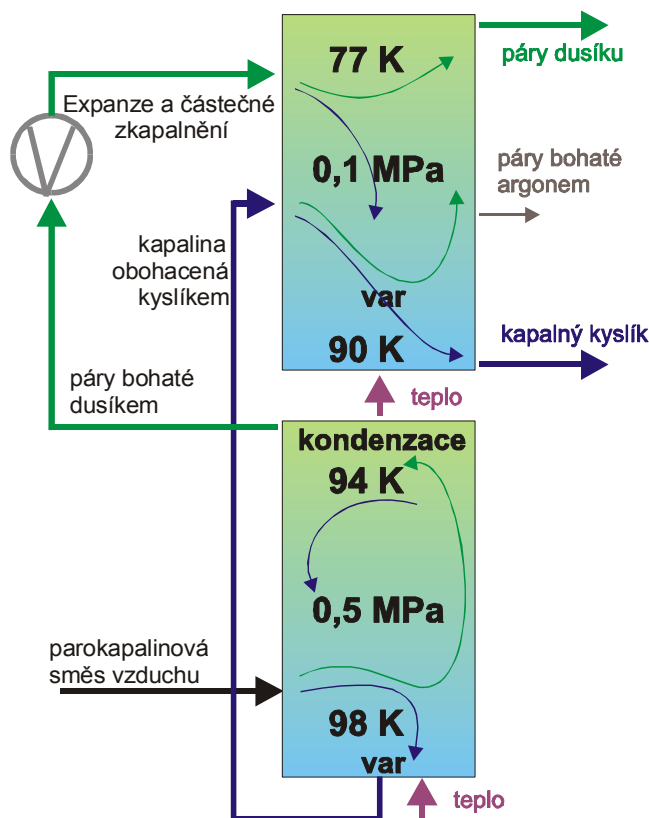
	%	bod varu [K]	[°C]
N <sub>2</sub>	78	77	-196
O <sub>2</sub>	21	90	-183
Ar	0.9	87	-186
CO <sub>2</sub>	až 0.04	195	-78
Ne	0.002	27	-266
He	0.0005	4	-269
Kr	0.0001	120	-153
SO <sub>2</sub>	až 0.0002	263	-10
H <sub>2</sub>	0.00005	20	-253
Xe	0.000009	165	-108

Ze zkapalněného vzduchu se tedy nejnáze odpaří dusík, následuje argon a kyslík zůstane kapalným nejdéle. Při pečlivém vícestupňovém dělení dostaneme v žádaných čistotách i další vzácné plyny.

Aby bylo možno proces uskutečnit, je zapotřebí nejprve zvládnout **hluboké chlazení vzduchu**. Z hlediska termodynamiky nevyžaduje proces ochlazení - zkapalnění - odpaření a separace - ohřátí mnoho energie (entalpie na počátku a na konci procesu se liší málo), vhodným uspořádáním je možno proces vést racionálně tak, že ochlazování a zkapalňování vzduchu probíhá především na účet odpařování a ohřevu rozdělených plynů.

Samozřejmě je nutno na začátku procesu odstranit ze vzduchu všechny výševroucí složky, které by se v kapalném vzduchu již vyskytovaly v pevném stavu. Prostým ochlazením vymrazíme nejvýznamnější H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub> i případné stopy SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S a uhlovodíků. Teplo se odvádí **strojním chlazením** na stejném principu jako v běžné kompresorové lednici: plyn se stlačí, čímž se dodaná mechanická práce projeví vzrůstem teploty vysoko nad počáteční hodnotu. Odvodem tepla do okolí se plyn nechá vychladnout (pokles entalpie) takže vcelku je stlačení prakticky izotermní. Potom se nechá plyn zpětně prudce (adiabaticky) expandovat, čímž jeho teplota na úkor vykonané mechanické práce poklesne hluboko pod počáteční hodnotu. Vedle změn, odpovídajících procesu v ideálním plynu, se zde projevuje i Joule-Thompsonův efekt. Při dělení vzduchu použijeme k dalšímu snížení entalpie ochlazení rozdělenými plynnými produkty o teplotě blízké bodu jejich varu. Při tom zkondensuje zbylá vlhkost, CO<sub>2</sub> a stopové příměsi. Další adiabatickou expanzí se dostaneme v jediném kroku ke zkapalnění.

Pro dělení směsí o různých bodech varu se používají **destilační kolony**, v nichž stékající kapalina ztrácí stykem se stoupající parou těkavější složku a naopak páře odebírá složku méně těkavou. Cyklus se udržuje tím, že pára je neustále generována vařákem („odvodem chladu“) u paty kolony a zpětný tok kapaliny se do hlavy kolony vrací po kondenzaci části páry. Pro dělení kapalného vzduchu bylo v roce 1910 zavedeno použití **Lindeho kolony**, což jsou vlastně dvě samostatné kolony postavené nad sebe. Hrubé dělení směsi se odehrává v dolní tlakové koloně při vyšší tlaku asi 0,5 MPa (vyšší body varu). Nastříkaný kapalným



Obr. 2,2 Princip destilace vzduchu v Lindeho koloně



vzduch se dělí na těkavější (více dusíku) páru a méně těkavou (více kyslíku) vroucí kapalinu. Chlazený vršek **vysokotlaké kolony** kondensuje z páry částečně kapalinu chudší na dusík a vrací ji dolů. Zbylá pára se odvede a nechá se expandovat, čímž zčásti zkondensuje a zavádí se pak jako zpětný tok do hlavy horní, **nízkotlaké kolony** pracující za normálního tlaku 0,1 MPa. Z této hlavy odchází již prakticky čisté dusíkové páry. Kyslíkem obohacená kapalina z vysokotlaké kolony se nastříkuje doprostřed kolony nízkotlaké, kde stykem se stoupajícími parami ztrácí postupně dusík a dolů nakonec stéká prakticky čistý kapalný kyslík, který se odtud odvádí jako produkt. Někde uprostřed kolony se výrazně zvyšuje koncentrace argonu, který můžeme odvést a další destilací čistit. Tlak 0,5 MPa ve vysokotlaké části je zvolen tak, že odpovídající bod varu dusíku  $-179^{\circ}\text{C}$  je zde nad bodem varu kyslíku za normálního tlaku,  $-183^{\circ}\text{C}$ . V Lindeho uspořádání tedy kondensujícím dusíkem za zvýšeného tlaku ohříváme přes stěnu vroucí kyslík u dna nízkotlaké horní kolony a nemusíme používat dalšího chladicího a topného media.

Jméno Linde nese i jedna z největších světových firem, dodávajících zařízení pro dělení vzduchu a jeho skladování a rovněž distribuující jednotlivé stlačené nebo zkapalněné plyny od rozměru termosek po automobilní návěsy.

Klasické dělení vzduchu zkapalněním a destilací umožňuje získat v požadované čistotě všechny základní složky vzduchu i další jednotlivé vzácné plyny. Běžným produktem je 99,5%  $\text{O}_2$  s příměsí převážně argonu, v případě potřeby lze dosáhnout až pětidevítkové čistoty (99,999%) jednotlivých složek.

Destilační dělení je vhodné pro kontinuálně běžící provozy s rovnoměrným odběrem produktů. V systému procesu jsou totiž složitě propojeny teplosměnné aparáty takže najíždění a odstávka jsou náročné. Malé provozy řeší problém chlazení při najíždění zásobníkem kapalného dusíku, doplňovaného z jiných výroben.

Tyto provozy mohou běžet prakticky bez obsluhy a hlavní položkou při výpočtu ceny je spotřeba elektrické energie; v moderních provozech stačí 0,3 kWh/kg kyslíku. Největší výrobní jednotka pro chemický provoz (v Kataru) má kapacitu přes 1000 tis.kg  $\text{O}_2$ /h. Běžná ocelárna, jakých jsou na světě desítky, ale spotřebovává až 50 tis.kg  $\text{O}_2$ /h kyslíku na jednu výrobní linku.

## □ Vzácné plyny

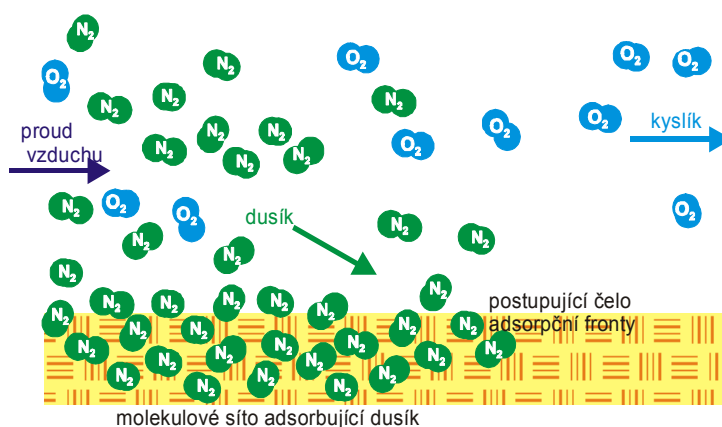
Opakovaným zkapalňováním a destilací můžeme postupně dostat ze vzduchu jednotlivé vzácné plyny v čisté formě. Jen **helium** se alternativně také získává dělením zemního plynu, který je v některých ložiscích (Texas, Polsko, Alžír, Rusko) obsahuje ve využitelném množství.

S použitím vzácných plynů se setkáváme jako s inertní náplní žárovek a zářivek, heliem se také bezpečně plní letecké balony. **Argonová** atmosféra je potřebná také při svařování hliníkových slitin a při přípravě speciálních kovových a keramických materiálů. V ocelářství se spotřebovává ohromné množství argonu pro probublávání roztaveného kovu za účelem homogenizace vsádky a vyplavování strusky a rozpuštěných plynů. Heliem se rovněž ředí kyslík do dýchacích přístrojů potápěčů pro velké hloubky (dusík v krvi za vysokých tlaků rozpuštěný je nebezpečný, helium se rozpouští nepatrně). Kapalné helium je důležité prostředí pro experimenty při teplotách blízkých absolutní nule, aktuálních například pro dosažení supravodivosti ve fyzice vysokých energií. **Neon, krypton, xenon** mají technické uplatnění v žárovkách a zářivkách. Krypton je také náplní izolačních okenních dvojskel vhodnější než argon. (Pro zvukově izolující okna se však jako náplň používá  $\text{SF}_6$  s třikrát vyšší tlumící schopností.) **Radon** je produktem rozpadu uranu, tedy významné složky hornin Českého masivu. Do vzduchu se v nepatrném množství uvolňuje z půdy, spodní vody i z nevhodných stavebních materiálů. Avšak jeho radioaktivita je i tak měřitelná a v nevětraných prostorech může překračovat hygienickou normu. .

## □ Dělení vzduchu technikou PSA

Na některých mikropórných površích, "**molekulových sítích**", se může přednostně usazovat některý plyn ze směsi. Na vhodně vybraných zeolitech, což jsou přírodní nebo uměle připravené jílovité látky, je to dusík, takže vstupuje-li do vrstvy molekulového síta vzduch, ven vychází čistý kyslík, dokud se

povrch zeolitu dusíkem neobsadí. Je to zřetelně velmi levný postup separace plynů, bohužel při únosných rozměrech zařízení je proces ukončen již za několik desítek vteřin. Možnost precizně ovládat časování takového procesu, umožněná ventily dálkově řízenými počítačem, však dovoluje včasnou, rychlou a spolehlivou regeneraci náplně a tím praktické průmyslové použití. Užívaný postup se nazývá **PSA (pressure swing adsorption)** – doslovně přeloženo jako adsorpce s pohupujícím se tlakem): 1. takt spočívá v zachycování molekul při vyšším tlaku, kdy se lépe adsorbují. Proces se ukončí dříve, než dojde k průrazu dusíku, takže z vrstvy odchází prakticky čistý kyslík. 2. takt je spojen s uvolněním tlaku soustavy, někdy dokonce až s evakuací (VSA – viz dále), při čemž se uvolní usazený dusík a odfoukne se z aparátu. Při zapojení dvou nebo více střídavě pracujících jednotek může být odběr produktů rovnoměrný.



Obr. 2.3 Zachycování dusíku na molekulových sítích

Jiné typy molekulárních sít, např. na bázi aktivního uhlí, jsou zase schopny přednostně zachycovat kyslík, zatímco dusík kolem nich celkem netečně prochází. Volba náplně, tlak a doba taktu se nastavuje podle požadavku na čistotu jednoho nebo obou proudů.

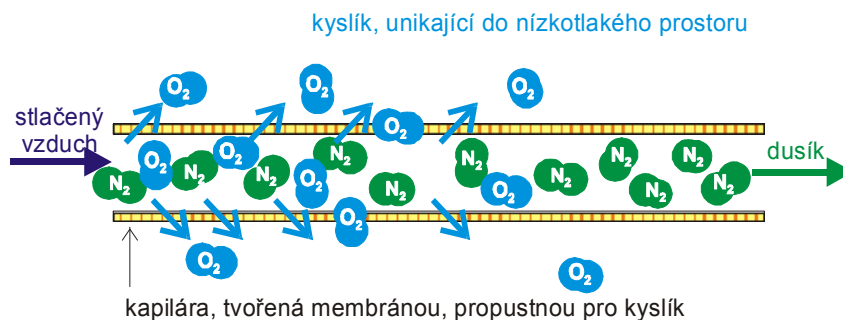
Automatizační technika ani náplně molekulárních sít nejsou nejlevnější, ale samotný proces je energeticky nenáročný a tam, kde není špičkový požadavek na oddělení velmi podobných plynů, je s výhodou použitelný.

#### □ Dělení vzduchu technikou VSA

Technika **VSA (vacuum swing adsorption)** je obdobou procesu PSA. Rozdílné je to, že při PSA se tlak mění mezi atmosférickým tlakem a tlakem vysokým, při VSA se střídá zvýšený tlak s vakuem. Protože vakuem se odstraní téměř všechny adsorbované plyny z náplně, při novém cyklu opouští náplň velmi čistý plyn, zatímco při PSA se tu a tam vyplachují i molekuly usazené v předchozích operacích. Dělení je tedy dokonalejší za cenu poněkud složitějšího zařízení s vývěvami.

#### □ Dělení vzduchu membránami

Některé polymerní materiály propouštějí nesejně molekuly různých plynů. Zpravidla je to kyslík, který proniká (permeuje) z prostoru o vyšším parciálním tlaku (vysokotlakého) do prostoru nízkotlakého podstatně rychleji. Membrány jsou tvořeny obvykle svazkem tisíců polymerních kapilár (dutá vlákna), jejichž součet délek se v průmyslových aparátech měří ve stovkách kilometrů. Konec



Obr. 2.4 Princip dělení vzduchu membránovou filtrací

kapilár opouští vnitřkem dusík prakticky zbavený kyslíku. Některé membrány odstraní ze vzduchu současně vlhkost a CO<sub>2</sub>. Mikroskopická narušení (fouling) povrchu membrány, se projevují snížením čistoty produktů. Některé stopové nečistoty, např. olej z kompresorů, mohou povrch membrán postupně zanášet a zhoršovat funkci a trvanlivost membrán. Nádoba s membránami je poměrně nákladným aparátem, který je možno hrubou chybou obsluhy snadno poškodit. Při zachování základních pravidel je však provoz spolehlivý, nenáročný a snadno lze měnit výkon jednotky, najíždět a odstavovat, takže je ideální pro provoz s proměnnou spotřebou separovaných plynů. Používá se např. jako výrobce dusíku k inertizaci prostor s hořlavinami a to jak pro plyny a těkavé organické kapaliny, tak i pro jemnozrnné prachové materiály (mouka, obilí, sušené mléko). Dusíkem se skladované potraviny chrání i před pomalou oxidací.



## Pojmy k zapamatování

**Destilace vzduchu**

**Strojní chlazení**

**Lindeho kolona**

**Molekulová síta**

**Proces PSA – pressure swing adsorption**



## 3. VODÍK

### 3.1. Užití vodíku obecně



**Čas ke studiu:** 0,5 hodin



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- zopakovat základní chemické vlastnosti vodíku
- popsat typy výrob, v nichž se vodík používá
- zapsat reakce, používané při výrobě vodíku



### Výklad

#### □ Vlastnosti vodíku

Vodík je ve vesmíru nejrozšířenějším prvkem, na Zemi se vyskytuje převážně ve sloučeninách. Plynný elementární vodík,  $H_2$ , se vzhledem k nízké měrné hmotnosti udržuje ve vysokých vrstvách stratosféry (neobyčejně zředěný) ale při povrchu planety jej prakticky nenajdeme. Zato v přebytku najdeme jeho základní anorganickou sloučeninu, vodu  $H_2O$ . Vázaný vodík obíhá v přírodním koloběhu řadou sloučenin organického původu, je součástí živé hmoty a z ní vzniklých produktů jako jsou fosilní paliva (zemní plyn, ropa, uhlí). Přes živou hmotu se dostaly do oběhu i další binární sloučeniny vodíku jako třeba amoniak,  $NH_3$ , a sulfan,  $H_2S$ . Další sloučeniny vodíku jsou produkty průmyslové činnosti.

V chemii zaujímá vodík důležitou úlohu, k němu se např. vztahují standardní potenciály elektrodoých reakcí, koncentrace vodíkových iontů slouží jako měřítko kyselosti - pH. Vodík tvoří ionty  $H^+$  (proton), i  $H^-$  (hydridový ion), takže jej můžeme srovnávat jak s s-prvky (kovy) tak i s p-prvky (nekovy).



### Průvodce studiem

Zde se opakují některé chemické znalosti a naznačuje se použití vodíku v dalších výroách. Podrobnější poznatky o těchto výroách získá student až v dalších kapitolách.

#### □ Užití vodíku

Výroba vodíku v průmyslových zemích je asi 500 normálních  $m^3$  neboli 50 kg na obyvatele a rok. Protože se většinou vodík připravuje na místě spotřeby, činí ve světovém obchodě jen malou položku. Při tom jeho cena je poměrně velká, protože jeho výroba je velmi energeticky náročná. Pro některé účely se požaduje vodík speciální čistoty.

70% vyráběného vodíku je meziproduktem syntézy amoniaku,  $NH_3$ .

Asi 25% vodíku se vyrábí v petrochemických závodech a na místě se spotřebuje na hydrogenace a rafinace. V tom je i produkce vodíku, který se neseperuje ze syntézního plynu, směsi  $H_2$  s  $CO$ , a bezprostředně se spotřebuje pro petrochemické, syntézy (např. 7% vodíku se využije k výrobě methanolu).

Potrubiím se dopravuje vodík spíše jen uvnitř podniků. Jen vzácně se ve světě vyskytují potrubí pro vodík delší než 100 km.

Na trh přijde jen 3% vyrobeného vodíku, stlačeného na 15-25 MPa - v malém tlakové lahve,

- na svařování a řezání, na speciální chemické a metalurgické procesy

- na vysokoteplotní operace v průmyslu skla a keramiky a při výrobě monokrystalů
- pro laboratoře, např. jako nosný plyn pro chromatografii.

Ve větším se k distribuci užívají svazky ocelových válců (těžký automobilní návěs uveze asi 200 kg vodíku). Nádrže ze špičkových kompozitních materiálů pro vodíkové automobily dovolují udržet i tlak 80 MPa.

Kapalný vodík (bod varu  $-253^{\circ}\text{C}$ , hustota jen  $70 \text{ kg/m}^3$ ) se dopravuje speciálními cisternami a je známo jeho použití pro pohon některých raket.

### 3.2. Výroba vodíku



**Čas ke studiu:** 3 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popsat hlavní suroviny pro výrobu vodíku
- objasnit principy důležitých průmyslových výrob vodíku
- diskutovat použití vodíku jako paliva



**Výklad**

#### □ Historie výroby

Velkovýroba vodíku byla založena na třech základních postupech: z koksárenského plynu, z vodního plynu a ze štěpení zemního plynu.

**Koksárenský plyn**, získaný **karbonizací uhlí**, obsahuje převážně  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  a uhlovodíky, v 19. století byl využíván jako svítiplyn ke svícení, později i k vytápění sporáků. Používal se i k plnění vzduchoplaveckých balonů. Hlubokým zchlazením na  $-200^{\circ}\text{C}$  se dají zkondensovat ostatní složky svítiplynu a zůstává vodík. V Ostravě s rozsáhlými koksovny byly na základě takto dostupného vodíku později vybudovány chemické závody, jejichž klasickým centrem byla výroba amoniaku – dusíkárna. V současné době se koksárenský plyn ponechává jen jako palivo, protože čištění vodíku je nákladné a získané množství by pokrylo jen malý zlomek spotřeby chemických výrob.

Čistší směs  $\text{CO}$  a  $\text{H}_2$ , tzv. **vodní plyn**, se dala připravit redukcí vodní páry na rozžhaveném koksu. Toto byl hlavní zdroj vodíku (90%) v evropském chemickém průmyslu až do 2. světové války.

Podstatně pohodlnější metoda je **štěpením (parním reformingem) zemního plynu nebo jiných uhlovodíků**, kterou se v současné době vyrábí přes 80% vodíku. Poněkud méně náročné, avšak také méně účinné je získání vodíku z methanu **částečným spalováním**.

Vodík jako vedlejší produkt vzniká v petrochemickém průmyslu při **vysokoteplotním krakování uhlovodíků**.

Výroba vodíku **elektrolýzou vody** by nebyla příliš hospodárná, určité množství vodíku však je vedlejším produktem jiných elektrochemických výrob. Vodík z amalgamové elektrolýzy soli je kontaminován stopami rtuťové páry, v ostatních případech je elektrolytický vodík dosti čistý.

Výroba vodního plynu se za posledních padesát let snížila a koksárenský plyn se konzumuje především jako palivo. Tato situace je podmíněna současnými nízkými cenami ropy a plynu a jejich snadnou dostupností. Počítá se, že v budoucnu se význam uhlí jako chemické suroviny opět vrátí a první dvě technologie nelze pokládat za odepsané.

### □ Karbonizace uhlí

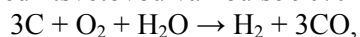
Uhlí obsahuje vedle převážného zastoupení uhlíku chemicky vázaných 2-6% hmotnostních H. (Dále je přítomen i kyslík – od 3% v antracitu do 45% v lignitech, a organicky vázané N a S.) Při koksování, tj. ohřevu černého uhlí bez přístupu vzduchu na asi 800°C, se přítomný kyslík váže především s uhlíkem na CO, vodík se uvolňuje jednak ve formě uhlovodíků, jednak v elementární formě jako plynný H<sub>2</sub>. Po kondensaci těžších organických látek (dehtu) a po vyprání NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S a HCN obsahuje **koksárenský plyn** přes 50% H<sub>2</sub>, 10% CO a 35% uhlovodíků CH<sub>4</sub> a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Pevným zbytkem je **koks**, který se používá jako redukční činidlo i jako zdroj uhlíku v řadě chemických technologií, ve kterých nevádí anorganické příměsi pocházející z uhlí. Pro vysoké pece je potřebný koks o velké mechanické pevnosti z kvalitního černého uhlí. **Polokoks** z karbonizace hnědého uhlí nebo **dřevěné uhlí** z biomasy jsou použitelné jako ušlechtlejší palivo nebo redukovaadlo v jiných procesech. Kromě toho mívají zajímavé povrchové vlastnosti a používají se jako **aktivní uhlí** k adsorbci.

Kapalný produkt karbonizace, **dehet**, se dá využít jako zdroj uhlovodíků, převážně aromatických, pro procesy organické technologie. Po jejich oddestilování zůstává smola, používaná např. jako pojivo pro výrobu uhlíkových elektrod. Méně hodnotné dehtové zbytky se mohou využít jako pojivo pro lisování briket z uhelného prachu.

### □ Vodní plyn

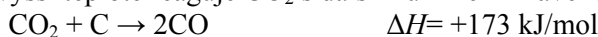
Ještě před 2.světovou válkou se 90% vodíku získávalo zplyněním uhlí souhrnnou reakcí.



probíhající v tzv. generátoru. Ve skutečnosti probíhají postupně následující reakce, zajištěné střídáním dvou procesů ve vrstvě horkého koku. Prvním je profukování vrstvy, kdy dochází při prvním kontaktu k exotermické oxidaci uhlíku

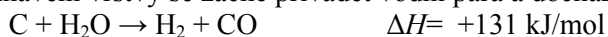


ale při vyšší teplotě reaguje CO<sub>2</sub> s dalším uhlíkem žhavého koku



Vzniklá směs CO a zbylého N<sub>2</sub> ze vzduchu je nízko výhřevné ušlechtilé palivo nazývané generátorový plyn. Jeho význam jako paliva zanikl s dostupností zemního plynu.

Po rozžhavení vrstvy se začne přivádět vodní pára a dochází k endotermické reakci

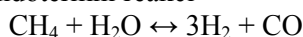


kterou se vrstva postupně ochlazuje. Vznikající energeticky bohatý produkt se nazývá **vodní plyn** a byl jedním z klasických zdrojů vodíku.

### □ Parní reforming

K redukci vody je možno použít i uhlovodíků, při čemž podíl vodíku ve výsledné směsi je vyšší, protože uhlovodíky ropy samy přinášejí do reakce až 15% hm. vodíku; největší podíl 25% hm. je v zemním plynu.

Jde o endotermní reakci



Standardní hodnoty (při 298 K) této reakce jsou  $\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G = 143 \text{ kJ/mol}$  a reakce běží obráceným směrem. (Toho se využívá při Fischer-Tropschově syntéze uhlovodíků.) Avšak nad 620°C je již  $\Delta G$  záporné; např. při 1000°C je  $\Delta H = 227 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G = -96 \text{ kJ/mol}$  a lze tak získávat vodík.

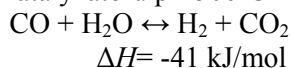
Provozně se pracuje při teplotě 750-800°C za použití katalyzátoru NiO. Aby nedošlo k otravě tohoto katalyzátoru sulfanem, odchyťávají se poslední stopy sulfanu (pod 1 ppm) ze zemního plynu prosáváním vrstvou ZnO. Cena vodíku závisí na ceně zemního plynu, ale i na dodané tepelné energii.

Cena zemního plynu na světových trzích v roce 2003 byla asi 0.60 Kč/kWh.

Dobré využití tepla hotového produktu při výrobě páry a předehřevu reakční směsi je základním požadavkem. (Spotřeba methanu je asi 500 m<sup>3</sup> na 1000 m<sup>3</sup> vodíku; tedy jen asi dvě třetiny jsou využity chemicky a zbytek slouží k ohřevu.)

Vodík se asi z 25% využívá k syntéze jednoduchých organických látek. Pro tento účel můžeme využít obou produktů dané reakce a podle účelu syntézy jen upravit poměr  $H_2 : CO$  v syntézním plynu.

Většina vodíku je ale potřebná k výrobě amoniaku,  $NH_3$ , při které přítomnost uhlíkatých látek vadí, takže provedeme dále nejprve tzv. konverzi na železitém katalyzátoru při  $500^\circ C$



Z této směsi se dá vyprat  $CO_2$  do bazického roztoku, např.  $K_2CO_3$  nebo do organické báze ethanolaminu. Pro syntézu  $NH_3$  oxidy uhlíku vadí i v stopách – odstraní se methanací na Ni při  $300^\circ C$ ; odtud odchází 98%  $H_2$  (zbytek je  $N_2$  a  $CH_4$ ).

Příměsí plynů je možno od vodíku odloučit velmi dokonale metodou PSA na molekulových sítích. Malé vodíkové molekuly se na zeolitových výplních prakticky nezachycují. Tato metoda se používá také v BC-MCHZ Ostrava a produktem je až 99,999%ní  $H_2$ .



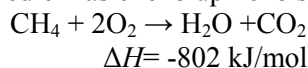
Obr. 3.1 Parní reforming

Pec se svislými, 10 m dlouhými trubkami, naplněnými katalyzátorem, kterými proudí reakční směs  $CH_4 + H_2O$ . Trubky jsou uloženy v peci a hořáky jsou namířeny přímo na ně.

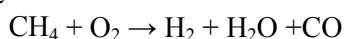
Jednotka vybudovaná v BC-MCHZ v roce 2005 má již kratší trubky, uložené jako svazek v peci s jediným, dobře regulovaným hořákem.

#### □ Částečná oxidace zemního plynu

Vodík lze z uhlovodíků získat také oxidací neboť vedle klasického úplného spalování

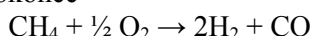


je možno dosáhnout i exotermické částečné oxidace



$$\Delta H = -321 \text{ kJ/mol}$$

nebo dokonce

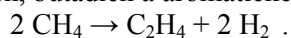


$$\Delta H = -36 \text{ kJ/mol}$$

Obdobně lze získat vodík i oxidací levných vyšších uhlovodíků z mazutu. Pro ty organické syntézy, ve kterých vadí přítomnost dusíku, musíme na spalování vzít čistý kyslík. Obráceně, s použitím vzduchu můžeme získat v produktu částečného spalování směs vodíku a dusíku, kterou po odstranění oxidů uhlíku můžeme rovnou použít jako syntézní plyn pro výrobu amoniaku aniž bychom museli dusík speciálně vyrábět.

#### □ Vysokoteplotní krakování uhlovodíků (ethylenová pyrolýza)

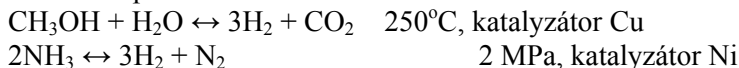
Ohřevem uhlovodíků na vysoké teploty (krakováním) dojde k jejich rozštěpení a je zvláště zajímavé, že při asi  $800^\circ C$  je možno získat vysoký podíl nenasycených uhlovodíků, zejména ethylen, ale i propylen, butadien a aromatické uhlovodíky. Nejjednodušším příkladem je



Získaný vodík se využije v navazujících petrochemických výrobcích. Tento proces probereme detailněji v technologii organické.

### □ Výroba vodíku v malém

Methanol a amoniak jsou látky, které ve velkém vyrábíme reakcí vodíku. Obě tyto látky se poměrně snadno skladují a dopravují. Vhodnými podmínkami je možno směr vratné syntézní reakce obrátit a dostaneme se tak zpět k vodíku reakcemi



Reakce jsou poměrně jednoduché a  $\text{CO}_2$  nebo  $\text{N}_2$  a zbytky výchozích látek nemusejí v některých výrobcích vadit, takže pak odpadá problém dalšího čištění vodíku. Pochopitelně takto vyrobený vodík je několikrát dražší než vodík, získávaný přímo ze zemního plynu.

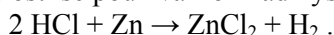
### □ Elektrolýza vody

Elektrolýzou se voda rozkládá na plynný kyslík a plynný vodík. Protože samotná voda má malou elektrickou vodivost (destilovaná – deionizovaná voda je prakticky nevodí), zvyšuje se její vodivost pomocným elektrolytem, např.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{KOH}$ .

Pro výrobu vodíku se nejčastěji volí jako elektrolyt  $\text{KOH}$  a pracuje se za tlaku 3 MPa. Spotřeba energie je 4-4,5 kWh/Nm<sup>3</sup> tj. 45-50 kWh/kg.

### □ Příprava vodíku v laboratoři

V minulosti se používal rozklad kyseliny zinkem v Kippově přístroji, např.



#### Příklad 3.1.

*Touto reakcí se připravoval vodík pro plnění vzduchoplaveckých balonů (vynalezeny roku 1783). Přítomné páry kyseliny i přes svou nízkou koncentraci poškozovaly hedvábný materiál obalu. Kolik kyseliny a zinku je zapotřebí k naplnění balonu, který unese sebe a dvoučlennou posádku (celkem 300 kg)? Jaký je průměr balonu?*

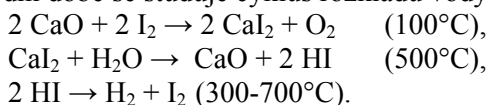
#### Příklad 3.2.

*Laboratoře i menší provozovny dnes odebírají plyn v tlakových lahvích o tlaku 20 MPa. Kolik kg vodíku je v tlakové lahvi o objemu 40 dm<sup>3</sup> při tlaku 20 MPa?*

Větší pracoviště dopravují vodík ve svazcích válcových nádob na automobilních podvozcích.

### □ Iodový cyklus rozkladu vody

V poslední době se studuje cyklus rozkladu vody na vodík a kyslík reakcemi



Tento proces by mohl být energeticky výrazně výhodnější než parní reforming. Průmyslově se prozatím neprovozuje.

### □ Izotopy vodíku

Voda v přírodě obsahuje asi 0,015 %  $\text{D}_2\text{O}$ . Je zajímavé, že při elektrolýze uvolňovaný plyn obsahuje menší podíl **deuteria**  $\text{D}_2$  zatímco elektrolyt se mírně obohacuje o **těžkou vodu**,  $\text{D}_2\text{O}$ . Mnohonásobné opakování elektrolýzy je jeden z významných postupů přípravy  $\text{D}_2\text{O}$ , používaného např. jako moderátor v některých jaderných reaktorech. Deuterovaná rozpouštědla v analytické laboratoři slouží k tomu aby se nepřekrylo NMR chování vodíku ve vlastním vzorku.

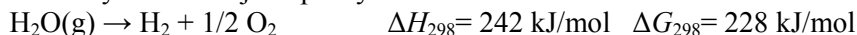
Ještě menší zastoupení ve vodě má **tritium**  $\text{H}^3$ , které je důležitým palivem pro termonukleární syntézu – fúzi. Tu se zatím podařilo vyvolat jen v tzv. vodíkové bombě iniciací štěpnou (fission) reakcí klasické atomové bomby. Jedním z nejprestižnějších výzkumů v současnosti je ovládnout „studenou fúzi“, která by byla použitelná jako pohonná jednotka jaderných elektráren s nevyčerpatelným zdrojem paliva a bez nežádoucích radioaktivních odpadů.



### □ Vodík jako zdroj čisté energie

Velmi módní jsou úvahy o využití vodíku jako čistého zdroje energie jak pro spalovací motory, tak pro palivové články. Palivové články, přeměňující chemickou energii reakce kyslíku s vodíkem přímo na energii elektrickou, již existují a probíhá intenzivní výzkum možnosti zlepšit jejich účinnost a spolehlivost a snížit objem a cenu. Problematické zůstává i skladování vodíku a bezpečnosti práce s ním. Akumulace chemické energie vodíku do snáze transportovatelných látek jako  $\text{CH}_3\text{OH}$  nebo  $\text{NH}_3$  se zdá být alternativou. Intenzivně se pracuje na vratných reakcích kapalných organických látek, které by byly schopny katalyticky uvolňovat vodík při běžných teplotách. Uvažuje se o skladování v nestechiometrických hydridech Ti, Fe, Mg, Ni. Hydridy lehkých kovů představují další možnost; např. práškovitý  $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$  má vyšší koncentraci vratně zachyceného vodíku než vodík kapalný. Zajímavý je i borazan  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , který uvolněním vodíku přechází na řetězce  $-\text{NH}_2-\text{BH}_2-$ . I když se podaří všechny technické obtíže využití vodíku zvládnout, přeneseme se problém k výrobě velmi čistého vodíku. Ta je energeticky vysoce náročná, takže v celkové bilanci fosilní paliva neušetříme a produkci skleníkových plynů jen přeneseme na jiné místo. V současnosti se při výrobě 1 kg vodíku vyprodukuje přes 10 kg  $\text{CO}_2$ .

Technické úvahy se zaměřují na přímý rozklad nad  $2000^\circ\text{C}$



který však není zatím technicky využitelný (problém materiálu reaktoru a jeho ohřevu).

Dokud nebude úspěšněji vyřešeno využití nukleární energie, nemá vodík jako prostředek přenosu energie k malým spotřebičům velkou nadějnost. Nicméně, vývoj spotřebičů s vysokou energetickou účinností a řešení problémů infrastruktury distribuce a skladování vodíku musí být na pořadu výzkumu již dnes.

### □ Bezpečnost práce s vodíkem

Ve směsi se vzduchem je vodík výbušný v širokých mezích 4-74%. Známý je zvukový efekt „štěknutí“ při zapálení směsi v otevřené zkumavce; pokud je směs v nádobě s úzkým hrdlem nebo je otvor zkumavky zčásti ucpan, hrozí exploze, doprovázená roztržením nádoby.

Malé molekuly vodíku snadno difundují v různých materiálech a pronikají i malými kapilárními otvory. Vodík má již při normální teplotě záporný Joule-Thomsonův koeficient, takže se při expanzi samovolně ohřívá.

Rozpustnost vodíku v kovech je velká, například v paladiu a platině se rozpustí několik hmotnostních procent vodíku ve formě "kovového" atomu H. Proto jsou tyto kovy významnými katalyzátory reakcí, v nichž vystupuje vodík. Vodík, přítomný v kovech může mít i nežádoucí účinky, např. dochází k vodíkovému křehnutí oceli.

Tlakové lahve s vodíkem jsou opatřeny speciálním levotočivým závitem. Obecně má každá třída technických plynů na tlakových nádobách jiné závitové koncovky. (aby nemohlo nepozorností dojít k jejich chybnému napojení do technických aparatur s katastrofálními následky.)

Manipulace s vodíkem je vymezena mezinárodními, národními i podnikovými normami a může ji provádět pouze zaškolená osoba.



### Pojmy k zapamatování

**Karbonizace uhlí**

**Koksárenský plyn**

**Vodní plyn**

**Parní reforming**

**Elektrolýza**

## 4. VÁZANÝ DUSÍK

### 4.1. Sloučeniny dusíku



**Čas ke studiu:** 1 hodina



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- vyjmenovat nejdůležitější sloučeniny dusíku
- vysvětlit význam sloučenin dusíku



**Výklad**

#### □ Dusík v přírodě a jeho koloběh

Dusík je prvkem, který se v přírodě vyskytuje především v **elementární formě** jako  $N_2$  ve vzduchu. Protože nejběžnější anorganické sloučeniny dusíku jsou rozpustné dusičnany, najdeme je jako minerály jen vzácně v pouštních oblastech (**chilský ledek**,  $NaNO_3$ ). Ani jejich koncentrace  $150 \text{ mg/m}^3$  v mořské vodě však není velká (120krát méně než chloridů).

V živé hmotě je dusík zastoupen hlavně v **aminokyselinách**,  $NH_2-R-COOH$  (zde R je jeden ze dvaceti pro živou hmotu typických uhlíkatých řetězců). Tyto aminokyseliny se řetězí do různých dlouhých polymerů,

$NH_2-R_1-CO-NH-R_2-CO-NH-\dots-\dots-CO-NH-R_m-CO-NH-R_n-COOH$ .

Kratší peptidy jsou stavebními kameny delších **bílkovin** (proteinů). **Nukleové kyseliny** DNA, RNA nesou genetickou informaci organismů v pořadí napojení různých aminokyselinových bočních řetězců na základní spirální řetězec jednotek cukrů spojených fosforečnanovými skupinami. Vyšší organismy, živočichové, jsou schopny si opatřit dusíkatý stavební materiál pro své proteiny jen jako predátoři z proteinů organismů jiných (rostlinné a živočišné bílkoviny).

V přírodním cyklu se rozkladem aminokyselin tvoří postupně jednodušší organické látky - výrazným meziproduktem rozkladu je močovina,  $CO(NH_2)_2$ . Další rozklad vede již k anorganickým látkám (amoniak, dusitany, dusičnany, amonné soli). Mimo míst zatížených průmyslovou činností signalizuje přítomnost amoniaku a dusitanů ve spodní vodě zpravidla nedávný průsak fekálních odpadů. Dusičnany zde mohou být ale také v důsledku nezodpovědného přehnojování dusíkatými hnojivy. Rostliny jsou schopny přijímat pro svou potřebu dusík z půdy v této formě. Cyklus je uzavřený jen zdánlivě, protože minerální sloučeniny se mohou snadno odplavit do řek a navíc často při rozkladu biologického materiálu uniká dusík jako prvek (zejména při spalování). V přírodě tento deficit mohou krýt některé výjimečné mikroorganismy, tzv. dusíkové bakterie, které jsou schopny vzít si dusík ke své výstavbě ze vzduchu.

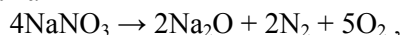
#### **Příklad 4.1.**

1828 první organická látka připravená z anorganických surovin: Wöhler - revoluce v pojetí chemie - kyanatan amonný  $\rightarrow$  močovina (teplem ve vodném roztoku)  $CNONH_4 \rightarrow CO(NH_2)_2$

#### □ Technické využití sloučenin dusíku

Uvedené procesy byly rozpoznány poměrně pozdě a v historii se vyskytují dusíkaté látky poměrně málo. Za zmínku stojí dusičnan sodný, který je velmi dobře rozpustný, takže je obtížné připravit jej v krystalickém stavu. Při odpařování roztoku přechází na taveninu a vzniklá mikrokryalická látka připomíná vzhledem led, takže dusičnany nesou tradiční alchymistický název

**ledky.** Staří Číňané rozpoznali to, co dnes nazýváme oxidační účinek dusičnanů, které se mohou rozložit na



tedy za vzniku plynných produktů včetně kyslíku. Ledek s kteroukoliv hořlavinou proto tvoří výbušnou směs, s mletým dřevěným uhlím je to klasický **střelný prach**. Ve staré Číně se užíval k vytvoření efektů, jimž dnes říkáme zábavná pyrotechnika. Teprve evropský středověk objevil jeho válečný potenciál, masivně využitý poprvé za husitských válek. Sanytr (ledek draselný, amonný, vápenatý) jako strategická surovina se získával sběrem odparku z močůvky, případně upravené vápnem, a byl jím pověřen vážený cech sanytrnický. Alchymisté z něj dovedli také připravit důležité činidlo, salpeter, známé dnes jako **kyselina dusičná**  $\text{HNO}_3$  a její směs s kyselinou solnou, zvanou aqua regia neboli **lučavka královská**, rozpouštějící zlato avšak nikoliv stříbro. Významným objevem byla ložiska chilského ledku, která představovala ještě na začátku 20. století většinu suroviny pro průmysl vázaného dusíku.

### □ Vstup dusíku do syntetické organické chemie

Průmyslová revoluce 19. století v chemii přinesla nové zdroje amoniaku (z koksárenského plynu) a kyseliny dusičné a rovněž živý zájem o výzkum syntézy nových sloučenin. Z řady organických aromatických látek z dehtu byly syntetizovány aminolátky (koncová skupina  $-\text{NH}_2$ ) a nitrolátky (koncová skupina  $-\text{NO}_2$ ). Vedly k tehdy mimořádně komerčně zajímavým **textilním barvivům** (anilínová barviva, azobarviva, atd). Některé nitrolátky se pak ukázaly jako velice účinné **výbušniny**. Nitrocelulóza (střelná bavlna, 1846) jako bezdýmný střelný prach dovolila vizuální kontrolu bojiště a tím zrychlila účinnou střelbu a podnítila nový vývoj střelných zbraní a politický tlak na rozvoj příslušných chemických výroby. K výbušninám patří i **trinitrotoluen** (TNT). Zejména pak **trinitrát glycerinu**, (je to ester kyseliny dusičné se skupinou  $-\text{O}-\text{NO}_2$ ) tzv. "nitroglycerín", o jehož úpravu na bezpečněji skladovatelný **dynamit** (1860) pro technické využití se zasloužil Alfred Nobel; z výnosu tehdejší výroby je dodnes kryta prestižní cena za špičkové vědecké objevy. Z laboratoří také vyšla řada dusíkatých sloučenin s terapeutickými účinky jako **léčiva**, připomeňme alespoň významnou třídu sulfonamidů. Polovina 20. století otevřela novou třídu syntetických látek - polymery. **Dusíkatými polymery** jsou polyamidy (Nylon, Silon), polyakrylonitril (Orlon), aminopryskyřice, polyuretany a další.

### □ Dusík pro výživu rostlin

Teprve pojmenování sloučenin dusíku mohlo vysvětlit, že jejich dodáním do půdy se klíčově zvýší úrodnost dlouho zemědělsky využívaných pozemků. Objasnila se chemická podstata hnojení chlévskou mrvou, dusíkaté látky hojně obsahující. Rozpoznání funkce kořinek motýlokvětých a jim blízkých rostlin, s nimiž žijí v symbióze **dusíkové bakterie** kmene rhizobia (které umějí vázat do organické hmoty vzdušný dusík), vysvětlilo revoluční zvýšení zemědělských výnosů na konci 17. století, kdy se započalo se soustavným pěstováním jetele, vojtěšky a luštěnin střídavě s obilím (jetel dodá půdě ročně až 170 kg dusíku na hektar). Vyčerpání dusíku v půdě vedlo k vyhladění rozsáhlé kulturní Mayské oblasti ve střední Americe, zatímco Inkové v Peru rozpoznali možnost zúrodnovat půdu guanem, částečně zmineralizovaným trusem mořských ptáků, který na tamějších pobřežích dosahuje několikametrových vrstev, a který obsahuje 16% dusíkaté, 10% fosforečné a 3% draselné složky. Boj o maximální efektivnost evropského zemědělství při růstu populace v 19. století se snažil odčerpávat z průmyslu maximum nitrátového a amoniového dusíku. S poukazem na omezené průmyslové zdroje dusíku byl v roce 1900 předpovídán brzký hladomor, nepodaří-li se levně syntetizovat amoniak. Současné řešení problému bude podrobněji probráno v odstavci o hnojivech.





## Pojmy k zapamatování

**Ledek** – rozpustný dusičnan

**Aminokyseliny, bílkoviny**

**Dusíkové bakterie**

## 4.2. Průmyslové zdroje vázaného dusíku



**Čas ke studiu:** 0,5 hodiny

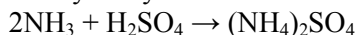


**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- vysvětlit technické problémy, spojené se získáváním sloučenin dusíku

### □ Získávání dusíkatých látek z uhlí

Ve struktuře uhlí je obvykle vázáno 1-1,5% hmotnostních dusíku. Při hoření se uvolňuje jako dusík elementární. Při výrobě koksu anebo při dnes již méně zajímavé výrobě svítíplynu je uhlí zahříváno za nedostatku vzduchu. V tomto prostředí se uvolňuje dusík i v plynné formě amoniaku,  $\text{NH}_3$  a kyanovodíku  $\text{HCN}$ . V kapalných produktech - dehtu - jsou dusíkaté organické látky zastoupeny především pyridinem. I když procentuální výtěžky jsou zdánlivě malé, při velkém objemu procesů zpracování uhlí je produkce těchto látek významná. Amoniak se dá z plynných produktů odstranit absorpcí do kyseliny nebo do studené vody. Při použití zředěné kyseliny sírové vzniká neutralizací

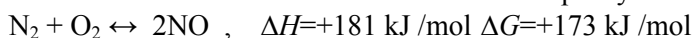


roztok nejstaršího průmyslového dusíkatého hnojiva, **síranu amonného**.

Vypráním do chladné vody se získá **čpavková voda** (jak známo, plyny se rozpouštějí v kapalinách snáze za nižších teplot). Ohřátím se z čpavkové vody zpět vypudí poměrně čistý amoniak, použitelný např. k výrobě sody Solvayovým postupem. V dnešní době už tento zdroj amoniaku není významný a v průmyslu dusíku představuje méně než 2%.

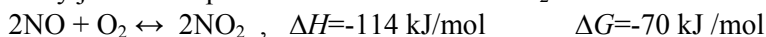
### □ Spalování dusíku

Ve skutečnosti dochází i ke vzniku sloučenin i přímým sloučením složek vzduchu



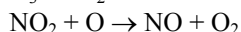
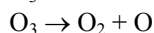
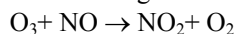
avšak trojná vazba v dusíkové molekule je natolik pevná, že dusík prohlašujeme obvykle za nereaktivní inertní plyn. Vysoká kladná hodnota  $\Delta G$  ale naznačuje, že taková reakce za normální teploty běží obráceně, vysoká kladná hodnota  $\Delta H$  ukazuje, že jde o endotermní reakci, která by mohla probíhat lépe za vyšších teplot.

Oxid dusnatý již snadno podléhá další oxidaci na  $\text{NO}_2$ .

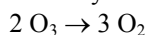


I běžné kouřové plyny při spalování hořlavín vzduchem obsahují vždy stopy různých **oxidů dusíku** proměnného složení, označované volně jako  $\text{NO}_x$ . Z běžných elektrárenských kotlů se exhaluje 0,5-1,5 kg  $\text{NO}_x$  na 100 kg spáleného uhlí, což znamená, že se zoxiduje jen asi 0,05 % procházejícího dusíku. Výtěžek  $\text{NO}_x$  stoupá s teplotou plamene. Významnější podíly  $\text{NO}_x$  se tedy objevují ve spalínách z vysokoteplotních topenišť a z výbušných motorů. Za běžných podmínek se tyto oxidy nedají převést na užitečné produkty. Při tom jsou i v malé koncentraci škodlivé životnímu prostředí a pracně je ze spalín odstraňujeme, u automobilních výfuků například katalytickým urychlením rozkladu na prvky.

Jedním z negativních účinků oxidů v atmosféře je rychlé odbourávání ozonu podle schématu



Samotný rozklad

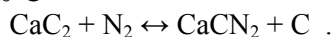


je při tom dosti pomalou reakcí. Oxidy dusíku zde působí jako homogenní katalyzátor.

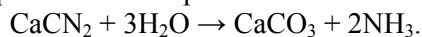
Výroba oxidů dusíku z prvků začne být zajímavá teprve za extrémních teplot v elektrickém oblouku. Davy už v roce 1800 veřejně předváděl dusík hořící v elektrickém oblouku za vzniku kyseliny dusičné a dusité. Výtěžek se pohybuje okolo 1 %. Přesto se o 100 let později touto cestou průmyslově připravovaly oxidy dusíku v Norsku u hydroelektráren, kde to dovolovala dostupnost levné elektrické energie. Produkty se musí ochlazovat rychle, aby nestačila proběhnout vratná reakce.

#### □ Výroba kyanamidu vápenatého

V roce 1895 Frank a Caro uvedli do chodu proces **zachycování dusíku do karbidu vápníku** při 1200°C



Vzniká kyanamid - sloučenina odvozená od kyanaminu  $\text{NH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ . Rozklad kyanamidu vápenatého vodou probíhá snadno podle schématu



Byl hlavním zdrojem amoniaku v letech 1900-1920.

#### **Příklad 4.2.**

*Výroba karbidu vápníku – viz kapitola elektrotermické výroby – vyžaduje značné množství elektrické energie (přes 3 kWh/kg karbidu – to značí přes 6 kWh/kg amoniaku) . První výrobní byla postavena u elektráren Niagarských vodopádů (dodnes nese název Cyanamid jedna z předních amerických chemických firem). U nás, v Rakousku-Uhersku, byla výroba kyanamidu zavedena ve Falkenau (nyní Sokolov) a běžela 60 let.*

#### □ Nová éra - přímá syntéza amoniaku

Dlouho se zdálo, že hlavní podmínkou pro průmysl dusíku je jedině levná elektrická energie. V roce 1913 ale Haber a Bosch v Německu objevují cestu k racionálnímu zvládnutí **přímé syntézy amoniaku**,  $\text{NH}_3$ , z prvků a otvírají novou bránu k rozvoji průmyslu vázaného dusíku a v roce 1915 se rozjíždí průmyslová výroba v Merseburgu. Německo, které odebíralo do války třetinu produkce chilského ledku, se stává nezávislým na dovozu. O tři roky později se průmyslovou špionáží k jejich výrobnímu tajemství dostávají Britové a krátce poté i Američani. Dnešní produkce amoniaku je zhruba na úrovni 50-100 kg za rok na hlavu a představuje jeden z hlavních pilířů chemického průmyslu.



#### **Pojmy k zapamatování**

**Čpavková voda,**

**NO<sub>x</sub>** – oxidy dusíku

### 4.3. Amoniak



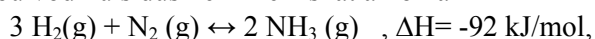
**Čas ke studiu:** 3 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- vysvětlit ovlivnění rovnováhy reakce vodíku s dusíkem
- popsat účinky teploty, tlaku a katalyzátoru
- vyjmenovat hlavní použití amoniaku

Syntézou vodíku s dusíkem lze získat amoniak



Reakce probíhá normálně velmi pomalu. K průmyslovému využití této reakce byl vyvinut proces, do té doby nevídaný ani v chemických laboratořích, natož ve výrobnách: reakce mezi plyny za velmi vysokého tlaku, při zvýšené teplotě a za použití katalyzátorů.

#### □ Čpavkový reaktor

Zvládnutí technologií tohoto typu přineslo 2 Nobelovy ceny: za syntézu amoniaku Haber (1918) a za obecnější přínos k vývoji vysokotlakých chemických procesů Bosch a Bergius (1931).

**Katalyzátorem** bylo původně porézní železo aktivované oxidy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , připravované redukcí magnetovce  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Dnes je katalytický účinek železa podporován dalšími příměsemi, obsahujícími např. Ce, Cr, Ti, Zr, V. Jako obvykle, bývají nejnovější triky přípravy katalyzátorů v detailech předmětem výrobního tajemství. Katalyzátor je formován do zrn velikosti okolo 5 mm a vytváří v reaktoru sypané lože, jímž reakční směs postupuje rychlostí do 0,2 m/s, doba styku s katalyzátorem je asi 1-2 minuty.

Volba reakčních podmínek krásně dokumentuje využití Le Chatelierova principu: "Rovnováha se posunuje tak aby zmenšila vnější působení na soustavu". Zvýšení tlaku je tedy kompenzováno posunem reakce doprava, neboť tím se zmenšuje ve směsi látkové množství, které je stlačováno. Zvýšení teploty zvyšuje rychlost všech reakcí, většímu zrychlení však podléhají reakce endotermní, takže se vyšší teplota projeví na rovnovážném množství amoniaku negativně. Třetí zásah, který můžeme pro využití zákonů chemické rovnováhy učinit, je odstraňování produktu. Z hlediska rovnováhy by tedy bylo výhodné pracovat při vyšším tlaku a nižší teplotě. Při běžné teplotě však reakce probíhá velmi pomalu, takže by výroba daného množství vyžadovala delší pobyt reaktantů v tudíž objemnějším reaktoru. Zrychlení reakce se podporuje užitím vhodných katalyzátorů, stejně však ale se musí nalézt kompromisní teplota a tlak na základě ekonomických hledisek výroby. Která hlediska to jsou:

- Různé technologie dnes používají pro syntézu amoniaku tlaky 12 až 90 MPa. Stlačený plyn nejen posunuje rovnováhu ale zaujímá také menší objem a rychleji reaguje takže stačí menší reaktor. Zvyšování tlaku v reaktoru zase ale klade vyšší nároky na materiál, na kvalitu výroby stěn i na hmotnost reaktoru. To není maličkost, protože dnes bývá typickým čpavkový reaktor produkující 500-1500 t  $\text{NH}_3$ /den. Příkladem je svislá nádoba o průměru asi 2 m, o výšce 30 m a mající vlastní hmotnost 500 t. Tyto nádoby jsou dnes většinou vyráběny jako relativně



Obr.4.1. Kompresory na stlačení syntézního plynu

tenkostěnné válce z kvalitních ocelí a jejich tlakovou odolnost zajišťuje ovinutí několika vrstvami ocelového pásu, navinutého v rozžhaveném stavu.

Uhlík běžných ocelí je tlakovým vodíkem napadán (vodíkové křehnutí), takže reaktory se vyrábějí z ocelí s vysokým podílem kovů jako je titan, vanad, wolfram, chrom, molybden.

- Vezmeme-li střední tlak asi 30 MPa a vypočteme-li hodnoty  $\Delta G$  při tomto tlaku a různých teplotách a z nich rovnovážné konstanty reakce, pak zjistíme, že rovnovážný obsah amoniaku při teplotě 200°C je asi 90% a při 700°C je to pod 10%. Při nižší teplotě nám daný reaktor tedy dá koncentrovanější produkt, nižší reakční rychlost však také znamená, že přibližování k rovnovážné konverzi je pomalejší a reaktorem tedy může procházet jen menší průtok plynu. Většina technologií se ustálila na teplotě blízké 500°C. Reakce je exotermní, reaktory se někdy provozují jako adiabatické, někdy jsou uspořádány etážově tak, že se střídají vrstvy katalytického lože s chladicími úseky. Teplota na výstupu i zde bývá poněkud vyšší než na vstupu.
- Na výstupu z reaktoru obsahuje směs obvykle 10-20% amoniaku, který se dá oddělit kondensací. Kritická teplota amoniaku je 132°C a ochlazením pod ni je možno oddělit jej ze směsi jako kapalinu a vrátit recyklem syntézní plyn na vstup do reaktoru. Zase je zde nutno uvážit ekonomiku ochlazování a opětného stlačování recyklovaného syntézního plynu, jehož množství souvisí s úspěšností stupně přeměny v reaktoru. Vcelku ze systému odchází jen zkapalněný amoniak, což znamená, že všechny balastní plyny, které doprovázejí syntézní směs v reaktoru zůstávají. Škodí zde nejen jako inert, zpomalující reakci, ale někdy i jako katalytický jed. Proto je nutné velmi pečlivě čistit syntézní plyn,  $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ . Stejně však je čas od času zapotřebí zakoncentrovaný balast s cirkulujícím plynem ze systému odfouknout.

#### □ Celkové schéma syntézy amoniaku

Syntéza potřebuje vedle všudypřítomného dusíku také vodík, proto je podstatnou částí technologie příprava vodíku. Původní výroby se tady budovaly vedle koksoven, odkud vodík odpadl, později se účelově začal vodík vyrábět pro syntézu amoniaku redukcí vody koksem, zemním plynem nebo kapalnými uhlovodíky. Na rozdíl od vodíku pro organické syntézy se musí důsledně odstranit  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}$ , který je zde katalytickým jedem. Až tisícinásobné stlačení vstupních plynů i zpětné stlačování vratného plynu potřebuje výkonné kompresory. Do ceny amoniaku se promítá především cena vodíku, ale připomeňme i cenu za energii na stlačování plynů zahrnující a fixní investiční náklady reprezentované hlavně pořizovací cenou samotného reaktoru a kompresorů. Dnes se již nevyplatí provozovat menší výrobní jednotky a v celé ČR zbyla jen jediná konkurenceschopná výroba v Litvínově.



Obr. 4.3. Reaktor produkující 1500 t  $\text{NH}_3$ /den.  
Obsahuje 250 t ( $100 \text{ m}^3$ ) katalyzátoru

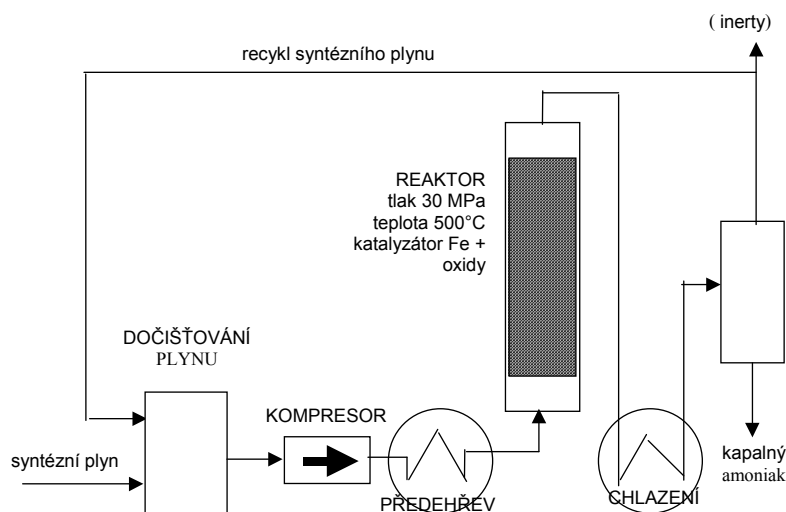


Při nevelkém tlaku 1,6 MPa se amoniak snadno udrží zkapalněný, dá se dobře skladovat a dopravovat v ocelových nádobách. Dopravuje se v železničních cisternách, dálková potrubí pro amoniak, vybudovaná v severních Čechách byla odstavena pro potíže s korozí.

## □ Použití amoniaku

### Vlastnosti

Amoniak (čpavek) je snadno zkapalnitelný plyn, bod varu  $-33^{\circ}\text{C}$ , snadno rozpustný ve vodě a



Obr. 4.2. Bilanční schéma výroby amoniaku

kyselinách za vzniku  $\text{NH}_4^+$  iontů. Má charakteristický zápach, projevující se už při koncentracích 17 ppm. V přírodě tento zápach indikuje anaerobně se rozkládající močovinu. Jeho hlavní škodlivé fyziologické účinky jsou ve zvýšení pH, vedoucí k dráždění, otokům a poleptání exponovaných vlhkých sliznic, vlhké pokožky a plic při vdechnutí. To platí i pro expozici čpavkovou vodou. Při zásahu kapalným amoniakem přibývá i riziko omrznutí. Amoniak je možno neutralizovat kyselinami, plynové masky do prostředí amoniaku mají speciální kyselé filtry.

Při úniku většího množství plynného nebo vývěru kapalného amoniaku hrozí nebezpečí výbuchu, dostane-li jeho koncentrace ve vzduchu do oblasti výbušnosti 15-27%. Při únicích amoniaku nebo čpavkové vody jsme obvykle vysoce nad horní mezí výbušnosti. Rozptýlení zředěného amoniaku do ovzduší by nemělo být do jisté míry závadné neboť amoniak neutralizuje kyselé deště a vytváří s nimi živiny dostupné pro rostliny. Bohužel dusíkaté sloučeniny v přírodě včetně amoniaku, ať už jsou organického nebo průmyslového původu, podléhají pozvolné oxidaci na  $\text{NO}_x$ .

### Přímé použití

- Bod varu  $-33^{\circ}\text{C}$  vybízí k užití jako chladicího media do uzavřených okruhů strojního chlazení. Díky chemické agresivitě amoniaku vůči některým kovům (prakticky okamžitě se jeho účinkem rozpadá měď, zinek, cín a jejich slitiny, vlhký napadá i ocel a hliník) se vyhýbáme jeho použití v domácích ledničkách (tam jsou obvykle dražší fluorované uhlovodíky; dříve využívané chlorfluorované uhlovodíky – freony se opouštějí jako látky ohrožující ozónovou vrstvu atmosféry). Amoniak je ale běžnou náplní chladicích průmyslových systémů v chemických a potravinářských výrobnách, v mrazárnách a na kluzištích. Obyvatelstvo v okolí těchto provozů, které se často vyskytují v husté zástavbě, by mělo být pro případ havárií poučeno.
- Amoniak nebo jeho roztok - čpavková voda jsou účinná dusíkatá hnojiva. Snižuje to kyselost půdy, přímá aplikace vyžaduje zvláštní zařízení omezující nebezpečí předávkování i přímé ztráty odparem do ovzduší. Toto použití není u nás příliš typické. Dnes se dává přednost granulovaným nebo kapalným hnojivům kombinovaným.
- Amoniak se užívá jako redukční činidlo pro likvidaci  $\text{NO}_x$ .

- Amoniak pro nitridování ocelí musí být důkladně zbaven vlhkosti.
- Amoniak je v současné době téměř výhradním zdrojem dusíku pro další syntézy. Zcela zanedbatelný podíl zdrojů dusíku v těchto syntézách dnes tvoří zbývající chilský ledek, kyanovodík a další dusíkaté organické látky ze zpracování uhlí a součástí biomasy a jejího biologického přepracování.

### Výroby z amoniaku:

- 75% produkce amoniaku slouží pro přípravu dusíkatých hnojiv, což jsou dusičnany, amonné soli kyselin dusičné, fosforečné, případně sírové, močovina (10%) i samotný čpavek
- 5% kyselina dusičná pro ostatní účely, nitrace, loužení hornin atd.
- 5% dusičnan amonný jako složka trhavin
- močovina (kromě hnojiv i jako součást krmiv a surovina pro některé polymery)
- amonné soli kvalifikované chemie (chlorid, uhličitán, hydrogenuhličitán, fosforečnany)
- kyanovodík a kyanidy (pro loužení hornin, pro výrobu akrylonitrilu atd.)
- hydrazin  $N_2H_2$  (zajímavé redukční činidlo, raketové palivo pro manipulace ve vesmíru)
- akrylonitril, kaprolaktam, hexametylendiamin (pro syntetická vlákna).



### Pojmy k zapamatování

Čpavkový reaktor

Heterogenní katalýza

Tlakové nádoby

## 4.4. Kyselina dusičná



Čas ke studiu: 3 hodiny



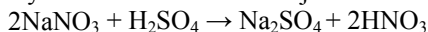
**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- zopakovat základní chemické vlastnosti kyseliny dusičné
- vyjmenovat důležité výroby, používající kyselinu dusičnou
- popsat hlavní reakce výroby  $HNO_3$  a jejich technické problémy

### □ Vlastnosti

$HNO_3$  je středně silná kyselina, mající silné oxidační účinky.  $HNO_3$  rozpouští většinu kovů, včetně některých ušlechtilých, vytváří s nimi dusičnany, které jsou všechny velmi dobře rozpustné ve vodě. S vodou vytváří kyselina dusičná při koncentraci 69% azeotrop, což znamená, že ze zředěnější směsi se odpařuje přednostně voda, z koncentrovanějších směsí se uvolňuje směs oxidů, nitrozní plyny, zabarvené červenohnědě zprvu přítomným  $NO_2$ . Koncentrovaná kyselina, používaná např. na nitrace, tedy dýmá. Do distribuce se dodává snadněji skladovatelná zředěná kyselina dusičná v koncentraci do 65%.  $HNO_3$  napadá mnoho organických látek – pokud je přítomna alkoholová  $-OH$  skupina, vznikají estery se sskupinou  $-O-NO_2$  (dusičnany, nitráty), jinak vznikají nitrolátky se sskupinou  $-NO_2$  žlutého zabarvení. Zažloutnutí se objeví i při potřísnění pokožky.

Kyselina dusičná se v dřívějších dobách připravovala rozkladem ledku kyselinou sírovou.



Dnes tato výroba nemá smysl vzhledem k malé dostupnosti ledku a k nízké ceně amoniaku.

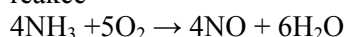
## □ Výroba kyseliny dusičné

Současný postup výroby zředěné HNO<sub>3</sub> zahrnuje 3 klíčové kroky:

- příprava oxidů dusíku spalováním amoniaku (Ostwald 1902)
- absorpce oxidů dusíku do vody
- zpracování odpadajících NO<sub>x</sub>
- je-li zapotřebí více než 65% kyselina, je dalším krokem koncentrování

## □ Spalování amoniaku

Spalování amoniaku probíhá nejprve jako reakce



$$\Delta H = -247 \text{ kJ/mol.}$$

Ve směsi kyslík - amoniak tato reakce může probíhat explozivně, ve směsi s mírným stechiometrickým přebytkem kyslíku (10% amoniaku ve vzduchu) je třeba reakci podpořit katalyzátorem. Reakce probíhá na rozžhavené platinové-rhodiové síťce při teplotách 600-900°C. Zvýšený tlak 0,3-0,8 MPa zde nemá význam posunování rovnováhy (objemová změna, přičteme-li přítomný vzdušný dusík jako inert, je zanedbatelná), ale zvyšuje koncentrace reaktantů a zvyšuje tím rychlost reakce, která se dá uskutečnit v menším prostoru. Přesto např. poměrně malý reaktor v MCHZ Ostrava je drahá, kulovitá tlaková nádoba o průměru asi 5m, z chemicky a teplotně odolné oceli s katalyzátorovou síťkou přes celý průřez.

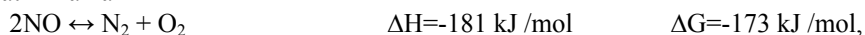


Obr. 4.4. Reaktory pro oxidaci 260 t amoniaku za den .  
Průměr 5 m.

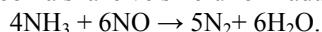
## □ Absorpce oxidů

Vznikající oxid se snažíme co nejrychleji ochladit. Ochlazením produktů reakce se zde snažíme potlačit nežádoucí, produkci snižující reakce.

K těm patří známá



kteřá probíhá směrem ve směru rozkladu na prvky. Dále je to odbourávání NO<sub>x</sub> podle schématu

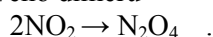


(Výroba HNO<sub>3</sub> je jednou z mála technologií, kde přítomnost NO<sub>x</sub> je žádoucí. Obě rozkladné reakce naopak podporujeme při likvidaci NO<sub>x</sub> z výfukových a kouřových plynů.)

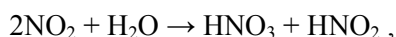
Směs vedeme do válcové absorpční věže, obsahující několik vrstev chladících hadů. Při vysoké teplotě směsi můžeme v chladících hadech produkovat energeticky využitelnou páru. Současně se do věže přidává další vzduch a probíhají samovolně další reakce. Nejprve oxidace dusíku ze stupně 2 na 4



za vzniku plynného hnědého oxidu dusičitého případně jeho bezbarvého dimeru



Zkrápění vodou vede k oxidaci a redukci dusíku ze stupně 4 na 5 a 3:



což je opět exotermní reakce vyžadující další chlazení. Spodem jsou do věže přiváděny plyny a postupují proti kyselině dusičné, vznikající stykem s vodou přitékající vrchem. V absorberu dále probíhá oxidace a redukce dusíku ze stupně 3 na 2 a 4



Obr. 4.5. Absorpční věže výroby  
HNO<sub>3</sub>  
(BC MCHZ Ostrava)

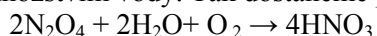


a vzniklé oxidy se v přítomnosti kyslíku znovu přeměňují na  $\text{HNO}_3$  podle předcházejících rovnic. Vrchem opouští reaktor zbylý vzduch, ochuzený o kyslík a malé množství nezreagovaných  $\text{NO}_x$  - nitrozní plyny. Spodem odtéká zředěná  $\text{HNO}_3$  (do 65%).

### □ Výroba bezvodé $\text{HNO}_3$

Pro nitrace a některé další chemické cíle potřebujeme bezvodou kyselinu dusičnou. Toho můžeme dosáhnout dvojím způsobem.

- neabsorbujeme oxidy dusíku do přebytku vody v absorpční věži, ale necháme reagovat při mírně zvýšeném tlaku (0,5 MPa) v **tlakovém reaktoru** směs kyslíku a nitrozních plynů s menším množstvím vody. Tak dostaneme přímo bezvodou kyselinu.



- obohacujeme **nadazeotropní kyselinu destilací**. Kyselinu o vyšší koncentraci než 69% můžeme připravit rozpouštěním nitrozních plynů v kyselině za vyššího tlaku. Při tlaku 1MPa už vznikne 80% kyselina, kterou lze rozdělit destilací za běžného tlaku na požadovanou koncentrovanou a na azeotropickou směs, kterou vracíme k dosycení.

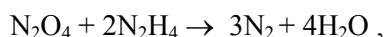
### □ Zvláštní použití oxidů dusíku

Mezi oxidy dusíku zaujímá zvláštní pozici málo reaktivní oxid dusný  $\text{N}_2\text{O}$ , který pod názvem "rajský plyn" (anglicky: laughing gas) je používán jako anestetikum v lékařství. Známe také jeho užití jako hnacího plynu pro napěňování šlehačky. Vyrábí se opatrným zahříváním dusičnanu amonného na 200-250°C



Jinak vzniká v malém množství vedle dalších  $\text{NO}_x$  a v horních vrstvách atmosféry vyvolává nerovnováhu neboť katalyzuje rozklad ozónu a sám je skleníkovým plynem.

Dimer oxidu dusičitého  $\text{N}_2\text{O}_4$  je dobré oxidovadlo. Dá se snadno skladovat v kapalném stavu takže je využíván pro pohon raketových motorů ve vesmíru, kde se využívá například jeho reakce s hydrazínem

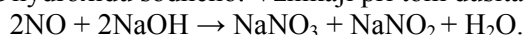


kteřá se dá velmi dobře ovládat.

Obdobné reakce  $4\text{HNO}_3 + 5\text{N}_2\text{H}_4 = 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  bylo užíváno v raketách V2 za 2.sv.války.

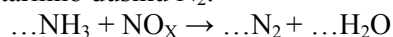
### □ Zneškodňování nitrozních plynů

Protože jsou to kyselé plyny, bylo by možno je pohodlně zachytit **alkalickou vypírkou** do roztoku hydroxidu sodného. Vznikají při tom dusitan a dusičnan sodný



Tyto soli se dají od sebe oddělit krystalizací na základě nižší rozpustnosti dusitanu, jehož krystaly vypadnou tedy první (dusitan sodný se například používá k úpravě masa pro uzení). Produkty alkalické vypírky nejsou příliš dobře prodejné, takže se dnes všechny trochu koncentrovanější nitrozní plyny vracejí do cyklu výroby kyseliny dusičné. Rovněž další postup, při němž se kyselé nitrozní plyny neutralizovaly vápencem, čímž vznikalo dusíkaté hnojivo  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , lokálně nazývané "ostravský ledek", byl už opuštěn jako nerentabilní.

I při maximální snaze o recyklaci, dostávají se vždy jistá množství  $\text{NO}_x$  do odpadních plynů. Po desetiletí se bezstarostně vypouštěly do vzduchu a dlouhá stopa červenohnědého dýmu  $\text{NO}_2$  byla typickým znakem komínů příslušných výroben. Oxidy dusíku, ale i amoniak, v našem podnebí v ovzduší zhruba za týden zreagují na kyselinu dusičnou (s výjimkou oxidu dusného, který se tam udrží několik let). V současné době se veřejnost seznámila s negativními vlivy  $\text{NO}_x$  na zdraví, s jejich podílem na tvorbě kyselého deště a na narušování ozonosféry. Důsledkem je důkladnější ošetření emisí z chemických výroben. Nejúčinnější je katalytická likvidace  $\text{NO}_x$  reakcí s  $\text{NH}_3$  za vzniku elementárního dusíku  $\text{N}_2$ .



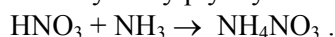


Ta se dá provádět různými technikami. Česká originální technologie "**renox**" se provádí při asi 200-300°C v přítomnosti oxidu vanadičného na křemelině (podobný katalyzátor jako ve výrobě SO<sub>3</sub>). S jejím použitím chemické výroby vypouštějí do ovzduší jen zlomek NO<sub>x</sub> ve srovnání s běžnými topeništi a s nekatalyzovanými výfuky spalovacích motorů. (Katalyzátory výfukových plynů za dobrých pracovních podmínek jsou trojfunkční (často se nevhodně překládá "three-way" jako "trojcestný"): odbourávají uhlovodíky, oxid uhelnatý a NO<sub>x</sub> za vzniku CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O.)

Amoniak, případně močovina, se dávkuje pro redukci NO<sub>x</sub> na N<sub>2</sub> také do spalin nejmodernějších elektráren.

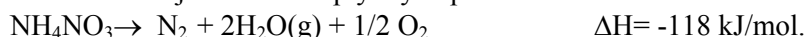
### □ Dusičnan amonný

Převážné množství HNO<sub>3</sub> (přes 3/4) je spotřebováno při výrobě dusičnanu amonného neutralizací kyseliny plynným amoniakem



Dusičnan amonný se z větší části přímo použije jako dusíkem bohaté, dobře rozpustné hnojivo. Výše zmíněné opatrné zahřívání dusičnanu amonného slouží k výrobě rajského plynu, jehož potřeba je však relativně malá.

Při prudším ohřátí nebo jiné iniciaci se ale může NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> také explozivně rozložit za uvolnění kyslíku a velkého objemu dalších plynných produktů:



Proto se asi 15% vyráběného dusičnanu amonného využívá jako oxidační složka průmyslových a vojenských výbušnin; přidává se k němu ještě hořlavina, která ještě při výbuchu spotřebuje vzniklý kyslík k oxidaci. Účinnou **průmyslovou trhavinou** je například směs NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> s naftou. Vzhledem k ohromným množstvím vyráběného, dopravovaného a skladovaného dusičnanu amonného patří tento k požárně nejnebezpečnějším anorganickým chemickým látkám.

#### Příklad 4.3.

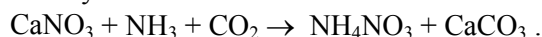
*Necelých 1000 tun ledku naložených v hořící lodi v roce 1942 u Texas City explodovalo přičemž zahynulo 581 lidí. Hasiči se nesprávně domnívali, že stačí uhasit viditelné plameny vodní parou. Ve skutečnosti se již probíhajícím tepelným rozkladem na N<sub>2</sub>O nadále vyvíjelo teplo a teplota stoupala až k iniciaci exploze.*

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> je hygroskopický, jeho krystaly se vlhkostí spékají do **ledku**.

#### Příklad 4.4.

*Bez dostatečné znalosti chemie se v roce 1921 v továrně na umělá hnojiva v Oppau (Německo) rozhodli spečený blok 4500 tun ledku rozdružit dynamitem. Při tom zahynulo 561 lidí a byla zničena celá továrna*

Pro zemědělské účely se riziko nebezpečí výbuchu snižuje přidávkem mletého vápence, čímž se také omezuje spékání. Hnojivo se prodává pod názvem **ledek amonný s vápencem**. Jinak se toto hnojivo také přímo vyrábí reakcí



### Pojmy k zapamatování

**Spalování amoniaku, Absorpce**

**Koncentrovaná HNO<sub>3</sub>, Nadazeotropní HNO<sub>3</sub>**

**Nitrózní plyny**

**Rajský plyn - N<sub>2</sub>O, Ledek amonný - NH<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>**

## 5. SÍRA A KYSELINA SÍROVÁ

### 5.1. Síra a sírné suroviny



**Čas ke studiu:** 0,5 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vyjmenovat nejdůležitější sírné látky v přírodě a osvětlit jejich význam
- Vyjmenovat hlavní suroviny pro průmysl síry

#### □ Koloběh síry

Síra, S se vyskytuje v přírodě v **elementární krystalické formě** (žlutá), ve formě tuhých, kapalných i plyných sloučenin. Nejrozmanitější výskyt minerální síry je u sopek, kde se vylučuje i v tuhé elementární formě. Vyskytuje se ve formě rozpustných solí v minerálních vodách i v moři. Mezi minerály jsou zastoupeny především sulfidy, zvané tradičně kyzy. Kyz železný,  $\text{FeS}_2$  (podle krystalové struktury **pyrit** nebo **markasit**) je významnou sírnou surovinou, jisté množství síry se získá i pražením  $\text{CuFeS}_2$  (kyzu měděného, **chalkopyritu**),  $\text{PbS}$  (leštěnce olověného, **galenitu**),  $\text{ZnS}$  (**sfaleritu**, blejna zinkového). I další sulfidy nejsou již tak zajímavé jako zdroj síry, ale jsou to především základní zdroje neželezných kovů jako wolframu, molybdenu, vanadu apod. Síra je v minerálech také doprovázena arsenem, antimonem atd. Dále potkáváme jako minerály i špatně vodorozpustné sírany jako  $\text{CaSO}_4$  (**sádrovec**), i prakticky nerozpustný  $\text{BaSO}_4$  (**baryt**, těživec), hlavní surovina chemie barya.

Síra je **biogenní prvek** účastný při vytváření buněk organismů (je součástí některých aminokyselin). Živá hmota obsahuje asi 0,5% S. Její sloučeniny v půdě jsou většinou dostupné. Jen pro chudé vápenité a písčité půdy je třeba síru dodávat hnojením. Jednou z možností je použít k hnojení přímo elementární síru. Pálením látek rostlinného původu, fosilní paliva v to počítaje, se uvolňuje síra ve formě **oxidu siřičitého**,  $\text{SO}_2$ , jejich anaerobním rozkladem (např. hnitím) se uvolňuje **sulfan**,  $\text{H}_2\text{S}$ . V povrchových vodách je obvykle rozklad organické hmoty doprovázen pozvolnou oxidací sírných sloučenin až na sírany (sulfáty). Rozpustné **sulfáty** končí svou pouť zpravidla ve vodních tocích. Z některých solných jezer (Kaspické) se těží vysoký podíl Glauberovy soli  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Některé zajímavé sírany, které dovedli získat v krystalické formě alchymisté, dostaly český název **skalice**. Sírany dvou kationtů, z nichž jedním je  $\text{Al}^{3+}$ , jsou nazývány **kamence**. Kamencové jezero v zatopeném povrchovém uhelném dole u Chomutova obsahuje  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ . Modrá skalice je  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , zelená skalice  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , bílá skalice  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Sírany jsou nepříjemné v pitné i užitkové vodě, ze které se dají vysrážet pomocí  $\text{BaCl}_2$ . Tím se také odstraňují ze solanky, ze které chceme připravovat čistý  $\text{NaCl}$ .

Organickou hmotu mineralizovanou pod zemí na **fosilní paliva** také vždy doprovází sloučeniny síry. Za zvláštních geologických podmínek se z nich na několika místech na světě, např. v Polsku (Tarnobrzeg), pod zemí oddělila souvislá podzemní ložiska elementární síry. Obvyklejší je, že se zde vyskytuje síra vázaná. Uhlí je často doprovázeno markasitem nebo pyritem. U mladších uhlí jsou sulfidy rozptýleny v mikrokrystalech, zatímco u starších uhlí se vyskytují lépe krystalizované formy, oddělitelné do jisté míry s hlušinou. Těžbou obnažené sulfidy jsou působením vody a vzduchu oxidovány na silně kyselé sírany, shromažďující se v důlních vodách. Důlní vody jsou silně korozivní a vyluhují z hornin další kationty včetně těžkých kovů. Jemně mleté uhlí se potřebuje pro výrobu

koksu a pro práškové topení. V úpravkách se toto uhlí třídí plavením, při němž těžší sulfidy padají ke dnu a sirmé podíly jsou výrazně zkoncentrovány v uhelných kalech („šlamech“).

V ropě je síra zastoupena organickými sloučeninami a ve vodné fázi doprovázející surovou ropu se objevuje i v síranové formě. Pro životnost ropovodů je výhodné zbavit se korozivních látek již v místě těžby.

V zemním plynu je síra zastoupena ve formě sulfanu a ještě odporněji páchnoucích merkaptanů. Sulfan ze zemního plynu je dnes nejvýznamnější sírnou surovinou.

V ovzduší se objevuje síra ve formě oxidované na plynný oxid siřičitý  $\text{SO}_2$  nebo redukované na plynný sulfan  $\text{H}_2\text{S}$ .

### Příklad 6.1.

*V globálním rozměru dochází k prudkému nárůstu koncentrace  $\text{SO}_2$  v ovzduší zhruba jednou za 10 let v souvislosti s většími erupcemi sopek, v roce 2010 díky sopce Eyjafjallajökull na Islandu. Z tohoto hlediska je Evropa dosti chráněná takže současná varovně vysoká přítomnost  $\text{SO}_2$  ve vzduchu nad střední Evropou jde jasně na účet exponenciálně rostoucí spotřeby nekvalitních fosilních paliv během posledních stopadesáti let.*

Ve vzduchu oxid siřičitý zvolna oxiduje na oxid sírový, který s vlhkostí tvoří kyselinu sírovou. Kyselina sírová má malou tenzi par takže po ochlazení vytváří kyselou mlhu, zachytávající i kyselinu dusičnou vytvářenou v ovzduší z oxidů dusíku, a posléze **kyselý déšť**, který má jednak přímý leptavý vliv na tkáň rostlin i živých organismů, člověka nevyjímaje, jednak působí dlouhodobě: zrychluje korozi kovů, narušuje horniny, beton a zdivo, z půdy vyplavuje živiny a mění její strukturu. Dráždivý zápach  $\text{SO}_2$  a jeho sopečný původ ho ve středověku spojoval s pekelným dýmem, ale byly rozpoznány i jeho drastické dezinfekční účinky využívané tehdy při epidemiích a dodnes aplikované u vinařských sudů. Oxid siřičitý je redukční činidlo, takže chrání potraviny před oxidací a proto je přidáván např. do ovocných šťáv.



### Pojmy k zapamatování

**Kyzy** – sulfidy kovů

**Skalice, kamence** – rozpustné sírany

**Kyselý déšť**

## 5.2. Kyselina sírová



**Čas ke studiu:** 4 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Objasnit význam kyseliny sírové v technologických procesech
- Popsat moderní postup výroby kyseliny sírové
- Vysvětlit úkol teploty a katalyzátoru při oxidaci  $\text{SO}_2$
- Zdůvodnit způsob ředění kyseliny sírové vodou

$H_2SO_4$  je čirá bezbarvá tekutina výrazně těžší (1,8×) a viskóznější (25×) než voda. Je to základní činidlo chemického průmyslu, protože:

- **je to silná kyselina**, rozkládající řadu minerálních látek,
 
$$H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$
, (méně ušlechtilý kov za vzniku vodíku)
 
$$H_2SO_4 + CaF_2 \rightarrow CaSO_4 + 2 HF$$
,
 
$$H_2SO_4 + 2 NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + 2 HCl$$
, (sůl za vzniku kyseliny)
 
$$2H_2SO_4 + Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$
 (sůl za vzniku rozpustné hydrogensoli).
 

Používá se také jako prostředí k udržování nízkého pH pro anorganické i organické reakce
- **uplatňuje se jako oxidační činidlo** – přechází na oxid siřičitý,
 
$$2H_2SO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
, (ušlechtilý kov za vzniku oxidu)
 
$$6H_2SO_4 + 2FeTiO_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2TiOSO_4 + SO_2 + 6H_2O$$
, (zvýšení oxidačního čísla)
- **vytváří komplexy**, např. sulfatokomplex uranylu,  $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ , důležitý meziprodukt separace uranu,
- **je hygroskopická** (tenze vodní páry nad 98%  $H_2SO_4$  je asi 1000krát menší než nad vodou o stejné teplotě, bod varu má okolo 300°C), čehož se užívá při sušení plynů a při reakcích produkujících vodu (kondenzační reakce), např. při nitracích, kde nitrační směs je složena z kyseliny dusičné a sírové:
 
$$C_6H_6 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2SO_4 \cdot H_2O$$
,
- **reaguje s organickými látkami** za vzniku esterů (skupina  $-OSO_3H$ ), sulfokyselin (skupina  $-SO_3H$ ), a sulfonovaných látek (skupina  $-SO_2$ ), které jsou klíčem k výrobě mnoha detergentů, léčiv, barviv aj.

#### □ Zdroje síry pro průmysl

Náš chemický průmysl v posledních 40 letech vycházel z **elementární síry** dobývané v Polsku. Přestože je síra za normální teploty tuhá, těží se obdobným způsobem jako ropa, protože se do jejího ložiska vhání přehřátá tlaková voda (asi 160°C), kterou se síra taví a vzduchem se vytlačuje potrubím k povrchu země.

V minulosti byl základní surovinou pyrit a další **sulfidy**, což však dnešním potřebám nestačí (v celosvětovém měřítku dosud 15%).

Stále větší podíl surovin tvoří **síra získávaná z odsiřovacích procesů** (čištění zemního plynu, rafinérie ropy, koksovny, hutě, elektrárny). Celkem dvě třetiny světové spotřeby síry se nyní získávají ve formě sulfanu vypíraného ze surového zemního plynu. V bilanci sirných surovin ČR zatím odsiřovací procesy kryjí zatím jen menší zlomek (20%).

#### Příklad 6.3.

*V ČR v současnosti 6 průmyslových výrobců  $H_2SO_4$ , největší je Spolana Neratovice a Precheza Přerov. Tak jak je typické pro výrobu základních chemických činidel, rovněž u kyseliny sírové se 70% produkce nedostane vůbec na trh neboť je spotřebováno k jiným výrobám přímo ve výrobním závodě. Ročně se vyrábí ve světě 100 milionů tun  $H_2SO_4$ , v ČR je to 340 tis.t, tedy roční výroba je zde 34 kg na hlavu (v USA 135 kg na hlavu). Ještě před 10 lety bylo u nás množství dvojnásobné v souvislosti s podzemním loužením uranu v oblasti Stráž pod Ralskem – jednoduchou ale nákladnou technologií čerpání kyseliny pod zem. (Dnes zastavenou a pracně zabezpečovanou proti dalšímu postupu škod na podzemních vodách, ve kterých zbývají dosud 4 miliony tun kontaminantů (2010).) Kde byste hledali informace o kapacitě výroby?*

## □ Historické výroby

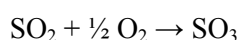


### Průvodce studiem

Historické výroby vycházely z jednoduchých surovin a používaly nenáročná zařízení za cenu značné pracnosti, spotřeby energie a produkce odpadů. Odkazy na historické technologie jsou zde uváděny hlavně pro ilustraci a pro lepší pochopení vývoje chemického průmyslu a student je má brát jen jako zajímavost, jejíž znalost si nemusí osvojit.

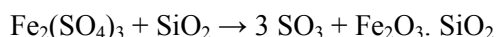
Alchymisté uměli připravit kyselinu sírovou zahříváním ledku se sírou, což je doloženo už z 15. století. Dusičnan tu působil jako oxidační činidlo vedoucí síru až k oxidaci do 6. stupně. Jinak hořením síry vzniká jen oxid siřičitý.

Průmyslová vsádková oxidace



pomocí homogenní katalýzy oxidy dusíku zdokonalovala podstatu alchymistické výroby. Byla průmyslově uskutečněna v dřevěných skříních vyložených olověnými pláty v Anglii v roce 1746 (tzv. **komorová** výroba). Její kontinuální verze byla zavedena o sto let později v Německu v souvislosti s rozvojem výroby minerálních hnojiv zachycováním amoniaku z koksárenského plynu do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dnes se již neužívá.

Zajímavou epizodou historie chemie je výroba **olea** (dýmavé „české“ kyseliny sírové) to jest roztoku  $\text{SO}_3$  v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Oxid sírový se zde získával žháním síranu železitého



Surovina se pro tento účel získávala pomalou oxidací hromad hornin, obsahujících pyrit, působením deště a vzduchu. Meziproduktem byla zelená skalice,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

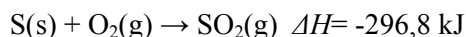
*Skalice v krystalech vypadají jako sklo (latinsky vitrum), odtud jejich alchymistický název **vitriol**, přenášený i na kyselinu sírovou.*

## □ Kontaktní výroba

Dnešní výroba  $\text{H}_2\text{SO}_4$  má tři zásadní kroky:

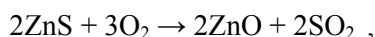
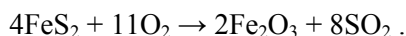
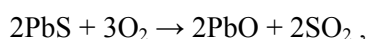
1. příprava  $\text{SO}_2$
2. oxidace  $\text{SO}_2$
3. rozpuštění  $\text{SO}_3$  ve vodě

1. Hlavním způsobem **přípravy oxidu siřičitého** je dnes spalování síry



Síra jako palivo je dosti výhřevná, do pece se vstříkuje v roztaveném stavu jako drobné kapičky. Hořením vznikající teplo se z pece odvádí chladícím systémem stěn a dá se využít k výrobě elektrárenské páry. Vzduch se dodává suchý, k odstranění vody se užije styku s vyráběnou kyselinou sírovou.

Existuje i řada dalších zdrojů  $\text{SO}_2$ ; starší výroby využívaly odplynů z pražení sulfidů





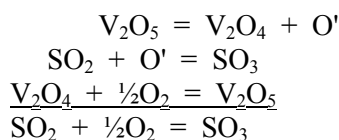
I dnes se  $\text{SO}_2$  z těchto výrob zpravidla zpracovává na  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , což je v tomto případě vedlejší produkt. Z tohoto  $\text{SO}_2$  je nutno pečlivě odstranit **katalytické jedy**, které se do něj dostanou z kyzů (zejména sloučeniny arsenu a chloridy). Katalytické jedy se obvykle nevratně vážou na katalyzátor nebo jej zanášejí a znepřístupňují pro opakované reakce. V případě  $\text{SO}_2$  bylo nutno rovněž odstranit HF, který by napadal křemelinový nosič katalyzátoru (**křemelina** je mikrokrytalický  $\text{SiO}_2$ , vzniklý ze skořápek některých fosilních živočichů).

Je lákavým nápadem zachytit do výroby i  $\text{SO}_2$  produkovaný spalováním uhlí a ropných produktů. V jejich spalinách je však  $\text{SO}_2$  příliš málo koncentrovaný.

## 2. Nejobtížnějším krokem výroby $\text{H}_2\text{SO}_4$ je oxidace $\text{SO}_2$ .



Je to exotermní rovnovážná reakce takže při vysokých teplotách je její rovnováha zcela posunutá doleva. Proto se spalování síry a siriých sloučenin zastavuje po vytvoření  $\text{SO}_2$ . Reakce na  $\text{SO}_3$  probíhá jen při nižší teplotě a je pomalá. Urychlení oxidace kontaktem s heterogenním platinovým katalyzátorem bylo patentováno v roce 1831 (odtud název kontaktní výroba). Avšak k velkokapacitní technické realizaci došlo až v roce 1889 protože se nedařilo vyřešit problémy čerpání agresivních plynů a, jak je v moderních chemických výrobnách obvyklé, vyřešit i čištění těchto plynů od stop katalytických jedů, pocházejících z pražených kyzů. Okolo roku 1920 se našel levnější a rovněž velmi účinný katalyzátor oxid vanadičny  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanesený na křemelina. Ten snadno uvolňuje kyslíkový radikál a následně jej doplňuje z molekulárního kyslíku



Tablety křemeliny velikosti okolo 10 mm, na pohled připomínající pórézní keramiku, jsou nasypány ve věži a mezi nimi proudí plynná reakční směs. Reakce výhodně probíhá při teplotách okolo  $430^\circ\text{C}$  a je exotermní, takže plyn je třeba chladit. Při nižších je reakce sice pomalá, vyšší teploty však posouvají rovnováhu zpět (při  $900^\circ\text{C}$  zůstává asi 50% nezreagovaného  $\text{SO}_2$ , zatímco ještě při  $600^\circ\text{C}$  je přeměna prakticky dokonalá). Proto se v kontaktní věži střídají vrstvy katalyzátoru s teplosměnnými úseky, kde se odvádí teplo stěnou do chladicího media, kterým je zčásti i vzduch využívaný ke spalování síry.

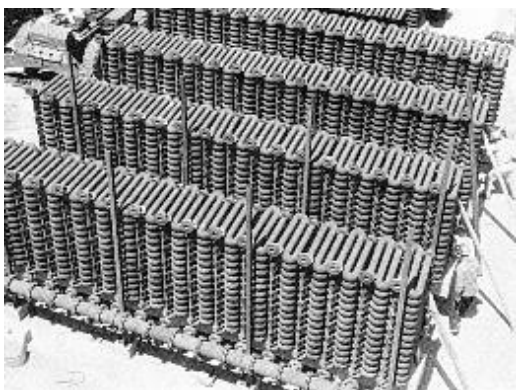


Obr.5.1. Pro výrobu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jsou charakteristická mohutná izolovaná potrubí pro plané proudy. Mezi nimi je věž pro oxidaci  $\text{SO}_2$ . Obsahuje náplň křemelinových tablet, pokrytých  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Další věží je absorpční kolona.

(Precheza Přerov)



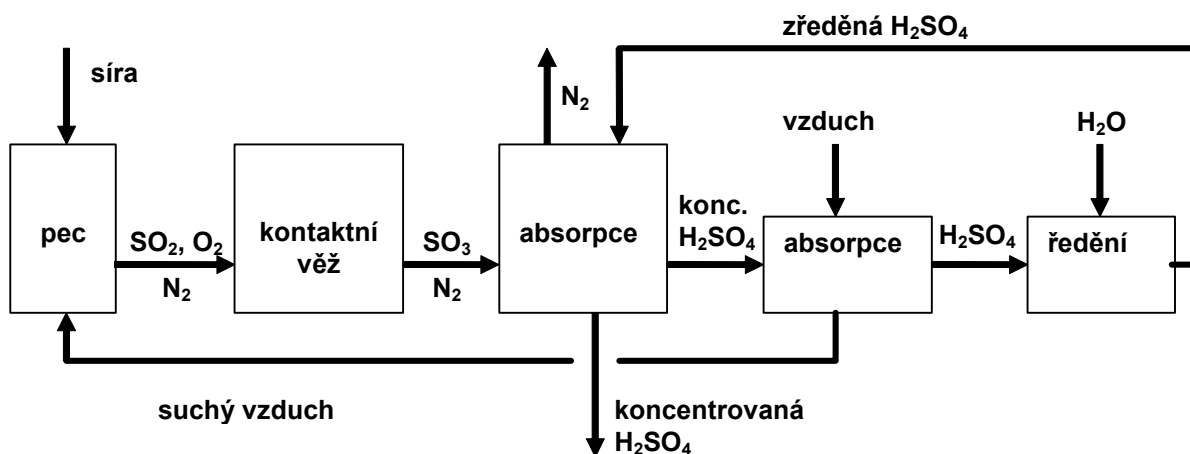
Obr. 5.2. Příklad tablet katalyzátoru



Obr.5.4. Chlazení zředěné  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se provádí v systémech trubek z chromniklové oceli, obvykle sprchovaných vodou, případně i ofukovaných ventilátory

3. **Oxid sírový** je do  $17^\circ\text{C}$  silně hygroskopická tuhá látka, pak sublimuje, takže nejčastěji jej potkáme ve formě par. Jejich reakce s vodou,  $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \quad \Delta H = -132,5 \text{ kJ}$  je silně exotermní a vzniká  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ve vlhkém vzduchu vzniká nejprve jako pára a po zchladnutí jako aerosol (mlha).

Proto je účelné absorbovat  $\text{SO}_3$  do chlazené kyseliny, která zůstane v kapalném stavu. Pohlcování se odehrává v absorpční věži se zkráplenou výplní keramických tělísek – např. Rashigových kroužků. Cirkulující kyselina je chlazená ve druhé věži profukováním vzduchem, který tu ztratí vlhkost a je následně použit pro spalování síry. Tím se dodá asi čtvrtina vody potřebné pro vznik kyseliny, zbytek se dodává do ochlazené cirkulující kyseliny. Koncentrace produkované  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se zpravidla volí 98% (koncentrovaná kyselina). Vyšší koncentrace (roztok  $\text{SO}_3$  v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) jsou označovány dýmavá kyselina nebo oleum, někdy zapisované i vzorcem  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$  nebo  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .



Obr. 5.3. Základní schéma kontaktní výroby kyseliny sírové ze síry

Koncentrovaná  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a oleum se dají skladovat a dopravovat (železniční cisterny) v nádobách z běžné konstrukční oceli. Při dlouhodobém skladování v netěsných nádobách však může kyselina pohlcovat vzdušnou vlhkost a pak dojde ke korozi! V menším se dodává v „balonech“, což jsou skleněné asi 50 l lahve uložené ve vystlaných koších. Zařízení pro práci s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se vyrábějí ze speciálních nerezových ocelí (slitiny Ni, Cr,

Na výrobu 1000 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  připadá v dobře vedeném procesu:

spotřeba 330 kg síry  
spotřeba 17 m<sup>3</sup> chladicí vody  
zisk 900 kg páry  
spotřeba 10 kWh elektřiny  
0,15 pracovních hodin obsluhy  
emise pod 2kg  $\text{SO}_2$



Mo s méně než 20 % Fe), snášejších i vyšší teploty a disociovanou (zředěnou) kyselinu. Někdy se dá použít kyselinovzdorná litina. Stěny nádob se také dají proti kyselině sírové chránit smaltem, pogumováním, plátováním olovem nebo kyselinovzdornou keramickou vyzdívkou.

Často zmiňované nebezpečí při **ředění kyseliny vodou** je způsobeno souhrou vysoké hustoty a viskozity  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a vysokého zředovacího tepla (záporné zředovací enthalpie). Kapka vody se rozleje po povrchu těžší viskózní kyseliny a zředovacím teplem se prudce odpaří, což bývá doprovázeno prskáním směsí. Kapka kyseliny sírové ve vodě naproti tomu padá ke dnu a stačí se během reakce snadno ochlazovat. V menší míře se podobný efekt projeví i u kyseliny fosforečné, zatímco ředění např.  $\text{HCl}$  a  $\text{HNO}_3$  nevyžaduje zvláštní postup.

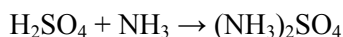
## □ Spotřeba $\text{H}_2\text{SO}_4$

Největším konzumentem je rozklad hornin. Po útlumu **výroby uranu** (Mydlovary, Stráž pod Ralskem, Dolní Rožinka) zůstává nejvýznamnějším **rozklad fosfátů** ve výrobě minerálních hnojiv (Pardubice, dříve i Přerov, Lovosice); ve světě jde do tohoto procesu 64%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vzniklou směs nerozpustného síranu a vodorozpustného hydrogenfosforečnanu vápenatého nazýváme **superfosfát** (klasické, dnes již nevyráběné hnojivo). Pracujeme-li s přebytkem kyseliny a oddělíme-li vzniklou sraženinu sádrovce,  $\text{CaSO}_4$ , dostaneme **extrakční kyselinu fosforečnou** (Poštorná), z níž se dále připravují na živiny bohatší hnojiva kombinovaná.

Další horniny se rozkládají při výrobě **pigmentů**. Např. Precheza Přerov, významný vývozce titanové běloby, spotřebovává ročně 93 tis.t  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tedy 25% české spotřeby.

Asi 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se spotřebovává na **petrochemické rafinace**. Kyselina napadá z organických látek především nenasyčené uhlovodíky a kyslíkaté sloučeniny, z nichž vytváří vodorozpustné produkty, takže v organické fázi zůstávají především žádané nasycené alifatické uhlovodíky. Ošetřují se tak vyjeté oleje motorových vozidel a oleje z válcoven oceli. Zbylé kyselé dehtovité kaly představují nepříjemný polotekutý odpad (známý například z lagun firmy Ostramo).

Kyselina sírová, pokud je levně dosažitelná, hodí se k pohlcování zásaditých plynů. Tradičně se používala k odstraňování  $\text{NH}_3$  ze svítiplynu a koksárenského plynu.



Při tom vzniká nejstarší průmyslové dusíkaté hnojivo, **síran amonný**.

Pomocí kyseliny sírové můžeme uvést směs kovových surovin do roztoku a odtud například snadno **elektrolýzou** vyloučit měď, nikl a další kovy. Připomeňme, že čím je kov ušlechtlejší, tím snáze se elektrochemicky vyloučí z roztoku. Působením  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se dají také upravovat vlastnosti povrchových vrstev materiálů – moření kovů, hydrofilizace plastů.

Sulfonací organických látek vznikají některé klíčové sloučeniny výroby povrchově aktivních látek, barviv, léčiv. V komerčních názvech látek, obsahujících organické sloučeniny síry bývá obvykle skupina sulfo- nebo thio-.

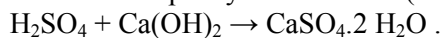
Významným spotřebitelem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jsou nitrační technologie (výroba výbušnin a dalších dusíkatých organických látek), ze kterých odchází zředěná kyselina sírová.

Kyselina sírová je i výchozím bodem pro různé malotonážní produkty, např. pro výrobu různých síranů,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pro vodohospodářské účely,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pro sklářství, celulózky atd.

## □ Odpadní sírany a kyselina sírová

Řada výrob používá kyselinu sírovou jako kyselé prostředí nebo jako dehydratační činidlo. Odpadem odtud bývá různě znečištěná a různě koncentrovaná  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ta se dá mnohdy užitečně spotřebovat k výrobě minerálních hnojiv reakcí s fosfáty nebo s amoniakem (viz kapitola o hnojivech). Odpadem z loužení hornin bývají roztoky **kamenců** - podvojných síranů jednomocného a trojmocného kationu (např.  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  nebo  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ). Z moření a odokujování kovů odpadá též kyselý roztok zelené skalice  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , na vzduchu se pomalu oxiduje na žlutý síran železitý a následnou hydrolyzou se zakaluje hnědočervenými oxidy a oxohydroxidy. Podobný proces probíhá i v důlních vodách. V odpadních vodách jsou rozpustné sírany i kyselina sírová nežádoucí, protože snižují

pH a zvyšují iontovou sílu, což mění podmínky pro život vodních organismů a narušuje půdu, horniny i stavby. Nejsnazším způsobem, jak se síranových iontů zbavit, je jejich zachycení do nerozpustné formy. Relativně málo rozpustným síranem je sádrovec,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , který se vytvoří reakcí s vápnem CaO nebo vápenným mlékem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

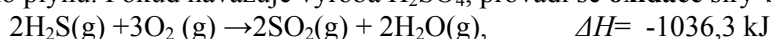


Sraženina kvalitního sádrovce se dá použít ve stavebnictví, velké množství odpadních sádrovců se však deponuje na skládky, vzhledem ke znečištění dalšími látkami. Velký objem sádrovce, odpadajícího z extrakční výroby kyseliny fosforečné, byl donedávna obtížným, nepoužitelným odpadem, pečlivější technologií se však dnes daří dostat i odtud kvalitní stavební materiál.

## □ Sulfan

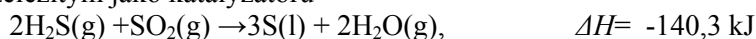
Sulfan je nezanedbatelnou součástí zemního plynu (až 5%) a vyskytuje se i v ostatních fosilních palivech. V redukčním prostředí koksoven a plynáren se při zpracování ropy a při pyrolýze uhlí uvolňuje z vázané síry plynný  $\text{H}_2\text{S}$ , podobně jako se vytváří z dusíkatých složek  $\text{NH}_3$  a  $\text{HCN}$ . Složitější heterocyklické sloučeniny ropy nebo dehtu se dají hydrogenací vodíkem za tlaku rozložit a uvolňuje se rovněž sulfan. Přirozený výskyt sulfanu v minerálních vodách může být důsledkem působení kyselých vod na ložiska sirníků, sulfan je i známým produktem hnilobných procesů biologických materiálů (charakteristický zápach zkažených vajec). Odpudivý zápach  $\text{H}_2\text{S}$  se projevuje při nízkých koncentracích, koncentrovaný sulfan se ale čichem nepozná neboť prvním příznakem otravy je vyřazení čichového vnímání. Přitom jeho jedovatost je srovnatelná s kyanovodíkem. Ještě nepříjemněji páchnou merkaptany, v nichž je skupina  $-\text{SH}$ , vázaná na uhlovodíkový zbytek.

Z polohy síry v periodické tabulce vyplývá, že  $\text{H}_2\text{S}$  je poněkud kyselejší než voda a proto jej můžeme z plynných směsí chemicky zachytit do bazických roztoků, např.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Dá se však také absorbovat do organické báze ethanolinu a odtud zpět vypudit jako koncentrovaný  $\text{H}_2\text{S}$ . Sulfan sám o sobě nemá široké použití ale je důležitou sírnou surovinou. Velice čistý  $\text{H}_2\text{S}$  se získá vypírkou ze zemního plynu. Pokud navazuje výroba  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , provádí se **oxidace** síry  $\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S}^{+4}$



která má charakter hoření.

Jinak může pokračovat mírněji exotermická reakce, ve které reaguje  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{SO}_2$  při  $300^\circ\text{C}$  na oxidu železitým jako katalyzátoru



Produktem je kapalná síra a vodní pára. Tento způsob získávání síry se nazývá **Clausův proces**. Výhodou je, že získaná síra se dá (na rozdíl od nepříjemných plynů  $\text{H}_2\text{S}$  nebo  $\text{SO}_2$ ) snadno skladovat a dopravovat. Elementární síra z odsiřování se dá i při nižší chemické čistotě použít jako součást hnojiv.

Za studena se dá  $\text{H}_2\text{S}$  ve vodném roztoku oxidovat na síru také kyslíkem přenášeným homogenním katalyzátorem, např. roztokem vanadičnanu, což je součástí moderního odsiřování topných plynů. Nejnovější technologie užívají přenosu kyslíku přes trojmocné železo, vázané v chelátech.



## Pojmy k zapamatování

**Kontaktní proces** – využívá reakce plynů na heterogenním katalyzátoru

**Katalytické jedy**

**Křemelina**

**Loužení rud**

**Pigmenty**

**Sulfan, Oxidace sulfanu – Clausův proces**

### 5.3. Odsiřování spalin



**Čas ke studiu:** 1 hodina



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vyjmenovat zdroje emisí SO<sub>2</sub>
- Porozumět osudu emisí oxidů síry, kyselé deště
- Diskutovat možnosti odsiřování paliv a spalin

#### □ Bilance odsiřování

Emise oxidu siřičitého z chemických výrob jsou velmi malé. Zlepšuje se i situace ve zpracování siřičitých surovin metalurgie. Nejvýznamnějším zdrojem velmi zředěných a tedy obtížně odstranitelných emisí SO<sub>2</sub> zůstává stále spalování neupravených fosilních paliv i jejich zušlechťených forem v energetických závodech, teplárnách a kotelnách i ve spalovacích motorech. Lidská činnost dostává do ovzduší právě ve formě kouřových plynů množství SO<sub>2</sub> porovnatelné s katastrofickými výrony sopečných plynů.

Odstranění oxidu siřičitého z kouřových plynů sleduje dva cíle: ochranu prostředí a zisk síry. Je ho mnoho (v roce 1995 v ČR 1,1 mil.t) což překračuje desetinásobně množství vstupující do výroby H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. V plynných palivech (zemního plynu, svítíplynu, koksárenského plynu, kychtových plynů) je síra zpravidla obsažena ve formě H<sub>2</sub>S, který se odtud dá vyprat, takže spaliny obsahují málo SO<sub>2</sub>. Rovněž při zpracování ropy je možno izolovat mnoho frakcí prakticky neobsahujících siřené sloučeniny. Katalytická desulfurace je sice známá, je však aplikována především na likvidaci stop síry v surovinách pro další chemické zpracování, které je na přítomnost síry citlivé. V motorová naftě a topných olejích však vždy trochu siřných sloučenin zůstává a odchází se spalinami ve formě SO<sub>2</sub>. Kouřové plyny ze spalování uhlí obsahují 0,2-2% SO<sub>2</sub> vedle hlavního podílu tvořeného asi 80% N<sub>2</sub>, 15% CO<sub>2</sub>. Dále je doprovází nespotřebovaný kyslík, vodní pára, NO<sub>x</sub> a polévatý popílek. Všechny nežádoucí emise umíme odstranit chemicky (navázáním na kapalnou nebo tuhou látku) nebo fyzikálně-chemicky (absorpcí, adsorpcí). Celá potíž však tkví v rozměrech zařízení, odsiřování spotřebovává dosti energie, vody a pomocných látek a produkuje velké množství tuhého odpadu.

#### **Příklad 6.4.**

*Středně velká elektrárna vypouští 100-1000 m<sup>3</sup>/s kouřových plynů, tedy až 20 m<sup>3</sup>/s SO<sub>2</sub>. Zachycením ve formě CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O by z toho vznikalo 200 t/h tuhého odpadu, tedy za rok 2 miliony tun = 200 vlaků (vznikl by každoročně sádrovcový kopec 100 m vysoký a stejný kopec vápencový by byl spotřebován pro jediný blok elektrárny).*

#### □ Techniky odsiřování

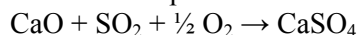
K dělení plynů můžeme použít převedení některé složky do jiné fáze. Uvažujme možnosti:

Myšlenkově nejjednodušší je zkapalnění méně těkavých složek chlazením a stlačením– zde by se nejprve vyloučily H<sub>2</sub>O a SO<sub>2</sub>, posléze i CO<sub>2</sub>. Investiční a energetická náročnost tohoto procesu však vylučuje jeho racionální použití.

Naskýtá se možnost pohltit SO<sub>2</sub> absorpcí do vody. Zde by bylo zapotřebí velkého množství vody, pokud možno chladné. Co ale podniknout dále se zředěnou kyselinou siřičitou? Navíc, ochlazené spaliny by se držely při zemi, což by bránilo rozptylu CO<sub>2</sub> a ostatních doprovázejících nepříjemných zplodin hoření.

První realističtější možností je stabilizovat SO<sub>2</sub> do nějaké tuhé sloučeniny. Jako kyselý plyn bude reagovat s bázičnými látkami, z nichž nejlevnější je vápno. To můžeme dodávat buďto v suchém stavu nebo v mokřém

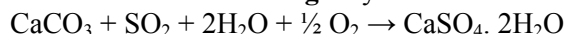
Při **suché technologii odsiřování** přidáváme do topeniště mletý vápenc  $\text{CaCO}_3$ . Po jeho tepelném rozkladu vznikne polévaté vápno  $\text{CaO}$ , na které se může zachytit  $\text{SO}_2$  a po další oxidaci vzduchem se přeměnit na stabilní, neutrální nerozpustný síran



Vedle výše zmíněného „kam s ním“ tu vzniká vážný technický problém způsob dávkování vápence a odběru popílku se sádrovcem. Z tohoto důvodu se hodí metodu aplikovat na fluidní kotle, kde nehoří hrubozrnné palivo ležící na roštu, ale práškové palivo ve vznosu.

Pro malé kotelny je možno uhelnou hmotu v úpravkách máčet ve vápenném mléce,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , které se fyzikálně i chemicky zachycuje na povrchu částic. Při hoření pak zvyšuje zásaditou reakci v topeništi a díky tomu zachycuje část  $\text{SO}_2$  do popela.

**Mokrý technologie** využívá reakce suspenze vápence s plynným  $\text{SO}_2$  podle schématu

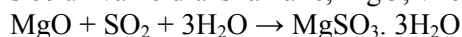


To je sice účinné, ale dostáváme se opět k problému ochlazených spalin.

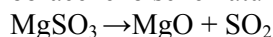
Průmyslové elektrárny v USA užívají hlavně odsiřování vápnem jak suchou, tak mokrou cestou a jsou v provozu ukázkové zachycující 75-95% síry z uhlí obsahujícího 2-3% S. Nejnovější jednotky hledají cestu k převedení síry do užitečnější formy katalytickou oxidací  $\text{SO}_2$ .

**Katalytické odsiřování** využívá přeměny  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$ . V přítomnosti vody pak z kouřových plynů vypadne v jemných kapkách kyselina sírová, která se dá zachytit a využít. V podstatě se kopíruje výroba kyseliny sírové, surovinou však není čistý  $\text{SO}_2$  a vzduch, ale jejich směs s přebytkem  $\text{CO}_2$ , doprovázená dalšími produkty hoření stopových látek z uhlí. Vzpomeneme-li na citlivost katalyzátorů pro výrobu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pak je zřejmé, že klíčovým problémem zde je vývoj dostatečně trvanlivých katalyzátorů a jejich regenerace.

Problému ochlazení spalin se nevyhneme ani u **mokrých regenerativní technologie**, ve které sice užíváme dražší alkálie,  $\text{MgO}$ , v reakci



ale nakonec regenerujeme  $\text{MgO}$  a vracíme jej zpět do procesu po vypražení (kalcinaci) krystalů podle obráceného schématu



Získem je koncentrovaný oxid siřičitý, použitelný pro chemické výroby. Do této, napohled velmi elegantní technologie byly u elektrárny Tušimice vloženy v osmdesátých letech mnohamiliardové investice, avšak výsledek je dodnes možno považovat za debakl.

Snížení emisí  $\text{SO}_2$  v ČR po roce 1990 na polovinu je ve hlavní míře vyvoláno zastavením těžby vysoce sirnatých uhlí (v podkrušnohorské pánvi se vyskytují i vrstvy s 15% síry). Bylo také uvedeno do chodu odsiřování většiny elektráren, jehož režim se nastavuje podle konkrétních klimatických podmínek.

Obtěžující sirný zápach má dnes zpravidla původ v malých, neúčinných lokálních topeništích, spalující podřadné uhlí a uhelné kaly. Masivní plynofikace, prováděná v posledních letech, tento zdroj značně omezila. Velké zdroje, elektrárny a teplárny, rozptylují  $\text{SO}_2$  do velké výšky a do širšího prostoru. Formou kyselého deště  $\text{H}_2\text{SO}_4$  napadají ale i lokality stovky a tisíce kilometrů vzdálené. Kromě bezprostředního působení na rostliny dochází k dlouhodobému okyselování (acidifikaci) půdy, která tak mění svou soudržnost, schopnost propouštět vodu a vázat minerální látky. Paradoxní je, že některé obtížné prachové částice (popílek, metalurgický prach, apod.), vypouštěné hojně v minulosti do ovzduší, měly na pH půdy spíše pozitivní vliv. Hnojení polí zásaditými hnojivy a letecké poprašování lesů vápencovým nebo dolomitovým prachem se snaží vznikající škody alespoň částečně dodatečně zmenšit.



## **Pojmy k zapamatování**

**Odsiřování paliv**

**Suché odsiřování spalin**

**Mokrě odsiřování spalin**

## 6. FOSFOR, ELEKTROTERMICKÉ PROCESY, MINERÁLNÍ HNOJIVA

### 6.1. Fosfor v přírodě, koloběh fosforu



**Čas ke studiu:** 0,5 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Osvětlit význam sloučenin fosforu v živé přírodě
- Diskutovat problematiku výroby fosforu

Fosfor tvoří s vápníkem horniny, obecně nazývané fosfáty. Jejich hlavní složkou je vysoce nerozpustný fosforečnan,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , který se přítomností dalších iontů stabilizuje na prakticky nerozpustné minerály **apatity**, nejčastěji **fluorapatit**  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Ty se shromažďují na dně moří, geologickou činností se na některých místech dostaly na pevninu. Tři čtvrtiny světových zásob fosfátů jsou v USA, Číně, Maroku a v Rusku. Významný je i pás nalezišť táhnoucích se severní Afrikou od Maroka až po Sýrii a Jordánsko. Při současném tempu těžby 170 milionů tun ročně stačí světové zásoby na 100-1000 let. S výjimkou ruské Skandinávie (poloostrov Kola) se v Evropě fosfáty významněji nenacházejí. I v České Republice jsou horniny na fosfor chudé.

V mořské vodě je asi  $0,06 \text{ g/m}^3$  rozpustných fosforečnanů. Fosfor z moří se uplatnil při vzniku živé hmoty, ve které je genetická informace kódovaná řetězcí nukleových kyselin DNA, RNA, obsahujícími vázaný fosfor. Fosforečnanový ester adenosinfosfát může navazováním fosforečnanu rychlými vratnými reakcemi až na adenosintrifosfát akumulovat a vydávat chemickou energii, což je podstatnou součástí biochemických pochodů v živé hmotě. Kosti a zuby obratlovců jsou tvořeny rovněž fosfáty, při vývoji měkčím **hydroxylapatitem**  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , který v dospělosti přechází na tvrdší a chemicky odolnější fluorapatit (fluoridování vody omezuje kazivost zubů). Fosfor se z odumřelé živé hmoty dostává jako fosforečnan do půdy, odkud jej opět sbírají mikroorganismy a rostliny, pokud není odplaven do vodních toků. V průmyslové společnosti se do splaškových vod dostává z potravin asi 1 kg fosforu na osobu a rok, asi stejné množství tam přijde navíc z fosfátových detergentů.

Alchymisté neznali žádný jiný zdroj fosforu než moč. Fosforem bohaté mořské ryby způsobují, že trus vodních ptáků je jím bohatý; po mineralizaci tvoří na některých pobřežích mocné vrstvy, tzv. guano. V rostlinách je obsaženo asi 0,5% fosforu. Ten se při pěstování kulturních rostlin odnáší intenzivněji z polí a je nutné dodávat jej tam fosforečnými hnojivy.

#### □ Průmyslová chemie fosforu

Průmyslová chemie fosforu je poměrně jednoduchá, protože vychází zpravidla z jediné suroviny, **apatitu**, a ke všem koncovým produktům vede buďto přímo, nebo přes **kyselinu fosforečnou** nebo přes **elementární fosfor**. Při tom objemem hlavní (90%) koncový produkt je **fosforečné hnojivo**. Cena apatitu je asi 30\$/t (rok 2002).

Elementární fosfor je samozápalný. Byl jistou dobu významný ve výrobě zápalek, k jejichž zážehu stačilo tření. Ve směsi s mýdlem (palmitan sodný) tvořil vojenskou samozápalnou směs „napalm“, která snadno ulpívala na každém zasaženém povrchu.

Fosfor je surovinou pro přípravu čisté (termické) kyseliny fosforečné, a také pro chemické speciality organické chemie. **Organofosfáty**, deriváty kys. thiofosforečné, jsou účinné insekticidy (látky hubící hmyz), některé jsou nervové jedy, působící i na vyšší živočichy (zakázané bojové chemické látky "sarin", "soman" apod.). Některé organofosforové látky jsou ale také výborná hasiva.

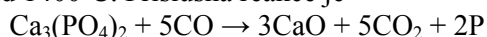


Pod pojmem kyselina fosforečná rozumíme zpravidla **kyselinu trihydrogenfosforečnou** (dříve ortofosforečnou),  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Je to silná kyselina, nemající oxidační účinky. Při její neutralizaci vznikají hydrogenfosforečnany a dihydrogenfosforečnany, které jsou slaběji kyselé a udržují v širokých mezích hodnotu pH roztoků (pufrovací schopnost). Přímé použití má  $\text{H}_3\text{PO}_4$  v metalurgii pro odmašťování a moření kovů, malé množství se potřebuje k výrobě fosforečnanů a hlavní množství se spotřebuje k výrobě fosforečných hnojiv.

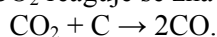
Z kyseliny trihydrogenfosforečné vznikají dehydratací za zvýšené teploty řady **polyfosforečných** kyselin  $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  anebo  $(\text{HPO}_3)_n$ . Pufrovací schopnosti fosforečnanů a polyfosforečnanů se využívá pro úpravu vody a pro výrobu potravinářských produktů (kypřící prášky pěnivé směsi – např. směs dihydrogendifosforečnanu disodného  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  a  $\text{NaHCO}_3$ ). Trifosforečnan pentasodný  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  je obsažen ve fosfátových v pracích prostředcích, difosforečnan tetrasodný  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  v technických čistících prostředcích, hexa-(fosforečnan monosodný)  $(\text{NaPO}_3)_6$  je znám pod obchodním názvem "Calgon". Stejný název ale používá firma dnes i pro novější bezfosfátový (polykarboxylátový) odstraňovač kotelního kamene.

### □ Elementární fosfor

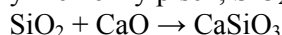
Fosfor se vyrábí výhradně redukcí apatitu oxidem uhelnatým v přítomnosti koksu a písku za žáru nad  $1400^\circ\text{C}$ . Příslušná reakce je



avšak  $\text{CO}_2$  reaguje se žhavým koksem zpět



Přítomný křemenný písek,  $\text{SiO}_2$  vytváří tekutou strusku



takže souhrnně reakce působí jako



Fosfor uniká z reaktoru při dané teplotě v plynech, z nichž se po ochlazení vylučuje pevný bílý fosfor.

Pokud je surovinou fluorapatit, pak část vázaného fluoru přejde jako  $\text{CaF}_2$  do strusky, asi čtvrtina ale reaguje s přítomným pískem za vzniku plynného  $\text{SiF}_4$ .

Pokud jsou přítomny železité sloučeniny jako znečišťující složka apatitu, vzniká jejich redukcí tekuté kovové železo, do kterého se rozpouští značný podíl fosforu a vzniká slitina ferrofosfor, která se vypouští dnem pece.

Teploty, potřebné k průběhu reakce mezi pevnými látkami, se dosahuje **elektrickým obloukem**. Jde tedy o typickou technologii **elektrotermickou**.

Jde o výrobu poměrně nákladnou, na získání 1 kg fosforu je třeba vynaložit 15 kWh elektrické energie a potřebuje se 8 kg fosfátu, 3 kg křemene a 1,2 kg koksu. Rovněž samotná oblouková pec je dražší aparát. Do ČR se elementární fosfor a další produkty z něj dovážejí (z Ruska, z Ukrajiny).



### Pojmy k zapamatování

**Fosfáty, apatit, fluorapatit, hydroxylapatit**

**Kyseliny fosforečné**

**Organofosfáty**

## 6.2. Kyselina fosforečná



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



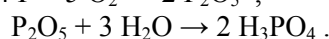
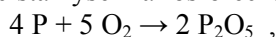
**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Porovnat dvě hlavní technologie výroby kyseliny fosforečné
- Posoudit problematiku odpadů výroby kyselina fosforečné

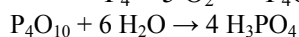
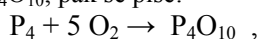
Pro výrobu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  existují dva průmyslové procesy. Podle způsobu výroby nazýváme kyselinu buďto **termická kyselina fosforečná**, pokud je vyráběna přes elementárního fosfor anebo **extrakční kyselina fosforečná**, pokud se vyluhuje z rozložených fosfátů.

### □ Termická kyselina fosforečná

Velmi čistá kyselina fosforečná se dostane následujícími dvěma reakcemi:



Chemici někdy při zápisu těchto rovnic respektují skutečnost, že obvyklou formou fosforu je  $\text{P}_4$  a jeho oxid je dimer  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ; pak se píše:

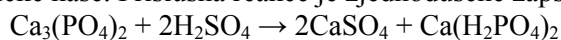


První reakce ve dvojici je hoření fosforu, které probíhá i samovolně, vystavíme-li fosfor vzduchu. Reakci provádíme v ocelové věži, kam fosfor zavádíme v roztaveném stavu hořákem. Vznikající oxid (bod tání  $24^\circ\text{C}$ , varu  $175^\circ\text{C}$ ) je jako pára zaváděn do chlazené vody, resp. zředěné  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , kde dochází ke druhé, rovněž exotermické reakci.

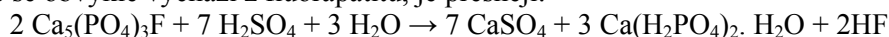
Tímto způsobem se vyrábí méně než 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Cena výroby termické kyseliny fosforečné je ovlivněna především cenou elementárního fosforu.

### □ Extrakční kyselina fosforečná

Kyselinu fosforečnou můžeme dostat také působením kyseliny sírové na fosfáty. To je reakce, kterou se v minulosti z fosfátů získávala především směs zvaná **superfosfát** – nejstarší a dnes již nevyroběné hnojivo obsahující vodorozpustný dihydrogenfosforečnan vápenatý ve formě ztuhlé krystalické kaše. Příslušná reakce je zjednodušeně zapsána jako

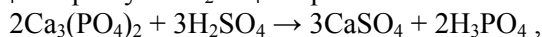


Protože se obvykle vychází z fluorapatitu, je přesněji:

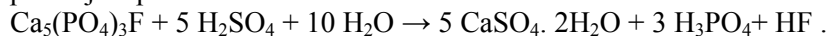


Navíc v apatitové hornině bývá obvykle přítomno i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , někdy i  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ , které vstupují do doprovodných reakcí s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{SiO}_2$  reagující s  $\text{HF}$ .

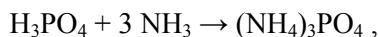
Obsahuje-li reakční směs méně kyseliny sírové, vzniká i méně rozpustný hydrogenfosforečnan  $\text{CaHPO}_4$ . Při přebytku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  naopak dochází k reakci, jejíž podstatou je



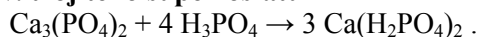
presněji zapsáno:



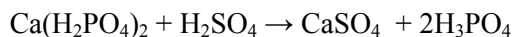
Plynný fluorovodík ze směsi uniká, kapalná zůstává  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Po zahřátí na  $60\text{-}100^\circ\text{C}$  se vytvářejí poněkud větší krystaly sádrovce, které lze lépe odfiltrovat. Oddělením sraženiny síranu vápenatého tak dostaneme surovou **extrakční kyselinu fosforečnou**. Promýváním lze kyselinu dosti dokonale oddělit, dostává se však extrakční kyselina zředěná na 25-50%. Tato kyselina se většinou spotřebuje na výrobu fosforečných hnojiv s vysokým podílem živin, např. kombinovaného N-P hnojiva "amofos"



nebo tzv. **trojitého superfosfátu**



Trojité superfosfát je výhodnou výchozí surovinou pro snazší přípravu extrakční kyseliny fosforečné podle rovnice



I do této kyseliny přechází ze suroviny řada iontů, které však ve hnojivech zpravidla neškodí. Je-li to zapotřebí, dá se však sérií rafinačních procesů převážná část iontů odloučit. Těžké kovy se dají například srazit jako siřičky, síranové ionty se srazí barnatými solemi. Kyselina fosforečná se dá velmi dobře rafinovat také převedením do organických komplexů pomocí alkoholů, tributylfosfátu nebo diisopropyletheru a zpětným vyloučením do vody. Odpařením vody se odtud dostane extrakční  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dobré technické čistoty, použitelná pro kvalifikované chemické výroby. Její výroba je stále ještě levnější než výroba  $\text{H}_3\text{PO}_4$  termické.

Pokud se podaří důkladně promýt filtrační koláč  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**fosfosádra**), je použitelný k výrobě sádry pro stavební účely.



Obr. 6.1. Skládka odpadní fosfosádry kolem laguny s vodou, obsahující zbytky kyseliny (Florida, USA)



### Pojmy k zapamatování

Termická výroba kyseliny fosforečné

Extrakční výroba kyseliny fosforečné

Superfosfát

Fosfosádra

## 6.3. Další elektrotermické výroby



**Čas ke studiu:** 0,5 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vysvětlit jak se dosahuje v technologiích vyšších teplot
- Vyjmenovat některé produkty vysokou teplotu vyžadujících výrob

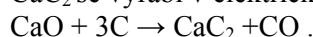
Na rozdíl od **elektrochemických procesů**, ve kterých se elektrony účastní chemických přeměn při rozdílech napětí řádově 1- 10 V, u **elektrotermických výrob** je elektřina jen zdrojem tepelné energie, pomocí níž se dosahuje vysoké teploty (až 4100°C). Dobře vedeným spalováním se dostaneme jen k teplotám okolo 1500°C, s použitím kyslíku až 2000°C. Elektrinou můžeme vytvářet elektrický oblouk

v ionizovaném plynu mezi dvěma elektrodami (napětí 100-1000 V), dále může jít o indukční ohřev (obvykle vysokofrekvenčním střídavým napětím), nebo ohřev ohmickým odporem. Ve druhých dvou případech se elektrická energie přeměňuje na teplo buďto přímo v ohřívané hmotě nebo při nepřímém ohřevu ve stěnách pece. Elektrický obloukový ohřev se používá např. na tavení vsádky v **elektroocelárnách**, nenavazujících na vysoké pece. Elektrický ohřev má výhodu, že nevnaší do vsádky nežádoucí složky z paliva a spalných plynů.

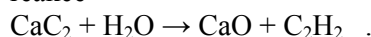
V některých výrobcích, konkrétně právě při již probrané výrobě **fosforu**, je zase výhodou, že uhořívající uhlíkové elektrody jsou čistým zdrojem potřebného reaktivního uhlíku či oxidu uhelnatého. K chemickým elektrotermickým technologiím patří vedle dříve popsané výroby fosforu, např. výroba karbidu vápníku a karbidu křemíku, elektrotermický ohřev současně s elektrolýzou se provádí při výrobě hliníku. Rovněž sem zařazujeme spalování dusíku v elektrickém oblouku.

### □ Karbid vápníku

CaC<sub>2</sub> se vyrábí v elektrické peci při 2000-2200°C endotermní reakcí vápna a uhlíku (koku)



CaC<sub>2</sub> se používal ve vyvíječích acetylenu (ethynu), kde působením vody probíhá za normální teploty reakce

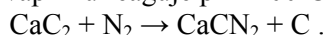


Tento proces se uskutečňoval i v malém v hornických kahanech, kde se acetylen používal ke svícení. Vývin acetylenu se řídil kohoutkem, odkapávajícím vodu do nádoby s karbidem.

Dnes se větší podíl acetylenu získává vysokoteplotní petrochemickým štěpením uhlovodíků a velkovýrobní karbidu v Sokolově a v Otrokovicích byly odstaveny.

Acetylen – dnes převážně pro svářečské a paličské využití – se distribuuje v tlakových lahvích rozpuštěný v acetonu, tzv. dissous plyn (čteno: dysuplyn; z franc. dissous = rozpuštěný).

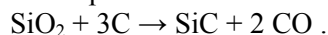
Karbid vápníku reaguje při 1200°C s plynným dusíkem:



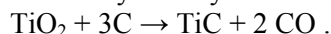
Vzniklý kyanamid vápenatý byl důležitým zdrojem vázaného dusíku před vypracováním přímé syntézy amoniaku.

### □ Karbid křemíku a titanu

SiC je významné brusivo (tuzemský obchodní název "Karbonum"), připravované při 2200°C reakcí písku s uhlíkem



Dalším významným brusivem je karbid titanu



### □ Karbidy wolframu

Slinutím práškovitého uhlíku a wolframu v elektrické peci vzniká materiál, obsahující sloučeniny WC, W<sub>2</sub>C. Je to jedno z nejtvrdějších brusiv "widia, widium" (podle německého "wie Diamant"), používané k výrobě hrotů vrtáků a řezných nástrojů.



## Pojmy k zapamatování

**Elektrická oblouková pec**

**Elektroocelárna**

**Karbidy**

## 6.4. Minerální hnojiva



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vyjmenovat biogenní prvky nedostatkové při intenzivním zemědělství
- Diskutovat zdroje živin a jejich chemické přepracování
- Hodnotit hnojiva podle trojice čísel N-P-K

Hlavní stavební prvky rostlin jsou tvořeny celulózą a ligninem, zásobními látkami jsou cukry a tuky, tedy látky, obsahující jen uhlík, kyslík a vodík. Sušina rostlin je těmito prvky tvořena z 95%, při růstu si je rostliny berou z vody a oxidu uhličitého. Pro kvalifikovanou speciální činnost buněk však jsou důležité i další **biogenní prvky**, 2% N, 1% K, 0,5% P, 0,6% Ca, 0,4% S, 0,3% Mg a další tzv. stopové prvky. Tyto látky se v přírodním koloběhu dostávají rostlinám prostřednictvím půdního humusu z odumřelého biologického materiálu, při intenzivním zemědělství však je o jejich obsah půda soustavně ochuzována. Problémem jsou především prvky N, P a K, které se dodávají pomocí minerálních hnojiv. Na míru se podle typu půdy a požadavků pěstované plodiny připravují hnojiva s obsahem dalších prvků, včetně stopových.

Kvantitativní množství živin se vyjadřuje u dusíku jednoduše, potřebný fosfor se ale přepočítává na odpovídající množství  $P_2O_5$  a draslík se přepočítává na množství  $K_2O$ . U fosforu je někdy účelné ještě rozlišit  $P_2O_5$  ve formě rozpustné ve vodě a ve formě rozpustné ve slabě kyselině citronové (mající podobné účinky jako huminové kyseliny v půdě). Pomaleji rozpustná hnojiva působí dlouhodobě a nehrozí u nich tolik problém předávkování.

### Příklad 6.1.

*.Na vytvoření 1 kg pšeničného zrna je potřebné 18 g N, 10 g  $P_2O_5$  a 5 g  $K_2O$ , znamená to, že se musí dodat 18 g rostlinám dostupného vázaného dusíku (například prostřednictvím 21,9 g amoniaku), 10 g  $P_2O_5$  znamená 4,4 g P vázaného v rozpustných fosforečnanech (například prostřednictvím 17,8 g  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ), a 5 g  $K_2O$  znamená 4,2 g kationu K (například prostřednictvím 8,1 g KCl). Toto množství musíme ročně dodat do asi 2,5 m<sup>2</sup> půdy, na němž se produkuje 1 kg pšeničného zrna.*

Složení kombinovaných N-P-K hnojiv se vyjadřuje trojicí čísel, vyjadřujících procentický obsah N,  $P_2O_5$  a  $K_2O$ .

### Příklad 6.2.

*Např. hnojivo značené jako NPK 9-15-21 označuje materiál, obsahující ve 100kg : 9 kg dusíku, tolik fosforu jako je v 15 kg  $P_2O_5$  a tolik draslíku jako je v 21 kg  $K_2O$ .*

Použitím kombinovaných hnojiv a jim přizpůsobených odrůd se hektarové výnosy základních zemědělských plodin (obilniny, brambory) za posledních sto let ztrojnásobily a proto se v rozvinutých zemích snižují osevňovací plochy.

*V roce 2003 se v ČR dodalo minerálními hnojivy na 1 ha zemědělské půdy 76 kg N, 15 kg  $P_2O_5$  a 11 kg  $K_2O$ . Výměra zemědělské půdy přitom byla 4,3 miliony ha; z toho orná půda 3,1 miliony ha – zbytek hlavně louky a pastviny.*

## □ Fosforečná a kombinovaná hnojiva

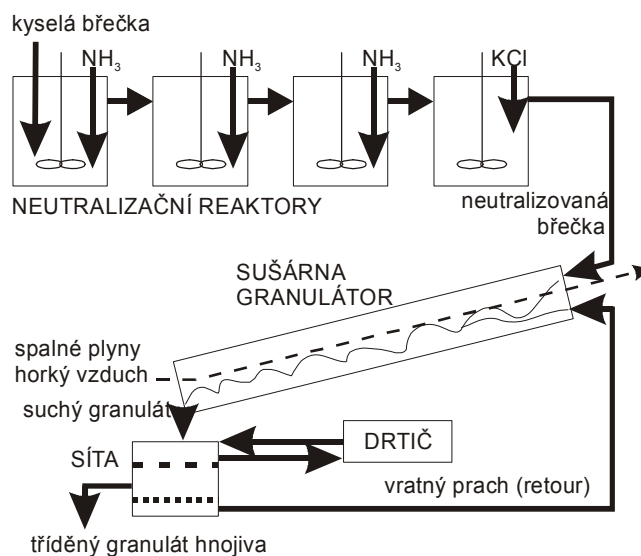
Apatity se vzhledem k nízké rozpustnosti jako hnojivo nehodí. Nejstarší fosforečná hnojiva byla založena na evropských surovinách. Na počátku 19. století se používaly kosti (v podstatě je

hydroxylapatit), na které se působilo kyselinou sírovou, čímž se získal předchůdce superfosfátu.  
(*Ovocnému stromovi od večere kosti... K.J.Erben: Štědrý večer.*)

Ve druhé polovině 19. století se objevilo, že fosfor z železná rudy se shromažďuje v zásadité ocelárenské strusce. Rozdrčená struska, tzv. Thomasova moučka byl převážně  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  v částečně rozpustné formě. Obsahovala však zpravidla též významné množství nežádoucích těžkých kovů.

**Superfosfáty**, vyrobené jednoduše nalitím kyseliny sírové na rozemletý apatit a strouháním vzniklého ztuhlého kašovitého produktu, se staly po sto let hlavním fosforečným hnojivem s obsahem okolo 20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Od roku 1960 se už nestaví nové výroby superfosfátu a většina starých již je odstavena. K rozkladu fosfátů se hodila jakákoliv kyselina, takže se výroby hnojiv často stavěly vedle provozů, z nichž odpadaly zředěné a znečištěné kyseliny – např. vyčerpaná nitrační nebo sulfonační směs.

Rozkladem mletého apatitu zředěnějšími kyselinami vzniká suspenze, která se technicky nazývá břečka. Dnes je tendence užít většího množství kyseliny a **kyselou břečku** potom neutralizovat plyným **amoniakem**. Provádí se zaváděním amoniaku ke dnu intenzivně promíchávané nádoby. Exotermní neutralizace způsobuje, že se z břečky odpařuje část vody. Vodíkové kationty jsou nahrazovány  $\text{NH}_4$ , hnojivo získává žádoucí dusíkatou složku a pH se dostává na úroveň vhodnou pro aplikaci hnojiv na půdu a rostliny. Zvýšením pH hrozí, že se ionty přeskupí i zpět na nerozpustný apatit. Proto je nutno provádět reakci rychle a vzniklé hnojivo rychle usušit. Velmi často se předtím do břečky přidává i **draselná sůl**,  $\text{KCl}$ , čímž se vytváří **kombinované NPK hnojivo**, obsahující všechny základní složky živin. Jinak je možno dodávat draslík i jako  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  nebo  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , pokud jsou dostupné v přijatelné ceně.



Obr. 6.2. Kaskáda reaktorů pro neutralizaci a následný okruh granulace NPK hnojiva

Různé plodiny potřebují různá množství živin. Rostliny pěstované na list (tráva, salát apod.) vyčerpávají především dusík, tam, kde rozhodují květy a plody, je vyšší spotřeba fosforu a draslíku. Běžná dávka kombinovaného hnojiva je 300-500 kg na hektar a rok.

**Sušení** se provádí současně s **granulací** v granulační sušárně, což je například rotující šikmý válec metrového průměru o délce 10 m, kam se břečka nastříkuje na vrstvu suchého prachového produktu. Kapky břečky na sebe nabalují prach a vznikají zrna velikosti drobné rýže. Sušárnou proudí horké spalné plyny, které přesypající se granulát vysuší. Na sítích se po usušení vytřídí příliš velké a příliš malé granule. Velké se semelou a vrátí s malými do granulační sušárny. **Granulovaná hnojiva** se dobře skladují, při mírném zvlhnutí se příliš neslepují a dají se rozmetači dosti rovnoměrně rozsypávat na pole. Skladování je podstatné, protože hnojiva se dají aplikovat na pole jen v krátkce vymezených obdobích roku, zatímco velké průmyslové výroby běží nepřetržitě. Existují i malé mísírny hnojiv, které pracují kampaňovitě a připravují pro bezprostřední užití kapalná (rozpustná nebo suspenzní) hnojiva, která se dopravují cisternami a aplikují rozstřikovači.

Při rozkladu apatitu kyselinou dusičnou vzniká **kyselá nitrosulfátová břečka**, obsahující většinu iontů v roztoku. Neutralizací amoniakem by však došlo k retrogradaci – tj. zmíněnému zpětnému vytvoření nerozpustného apatitu. Proto je třeba aspoň zčásti odstranit vápenaté ionty, nejlépe na základě vyloučení krystalů  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  při nízkých teplotách. V Lovosicích se to provádí



originální vymrazovací technologií, kdy se břečka ochlazuje přímým stykem z hluboce chlazeným benzínem. Filtrací se pak krystaly odstraní a dalším působením amoniaku a oxidu uhličitého se z nich získá dusíkem bohaté hnojivo



ledek amonný s vápencem.

Vymražená břečka se po neutralizaci amoniakem a případném dodání dalších dusíkatých, draselných a stopových složek dá buďto granulovat, nebo se dá distribuovat jako **kapalné hnojivo**. Kapalná hnojiva se obtížněji dopravují a skladují, na druhé straně se snáze dávkuje na pole. Větší farmy mají někdy vlastní, sezónně pracující mísírny kapalných hnojiv, nebo hnojiva dokonce připravují v pojízdných cisternách přímo na polích.

Speciální, a samozřejmě dražší (např. zahrádkářská) kombinovaná hnojiva se míchají z jednotlivých chemikálií, draslík se často dodává ve formě potaše,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , aby se vyloučily zbytečné a někdy dokonce škodlivé chloridové kationty. Fosfor se sem přináší jako trojitý superfosfát,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , nebo lépe s dusíkem jako  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ . Někdy se přidává i síra v elementární formě.

### □ Dusíkatá hnojiva

Jako dusíkatá hnojiva se hodí některé látky, uvedené v kapitole o dusíku.

Nejstarší síran amonný,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , získávaný původně z koksárenského plynu a svítiplynu, obsahuje pro některé půdy nevhodně mnoho síranových iontů.

Výbušný ledek amonný,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , se musí míchat s nějakou inertní látkou, např. s vápencem.

Odpadní kyselina dusičná se v MCHZ neutralizovala přebytkem vápence a vznikal dusičnan vápenatý,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , s vápencem, nazývaný komerčně ostravský ledek. Lepší využití  $\text{NO}_x$  v závodě však vedlo ke snížení množství odpadní kyseliny a odstavení tohoto provozu.

Jako dusíkaté hnojivo se dá použít kapalný amoniak, hrozí však snadné předávkování. Při předávkování dusíkatých hnojiv se rostliny v postižené lokalitě na dlouhou dobu vyhubí.

Velmi dobře se pracuje s bohatým dusíkatým hnojivem, granulovanou **močovinou**,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . To je látka, vyráběná v tlakovém reaktoru syntézou z  $\text{NH}_3$  a  $\text{CO}_2$ , obvykle zařazovanou mezi organické technologie.



### Pojmy k zapamatování

**Biogenní prvky**

**NPK hnojivo**

**Superfosfát**

**Fosfosádra**

**Granulovaná hnojiva**

**Kapalná hnojiva**

**Močovina**

## 7. SLOUČENINY CHLORU A SODÍKU, ELEKTROLÝZA

### 7.1. Soda



**Čas ke studiu:** 1 hodina



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Rozumět jak se dají získat klasickými cestami získat z kuchyňské soli jiné sodné sloučeniny

#### □ Získávání sodných solí

Soda, uhličitan sodný  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (**kalcinovaná soda**) nebo  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (**krystalická soda**) byl ve starých dobách získáván nejprve výluhem z popela (barilla, popel z rákosů španělských pobřeží, obsahuje až 20 % sody). V suchých, bezodtokých oblastech (severoamerické pouště) se však vyskytuje někdy přímo i minerál blízkého složení **trona**  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Wyoming USA), rozpuštěná trona se zde vyskytuje i v některých jezerech (např. Egypt).

J



#### Průvodce studiem

Tato kapitola se zaměřuje na historické postupy získávání reaktivních sloučenin sodíku. Je uvedena pro zajímavost, protože současné technologie jsou založeny na elektrolýze.

iž v biblické době bylo objeveno technické použití sody, protože v přítomnosti sody lze snáze roztavit křemenný písek a nejstarší takto vyrobené skleněné šperky v Egyptě lze datovat do 6. tisíciletí př.Kr. Staří Římané již znali mýdlo získané vařením tuků s popelem takže vlastně bezděčně prováděli chemickou reakci zmýdelňování esterů sodou. Pro alchymisty byla soda základní alkalickou sloučeninou.

Na rozdíl od mořských rostlin, popel z vnitrozemských rostlin obsahuje analogickou draselnou sůl, **potaš**  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a z výluhu popele melasových výpalků byla v kolínské Draslavce tato látka průmyslově získávána ještě poměrně nedávno. Sklářský průmysl na Šumavě byl odpovědný za masivní odlesňování.

Po dokonalém spálení 1kg suchého rostlinného materiálu (dřevo, sláma) zůstává asi 6 g popela. Ten obsahuje asi 1g vodou vyloužitelných solí, z nichž je asi 0,8 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 0,1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

České „potaš“ i anglické označení „potassium“ pro draslík je odvozeno z německého Pottasche (=kotlíkový popel).

#### Příklad 7.1.

*K výrobě 1 kg skla je zapotřebí asi 0,2 kg bezvodé sody, o málo menší množství sody se potřebuje k výrobě 1 kg mýdla. Na 1 kg papíru se spotřebovávalo asi 0,12 kg sody, dnes se v celulózkách daří sodné sloučeniny z velké části recyklovat.*

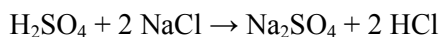
Potřeba sody jako zdroje vázaného sodíku použitelného pro sklářský průmysl a jako zásaditého činidla pro mydlárny vyvolala v 18. století hledání nové technologie výroby sody z dostupnějších surovin. Připomeňme si, že sodík jako prvek je vysoce reaktivní kov, takže jej v přírodě nalezneme ve

sloučeninách a to nejčastěji ve formě vodorozpustných iontových solí, v nichž je sodík doplňován dostupnými anionty silných kyselin. V krystalické formě potkáme nejčastěji **kamennou sůl**, NaCl. Ve srovnání s ní je výskyt dalších solí spíše vzácný a tyto soli mají jiné přímé průmyslové využití: je to zmíněný uhličitán (trona), z Kaspického moře se těží síran (**Glauberova sůl**) - důležitý při výrobě papíru, v poušti Atacama byla významná ložiska dusičnanu (**chilský ledek**) – tradiční součást výbušnin, boritan (**borax**) se využívá ve sklářství. Hlavním zdrojem sodíku je tedy kamenná sůl dostupná v podzemních ložiscích nebo rozpuštěná v mořské vodě. Výjimečným sodným minerálem je nerozpustný **kryolit**, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, těžený pouze v Grónsku.

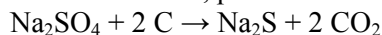
Na příkladu výroby sody je vidět, jak se vyvíjejí technologie. Soda byla v 19. století klíčovou surovinou chemického průmyslu, protože byla rovněž základním zdrojem pro přípravu hydroxidu sodného. K její výrobě sloužily dva chemicky zajímavé postupy. Starší Leblancův postup využíval jen nejjednodušších zařízení, kotlíků pro zahřívání a loužení vsádky. Byl definitivně opuštěn okolo roku 1920. Novější Solvayův postup již pracoval s plyny a celý složitě zřetěžený proces musel probíhat kontinuálně a jeho racionální provozování bylo založeno na dobré znalosti fyzikální chemie. I tento postup byl již okolo roku 1950 vyřazován z výroby. Soda totiž již není mimořádně významným meziproduktem výroby hydroxidu, dokonce obráceně se potřebná soda získává často neutralizací dostupného vysoce čistého hydroxidu sodného, vyráběného elektrolyticky. I samotná firma Solvay zavedla tuto elektrolýzu již v roce 1898. Dobře vedené rafinační metody umožňují rovněž dokonale separovat sodu ze směsných solí, jejichž součástí je trona, což je v současnosti běžným zdrojem sody např. v USA. Přestože některé výše zmíněné výroby se již neprovozují, jsou natolik poučné, že je zde uvedeme.

#### □ Historický Leblancův postup

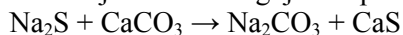
Leblanc v roce 1791 patentoval postup, který byl převážně využíván následujících 100 let. Základním činidlem se stala kyselina sírová a prvním krokem technologie byl rozklad NaCl. Dochází k reakci



díky tomu, že unikání plynného HCl posunuje rovnováhu doprava. Dalším krokem bylo žíhání síranu sodného s uhlím, při němž dochází k redukci síranu



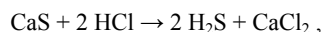
a vznikající sulfid reaguje s vápencem za vzniku sody a nerozpustného sulfidu vápenatého.



Ze vzniklé směsi se vylouží vodou dobře rozpustná soda, kterou je dále možno nechat krystalizovat. Celý postup i v průmyslovém rozměru kopíruje posloupnost jednoduchých operací v laboratorní nádobě s využitím ohřevu, loužení a krystalizace produktu.

Péče o životní prostředí:

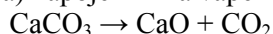
Sulfid vápenatý se ukládal na haldu. Chlorovodík se nechával volně unikat do ovzduší. Za vlhka probíhala na haldě reakce



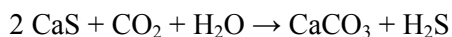
produkující páchnoucí a silně toxický sulfan. Již v roce 1863 vyšel v Anglii zákon, podle nějž se muselo aspoň 95% chlorovodíku zachycovat. Pohlcoval se tedy do vody, ale protože pro kyselinu solnou nebyl dost velký odbyt, stejně se dlouho vypouštěla do řek.

Později, když byla vyvinuta Solvayova metoda výroby, byl Leblancův postup ekonomizován:

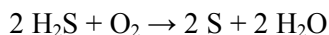
a) napojením na vápenku, která produkuje



b) recyklací vápníku a síry pomocí reakce



c) následující částečnou oxidací sulfanu na horkém oxidu železitém (Clausův proces), která poskytla



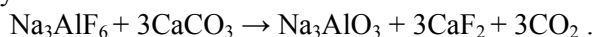
d) ze síry pak se standardním postupem vyrobila opět kyselina sírová spotřebovaná v procesu.

e) Plynný chlorovodík se pohlcovává do vody, čímž vznikla až 36% kyselina chlorovodíková prodávaná pod názvem kyselina solná.

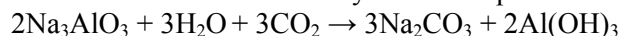
Vcelku se tedy staly vstupními surovinami  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{C}$ , a  $\text{O}_2$ , produktem byl  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a jako vedlejší produkt byla využita  $\text{HCl}$ . Tímto postupem se podařilo ještě na nějakou dobu udržet rentabilitu, ale přesto do roku 1920 již zdoluhavá a pracná výroba nepříliš čisté sody Leblancovou metodou v konkurenci zanikla. V Českých zemích byla soda do té doby vyráběna asi v desítkách závodů, jedním z nich byla od roku 1851 továrna v Hrušově.

### □ Výroba sody z kryolitu

Jednou z mála nerozpustných sloučenin s významným obsahem sodíku v přírodě je minerál **kryolit**,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  z Grónska. Z něj se dá žháním s vápencem připravit hlinitan sodný, což je sůl slabé kyseliny



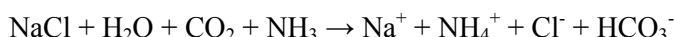
Tato sůl se dá rozložit oxidem uhličitým ve vodě podle schématu



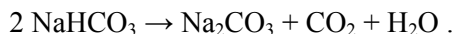
Soda je v tomto případě spíše vedlejším produktem výroby čistého hydroxidu hlinitého. Tato výroba je ovšem vázána na dostupnost kryolitu a u nás nikdy nebyla zavedena.

### □ Historický Solvayův postup

Málokdo si uvědomuje, že Leblanc prakticky ještě pracoval pokusnými metodami alchymie. Moderní pojetí chemie razila teprve o padesát let později generace, k níž patřili např. Lavoisier, Dalton, Lomonosov, a dnešní značení chemických sloučenin zavedl až v roce 1811 Berzelius. Další rozvoj chemie jako vědy i vývoj chemických technologií na sebe pak nedal čekat. S tím byl spojen i zvýšený zájem o výrobu různých činidel, pro které už tradiční způsoby přípravy nepostačovaly. Pro chemický průmysl byly inspirací nové velké kontinuální výroby železa v nístějových pecích a výroba koksu a plynu. Při tom byly vyvinuty i techniky práce s plyny a jako vedlejší produkty se objevily nové komodity jako např. amoniak. To se stalo východiskem pro novou technologii výroby sody navrženou Belgičanem Solvayem. Klíčovým krokem této technologie bylo sycení roztoku chloridu sodného amoniakem a oxidem uhličitým za vzniku iontového roztoku

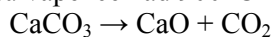


Při krystalizaci se nejprve vylučuje z tohoto roztoku **bikarbonát sodný**,  $\text{NaHCO}_3$ , který známe i jako běžný prostředek pro neutralizaci kyselin (první pomoc při poleptání, ale také tradiční prostředek proti překyselení žaludku, tzv. jedlá soda). **Kalcinací** (tepelným rozkladem krystalů) z něho při  $175^\circ\text{C}$  vzniká bezvodá kalcinovaná soda

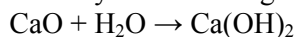


Potřeba sody, která se stala i základním meziproduktem výroby hydroxidu sodného (viz následující odstavce), narůstala s novými procesy organické chemie, jejíž žádoucími produkty v tomto období byla hlavně barviva (Všimněme si, že jeden z nejvýznamnějších německých chemických koncernů dodnes nese jméno BASF - Badische Anilin und Soda Fabrik, přestože dnes má zcela změněný výrobní program.). V roce 1900 se již ve světě vyrábělo Solvayovým postupem 90% sody (tehdy asi 2 miliony tun ročně).

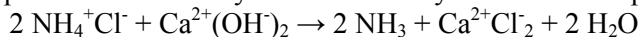
V soutěži s Leblancovým postupem bylo nutno i zde vylepšit hospodářství s pomocnými surovinami a s vedlejšími produkty. Plynný  $\text{CO}_2$  se vrací do výroby avšak musí se doplňovat stejným množstvím odnášeným sodou. K tomu se využíval oxid uhličitý produkovaný vápenkou při tepelném rozkladu vápence nad  $900^\circ\text{C}$



Použití v Solvayově technologii našlo i hašené vápno, hydroxid vápenatý připravený reakcí



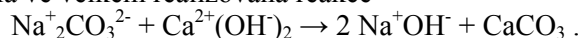
S jeho pomocí se odstranily chloridové ionty a k návratu do procesu se uvolnil amoniak



Chlorid vápenatý se v poslední době používá místo NaCl k zimnímu ošetření vozovek. Jinak je to celkem nepoužitelný odpad, který pro svou vysokou rozpustnost vždy končil ve vodě, což v případě moře není závadou, avšak zvýšená solnost řek není žádoucí, i když je zaviněna celkem neškodnou solí. Vody s vysokým obsahem solí se dají jen obtížně upravit na přijatelnou pitnou vodu (pachut') i na průmyslovou vodu (tvorba kotelního kamene, zvýšená korozivita, atd.). I na naší největší řece Labi v Neštémicích zanikla výroba TONASO (továrna na sodu), kdysi evropského významu.

### □ Výroba louhu sodného kaustifikací sody

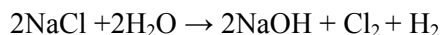
Průmyslová výroba **hydroxidu sodného** pomocí **hašeného vápna** je datována od roku 1853, kdy byla ve velkém realizována reakce



V roztoku by sice podle předpokladů měla běžet spíše směrem doleva, díky vylučování nerozpustného  $\text{CaCO}_3$  však běží žádoucím směrem. Proces se nazýval kaustifikace (caustic = žiravý, anglicky „caustic soda“ = louh sodný – na rozdíl od triviálního názvu "ash soda", ash = popel, pro uhlíčitán) **Louh** sodný je obecný název pro rozpuštěný NaOH. Rozvoj elektrolytické výroby hydroxidu sodného po roce 1900 však postupně tuto technologii vyřazoval, u nás definitivně skončila v roce 1967.

### □ Současný stav výroby sody

Elektrolytický rozklad chloridu sodného, kterému se věnujeme v jiné kapitole, vede sumárně k produkci



Tak vznikl nový, relativně levný zdroj velmi čistého hydroxidu sodného, v určitých obdobích pokládán dokonce jen za boční produkt při výrobě chloru. Tím potřeba sody pro výrobu hydroxidu ztratila na významu a rovněž při výrobě čistých sodných solí se dnes vychází spíše z hydroxidu než ze sody. Dnes se tedy i čistá soda i bikarbonát získávají obráceně přímo neutralizací hydroxidu, vedle toho že vznikají i jako vedlejší produkty různých procesů, v nichž se hydroxid sodný užívá jako činidlo. Snížení spotřeby chloru a jeho životnímu prostředí nepřátelských organických sloučenin však vyvolává diskuse, zda se opět k Solvayově výrobě nevrátit. Prozatím však hydroxid vytlačil sodu i z výroby mýdla, takže její spotřeba v posledních desetiletích spíše stagnuje.

#### **Příklad 7.2.**

*V USA, kde je k dispozici dostatek přírodní trony,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , byla zvládnuta její úprava a dokonalé čištění, takže tam chemická výroba sody byla zcela opuštěna. V USA se tak produkuje 35 kg/rok sody na obyvatele (1993), u hydroxidu sodného je to 40 kg/rok, v ČR jsou dnes čísla zhruba poloviční.*

V papírenském průmyslu se dnes vedle sulfátového procesu s využitím sodných solí provozuje i sulfitový postup, ve kterém se upřednostňují ionty hořečnaté.

Soda zůstává významná stále ve sklářském průmyslu, a dále jako speciální chemikálie potravinářského a farmaceutického průmyslu, průmyslu tuků a detergentů a v biotechnologiích. Rozkladem sody kyselinou se dříve získával oxid uhličitý pro výrobu nápojů, odtud název sodovka. Znamé je také použití sody pro změkčování vody. Zvláštním postupem kalcinace se vyrábí mikrokrytalická aktivní soda schopná dobře reagovat s kyselými plyny.



## Pojmy k zapamatování

**Soda**

**Bikarbonát sodný, užívací (jedlá) soda**

**Krystalické, kalcinované soli**

**Louh, hydroxid sodný**

## 7.2. Chlor, sodík a hydroxid sodný



**Čas ke studiu:** 3 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vysvětlit působení elektrického proudu na taveninu a roztok NaCl
- Objasnit možnosti získávání Na, NaOH, NaClO, NaClO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>
- Popsat chemické a technické zvláštnosti příslušných elektrolyzérů

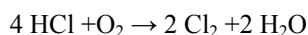
Iontové sloučeniny, existující v přírodě, dostávají se za různých okolností do roztoku. Z roztoku se vylučují méně rozpustné soli při změnách pH, teploty nebo působením organismů (krasové jevy, růst korálů, apod.) takže v **mořské vodě** zůstávají jen nejrozpuštěnější kombinace iontů, zastoupené převážně (97-98%) chloridem sodným. Obsah solí v oceánu je asi 30 g/dm<sup>3</sup>, větší koncentrace je v teplých zátokách, nedoplňovaných říční vodou (Jadran), a podstatně vyšší bývá ve vysychajících slaných jezerech (Mrtvé moře, Kaspické moře, Salt Lake v Utahu). Poměrně málo solí je např. v Baltickém moři. Mořská voda obsahuje dále ionty Mg<sup>++</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>++</sup>, K<sup>+</sup> v množstvích okolo 1 g/dm<sup>3</sup> a měřitelně je zastoupeno dalších 60 prvků.

NaCl se vyskytuje i v živých organismech. Fyziologický roztok, obsahuje stejnou koncentraci solí jako slzy a jiné tělní tekutiny, tedy 9 g/dm<sup>3</sup>, což je na úrovni mírně solené polévky.

V geologickém dávnověku vykrystalizované soli ze dna jezer slouží dnes místy jako solné doly, většinou s až 99.5% NaCl – (**kamenná sůl**, minerál halit) (v nejbližších lokalitách Bochnia a Wieliczka v Polsku, Salzburg v Rakousku). Vzácněji se oddělily **soli draselné** KCl – minerál sylvin (v německém pohoří Harz) nebo síranová forma Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – **Glauberova sůl** (Kaspický záliv Karabogaz).

Chlorid sodný je tedy velice snadno dostupnou surovinou. Oba prvky jeho molekuly mají samy o sobě velice výrazné chemické chování. Chlor coby halogen patří k nejtýpčtějším nekovům, je silným oxidačním činidlem a tvoří silné kyseliny. Sodík, alkalický kov, patří k chemicky nejtýpčtějším kovům, jako prvek je silné redukční činidlo a vytváří hydroxid, patřící k nejvýraznějším zásadám. Získání jednotlivých prvků nebo jejich reaktivních sloučenin ze soli NaCl klasickými chemickými reakcemi vyžaduje použití vysokoteplotních procesů a silných činidel.

Chlor se v 19. století vyráběl především oxidací chlorovodíku za vysoké teploty vzduchem



nebo oxidem manganičitým (burelem) podle schématu



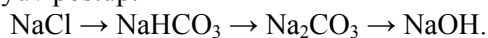
Dnes jsou tyto reakce technicky nevýznamné.



Pro chemii sodných sloučenin připomeňme Leblancovu metodu přípravy sody a kaustifikaci sody vedoucí v několika krocích k reaktivnějším látkám - postupně až k hydroxidu sodnému:



a Solvayův postup:



Sodík elementární však byl získán až velice účinnou redukcí, kterou poskytla elektrolýza.

### □ Elektrolytické výroby

Vývoj elektrochemie (Voltův sloup jako zdroj – 1799) je datován do doby dávno před zavedením rozvodu elektrické energie (dynamo 1866) a jejího soustavného užití pro svícení (žárovka 1878), elektrický pohon (tramvaj 1881) a elektrické topení. Sodík byl elektrolýzou připraven laboratorně již v roce 1807. Průmyslová elektrolýza roztoku chloridu sodného byla zavedena v roce 1898.

Principem **elektrolýzy** je skutečnost, že pohyblivé ionty v kapalinách (v roztocích nebo taveninách) zprostředkovávají přenos elektrické energie tím, že se kladné kationty pohybují k záporné katodě a záporné anionty ke kladně nabitě anodě. Některé ionty jsou schopny se na elektrodě vybit (předáním elektronu anodě nebo odebráním elektronu od katody) a tím udržet elektrický proud kapalinou - pokud jsou další ionty přítomny. K vybití dojde tehdy, když napětí mezi elektrodami překročí určitou rovnovážnou hodnotu, která se dá vypočítat v ideálních případech ze známých standardních potenciálů příslušných elektrodových reakcí (pohybuje se v jednotkách voltů). Elektrický náboj potřebný k předání jednoho molu elektronů je nezávislý na typu reakce a je vyjádřen

**Faradayovou konstantou**

$$F = 96500 \text{ C/mol.}$$

(C je symbol pro 1 coulomb, což je náboj, přenesený za 1 sekundu proudem 1 ampér.)

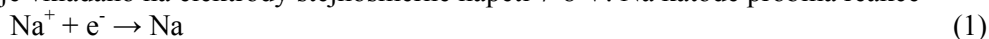
Rozkladné napětí, při kterém začne elektrolýza ve významné míře probíhat, je zpravidla poněkud vyšší než rovnovážná hodnota potenciálu. Do značné míry to závisí na materiálu elektrod a na jejich povrchové úpravě. Tak je možno ve směsích obsahujících směs iontů preferovat žádoucí reakce:

- Ze směsi kovových kationtů se vylučují přednostně ušlechtlejší kovy – tak se například při recyklaci barevných kovů separuje ze směsných roztoků měď.

- Při elektrolýze, ve které se uvolňuje vodík se přednostně uvolňuje  $\text{H}^1$ , zatímco těžký vodík, deuterium  $\text{D}^2$  zůstává spíše v elektrolytu. Toho se využívá při výrobě těžké vody.

### □ Elektrolýza taveniny chloridu sodného. Kovový sodík

V tavenině chloridu sodného jsou přítomny ionty  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$ . K dostatečně rychlému přenosu náboje je vkládáno na elektrody stejnosměrné napětí 7-8 V. Na katodě probíhá reakce



současně s reakcí na anodě

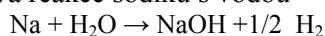


Aby nedocházelo k reakcím s materiálem elektrod je anoda grafitová, zatímco katoda může být železná. Chlor, vznikající jako plyn, je sbírán nad anodou, sodík je tavenina lehčí než chlorid sodný a sbírá se nad katodou. K roztavení čistého chloridu sodného je zapotřebí teplota  $804^\circ\text{C}$ . Protože směsi dvou solí mají zpravidla nižší bod tání než čisté soli, pracuje se se směsí  $\text{NaCl}$  a  $\text{CaCl}_2$  v poměru asi 1:2, kdy k roztavení stačí teplota  $600^\circ\text{C}$ . Z této směsi vzniká v menším množství i kovový vápník, který se z kapalně směsi se sodíkem dá ochlazením odloučit ve formě krystalků.

**Kovový sodík** je malotonážní chemikálie (Světová výroba Na asi 250 tis.tun ročně – srovnej s 80 miliony tun NaOH ročně. V ČR se nevyrábí.). Průmyslově je používán například jako redukovadlo ve výrobě draslíku, vápníku a dalších málo ušlechtilých kovů. Významné je i užití sodíku ve speciálních

syntézách organické chemie. Zásadní spotřeba byla ve výrobě antidekonačních olovnatých přísad benzínu a po omezení jejich užití poklesla potřeba sodíku o polovinu.

Výroba kovového sodíku je náročná na energii (10 kWh/kg) i materiál aparatury, proto známá bouřlivá reakce sodíku s vodou



není ekonomicky přijatelná ani pro výrobu NaOH ani vodíku. Rovněž pro průmyslovou přípravu chloru máme levnější postup než elektrolýzu taveniny a je jím elektrolýza roztoku.

### □ Elektrolýza roztoku chloridu sodného

Ve vodném roztoku chloridu sodného jsou přítomny rovněž ionty  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$ , avšak vedle nich jsou tu i ionty  $\text{H}^+$  (přesněji  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) a  $\text{OH}^-$  a samozřejmě i molekuly vody. To, které reakce proběhnou přednostně na elektrodách, závisí na materiálu elektrod, na vloženém napětí a také na teplotě. Na anodě může vedle chloru



vznikat třeba i kyslík

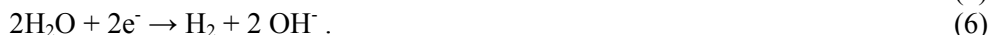
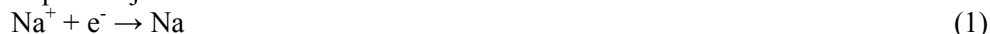


Přestože hodnota rovnovážného potenciálu mluví pro druhou reakci, na titanových anodách aktivovaných platinovými kovy vzniká téměř výlučně chlor. Chlor je silně reaktivní a pokud není rychle odveden, vstupuje bezprostředně do reakce



produkující kyselinu chlornou.

Na katodě probíhají reakce



Díky reakci (3) se kovový sodík nemůže ve vodném prostředí udržet, takže zde převažuje zpravidla vývoj plynného vodíku (6). Z elektrolýzéry odcházejí tedy plynné produkty  $\text{H}_2$  a  $\text{Cl}_2$ , roztok NaCl se o odpovídající ionty ochuzuje, takže je chloridový ion postupně nahrazován iontem  $\text{OH}^-$ . Všechny vznikající ionty a sloučeniny ale mohou mezi sebou dále reagovat. Podmínkami reakce a konstrukcí elektrolýzéry můžeme proces usměrnit žádoucím směrem; v dalším zmíníme výroby NaOH, NaOCl,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ .

### Příklad 7.3.

*Energie na elektrolýzu:*

*Reakcemi (2)(6) získáme při průchodu náboje 1 molu elektronů  $F=96\,500 \text{ C}$  1 mol NaOH (40g) a půl molu  $\text{H}_2$  (11 dm<sup>3</sup>) a půl molu  $\text{Cl}_2$  (11 dm<sup>3</sup>). Rozkladné napětí pro tento proces se užívá větší než rovnovážných 2,3 V, obvykle okolo  $U = 3\text{V}$  (čím větší napětí, tím větší spotřeba energie, ale zato lepší využití zařízení; existuje optimum). Energie potřebná k přípravě 1 molu NaOH je podle toho  $F \cdot U = 290\,000 \text{ J} = 0,08 \text{ kWh}$ . K přípravě 1 kg NaOH tedy je zapotřebí okolo 2 kWh elektrické energie, při čemž se současně dostane 0,28 m<sup>3</sup> vodíku (25 g) a chloru (890 g).*

Rozměr elektrolýzéry je možno odvodit od proudové hustoty (proud jednotkou plochy). Ta závisí hodně na rychlosti, kterou se produkty odstraňují z blízkosti povrchu elektrod. Moderní aparáty pracují s proudovými hustotami 10 000 A/m<sup>2</sup>, tedy 10 000 C/(s m<sup>2</sup>), čemuž odpovídá 0,05 mol/(s m<sup>2</sup>)  $\text{Cl}_2$  na anodě, tedy 1 dm<sup>3</sup>/(s m<sup>2</sup>). Za sekundu tedy vzniká vrstva bublin o tloušťce 1 mm. Aby se podařilo rychle odstranit vznikající plyny, byly klasické elektrolýzéry konstruovány jako nevelké mělké vany, v průmyslovém provozu pak třeba i tisíckrát opakované. U moderních membránových elektrolýzérů se pracuje s 1-2 m vysokými vertikálními elektrodami, důmyslně tvarovanými, aby jejich plocha ani u vrchu nebyla vyřazována z funkce ulpěnými bublinami, působícími jako elektrická izolace.

Vedle běžného paralelního zapojení jednotlivých elektrochemických článků na rozvod nízkého elektrického napětí, stávají se v poslední době obvyklá i sériová "bipolární" zapojení článků katoda-anoda-katoda-anoda- se společným přívodem středního napětí.

### □ Elektrolytická výroba chloru a hydroxidu sodného

Oba produkty jsou zajímavé chemické komodity a v historii se střídalo několik období, kdy hlavním produktem byl buďto hydroxid sodný nebo chlor. V současné době roste zájem o hydroxid sodný a chlor se stává obtížně uplatnitelným vedlejším produktem.

Při výrobě se využívá dvou reakčních mechanismů, z nichž klasický patří elektrolýze amalgámové, modernější pak elektrolýze diafragmové a nejnovější membránové, která zřejmě časem v průmyslu zvítězí.

- v západní Evropě převažuje rtuťový (amalgamový) postup (červen 2000): 55 %
- v USA převažuje diafragmový proces: 75 %
- v Japonsku převažuje membránový postup: > 90 %

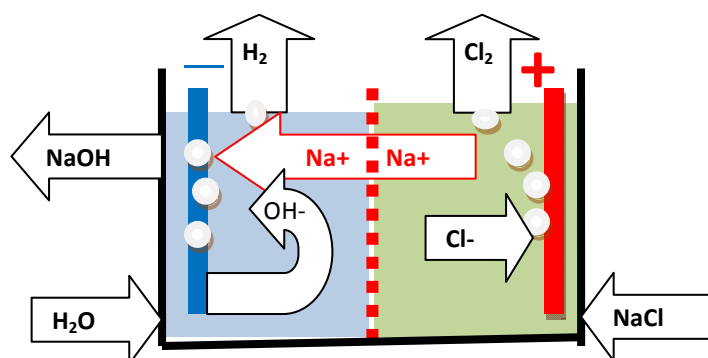
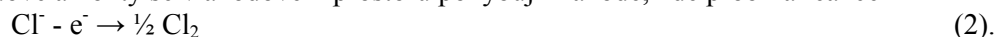
Většina existujících zařízení na výrobu chloru a NaOH byla instalována okolo roku 1970 se životností zařízení 40-60 let. Přestože spotřeba obou produktů stoupá o 2-3% ročně, nové kapacity se budují málo. Pobídkou pro změnu technologie není ani legislativa.

### □ Diafragmová elektrolýza roztoku chloridu sodného

Zde oddělíme prostory anody a katody porézní přepážkou – diafragmou, umožňující průchod iontů v elektrickém poli avšak omezující směšování kapalin mezi těmito prostory molekulárním pohybem – difuzí. V katodickém prostoru pak probíhá reakce



Chloridové anionty se v anodovém prostoru pohybují k anodě, kde probíhá reakce



Obr. 7.1. Princip diafragmové a membránové elektrolýzy NaCl

Roztok NaCl (solanka) se dodává do anodového prostoru. Sodíkové ionty migrují diafragmou do katodového prostoru. Zde dochází ke zvyšování koncentrace  $\text{Na}^+$  a  $\text{OH}^-$ . Diafragmou přesto difunduje i něco iontů  $\text{Cl}^-$ . Roztok z katodického prostoru, obsahující asi 10%hm. NaOH a 15%hm. NaCl se odtud odvádí, odpařováním se zahušťuje, při čemž přednostně krystalizuje chlorid, který se vrací do elektrolýzy a obohacený (obsah NaCl pod 1%) roztok hydroxidu (louh sodný) při odpařování

vody spojitě přejde na taveninu, která se nechává ochlazením ztuhnout do tvaru známých peciček nebo lupínků. Pokud se hydroxid používá k dalším výrobám, často se expeduje přímo tekutý koncentrovaný louh sodný v železných nádobách nebo potrubím.

Diafragmové elektrolýzéry mívají grafitovou anodu (vodivý materiál snášející chlor) a železnou katodu. Samotná diafragma se tradičně vyhotovovala jako vrstva asbestových vláken, což je karcinogenní materiál, jehož použití se dnes snažíme vyloučit. Nověji se užívá jiných tkanin a keramických materiálů, odolných současně vůči působení chloru, vodíku i louhu.



Obr. 7.2. Baterie membránových elektrolýzérů. Každý blok obsahuje asi 20 svislých membrán o ploše asi  $1 \times 1 \text{ m}$

### □ Membránová elektrolýza roztoku chloridu sodného

Nejnovější elektrolýzery pro výrobu NaOH jsou založeny na shodném principu jako diafragmové, diafragma je však nahrazena iontově selektivní membránou (např. tvořenou vrstvami, obsahujícími kyseliny perfluorokarboxylové a perfluorosulfonové).

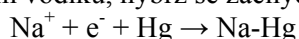


Obr. 7.3. Hala s membránovými elektrolýzery (Bayer)

Při správné funkci takovou membránou mohou procházet jen ionty  $\text{Na}^+$  a voda, takže vznikající hydroxid by již neměl obsahovat anionty  $\text{Cl}^-$ . Dobré membránové elektrolýzery produkují roztok, obsahující 32% NaOH a méně než 0,05% NaCl. Současný vývoj hledá dostatečně propustné a přitom chemicky a mechanicky odolné a levné materiály membrán.

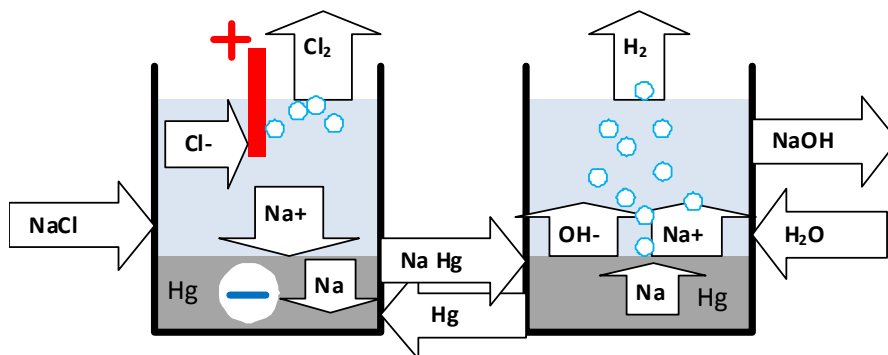
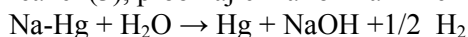
### □ Amalgámová elektrolýza roztoku chloridu sodného

Zvláštní chování vykazuje katoda z kapalné rtuť. Na této katodě je potlačena reakce (6) a reakcí (1) vznikající sodík není uvolněn do prostoru roztoku, kde by došlo k jeho oxidaci (3) s vývojem vodíku, nýbrž se zachycuje v elektricky nabitě rtuť.



Vzniká homogenní roztok či slitina Na-Hg; směsi kovů se rtuť alchymisté nazvali amalgám (latinsky amalgama).

Sodíkový amalgám se odvádí jako tekutý kov z elektrolýzery do rozkladné nádoby, v níž se uvádí do styku s vodou. Tentokrát není rtuť zapojena jako katoda, takže se z ní sodík zpět uvolňuje reakcí (3), probíhající na rozhraní mezi rtuť a vodou



Obr. 7.4. Amalgámová elektrolýza NaCl

Rtuť se vrací a roztok ve vodě obsahuje vedle kationtů  $\text{Na}^+$  pouze anionty  $\text{OH}^-$ , jeho odpařením se dostane velmi čistý hydroxid sodný, což bylo dlouho hlavním argumentem pro tento postup.

Rtuť by měla být inertní, avšak i nepatrným obsahem par rtuť je vznikající vodík pro některé účely (např. potravinářské) znehodnocen. I při pečlivé práci docházelo také k únikům rtuť. Území okolo starých amalgámových výroben má zpravidla půdu rtuť silně kontaminovanou. V současné době je v elektrolýzerech v Evropě stále ještě nasazeno kolem 12 000 t rtuť používané k výrobě chloru. Nejlepší zařízení ale dnes dosahují v ročním průměru celkové ztráty rtuť do vzduchu, vody a do produktu pod 0,5 g Hg na tunu chloru. Amalgámovým postupem se vyrábí chlor a hydroxid sodný dosud (2002) ve všech výrobnách ČR, dnes už za zachování přísných opatření. Předpokládá se, že v budoucnu by



Obr. 7.5. Hala s amalgámovými elektrolyzéry.  
Protože elektroda je tvořena hladinou rtuť, zabírají elektrolyzéry velkou podlahovou plochu.

měl být postupně nahrazen environmentálně přátelštější elektrolyzou membránovou, kterou se daří dnes získat téměř stejně čistý NaOH a mimořádně čistý vodík vhodný pro palivové články.

#### □ Elektrolýza vedoucí na chlornan, chlorečnan a chloristan sodný

Při výrobě NaOH dbáme na to, aby vznikající chlor odešel z prostoru elektrolyzéry co nejrychleji ve formě plynu. Jestliže nepoužijeme diafragmu a třeba užijeme i míchání, dostane se chlor i do styku s hydroxidem, čímž vzniká chlornan



**Chlornan sodný**, NaClO, je silné oxidační činidlo, uvolňující atomární kyslík, a je používáno např. pro bělení nebo desinfekci (Reakcí chloru s hydroxidem sodným jej vyrábějí v Bochemii pod názvem "SAVO").

Pokud zvýšíme napětí mezi elektrodami a teplotu na 70°C, můžeme v elektrolyzéry dosáhnout další oxidace chlornanu na chlorečnan



**Chlorečnan sodný**, NaClO<sub>3</sub>, se užívá pod českým obchodním názvem "TRAVEX" jako totální herbicid (hubí všechno rostlinstvo). Jako oxidovadlo je součástí zápalek a pyrotechnických směsí.

Další elektrolýza na platinové anodě může vést až k **chloristanu sodnému**, NaClO<sub>4</sub>, což je ještě účinnější oxidovadlo.

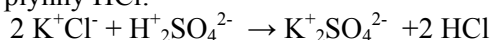
#### □ Draselné soli

Obecně jsou draselné sloučeniny méně užívané než sodné. Objem výroby KOH činí asi setinu produkce NaOH, kovového draslíku se vyrábí asi tisíckrát méně než sodíku.

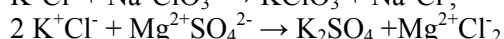
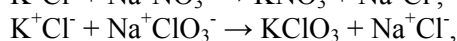
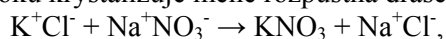
Hlavní surovinou pro přípravu sloučenin draslíku je rozpustný KCl, vyskytující se v krystalické formě (minerál sylvin) v podzemních nalezištích. Nebývá v tak vysoké čistotě jako NaCl, často je doprovázen také MgCl<sub>2</sub> a dalšími solemi a je nutno použít řady úpravnických a posléze chemických operací, pro získání kvalitnějšího KCl. Elektrolýzou se z něj, analogicky jako ze soli sodné, získá hydroxid draselný, KOH. To je nejběžnější výchozí látka pro kvalifikovanou chemii draslíku.

Některé draselné soli dostaneme také z vodného roztoku KCl a další látky na základě odlišných fyzikálně chemických vlastností:

- uniká plynný HCl:

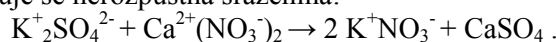


- z roztoku krystalizuje méně rozpustná draselná sůl:





- vylučuje se nerozpustná sraženina:



Draselné soli způsobují zbarvení plamene do slabě růžova, zatímco soli sodíku jasně žlutooranžově. Proto je např. chlorečnan draselný,  $\text{KClO}_3$ , používán jako oxidovadlo do pyrotechnických směsí tam, kde by sodík přehlušoval žádoucí barevné efekty.



## Pojmy k zapamatování

**Elektrolýza**

**Faradayova konstanta**

**Elektrolýza taveniny**

**Elektrolýza roztoku**

**Diafragmová elektrolýza**

**Membránová elektrolýza**

**Amalgám, amalgámová elektrolýza**

## 7.3. Chlor



**Čas ke studiu:** 1,5 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Diskutovat chemické použití chloru a jeho problémy v životním prostředí

Chlor je snadno zkapalnitelný plyn (normální bod varu  $-34^\circ\text{C}$ ), který se dá jako kapalný distribuovat a přečehovávat v nádobách z oceli. Stopy vlhkosti zvyšují jeho korozivitu, pro manipulace s vlhkým chlorem se stavějí aparáty z titanu. Je silným oxidačním činidlem, proto nesmí přijít do styku s hořlavinami. Chlor napadá buňky živočichů, rostlin i mikroorganismů, rychle poškozuje vlhké sliznice, takže práce s ním vyžaduje dodržování přísných bezpečnostních opatření.

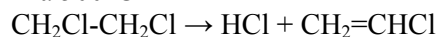
### □ Užití chloru

Chlor jako mocné oxidovadlo byl zprvu využíván jako **bělicí činidlo** v textilním a papírenském průmyslu. Jako razantní **desinfekční činidlo** pomohl zabránit epidemiím v městských aglomeracích, i když dnes se používají prostředky poněkud jemnější.

Za 1.světové války (1914-18) byl použit na Francouzsko-Německé a na Německo-Ruské frontě jako **bojový plyn**. Brzy byl pro tento účel nahrazen snáze manipulovatelnými kapalnými chlorovanými uhlovodíky (yperit, fosgen, lewisit).

Mezinárodními dohodami byly poté chemické zbraně zakázány a tento zákaz byl zcela respektován za 2. světové války (1939-45) a i v malých konfliktech byl obecně dodržován. Výjimkou byla válka Irák-Írán 1980-88, kde byly chemické zbraně nasazeny jak na frontě tak i proti vzpurnému kurdskému civilnímu obyvatelstvu.

Hlavní použití chloru je od té doby v organické chemii. Významným meziproduktem, který je kapalný a tudíž se snadno skladuje a dopravuje, je 1,2-dichloroethan, (jinak EDC, ethylendichlorid). Jeho zahřátím na  $500^\circ\text{C}$



se uvolní vinylchlorid = chlorethen (zkratkou VCM – vinylchloridový monomer).



Nejdůležitějším koncovým produktem je **polyvinylchlorid, PVC** (výroba asi 20 kg na osobu a rok)  
 $-\{ \text{CH}_2 - \text{CHCl} \}_n -$

do jehož přípravy jde dnes většina vyrobeného chloru. Běžně to je pevný termoplastický polymer s dobrou odolností proti chemickým činidlům a proti ohni.

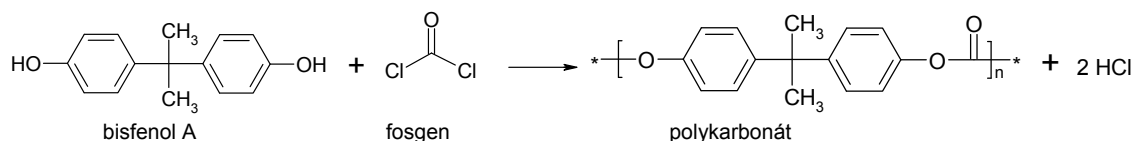
Firma IG Farben představila PVC v roce 1937 pod obchodní značkou "IGELIT". Tento název byl ve světě již dávno zapomenut. Pouze v češtině (a slovenštině) se označení igelit nevhodně vžilo jako obecný název pro všechny plastické folie, zatímco starší generace pojmenovávaly cokoliv ohebného a průsvitného ještě nešťastněji názvem "slída".

Působením některých esterů PVC bobtná, měkne nebo se dokonce rozpouští. Pomocí nabobtnání dibutylftalátem se z něj dá připravit měkký materiál. Z tuhého PVC se dnes vyrábějí například kanalizační trubky, stavební prvky (okenní rámy apod.) měkčené se používá jako podlahová krytina. Folie PVC s textilní maticí se používají jako plachty proti dešti. Námítkou proti používání PVC je problém jeho hoření (při požárech nebo při likvidaci odpadu), při kterém vzniká korozivní chlorovodík a při nevhodném teplotním režimu také stopová, leč významná množství látek typu PCB, PCDD apod. Správnými technologiemi je však dnes možno odpadní PVC recyklovat nebo energeticky využít bez ekologických rizik.

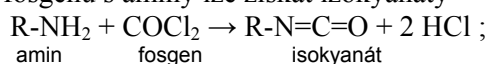
**Chlorkaučuk** je založen na monomeru chloropren  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$  a mezi elastomery má velmi dobrou chemickou odolnost. Chlorkaučukové nátěry jsou velmi kvalitní, avšak ustupuje se od nich, protože nesou nežádoucí stopové složky a jejich likvidace je problematická.

**Chlorované uhlovodíky** jsou zajímavá rozpouštědla (chloroform, trichlorethylen, atd) pro průmysl i pro koncové použití (odmašťování tkanin i kovových součástí, ředění nátěrových hmot), jsou nehořlavé a potlačují šíření plamene (tetrachlormethanové hasící přístroje, průmyslová hasiva). Byly používány jako chladiva; dnes jsou nahrazovány takovými fluorovanými uhlovodíky, které při úniku nenarušují ozónovou vrstvu.

**Fosgen**,  $\text{COCl}_2$  je plyn (bod varu  $8^\circ\text{C}$ ), který získal nechvalnou popularitu jako bojový plyn. Dnes do jeho přípravy jde asi 10 % produkce chloru a je to klíčový materiál pro syntézu polykarbonátů (průhledné panely a fólie, obalový materiál, CD disky apod.).

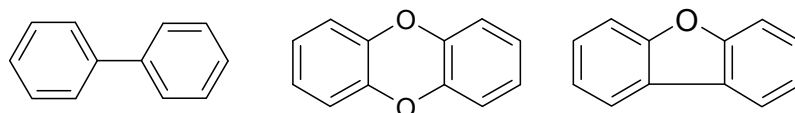


Reakcí fosgenu s aminy lze získat izokyanáty



diisokyanáty toluenu jsou nejdůležitější stavební jednotkou polyuretanů (izolační pěny, nátěrové hmoty, automobilní sedadla, molitan).

Vedle nechvalně známých bojových chemických látek byly vyvinuty chlorované organické sloučeniny, působící spíše na hubení nižších organismů: hmyzu (insekticidy) (DDT, HCH, atd), plevele (herbicidy), plísní a hub (fungicidy). Po ohromném rozmachu použití těchto přípravků v letech 1940-1960 se přistupovalo k jejich vyřazování, když se objevily jejich přímá i nepřímá (přes rozkladné produkty a potravinový řetěz) pozvolně dlouhodobé negativní účinky na přírodu a na lidskou populaci.



bifenyly

dibenzodioxin

dibenzofuran

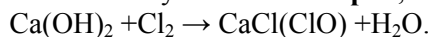
Tyto látky vícenásobně chlorované jsou označovány jako PCB, PCDD, PCDF

**Polychlorované bifenyly (PCB)** byly užívány jako výborné, trvanlivé transformátorové oleje a přísady do nátěrových hmot, dokud se nezjistilo jejich stopové a přitom silně rizikové usazování v živých organismech.

**PCDD/F** jsou polychlorované p-dibenzodioxiny a polychlorované p-dibenzofurany, krátce nazývané "**dioxiny**". Jsou rodinou 210 různých sloučenin. 17 z nich je extrémně toxických a nikdy

nebyly průmyslově vyráběny avšak nepatrně vznikají jako vedlejší produkty nejčastěji za středních teplot (300-800°C) z uhlíkatých látek oxidací (hořením) v přítomnosti sloučenin chloru.

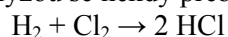
Z anorganických sloučenin chloru jsou významná oxidovadla chlornan sodný (u nás součást tekutých přípravků SAVO), užívaný pro desinfekci menších zdrojů vody chlorováním. Tradiční desinfekční činidlo bylo **chlorové vápno**, získané působením chloru na hašené vápno,



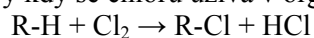
Chemicky to je z poloviny chlorid a z poloviny chlornan vápenatý.

## □ Chlorovodík

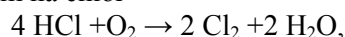
Chlorovodík rozpuštěný ve vodě, **kyselina chlorovodíková**, pod názvem **kyselina solná** se stal běžným činidlem v souvislosti s výrobou sody Leblancovým postupem. Rovněž při výrobě NaOH elektrolýzou se někdy přebytečný chlor spaloval s vodíkem za vzniku chlorovodíku. Reakce



má stejnou povahu jako reakce vodíku s kyslíkem. Dá se tedy vést jako hoření, směs plynů je výbušná. Od doby kdy se chloru užívá v organických chloracích

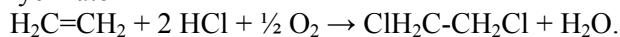


je chlorovodíku přebytek a spíše je zajímavá opačná reakce – rovnovážná oxidace chlorovodíku kyslíkem na chlor



která má významný výtěžek při vysoké teplotě. To byla také první významná výroba chloru (Deaconův proces 1868) a začátek masivního použití chloru a chlorového vápna k desinfekci.

Za použití vhodného katalyzátoru je možné spojit tuto reakci přímo s chlorací (oxychlorace) některých organických látek



Vinylchlorid také můžeme získávat adicí chlorovodíku na ethyn



takže nakonec lze všechny potřebný chlor i chlorovodík bezodpadově spotřebovat.

Kyselina chlorovodíková nemá oxidační účinek, hodí se proto dobře pro rozpuštění oxidovaných vrstev (okují) z oceli (takzvané odokujování) a pro moření kovů před dalšími povrchovými úpravami.

Lidské žaludeční šťávy obsahují až 0,15 mol/dm<sup>3</sup> HCl.

Většina kationtů (s výhradou Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>+</sup>) tvoří dobře rozpustné chloridy. Kyselina chlorovodíková tvoří i sloučeniny se zlatem, např. rozpustný **chlorid zlatitý**. Aby tato sloučenina vznikla, je nutno zlato současně energicky oxidovat kyselinou dusičnou. **Lučavka královská** je směsí obou kyselin. **Chlorid stříbrný** naproti tomu je mimořádně špatně rozpustný ve vodě, takže podobná reakce se stříbrem neprobíhá. Chlorid stříbrný je pozoruhodný i tím, že mění svou strukturu a barvu vlivem světelného záření, čehož se využívalo v klasické (dnes už málo běžné) černobílé fotografii.

## □ Chlor v životním prostředí

Elementární chlor je obvykle chápán jako látka zcela cizí životnímu prostředí. Nicméně rozkladem chloridů světelnými paprsky vzniká až 800 milionů tun elementárního chloru ročně přirozeně nad světovými oceány. Srovnáme s tím veškerou světovou výrobou 40 milionů tun chloru ročně. Nepatrný obsah chloru, vázaného v živočišné i rostlinné hmotě i v uhlí, způsobuje při spalovacích procesech v průmyslu a domácnostech emise asi 13 milionů tun chloru v různých sloučeninách.

Hnilobnými procesy nebo požáry jsou i v nedotčené přírodě produkovány ty nejproblematictější POP látky (persistentní organické polutanty) typu PCB, PCDD/F v měřitelných koncentracích, převyšujících dokonce některé limity dohodnuté pro průmysl. Sledování vzniku těchto látek a jejich pohybu v prostředí je obtížné, protože odhad jejich vzniku na celém světě je jen asi 200 kg/rok, z toho na vrub průmyslové činnosti připadá asi 50 kg/rok. Byly dosud popsány jen dvě akutní otravy PCDD/F s těžkým zdravotním poškozením dávkou asi 10<sup>-3</sup>g avšak počítá se že soustavná denní dávka již nad 10<sup>-10</sup>g pro člověka může mít dlouhodobě negativní účinky. Analytické stanovení těchto

množství je velmi obtížné. Největším zdrojem PCDD/F je spalování v přebytku kyslíku, přičemž hlavně jde o požáry stepí. Z lidských činností jsou to v první řadě lokální topeniště (rozvojový svět) a spalování drobného odpadu ze zahrad a domácností. Sloučeniny chloru jsou obsaženy v každém uhlí i biomateriálu a jakékoliv spalování s teplotou pod 800°C (což je běžné u malých topenišť) produkuje organické sloučeniny chloru. V součtu je daleko menším zdrojem emisí PCDD/F řízené spalování odpadů ve velkých spalovnách odpadu v průmyslových zemích. Veřejnosti většinou není známo, že jedním z hlavních průmyslových zdrojů PCDD/F je metalurgie železa i neželezných kovů. Vedle těchto zdrojů je medializovaný podíl výroby, užití a zneškodňování PVC téměř zanedbatelný.

Za války ve Vietnamu se pro znemožnění operací partyzánů u frontových linií rozprašovaly defolianty (látky likvidující rostlinstvo) typu Agent Orange (celkem asi 70 tisíc tun chlorovaných dioxinů, které nepatří k bilancovaným toxickým látkám); s nimi se ale v průběhu akcí trvajících asi 10 let dostalo jako stopová příměs do prostředí odhadem až 300 kg toxických složek.

Při chybném vedení některých výrobních procesů chlorovaných organických látek mohou vzniknout PCDD ve větším množství; rozsáhlý únik 1976 v severoitalském Sevesu vedl k mezinárodním dohodám (**Direktivy Seveso**) o zvýšení bezpečnosti chemických výrobních procesů a ochraně obyvatelstva v případě nehod. U nás menší havárie v Neratovicích zamořila dioxiny budovu, kterou se po 30 letech nepodařilo asanovat; po provizorním zazdění se zdá zatím být jediným řešením dostavění sarkofágu kolem celého objektu.

Chlor nadále zůstává významným desinfekčním činidlem při úpravě vodovodní vody (spotřeba asi 0,5 g/m<sup>3</sup>). Použití chloru pro bělení papíru a textilních vláken se zvolna omezuje; v ČR už chlor vyloučily z technologie všechny celulózky.

Lidskou činností však byly nahromaděny chlorované organické látky v neobyčejných koncentracích a množstvích, v dobách relativní bezstarostnosti bylo mnoho těchto látek rozptýleno v půdě i ve vodách. V současné době převažuje na straně veřejnosti až chorobný strach před chlorovanými látkami, techničtí odborníci si ukládají opatrnost a rizika intenzivně studují.



### Pojmy k zapamatování

Desinfekce, bělení

PVC

PCDD/F, PCB

Kyselina solná

Lučavka královská

Direktivy Seveso

### 7.4. Jiné elektrolýzy



**Čas ke studiu:** 1 hodina



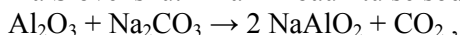
**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Doplnit seznam anorganických látek, připravovaných elektrolýzou
- Uvést kovy, získávané elektrolýzou

#### □ Elektrolýza hliníku

Vstupním materiálem pro elektrolýtickou výrobu hliníku je čistý oxid hlinitý Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Základní surovinou pro jeho výrobu je **bauxit**, červenohnědá hornina, obsahující asi 40 % dalších oxidů:

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Nejbližší ložisko bauxitu je v Maďarsku, nejbližší výroba hliníku je ve Žiaru nad Hronom na Slovensku. Žiháním bauxitu se sodou vznikne vodorozpustný hlinitan,



který se po vyloužení a filtraci získá jako vodný roztok a sycením  $\text{CO}_2$  za normální teploty proběhne zpětná reakce s vysrážením čistého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Červené alkalické kaly z tohoto procesu se staly zdrojem rozsáhlé ekologické katastrofy v roce 2010 v Maďarsku.

Redukce  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koksem není schůdná, protože Al při chladnutí zpětně odebere kyslík z  $\text{CO}_2$ . Proto se Al vyrábí elektrochemickou **katodickou redukcí** taveniny oxidu na katodě, tvořené roztaveným Al. Bod tání  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se snižuje na asi 800-900°C přidáním kryolitu  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Anoda je uhlíková a postupně ubývá elektrochemickou reakcí za vzniku CO. Anody se vyrábějí spečením kvalitního koksového prachu tmeleného smolou – destilačním zbytkem ze zpracování dehtu. Některé výroby hliníku dostávají elektrody průběžně za chodu, přičemž k vytvrzení dochází teplem od elektrolýtické vany. Výroba hliníku je energeticky velmi náročná, elektrické napětí je 5,5-7 V, spotřeba energie je tedy asi 20 kWh na kg hliníku, přičemž elektrický příkon kryje vedle samotné elektrolýzy také ohřev vsádky.

### □ Elektrolýza mědi

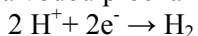
Měď jako poměrně ušlechtilý kov se nachází občas i v přírodě v ryzím stavu. Ze sloučenin se dá řadou různých metalurgických postupů poměrně snadno redukovat. Elektrolýza mědi se používá hlavně k jejímu přečištění. Elektrolytem je roztok **modré skalice**  $\text{CuSO}_4$ , ubývající anoda je ze surové mědi, na katodě se poměrně nízkým napětím (2 V) vylučuje velmi čisté Cu.

### □ Galvanické pokovování

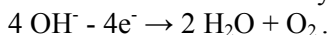
Elektrolýzou je možno z rozpuštěných solí vyloučit kov na katodě tvořené kovovým výrobkem nebo poloproduktem. To je samozřejmě zajímavé tehdy když vytvoříme povrch příznivějších vlastností. Mnohdy jde především o zajímavý vzhled, většinou jde o ochranu před korozí při pokrytí ušlechtilějším kovem (chromování, niklování). Může také jít o ochranu obětovaným méně ušlechtilým kovem, jako je kadmiování. S pomocí elektrolýzy je také možno vytvářet elektricky aktivní vrstvy elektrosoučástí. Při pokovování je nutno dodržet vhodné elektrické napětí a pracovat s pomocnými látkami, které zajistí vytvoření pevné kompaktní vrstvy. Pro dobré spojení s podkladem se kombinuje někdy pokovení vrstvami různých kovů, např. poměďování jako základní vrstva pod chrom.

### □ Elektrolýza vody

Klasickým příkladem elektrolýzy je elektrolýtický rozklad vody na kyslík a vodík. Je známo, že k vodě je třeba pro zvýšení elektrické vodivosti rozpustit vhodnou iontovou látku, aby vůbec mohla elektřina vodou procházet. Na katodě se při tom vylučuje **vodík**



a **anodickou oxidací** vzniká z vody **kyslík**

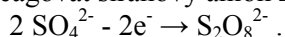


Pro přípravu vodíku se nejčastěji užívá jako pomocný elektrolyt roztok KOH. Použití kyseliny je také možné. Pochopitelně musíme volit stabilní, netěkavou kyselinu, aby neodcházela se vznikajícími plyny. Mohla by to být  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ale v technologiích přípravy vodíku a kyslíku se jí vyhýbáme, protože její elektrolýza může vést i k dalším produktům.

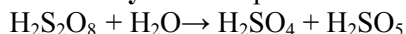
*Co se stane, když na elektrody zavedeme střídavé napětí?*

### □ Elektrolýza kyseliny sírové

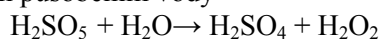
Pokud se použije k elektrolýze koncentrovanější  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (více než 2 mol/dm<sup>3</sup>), pak na platinové anodě začne reagovat síranový anion za vzniku peroxodisíranu podle schématu



**Peroxodisírová kyselina** se potom rozkládá vodou nejprve na **peroxomonosírovou kyselinu**



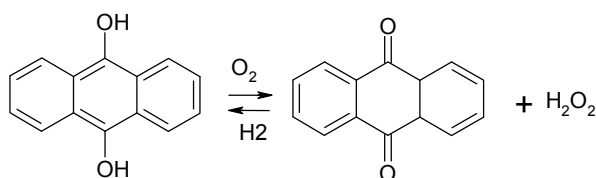
a dalším působením vody



vzniká **peroxid vodíku**.

### □ Peroxid vodíku

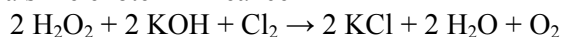
Vedle elektrolytické výroby  $\text{H}_2\text{O}_2$  existuje i oxidace vody kyslíkem, přenášeným z tlakového vzduchu prostřednictvím rozpuštěného anthrachinonu, který se pak zpětně redukuje vodíkem na Palladiovém katalyzátoru.



Peroxid vodíku se zpravidla dodává jako vodný roztok. Je to nestálá sloučenina, v zásaditém prostředí uvolňuje reaktivní radikál atomárního kyslíku, takže se používá jako účinné oxidační činidlo. V poslední době roste snaha vytěsnit kyslíkem z peroxidu dosavadní použití chloru v procesech dezinfekce (zejména vody) a bělení (papíru, textilu). Výborně lze peroxid skladovat ve formě **peroxohydrátu uhličitanu sodného**, což je snadno vyrobitelná krystalická látka o složení  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ . Ta se ve velké míře používá jako bělicí prostředek přimíchávaný do pracích prášků. Jejím rozpuštěním ve vodě vznikne reaktivní peroxid vodíku v zásaditém prostředí. Podobnou funkci má **peroxohydrát boritanu sodného**.

Uvolňování radikálů z peroxidických sloučenin se využívá také při iniciaci nebo obráceně při inhibici některých reakcí, například radikálových polymerací.

Rychlá a silně exotermní reakce



generuje vodní páru, čehož se využívá v raketové technice, při pohonu torpéd a rychlých úhybných manévřů ponorek. Současně uvolňovaný kyslík je excitovaný na tak vysokou energetickou hladinu ("delta kyslík") že se jím dá budít laserové záření.



### Pojmy k zapamatování

**Anodická oxidace**

**Katodická redukce**

## 8. ŽELEZO A OCEL

### 8.1. Výroba železa



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vyjmenovat nejdůležitější sirné látky v přírodě a osvětlit jejich význam
- Popsat vysokou pec
- Pojmenovat a vysvětlit hlavní proudy surovin a produktů vysoké pece

**Železo** je jedním z prvků, hojně se vyskytujícím v zemské kůře (4,7 %) a ještě hojněji v jádru Země. Jako ryzí kov se nalezne jen výjimečně ve formě meteorického železa. Většina výskytu je v oxidických **železných rudách** různé čistoty. Nej kvalitnější surovinou bývá **magnetovec**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , **krevel (hematit)**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dále hydratované oxidy – **hnědel (limonit)**  $(\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O})$ . Zajímavou surovinou je i **ocelek (siderit)**  $\text{FeCO}_3$ . I malé množství železa v horninách a zeminách se projevuje načervenalým zabarvením, které se zvýrazní žiháním a dává charakteristickou barvu cihlářským a keramickým výrobkům. Dostupnost železa, získávaného redukcí rud, znamenalo zásadní změny ve stylu života a proto se podle něj datují historické epochy: začátek doby železné se klade asi od doby 700 let před našim letopočtem.

Předcházející doba bronzová (slitiny Cu a Sn) se rozvinula ve střední Evropě o tisíc let dříve, ale na Blízkém Východě asi o tři tisíciletí dříve. Předkolumbovská Amerika železo neznala a ochotně je vyměňovala s dobyteli za zlato. Grónští Eskymáci vyráběli nástroje z obrovského meteoritu, dokud nebyl odcizen pro newyorské muzeum.

V ČR se chudé železné rudy vyskytují na mnoha místech. Avšak v současné době se zde netěží ani ty kvalitnější železné rudy v malých lokalitách v Podyjí a v Krušných horách.

Železo se vyrábí hlavně jako základ pevných konstrukčních materiálů nazývaných **oceli**. Průmyslová chemie železa se zabývá téměř výhradně redukčními a oxidačními procesy výroby oceli a oxidačními procesy koroze.

#### □ Redukce železné rudy

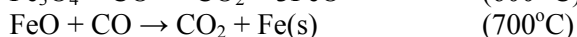
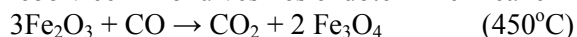
Do historické železářské pece se vsazovala železná ruda a dřevěné uhlí. Dmýcháním vzduchu se vyvíjelo teplo hořením



ale při vzniklé vysoké teplotě neprobíhá exotermní reakce do rovnováhy, produktem je jen oxid uhelnatý (podobně jako při hoření síry nevzniká za vysokých teplot oxid sírový)



Oxid uhelnatý je rozhodujícím redukčním činidlem a reakce podle složení výchozí vsádky probíhají jedním nebo více z kroků vesměs endotermních reakcí



Při těchto teplotách vzniká v pevném skupenství porézní "**železná houba**".

Železná houba obsahuje vměstky nečistot z rudy. Mechanickým kováním za tepla (ručně, nebo později v hamrech, poháněných vodním kolem) se vytvářelo kompaktní železo kovového vzhledu. Ohřevem železa v rozpáleném uhlí se měnily i vlastnosti jeho povrchu, který se stával tvrdším. Dnes to jsme schopni vysvětlit tvorbou krystalických struktur, obsahujících vedle atomů železa také uhlík, případně sloučeniny těchto prvků (karbid železa). Vzniká slitina vyšších užitných vlastností, nazývaná **ocel**. Je typickou vlastností slitin, že mívají



nižší bod tání a vyšší tvrdost. Ostatně předchůdcem oceli byl první uměle připravený konstrukční materiál bronz, který byl pro výrobu nástrojů podstatně vhodnější, než dříve známé jeho složky Cu, Sn, nebo čisté Au, Ag.

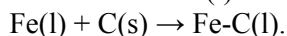
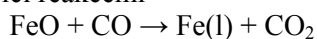
Podají-li se dosáhnout v železářské píce vyšší teploty než 1150°C, vzniká přímo **roztavená směs**, obsahující 2 až 6% uhlíku (všimněme si i zde, že směs látek má podstatně nižší bod tání než látky čisté – bod tání samotného železa je až 1535°C). Ztuhnutím této taveniny vzniká **litina**, křehké "špatné železo", nepoužitelné pro výrobu nástrojů.

Ve staré Číně se z litiny vyráběly dekorační předměty. Ve středověku našla případně vzniklá litina uplatnění při výrobě dělových koulí.

S vynálezem koksu (1766) přestala být výroba železa (a také např. skla) vázána na oblasti lesů, poskytujících dřevěné uhlí a zároveň se snáze dosahovalo vyšší teploty. Došlo ke koncentraci výroby železa do **vysokých pecí** a k zániku malých pecí, kterých bylo do té doby např. na území českých zemí asi 200. Přitom produkce oceli na osobu a rok vzrostla u nás ze zlomku kilogramu na počátku 19.století na současných asi 600 kg.

### □ Vysoká pec

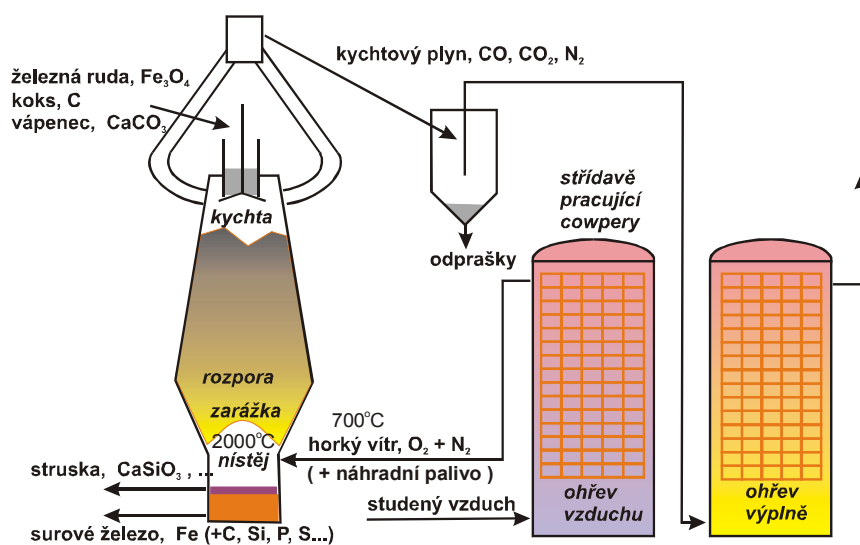
Vysoké pece jsou chemické reaktory, do kterých jdou tři hlavní proudy: **koks** (zdroj uhlíku), **železná ruda** (zde ji pro jednoduchost budeme reprezentovat už jen jako FeO) a **vzduch** (přinášející O<sub>2</sub>). Pevné kusové suroviny se dávkuje shora. Tvar vysoké pece s **šachtou** - rozbíhajícím se kuželem v horní části zabraňuje klenbování vsádky. Obráceně tvarovaná dolní část – **zarážka** – naopak klenbu fungující jako rošt vytváří. Tato klenba se zvolna sesouvá když koks odhořívá, ruda se rozkládá a odtéká železo a struska. Pod tuto vrstvu se vhání **horký vzduch** – tzv. "**vitr**", který slouží k ohřevu vsádky nad 1500°C a k vytvoření oxidu uhelnatého reakcemi, uvedenými již dříve. Hlavním produktem je roztavené železo s velkým obsahem uhlíku, vznikající reakcemi



Železo, vypouštěné z vysoké pece se buďto nechá ztuhnout do "housek" (pig iron) ekonomičtější je rovnou tekuté převézt k dalšímu ocelářskému zpracování ve speciálních cisternových vagónech ("torpedo").



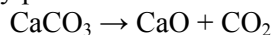
Obr. 8.1. Vysoká pec v pozadí, zprava k ní vede výťah na kusové suroviny, vepředu 4 cowperry pro



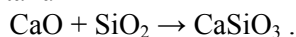
Obr. 8.2. Schéma vysoké pece

### □ Vedlejší vstupní a výstupní proudy

Technologicky důležité jsou i další proudy, které přímo s reakcemi železa nemají souvislost. Vždy se přidává shora rovněž **vápenec**, který slouží k zachycení některých minerálních složek do spodem odváděné tekuté **strusky**. Z vápence se za tepla uvolní oxid uhličitý a vznikne reaktivní vápenný prach



a ten reaguje především s oxidem křemičitým, přítomným často v rudách, na taveninu struskotvorného křemičitanu



Do strusky se může také do jisté míry zachycovat fosfor a síra, jak ukážeme později. Vysokopecní struska se dá velkou měrou zužitkovat pro výrobu cementu, jinak se také z ní vytváří ochlazením vodou kamenivo vhodné velikosti, použitelné při inženýrských stavbách (silnice apod.).

Odcházející plyn obsahuje vedle dusíku ze vzduchu hlavně oxid uhličitý a uhelnatý a unáší řadu prachových částic. Nazývá se **kychtový plyn**. Po odloučení prachu se jeho zjevné i spalné teplo použije k ohřátí keramické výplně v zařízeních označovaných kaupry (Cowper stoves). Po vyhřátí se kauprem prohání **vzduch** (vítr) pro vysokou pec, který se vyhřeje asi na 700°C. Přebytný kychtový plyn se použije jako nízkovýhřevné palivo.

Moderní vysoká pec využívá jen takové množství kvalitního koksu, které je nezbytné pro vytvoření pohyblivé vrstvy sesouvajícího se kusového materiálu. Pro dodání tepla a pro redukci se tak využívají méně hodnotná **náhradní paliva**, vháněná zespolu společně s větrem **výfučnými**. Může to být prachové uhlí, topný olej nebo plyn, ale i různé sekundární suroviny jako odpadní plasty apod.



### Pojmy k zapamatování

**Železné rudy**

**Přímá redukce, železná houba**

**Litina**

**Vysoká pec**

**Surové železo, struska, kychtové plyny**

**Kychta, vítr, výfučny, odpich**

## 8.2. Výroba oceli – zkujňování (sekundární metalurgie)



**Čas ke studiu:** 2 hodiny

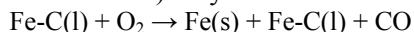


**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

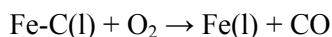
- Znat chemické principy oduhličení a odstranění P, Si a S z oceli
- Vysvětlit způsob uvádění oceli do styku s kyslíkem a vápnem argonem
- Vysvětlit použití argonu a vakua
- Popsat korozi a metody ochrany oceli proti ní

Surové železo z vysoké pece obsahuje 2 až 6% uhlíku a ochlazením vzniká litina s omezenou technickou použitelností. Proto se hledaly cesty, jak přeměnit litinu na kujné železo – ocel, jakou produkovaly staré technologie. Dnes víme, že základním krokem je **oduhlíčení**.

V roce 1784 objevil Henry Cort proces nazývaný česky "pudlování" (anglicky puddle = louže). Při míchání roztaveného železa v mělké pánvi na vzduchu se vylučovaly z lázně tuhé kousky kujného železa, které se vyťahovaly a dále kovářsky zpracovávaly. Dnes už chápeme princip tohoto procesu jako přednostní oxidaci uhlíku ze směsi, při čemž se vylučuje z taveniny čistší kujná ocel (s méně než 2% uhlíku) o vyšším bodu tuhnutí, než má litina

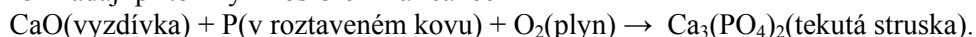


S rozvojem chemie na počátku 19. století byla vysvětlena úloha uhlíku v oceli a v roce 1856 patentoval anglický vynálezce Bessemer (později Sir Henry) zařízení nazvané **konvertor**, nádobu s žáruvzdornou vyzdívkou, do které se zaváděl dvojitým dnem stlačený vzduch. Zde se velmi rychle – během několika minut vypálil prakticky všechen přítomný uhlík a zbyla nízkouhlíkatá ocel, kterou bylo možno odlévat do forem.



Při tom ztráty propalem železa se dají udržet pod 10%. Šťastnou náhodou Bessemer použil ke svým experimentům kvalitní švédskou rudu. Zakrátko se ukázalo, že železo z většiny rud anglických, francouzských, německých, belgických a dalších ani po ošetření v konvertoru nedala dobrou ocel. Chemickou podstatu problému jako vlivu fosforu vystihli v roce 1875 Thomas s Gilchristem.

Řešením pro **odfosforořování** je použití „zásadité“ vyzdívky konvertoru magnezitickými nebo dolomitickými materiály (oproti původně užívaným „kyselým“ křemenným vyzdívkám). Ty se pomalu rozkládají přítomným fosforem za reakce

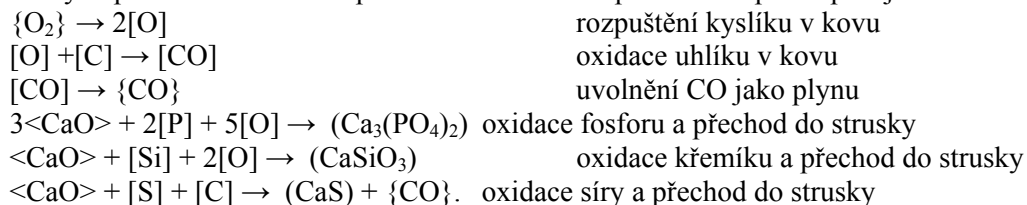


Rozemletá struska se stala tehdy významným fosforečným hnojivem (Thomasova moučka), byť často obsahujícím další nevhodné stopové prvky. Zásaditá vyzdívka se projevila i dalšími reakcemi s přítomnými složkami.

V metalurgické konvenci se zápisy reakcí zjednodušují označením jednotlivých fází různými typy závorek, např.:

[kov] ; (struska) ; {plyn} ; <nekov >.

Reakce běžných příměsí v zásaditém prostředí ocelářského procesu lze pak zapsat jako



Kombinace zkušeností s pudlováním a konvertory vedla k zavedení martinských pecí (C.W. Siemens a P.E. Martin, 1864) s mělkými pánvemi, kde se udržovala vysoká teplota spalnými plyny a jako oxidovadlo působil i CO<sub>2</sub> z těchto plynů. Rovněž se přešlo na zásadité vyzdívky a později i na přímé přispívání CaO k tavenině. Teprve tyto postupy dovolily produkovat velké množství oceli se stálým složením, což se projevilo v rozvoji železnic, ve stavbě velkých ocelových konstrukcí (mosty, Eiffelova věž), ve vývoji zbraní a tlakových nádob a obecně vedlo k bouřlivému technickému vývoji. Tím, že se v martinské peci na rozdíl od konvertorů topí, je možno přidávat do vsádky vedle tekutého železa z vysoké pece ve větším množství také **šrot**.

### □ Moderní ocelárna, kyslíkový proces

Více než 50 let se principy výroby oceli prakticky neměnily. Zásadní novinkou, která se objevila v roce 1952,



Obr.8.3. Muzejní exponát LD konvertoru

byl **kyslíkový konvertor** LD (firma Linz Donawitz) spuštěný u Leobenu podle návrhu švýcarského prof. Durrera. Prokázalo se, že náklady na výrobu čistého kyslíku se zaplatí tím, že nedochází k zbytečnému odvodu tepla z konvertoru balastním dusíkem ze vzduchu a tím, že v nepřítomnosti dusíku je omezena tvorba křehkých nitridů. Reakce probíhají s kyslíkem rychleji a podíl zpětně zoxidovaného železa je menší. V průběhu dalších 40 let byly martinské pece z oceláren zcela vyřazeny a kyslíkový proces převládl. Současně se **stlačeným kyslíkem**, vháněným do tekuté oceli rychlostí řádově ve stovkách m/s (i nadzvukovou) se zpravidla přivádí i **práškové vápno**, které vstupuje do reakce s fosforem, křemíkem a sírou. Tím se šetří rozpouštění zásadité vyzdívky a prodlužuje počet pracovních cyklů do její výměny. Dnes se používá několik typických uspořádání aparátů, lišících se podle toho zda se kyslík žene proti hladině oceli, nebo se vhání trubicí, spuštěnou pod hladinu nebo se vhání trubicí přes dno jako do klasického konvertoru.

#### □ Argon a vakuum

Existence výroby kyslíku, napojené na ocelárnu, umožnila zabránit zpětné oxidaci oceli použitím dostupného argonu jako inertního plynu. Na rozdíl od dusíku, argon je nereaktivní i při vysoké teplotě. Probublávání argonem vyplavuje z oceli i ostatní rozpuštěné plyny, zejména oxid uhelnatý a vodík. Dokonalého odplynění se dá dosáhnout následnou evakuací oceli, což se rovněž v moderní výrobě provádí. Tak se může dostat ocel, která je téměř chemicky čisté železo a přísady jiných kovů dojít k surovině pro speciální materiály. Přísady niklu, chromu, manganu, vanadu, molybdenu, mědi, hliníku a dalších kovů mohou, v souhrně s postupem zpracování, zajistit zvláštní mechanické nebo chemické vlastnosti (korozivzdorná ocel, nástrojová ocel, žáruvzdorná ocel, atd.).

#### □ Recyklace, železný šrot, environmentální problémy

Postupem času se množství vráceného šrotu zvětšovalo a v současné době do výroby oceli vstupuje již přes 60% železa z recyklovaného materiálu. Je to ovšem materiál nerovnoměrného složení. Dostávají se tam náhodně i další žádoucí (Ni, Cr, Mn...) i nežádoucí (Zn, Pb, Cd, Cu...) neželezné kovy a slitiny, i když zpravidla s nižším podílem C, P, Si než má surové železo.

Řada oceláren už je nezávislá na vysoké peci a při tavení vsádky spotřebovává méně kyslíku. Avšak je odkázána na poněkud dražší ohřev vsádky elektrickým obloukem (mohli bychom to pak přiřadit k elektrotermickým technologiím). Typické napětí 400-1000V, příkony až 100 MW.

Struska z ocelárny se dá použít k výrobě cementu, podobně jako vysokopecní struska.

Plyn z ocelárny je bohatý, energeticky využitelný oxid uhelnatý. Problémem je však, že s plynem při teplotách nad 1700°C (a místně při elektrickém ohřevu i podstatně vyšších) unikají těkavé látky, vznikající z příměsí šrotu. Tyto látky se při chladnutí vylučují jako aerosol a je nutno je odchytnout, protože obsahují v kolísavém množství i reaktivní sloučeniny prvků jako Zn, Pb, Cd, Cu a náhodně i dalších. Odchycený prach se zatím ukládá na zvláštní skládky, protože je nebezpečný avšak potenciálně by to mohl být využit jako druhotná surovina.

#### □ Přímá redukce železné rudy

Jakmile připustíme, že hlavním krokem výroby oceli je sekundární metalurgie, můžeme upustit od vysokopecní výroby surového železa. Vsázkou ocelářského procesu totiž může být stejně dobře houbovitě železo, ze kterého vycházeli dávnověcí kováři. Přímá redukce železné rudy by se plyným redukčním činidlem dala provádět za podstatně nižší teploty bez použití koksu. (Pozor na terminologickou dvojznačnost: chemici někdy označují jako přímou

redukcí naopak reakci oxidu s pevným uhlíkem za vysoké teploty!) Vhodným redukčním činidlem je např. oxid uhelnatý nebo vodík. Jejich směs se dá snadno připravit mimo prostor redukční pece pyrolýzou uhlí, častěji se však vychází ze zemního plynu. Přímá redukce železné rudy plyny se dá uskutečnit např. v sesuvném loži šachtové pece nebo v šikmé rotační peci. Produktem jsou vyredukované kusy železné houby neobsahující prakticky uhlík. K přechodu od vysokých pecí k přímé redukci plyny v budoucnu zvolna dojde. Zatím tomu brání tradice, a neochota odstavit drahé staré hutě a investovat do nových provozů. Pochyby však vzbuzuje i následný menší podíl vstupní suroviny ve formě tekutého železa s vysokým obsahem uhlíku, což zase nutí ocelárnu používat k udržení vysoké teploty procesu elektrický obloukový ohřev, takže ekonomika závisí i na dalších cenových relacích.

### □ Kontinuální lití

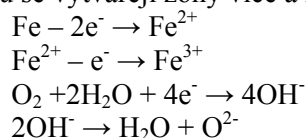
Ocel z konvertorů i martinských pecí obsahovala bublinky plynu a částice strusky, které se místy objevily v odlitých ingotech. Ingoty však byly vždy podrobovány mnohonásobnému tváření při válcování na profilovou ocel a na plechy, při čemž se cizorodé částice částečně dostaly na povrch a odstranily. Avšak kvalitně připravená ocel se dá přímo odlévat do tvaru výrobku a v posledních desetiletích začíná převažovat technologie kontinuálního lití do tvaru nekončitých desek nebo jednoduchých profilů. Princip je dlouho znám z výroby tabulového skla nebo plastových folií a profilů. Zatímco však chladnoucí sklo a plasty se pohodlně tvarují v polotekutém stavu, ocel přechází ze stavu nízkoviskozní taveniny skokově do pevného skupenství. Vyladění tepelného režimu krystalizace oceli tak, aby se rychle a bezpečně vytvořila chlazením pevná kůra, je poměrně náročné a zatím se daří jen u masivnějších profilů. I tak však úspory na dalším tváření jsou podstatné takže kontinuálním litím se dnes připravuje již přes 80% oceli. Dá se předpokládat, že se technologie "kontiliti" bude dále zjemňovat.

### □ Ocel jako materiál

Vlastnosti materiálů závisejí nejen na chemickém složení, ale i na vnitřní struktuře, která se vytváří v závislosti na historii teploty a na rychlosti šíření tepla a difuze. U železných materiálů – ocelí – se zpravidla záměrně vytvářejí odlišné struktury na povrchu a uvnitř výrobku. Běžné je například nauhličování nebo nitridování, kterým na povrchu hotového výrobku vznikají velmi tvrdé, byť křehké, vrstvy karbidu nebo nitridu železa, a vnitřní měkkí ocel zajišťuje houževnatost výrobku. Vzniku žádoucí krystalové struktury oceli se dá dosáhnout např. dlouhodobým ohřevem (popouštění) a následným chlazením (kalení) s vhodně naprogramovanou rychlostí. Samozřejmě se dá v širokém rozmezí měnit mechanická, tepelná i chemická odolnost legováním ocelí přísadami dalších kovů.

### □ Koroze oceli

Podstatou koroze železných povrchů je vytváření **rzi**, což jsou hydratované oxidy typu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Pro průběh koroze je tedy nutná současná přítomnost **vody a kyslíku**. Na povrchu se vytvářejí zóny více a méně oxidované, vytvářející elektrický článek.



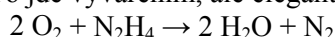
Protože hydratované oxidy železité (rez) jsou pórézní, reakce se jejich vytvořením nezastaví (jako se stane třeba při oxidaci hliníku za vzniku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Nebezpečí koroze roste v místech, kde se stýkají dva kovy o různých vlastnostech, například v okolí svárů, ale i u původně stejnorodé slitiny, podrobené v různých místech odlišné tepelné historii (např. přezíhnutí). Po jistou dobu ochrání před korozí i udržení hladkého povrchu oceli, vyrovnaného mořením, zejména, udržujeme-li na něm vrstvičku tuku.



Dlouhodobější ochrana před korozi záleží obvykle v pokrytí povrchu **nátěrovou hmotou** nebo asfaltem nebo plastem (zábrana přístupu vlhkosti). Při proniknutí vlhkosti pod narušený nátěr se i tam vytvoří **elektrický člunek**, a vznikající objemná rez začne nátěr dále rozrušovat. Jinou ochranou je **pokovení ušlechtilějším kovem** (niklování, chromování, poměďování), což se provádí **galvanizací**, při které ocel je zapojena jako katoda a ušlechtilý kov se na ní vylučuje redukcí z vhodné soli.

Jedním z účinných postupů je použití **obětované anody**: výrobek se pokryje vrstvou méně ušlechtilého kovu, který oxiduje přednostně a pomaleji. Při **žárovém pokovení** se ocelový výrobek namáčí do roztaveného kovu (zinkování a cínování), elektrolyticky se např. kadmíje **Anodická ochrana** se také dá zajistit elektrickým spojením s tělesem z méně ušlechtilého kovu – například kolem zakopaného potrubí se vede pás zinku, nebo do ocelové nádrže se umístí tyč z horčíkové slitiny.

U potrubí, v nichž obíhá v uzavřeném okruhu voda (součásti elektrárenských kotlů, výměníků topných sestav, okruhů ústředního topení, atd.) je výhodné co možno snížit koncentraci kyslíku ve vodě. To jde vyvařením, ale elegantním způsobem lze využít redukcí hydrazinem



Zásadní chyby se dopouštějí ti, kdo zbytečně vyměňují v uzavřených topných soustavách "špinavou vodu", která už je v jakési rovnováze s materiálem zařízení a má nižší obsah rozpuštěného kyslíku, za novou vodu, která je z hlediska koroze "hladová".

Nejlepší ochranou proti korozi je legování oceli příměsí kovů, korozi vzdorujících: niklem, chromem, mědí, křemíkem. Přítomnost jejich pasivovaných atomů na povrchu kovu zabraňuje vytváření trvalých elektrických článků – vznikají **nerozavějící oceli**. Běžné nerezové oceli potravinářské (nádoby, hrnce, přístroje) obsahují vedle železa jen asi 20% niklu a 10% chromu a tudíž snesou jen krátkodobě mírně kyselé nebo zásadité prostředí při nepřilíš vysokých teplotách. Pro horké oxidující kyseliny a jiné náročné aplikace se používá nerezová ocel, která již obsahuje jen nepatrné množství (pod 5%) Fe a je složena převážně z niklu (60-80%), kobaltu, chromu, a dalších speciálních kovů. Kromě ceny surovin jsou ale nepříjemné ještě některé další vlastnosti legovaných ocelí: jako všechny slitiny mají výrazně nižší tepelnou i elektrickou vodivost, hůře se obrábí (vrtání, soustružení, frézování, broušení) a hůře se svařují.



## Pojmy k zapamatování

### Základní

## 8.3. Sloučeniny železa



**Čas ke studiu:** 0,5 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Znat chemicky zajímavé sloučeniny železa

Síran železnatý (zelená skalice  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a chlorid železnatý ( $\text{FeCl}_2$ ) vznikají ve velkém množství při povrchové úpravě oceli (odokujování, moření), jehož cílem je odstranit z výrobků nebo polotovarů pomocí kyselin  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{HCl}$  zoxidované povrchové odštěpky, tzv. **okuje** a připravit výrobek nebo polotovar k povrchové úpravě pokovením nebo nátěrem. Zelená skalice je nejběžnější surovinou pro přípravu dalších sloučenin železa. Vzniká také jako vedlejší produkt rozkladu ilmenitu při výrobě titanové běloby.



Oxidací přecházejí nazelenalé roztoky solí železnatých na žluté roztoky solí železitých, které se snadno v zásaditém prostředí hydrolyzují za vzniku objemných rezavých sraženin. Toho se užívá k vytváření vločkového mraku při čiření vody.

Vypražením solí lze dostat například oxidy železité, použitelné jako **pigment** železitá **červeň**,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (výroba v Přerově). Běžným pigmentem je i oxid železnatý ve formě  $\text{Fe}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , což je tmavěžlutý **okr** a další klasický přírodní pigment je železitá **čerň**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , stejného vzorce jako magnetovec. Tyto sloučeniny se významně podílejí na zbarvení některých hornin a půdy.

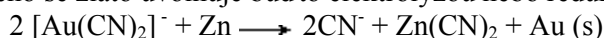
S hydrolyzou železitých solí jsme se také setkali při odželezování vody a při vytváření vločkového mraku.

I malý obsah železa způsobuje výrazné zbarvení skla do zelena ( $\text{Fe}^{2+}$ ) nebo do hněda ( $\text{Fe}^{3+}$ ) což známe nejen z pivních a vinných lahví, ale i z laboratorních lahví pro vzorky nesnášející světlo.

Při těžbě zlata loužením vytváří zlato s kyanidem sodným nebo draselným nestálý vodorozpustný komplex



ze kterého se zlato uvolňuje buďto elektrolýzou nebo redukcí zinkem



Vzhledem k mimořádné jedovatosti kyanidu musí být dodržována velmi přísná technologická kázeň. V tomto procesu je přítomnost sloučenin železa nežádoucí, neboť s ním se kyanid pevně váže např. do **ferrokyanidu**  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  a **ferrikyjanidu**  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  draselného. Tyto látky, známé jako žlutá a červená krevní sůl, získávali alchymisté pražením krve s menším nebo větším přívodem vzduchu. Jedovatost těchto komplexů je podstatně menší; používaly se jako základ výroby pigmentů např. berlínské modři složené z  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  a  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Díky poměrně snadnému přechodu mezi oxidačními stupni 0 – 2 – 3 slouží železo a jeho sloučeniny také jako **katalyzátory** pro některé oxidačně redukční procesy (syntéza amoniaku, konverze vodního plynu, Fischer-Tropschova syntéza).

Při přenosu kyslíku pomocí červeného krevního barviva **hemoglobinu**, obsahujícího železo nejde o oxidačně redukční reakci, ale jde o slabou koordinační vazbu molekuly  $\text{O}_2$  k centrálnímu atomu  $\text{Fe}^{2+}$  v organické molekule hemoglobinu. Okysličená tepenná krev, obsahující oxyhemoglobin, je světlá, navracená krev žilní je tmavší. Vdechnutý oxid uhelnatý vytváří podstatně pevnější karboxyhemoglobin, čímž vyřazuje krvinky z činnosti. Nežádoucí oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  v molekule hemoglobinu na  $\text{Fe}^{3+}$  (modrý methemoglobin) brání enzymatický proces, který ale není dobře vyvinut u kojenců, a je zvláště blokován přítomností dusitanů. Voda pro kojence musí proto mít mimořádně nízký obsah dusičnanů a nevhodná je i zelenina nadměrně hnojená N-hnojivý, neboť z těchto zdrojů dusitany v oxidačně-redukčním prostředí krve vznikají. Zvýšený vznik methemoglobinu se projeví modráním a dýchacími potížemi.

Organismus doplňuje železo především masitou stravou a semeny rostlin (luštěninami, zrním a ořechy). V zelenině je sice železo přítomno, ale je většinou nedostupně vázáno do šťavelanu. Tradovaná hojnost železa ve špenátu je omylem, založeným na nesprávných datech.



## Pojmy k zapamatování

**Pigmenty**

**Hemoglobin**

## 9. VODA

### 9.1. Voda v přírodě



**Čas ke studiu:** 0,5 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Popsat koloběh vody v přírodě a osud chemických a biologických látek ve vodě

Sloučenina  $\text{H}_2\text{O}$  se na Zemi se vyskytuje tak běžně, že se používá zásadně její triviální název voda a nikoliv chemický název oxid vodný případně oxan. Je i součástí organismů a jejich látkové výměny. Pro chemika je to snad nejběžnější reakční prostředí. Ve vztahu k vodě vyjadřujeme měřítko kyselosti podle koncentrace iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  a  $\text{OH}^-$ .

*Kolik kg vody je rozděleno na ionty v bazénu o půdorysu  $50 \times 10\text{m}$  a hloubce  $2\text{m}$ ?*

Zvláštní chemické a fyzikální vlastnosti souvisejí s polaritou její molekuly. Je to polární rozpouštědlo, rozpouštějící iontové sloučeniny. Díky vazbám molekul vody vodíkovými můstky má podstatně vyšší bod tání, než jiné látky o malé molární hmotnosti. Zvláštní vlastnosti, že led má nižší hustotu než kapalná voda a že voda má největší hustotu při  $4^\circ\text{C}$ , pomáhá na Zemi udržovat současně ve významném množství parní, kapalnou i pevnou fázi vody. Díky tomu se také drží teplota v poměrně úzkém rozmezí i v průběhu kolísání den – noc, léto – zima, rovník – póly. Body tuhnutí a varu vody se staly základem teplotní stupnice. Skupenství vody se změnami teploty neustále mění; tím je ovlivněno klima a dochází průběžně k odlučování příměsí z koloběhu vody v přírodě. Vodní pára se svou tříatomovou molekulou zachycuje zářivou tepelnou energii a v ovzduší je tedy nejvýznamnějším skleníkovým plynem (i když nerovnoměrně a kolísavě rozloženým nad povrchem planety).

#### □ Zdroje a zásoby vody

**Atmosférická voda** se vyskytuje ve formě páry (okem nepozorovatelné), mikroskopických kapiček (mraky, mlha) nebo větších objektů srážkové vody (déšť, kroupy, sníh).

Nad každým čtverečním metrem je přibližně 10000 kg vzduchu, který obsahuje asi 100 kg vlhkosti. V zimě méně, v létě více. Z této vody v našich oblastech spadne na zem zhruba 600 kg ročně na čtvereční metr.

Do atmosféry se voda dostává odpařením z vodních ploch i z povrchu pevniny, rostlin a živočichů. Je atmosférická voda čistá? Co tedy asi nebude obsahovat? ...zřejmě netěkavé látky (soli a nerozpustné částice). Jaké cizí látky může atmosférická voda po přechodu do kapalně nebo pevné fáze obsahovat? ... to, co na své pouti potká: rozpuštěné plyny (hlavně kyslík a dusík a pak plyny, kterých je sice v atmosféře málo, ale dobře se ve vodě rozpouštějí, často s chemickou reakcí: kyselé plyny – oxid uhličitý, oxidy síry, oxidy dusíku – dohromady tvoří kyselé deště, redukující složky – amoniak, sulfan – jsou po rozpuštění obvykle brzy oxidovány). Voda může zachycovat i prach, na jemných aerosolových částicích snadno mlhy a dešťové kapky vznikají. Dešťová voda má pH 5,5 již díky přítomnosti samotného  $\text{CO}_2$ , kyselé deště mají pH běžně nižší než 5.

**Podzemní voda** vzniká průsakem z povrchu a její zásoby v některých lokalitách pocházejí z geologických období před řadou tisíciletí. Jindy jde o poměrně krátká období, což poznáme také na sezónním kolísání vydatnosti pramenů, kterými se dostává voda opět na povrch. Podzemní voda, která prošla složitým průsakem, neobsahuje biologické nečistoty a rozpuštěné látky v ní jsou ovlivněny složením zeminy a hornin, s nimiž se dostala do styku.

Podle obsahu rozpuštěných kationtů  $\text{Ca}^{++}$  a  $\text{Mg}^{++}$ , zpravidla vyvažovaných hydrogen-uhličitánovým aniontem  $\text{HCO}_3^-$  se dá kvantitativně vyjádřit **tvrdost vody**. (Prakticky bez těchto iontů je např. voda

srážková – měkká, ve tvrdé vodě (nad 2 mmol/dm<sup>3</sup>) pomaleji měkne při vaření hrách a hůře se rozpouští mýdlo). Při varu se z tvrdé vody vylučuje kotelní kámen, což je mnohdy nepříjemná technická komplikace.

Plyny, pocházející často z vulkanické činnosti, u nás nejčastěji oxid uhličitý, a někdy i vyšší teplota v hloubkách Země způsobují snazší rozpouštění hornin, čímž vznikají tzv. **minerální vody**. Minerální vody s obsahem solí nad 1g/dm<sup>3</sup> mají specifické zdravotní účinky a nejsou vhodné k trvalému pití.

Významný obsah rozpuštěných látek mají **důlní vody**, které se dostaly do styku s reaktivními povrchy čerstvě obnažené horniny. V povrchových uhelných dolech mívají významný obsah síranů i kyseliny sírové.

V chladných oblastech udusáním vysoké vrstvy sněhu vlastní vahou vznikají **ledovce**, které jsou významnými zásobníky měkké vody (a chladu).

**Povrchová voda** je doplňována vodou srážkovou a shromažďuje se v nádržích přírodních (jezera) a umělých (přehrad, rybníky), a vodotečemi (potoky, řeky, kanály) odtéká samovolně do nižších poloh – obvykle k moři. Čistota a složení povrchové vody je dána do značné míry průtokem samotné vody a zdroji znečištění jak přirozenými, tak i vyplývajícími z činnosti člověka. Ve vodních nádržích a vodotečích může probíhat i samočištění vody, kdy působením organismů a mikroorganismů jsou některé znečišťující látky rozkládány a odstraňovány.

Pro suchozemce je problematika **mořské vody** poněkud odtažitá. Připomeňme, že všechny rozpuštěné látky jsou stále splachovány k mořím, kde končí. V oceánech, které zadržují asi 95% světových zásob vody, je mnoho rozpuštěných solí, nejvýznamněji zastoupený chlorid sodný je tu v koncentraci okolo 30 g/dm<sup>3</sup>.

V koloběhu vody tvoří malou zvláštní položku **procesní voda** – zachycovaná a uvolňovaná chemickými reakcemi (třeba hořením uhlovodíků) nebo reakcemi biologickými (např. dýcháním).

## □ Použití vody

V přírodě se prakticky nevyskytuje chemicky čistá voda. Je doprovázena řadou příměsí. Jsou to rozpuštěné polární i nepolární látky (plyny, soli, organické sloučeniny) a suspendované makroskopické a koloidní částice, ať už jsou to příměsí přirozené, nebo vzniklé hospodářskou činností člověka. Částicemi mohou být plyny (bublínky, pěny), nemísitelné kapaliny (kapičky emulze, mastnota) nebo pevné látky (krystaly, sraženiny, mikroorganismy a hrubé částice nejrůznějších materiálů).

Podle účelu použití je zapotřebí vodu upravit, což znamená především zbavit ji některých příměsí. Technologie se výrazně odlišují podle nároků na kvalitu vody:

- deionizovaná voda
- pitná voda
- užitková voda
- voda pro hrubé práce
- odpadní voda



## Pojmy k zapamatování

**Atmosférická voda**

**Podzemní voda**

**Povrchová a mořská voda**

**Tvrdość vody**

## 9.2. Úprava vody



**Čas ke studiu:** 0,5 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vyjmenovat nejdůležitější sírné látky v přírodě a osvětlit jejich význam
- Vyjmenovat hlavní suroviny pro průmysl síry

### □ Deionizovaná voda

Nejčistší voda, zbavená všech příměsí, je požadovaná pro výrobu páry, zejména v energetice. Proto se parní systémy většinou koncipují jako uzavřené cykly, v nichž na jedné straně se pára v parním kotli vyvíjí, na druhé straně po využití jejího tepla a energie se pára kondensuje a vrací jako kapalný **kondensát (destilovaná voda)** zpět. Pro doplňování soustavy se voda zbavuje rozpuštěných solí nejprve srážením a poslední zbytky se odstraní buďto pomocí **iontoměničů** (ionexů) nebo membránovou reverzní osmózou. Ionexy jsou uspořádány jako pevné částice ve sloupci (koloně), kterou protéká upravovaná látka – **katex** zachycuje kationty a uvolňuje odpovídající množství vodíkových protonů, **anex** zachycuje anionty výměnou za hydroxyl.

**Reverzní osmóza** probíhá na speciálních membránách, které propouštějí z tlakového prostoru do nízkotlakého vodu avšak nepropouštějí nežádoucí ionty. Tímto způsobem se dnes získává i deionizovaná voda (nepřesně stále nazývaná destilovaná voda) pro použití v našich laboratořích (na rozdíl od dříve užívané, energeticky náročné destilace vody).

Kvalita deionizace se dá indikovat měřením elektrické vodivosti, která na přítomnosti iontů silně závisí.

Pro napájení parních kotlů je důležité zbavit vodu i rozpuštěného vzduchu, zejména **kyslíku**; tím se podstatně sníží riziko koroze zařízení. Rozpuštěný plyn se odstraní snížením tlaku (Henryho zákon) a poslední zbytky kyslíku se likvidují chemickou redukcí (například siřičitanem). Vakuem se také odstraní případně přítomný  $\text{CO}_2$  nebo  $\text{NH}_3$ . Nejnověji se kyslík odstraňuje membránově do dutých vláken, v nichž proudí za sníženého tlaku inertní plyn. V odstavci o korozi je zmíněno chemické odkysličení již deionizované vody redukcí hydrazinem.

Kondensát se v chemických procesech získává často například při odpařování vodných roztoků. Dá se využít všude tam, kde potřebujeme čistou vodu.

### □ Pitná voda

Chemicky čistá voda není vhodná pro trvalé pití. Její trvalejší použití způsobuje "otravu" díky nedostatku některých stopových prvků a jejich vyluhování z těla. Rovnováha tělesných tekutin zdravého organismu je nastavena na používání typické pramenité vody a přiměřeného solení stravy.

Ještě v 19. století lety většina obyvatelstva brala vodu z povrchových zdrojů, studny se hloubily hlavně tam, kde potoční voda nebyla k dispozici. Města měla později rozvod říční vody do veřejných kašen. Pak se začaly stavět kryté vodojemy, do nichž se sbírala pramenitá voda, která se obvykle samospádem dopravovala potrubím ke spotřebiteli. Ještě v roce 1950 bylo v chudších městských domech časté zavedení jediného vodovodního kohoutku na chodbě na patro. Počítalo se se spotřebou vody asi 30 litrů na osobu a den. Dnes, s tekoucí vodou jako se samozřejmostí, s podstatně vyššími nároky na osobní hygienu, s automatickými pračkami a splachovacími záchody je to až 200 litrů pitné vody na osobu a den. (Praha 138 l na osobu a den jenom v domácnostech v roce 2003) Další spotřeba městské pitné vody připadá i na nemocnice, obchody, restaurace, sportoviště, úřady, školy a další instituce. V určitém měřítku pitnou vodu používají maloodběratelé i na kropení zahrad a na technické účely.

*V září 2003 odtékalo Odrou z Bohumína pod 10m<sup>3</sup>/s vody. Porovnejte to s předpokládanou spotřebou vody pro milion obyvatel ostravské aglomerace. Jen čistírna v Ostravě v roce 2007 zpracovala 35 milionů m<sup>3</sup> odpadních vod.*

Zdrojem pitné vody jsou v menších obcích je podzemní voda z pramenišť a ze studní. Větší vodovodní sítě berou vodu z vodních nádrží a vodotečí, pokud možno z oblastí, nezasážených nevhodnou průmyslovou a zemědělskou činností.

Ostravsko sbírá beskydskou vodu na přehradách Šance, Morávka a jesenickou na Slezské Hartě a Kružberku.

Na pitnou vodu lze upravit i vodu ze zdrojů odpor vzbuzujících. Praha například bere část vody přímo z Vltavy. Složitou technologií lze recyklovat i prakticky všechnu vodu (včetně moči) na kosmických stanicích.

Větší spotřebitelé pitné vody, jako potravinářské závody, často mají své vlastní zdroje, nezávislé na obecních vodovodech. Na kvalitě používané vody třeba výrazně závisí chuť piva. Velkoodběratelé musejí však za odběr vody z přírody odvádět daň. V některých oblastech světa je voda vzácná a je považována za strategickou surovinu. (Zemědělská výroba potravin pro 1 osobu potřebuje asi 1000 m<sup>3</sup> vody ročně; v našich krajinách to je asi třetina vody, kterou přinesou srážky.)

Přijatelné složení pitné vody a způsoby jeho testování jsou vymezeny prakticky na celém světě normami.

Pitná voda by neměla být zakalená, zbarvená a nesmí obsahovat žádné patogenní mikroorganismy. .

Další sledované látky můžeme rozdělit do několika tříd:

- stopové látky ve větších dávkách škodlivé (např. těžké kovy, kyanidy, fluoridy),
- látky, způsobující ve větších dávkách pachut' vody (např. sloučeniny Fe, Mn, Cu, Zn, NH<sub>3</sub>, fenoly, ropné látky),
- látky, zdravotně nezávadné, způsobující však tvrdost vody a tvorbu usazenin (optimální obsah Ca<sup>++</sup> a Mg<sup>++</sup> je 1,5-2,5 mol m<sup>-3</sup>),
- látky, nevhodné pro kojence (dusičnany),
- látky poměrně neškodné, indikující však pravděpodobné fekální znečištění vody (amonné soli, dusitany, některé typy bakterií).

Balená voda smí být označována jako **pramenitá** voda pokud opravdu pochází z testovaných hlubkových podzemních zdrojů. **Kojenecká** voda má ještě přísnější nároky na obsah rozpuštěných látek. Jako **balená pitná voda** je distribuována voda o běžném standardu městských vodovodů z libovolného zdroje.

**Srážková voda** (déšť, sníh, mlha, jinovatka) je obecně měkká (neobsahuje vápenaté ani hořečnaté ionty) obsahuje však rozpuštěný kyslík, dusík a oxid uhličitý. Ke vzniku srážek přispívají aerosoly a prachové částice, jimiž je voda znečišťována. Voda také dobře rozpouští některé emise z průmyslových i přírodních procesů, hlavně oxid siřičitý, oxidy dusíku, amoniak, sulfan; oxidací se přeměňují na kyselinu sírovou a dusičnou, při jejichž zvýšené koncentraci jsou srážky označovány jako **kyselé deště**.

#### □ Užitková voda

Pro účely mytí, praní apod. není na vodu kladen tak přísný nárok jako na pitnou vodu. Voda si musí zachovávat biologickou nezávadnost, na některé stopové příměsi nemusí být kladena tak přísná měřítko. Například v bazénech koupališť se užívá větších dávek prostředků pro desinfekci a pro potlačení růstu řas. Z praktických důvodů je jako užitková voda často výhodnější voda měkká nebo změkčená



Obr. 9.1. Chladicí věž. V dolní části je mřížoví, kroupené chlazenou vodu. Lehčí horký vlhký vzduch stoupá vzhůru a přisává spodem nový suchý vzduch. (Dětmarovická elektrárna)



Obr. 9.2. Energeticky náročnější avšak prostorově menší chladiče mají v kratších komínkách umístěny vrtulové ventilátory



např. vysrážením vápenatých a hořečnatých solí přidavkem sody nebo fosforečnanu a jistý účinek má snad i působení magnetizmu. Změkčená voda nezanáší vodovodní potrubí a teplosměnné plochy ohřívaců. Voda z teplého kohoutku domovních rozvodů se kategorizuje jako teplá užitková voda a doporučuje se neužívat ji k přípravě jídla. Moderním trendem je zavádění rozvodu filtrované dešťové vody, sbírané do podzemních zásobníků u rodinných domků. Jejím užitím pro praní, splachování a méně náročné mytí (např. podlahy) se dá v našich klimatických podmínkách ušetřit asi polovina spotřeby pitné vody, nehledě k úspoře změkčovadel a pracích prostředků.

V průmyslu se užitková voda používá především k chlazení. Je-li k dispozici větší řeka, stačí často chladicí vodu brát odtud a zpět ji oteplenou vracet. Není však dovoleno výrazně zvýšit teplotu řeky. Velcí spotřebitelé chladicí vody musejí budovat cirkulační okruhy s ochlazováním kapaliny profukovaným vzduchem. Vzduch buďto proudí kolem stékající vody sám komínovým efektem ve vysokých chladicích věžích nebo je hnán ventilátory v poněkud menších aparátech. Při úpravě je vodu třeba zbavit hrubých nečistot, případně i změkčit, aby nedocházelo k zanášení chladicího zařízení. Pokud je teplá voda v okruhu také ve styku se světlem a vzduchem, je v ní též nebezpečí růstu zelených řas a dalších organismů, což je nutno potlačit vhodným herbicidem - zpravidla chlorem nebo chlornanem sodným.

Voda cirkulující topnými soustavami (dálkové teplovody, ústřední topení) je v jisté chemické rovnováze s potrubím. Při doplňování by se co možno neměla obohacovat ionty ani kyslíkem.

### □ Voda pro hrubé práce

Řada technologií používá vodu pro hrubé práce. Například zalévání zemědělských kultur, hydrotransport a třídění uhlí, čištění a klopení ulic, praní řepy v cukrovaru, hašení koksu atd. Tady je úprava vody, získávané i z nepříliš kvalitních povrchových zdrojů potřebná jen pro ochranu zařízení a prostředí. Většinou postačí odcezení hrubých nečistot, aby nedošlo k ucpávání a opotřebování čerpacích a potrubních soustav, ale nemělo by také docházet k šíření patogenních mikroorganismů nebo zápachu.

### □ Odsolování mořské vody

Odsolování **mořské vody** je cestou, jak zajistit užitkovou vodu v oblastech s malými srážkami. To se netýká jen chudých zemí pouštních pásem, ale i řady rozvinutých zemí s rostoucími civilizačními nároky. Odsolování se ve velkém běžně provádí na západním pobřeží USA, v oblasti Perského zálivu, ale také ve Španělsku (Kanárské ostrovy). Technologie jsou podobné jako pro výrobu čisté deionizované vody s tím rozdílem, že se nehledí tolik na kvalitu jako na kvantitu. Klasickou technologií je destilace, moderní technologie jsou založeny hlavně na energeticky podstatně výhodnější reverzní osmóze (protlačování vody přes membrány, které nepropouštějí ionty mořských solí). Dnes se pro tyto účely dodávají balené jednotky v rozměrech od zásobování jedné domácnosti přes hotel po menší obce či města. Voda zde ale musí být předem důkladně chemicky zbavena těch solí, které by se na membránách usazovaly. Problematika odsolování není kupodivu vázaná jen na málo vodnaté krajiny. Celá velká zóna Kanady má zasolenou půdu a mírně slané (**brakické**) podzemní i povrchové vody. Pro tuto oblast jsou také použitelné, vzhledem ke klimatickým poměrům, metody odsolování, založené na vymrazování – led vznikající ze slané vody má koncentraci soli menší.

### □ Úprava pitné vody

Složitost úpravy pitné vody závisí na kvalitě zdroje, odkud se bere. V současné době jen nejmenší odběratelé, beroucí vodu z individuální studny, neprovádějí žádnou úpravu. Přesto by periodicky měli nechat vodu testovat hygienickou stanicí. Skupinová odběratelé provádějí již ve vodojemech často slabou **desinfekci** chlorovými činidly, aby zabránili množení a šíření nežádoucích mikroorganismů v potrubích.

Velkoodběratelé berou zpravidla povrchovou vodu nebo vodu z mělčích písčiny a šterkových podloží. Takovou je zapotřebí upravovat. Úprava vody, zbavené hrubých nečistot, zpravidla začíná silnou desinfekcí chlorem nebo ozónem. Při té se vyhubí přítomné mikroorganismy.



Následuje **filtrace**. K filtraci se využívá průtoku vody vrstvou písku, často jen samospádem, rychlofiltry v uzavřených nádobách potřebují čerpadlo. Částice, které neprojdou mezerami, se ve vrstvě zachytí mechanicky, koloidními silami se na povrch pískových částic "přilepí" i drobné nečistoty, zahrnující odumřelé mikroorganismy. Proteklá voda by měla mít povahu vody studniční a po další, tentokrát už jen slabé dezinfekci chlorem je čerpána do vodovodní sítě. Pravidelně po několika dnech se zanesené pískové filtry pročistí krátkým prudkým proudem vody, v němž se zrnka písku dostanou do pohybu a vzájemně si omelou usazenou blánu, která se vyplaví do odpadu.

Pokud to vodní zdroj vyžaduje, přistupuje se i k **chemické úpravě** vody. Provzdušněním a zvýšením pH se podaří vysrážet ionty železa a manganu, které způsobují nepříjemnou chuť vody a podporují vznik usazenin v potrubích. Do jisté míry se přitom sníží i tvrdost vody. K oxidaci se také někdy používá místo vzduchu přídatku manganistanu draselného. Větší vodovody by potřebovaly k filtraci velké plochy filtrů. Proto se používá rychlofiltrace, před níž je předřazeno **čiření** - odstranění jemných nečistot usazením ve **vločkovém mraku**. Principem je přidavek některé snadno hydrolyzující látky, jako je např.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , která po mírné alkalizaci přejde do objemné vločkovité sraženiny  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nebo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , nesoucí na povrchu kladný náboj. Tyto sraženiny se přednostně vylučují na existujících částicích ale také na sebe zachytí převážnou část mikroskopických nečistot, které zpravidla nesou náboj záporný. Voda se nechá protékat směrem vzhůru v rozšiřující se nádobě, takže částice vločkového mraku jsou fluidovány jen rychlým proudem v užší části nádoby a vrchem (kde voda stoupá pomaleji než 1mm/s) odtéká prakticky čirá voda, jejíž následná filtrace se dá provádět podstatně rychleji. Naopak, nejhrubší částice propadají ke dnu, odkud se kal odčerpává. Rychlofiltrace probíhá v uzavřených nádobách s pískem, přes který je voda pod tlakem proháněna čerpadlem. **Koncová lehká desinfekce** chlorem slouží opět k ochraně vodovodní sítě. Zde ozón není tak vhodný, protože se časem rozkládá a ztrácí účinnost.

Pokud jsou mimořádné nároky na biologickou nezávadnost vody, sterilizuje se voda ještě u koncového uživatele převařením, ozónem nebo UV zářením.

Na kvalitu vody má vliv i materiál **potrubí**. Nejstarší vodovody užívaly olověných trubek, které se občas ještě najdou ve starších domech. Olověné trubky pro vodovodní použití měly být uvnitř masivně cínovány, přesto značné riziko tu je. Olovo i při nepatrné rozpustnosti ve vodě působí časem chronickou otravu.

Používání olověného nádobí ve starém Římě se pokládá za jeden z důvodů poklesu potence, degenerace národa a rozpadu říše. Ve víně se olovo rozpouští značně.

Poměrně bezproblémové je dražší letované měděné potrubí. Jeho výhodou je, že se na něm prakticky neusazují uhličitany z tvrdé vody. Donedávna běžné ocelové pozinkované trubky se šroubovacími spoji usazováním trpí, navíc časem stejně začnou podléhat korozi a jejich životnost nepřesahuje zpravidla 30 let. Nejnovější svařovaná potrubí z plastu (zpravidla z polypropylenu) jsou vůči pitné vodě inertní a usazeniny se v nich vytvářejí nepatrně.

Starší městské rozvody byly většinou z litiny nebo z oceli a v některých městech se vzhledem k jejich špatné údržbě dosud ztrácí do země až 50 % pitné vody.



## Pojmy k zapamatování

**Pitná voda**

**Užitková voda**

**Úprava vody, desinfekce, filtrace, chemická úprava, čiření**

**Deionizovaná voda**

**Odsolování**

### 9.3. Čištění odpadní vody



**Čas ke studiu:** 0,5 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vyjmenovat nejdůležitější sírné látky v přírodě a osvětlit jejich význam
- Vyjmenovat hlavní suroviny pro průmysl síry

#### □ Samočištění vody

Voda ve vodotečích, nezasazených výrazně lidskou činností, obsahuje rozpuštěné minerální látky, které odpovídají místnímu geologickému složení a tedy jsou identické s vodou pramenitou. Znečištěním zde jsou pouze organické látky rostlinných a živočišných zbytků. Ty slouží jako výživa pro aerobní mikroorganismy (potřebující ke svému životu kyslík), které známe jako nazelenalý sliz na kamenech horních toků potoků. Tyto organismy za pomoci kyslíku spotřebují velmi rychle všechnu dostupnou organickou hmotu a její energii na svůj růst, při čemž v oxidované formě z ní uvolní  $\text{CO}_2$ , dusičnany, fosforečnany, případně sírany. Odumřelé aerobní mikroorganismy se usazují na dně, vytvářejí bahno, ve kterém začnou pracovat velmi pomalu mikroorganismy anaerobní, které si berou veškerou energii z tohoto bahna. Organickou hmotu přeměňují nyní na směs  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  a  $\text{H}_2\text{S}$  (bioplyn) a na dně zůstává jen neutrální minerální zbytek. Při periodických záplavách se bahno odnášelo neregulovanými řekami do nížin a přinášelo zatopené půdě živiny. Díky tomu se starověké zemědělské civilizace především vyvíjely u dolních toků velkých řek (Egypt, Mesopotamie). V regulovaných řekách bahno bez užitku vyhnívá na dně vodních nádrží.

Předpokladem úspěšného samočištění je dostatek kyslíku v rychlém aerobním procesu. Ten se dostává do vody snáze v rychlém proudu, strhujícím vzduch v peřejích a na jezích.

Čtverečním metrem klidné hladiny se za den pohltí asi 1,5 mg  $\text{O}_2$ , při intenzivním víření je to až 50 mg.

Znečištění vody se charakterizuje hodnotou  $\text{BSK}_5$  (biologická spotřeba kyslíku), což je množství kyslíku v gramech na krychlový metr, který zde spotřebují mikroorganismy za 5 dní. Je-li znečištění malé, stačí se ve vodotečích kyslík doplňovat a samočištění proběhne na asi kilometrovém úseku. Když v běžné vodoteči je voda klasifikována stupněm "nečistý", což znamená, že  $\text{BSK}_5$  překračuje hodnotu 7 ( $\text{g m}^{-3}$ ), poklesne zpravidla obsah kyslíku pod polovinu běžného stavu (pod  $5 \text{ g m}^{-3}$ ). V takovém případě si aerobní mikroorganismy konkurují v boji o kyslík tak, že strádají a ztrácejí výkonnost. Vznikají tak silně znečištěné mrtvé toky, kde samočištění je málo účinné. Městské splaškové vody mají zpravidla  $\text{BSK}_5$  okolo 200 a jejich přímé vypouštění do vodoteče potřebuje vysoký průtok v řece aby se v ní udržela dostatečná koncentrace kyslíku, potřebná k samočištění. I větší města jako Hradec Králové, Pardubice, Plzeň ještě před rokem 1990 problém odpadních vod takto řešila. Přímořská města vypouštějí odpadní vodu do moře v dostatečné vzdálenosti od břehu, takže vzhledem k ohromnému naředění většinou nedochází k pozorovatelné újmě na životním prostředí.

#### □ Čištění městských odpadních vod

Čistírny městských odpadních vod napodobují proces samočištění a vhodným způsobem zvyšují jeho účinnost. Podle složitosti technologie je můžeme rozdělit do tří kategorií

- nejjednodušší čistírny podporují pouze aerobní procesy (primární čištění),
- složitější čistírny podporují i anaerobní procesy (sekundární čištění),
- speciální čistírny snižují i obsah rozpuštěných anorganických solí (terciární čištění).

Tradičně byly čistírny odpadních vod doménou stavebních inženýrů. Typickým znakem byly vyhnívací nádrže s otevřenou hladinou, zabírající velké území a obtěžující okolí zápachem. Nověji se

na technologiích podílejí chemičtí inženýři a bioinženýři takže moderní čistírny bývají kompaktnější a mnoho procesů probíhá v uzavřených nádobách.

### □ Předběžná úprava

Voda přitékající na čistírnu se nejprve zbavuje hrubých unášených nečistot na česlech (šikmé mříže). Těžké částice písku a šterku, které se dostávají do kanalizace ponejvíce z komunikací s dešťovou vodou, se oddělí usazením. Z hladiny se sbírají případné ropné látky a jiná mastnota. Hrubé nečistoty nepředstavují velký objem a odvázejí se na skládky. Na přítok do čistírny je užitečné zařadit vyrovnávací nádrž, která by měla vyhladit nerovnoměrnosti rychlosti přítoku a kvality vody, které v průběhu dne nastávají.

### □ Aerobní proces

Primární čištění je součástí všech čistíren splaškových vod, samotné se dnes provádí i v menších obcích, u jednotlivých hotelových komplexů v rekreačních oblastech a někdy i u jednotlivých obytných domů.

Kyslík se dodává do vody u méně intenzivních soustav z povrchu. Nejjednodušší formu může mít tzv. **biologický filtr**, což je zhruba řečeno hromada kamení, po které se nechá stékat odpadní voda. Tím se napodobuje děj v horské bystřině. Větší intenzity dodávání kyslíku se dosáhne mechanickým čeráním hladiny. V jednoduchých případech sbírají kyslík z okolí mokré rotující kotouče nebo kartáče, zčásti ponořené pod hladinu. Ještě intenzivnější **aktivace** - dodávání kyslíku se dá dosáhnout **povrchovou aerací** míchadlem, umístěným tak, aby vytvářelo v kapalině vír, strhávalo do vody bubliny vzduchu a rozstříkovalo nad hladinu kapky (Obr. 9.3.). Nejúčinnějším způsobem dodávání kyslíku je **probublávání** vody plynem, vypouštěným u dna **aktivační nádrže** obvykle z otvorů soustavy děrovaných trubek (Obr. 9.2.). Cena za tuto intenzitu je placena potřebou provozovat poměrně nákladné a energeticky náročné zdroje tlakového vzduchu – turbodmychadla nebo kompresory. V některých lokalitách, kde narůstá množství odpadní vody nad kapacitu stávající ČOV se dokonce dodává **čistý kyslík**, pokud by rozšíření plochy ČOV nebo její přemístění bylo nákladnější.

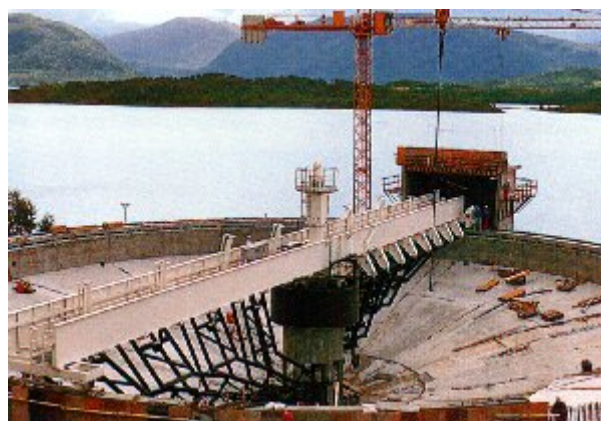
U správně vedeného procesu stačí zhruba půl hodiny setrvání vody v aktivační nádrži ke kompletnímu zachycení všech nečistot do aktivovaného kalu množících se



Obr. 9.3. Aktivační nádrž provzdušňovaná tlakovým vzduchem



Obr. 9.4. Aktivační nádrž provzdušňovaná povrchovým míchadlem



Obr. 9.5. Dosazovací nádrž typu Dorrův usazovák ve výstavbě. Je to velká kruhová nádoba, na níž se pomalu otáčí most, který shrabuje plovoucí nečistoty z hladiny a současně ponořenými hrably shrnuje usazený kal k výpusti uprostřed dna. Směs přitéká středem a vyčerená voda se sbírá na obvodu nádoby

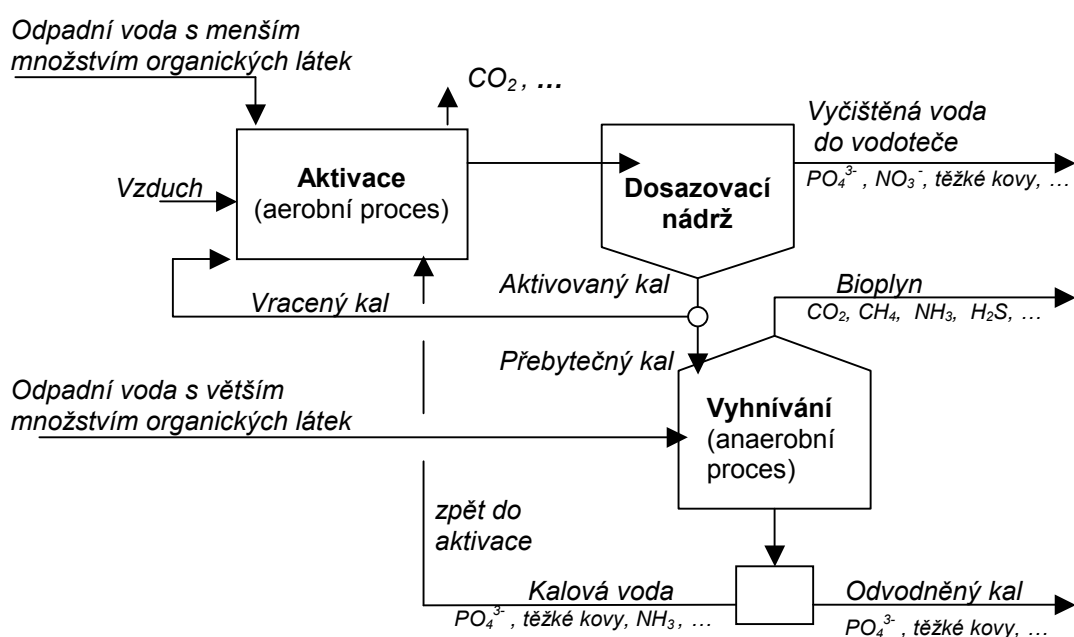


mikroorganizmů. V této etapě není okolí zatěžováno zápachem; plynným produktem je převážně  $\text{CO}_2$ . Tekutý zbytek se pak ponechá usazovat v **dosazovací nádrži** (Obr. 9.5.), odkud odtéká čirá **vyčištěná voda**, kterou je možno odvádět do vodotečí. Některé čistírny nověji přecházejí místo usazování na dělení filtrací, což je technicky náročnější, avšak vyžaduje to menší prostor než zabírají usazovaky.

U dna se shromažďuje **zahuštěný kal**. Zahuštěný kal obsahuje velmi životaschopné a "hladové" aerobní organizmy.

Aerobní organizmy oživeného kalu jsou poměrně dobře přizpůsobeny na různé zdroje výživy. Jen zřídka se stane, že by se jejich kmen nějakou otravou zničil. Větším rizikem jsou povodně, neboť čistírny jsou většinou budovány v nízkých polohách. a po odplavení je nutno kal znovu napěstovat.

Ze zahuštěného kalu se část jako **oživený kal** vrací na začátek procesu a míchá se s odpadní vodou přitékající do aktivace, avšak poměrně objemný **přebytečný kal** zůstává problémem. Nejjednodušším řešením je jeho vyhnít a mineralizace, podobně jako to probíhá v přírodě. Klasická řešení jsou **kalová pole**, kde se nechá kal vyhnít a vyschnout. **Vyhníly kal** zaujímá jen zlomek objemu kalu přebytečného. Není v zásadě zdravotně rizikový ale jeho použitelnost jako kvalitního kompostu je



Obr. 9.6. Látkové toky při aerobním a anaerobním čištění vody

podmíněna tím zda není třeba kontaminován těžkými kovy, jejichž sloučeniny z nějaké příčiny unikly do kanalizace.

### □ Anaerobní proces

Na rozdíl od rychlého aerobního procesu, jehož trvání se měří v minutách a hodinách, trvání anaerobního procesu vyhnívání se měří v týdnech až měsících. Větší moderní čistírny tedy zařazují i část technologie, ve které je vyhnívání podporováno a řízeno. (Obr. 9.6.) Anaerobní proces se tedy nechá probíhat zpravidla v uzavřených nádobách, ve kterých se udržuje vyšší teplota (až  $40^\circ\text{C}$ ). Anaerobní organizmy berou energii z produkce  $\text{CO}_2$  avšak kyslík na oxidaci musejí brát z jiných sloučenin,



Obr. 9.6. Letecký pohled na čistírnu vody pro 200 tis. obyvatel. Aktivační nádrže obdélníkové vzadu. Kruhové Dorrovy dosazovaky. Uzávěrné válcové věže – vyhnívání

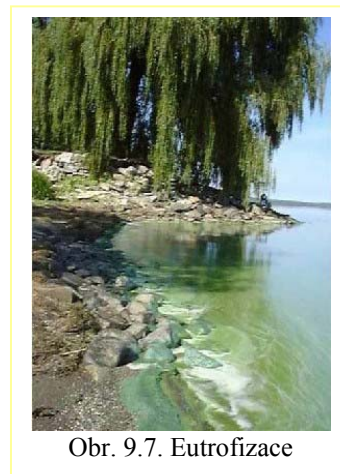
kteře se redukuji. Vzniká **bioplyn** obsahující i  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  a  $\text{H}_2\text{S}$  (poslední dvě složky způsobují jeho nepříjemný zápach). Hořlavý bioplyn se používá k otopu vyhřívacích nádob. Městské vody neobsahují tolik organických látek, aby jej vznikal přebytek. Využitelný přebytek bioplynu se dá ale získat z vysoce znečištěných odpadních vod z živočišné výroby nebo z některých potravinářských závodů. Vyhníly mineralizovaný kal z anaerobního procesu se většinou odděluje od vody filtrací. Oddělená kalová voda s produkty redukčních procesů není příliš čistá a proto se vrací zpět do aerobního procesu. Voda, obsahující větší podíly organického znečištění než je běžné u městských splaškových vod (např. ze zemědělské nebo potravinářské velkovýroby), se zpravidla dávkuje přímo do anaerobního stupně.

### □ Speciální procesy

Voda, odcházející z dosazovací nádrže do vodoteče, obsahuje zpravidla více dusičnanových a fosforečnanových iontů, než je v přírodě běžné. To má za následek hnojení vody a následně nadměrné bujení zelených organismů (**eutrofizace**) (Obr. 9.7.). Organismy odumřelé v běžném životním cyklu podléhají hnilobným procesům a znovu znečišťují vodu.

Velmi nepříjemné jsou v našich eutrofizovaných vodách v letních měsících například sinice, které odčerpávají kyslík rybám a u lidí vyvolávají exémy.

V čistírenských technologiích se vyvíjejí proto speciální procesy, které by mohly nežádoucí ionty odstranit. Důležitá je ale především prevence, snížit kontaminaci odpadní vody, například používáním bezfosfátových detergentů.



Obr. 9.7. Eutrofizace

### □ Průmyslové odpadní vody

Na rozdíl od městských odpadních vod, jejichž složení je poměrně stálé a známé, průmyslové vody mohou obsahovat nejrozmanitější znečištění. Jen některé složky se dají zpracovávat stejným biologickým čištěním jako vody městské. Ochrana vody a ovzduší představuje v procesních technologiích asi 10-25% nákladů, v papírnách je to až 40%. Základním principem je zabránit únikům chemických látek do odpadních vod. Vždy je výhodné znečištěné vody selektivně zpracovávat hned za jednotlivými provozami – je pak zřejmo, o která znečištění jde a jak je zneškodňovat. Smíšené odpady z celého závodu, majícího bohatý výrobní program, se zpracovávají podstatně nákladněji. V jednodušších případech stačí jen odloučit nepolární látky, upravovat pH odpadní vody a srážením snížit obsah rozpuštěných solí.

Odpadní vody z potravinářských a zemědělských výroby zpravidla mají jen vysoké znečištění biologicky odbouratelnými látkami. Pak je účelné vést proces u samotného závodu pouze jako anaerobní s produkcí bioplynu a zhruba vyčištěnou vodu odvést na běžnou čistírnu splaškových vod. *Celulózka Biocel Paskov produkuje odpadní vody o konstantním složení a bez patogenních zárodků, takže se jejich organická hmota využívá k pěstování kvasinek, vhodných jako krmivo.*



## Pojmy k zapamatování

### **Samočistění vody**

**Aerobní proces, oživený kal, aktivace, dosazování, zahuštěný kal**

**Anaerobní proces, přebytečný kal, vyhřívání Eutrofizace**

## 10. SILIKÁTOVÝ PRŮMYSL, MALTOVINY

### 10.1. Křemík a jeho sloučeniny



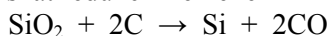
**Čas ke studiu:** 1 hodina



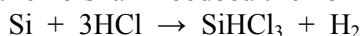
**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Rozlišovat silikáty a silikony
- Rozumět mineralogickému zápisu složení křemičitanů
- Znat chemickou povahu skla a silikátové keramiky

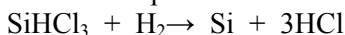
Křemík leží na rozhraní mezi kovy a nekovy. Je významným polovodičem, užívaným v elektronice. Dá se získat redukcí křemene



což je také doprovodnou nežádoucí reakcí při výrobě železa. Vzniká tak směs – ferosilicium. Pro elektroniku musí být Si mimořádně čistý; např. 1 ppb fosforu (1 mg na 1000 kg již výrazně změní jeho elektrické vlastnosti!). K přečištění je vhodná reakce s plynným chlorovodíkem při 300 °C, kterou vzniká trichlorsilan – obdoba trichlormethanu:



Po jeho destilačním přečištění se můžeme vrátit ke křemíku redukcí vodíkem při 1000 °C



Pomalou rekrystalizací po lokálním přetavení křemíkového roubíku vzniká křemíkový monokrystal, základní materiál pro mikroelektroniku.

Organokřemičité sloučeniny, ve kterých křemík je vázán stejně jako bývá uhlík v organických látkách, se obecně nazývají **silikony** (pozor ale: v angličtině silicon = prvek Si). Připomeňme silikonové kaučuky a silikonové tmely.

Sloučeniny, ve kterých vystupuje křemík v anorganické oxidické formě, se nazývají **silikáty**.

#### □ Křemičitaný - silikáty

**Křemen**,  $\text{SiO}_2$ , a křemičité minerály tvoří významnou část zemské kůry (obsahuje 28 % Si). Horní zemské vrstvy se podle toho také nazývají geologové Sial (s hliníkem) a Sima (s hořčíkem). Ve hlubší vrstvě, Crofesima, převažuje již chrom a železo.

Ačkoliv podle periodické tabulky by se dala očekávat jakási podobnost  $\text{SiO}_2$  a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  tvoří polymerní struktury a je to málo reaktivní krystalická pevná látka. V poměrně čisté formě se nalézá  $\text{SiO}_2$  jako křemenný písek, významná surovina pro výrobu skla, se kterou se také setkáváme např. při výrobě fosforu nebo karbidu. Křemen se v přírodě vyskytuje také v bezbarvé krystalické formě jako polodrahokam křišťál, jemně zbarvené ametyst, záhněda, růženín atd. a také v amorfni formě jako chalcedon, achát, pazourek, opál.

Řada dalších minerálů, hornin a **zemin** obsahuje křemičitaný, které jsou téměř všechny nerozpustné, takže jejich složení zapisujeme častěji mineralogickými vzorci jako kombinaci oxidů, např. draselný živec je  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , kaolinit je  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , typické složení skla je  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ , důležitou složkou cementu je  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

#### □ Sklo

Amorfni struktura, vzniklá roztavením oxidu křemičitého (písek) a ztuhnutím. Samotný křemen ohřátím začíná měknout až nad 1500°C, obtížně se tedy vyrábí a tvaruje. Vzniklé **křemenné sklo** je



drahé, ale je odolné proti teplotnímu namáhání (rychlý ohřev a chlazení) a propouští výborně UV záření.

Příměsi jiných oxidů (obsahujících Na, K, B, Ca,...) uvolňují základní strukturu  $\text{SiO}_2$  – snižují teplotu měknutí a vznikají "měkčí" skla - snáze tavitelná; měknoucí už okolo  $400^\circ\text{C}$ . 95 % všech vyráběných skel jsou **skla sodnovápenatá** (10-15 % CaO a 10-20 %  $\text{Na}_2\text{O}$  hmotnostně).

**Tepelně odolná skla** pro kuchyně i chemické laboratoře (Simax, Pyrex, Jena) obsahují asi 12 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  a 5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Pro optické účely a pro okrasné broušené sklo je výhodný vyšší index lomu, jaký má **olovnaté sklo**, obsahující 15 % PbO.

Příměsi dalších oxidů mění **barvu** skla typickým způsobem u obalového skle (lahve),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do hněda, FeO do zelena. Kobaltem se dá dosáhnout sytě modré barvy, stopami zlata rudě červené, manganem fialové nebo žluté, aj.

Sklo se formuje v měkkém stavu do konečného tvaru lisováním, vyfukováním, tabulové sklo se dnes po hrubém vyválcování vyrovnává plovoucí na roztaveném cínu (Float proces). Vana s cínem je dlouhá desítky metrů a udržována pod inertní atmosférou. Skleněná vrstva po ní postupuje rychlostí asi 0,1 m/s.

Sklo se dá několikrát recyklovat přetavením; problémem je vnášení nečistot do systému a částečně i vznik krystalických struktur opakovaným přetavováním, takže se vždy přidává čerstvá sklářská surovina.

Přidáním podstatně většího množství sodného kationtu ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nebo NaOH) se stane křemen snadno tavitelným a vznikne křemičitan sodný  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , částečně rozpustný ve vodě. Při rozpouštění se hydrolyzou tvoří gelovitá polymerní kyselina křemičitá, nazývaná "**vodní sklo**". Vyžháním tohoto gelu vznikne sklovitý materiál, **silikagel**, který má tendenci přijímat z okolí vodu a je tedy vhodný jako sušící prostředek v exsikátorech. Obarvená zrnka silikagelu v textilních sáčcích se také přibalují k výrobkům, které by mohla vlhkost během skladování a přepravy poškodit.

## □ Keramika

Keramika je materiál vzniklý tak, že se chladnutím z taveniny vytvoří zčásti amorfní sklovitá hmota, zčásti vzájemně prorostlá krystalová jehlicovitá struktura. U hrubých keramik (cihlářské výrobky) část suroviny zůstane i při tavení v pevných zrnech, které jsou novou strukturou slinuty do porézního materiálu. U porcelánu je celá surovina důkladně přetavena. Mezi tím je celá škála materiálů. Nejobvyklejší přírodní suroviny jsou hlinitokřemičitany, vyskytující se v přírodě jako **jíly** (např. kaolin), dále živec (**tavivo**), písek (**ostřivo**). Speciální keramiky jsou žáruvzdorné a odolné vůči chemickým vlivům a k jejich výrobě se používá mnoha dalších uměle připravených směsí oxidů.

*(Například z yttriových a ytterbiových spinelů, které vypadají jako matné sklo, je žáruvzdorný materiál topných elektrických desek sporáků.)*



## Pojmy k zapamatování

**Silikáty**

**Silikony**

**Křemen, zeminy**

**Sklo, křemenné sklo, snížení bodu tání**

**Vodní sklo, silikagel**

**Keramika,**

## 10.2. Maltoviny



**Čas ke studiu:** 1,5 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

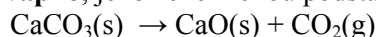
- Vyjmenovat základní maltoviny a jejich užití
- Porozumět podstatě výroby vápna, cementu a sádry
- Rozeznat rozdíly mezi mechanismem tuhnutí vápne, cementu a sádry

### □ Úvod

**Maltoviny** jsou sypké materiály, jejichž smísením s vodou a neutrálními plnivými (písek, štěrk, apod.) vzniká **malta** – kašovitá suspenze, která účinkem okolního prostředí (voda, vzduch) pozvolna tuhne na umělý kámen. Hlavními představiteli maltovin jsou vápno, cement a sádra.

### □ Vápno

**Pálené vápno**, jehož chemickou podstatou je CaO se vyrábí tepelným rozkladem vápence

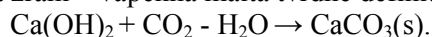


v pecích při teplotách nad 900°C. Proces je energeticky náročný, při topení uhlím se vyrobí v moderní vápence něco přes 3 kg CaO na 1 kg uhlí, tedy potřeba tepla je asi 4 GJ/t. Klasické vápenky byly šachtové pece. Později se používaly někdy současně jako generátory oxidu uhličitého, např. při výrobě sody nebo v cukrovarech. Moderní vápenky užívají rotační pece, což je zvolna rotující, mírně zešikmený ležatý válec, ve kterém se pomalu přesypává vápenec v prostředí horkých spalin pevných, kapalných nebo plynných paliv. Typická pec produkuje 50-500 t vápna za den. Záleží na kvalitě suroviny a dokonalosti procesu, zda se získá CaO vhodné jako čistá chemická surovina, nebo zda produkt obsahuje další příměsi případně nerozložený vápenec, což při použití ve stavebnictví nebo v ocelárnách nebývá zásadní vadou.

Produktem klasické vápenky bylo kusové pálené vápno, které se převádělo pomalým kropením vodou (silně exotermní proces s nebezpečím stříkání silně bazického roztoku) na částečně rozpustnou pastu hydroxidu vápenatého - **hašené vápno**, vhodné pro přípravu malty, omítek a malbu stěn. Při hašení probíhá reakce



Při stechiometrickém množství vody za vhodného míchání se průmyslově připravuje práškovitý hydroxid vápenatý, který se dnes distribuuje pod názvem vápenný hydrát. Jeho rozmíchání ve vodě není již operací, vyžadující mimořádnou opatrnost. Smícháním hašeného vápna s pískem a vodou vzniká vápenná malta. Ta po malé ztrátě vody již zachovává tvar; zůstává však měkká. Dále probíhá zrání – vápenná malta tvrdne definitivně přijetím CO<sub>2</sub>



Pro urychlení zrání se dokonce umísťují někdy na stavbách koše s hořícím koksem, uvolňujícím CO<sub>2</sub>. V zimě brání i promrznutí vlhké malty.

Pálení vápna je také běžné v chemických technologiích. Ca(OH)<sub>2</sub> je nejběžnější levně dostupná zásaditá látka a připomeňme, že jeho použití a regenerace byla důležitým krokem alchymistické výroby NaOH kaustifikací sody, užívané do té doby než se zavedla elektrolýza. Stále se provádí v cyklu regenerace bílého louhu v sulfátových celulózkách. Ca(OH)<sub>2</sub> je jako zásadité činidlo také používáno v cukrovarech ale i v řadě výrob organické chemie. Nanokrystalický CaCO<sub>3</sub>, získaný vysrážením z roztoku, je levným bílým pigmentem, nazývaným též „bílé saze“.

## □ Cement

Oxidické látky jako  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (mezinárodně v cementářském zápise označovaný C3S a nazývaný alit),  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (C2S, belit),  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  (C4AF, celit) nebo  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (C3A) (ale i řada podobných) vytvářejí v přítomnosti vody pevné krystalové struktury, které se dobře vážou a spojují se také s křemennými zrny písku a s nejrůznějším kamenivem. Jemné práškovité směsi těchto oxidických látek se označují jako **cementy**. Z cementu, vody a šterkopísku vzniká betonová kaše, která poměrně rychle tvrdne na umělý kámen - **beton**.



Obr. 10.1. Cementářská pec

Výroba cementu je jednou z největších procesních technologií; u nás je roční produkce asi 400 kg na obyvatele. Výroba má několik klíčových operací:

- 1) Namíchání surovin (měně čistý vápenec, jíly, písek, vysokopecní struska, atd.) do vhodného poměru  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$  (neboli v cementářském zápise C:S:A:F).
- 2) Namletí na drobné zrno a homogenizace (za sucha nebo za mokra).
- 3) Vypálení – cementářská pec je jedním z největších zařízení procesního průmyslu. Bývá dnes konstruovaná jako otáčivý válec (šikmý spád asi 3%, otáčení 0,5-5 ot/min, délka až 200 m, průměr až 5 m), do něhož se na horním konci uvádí namletá surovina, ve které se materiál při teplotách nad  $1400^\circ\text{C}$  částečně taví. Spalováním nejrůznějších paliv se uvnitř dosahuje teploty až  $2000^\circ\text{C}$ . Dolním koncem vypadává spečený materiál, nazývaný **slínek**. Produkce větší cementářské pece je až 10 000 t/den.

- 4) Mletím slínku vzniká jemný cement.

Cementářský průmysl je kapitálově velmi náročný a spotřebovává také velké množství paliva. (Je však schopen kromě běžných tuhých, kapalných nebo plyných paliv zpracovat i problémová náhradní paliva jako organické látky s obsahem chloru a síry, papírenské kaly, případně i vybrané spalitelné odpady, např. ojeté pneumatiky. V přebytku CaO se zachytí do anorganické formy síra a těžké kovy. V ohromném objemu produkovaného cementu vzniklé soli nevaří a nevytluhují se příliš ani z betonových výrobků do vody. Ukládání větších podílů radioaktivního odpadu do betonu se však nepokládá za dosti bezpečné.

Na složení slínku závisí vlastnosti cementu zejména rychlost tvrdnutí a pevnost betonu.

Chování cementu po smísení s vodou záleží na podílu jednotlivých složek. Zatímco C3S rychle tuhne a dává pevný produkt, C2S tuhne pomalu. C4AF tuhne pomalu, zajišťuje objemovou stálost a vysokou pevnost, na rozdíl od ostatních složek však netuhne dobře v přebytku vody, C3A tuhne velmi rychle, ale pevnost produktu je menší. Zformovaná betonová kaše zachovává svůj tvar už po několikahodinovém stání, zhruba měsíc trvá zrání betonu. Pro velké betonové bloky (přehrady) je výhodnější pomalejší tuhnutí, při kterém se čerstvá várka betonu při stavbě ještě dobře napojuje na starší nezatuhlou vrstvu, nedochází k nerovnoměrnému zahřívání hydratačním teplem a tudíž nevzniknou vnitřním pnutím trhliny (u zubařského cementu je naproti tomu rychlost tuhnutí prioritní). Protože beton má vysokou odolnost vůči tlaku a nízkou pevnost v tahu, kombinuje se s ocelovými pruty (vysoká pevnost v tahu, malá odolnost vzhledem k vzpěru), vytvářejícími plošné nebo prostorové sítě, čímž vzniká kompozitní materiál **železobeton**, spojující mechanické výhody oceli a betonu. Podobně může působit i vláknité plnivo, dříve se používalo minerální vlákno asbest (karcinogenní) a vzniklé ploché nebo vlnité desky, užívané hlavně na střešní krytiny, nesly název "Eternit". V posledních desetiletích již vzhledově podobné materiály nebezpečný asbest neobsahují.

Skladování: práškový cement je tekutý, ve velkém dá se skladovat a přepravovat v nádržích a s pomocí foukání vzduchu přepouštět potrubím. Železniční vagóny pro přepravu cementu nesou typickou řadu kulovitých zásobníků. V malém se cement balí do vícevrstvých papírových pytlů. Pro

drobné práce se dodává i namíchaná suchá směs cementu s pískem. Pro velké stavby se připravuje již betonová malta z cementu s vodou a patřičným obsahem štěrku a písku v betonárnách a odtud se malta za trvalého míchání přepravuje speciálními auty, vybavenými často čerpadly na maltu.

#### □ **Hydraulické vápno**

Produktem vápenky, do které se nevsazuje čistý vápenec může být směs, obsahující vedle vápna i jisté množství složek cementu. Toto hydraulické vápno vytváří maltu, která tuhne rychleji než běžná vápenná malta, a po ztuhnutí je o něco pevnější a používá se na náročnější zdivo. Podobného účinku lze dosáhnout přimísením menšího množství cementu k vápnu. Na rozdíl od hašeného vápna se maltová kaše s hydraulickou složkou (**nastavovaná malta**) nedá dlouhodobě skladovat jako mokrá pasta.



Obr. 10.2. Železniční vagony „cibuláky“ pro převoz vápna nebo cementu

#### □ **Sádra**

V přítomnosti vody přechází práškovitá sádra  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  na soudržný sádrovec  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Na výrobu sádry ze sádrovce stačí teplota okolo  $200^\circ\text{C}$ . Sádrovec je jednak běžnější hornina (Kobeřovice u Opavy), dnes je převážně využíván vedlejší produkt různých chemických výroby (fosfosádra z výroby  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Sádra je vynikající modelářský materiál velmi rychle tuhnoucí bez zřetelných objemových změn, dovoluje tedy snadno vytvářet tvarové repliky technických i uměleckých děl s velmi přesným sledováním detailů. V současné době však hlavní spotřeba sádry je ve výrobě sádrokartonových desek, používaných ve stavebnictví pro pohodlnou konstrukci stěn a přepážek s menšími nároky na pevnost.



### **Pojmy k zapamatování**

**Maltoviny**

**Vápno pálené, hašené, hydraulické**

**Cement, slínek, beton**

**Sádra**

## 11. ORGANICKÁ TECHNOLOGIE



**Čas ke studiu:** 0,5 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vyjmenovat průmyslově nejvýznamější organické látky
- Vyjmenovat hlavní suroviny pro průmysl síry

### □ Potřeba organických látek

Historicky nejstarší organické technologie se týkaly přírodních látek, jejich separace a úpravy. Připomeňme rostlinné oleje a mýdlo, líh, ocet, přírodní léčivé látky a jedy, barviva a vonné látky. Při výrobě dřevěného uhlí se získával dehet jako impregnační látka a mazadlo. 19. století získalo novou třídu aromatických uhlovodíků z uhlého dehtu a na jejich bázi vyrostl nejprve průmysl barviv, desinfekčních látek a výbušnin.

Dnes největší spotřeba organických látek je při jejich využití jako energetického zdroje – paliv. Většinou zde jde buďto o přímé použití přírodních zdrojů (uhlí, ropy, plynu) nebo po úpravě separací nežádoucích příměsí, dělení a případně i chemickým procesům za účelem získání ušlechtlejších plynných nebo kapalných paliv. V nepalivářském využití organických látek hraje prim výroba polymerů, nátěrových hmot, výbušnin, detergentů. Podstatně menším objemem produkovaných materiálů avšak jejich vysokou přidanou hodnotou se vyznačují kvalifikované organické technologie, produkující např. agrochemické přípravky, čisticí a konzervační prostředky. Sortimentem, složitostí látek a jejich výroby a nároky na čistotu vyniká farmaceutický průmysl, výroby potravinových doplňků a kosmetických produktů.

Rozměrem největší výroby se týkají přípravy meziproductů, používaných v dalších syntézách. Které to jsou se dá usoudit z roční produkce 60 kvantitativně nejvýznamnějších meziproductů organických výrob dle bilance USA. U koncových uživatelů se z toho objeví jen malý zlomek z produkce některých uvedených látek, např. MTBE (antidetonační přísada benzinů) močovina (hnojivo a přídatek krmiv), saze, a některá rozpouštědla.

Tab.11.1. . **Produkce látek organické chemie v USA v roce 1996 (miliony tun)**

látka	miliony tun
ethylen	21,3
propylen	11,6
methyltercbutylether (MTBE)	8,0
ethylendichlorid (EDC)	7,8
benzen	7,2
močovina	7,1
vinylchlorid - monomer (VCM)	6,8
ethylbenzen	6,2
styren	5,2
methanol	5,1
směs xylenů, kvasný líh, formaldehyd, kyselina tereftalová, ethylenoxid, toluen, p-xylen, kumen	5,0-2,5
ethylenglykol, kyselina octová, fenol, propylenoxid, 1,3-butadien, saze	2,5-1,5
isobutylen, akrylonitril, vinylacetát, aceton, butyraldehyd,	1,5-1,0
cyklohexan, kyselina adipová, nitrobenzen, bisfenol A, kaprolaktam, kyselina akrylová, n-butanol, isopropylalkohol, anilin, methylmetakrylát, cyklohexanon	1,0-0,5
methylchlorid, o-xylen, propylenglykol, ftalanhydrid, acetoncyanhydrin, toluendiizokyanát, dodecylbenzen, ethanolaminy, diethylenglykol, tetrachlormethan, 2-ethyl-1-hexanol, syntetický líh, isopren, 1,4-butandiol, methylethylketon, lignosulfonová kyselina, chloroform, maleinanhydrid, glycerin	0,5-0,2

pozn.: USA má 300 milionů obyvatel to jest 30 krát více než ČR.

Pro srovnání: výroba ethylenu na obyvatele a rok v USA 70 kg, v ČR 40 kg. ČR také neprodukuje celou škálu látek; některé exportuje a jiné importuje.



## □ Reakce organické chemie

Protože organické látky, kterých je dnes popsáno přes 22 milionů, lze utřídít do mnoha skupin isomerů stejného elementárního složení nebo řad homologů podobných chemických a fyzikálních vlastností, není překvapením, že reakce organické chemie většinou nevedou k jednoznačnému produktu. Organická preparace - příprava čistých organických látek v laboratoři - zpravidla vyžaduje zvládnutí mnohostupňových procesů s použitím specializovaných činidel (např. sodík, hydridy), s manipulací se značnými objemy rozpouštědel a s pečlivou separací meziproductů a produktů. Tato příprava bývá také spojena se vznikem řady problematických vedlejších a odpadních proudů.

K získávání **velkoobjemových organických chemikálií** (o cenách řádově 10-100 Kč/kg) se využívají i méně přehledné reakce, poskytující zpravidla směs různých produktů s tím, že jejich dělení, eliminace a recyklování jsou pro ekonomii procesu zásadní. Pro návrh technologie je podstatné, aby byly pochopeny mechanismus a kinetika reakcí. Volba typu a velikosti reaktoru a podmínek reakce do značné míry ovlivňuje to, které konkurenční a následné reakce se uplatní. Je ale docela běžné, že v průběhu životnosti reaktoru se podmínky práce reaktoru mění, protože se mění dostupnost surovin nebo struktura zájmu o jednotlivé produkty,

Moderní těžké organické technologie se objevují zhruba po roce 1930, kdy se začalo využívat rozsáhleji vysokotlakých procesů, případně i s vysokými teplotami a se značným nasazením katalyzátorů. Laboratoř pro výzkum takovýchto procesů má podstatně jinou povahu než laboratoř klasické preparativní organické chemie.

Znalost teorie chemických reaktorů (reaktorové inženýrství) je zde zásadní, zatímco u anorganických technologií bývá řešení většinou podstatně prostší. Organické technologie kladou vysoký nárok na dělicí procesy, kterými jsou klasicky zejména destilace, absorpce, kapalinové extrakce, moderněji přistupují molekulová síta a membránové procesy. V některých technologiích (např. zpracování ropy) tvoří chemické reaktory vizuálně jen nepatrnou část vedle rozsáhlých soustav aparátů pro separační operace.

Do organické technologie spadají i **biochemické reakce**, využívající práci mikroorganismů nebo katalýzu enzymy. Reakce jsou sice velmi pomalé, avšak nevyžadují většinou příliš energie. Pečlivě vybrané a kultivované mikroorganismy jsou schopny produkovat zajímavé látky (např. antibiotika). Výzkum probíhá především na straně biologie, až do úrovně genových manipulací. Problémem biotechnologií jsou jednak velké objemy, potřebné k získání produktu pomalými reakcemi (např. ležácké sudy v pivovarech), jednak separace produktů, vyskytujících se v nízké koncentraci.



## 12. UHLÍK, UHLÍKATÁ PALIVA

### 12.1. Uhlík a sloučeniny uhlíku



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Charakterizovat uhlík a typy sloučenin uhlíku v živé i neživé přírodě
- Vyjmenovat základní průmyslové zdroje uhlíku – fosilní i recentní)

Uhlík se na Zemi vyskytuje ve třech formách:

- V anorganické formě má oxidační číslo +4: především je v horninách ( $35 \times 10^{12}$  t C) jako **karbonát (uhličitan)**, nejčastěji uhličitan vápenatý (vápenec, mramor – mineralogicky nejčastěji jako kalcit), uhličitan hořečnato-vápenatý (**dolomit**), hořečnatý (magnesit), železnatý (ocelek). Dále je to uhlík jako  $\text{CO}_2$  v plynném skupenství ( $0,7 \times 10^{12}$  t C) nebo rozpuštěný ve vodách ( $0,5 \times 10^{12}$  t C). Dostupného uhlíku v elementární formě (grafit, diamant) nebo ve formě karbidů je vedle toho v zemské kůře jen nepatrné množství.

- V přírodě je obsažen dále jako organický tzv. **nefosilní uhlík**, obsažený v **recentních** (nedávno vytvořených) sloučeninách tvořících živou hmotu ( $0,8 \times 10^{12}$  t uhlíku C). Je nejčastěji ve formě stavebních a zásobních látek na bázi **glycidů** (oxidační číslo 0), od jednoduchých cukrů přes škrob po celulózu. Další významnou třídu zásobních látek jsou **lipidy** (tuky). V menším zastoupení se vyskytují miliony dalších **přírodních látek** organické chemie. K recentnímu uhlíku můžeme přičíst i nedávno odumřelé organické hmoty (dřevo, zemědělský, a lesní a potravinářský odpad, rašelinu apod.), souhrnně označované jako **biomasa** ( $0,7 \times 10^{12}$  t C).

- Třetí třídou uhlíkatých materiálů je **fosilní uhlík**, představovaný **uhlím** (oxidační číslo  $\approx 0$ ), **ropou** (oxidační číslo  $\approx -2$ ), a **zemním plynem** (oxidační číslo  $\approx -4$ ). Jeho geologické zásoby se odhadují na asi  $15 \times 10^{12}$  t, z čehož desetina patří k ložiskům využitelným podle současných technických a ekonomických podmínek. Současná spotřeba uhlíku z fosilních paliv je  $7 \times 10^9$  t C ročně a výrazně roste industrializací rozvojových zemí.

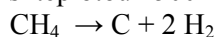
#### □ Grafít, diamant

Elementární uhlík ve formě **grafitu** je velmi chemicky stálý materiál, vzdorující působení kyselin i zásad a podléhající oxidaci jen za extrémních podmínek, s tepelnou stálostí i nad  $2000^\circ\text{C}$ . Je výborný vodič tepla i elektřiny, vyrábějí se z něj elektrody. Při smykovém namáhání grafitu dochází k otěru, takže se jím dají mazat i pohyblivé součásti, vystavené vysokým teplotám. Otěr je podstatný u psací tuhy; tvrdší tuha je modifikována přidávkem křemičitanů.

Grafit odráží neutrony, takže se používá jako moderátor v některých typech jaderných reaktorů. Je vhodný pro elektrotermické aparáty, zejména když působí současně při vysoké teplotě jako redukční činidlo (např. výroba fosforu nebo karbidů).

Přírodního grafitu (tuhy) je poměrně málo. Velké grafitové bloky a elektrody se připravují spečením těsta amorfního uhlíku (např. mletý koks z kvalitního uhlí) a smoly (destilačního zbytku z vakuové destilace dehtu) a následnou rekrystalizací při teplotách okolo  $3000^\circ\text{C}$ .

**Diamant** je stabilní formou uhlíku při vysokých tlacích. Syntetické diamanty se v současnosti vyrábějí na světě v množství asi 100 tun za rok, přičemž obvyklá technologie vychází z čistého methanu a pracuje s teplotou  $1500^\circ\text{C}$ , kdy dochází k rozkladu



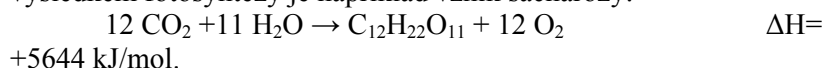
a za tlaku až 6000 MPa vznikající uhlík narůstá na zárodečích diamantu. Nároky na materiál reakční komory a pomocná zařízení jsou extrémní. Technický diamant se především používá pro výrobu brusných a řezných nástrojů, spíše jako rarita se již ale také produkují i v rozměrech, dostatečných pro výrobu šperkařských briliantů (diamantů vybroušených do vybraných tvarů).

## □ Uhlovodíky

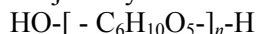
Ze sloučenin uhlíku jsou nejdůležitější uhlovodíky, které organická chemie dělí např. na alifatické lineární a rozvětvené, cyklické, nasycené a nenasycené, aromatické, atd. Uhlovodíky s počtem uhlíků do 4 jsou za běžné laboratorní teploty a tlaku plynné, do asi 12 uhlíků bývají kapalné a vyšší uhlovodíky jsou již většinou pevné. Klasický název „parafiny“, užívaný pro alifatické nasycené uhlovodíky, vlastně v překladu značí „neslučivé“. V jednodušších učebnicích chemie se také reakce uhlovodíků omezují na hoření a na reakce s agresivními činidly jakými jsou třeba nitrační směs nebo chlor. Je to odvozeno z laboratorní zkušenosti „salónní chemie“. Avšak přestává to platit při teplotách nad 300°C, které v průmyslových technologiích jsou běžné. To je jedním z důvodů, proč výševroucí podíly ropy dělíme za tlaku sníženého ve vakuové koloně tak, aby destilace probíhala bez nežádoucích reakcí. Při teplotách nad 300°C dochází ke **krakování** - významným způsobem se uhlovodíky (alifatické, rozvětvené, cyklické, nasycené, nenasycené i aromatické) začínají trhat na menší radikály, které pak sestavují energeticky výhodnější látky. Do 500°C se hlavně rozpadají dlouhé řetězce olejových frakcí, což se na produktu projeví snížením viskozity. Proto se příslušnému procesu říká **visbreaking**. Nad 500°C se odštěpuje vodík a vznikají nižší olefiny (ethylen, propylen, butadien, isopren), případně jednoduché aromáty BTX (benzen, toluen, xyleny). Čím vyšší teplota, tím spíše z výroby odpadá i uhlík jako petrochemický koks – proto obecně takové krakování označujeme též jako **koksování**. Rychlost některých reakcí a tedy zastoupení různých meziproductů v průběhu tepelného procesu se dá usměrnit přítomností **katalyzátorů**; je možno ovlivnit rovnováhu některých reakcí přítomností **vodíku** (většinou za tlaku) nebo **vodní páry**. Prodlení suroviny v ohřívací zóně nebývá delší než několik desetin sekundy. Krakování za přítomnosti vodíku hydrogenuje i aromatická jádra a posléze otvírá cyklické uhlovodíky. Zvláštní výhodou je přednostní přerušování řetězců a otvírání kruhů právě v místě heteroatomů, přičemž kyslík uniká jako voda, dusík jako amoniak a síra jako sulfan. Zejména odstranění síry je zajímavé a proces se podle toho nazývá **hydrodesulfurace**. Protože surovinou jsou nejčastěji těžší ropné frakce, ustálil se pro technologie krakování a následných procesů název **petrochemie**. Jejím cílem je, kromě výroby motorových paliv vysoké kvality, i výroba řady surovin pro následné chemické zpracování.

## □ Uhlík v živé přírodě

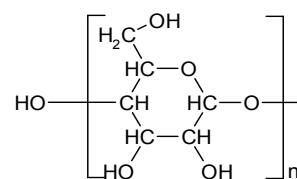
Klíčovou reakcí uhlíkové chemie, bez které by nebyl možný současný život na Zemi je **fotosyntéza**, což je komplikovaná soustava reakcí, katalyzovaná mimo jiné zeleným barvivem **chlorofyl**. Sumárním výsledkem fotosyntézy je například vznik sacharózy:



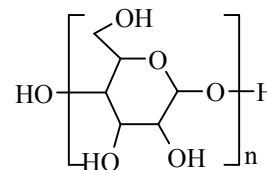
**Sacharóza** (řepný **cukr**) je disacharid; patří mezi **glycidy** (sacharidy), mezi nimiž jsou významnou třídou hexozy obecného vzorce



Jednoduché hexozy jako glukóza nebo fruktóza jsou monosacharidy ( $n=1$ ), větší počet jednotek mají **škroby** a vláknitý polymerní materiál s velmi vysokým  $n$  je **celulóza** (buničina), nejvýznamnější stavební složka rostlin. V řetězcích se zde také uplatňují pentózové elementy (hemicelulóza). **Dřevo** ale i stébla travin sestávají z celulózových vláken, opletených sítí **ligninu**, která zpevňuje konstrukci materiálu a současně brání chemickému napadení a rozkladu celulózy – tedy také snižuje stravitelnost polysacharidové struktury pro živočichy i mikroorganismy.



Obecný vzorec polysacharidu na bázi hexózy



Nověji používaný typ vzorců s vynecháním značení uhlíku a na něm vázaného vodíku

Významné je, že veškerou energii pro fotosyntézu dovede buněčná hmota zelených rostlin vzít ze světelného záření. Účinnost fotosyntézy je však velmi malá.

Světlo dopadající nad střední Evropu přinese energii asi 2300 kWh/(m<sup>2</sup>rok), to jest průměrně 0,27 kW/m<sup>2</sup>. Dobrá produkce obilí je asi 4 t/(ha rok) zrna a 4 t/(ha rok) slámy, energeticky to je 2,5 kWh/(m<sup>2</sup>rok) neboli účinnost jenom 0,1%. Rychle rostoucí dřeviny mohou získat až 0,3% energie použitelné jako teplo. (Účinnost nejlepších fotoelektrických článků na plném slunci je až 15 % ušlechtilější energie elektrické.)

Díky fotosyntéze se vytvořila jednak atmosféra, obsahující vysoce reaktivní kyslík, jednak organická hmota. Obráceným rozkladem sacharidů (dýchání) si opatřují buňky **aerobních** organismů (používajících vzdušný kyslík) energii pro další syntézy. Často zpětná oxidace není úplná, zejména za nedostatku kyslíku.

Vzniku kyseliny mléčné při prudké svalové námaze se přičítá následná bolestivost a křeče.

**Aerobní mikroorganismy** přeměňují živné látky na CO<sub>2</sub> ale i na jiné, jen částečně oxidované organické produkty. Průmyslově se pečlivě pěstují specializované mikroorganismy, které fermentací v kyslíkem syćeném roztoku poskytují například kyselinu octovou, citronovou, ale také komplikovanější sloučeniny jako jsou antibiotika. Biotechnologicky se vyrábějí desítky dalších komodit (prodejných produktů). Samozřejmě, že přitom vzniká nová živá buněčná hmota a nové zásobní látky.

Nejrozsáhlejší průmyslově provozovaný aerobní proces je aktivace v čistírnách odpadních vod, kde je obráceně zájem aby všechny organické látky, přítomné původně ve vodě, skončily buďto jako oxid uhličitý nebo jako hygienicky neškodná živá hmota aktivovaného kalu, která se dále nechává vyhnít.

**Anaerobní mikroorganismy** si všechen kyslík berou ze zásobních látek a získávají energii například reakcí



kteřou vzniká směs označovaná jako **bioplyn**. Tato reakce doprovází rozklad organických látek za nepřístupu vzduchu v močálech nebo ve střevch živočichů.

Jiné anaerobní organismy (kvasinky) při získávání energie produkují rovněž méně zoxidované produkty, typicky ethanol lihového kvašení:



Tato biochemická reakce se provozuje také ve velkém měřítku průmyslově. V přítomnosti kyslíku, (což může být záměrné nebo nežádoucí) může kvašení přejít na aerobní proces a výsledkem je pak vznik aldehydů a octa.

Všudypřítomné nespécializované mikroorganismy provádějí jednoduché reakce (například mléčné kvašení: kysané zelí, okurky, siláž).

**Vyšší organismy**, rostliny a živočichové, produkují kromě **glycidů** ve větším množství další typy zásobních látek jako **oleje, tuky, vosky, bílkoviny**. Dále se z nich separují složitější **přírodní látky**, např. léčiva, tonizující látky, drogy, barviva, vonné silice; mnohé z toho však už je výhodnější syntetizovat. (Např. kyselinu acetylsalicylovou – acylpyrin už nevyrobíme loužením vrbové kůry.) Přírodní látky je možno také další chemickou úpravou modifikovat a tím zvýšit a pozměnit jejich účinky.

Průmyslovému využití biologických procesů je zde věnována zvláštní kapitola **Biotechnologie**.



## Pojmy k zapamatování

**Karbonátové horniny, vápenec, dolomit**

**Fosilní paliva – uhlí, ropa, zemní plyn**

**Elementární uhlík – grafit, diamant, saze, fullereny**

**Uhlovodíky – petrochemické zpracování**

**Biomasa – fotosyntéza, aerobní a anaerobní přeměny**

**Glycidy - cukry, glukóza, sacharóza, škrob, celulóza**

**Lipidy – tuky**

## 12.2. Fosilní paliva



**Čas ke studiu:** 3 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Popsat typy paliv a jejich dobývání
- Porozumět mechanismu spalování uhlíkatých paliv

Dnes se předpokládá, že převážná většina fosilních paliv vznikla v geologické historii z odumřelé živé hmoty za nepřístupu kyslíku. Podle složení sousedních hornin (které mohou některé meziproducty odebrat nebo dodat), podle teploty, tlaku a doby jejich působení může vznikat široká škála pevných uhlíkatých látek - **uhlí**. Jednou z možností je samotná ztráta vody, což je exotermní reakcí vedoucí k uhlíku,



To velmi zjednodušeně představuje vznik podstatné složky uhlí (oxidační číslo 0). Ve skutečnosti sloučeniny uhlí vždy stále obsahují značné množství vodíkových atomů.

Vznik karbonského **černého uhlí** se kryje s datováním -251 milionů let, kdy vyhynulo 95 % rostlinných a živočišných druhů a s dalším vymíráním datovaným -214 mil.let. Bylo to pravděpodobně vlivem pádu meteoritu, který též způsobil překrytí biomasy bahnem vzniklé vodní vlny. Poslední velká globální katastrofa před 65 mil.let je odpovědná za vyhubení dinosaurů, ale pravděpodobně i za vznik největších zásob uhlí hnědého.

Rozkladem živé hmoty vzniká i zmíněný bioplyn; pokud se z něj oxid uhlíčitý zachytí vodou nebo sousedními horninami, zůstane převážně jen methan – **zemní plyn** (oxidační číslo -4).

Za zvláštních podmínek vznikaly i kapalně uhlovodíky, které jsou součástí **ropy**.

Ve skutečnosti žádná fosilní paliva nejsou chemicky jednoduché látky, obsahující jen uhlík a vodík. Mladá uhlí (**lignit**) obsahují ještě značný podíl kyslíku. Všechna fosilní paliva zpravidla obsahují také další biogenní prvky, pocházející z kvalifikovanějších živých buněk – zejména dusík a síru.

### □ Historie užití uhlíkatých paliv

Do asi poloviny 18.století byla jediným zdrojem mechanické energie lidská síla, síla zvířat, síla vody a větru. Tepelná energie se kryla převážně **dřevem**. Rozsáhlejší technické využití paliv ve výrobě kovů, skla a při kovářských pracích již vyžadovalo dřevo zušlechťovat na výhřevnější palivo, kterým je **dřevěné uhlí**.

**Uhlí** se začíná zvolna těžit před rokem 1700 (v Ostravě až v1787), významně jeho využití akceleroval vynález černouhelného **koksu** (1708 Abraham Darby) jako nové suroviny pro výrobu železa. Technická revoluce je startována využitím paliv a zvláště uhlí k získávání mechanické energie vynálezem parního stroje (1765 James Watt). Avšak dřevo do celkové bilance paliv ještě okolo roku 1900 přinášelo asi 50 % a jeho doprava se prováděla hlavně splavováním po řekách (vorařství).

Od té doby celková spotřeba energie na jednoho obyvatele vzrostla v průmyslových oblastech světa 20-50krát, přínos energie nefosilních paliv spíše klesal. Současná snaha je opět podpořit získávání energie z biomasy.

V roce 2006 byla spotřeba fosilních paliv v ČR přes 3 t za rok na obyvatele.

Významným produktem zpracování uhlí byl svítíplyn (viz karbonizace uhlí).

Svícení svítíplynem v městských domácnostech na území ČR skončilo okolo roku 1920, osvětlení ulic okolo 1960 a po roce 1980 se nahradil zemním plynem i pro vaření a otop.

**Ropa** nebyla dlouho středem pozornosti, protože se významně nevyskytovala na území průmyslových evropských států. Získával se z ní destilací hlavně petrolej pro svícení, zatímco benzin byl odpadem až do rozvoje automobilizmu (benzinový motor: Nicolaus Otto 1876, sériová výroba „Ford T“ 1911). Stavbou obřích tankerů a ropovodů se stala technicky dostupnou pro celý průmyslový svět pokud tomu nebrání

jiné příčiny (Například po několik desetiletí platila celosvětová dohoda o zákazu dodávat ropu jihoafrickému rasistickému režimu.). Spotřeba ropy roste tak, že jednoduše dostupná ložiska se rychle vyčerpávají. Pesimistické odhady mluví o tom, že to co je v současnosti počítáno za těžitelnou ropu bude spotřebováno asi během dalších 20 let.

Cena ropy v US\$ (přečítaných podle inflace na kupní sílu dolaru roku 2006) byla mezi lety 1945 a 2000 okolo 20\$ za barel (159 litrů) s určitými výkyvy souvisejícími s politickou situací; při první velké ropné krizi 1974-1985 vyskočila na 40\$ a krátkodobě až na 60\$ za barel. Od roku 2002 nastal nový prudký nárůst z 20\$ s maximem 150\$ za barel v roce 2008 a zpětným poklesem pod 60\$.

Těžba a využití **zemního plynu** se začaly rozmáhat až po 2. světové válce. Postupně se buduje síť dálkových plynovodů i doprava zkapalněného plynu tankery (nosnosti až 100 tis. t).

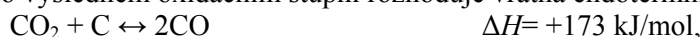
V posledních letech se začala rozšiřovat katastrofická úvaha o budoucím snížení civilizační úrovně až na úroveň doby kamenné v důsledku nedostatku fosilních paliv (nazývaná podle naleziště nejstarších civilizací „teorie Olduvai“). Pro techniky by to mělo být signálem k zvýšení důrazu na výzkum a vývoj udržitelných a bezpečných jaderných technologií.

### □ Hoření uhlíku a uhlíkatých látek

Hoření uhlíku může probíhat dvěma způsoby

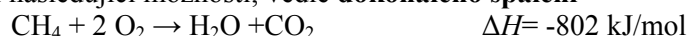


Tvrzení, že CO vzniká díky nedostatečnému přístupu vzduchu, není zcela přesné. Ve skutečnosti hlavně o výsledném oxidačním stupni rozhoduje vratná endotermní reakce

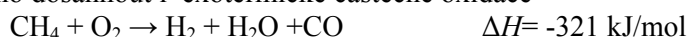


jejíž rovnováha je při nižší teplotě posunuta doleva, při vyšší teplotě doprava. Vliv tlaku a koncentrace plynů je zde poměrně malý, zejména při hoření na vzduchu, kde je velký podíl inertního dusíku. Zásadně tedy při nižších teplotách hoření lze očekávat ve spalných plynech  $\text{CO}_2$ , avšak nad  $1000^\circ\text{C}$  již převažuje CO. To není omezeno jen na hoření samotného uhlíku, ale platí to pro všechna uhlíkatá paliva.

Uhlovodíky mohou nechávat ve spalných plynech vedle vodní páry při vyšších teplotách také elementární vodík. Např. pro methan existují následující možnosti; vedle **dokonalého spálení**



je možno dosáhnout i exotermické částečné oxidace



nebo dokonce



Dokonce se dá za pečlivě sledovaných podmínek katalyticky dosáhnout při  $800^\circ\text{C}$  oxidativní kondenzace



Vyšší uhlovodíky, zejména rozvětvené, cyklické nebo aromatické hoří pomaleji, což je vhodné pro spalovací motory – menší rychlost se charakterizuje vyšším oktanovým číslem.

Velmi pomalu hořící uhlovodíky se projevují čadivým plamenem, protože se v plameni stačí rozložit za vzniku nespáleného elementárního uhlíku ve formě sazí, doprovázených zpravidla také stopami těžších aromatických uhlovodíků.

### □ Spalování paliv

Spalování paliv je oxidace. V ideálním případě dokonalá oxidace, při které prvky paliva přejdou

C	na	$\text{CO}_2$
H	na	$\text{H}_2\text{O}$
N	na	$\text{N}_2$
S	na	$\text{SO}_2$



Obr. 12.1. Hoření plynu. Čadivý, svítivý „redukční“ plamen a horký, ostrý plamen plynu s postupně přimíchávaným kyslíkem



Případně přítomné minerální látky zůstanou v popelu nejčastěji jako oxidy. Chlor, který je silnějším oxidačním činidlem než kyslík přejde na chlorovodík nebo do chloridů.

Při tomto dokonalém spálení 1 kg paliva se uvolní teplo, které nazýváme **spalné teplo** pokud voda přejde do kapalné formy. **Výhřevnost** pro případ, že voda zůstane v parách, je o něco nižší. Udává se v jednotkách MJ/kg u pevných paliv, MJ/m<sup>3</sup> u plynných paliv. Někdy též kWh/kg, kWh/m<sup>3</sup>. **Spalná enthalpie** chemických látek naproti tomu představuje změnu enthalpie soustavy při hoření – je proto záporná a udává se zpravidla v jednotkách kJ/mol.

Energie se někdy v energetice přepočítává na množství potřebného paliva, přičemž se u nás bere jako dohodnuté **měrné palivo** kvalitní černé uhlí o výhřevnosti 29,31 MJ/kg.

**Teoretická teplota plamene** se dá vypočítat tak, že celé teplo vzniklé hořením použijeme na ohřev produktů dokonalého spalování. Předpokládáme, že použijeme jen právě potřebné množství vzduchu a k produktům hoření (plynné spaliny i případný popelový zbytek) musíme připočítat i dusík, přivedený se vzduchem. Použijeme-li k oxidaci kyslík místo vzduchu, bude teplota plamene vyšší. Toho se využívá např. při svařování autogenem, u sklářských kahanů i v některých pecích.

Při nedostatku kyslíku (vzduchu) zůstane buďto část paliva nespálená, nebo vzniknou jiné produkty tepelného rozkladu paliva (saze, dehet, uhlovodíky, CO). Ve spalovacích procesech energetických a teplárenských zařízení se tedy vždy udržuje malý (asi 10%) přebytek vzduchu.

Směs plynného paliva (ale taky jiné hořlaviny, např. amoniaku) se vzduchem v určitém poměru může být výbušná; existuje **mez výbušnosti dolní**, pod níž je přítomno ve vzduchu příliš málo paliva a **mez výbušnosti horní**, nad níž je ve směsi přítomno málo kyslíku. Totéž platí i o parách nebo mlhách kapaliny a dokonce i pro práškovou směs rozptýlenou ve vzduchu. Za jistých podmínek je nebezpečnou výbušninou uhelný prach, mouka, piliny nebo sušené mléko.

Při **spalování plynných paliv** zpravidla smísíme palivo s (primárním) vzduchem nad horní mez výbušnosti a zbytek (sekundárního) vzduchu dodáme až do prostorou plamene.

U nejběžnějšího laboratorního (Bunsenova) kahanu se přisává první (primární) vzduch regulovatelným bočním otvorem do rychlého proudu plynu z trysky v dolní části trubice a zbytek vzduchu si odebírá plyn až z okolí plamene. Při vyšším množství primárního vzduchu dostaneme ostrý oxidační plamen, při uzavřeném přístupu primárního vzduchu hledá hořlavina kyslík v okolí objemným chladnějším redukčním plápolavým plamenem. Při velmi malém přísunu plynu a otevřeném dolním otvoru může plamen „skočit do kahanu“. Podobně je uspořádán i přívod vzduchu do běžného plynového hořáku na sporácích.

Podobně pracujeme s **kapalnými palivy**, které buďto převedeme nejprve ohřevem na páru (v malém také u benzinových turistických vaříčů nebo u vaříčů petrolejových, lihových) nebo rozptýlíme kapalinu jako mlhu do proudu vzduchu (karburátor benzinového motoru) nebo přímo do spalovacího prostoru (vstřikování nafty do Dieslova motoru). Není tomu jinak ani u velkých průmyslových topenišť na kapalná paliva.

Větší rozmanitost mají topeniště na **pevná paliva**. **Práškové topení** spaluje pevné palivo podobně jako hoří mlha paliva kapalného. Je tedy nutno rozptýlit částice do potřebného objemu vzduchu, přičemž topeniště musí být tak veliké, aby celé hoření proběhlo dříve než částice a její popelový zbytek dopadl na dno. Rychlému pádu větších částic na dno se dá zabránit vzestupným proudem vzduchu, čímž se částice typických rozměrů 10-20 mm dostanou do vznosu a dojde k **fluidnímu spalování**. Fluidní topeniště vyžaduje výkonné ventilátory pro dmýchání vzduchu, částice paliva je však trvale oplachována vzduchem a při srážkách z ní opadáva nehořlavý zbytek, který ulétá jako **polétavý popílek** a je zachycován mechanicky anebo elektrostaticky v dalších prostorách před komínem. Těžší **ložový popel** se vypouští spodem topeniště. Fluidní topeniště umožňuje přidávat do prostoru i další přísady, nejčastěji vápenec pro odsířování, neboť váže SO<sub>2</sub> z plynných emisí méně kvalitních paliv. Klasické spalování, obvyklé v domácnostech a menších kotelnách a spalovnách, je v **roštovém topeništi**, kde se spaluje palivo co možno stejné velikosti na roštu, kterým přichází zesponu vzduch. Většinou k přisávání vzduchu není nutný ventilátor a postačuje komínový tah, vyvolaný nižším tlakem pod sloupcem horkých spalin (plyn o nižší hustotě než okolní vzduch). Při vyšších teplotách dochází i k tavení popeloviny a vzniká škvára. Je-li teplota v topeništi ještě vyšší, pak se dá dokonce odvádět tekutá **struska**.





## Pojmy k zapamatování

**Dokonalé spalování, částečné spalování**

**Spalné teplo, výhřevnost, teplota plamene**

**Topeniště, hořáky, práškové, fluidní spalování**

**Spaliny, kouřové plyny, popel, struska, poléťavý popílek**

## 12.3. Zpracování paliv



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Znat požadavky na vlastnosti ušlechtilých paliv
- Vysvětlit podstatu karbonizace
- Diskutovat získávání ušlechtilých paliv z biomasy

Uhlíkatá paliva jsou v současnosti základním zdrojem energie; mohou s nimi v tomto směru soutěžit jen paliva jaderná. Nebudeme se zde zabývat těžbou, dobýváním nebo sklizením paliv. Zajímá nás to, že téměř všechna uhlíkatá paliva jsou ještě podrobována dalším úpravám, jejichž smyslem je získat zušlechtěná paliva anebo chemicky zajímavé suroviny. Zušlechtěná upravená paliva vyhovují pokud možno následujícím požadavkům:

- výše výhřevná (paliva se sníženým obsahem kyslíku a inertních složek),
- bezpopelná (paliva neobsahující nespalitelné anorganické složky),
- bezdýmá (paliva, jejichž produkty hoření za běžných podmínek jsou plyny bez aerosolových částic, s výhodou obsahující jen CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O příp. N<sub>2</sub>)
- snadno manipulovatelná (paliva kapalná a plynná, pevná paliva požadované zrnitosti),
- dobře skladovatelná (z hlediska objemu, dopravy, bezpečnosti).

Řada produktů zpracování paliv jsou zajímavé a využívané chemické látky; někdy je hlavní důraz kladen na ně a pak nemluvíme o zušlechtování paliv, ale o jejich chemickém využití.

Úpravy paliv jsou:

- mechanické (drcení a mletí uhlí, řezání a štípání dřeva, granulace, briketování, lisování olejnin)
- jednoduché dělicí procesy (třídění, sušení, plavení, destilace, absorpce, extrakce),
- chemické přepracování a následné dělení produktů, odkud se odvětvuje i získávání látek pro nepalivové použití.

Soustředíme se zde spíše na chemické přepracování, ostatní úpravy paliv nebudeme sledovat systematicky.

Z průmyslu zpracování paliv se za posledních sto let stalo mohutné odvětví. Strategie zpracování paliv se stále mění a výrazné zvraty lze očekávat i v blízké budoucnosti.

Při zpracování **uhlí** se začínalo s **karbonizací** - výrobou koksu a svítiplynu. Koks se poté stal i surovinou pro výrobu vodíku. Zcela nové odvětví otevřelo po roce 1930 Německo, které potřebovalo produkovat motorová paliva (kapalné uhlovodíky) z domácích zdrojů. Návrat k ropě využití těchto procesů po roce 1950 utlumil avšak v současné době probíhá jejich další laboratorní výzkum, protože pro nedalekou budoucnost se počítá s větší dostupností uhlí než ropy.

V technologii **ropy** postupoval vývoj petrochemických technologií s cílem jednak přeměnit na motorová paliva ostatní uhlovodíky (lehčí, těžší, cyklické, aromatické) jednak získat v žádoucím sortimentu suroviny pro výrobu polymerů a dalších velkokapacitních organických produktů. Po velké ropné krizi 1973 začala tendence využívat paliva šetrněji, postupně se začal také klást důraz na environmentální důsledky produkce a využívání energie.

Těžba a rozvod **zemního plynu** a jeho mnohostranné použití jako paliva nebo chemické suroviny získává v Evropě význam po roce 1970.

Zpracování **nefosilních materiálů** a **organických odpadů** na ušlechtilá paliva je pracnější a nákladnější, ale pokládá se za nezbytnost. Přispívá tomu i přebytkové zemědělství ve vyspělých zemích, zaměřující se větší měrou na energetické plodiny a rychle rostoucí dřeviny.

Budoucnost uhlíkatých paliv je značně závislá na lokálních i globálních politických rozhodnutích.

Existují dva hlavní modely blízké budoucnosti:

- 1) nedostatek ropy, návrat k výrobě motorových paliv z uhlí, zvýšení podílu biomasy na výrobě ušlechtilých paliv, nutnost všeobecných úspor, další růst obsahu CO<sub>2</sub> v atmosféře, vyčerpávání světových zásob uhlí v perspektivě několika století.
- 2) levná jaderná energie umožní novou technickou revoluci s kompletní změnou koncepce průmyslu: použití vodíku jako paliva, snížení využívání neupravovaných uhlíkatých paliv, fosilní paliva zbudou jako chemická surovina. Jaderná energie založená na štěpení však není dostatečně levná a bezpečná a zároveň zásoby uranové rudy se zmenšují. Počítá se s tím, že o realnosti jaderné energetiky, založené na jaderné fúzi se rozhodne někdy okolo roku 2020.

Výzkumná pracoviště se na tyto okolnosti připravují, avšak průmyslová realizace mnoha již vynalezených nových technologií zpracování paliv postrádá smysl, dokud ještě jsou ceny fosilních paliv na relativně nízké úrovni a dokud využití energie jaderné fúze není v dohlednu.

### □ Recentní paliva

Ovládnutí ohně, který se v přírodě sporadicky objevoval po úderu blesku, se pokládá za jeden z klíčových momentů počátku lidské civilizace. (Starořecká báje o bohu Prométheovi, který předal lidem oheň, svědčí o tom, že si toho byli naši předkové vědomi.) Hlavním palivem bylo proschlé dřevo, případně jiné přírodní zbytky, souborně v poslední době označované jako biomasa. (Tradičním palivem na indickém venkově je usušený kravský trus, Inuité-Eskymáci mají k dispozici jen živočišné tuky.) Otevřený oheň byl používán i pro svícení, ke svícení se bralo s výhodou smolné dřevo (louče, pochodně), poskytující čadivý, svítivý plamen, podobně jako olejové lampičky a svíce z včelího vosku.

Stárnutím dřevo „vydýchává“ kromě vlhkosti i pryskyřičné silice, což je například důvodem proč se dřevěné štěpky v celulózkách dlouhodobě skladují na haldách. Proschlé dřevo hoří pokojněji a neuvolňuje tolik dýmu dehtových látek.

Důležité bylo zjištění, že nedopálené uhlíky hoří jinak než dřevo; poskytují nesvítivý, nečadivý plamen a podstatně vyšší teplotu. Přebírání nedopalků z popela byla tedy praktická činnost (Nebyla to samoučelná šikana, jak si na základě pohádky o Popelce představujeme.) Řemeslem, zabývajícím se záměrnou výrobou dřevěného uhlí (karbonizací) bylo uhlířství.

### □ Dřevěné uhlí, karbonizace biomasy a organických odpadů

Podstatou výroby dřevěného uhlí je **karbonizace**, nazývaná v tomto případě také „**suchá destilace dřeva**“. Vlivem ohřevu za nepřístupu vzduchu z biomasy unikají plynné a těkavé kapalné produkty až zbude jen dalšímu rozkladu nepodléhající uhlík ve formě **dřevěného uhlí**. Historická výroba se prováděla v milířích, což bylo dřevo naskládané do hranice několik metrů vysoké, obložené zpravidla vrstvou drnu. Teplota se získávala hořením této hranice, ale po rozehřátí se průduchy pro vzduch utěsnily aby se oheň uhasil a pak se nechala působit dosažená vyšší teplota. Proces se opakoval po několik dní dokud nepřestaly unikat žluté dýmy.



Obr. 12.2. Klasický milíř

Potom se milíř rozebral a uhlí se expedovalo. Plynné produkty tvořily páchnoucí, karcinogenní emise. Méně těkavé produkty – **dřevný dehet** - se daly zachycovat v chladnějších jamách pod milířem a používaly se například k těsnění sudů, impregnaci kůží, těsnění lodí, po promísení dehtu s lojem vznikla kolomaz, používaná k mazání ložisek dřevěných kol.

Současná výroba se provádí nepřímým ohřevem kostek dřeva, nasýpaných v kovových trubcích – retortách. Hlavní použití dřevěného uhlí je pro domácí grilování. Toto uhlí mívá přes 80 % uhlíku v sušině a pod 15 % těkavých zbytků. Speciálními podmínkami karbonizace lze získat z různých biologických surovin téměř čistý mikro- až nanoporézní uhlík - **aktivní uhlí**, použitelné jako adsorpční nebo katalytický materiál. Těkajícími složkami, unikajícími z výroby, jsou plyn obsahující oxid uhelnatý, dále methanol (dřevný líh) a kyselina octová (dřevný ocet) a pestrá paleta dehtovitých látek s poměrně vysokým obsahem kyslíku, např. fenoly. Většinu těchto látek je účelné zneškodnit spálením, a což se také menší výrobní snaží. Jenom velké průmyslové výroby něco z toho chemicky využívají.

(Například SLZ Hnúšťa na Slovensku, velkovýrobce sorbentů např. pro plynové masky, izoluje alespoň kyselinu octovou, a vyrábí aceton a laková rozpouštědla.)

V posledních letech se dostává do středu zájmu výzkum karbonizace méně vhodné biomasy: lesní odpad, kůra, rákos, sláma, kukuřičné zbytky, bagáza (odpad z cukrové třtiny), odpady ze zpracování průmyslových plodin (len, konopí, olejniny) apod., jako zdroje kvalitnějších paliv. Jejich přímé spalování ve stamilionech nedokonalých domácích topenišť (Afrika, Asie, Latinská Amerika) totiž uvolňuje nebezpečné emise v množství srovnatelném s průmyslovou činností vyspělých států. Získávání energie racionálním spalováním biomasy nebo produktů její úpravy (energie z obnovitelných zdrojů) je v posledních letech podporováno daňovými úlevami neboť se pěstováním a spotřebou získává obnovitelná energie bez trvalého uvolňování oxidu uhličitého do ovzduší.

Jedním z cílů karbonizace uhlíkatých látek je odstranění kyslíku z materiálu. Netýká se to jen biomasy, ale i dalších surovin, obsahujících kyslík.

Tab.12.1. Přibližný molární poměr vodíku a kyslíku k uhlíku pro některé organické materiály

	H / C mol/mol	O / C mol/mol
methan *)	4	0
benzín	~2,3	0
ropa	~2	0,01
černé uhlí **)	~1	nad 0,1
hnědé uhlí **)	~1	okolo 0,2
lignit **)	~1	do 0,7
biomasa **)	2	1
ethanol	3	0,5
MEŘO	2	0,1
polystyren	1	0
kaučuk	1,5	0
polyethylen	2	0
PET	0,8	0,4

\*) zemní plyn z dobrých ložisek nebo chemicky upravený

\*\*\*) typické hodnoty pro suchou hořlavinu

Kyslíkaté látky při mírnějším ohřevu přecházejí na organické kyseliny a alkoholy, při vyšších teplotách na fenoly. Vysokoteplotním procesem nad 800°C. **zplyňováním**, je možno potlačit uvolňování složitějších organických látek. Dojde totiž navíc ke karbonizaci dehtu a produktem vedle pevného uhlíkového zbytku zůstanou jen plyny – převážně oxid uhelnatý a vodík, které mohou být použity jako ušlechtilé palivo. Kdyby zde byla energeticky náročná pyrolýza kryta nějakou levnou (snad v budoucnu termojadernou) energií, šlo by tak připravit i syntézní plyn pro Fischer – Tropschovu syntézu uhlovodíků.

Za 2. světové války, kdy v okupované Evropě nebyl k dostání benzín pro civilní účely, byla auta vybavována kotlíky na zplyňování bukových špalíků na tzv. dřevoplyn, kterým se daly po malých úpravách pohánět tehdejší jednoduché benzinové motory.

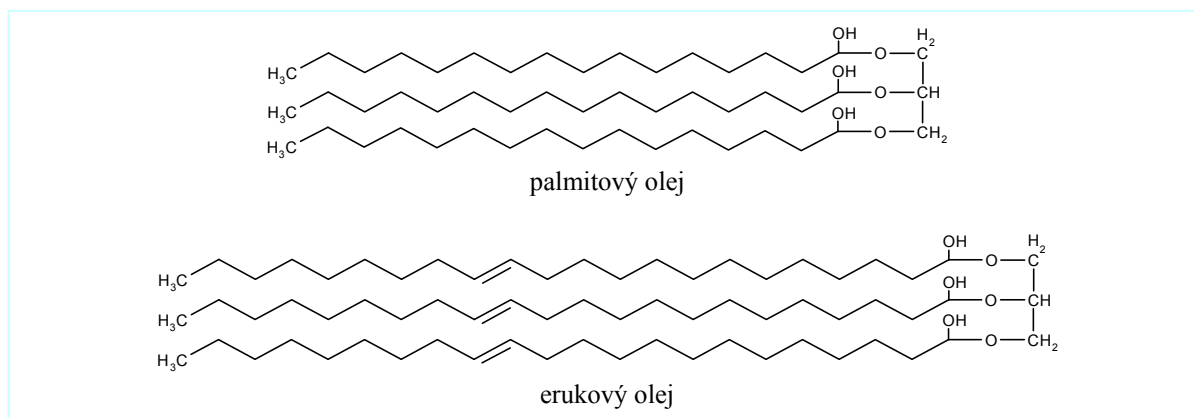
Karbonizace je také jednou z možností převedení odpadů, tvořených převážně sloučeninami uhlíku, vodíku a kyslíku, na syntézní plyn nebo na ušlechtilá paliva. Týká se to také např. odpadních plastů, pryže, textilií apod. Není to zatím zvládnuto s materiály, obsahujícími halogeny (např. PVC, bromovaná zhášedla, teflon), síru (pryže), těžké kovy (ze stabilizátorů, barviv, pigmentů a retardantů hoření), potíže jsou i s materiály, obsahujícími více dusíku (bílkoviny: vlna, kůže, polyamidy, polyuretany).

### □ Kvasný líh

**Ethanol**,  $C_2H_5OH$ , který vzniká velmi jednoduše lihovým kvašením cukru, může být získán i ze složitějších glycidů. Zbytečně je někdy označován jako „bioethanol“; chemicky je totiž identický z ethanolem, získaným např. petrochemicky. Běžnou výchozí surovinou pro výrobu potravinářského ethanolu je kromě ovocných šťáv a cukru také obilní, kukuřičný nebo bramborový škrob. Aby byl škrob snáze přístupný kvašení, podrobuje se enzymatickému rozkladu na disacharidy nebo monosacharidy, čímž vzniká slad. Principiálně je možno přeměnit na stravitelné nižší cukry i lignocelulózový materiál (dřevo, stébla rostlin), což umějí například přežvýkavci postupným zpracováním ve čtyřech žaludcích. Průmyslově se dá lignocelulózový materiál (například piliny, sláma, a různý odpad zemědělského, potravinářského nebo textilního zpracování rostlinného materiálu) rozložit poměrně rychle hydrolýzou kyselinami nebo zásadami, trochu pomaleji vysokotlakou parou, nebo velmi pomalu biotechnologicky s použitím enzymového štěpení. Připomeňme si, že pomalejší procesy potřebují pro danou produkci podstatně větší objemy aparátů. Lihové kvašení samo o sobě trvá několik týdnů a končí když koncentrace ethanolu dosáhne asi 12 % a alkohol začne být i pro kvasinky jedem. Pro použití jako paliva se musí destilací ethanol oddělit od vody a zbytku substrátu. Aby se odlišil od potravinářského ethanolu, což je (s výhradou islámských zemí) povolená a vysoce zdaněná droga, tak se pro denaturaci k lihu na pálení přimíchává odporně páchnoucí a obtížně oddělitelný pyridin, k lihu jako rozpouštědla pro laboratorní chemické práce a jako desinfekčního činidla pro zdravotnické použití se přimíchávají nepoživatelné alifatické uhlovodíky. V době, kdy byl ethanol hlavní surovinou pro výrobu butadienu (a z něj následně kaučuku), nestačila na to zemědělská produkce a ethanol se syntetizoval z ethylenu. Tato doba pominula a dnes existují obráceně zemědělské přebytky. Produkce kvasného lihu u nás je asi 10-15 kg na osobu a rok. Brazílie, coby země s velkým zemědělským potenciálem bez vlastní ropy, systematicky přimíchává ethanol k motorovému benzínu a všechna auta jsou tam na toto palivo seřízena. (USA v současné době uvolňuje 17 miliard \$ na podporu pěstování průmyslových plodin a výstavby 300 lihovarů, které by měly do roku 2022 zajistit výrobu kvasného lihu přes 100 l na osobu a rok; spotřeba benzínu tam ale dnes činí 20krát více) Přesto se to nezdá být do budoucnosti všelék na energetické krize, protože samotná výroba ethanolu určitou energii spotřebovuje, takže souhrnný zisk energie je i při dobře vedené technologii nepatrný. Populární heslo na podporu bioethanolu je založeno na skutečnosti, že spálením ethanolu se vytvoří jen tolik  $CO_2$ , kolik bylo rostlinami do suroviny zachyceno; zapomíná se však na množství skleníkových plynů (zejména  $NO_x$ ), vyprodukovaných při pěstování plodin, výrobě nezbytných minerálních hnojiv a při zpracování produktů. Ostražitost ekologů by zde měla být zaměřena i na rizika výsadby monokultur a na vysokou spotřebu vody.

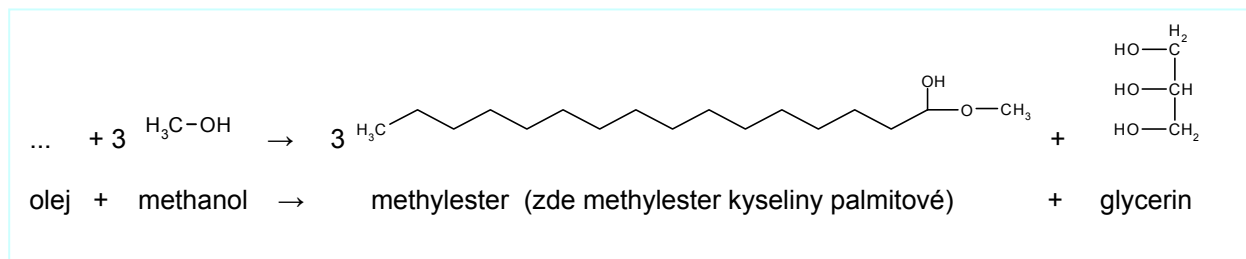
### □ Bionafta

Řada rostlin ukládá energii ve svých semenech do **lipidů**. Jsou to estery glycerinu a vyšších mastných kyselin (sudý počet uhlíků 16-22, 0-3 dvojně vazby), obecně označované jako **tuky** či **oleje**. Příkladem je nasycený palmitový a nenasycený erukový olej.



Světová produkce olejnin je asi 350 mil.t ročně. Skoro 60 % z tohoto objemu tvoří sojové boby, naše nejběžnější řepkové semeno 11 % a slunečnicové semeno 7 %. Lisováním olejnin se uvolňuje „panenský olej“. Zbytek oleje se získá vyloučením např. do hexanu. Podíl nepotravinářsky využívaných olejnin soustavně roste a v posledním desetiletí se začíná rostlinných olejů využívat i pro přípravu paliva pro vznětové (Dieslový) motory. Jde o chemicky jednoduchou a technicky poměrně nenáročnou reesterifikaci – náhradu glycerinu za methylalkohol.

Reakce methanolu s olejem probíhá v alkalickém prostředí za mírně zvýšené teploty.



Na dně se shromažďuje těžší glycerin, který je prodejným vedlejším produktem, vzniklý **methylester řepkového oleje** (MEŘO) se podrobuje jednoduchému destilačnímu čištění a lze jej přimíchávat k motorové naftě aniž je třeba upravovat motory.

Přestože to laik stěží rozezná, existují odlišné druhy řepky, lišící se zásadně obsahem kyselinové složky esteru. Bezeruková řepka vhodná pro potravinářské použití se pěstuje u nás od roku 1974. Velmi produktivní klasická odrůda řepky má v oleji až 55 % kyseliny erukové, avšak pro výrobu methylesteru se hodí. Problémem zemědělců je udržet obě odrůdy pečlivě oddělené.

## □ Bioplyn

Bioplyn je, vzhledem k vysokému obsahu  $\text{CO}_2$  (přibližně stejný objem jako  $\text{CH}_4$ ), nízkovýhřevné palivo, které se dá obvykle použít jen k méně náročným ohřevům v blízkosti vzniku bioplynu. Absorpcí  $\text{CO}_2$  např. do čpavkové vody se dá výhřevnost podstatně zlepšit. Výroba bioplynu je závislá na pomalém metabolismu anaerobních organismů, takže vyžaduje uzavřené nádrže o velkém objemu.  $\text{CH}_4$ , unikající v bioplynu z nekontrolovaných zdrojů jako např. z močálů, kompostů, ale i jako střevní plyny z velkochovů dobytka, je významnou položkou v globální bilanci skleníkových plynů a jeho zachycení a užitečné spálení na mnohem méně rizikový  $\text{CO}_2$  působí příznivě.



## Pojmy k zapamatování

Úprava recentních paliv, karbonizace, dřevěné uhlí, aktivní uhlí  
 Zplyňování paliv  
 Kvasný líh  
 Bionafta, MEŘO

## 12.4. Uhlí a jeho zpracování



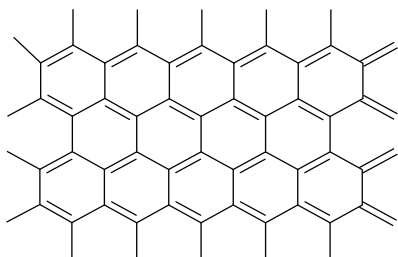
**Čas ke studiu:** 2 hodiny



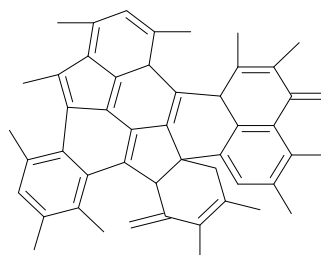
**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Znát povahu chemického složení a struktury uhlí
- Popsat postup karbonizace uhlí a charakterizovat jeho produkty
- Definovat koks, dehet a koksárenský plyn
- Rozumět získávání generatorového a vodního plynu

Uhlí není chemicky definovanou látkou; složení a struktura uhlí je jen zhruba podobná pro jednotlivé těžební pánve a dokonce i mezi různými slojemi jednoho dolu bývají významné rozdíly. Nicméně hlavní chemickou složkou uhlí je uhlík. Jeho rozložení v uhlí vzdáleně připomíná plošné šestiúhelníkové struktury atomů v **grafitu**, avšak vyskytuje se v ní mnoho poruch – nejčastěji pětičlenné kruhy. Tuto formu nepravidelně zborcených ploch má uhlík v **sazích**.

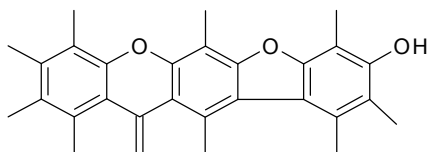


Pravidelná plošná struktura vrstvy grafitu

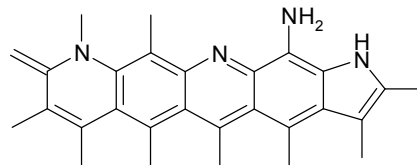


Saze, uhlík s řadou poruch šestičlenné struktury

12 pětičlenných kruhů může vytvořit uzavřený kulovitý objekt a uhlík je schopen mezi ně vložit velmi pravidelně kruhy šestičlenné (jak to podobně známe z šití fotbalových míčů nebo z kopulí architekta B.



Příklady zabudování kyslíku do struktury uhlí (podobně může být zabudována síra)



Příklady zabudování dusíku do struktury uhlí

Fullera). Tak jsou vytvářeny uzavřené kulovité molekuly **fullerenů**.

Těžené uhlí má nepravidelnosti struktury mnoho, navíc má významný podíl koncových atomů vodíku, a do struktury zabudované heteroatomy – především kyslík, dusík a síru. V celkovém prvkovém složení uhlí je 2-6% hmotnostních H. Dále je přítomen i kyslík – od 3% v **antracitu**, více v běžném **černém uhlí**, ještě více v **hnědém uhlí** a až 45% v nejmladších uhlích - **lignitech**. Dusíku i síry je obvykle okolo 1%, v Severočeské pánvi však jsou i sloje uhlí, mající nad 8% S.

Uhlí je mikroporézní materiál a v pórech zadržuje vodu, methan i vyšší uhlovodíky.

Přímé spalování uhlí vyžaduje upravit rozměr paliva: roštová topeniště vyžadují kusové uhlí s menší distribucí velikostí. Částice velikosti okolo 10 mm jsou vhodné pro fluidní topeniště, kde se vznášejí v proudu vzduchu. Nejjemnější mletí potřebují práškové hořáky, které rozptylují uhlí do proudu vzduchu tak, aby došlo k prohoření částic dříve než ukončí svůj let.



### □ Karbonizace uhlí

Karbonizace uhlí – koksování - se provádí ohřevem za nepřístupu vzduchu. **Hutní koks** o velké mechanické pevnosti, vhodný pro vysoké pece, se získává vysokoteplotním koksováním kvalitního „koksovatelného“ černého uhlí při 900-1200°C. Méně kvalitní černé nebo hnědé uhlí se karbonizuje spíše při nižších teplotách 500-750°C a pevným produktem je bezdýmé palivo - **polokoks**.

V současné době **koksovy** zajišťují výrobu koksu již téměř výhradně pro metalurgii a jako redukovadlo pro některé vybrané chemické výroby. Koksování se provádí vsádkově v **koksovacích komorách**, kam se nadusá práškové uhlí a potom se několik desítek hodin vyhřívá. Přitom se uhelná hmota se spojí do porézního koksu a unikne **prchavá hořlavina**. Po ukončení procesu se horký koks z komor vytlačuje a chladí vodou. Tím, že se pracuje s práškovou a pevnou, spékající se hmotou, nedaří se přes četné snahy vyvinout uspokojivě spolehlivý kontinuální proces, ve kterém by se dalo lépe hospodařit s teplem a lépe ošetřit emise, zejména plynů a prašnosti.

**Prchavá hořlavina** obsahuje uvolňované těkavé látky: přítomný kyslík se váže především s uhlíkem na CO, vodík se uvolňuje jednak ve formě uhlovodíků, jednak v elementární formě jako plynný H<sub>2</sub>. Po kondenzaci těžších organických látek (**dehtu**) a po vyprání těkavějších aromatických látek – „**surového benzolu**“ a anorganických NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S a HCN obsahuje **koksárenský plyn** přes 50% H<sub>2</sub>, 10% CO a 35% uhlovodíků CH<sub>4</sub> a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Kdysi to byla důležitá surovina pro získávání vodíku, takže např. výroba amoniaku v ostravských dusikárnách izolovala vodík z koksárenského plynu vymražením všech ostatních složek. V současné době, kdy chemický průmysl dostává suroviny pohodlněji z ropy a zemního plynu, věnuje se separaci prchavé hořlaviny menší péče. Podle okolností se většina spotřebovává jako palivo přímo při ohřevu koksovacích komor nebo jako palivo či redukovadlo v metalurgickém komplexu, jehož součástí koksovna zpravidla bývá.

Do roku 1996 běželo v ČR ještě několik velkých **plynárén**, ve kterých se zpracovávalo hnědé uhlí s cílem získávat jako hlavní produkt **svítiplyn** (podobného složení jako má koksárenský plyn) distribuovaný malospotřebitelům. Moderním trendem je vyrobit tento plyn jako ušlechtilé palivo a použít je k výrobě elektřiny v **paroplynovém cyklu** (při něm se plynné palivo spaluje tak, že spaliny nejprve roztácejí plynové turbíny a teprve pak se využijí k otopu parního kotle elektrárny).

### □ Dehet

Z par, unikajících při karbonizaci, kondenzuje jako kapalina **dehet**, který je zdrojem uhlovodíků (DEZA Valašské Meziříčí), převážně aromatických a býval dlouho podstatnou surovinou organických výrob. Fenolické látky se nejprve alkalizují zředěným NaOH, čímž vznikají vodorozpustné fenoláty, které se vyperou do vodné fáze (následujícím okyselením CO<sub>2</sub> se převedou zpět na fenolické sloučeniny, a ty se dělí a přečišťují následně destilací). Organická fáze se dále dělí destilací na lehký, karbolový, naftalenový a anthracenový olej, z nichž se případně dalšími destilacemi separují čisté aromatické uhlovodíky. Z koncové vakuové destilace zůstává jako zbytek **smola**, používaná např. jako pojivo pro výrobu uhlíkových elektrod. Horší smola se využije také třeba jako pojivo pro lisování briket z uhelného prachu. **Hnědouhelný dehet** má vyšší obsah kyslíkatých sloučenin (např. fenolů; zejména kresoly byly dříve ve velkém využívány jako desinfekční prostředek) a jako chemická surovina je méně použitelný. (Výroba benzínu hydrogenací dehtu byla s přechodem k ropě opuštěna.)

Výtěžek dehtu závisí značně na podmínkách karbonizace. Při vysoké teplotě vzniká již převážně jen koks a plyn.

Dehet je na seznamu karcinogenních látek, do kterého patří i řada chemicky definovaných vyšších aromatických uhlovodíků, získávaných vakuovou destilací dehtu. Tyto uhlovodíky se dají bezpečně přepracovat částečnou oxidací za vzniku amorfního uhlíku – **sazí**.

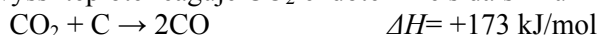
Hlavní spotřeba sazí je při vulkanizaci pryže ve výrobě pneumatik. Saze však jsou také žádaným černým pigmentem. pro nátěrové hmoty, plnění plastů a pro výrobu tiskařské černi.

### □ Zplyňování uhlí, generátorový a vodní plyn

Dokud neexistovala rozsáhlá distribuční síť svítiplynu, vyráběly si i menší továrny plynné palivo z koksů v takzvaných generátorech. Jednoduché generátory vypadaly jako konvenční kamna s vrstvou žhavého koksů, kterou se protahoval vzduch. Při prvním kontaktu dochází k exotermické oxidaci uhlíku

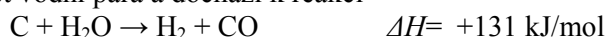


ale při vyšší teplotě reaguje  $\text{CO}_2$  endotermně s dalším uhlíkem žhavého koksů



Vzniklá směs  $\text{CO}$  a zbylého  $\text{N}_2$  ze vzduchu je nízko výhřevné ušlechtilé palivo nazývané **generátorový plyn**.

O něco komplikovanější postup zavedl do generátoru druhou etapu: po rozžhavení vrstvy se začne přivádět vodní pára a dochází k reakci



kteřou vzniká výhřevný **vodní plyn**. Endotermickou reakcí se ale vrstva postupně ochlazuje takže je po nějaké době nutno celý cyklus opakovat.

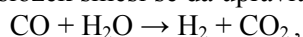
Velké generátory měly sesuvnou vrstvu koksů a kontinuální vyhrabávání popela. Do 2.světové války se 90% vodíku pro chemické syntézy získávalo právě z vodního plynu. Současně se vyvíjela technologie, vycházející rovnou z uhlí a velkovýrobní **Winklerovy generátory** již uměly kontaktovat uhlí s plynem ve fluidní vrstvě. Plyny produkované přímo z uhlí mají řadu složek nevhodných pro přímé použití jako palivo ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$  apod.), přečišťují se a pak slouží jako zdroj  $\text{H}_2$ , případně  $\text{CO}$ .

Exotermní i endotermní reakce se vyplatí provozovat současně, pokud použijeme místo vzduchu čistý kyslík; **generátory Lurgi** pro to jsou koncipovány jako tlakové a produkují z uhlí v jednom kroku směs, jejíž hlavními složkami jsou  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ .

### □ Syntézní plyn

Několikrát jsme se již setkali se směsí  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$ . Tato směs (syntézní plyn, syngas) už dnes nemá hlavní funkci jako plynné palivo (svítiplyn), ale je to nejvýznamnější surovina pro výrobu **vodíku** a jako vstup do **C1 chemie** (založené na jednouhlíkových surovinách) pro syntézy jednoduchých organických látek (lehké uhlovodíky, methanol a další alkoholy, ketony). Je to také zajímavé redukční činidlo pro metalurgii.

Syntézní plyn může pocházet z pyrolýzy uhlí, biomasy nebo organických odpadů (zvláště plastů), z parního reformingu zemního plynu, mazutu nebo jiných méně využitelných ropných frakcí. Potřebný poměr složek směsi se dá upravit parní konverzí



po níž se  $\text{CO}_2$  dá odstranit zachycením některou z metod, zmiňovaných u výroby vodíku. Touto cestou se také dají uhlíkatá paliva před spálením zbavovat  $\text{CO}_2$ , případně je můžeme kompletně převést na vodík. Získaný  $\text{CO}_2$  se dosud běžně vypouští do ovzduší, avšak protože je zde v koncentrované formě, je to ideální východisko pro jeho případné zachycení a následné uložení.

### □ Výroba syntetického benzínu

Přestože v současnosti není výroba syntetického benzínu na pořadu dne, připravuje se řada zemí na problém s nedostatkem ropy a je zajímavé se podívat na dvě metody, kterými se výroba benzínu řešila ve válečném Německu. Produkovalo se tam 2500 tun benzínu denně.

Jedna významná továrna Göring Werke byla také vybudována v Záluží u Mostu; po vybombardování byla v roce 1946 rekonstruována jako Stalinovy závody a zajišťovala výrobu motorových paliv pro Československo až do 60. let.

1) **Hydrogenace** hnědého uhlí (Friedrich Bergius, 1921 – Nobelova cena 1931) plynným vodíkem za tlaku. Hlavním trikem, umožňujícím plynule vnášet uhelnou surovinu do tlakového reaktoru (25 MPa=250 Bar) a vynášet zbytek s produkty ven je to, že uhlí se rozmělní na prášek a smísením s těžkým olejem se vytvoří čerpatelná pasta. Samozřejmě je výhodnější, když se místo uhlí hydrogenuje tekutý **dehet**. Reakce probíhá při 450°C ve dvou reaktorech: v prvním s nikelnatým

katalyzátorem vznikají hlavně těžší oleje, ve druhém je s vanadovým katalyzátorem 60% suroviny přeměněno na uhlovodíky benzinu a motorové nafty. Produkty se dělí destilací, přičemž těžší zbytek oleje se použije na novou uhelnou pastu.

2) **Fischer–Tropschova (F-T) syntéza** uhlovodíků z vodíku a oxidu uhelnatého katalytickou reakcí (Franz Fischer a Hans Tropsch, 1920).



Jde o vratnou exotermickou reakci; směr zprava doleva při vysoké teplotě je dnes nepoužívanějším způsobem výroby vodíku. F-T syntéza benzinu vychází ze směsi  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$ , získané obvykle z uhlí. Reakce doprava probíhá za chlazení při teplotách okolo  $200^\circ\text{C}$  s použitím pevného železitého nebo kobaltnatého katalyzátoru. Do reaktoru typu slurry (=břečka, suspenze) vstupuje syntézní plyn a reaktorem obíhá chlazený kapalný produkt s tuhými částicemi katalyzátoru v suspenzi. Pracuje se s mírnějšími tlaky (do 1,5 MPa) ale tlak není podstatný pro rovnováhu reakce a ovlivňuje hlavně její rychlost.

Jihoafrický Sasol dnes vyrábí F-T syntézou přes 30 000 t/den benzinu.

V současné době se F-T syntézou zpracovává v některých zemích (USA, Malajsie) syntézní plyn, získaný ze zemního plynu, na motorovou naftu, která – na rozdíl od nafty z ropy – neobsahuje žádné sirmé složky.



### Pojmy k zapamatování

**Černé uhlí, lignit**

**Koksovna, koks, prchavá hořlavina, surový benzol, koksárenský plyn,**

**Dehet, smola**

**Generátor, generátorový plyn, vodní plyn, syntézní plyn**

**Syntetický benzín**

## 12.5. Ropa, zemní plyn



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Popsat hlavní složky ropy a zemního plynu
- Porozumět dělení ropy na jednotlivé skupiny chemických látek
- Vyjmenovat hlavní produkty rafinérského zpracování ropy

Ropa (ve starší české literatuře: nafta, anglicky: petroleum, americky: oil, crude oil) je kapalná směs, jejíž hlavním podílem jsou uhlovodíky. Přestože vznikla také z biomasy, obsahuje vázaného kyslíka a dusíku méně než uhlí. Má různý obsah síry; 0,1-3 % S.

Uhlovodíky v ropách z různých nalezišť se liší strukturou i rozměrem molekul. V různých poměrech jsou zastoupeny alifatické, cyklické a aromatické uhlovodíky. Ropa má hustotu 750-1000 kg/m<sup>3</sup>, přičemž nižší hustotu mají ropy s vyšším zastoupením lehčích uhlovodíků. Těžší uhlovodíky rozhodují o barvě ropy a o povaze destilačního zbytku, který bývá buďto převážně voskovitý (**parafinický**) nebo asfaltovitý (**naftenický**). Značné množství zásob ropy není v souvislých ložiscích, odkud se dá přímo čerpat, ale je uloženo v pórech propustných vrstev jakými jsou **ropné písky** nebo **hořlavě břidlice**.

Technologie získávání paliv z těchto zdrojů je prozatím dražší, ale na jejím zdokonalování se soustavně pracuje.

Ropa se zpravidla nepoužívá přímo jako palivo v energetice. Její dělení je poměrně jednoduché takže se z ní vždy oddělí zajímavé složky jako motorová paliva, suroviny pro chemický a petrochemický průmysl a teprve komerčně méně zajímavé zbytky (u nás obvykle nezývané mazut) se spalují.

### □ Odsolování ropy

První snahou je zbavit ropu dispergované vody, která v sobě nese zpravidla i anorganické soli (hlavně NaCl), a působí korozi. Racionální je zbavit se největšího podílu solí ještě před přepravou, potrubím, tankery nebo cisternovými vagóny. Ropa se propírá vodou, přičemž elektrostatickým polem (asi 20 000 V) se usnadňuje spojování (koalescence) drobných, jemně rozptýlených kapiček. Používají se i chemické deemulgátory a usazování kapiček i při malém rozdílu hustot se urychluje ohřevem, kterým se snižuje viskozita ropy.

### □ Základní dělení ropy

Běžný dělicím procesem pro ropu je **frakční destilace**.

Pokud obsahuje ropa významné množství plynných uhlovodíků (do 4 uhlíků), oddělí se tyto lehké složky při poměrně nízké teplotě ve stabilizační koloně. Směs propanu s butanem se dá použít jako motorové palivo **LPG** (light petroleum gas).

Nejdůležitější dělicí proces nastává v dalších dvou destilacích. **Atmosférická kolona** (pracuje při normálním tlaku) oddělí z ropy 3 těkavé frakce, každé je asi 10-20%:

- **benzín** (bod varu do 150°C),
- **nafta** neboli **petrolej** (bod varu 100-200°C),
- **lehké oleje** (bod varu 200-350°C).

Atmosférická kolona pro zpracování ropy se provozuje poněkud jinak než běžné destilační (rektifikační) kolony pro dělení binárních (dvojsložkových) směsí. Je zde výhodné dodávat většinu tepla již nástřikem, a nástřikovat do kolony paroplynnou směs. Jednoduchou ochuzovací částí stéká dolů destilační zbytek do menšího vařáku. Z obohacovací části se odebírá destilát v několika výškách, kam se vrací i část kondenzátů jako zpětný tok (reflux). Takové destilaci, ve které se pracuje s více odběry říkáme **frakční destilace** (ve **frakční koloně**).

Destilační zbytek se někdy distribuuje pod názvem **mazut** jako tekuté palivo, jinak se z něho v rafinerii získávají další použitelné frakce. Provádí se to ve **vakuové koloně**, kde se využívá toho, že snížením tlaku dojde i ke snížení teploty varu. Frakční destilací se zde získají oleje,

- **těžké oleje**, rozdělené do několika frakcí, jejichž normální body varu (za normálního tlaku) jsou 350-550°C.

Destilačním zbytkem z vakuové destilace naftenické ropy je:

- **asfalt**, používaný jako hydroizolační materiál a jako pojivo pro živičné vozovky.

### □ Odsiřování

V ropě je přítomna síra ve formě heterocyklických sloučenin síry (např. thiofen), alifatických sloučenin (merkaptany, organické sulfidy a disulfidy) i v elementární formě. Odsiřování je užitečné



Obr. 12.3. Kolony pro destilaci ropy v Kralupské rafinerii. Rafinerie a petrochemické závody udržují z požárních důvodů značný rozestup mezi jednotlivými provozy.

nejen pro odstranění emisí z paliv, je to zcela nezbytné při dalším chemickém zpracování jednak s ohledem na funkci katalyzátorů, pro které sírné sloučeniny bývají „jedem“ jednak pro omezení koroze zařízení. Obvyklé je odsiřovat jednotlivé ropné frakce po první destilaci. Dnes je nejběžnějším postupem katalytická **hydrodesulfurace** vodíkem, při níž vzniká sulfan. Sulfan se dále Clausovým procesem oxiduje na elementární síru, které je tolik, že je významnou složkou surovinové základny pro výrobu kyseliny sírové.

### □ Zvýšení výtěžku kvalitních motorových paliv

Většina ropných produktů se spotřebuje jako motorová paliva (benzín, nafta) a zájmem je získat je v co největším výtěžku a v nejvyšší kvalitě. Proto byly vyvinuty postupy, jak na rozvětvené nebo cyklické kapalné uhlovodíky (o počtu uhlíků 5-20) přepracovat méně zajímavé alkany.

- krakováním se štěpí větší uhlovodíkové molekuly složek mazutu a méně zajímavých olejů na kapalné uhlovodíky,
- reformováním se zvyšuje podíl aromatických, cyklických a rozvětvených uhlovodíků zvyšujících oktanové číslo. Vyšší oktanové číslo snižuje riziko nežádoucího samozápalu směsi a zpomaluje explozivní hoření, takže se dá spalovací motor provozovat s vyšší kompresí a vyšším výkonem.

**Krakování** se provádí za teplot 450-550°C, při kterých je vysoký výtěžek kapalných uhlovodíků. (Při vyšších teplotách se vytvářejí lehčí alkany a alkeny, a budeme se tím detailně zabývat v kapitole o výrobě ethylenu.) Protože na zkracování alkanových uhlovodíků potřebujeme přidávat vodík, mohou být vedlejším produktem nenasycené uhlovodíky, ale často vzniká jen uhlíkový materiál – petrolejový koks. Ohřev se provádí v trubkách, procházejících topeništěm trubkových pecí a reakce probíhá následně v jednoduché reakční komoře. Protože se koks usazuje na stěnách, je třeba mít více reakčních komor a periodicky je odstavovat a čistit. Krakování se dá lépe provádět na kyselých katalyzátorech a obvyklá technika využívá dvou fluidních reaktorů: v prvním probíhá katalytické krakování na katalyzátoru ve vznosu a částice katalyzátoru zanesené koksem se průběžně nechávají projít druhým regeneračním fluidním reaktorem, v němž se vzduchem koks z povrchu částic vypálí.

**Reformování** je ne zcela jednotná třída technologií, volených podle typu suroviny. Technicky zajímavé reakce všech uhlovodíkových látek probíhají až při vyšších teplotách. Reformování se provádí při 300-600°C, tlaky od atmosférického až do desítek MPa, vhodnými katalyzátory jsou platinové kovy na alumině (amorfní oxid hlinitý). Jednou z typických reakcí reformování je endotermní přeměna cyklických uhlovodíků na aromatické za ztráty vodíku.

Tento vodík se obvykle využije v předřazeném reaktoru k hydrodesulfuraci.

### □ Zemní plyn

Hlavní složkou zemního plynu je methan, CH<sub>4</sub> typicky nad 90%. Bývají tam ale i další nižší uhlovodíky, zejména z ložisek doprovázejících zásoby ropy. Tam jsou obsahy ethanu až 20% a někdy i další těžké uhlovodíky. Dusík v zemním plynu je zpravidla ve formě amoniaku NH<sub>3</sub>. Některá ložiska zemního plynu obsahují až 1,5% helia. Plynovody je zemní plyn dopravován na značné vzdálenosti. Typický průměr plynovodu je nejčastěji okolo 500 mm, vnitřní tlak do 10 MPa, přečerpávací stanice jsou každých asi 100 km. Tranzitní plynovod, procházející přes ČR z Ruska do Evropy má průměr 1400 mm a používá tlak až 7MPa. Některé plynovody jsou taženy i po dně moří (Afrika-Gibraltar, Norsko-Dánsko, Rusko-Německo). Česká republika odebírá plyn z Ruska a od Norska. Vlastní zdroje, např. pod Beskydami, kryjí jen nepatrný zlomek potřeby.

Síra je ve formě sulfanu H<sub>2</sub>S, kterého může být zlomek procenta, ale v sírných plynech bývá až 15% sulfanu. Odsiřování zemního plynu a ropy je dnes hlavním zdrojem síry pro chemický průmysl. Sulfan se dá zachytit absorpcí do vhodného rozpouštědla za studena a zahřátím se dá jinde zpětně vypudit. Další možností je kontaktovat plyn s kapalinou, obsahující vhodné oxidační činidlo, např. vanadičnan, který selektivně oxiduje sulfan na síru. Roztok se v jiném prostoru zpětně regeneruje oxidací vzduchem. Pro země jako ČR je významné skladování plynu v podzemních prostorách, např. po



vytěžení ropy nebo v opuštěných rudných dolech, které (na rozdíl od uhlí) bývají v dostatečně pevné hornině. V současné době tato zásoba stačí na asi 100 dní středního odběru.

Methan také doprovází jako **karbonský plyn** (Coal Bed Methan) ložiska uhlí, kde jako důlní plyn po staletí působil potíže svou výbušností a byl bez užitku odvětráván do atmosféry. Možnosti jeho těžby silně závisejí na lokálních geologických podmínkách a dodnes se nevyužívají systematicky.

V hloubce chladných moří se vytváří v blízkosti bodu tuhnutí za vysokého hydrostatického tlaku téměř krystalická síť molekul vody, která do sebe je schopna uzavřít cizí molekuly aniž by docházelo k jejich chemickému spojení. Této struktuře říkáme **klatráty** a v mnoha případech jsou v nich uzavřeny právě molekuly methanu, pocházející pravděpodobně z odumřelé biomasy. Svým vzhledem připomínají sníh. Z 1 m<sup>3</sup> methanového klatrátu se snížením tlaku uvolní až 160 m<sup>3</sup> plynného methanu. Nalezené zásoby methanu v této formě jsou významné avšak nacházejí se až v propustných vrstvách usazenin pode dnem oceánů a prozatím nebyla vypracována technicky a ekonomicky schůdná metoda jejich těžby.



## Pojmy k zapamatování

**Naftenická, parafinická ropa**

**Ropné písky**

**Frakční destilace, atmosférická kolona, vakuová kolona**

**LPG, benzín, nafta, petrolej, lehké oleje, těžké oleje, mazut, asfalt**

**Krakování, reformování**

**Karbonský plyn**



## 13. PETROCHEMICKÉ VÝROBY

Stále narůstá význam **petrochemie** to jest dalšího chemického zpracování fosilních paliv na různé uhlovodíkové výchozí látky pro nepalivové využití. V průběhu času se těžiště zájmu měnilo. Okolo roku 1930 se hledal toluen pro výrobu výbušnin, např. Trinitrotoluen (TNT). Další zájem byl o látky s čtyřčlenným řetězcem (C<sub>4</sub> látky), zejména nenasycené uhlovodíky pro výrobu syntetického kaučuku. Průmysl polymerů začal hledat suroviny v C<sub>2</sub> chemii, protože okolo roku 1940 se začal masověji vyrábět polyvinylchlorid (PVC), užívaný nejprve jako elektroizolační materiál. Mohutný nástup polymerní chemie nastal po objevu postupu a katalyzátoru pro výrobu polyethylenu (PE) (Karl Ziegler a Giulio Natta 1955, Nobelova cena 1963) a rychle následoval vývoj dalších vinylových polymerů a polypropylenu. Etylen se stal záhy klíčovou surovinou a jeho výroba dnes svým objemem v petrochemii dominuje. Vedle toho není nevýznamný ani styren pro výrobu polystyrenu a styrenových kaučuků, nebo p-xylen pro výrobu polyesterů na bázi kyseliny tereftalové. V následujících odstavcích bude ukázáno několik typických reakcí a produktů, získávaných ze základních surovin. Soubor není zdaleka úplný, ukazuje však, že možností petrochemického zpracování jsou velmi rozsáhlé.

### 13.1. C1 chemie



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vyjmenovat základní jednouhlíkové suroviny
- Vyjmenovat produkty C1 chemie a jejich význam

Vstupními surovinami do C1 chemie jsou methan, oxid uhelnatý a oxid uhličitý, dalšími významnými meziprodukty jsou methylalkohol, formaldehyd, močovina a kyanovodík.

#### □ Výroby z methanu

##### Vodík, syntézní plyn

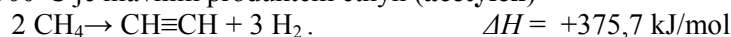
Příslušné reakce a technologické postupy byly uvedeny v kapitole o vodíku, některé další oxidační reakce byly zmíněny v odstavci o hoření uhlovodíků.

##### Uhlovodíky

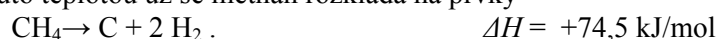
Krakování methanu je endotermní proces, při němž se odštěpuje vodík a ze zbylých radikálů se sestavují jiné uhlovodíky. Tak můžeme dostat při teplotách do 600°C vyšší nasycené uhlovodíky, při teplotách okolo 800°C vznikají uhlovodíky nenasycené, typicky **ethylen**



a při 1500°C je hlavním produktem ethyn (**acetylen**)



Nad touto teplotou už se methan rozkládá na prvky

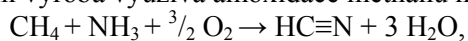


##### Kyanovodík

Klasická výroba kyanovodíku měla za surovinu odpadní organickou hmotu vyloužené řepy z cukrovarů – melasové výpalky. Jejich spalováním vznikal popel, sestávající převážně z uhličitanu draselného – potaše. Při suché destilaci výpalků (Lučební závody Kolín) se tvořil trimethylamin,

$(\text{CH}_3)_3\text{N}$  a jeho rozkladem nad  $1000^\circ\text{C}$  uniká plynný HCN. Spojením těchto produktů se dostal krystalický kyanid draselný, především využívaný jako komplexotvorné činidlo při loužení zlata z hornin.

Moderní výroba využívá amoxidace methanu na platinovém katalyzátoru



kyanovodík také je vedlejším produktem amoxidace propylenu při výrobě akrylonitrilu.

## □ Výroby z oxidů uhlíku

### Uhlovodíky

Nejvýznamnější reakcí CO je již zmíněná **Fischer–Tropschova syntéza uhlovodíků**

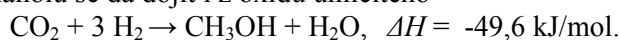


### Methanol

Změnou podmínek (poměr  $\text{CO}:\text{H}_2$ , teplota, katalyzátor) se ze syntézního plynu dá získat také např. methanol,



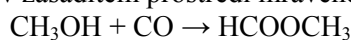
K methanolu se dá dojít i z oxidu uhličitého



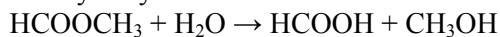
Tyto reakce běží dobře při asi  $200^\circ\text{C}$  a při vyšších tlacích (nad 10 MPa). Zcela vytlačily klasickou izolaci methanolu – **dřevného lihu** z karbonizace dřeva.

### Kyselina mravenčí

Kyselina mravenčí,  $\text{HCOOH}$ , se často objevuje jako vedlejší produkt organických syntéz. Anorganický chemik by ji mohl nazvat kyselina uhelnatá, ale z  $\text{CO}$  a  $\text{H}_2\text{O}$  se musí připravit nepřímo. K její záměrné výrobě se vychází z methanolu a vyrobí se nejprve pohlčováním  $\text{CO}$  do ethanolu za tlaku 4 MPa v zásaditém prostředí mravenčan ethylnatý („rumová esence“)



a následnou hydrolyzou vznikne



### Močovina

Močovina (urea) je za normálních podmínek pevná látka, snadno rozpustná ve vodě a přijímající ochotně i vzdušnou vlhkost. Má přímé použití jako vynikající, rychle působící dusíkaté hnojivo, používá se i jako přídatek do krmiv pro dobytek a drobné domácí zvířectvo. Jako chemická surovina je důležitá především pro výrobu močovino-formaldehydové pryskyřice, polyuretanových polymerů (pěny pro stavební izolace a „molitan“ pro nábytkářské využití, automobilní interiéry a obalové využití, nátěrové hmoty).

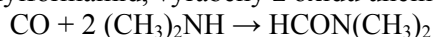


První část reakce je exotermická, probíhá poměrně snadno a dokonale. Protože je to reakce mezi plyny, provozuje se za tlaku typicky 20 MPa, teplota se volí okolo  $190^\circ\text{C}$ .

Tepelný rozklad za účelem získání močoviny druhou reakcí musí být vhodně vyladěn, protože karbaminan amonný se současně rozkládá vratnou první reakcí na výchozí plyny. Efektivita celého procesu záleží na tom, jak se oddělí vzniklá močovina od procesní vody a jak se podaří vrátit  $\text{NH}_3$  a  $\text{CO}_2$  zpět do syntézy.

### Dimethylformamid

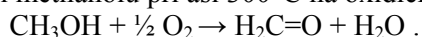
Dimethylformamid, vyráběný z oxidu uhelnatého a dimethylaminu



je vynikající netěkavé rozpouštědlo a také je to změkčovadlo pro některé typy plastů.

### Formaldehyd

Oxidací methanolu při asi  $300^\circ\text{C}$  na oxidických katalyzátorech vzniká formaldehyd



Při  $650^\circ\text{C}$  se methanol na stříbrném katalyzátoru dokonce přímo dehydrogenuje



Formaldehyd je vysoce reaktivní aldehyd, který vstupuje do mnoha organických syntéz. Největší část vyrobeného formaldehydu však se spotřebuje k výrobě pryskyřic fenol-formaldehydových a močovino-formaldehydových, které patří do skupiny reaktoplastů; zahřátím se nevratně vytvrdí. Jsou to typická pojiva dřevotřískových výrobků, které zpravidla obsahují i stopy volného formaldehydu, který se projevuje štiplavým dráždivým zápachem.



### Pojmy k zapamatování

**Fischer-Tropschova syntéza uhlovodíků**

**Methanol, formaldehyd, kyselina mravenčí**

**Močovina**

**Kyanovodík**

## 13.2. C2 chemie



**Čas ke studiu:** 3 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

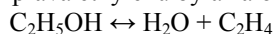
- Diskutovat význam ethylenu a acetyleny pro chemické syntézy
- Popsat krakování uhlovodíků a jeho hlavní produkty
- Vyjmenovat průmyslově důležité dvojuhlíkové sloučeniny

### □ Ethylen, olefiny

**Ethen**,  $C_2H_4$ , v technické terminologii obvykle pojmenováván tradičně **ethylen**, je nejjednodušší uhlovodík s dvojnou vazbou:  $H_2C=CH_2$ . Je to plyn (teplota varu  $-103,7^\circ C$ ), nevyskytující se v přírodě ve významných koncentracích. Za zmínku stojí snad jen to, že je ve stopovém množství uvolňován zrajícími plody rostlin a dozrávání autokatalyzuje. Sám o sobě nemá významné přímé použití, je však výchozí látkou mnoha výrob a je bezkonkurenčně nejdůležitějším meziproductem organických technologií. V ČR se vyrábí 400 tis.t/rok ethylenu (40 kg na osobu a rok), v USA 70 kg na osobu a rok.

### □ Historická výroba ethylenu

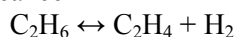
Starší příprava ethylenu byla založena na dehydrataci ethanolu



Před nástupem polymerů však nebyl ethylen zajímavým produktem a spíše se usilovalo o reakci obrácenou. Ta byla průmyslově zvládnuta v roce 1930. Dnes kvasného lihu není tolik, aby mohl zásadně přispět k produkci ethylenu, na druhé straně také obrácená reakce – výroba syntetického lihu - ztratila v epoše přebytkového zemědělství význam.

### □ Parní katalytické krakování (ethylenová pyrolýza)

Krakování je obecně tepelné štěpení uhlovodíků při vyšších teplotách. **Krakování ethanu** probíhá podle reakce



$$\Delta H = 125 \text{ kJ/mol.}$$

Rovnováha endotermní reakce je výrazně posunuta doprava při vyšších teplotách; v provozní praxi jsou obvyklé teploty 750-900°C. Protože se zvětšuje počet molů, je výhodnější nižší tlak; toho se dosahuje snížením parciálního tlaku směsi naředěním vodní parou. Přítomná pára také potlačuje vznik koksových úsad. Proces proto nazýváme **parní katalytické krakování**. Obvyklým katalyzátorem je  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nanesený na aluminovém nosiči ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Reakce se provádí v trubkách, procházejících pyrolýzní pecí, přičemž doba prodlení směsi na vysoké teplotě je zlomkem sekundy (0,1-1s). Následuje rychlé zchlazení pod 650°C, aby se předešlo následným reakcím (např. reakci vody s uhlovodíky - parní reforming za vzniku vodíku a oxidu uhelnatého). Při správném vedení reakce je výtěžek asi 70% a selektivita až 80%.

**Výtěžek reakce** vyjadřuje jaká část reaktantu se přemění.

**Selektivita reakce** vyjadřuje jakou část produktů tvoří žádaný produkt.

Z reaktoru tedy vystupuje 30% nezreagovaného ethanu a 56% ethenu (oboje vztaženo na vstupní ethan jako základ).

Protože ethan a další plynné uhlovodíky jsou dostupné jen z některých zdrojů zemního plynu a ropy, používá se k výrobě olefinů u nás i v celé Evropě **krakování vyšších uhlovodíků**, k čemuž se bere nafta nebo některá méně použitelná frakce ropy (plynový olej). Technika krakování je stejná jako při krakování ethanu, produktem je různorodější směs nenasycených uhlovodíků. (Naproti tomu v USA je pro výrobu olefinů běžnější surovinou **methan** ze zemního plynu.)

**Krakováním nafty** vzniká trochu méně ethenu (28% hm.), ale vzniká více i dalších komerčně významných olefinů jako je **propen (propylen)** (16%) a **butadien** (5%). Vzniká také **methan** (14%) a další významnou třídou produktů je **benzen a jiné aromáty** (11%). Při velkém objemu výroby ethylenu není bez významnosti asi 1% hm **vodíku**, který je využíván pro některé navazující hydrogenace.

Problémem je pevný elementární uhlík, **pyrolýzní koks**, který se usazuje na stěnách aparátů. V poměrně rychlých periodách se jej zbavujeme vypálením (oxidací), čímž se aparát vyhřívá na potřebnou vysokou teplotu. Uhlík usazený na fluidizovaných teplonosných a katalytických částicích se dá průběžně vypalovat v odděleném fluidním loži. Pokud jsou pyrolýzovány uhlovodíky zbavené sirných příměsí, odstraňuje se koks ze stěn též mechanicky, neboť může být kvalitní surovinou pro výrobu uhlíkových elektrod.

### □ Dělení produktů krakování

Produkty parního krakování jsou za normální teploty plynné nebo kapalné. Aby bylo možno dělit lehčí plynné podíly destilací, je nutno je hluboce zchladit v asi 5 stupních izotermní komprese a adiabatické expanze na -150°C, aby zkondenzovalo vše kromě vodíku. Postupnou destilací v řadě kolon se vypudí nejprve methan, za ním následuje C2 frakce (ethan, ethen a ethyn), dále C3 a C4 frakce. Těžší kapalné složky se dají oddělovat také kapalinovou extrakcí, tj. rozpouštěním ve vybraných rozpouštědlech. Propan a butan se obvykle dále nezpracovávají a přidávají se do LPG.

Celý proces je složitě integrován tak, aby se využívalo energie co nejúčelněji. Např. z odpadního tepla z reaktoru se získává pára, jejíž mechanickou energií se pohání turbína přímo spojená s kompresory chladicího cyklu. Etylenová jednotka bývá propojena i s jinými technologiemi petrochemického závodu. Nestaví se menší jednotky než 100 tis.t ročně. Protože se plynný ethen dá skladovat jen obtížně, jsou i vzdálené závody propojeny potrubími, které mohou zajistit výpomoc při poruchách nebo odstávkách. Etylenovod spojuje např. Chemopetrol Litvínov a BSL/Dow Leuna (v Německu). Další produktovod z Chemopetrolu do Kralup do České rafinérské a do Kaučuku slouží pro přepravu ethylbenzenu k výrobě polystyrenu (110 kt/r) a pyrolýzní C4 frakce k produkci kaučuků.

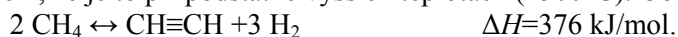


Obr.13.1. Výrobní ethylenu. Krakovací jednotka je uvnitř konstrukce napravo, destilační kolony v pozadí slouží pro separaci produktů.

### □ Acetylen a výroby z acetylenu

Dokud se nestala běžnou ethylenová pyrolýza (do roku 1970) byl téměř výhradní surovinou C2 chemie ethyn (**acetylen**, ve starší literatuře i ethin), který se získával rozkladem elektrotermicky vyráběného karbidu vápníku. Dodnes z karbidu vycházejí malé výroby acetylenu pro použití ke svařování kovů.

K acetylenu pro chemické velkovýroby se dnes dostaneme krakováním, podobně jako k ethylenu, s rozdílem, že je to při podstatně vyšších teplotách (1500°C). Obvykle se vychází z methanu

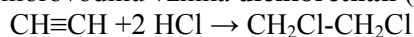


Produkt se pak musí rychle zchladit, nejlépe přímo vstřikovanou vodou nebo olejem. Vysoké teploty se dosahuje například tak, že se současně přivádí kyslík a část suroviny v reaktoru přímo shoří. Jinou možností je provádět reakci elektrotermicky přímo v elektrickém oblouku. Ve všech případech je výroba energeticky náročná a od toho se odvozuje i poněkud vyšší cena acetylenu.

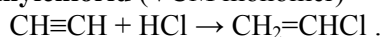
Acetylen je dosti nestálá reaktivní látka, při vyšším tlaku se může explozivně rozložit na prvky. Reaguje s Ag a Cu na acetylidy stříbrný a mědný, což jsou velmi citlivé třaskaviny. Dopravuje se v tlakových lahvích jako dissous plyn (křemelina nasáklá roztokem acetylenu v acetonu).

Acetylen se využíval převážně pro **adiční reakce**.

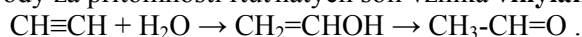
Adicí chlorovodíku vzniká **dichlorethan** (ethylendichlorid, EDC)



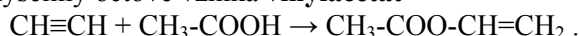
nebo **vinylchlorid** (VCM monomer)



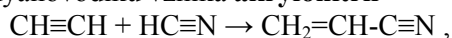
Adicí vody za přítomnosti rtuťnatých solí vzniká **vinylalkohol**, který dále přesmykuje na **acetaldehyd**



Adicí kyseliny octové vzniká **vinylacetát**



Adicí kyanovodíku vzniká **akrylonitril**



další zajímavý monomer.

Dnes uvedené reakce mají menší význam, protože hlavní výchozí surovinou C2 chemie je **ethylen** o zhruba poloviční výrobní ceně.

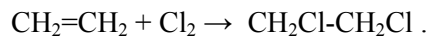
### □ Výroby z ethylenu

Většina vyprodukovaného ethylenu končí ve výrobě polymerů, především

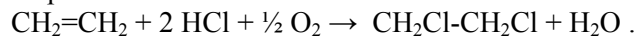
**polyethylenu** (PE)  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ .

Ethylen také je surovinou pro přípravu dalších monomerů, třeba vinylchloridu nebo styrenu.

Nejbližšími meziprodukty jsou 1,2-dichloroethan, (jinak **EDC**, **ethylendichlorid**), vznikající např. adicí chloru

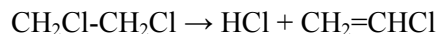


Vyrábí se spíše oxichlorací



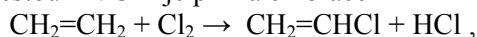
EDC je kapalný a tudíž se snadno skladuje a dopravuje.

Zahřátím EDC na 500°C



se uvolní plynný **vinylchlorid** neboli chlorethen (zkratkou **VCM** – vinylchloridový monomer).

Jinou cestou k VCM je přímá chlorace



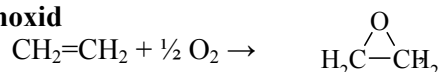
vhodná jen tehdy, když zpracování VCM přímo navazuje.

Polymerací VCM vzniká **polyvinylchlorid**, **PVC**  $-\{\text{CH}_2-\text{CHCl}\}_n-$

(výroba asi 20 kg na osobu a rok).

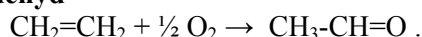
EDC se přidává také do tetraethylethylolovem aditivovaného benzínu, aby se při spalování blokovaly emise olova do chloridu.

Částečnou oxidací ethyleny na Ag katalyzátoru při asi 250°C se daří s vysokým výtěžkem vyrábět **ethylenoxid**

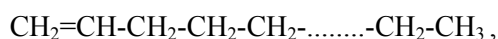


ze kterého se dá získat **ethylenglykol**  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$  a glykolestery. (Ethylenglykol má bod tání  $-12^\circ\text{C}$  a je také používán jako součást nemrznoucích směsí chlazení automobilů. Jeho případné zatuhnutí při nižší teplotě není na závadu, protože - na rozdíl od výjimečného chování ledu - se při tom zmenšuje objem.) Ethylenoxid je významným východiskem pro mnoho dalších organických syntéz.

K jiné částečné oxidaci ethyleny dochází v roztoku katalyzátoru chloridu paladnatého, při čemž vzniká **acetaldehyd**

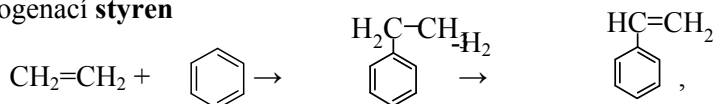


Ze syntéz uhlovodíků na bázi ethyleny připomeňme výrobu 1-alkenů ( **$\alpha$ -olefinů**) o délkách řetězce 4-30



které jsou východiskem pro syntézu mazacích olejů, změkčovadel a povrchově aktivních látek. Vznikají z ethyleny za působení triethylaluminia.

Dalším významným použitím ethyleny je syntéza **ethylbenzenu**, ze kterého se dále získává dehydrogenací **styren**



významný monomer pro výrobu plastů a pryží.

Poznámka: V tomto textu používáme pro aromatické jádro klasické zobrazení, které poskytuje editor ISIS. Má stejný význam jako nověji doporučovaný symbol šestiúhelníku s kroužkem. Většina světových organicko-chemických časopisů stejně dosud klasickou symboliku preferuje.



## □ Výroby z ethanolu

Ethanol jako surovina pro chemické výroby by mohl sloužit k výrobě ethyleny hydrogenací, acetaldehydu a kyseliny octové oxidací. Brazílie, která má přebytky kvasného ethanolu, těchto postupů využívá.



### Pojmy k zapamatování

**Ethylen - ethem**

**Krakování uhlovodíků, parní pyrolýza**

**Acetylen – ethyn, adiční reakce**

**Ethylenoxid, acetaldehyd,  $\alpha$ -olefiny, styren**



### 13.3. Vyšší uhlovodíky



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



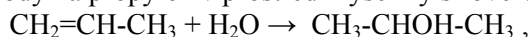
**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vyjmenovat hlavní použití propylenu
- Popsat význam uhlovodíkové C4 frakce
- Popsat složky BTX frakce a jejich význam pro syntézy aromatických a cyklických látek

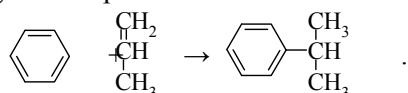
#### □ C3 chemie, propylen

Více než 50 % propylenu se spotřebuje na výrobu polypropylenu.

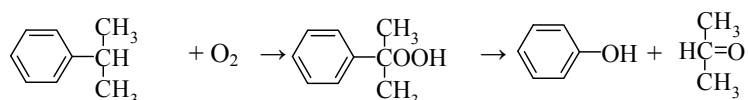
Adicí vody na propylen v prostředí kyseliny sírové vzniká **isopropanol**



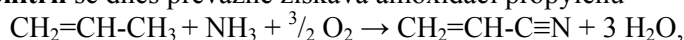
jehož další oxidací se získával **aceton**. Dnes je aceton vedlejším produktem poměrně nenáročné výroby **fenolu** přes **kumen**



Kumen je dobrá antidetonační přísada (zvyšující oktanové číslo) benzínu, ale dnes je hlavně oxidován s cílem získání fenolu a acetonu



**Akrylonitril** se dnes převážně získává amoxidací propylenu



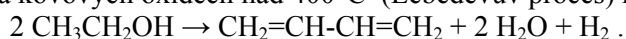
Ostatními významnými produkty jsou estery kyseliny akrylové (přes akrylovou kyselinu), fenol a aceton (přes kumen), akrylonitrilová vlákna, butanol a ethylhexanol (přes butyraldehyd) a glykol (přes propylenoxid).

#### □ C4 chemie

Výchozími surovinami C4 chemie jsou nenasycené uhlovodíky, z nichž nejvýznamnější jsou butadien a isobutyleen.

Asi 47 % **butadienu** se spotřebovává na výrobu styren/butadienových **latexů** a **kaučuků**. Další 27 % spotřebují polybutadienové kaučuky, zejména EPDM (etylen-propylen-dienový monomer) kaučuk, který se vyrábí přes 1,4-hexadien. Používá se rovněž k výrobě adiponitrilu, prekurzoru pro výrobu nylonu.

Dokud se nestala hlavním zdrojem butadienu ethylenová pyrolýza, byl výchozí surovinou ethanol, který na kovových oxidech nad 400°C (Lebeděvův proces) reaguje podle rovnice



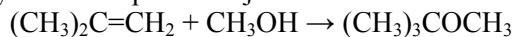
Dnes již se nevyužívá.

Adicí kyanovodíku na butadien a následnou hydrogenací vzniká



1,6-diaminohexan (jinak hexamethylendiamin), jedna ze složek Nylonu 66.

**Isobutylen** slouží převážně jako základní surovina pro výrobu methyl-tercbutyl etheru (**MTBE**)

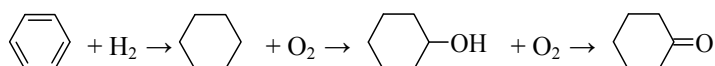


MTBE je antidetonační přísadou benzínu, kam se jej dá přidávat až 10 %.

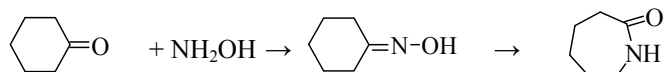
### □ Benzen, toluen, xyleny (BTX)

Klasickým zdrojem benzenu, toluenu a xylenů je surový benzol, odcházející z koksoven podle teploty částečně v koksárenském plynu, částečně jako těkává kapalná frakce dehtu. Z ní se jednotlivé chemické látky získávají destilací (DEZA Valašské Meziříčí). Protože výroba koksu je omezena potřebami hutí, nelze tento zdroj rozšiřovat a dnes se dokonce dehet dováží. Proto se stále významnějším zdrojem benzenu stává ethylenová pyrolýza, ze které odchází také asi 10% uhlíku ve formě benzenu a asi 5% tvoří další aromatické uhlovodíky. I zde se používá destilační dělení.

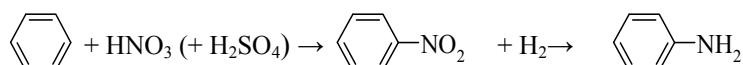
**Benzen** je jedním z nejdůležitějších meziproductů organické chemie. Bylo již zmíněno jeho použití k výrobě **styrenu**, **kumenu** a **fenolu**. Hydrogenací se dostane **cyklohexan** a následnou oxidací **cyklohexanol** a **cyklohexanon**.



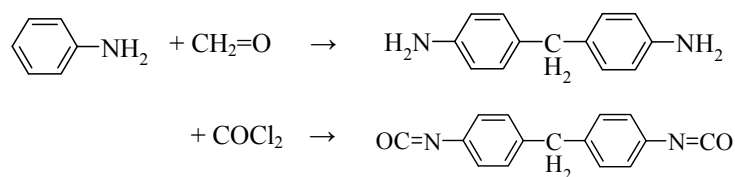
Cyklohexanon se působením hydroxylaminu  $\text{NH}_2\text{OH}$  převede na cyklohexanonoxim a Beckmannovým přesmykem v kyselém prostředí vzniká **kaprolaktam**, základní surovina pro polyamidová vlákna (Nylon6, Silon, Perlon).



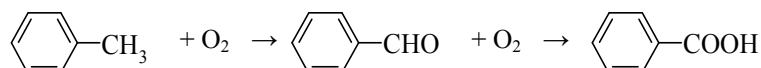
Nitrací benzenu vzniká **nitrobenzen** a jeho hydrogenací se dostane **anilin**



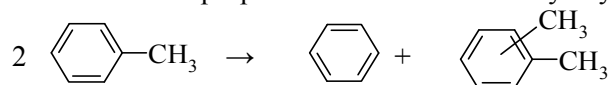
což dříve býval důležitý vstup do průmyslu barviv, dnes se hlavní měrou využije k výrobě plastů. Pro polyuretany je dalším stupněm reakce



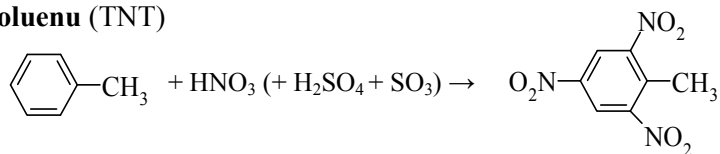
**Toluen** je důležité rozpouštědlo. Jeho oxidací se vyrábí benzaldehyd a kyselina benzoová.



Někdy je účelné toluen disproportionovat na benzen a xyleny.

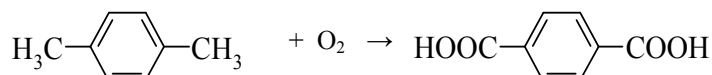


Nitrací toluenu vzniká nejprve o- a p-nitrotoluen, v přítomnosti oxidu sírového (oleum) se dojde až k **trinitrotoluen** (TNT)



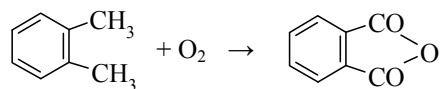
což je jedna z nejběžnějších vojenských výbušnin. Účinky zbraní (i jaderných) se vyjadřují jako energie přepočtená na tuny TNT.

Hlavní využití **p-xylynu** je jeho oxidace na **kyselinu tereftalovou**,

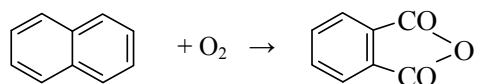


základu pro výrobu polyethyltereftalátu (PET), používaného jednak na výrobu textilních vláken, jednak na obalový materiál (PET lahve).

Z **o-xylynu** se oxidací získává **ftalanhydrid**,



který se jinak vyrábí oxidací naftalenu



Estery kyseliny o-ftalové, nazývané **ftaláty**, jsou užívány jako změkčovadla PVC a dalších polymerů.



## Pojmy k zapamatování

**Propylen,**

**Butadien, izobutylen**

**BTX – benzen, toluen, xyleny**

## 14. POLYMERY



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vysvětlit chemickou povahu makromolekulárních látek
- Vyjmenovat typy polymeračních reakcí
- Charakterizovat postupy technologie polymerů

Polymery jsou makromolekulární látky. Existují polymery přírodní a polymery syntetické.

**Přírodní polymery** jsou např. přírodní kaučuky a pryskyřice, dále polysacharidy (především škrob a celulóza) a bílkovinné polymery (kolagen, želatina, kasein). Nejstarší technologie se zaměřovaly na přepracování přírodních polymerů do účelně tvarovaných výrobků, napodobujících nedostatkové materiály (jako slonovinu), a do vláken a folií.

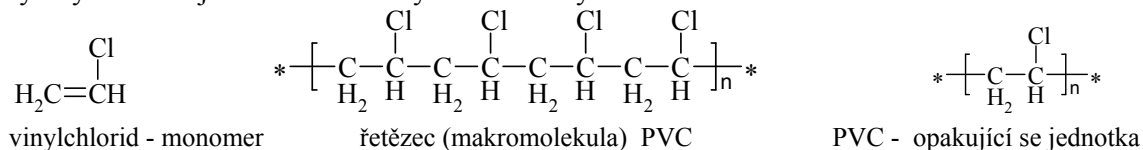
**Syntetické polymery** průmyslově vyráběné začínají okolo roku 1900 syntetickým kaučukem a fenolformaldehydovou pryskyřicí „bakelit“, další materiály přibývají po roce 1925. Teprve okolo roku 1950 se stávají běžným materiálem denní potřeby jako tzv. „umělé hmoty“ – vlákna, folie, profily, výlisky, pojiva, nátěrové hmoty, pěny.

Světová produkce polymerů se za posledních 30 let zpětinasobila a v roce 2008 dosáhla hodnoty 205 milionů tun ročně. Je to na hmotnost méně než výroba oceli (miliarda tun ročně), ale objemem materiálu se to již vyrovnává. U nás to je asi 80 kg polymerů (porovnejme s 600 kg oceli) na osobu a rok. Výrobní ceny polymerů se pohybovaly zhruba v rozmezí 30-100 Kč/kg.

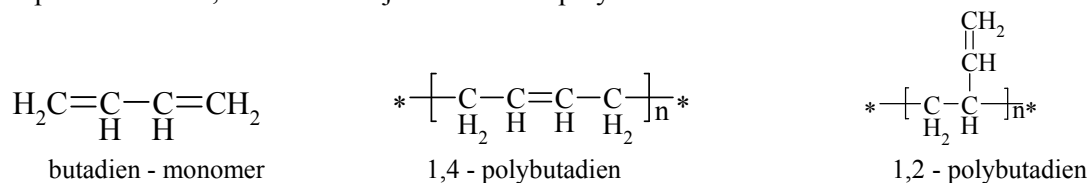
### 14.1. Makromolekulární látky

Molekuly polymerů, tzv. makromolekuly, jsou sestaveny z propojených molekul jednoduchých chemických látek – **monomerů**.

**Homopolymery** jsou tvořeny z jediného monomeru, například makromolekula PVC – polyvinylchloridu je sestavena z řady molekul vinylchloridu

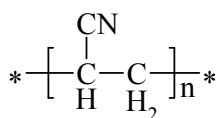


Někdy, např. u butadienu, není řetězení jednoznačné a polymer se může i větvit

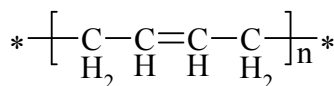


Pdle charakteru polymerních řetězců polymery mohou být **lineární**, mohou být **rozvětvené** a mohou být i **síťované**. Na tom značně závisí zpracovatelnost polymeru a jeho mechanické vlastnosti.

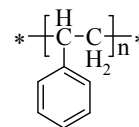
**Kopolymery** jsou sestaveny obvykle ze dvou, někdy i více různých monomerů, např. akrylonitril-butadien-styren (ABS) sestává z jednotek:



polyakrylonitril



1,4 - polybutadien



polystyren

Dobře nakombinované monomery mohou vytvořit polymer spojující výhody jednotlivých složek – (např. zatímco čistý polystyren je křehký, kopolymer styrenu s butadienem je tzv. polystyren rázuvzdorný). Jednotky kopolymeru se mohou střídát rovnoměrně ale i nerovnoměrně (**statistické** kopolymer). Někdy tvoří delší střídavé skupiny **blokové** kopolymer, což se dá ovlivnit postupem polymerizace a směšování. Jestliže z polymerního řetězce, tvořeného jedním monomerem vyběhají řetězce tvořené z monomeru odlišného, jde o **roubované** kopolymer.

### □ Technologie polymerů

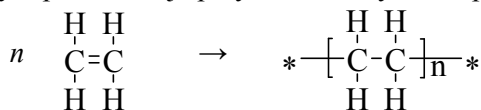
V technologii výroby polymerů rozeznáváme několik stupňů, často provozovaných nezávisle v různých výrobních závodech:

1. **Chemická výroba monomerů a reakčních přípravků**; zde ji uvádíme většinou u základních organických nebo petrochemických technologií.
2. **Polymerace** řetězením monomerních skupin; jde obvykle o získání dále tvarovatelného materiálu nebo jeho významné složky, která se distribuuje např. jako zrnitý materiál. Má nejčastěji formu granulátu, vzniklého nasekáním struny, vytvořené ztuhnutím taveniny polymeru, vystupujícího z reaktoru. U polymerů připravených v suspenzi nebo v emulzi to bývá prášek tvořený velmi malými ztuhlými kulovitými kapičkami.
3. **Zpracováním polymerů** se zabývá průmysl, ve kterém už jde o dotvoření směsi a jednoduché chemické reakce avšak těžiště je převážně ve fyzikálních mechanických a tepelných operacích, do nichž vstupuje granulát (např. polyethylenu) nebo bloky (např. kaučuku). Hlavním smyslem je již jen konečné tvarování polymerních výrobků.
4. **Reaktivní zpracování** polymerů spojuje vlastně do jisté míry kroky 2 a 3, protože vytváří konečný polymer z monomeru nebo živého předpolymeru až v požadovaném tvaru. Klasické termosety - pryskyřice (fenolformaldehydové – „bakelit“) se vytvrzovaly zahřátím, pryžové výrobky (pneumatiky) se z elastoplastického stavu dostanou do definitivní formy vulkanizací – zesíťováním lineárních a rozvětvených řetězců. V poslední době jsou ve stavebnictví mimořádně oblíbené polyuretanové izolační pěny, které při reakci uvolňují plyny, čímž se rozepínají a vyplňují i méně přístupné prostory. Zpěněním se také vyrábějí automobilní sedačky a nábytkové čalounění.

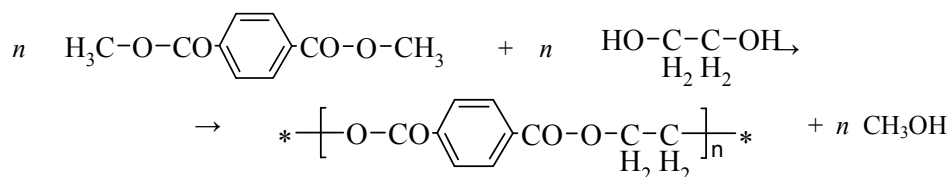
### □ Polymerace

Rozeznávají se různé chemické postupy vzniku polymerů:

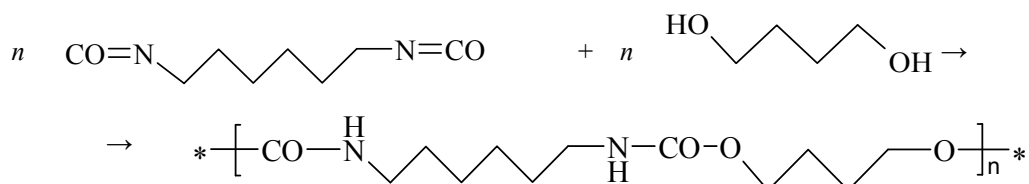
**Polymerace** (v přísnějším smyslu slova) je reakce, při níž se na sebe pouze navazují monomerní jednotky. Chemický základ řady se při takové polymeraci nemění, pouze se přemísťují vazby. Typickým příkladem je polymerace ethylen → polyethylen



**Polykondensace** při vytváření řetězce se uvolňuje nějaká látka, nejčastěji voda, ale např. při vzniku **polyethylentereftalátu (PET)** z dimethyltereftalátu a ethylenglykolu se uvolňuje methanol souhrnnou reakcí:



**Polyadice** je další typ vzniku polymerů, jehož příkladem je vznik **polyurethanů** z diizokyanátů a glykolů:



### □ Polymerizační reaktory

Tvorba polymerů je zpravidla řetězová exotermní reakce. V průběhu polymerace jsou důležité „živé“ konce řetězce, na které se napojují další molekuly. Na jejich aktivitě se podílejí různé mechanismy, podle nichž označujeme reakci jako polymeraci radikálovou, iontovou (aniontovou nebo kationtovou) nebo koordinační. K nastartování reakce se využívá iniciátorů, např. peroxidů.

Zvláštní problémy přináší polymerace **ethylenu**, která se prováděla dříve v plynné fázi za velmi vysokých tlaků (až 200 MPa). S pomocí Zieglerových a Nattových katalyzátorů (Nobelova cena 1962) se dá vyrobit i za jen mírně zvýšených tlaků. Podle podmínek se dají připravit polyethyleny různé délky řetězce, lineární nebo rozvětvené, s čímž souvisí i jejich mechanické vlastnosti.

Většina ostatních polymeračních reakcí probíhá spontánně a je nutno hlavně reakční směs chladit, aby nedocházelo k lokálnímu přehřátí a rychlé tvorbě nežádoucích vedlejších produktů.

**Reaktory trubkové** – směs je čerpána trubkami s chlazenými stěnami. Protože polymerací roste viskozita (a tedy klesá Reynoldsovo a Nusseltovo číslo), je účelné podpořit odvod tepla mícháním.

**Reaktory promíchávané** – jsou opatřeny míchadlem, pro vyšší viskozity pomaloběžným. Chladicí plášť bývá doplněn i vestavěnými chladicími hady.

**Reaktory pro roztokovou polymeraci** – odvod tepla se zajišťuje třeba také odparem rozpouštědla, které se odvádí do přídatného kondenzátoru, odkud se kondenzát vrací zpět.

**Reaktory suspenzní** – polymer je rozptýlen do kapek v dobře míchané nízkoviskózní nemísitelné kapalině (často ve vodě), čímž se zajišťuje rovnoměrnost teplot a snadnost chlazení.

**Reaktory emulzní** – podobně jako suspenzní, pouze částice polymeru jsou obaleny emulgátorem nebo jeho rozkladnými produkty.

### □ Struktura a mechanické vlastnosti polymerů

**Lineární a rozvětvené** polymery jsou většinou **termoplastické** a dají se mnohonásobně tvarově přetvářet. **Amorfní**, na rozdíl od **krystalických**, nejsou charakterizovány teplotou tání, ale jen teplotou skelného přechodu, pod kterou se stávají **křehkými**.

Řídce síťované polymery patří spíše k **elastomerům**, podléhají výrazným vratným elastickým deformacím. Hustota sítě se dá ovlivnit vedením polymerace, přítomností rozpouštědla, vícefunkčními monomery, síťovadly.

Konečné dotváření a provázání sítě zbavuje polymer plasticity, ke které se nelze vrátit ani ohřátím. Vytvoření pevné sítě může vyplývat ze samotné podstaty polymeru nebo kopolymeru – u **termosetů**, jako jsou tzv. pryskyřice, u elastomerů je možno vytvořit elastickou síť vulkanizačním činidlem, které pojoují řetězce do prostorového útvaru.



Materiál vytváří ohromné prostorové makromolekuly, které lze mechanicky roztrhnout. (Chemik většinou tvrdí, že molekula je dělitelná jen chemicky.) Prerušovaný makromolekulární materiál se většinou již nedá ani svařením ani lepením zcela vrátit k původním mechanickým vlastnostem.



## Pojmy k zapamatování

**Přírodní a syntetické polymery**

**Makromolekulární látky, polymery, kopolymery**

**Polymerace, polyadice, polykondensace**

**Lineární, rozvětvené polymery**

**Plasticita, elasticita**

## 14.2. Některé polymery



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

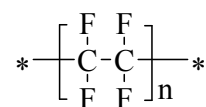
- Popsat základní chemické jednotky běžných polymerů
- Charakterizovat třídy polymerů podle typu zpracování a použití

**Polyolefiny** mají obecné vzorce 
$$* \left[ \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{---C---C---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n *$$

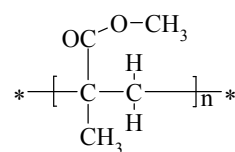
kde pro nejznámější **polyethylen (PE)** –R je vodík. Jinak to smí být také alkyl, např. –CH<sub>3</sub> pro **polypropylen (PP)**. Jsou to typické termoplasty, zpracovávají se na fólie jako nejběžnější obalový materiál, ale setkáváme se s nimi ve formě potrubí a mnoha drobných výrobků. Při hoření vydávají mírný zápach podobný jako parafinové svíčky.

**Vinylové polymery** jsou formálně stejné jako polyolefiny, avšak mají jiný substituent –R než je alkyl. Nejběžnějším je **polyvinylchlorid (PVC)**, v němž na místě –R je –Cl. PVC (dříve známý hlavně pod firemním označením „Igelit“) je termoplast s dobrou tepelnou tvářitelností a s vynikající chemickou odolností vůči kyselinám i zásadám i k řadě organických rozpouštědel. Velká spotřeba je na okenní rámy, okapová nebo kanalizační potrubí. PVC je tvrdý polymer ale dá se změkčit např. vlněním ftalátů. Měkčený PVC je nejběžnější složkou plastových podlahovin a je významným elektroizolačním materiálem, kterým se potahují kovové vodiče. Při ohřevu, pyrolýze a hoření PVC se uvolňuje ostře páchnoucí chlorovodík, který se potenciálně může podílet na následném vzniku PCDD/F, tzv. „dioxinů“. Z řady dalších vinylových polymerů připomeneme jen **polyvinylalkohol** se skupinou –OH na místě –R, který je zajímavý svou rozpustností ve vodě.

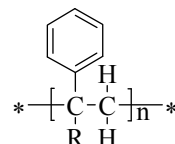
**Fluoropolymery**, z nichž nejznámějším je **polytetrafluorethylen (PTFE)**, teflon, se vyznačují vysokou tepelnou odolností a vynikající chemickou odolností. Jsou nesmáčivé a samomazné takže se jimi impregnují povrchy nádob nebo řezných nástrojů (od žiletek po buldozery).



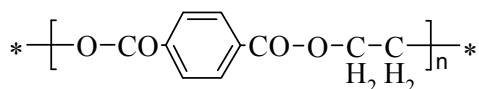
**Akrylové polymery** odvozujeme od kyseliny akrylové a nejznámějším jejich zástupcem je **polymethylmethakrylát (PMMA)**, známý v češtině běžně pod názvem plexisklo. Polyhydroxyethylmethakrylát (polyHEMA) je transparentní materiál vodou botnatelný, a proto používaný pro výrobu kontaktních čoček a další medicínské aplikace. Akrylové polymery o nižší molekulové hmotnosti jsou polotekuté lepidlové materiály. Jejich disperze ve vodě se používá jako pojivo, lepidlo nebo nátěrová hmota – např. fasádní barvy.. Po odpaření vody se kapičky akrylátu spojí do pevné vrstvičky.



**Styrenové polymery** jsou nejčastěji zastoupeny **polystyrenem (PS)**, ve kterém na místě  $-R$  je  $-H$ . Polystyren je tvrdý, transparentní, poněkud křehký termoplast. Kopolymerací s butadienem vznikne matný avšak rázuvzdorný polystyren. Granulát polystyrenu, zbotnalého např. pentanem při zahřátí změkne a vzniklá pentanová pára jej napění na lehčený pěnový polystyren, užívaný jako izolační nebo obalový materiál. Jeho nevýhodou je hořlavost; navíc tepelně se rozkládá za vzniku charakteristicky páchnoucího karcinogenního styrenu. Jako je obvyklé při nekontrolovaném hoření aromatických uhlovodíků, podstatným produktem bývají i saze.



**Polyesterové termoplasty** se stávají v poslední době stále populárnějšími. **Polyethyltereftalát (PET** nebo **PETP)** byl dlouho využíván jen pro výrobu textilních vláken (terylen, tesil). Nyní je jeho nejznámější použití k výrobě nápojových obalů, i když výroba vláken stále převládá. **Polykarbonáty** jsou estery kyseliny uhličitě a dvojsytných fenolů nebo alkoholů. Jsou to nejběžnější polymery pro skříně elektrických a elektronických zařízení.

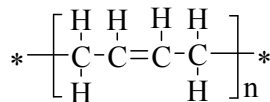


**Polyamidy (PA)** jsou klasické vláknotvorné polymery. Příkladem je polyamid, který vznikne otevřením kaprolaktamových kruhů a jejich spojením do lineárního řetězce (Nylon 6, silon). Polyamidy mají stejnou vazbu  $-\text{CO}-\text{NH}-$  jako bílkovinové řetězce a jsou tudíž i chemicky spřízněny např., s pavoučím vláknem. Při tepelném rozkladu a hoření polyamidy vydávají podobný zápach jako živočišná vlákna (vlna).

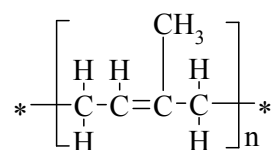


## □ Kaučuky

Téměř třetina spotřeby pryží je kryta přírodním kaučukem, který jako latexová emulze prýští z poraněného kmene kaučukovníku. Jeho podstatou je polymer na bázi cis-1,4-polyisoprenu.



Syntetické kaučuky vycházejí hlavně z butadienu. I zde se po emulsní kopolymeraci se styrenem získá emulze - **latex**, který se pak sráží a vzniknou bloky tvárného kaučuku, který se expeduje do gumárenských závodů a pokrývá další třetinu spotřeby kaučuku.



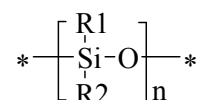
Do gumárenské směsi se ke kaučuku přidává **vulkanizační činidlo** – pro pneumatiky zpravidla síra, další přísady a saze. Po vytvarování výrobku se provádí vulkanizace zahřátím, čímž se lineární polymerní či lehce rozvětvené řetězce propojí vazbou přes atomy vulkanizačního činidla do pevné sítě a **pryžový** materiál již pak nelze znovu plasticky přetvářet.

I další příbuzné monomery a jejich kombinace mohou vytvářet speciální kaučuky, s modifikovanými mechanickými vlastnostmi, chemickou a teplotní odolností.

Přípravou polymerů o nižších molárních hmotnostech s koncovými polohami obsazenými aktivními atomy, např. lithiem, vznikají živé polymery čerpatelného **tekutého kaučuku**, ze kterého se dá jednoduchou chemickou operací přímo ve formě sestavit elastický polymer.

Kaučukové latexy nebo roztoky v organických rozpouštědlech jsou použitelné jako pojiva nebo nátěrové hmoty.

Zvláštní třídou jsou **silikonové kaučuky**, založené na siloxanových řetězcích. Mají vyšší tepelnou odolnost a dobrou elektroizolační schopnost. Zajímavé jsou i jako materiály membrán s vysokou propustností kyslíku. Jsou biologicky neutrální a tudíž použitelné také jako chirurgické implantáty.



### □ Reaktoplasty,

dříve nazývané **termosety**, jsou polymery u nichž vzniká reakcí monomerů, monomerních směsí, nebo živých předpolymerů zahřátím nebo účinkem jednoduchého chemického činidla (vytvrzovacího prostředku) síť **pryskyřice** postrádající již termoplastickou povahu. Klasickými reaktoplasty jsou **fenolformaldehydové pryskyřice** (objevené Baekelandem a pojmenované bakelit), používané dnes hlavně jako pojiva pro dřevotřískové desky. **Epoxidové pryskyřice** při tvorbě téměř nepodléhají objemovým změnám, takže v nich nevzniká vnitřní pnutí a jsou proto výbornými lepidly. Pryskyřice se často plní neutrálním materiálem; u bakelitu to bývaly z úsporných důvodů piliny. Naplnění pryskyřice materiálem o odlišných mechanických vlastnostech můžeme někdy vytvořit **kompozitní materiál** spojující výhody obou složek. Podobně jako u železobetonu kombinujeme pevnost v tahu ocele s pevností v tlaku betonu, **sklolaminátové kompozity** kombinují tahovou pevnost skleněné tkaniny s houževnatostí a lehkostí epoxidové nebo polyesterové pryskyřice.



### Pojmy k zapamatování

**Polyolefiny. PE, PP, vinylové polymery. PVC**

**PTFE, PMMA, PS**

**Polyestery, PET, polykarbonáty**

**Kaučuky, latexy**

**Termoplasty, reaktoplasty. pryskyřice, kompozity**

## 14.3. Zpracování polymerů



**Čas ke studiu:** 1 hodina



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Popsat principy vytváření finálních polymerních výrobků
- Diskutovat problémy zneškodňování odpadních polymerů

Příprava směsi pro zpracování spočívá v doplnění základních polymerů o další přísady. Směs vychází zpravidla z pevného granulátu a musí se zahřátím dostat do plastického stavu. Teplo se dodává stěnami zpravidla jen opatrně; většina polymerů se totiž nad 200°C začíná depolymerizovat a pyrolyzovat. Proto se teplo dodává spíše jako mechanická energie ztracená při hnětení. Typickým zařízením u plastů, kde vzniká tavenina, je šnekový vytlačovací stroj (extruder), pracující na podobném principu jako šnek kuchyňského masového stojku. Kaučuky a soudržné plastické materiály se homogenizují běžněji hnětením mezi nestejně rychle rotujícími válci na kalandrech.

**Pomocné přípravky:**

- pro dokončení reakcí: síťovadla, vulkanizační činidla, aktivátory, vytvrzovadla,
- zpracovatelské přísady: plastikační činidla, maziva, změkčovadla,
- stabilizátory, zvyšující odolnost proti rozkladu chemickými vlivy a zářením
- plniva, barviva a pigmenty, antistatické prostředky, zpomalovače hoření.
- pro kompozity: vyztužovadla, nadouvadla.

**□ Tvarování výrobku****Válcování**

Válcování na kalandrech slouží k homogenizaci elastických a plastických směsí. Někdy v závěru vede přímo k plochým plastickým výrobkům – typicky jsou to silnější podlahové krytiny, laminované textilie (nepromokavé plachty), tkaninou vyztužená kaučuková směs pro montáž koster pneumatik.

**Vytlačování**

Do šneku vytlačovacího stroje se dávkuje granulát. Z taveniny ze šnekového stroje je často přímo vytlačován hubicí nekončitý profilovaný materiál, např. hubicí s vnitřním jádrem se vytlačují hadice nebo trubky. Vystupující plast, nenamáhaný velkými vnějšími silami si udržuje tvar a postupným ochlazením nabude konečného tvaru a pevnosti. Při současném protahování drátu vytlačovací hubicí se přímo vytváří izolovaný drát nebo kabel. Tenké folie, známé jako obalový materiál se vytlačují úzkým prstencem jako velmi tenká hadice, která se ještě v plastickém stavu rozfukováním rozšíří na nekončitý pytel.

Zvlákňovacími tryskami, obvykle s větším počtem otvorů, se vytlačují vlákna, nejtenčí pro textilní využití, větší průměry mají vlasce nebo struny. Vlákna se zpravidla ještě dleží – protahováním se lineární makromolekuly orientují podél osy vlákna a při určitém protažení získávají nejvyšší pružnost a pevnost.

**Vstříkování**

Tavenina plastu z extruderu se v dalších případech periodicky (zpravidla pístem) vstříkuje do chladnější formy. Kovová forma („nástroj“) musí být precizně mechanicky zpracována a režim chlazení musí být dobře vyladěn, aby polymer jednak stihl vyplnit celý objem, jednak aby co nejrychleji ztuhl do stavu, kdy může být hotový výrobek po otevření vyneseno. Nedbalou technologií vznikají výrobky s vnitřním pnutím (dodatečně se deformující a nestejně pevné) a obvykle i se zřetelnými stopami přetoků mezi nepřesnými díly nástroje.

**Lisování**

Granulát lze rovněž přímo roztavit tlakem lisu ve formě a vytvořit např. desku.

**Vyfukování**

Dutý prefabrikát z polymerního plastu je možno v nahřátém stavu zvětšovat nafouknutím a uvnitř formy může dostat přesný vnější tvar. Např. obalové lahve se vyrábějí zpravidla až v blízkosti plnění rozfouknutím prefabrikátu tvaru připomínajícího zkumavku se závitěm.

**Reaktivní zpracování**

Reaktoplasty často nelze bez porušení pevnosti po skončení reakce mechanicky tvářet, takže se polymerační reakce provozuje přímo ve formě, v níž výrobek dostává již požadovaný tvar. Podobně se také ukončuje výroba pneumatik vulkanizací z kaučuku laminovaného tkaninou a kovem; po vulkanizaci zde ztrácí materiál plastické vlastnosti (přetvořitelnost) a ponechává si již jen elasticitu (pružnost).

**Lehčené hmoty**

Lehčené hmoty obsahují buďto uzavřené bublinky plynů (pružné „mechy“ – např. mechová pryž, tvrdé pěny – např. polystyren, izolační polyurethan) nebo mají vnitřní propojené póry (pružné houby – např. polyurethanové houby „molitan“). Vyrábějí se napěněním polymeru v plastickém stavu buďto uvolňováním rozpuštěného plynu „nadouvadla“ (např. pentan, teplem uvolňovaný z polystyrenu) nebo se plyn přímo uvolňuje při reaktivním zpracování (např. CO<sub>2</sub>, uvolňovaný při vzniku polyurethanů).

## □ Recyklace polymerů

Podle chemického složení polymerů existuje několik typů recyklace:

**Mechanické přepracování polymerů** (dát jim jednoduše tvar nového výrobku) je možné zejména tam, kde jde o čistý polymer termoplastického typu. Je tedy možno přepracovávat některé polyolefiny, vinylové polymery, akrylové polymery, polyamidy, polyestery, polykarbonáty. Klíčovým problémem bývá separace jednotlivých druhů neboť po roztavení nebo rozpuštění se nespojují různé materiály do stejně mechanicky odolných materiálů jako má panenský polymer. Z nedokonale separovaného sběru se přepracováním vytvářejí méně náročné výrobky, obvykle neurčité tmavší barvy.

**Surovinové přepracování polymerů** – ideální je rozklad na monomery, které by se daly vrátit do chemické výroby. Typickým postupem je **pyrolýza**, při níž se dostanou různé uhlovodíky a dehtové produkty. Potíž působí přítomnost některých prvků jako je chlor (v PVC přes polovinu hmotnosti), síra (vulkanizační přísada kaučuků), brom (retardanty hoření), fluor (polymery teflonového typu), těžké kovy (stabilizátory, barviva, pigmenty, tištěné obvody, elektronický odpad). Některé polymery připravené polykondenzací je možno také depolymerizovat **hydrolyzou** – vodou, kyselinou, methanolem apod.

**Energetické využití odpadních polymerů** – polymery mají obvykle vysokou výhřevnost. Avšak jednak jsou stopové prvky potenciálním prekursorem nebezpečných emisí, jednak hořící polymer se taví a škvaří, čemuž je třeba přizpůsobit topeniště. Nejpříhodnější zde je asi topeniště s fluidní vrstvou. Zdá se, že bude spíše výhodné odpadní plasty přetvářet nejprve pyrolýzou na plynnou, kapalnou a tuhou složku, které je možno využít jako ušlechtilá paliva, ne-li dokonce na chemické suroviny. Jinou možností je zpracovávat odpadní plasty jako minoritní příměs k uhlí do koksoven, neboť tam jsou všechny proudy z hlediska emisí ošetřeny. Odpadní pryže se také někdy používají jako součást paliva v cementářských pecích, neboť tam je pro hoření dostatečný prostor a anorganické složky (síra) přecházejí do neškodných sloučenin produktu.



### Pojmy k zapamatování

**Válcování, vytlačování, vstřikování, lisování, vyfukování**

**Peaktivní zpracování**

**Lehčené hmoty**

**Lamináty**

**Mechanické přepracování, surovinové přepracování, energetické využití**

## 15. BIOTECHNOLOGIE



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Porozumět typickým chemickým procesům živých organismů
- Znat typické příklady technického uplatnění biotechnologií

### □ Biologický základ

V biologickém světě probíhá řada chemických reakcí. Všechny organismy především potřebují k životu energii. Tu berou z živin, složitějších látek, které jsou **fototrofní organismy** (jejich hlavními představiteli jsou zelené rostliny) schopny syntetizovat především z  $H_2O$  a  $CO_2$  pomocí **fotosyntézy**, k níž čerpají energii ze světelného záření. Všechny ostatní organismy jsou **chemotrofní** a energii pro život získávají buďto ze zásobních látek odumřelých organismů (organismy saprofytické – sem patří i člověk) nebo ze žijících organismů (parazitické).

Pod pojem biotechnologie se dnes zařazuje nepřeberné množství rozmanitých procesů, využívají biologických procesů k přepracování chemických látek. Využívá se živých organismů (nejčastěji mikroorganismů), vybraných skupin buněk mnohobuněčných organismů, nebo jen speciálních látek, separovaných z biologického materiálu (např. enzymů a jiných „biokatalyzátorů“).

Dnes biotechnologie navazuje na rozsáhlý výzkum biologický, lékařský, potravinářský, zemědělský, farmaceutický a chemický. Některé postupy jsou omezeny zatím jen na laboratorní a klinickou praxi. Zde se budeme věnovat pouze velkokapacitním biotechnologickým výrobám, u nichž je klíčovým úkolem přepracování chemických látek.

### □ Průmyslové biotechnologie

Průmyslová biotechnologie je založena převážně na procesech **fermentace**. Obecně fermentace zahrnuje všechny procesy látkové přeměny s použitím mikroorganismů. Klasickou fermentací je **kvašení** – přeměna sacharidů na organické látky s vývinem  $CO_2$ . Dnes k fermentacím řadíme širší třídu **submerzních procesů** (probíhajících v kapalném nebo silně vlhkém **substrátu**). Ty ještě rozlišujeme na **anaerobní** (bez použití vzdušného kyslíku) **mikrobní procesy**, při kterých se přeměňují nejen sacharidy, ale případně i jiné organické látky. Dále **aerobní mikrobní procesy**, při kterých se navíc spotřebovává rozpuštěný kyslík, který se musí průběžně doplňovat.

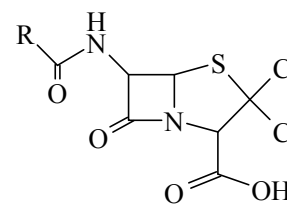
Cílem fermentací je dosáhnout alespoň jednoho ze tří výsledků biologické přeměny chemických látek:

- **Získávání látek z metabolických produktů, uvolňovaných organismy (extracelulární produkty)**. Sem patří tradiční procesy, užívané od nepaměti v potravinářském průmyslu. Jsou to kvasné procesy, jejichž produkty jsou líh, vína, pivo, ocet, tvaroh, sýry, jogurt, kefir, sojová omáčka a mnoho dalších. Do biochemických výrob dnes vstupují jako základní suroviny hlavně sacharidy (od glukózy až po celulózu) a speciálně kultivované mikroorganismy z nich produkují poměrně selektivně např. další základní suroviny jako vyšší alkoholy, aldehydy, ketony, kyseliny. Velkou třídou produktů jsou léčiva, zejména antibiotika a mikrobiologickými procesy se získávají i další zajímavá léčiva, kosmetické suroviny, drogy, vonné látky i barviva.

- **Přeměna nežádoucích látek na neškodné nebo užitečné produkty.**

Nejjednodušší organickou látku, metan, můžeme získat anaerobními

(bez přístupu kyslíku) hnilobnými procesy jako součást bioplynu, přičemž vstupní surovinou může



Penicilin



být směs různých organických odpadů. Aerobní zpracování (za přístupu kyslíku) může přeměnit uhlíkatou složku organických odpadů na oxid uhličitý. Oba zmíněné procesy jsme zmínili u zpracování odpadních vod a jsou také podstatou kompostování. Připomeňme, že organické látky jsou od snadno biologicky odbouratelných (jejich koncentraci vyjadřujeme zpravidla veličinou BSK<sub>5</sub>) až po prakticky neodbouratelné.

- **Získávání biomasy jako suroviny pro další využití.** Tradičním procesem je pěstování kvasnic. Mají vysokou nutriční hodnotu s obsahem bílkovin a pokud se pěstují na potravinářském substrátu, dají se potravinářsky využívat. Kvasinky se dají pěstovat i na odpadních organických látkách, v lepším případě jsou využitelné jako přísada krmiva pro dobytek (kvasnice z Biocelu Paskov). Buněčný materiál může obsahovat i velmi speciální stopové látky – **intracelulární produkty**, které se z něj dají posléze extrahovat. Extrakty z biologického materiálu se tradičně používaly jako léky, jedy, drogy a tonizující látky (např. káva, čaj), konzervační látky i barviva. Biotechnologie se zaměřují i na intenzivní pěstování a separaci těchto produktů. Některé mikroorganismy mají schopnost zabudovávat ve větším množství do svých buněk látky stopové přítomné v přírodě. Toho je možno využít na jedné straně k těžbě surovin, na druhé straně k remediaci znečištěné půdy nebo vody.

### □ Biologické reakce

Biologické reakce, zprostředkované buněčným **mikroorganismy** jsou zásadně ovlivněny dobou života buněk a možnostmi jejich množení.

- **Fáze adaptace, doba prodlevy – lag time.** Připravený substrát se očkuje biologickou kulturou. **Očkovací látka - inokulum** - může být pečlivě laboratorně připravená kultura (v mlékárenství acidofilní bakterie, jogurtové, kefirové kultury, při výrobě antibiotik vysoce specializované plísně, v kuchyni třeba sušené kvasnice atd). U mikroorganismů méně citlivějších na prostředí a konkurenci postačí jen odebraná část produkční kultury z předchozích cyklů procesu v reaktoru (chlebový kvásek v pekárně, oživený kal v čistírně odpadních vod, půdní bakterie v kompostu apod.).
- **Fáze exponenciálního růstu.** Mikroorganismus, který se dostane do prostředí, vhodného pro jeho život (nejčastěji s dostatečným obsahem živin v kapalném nebo vlhkém **substrátu** při vhodné teplotě), začne zrychlovat svou látkovou výměnu a rozmnožovat se. (Známe to z použití kvasnic v kuchyni.) V této fázi živá hmota výrazně narůstá a produkce látkové přeměny je vysoká. Produkční perioda se dá sledovat kvantitativně, často postačuje sledovat rychlost vývinu CO<sub>2</sub>. Vhodnou teplotou bývá 30-40°C, u termofilních mikroorganismů ještě poněkud výše. Vyšší teplota, zejména nad teplotou varu vody, mikroorganismy a buňky obecně ničí.
- **Stacionární fáze.** V další části produkční periody se rychlost procesu ustaluje.
- **Fáze úhynu.** Pokud není přítom proces včas ukončen záměrně, začne se produkce po jisté době snižovat buďto vlivem spotřebování živin v substrátu, ale častěji vlivem zvyšování koncentrace metabolických produktů (např. u lihového kvašení stává alkohol nad 12% koncentrací pro kvasinky jedem) nebo vlivem rozkladných produktů odumřelých buněk (toxiny). Ve změněném životním prostředí se buňky adaptují a mění svůj metabolismus a začínají produkovat jiné látky. Lihové kvašení v přítomnosti kyslíku může přejít na octové, což je u vína zpravidla nežádoucí. Výhodný je někdy případ aerobních bakterií, které při zastavení přísunu vzduchu jsou ochotny získávat kyslík třeba redukcí dusičnanů na dusík nebo síranů na síru, což je použitelné v technologii vody.

Do obdobného cyklu je možno vstoupit i se specializovanými **tkáňovými buňkami** oddělenými z těl vyšších organismů. Cílem zde bývá např. namnožit tyto buňky „in vitro“ - ve zkumavce; zatím tyto biotechnologie nevystupují z laboratorního měřítka. U živočišných buněk je to často pro získání materiálu pro urychlení hojení - např. pokožky po spáleninách. Dnes je vysoká pozornost vědecká, ale i etická a legislativní, věnována embryonálním kmenovým buňkám, které mají potenciál přeměnit se ve vhodném prostředí na kteroukoliv specializovanou buňku. Namnožit uměle rostlinné buňky je někdy snazší než pěstovat pomalu rostoucí plodiny a je tak možno ve větším produkovat stopové produkty – léčiva, drogy.

Speciální kategorií biotechnologií je práce s **enzymy** což jsou vysoce selektivní biokatalyzátory. Protože enzymy jsou obvykle rozpustné, hledají se cesty, jak je ukotvit na nějaký nosič jako tzv. imobilizované enzymy.

## □ Vsádkové fermentace

Vsádkové fermentace s cílem získat speciální produkty, se provozují zpravidla následujícím postupem:

- Příprava **substrátu**, což je zpravidla voda s obsahem metabolizované látky (často glukóza, sacharóza nebo škroboviny) a s obsahem dalších živin (např. dusíkaté a fosforečné hnojivo, stopové prvky),
- **Sterilizace** substrátu a reaktoru s příslušenstvím, kde by mohly potenciálně existovat procesy nepříjemné mikroorganismy. Většinou převařením a propláchnutím parou.
- **Očkování**. Inokulum, obsahující šlechtěné mikroorganismy, se pěstuje v laboratořích a dá se po jistou dobu skladovat v chladících boxech. Bezprostředně před použitím ve velkokapacitním fermentoru se zpravidla již násada ve vhodných podmínkách namnoží a ožíví. Vnáší se potom do sterilního substrátu.

- **Vlastní fermentace** probíhá v bioreaktorech, které se zásadně liší podle typu oxidace.

**Anaerobní fermentace** využívají kyslík, odebíraný z některé složky substrátu. Reakce jsou poměrně pomalé; typická doba anaerobní fermentace se měří v dnech až týdnech. Anaerobní fermentory mají v podstatě charakter nádrže, někdy chráněné víkem proti vstupu kyslíku, jindy k ochraně stačí např. samotná vrstva pěny oxidu uhličitého, plovoucí na hladině (pivovarnictví).

**Aerobní fermentace** se spotřebováváním kyslíku rozpuštěného v substrátu, jsou podstatně rychlejší (hodiny). Protože rozpustnost kyslíku ve vodě je velmi nízká, musí se doplňovat absorpcí z plynné fáze. Nejběžnější fermentory jsou probublávané nádoby promíchávané buďto jen cirkulací kapaliny vyvozenou sloupcem bublin nebo jsou opatřena míchadly, zpravidla rychloběžnými. Aby se ušetřilo na dmýchání vzduchu, používá se někdy i povrchová aerace rozstříkáváním kapaliny do vzduchu nad hladinou účinkem u hladiny umístěného rotoru. Vzduch je možno také strhávat do čerpané kapaliny v soustavě, připomínající vodní vývěvu. V některých případech se provádí fermentace také v absorpčních kolonách. Problémem je, že jak proudění okolo míchadel, tak i okolo bublin je spojeno s mechanickým namáháním kapaliny, v němž se mohou poškozovat buňky mikroorganismů, takže intenzivní větrání může být kontraproduktivní. Substrát také často obsahuje povrchově aktivní složky a je proto nutno používat odpeňovače.

Bioreaktory bývají nákladné aparáty, vyráběné zpravidla z ušlechtilých materiálů a bohatě vybavené měřicí a regulační technikou.

- **Následné zpracování (sklizeň)** je význačné tím, že jde někdy o produkty, vyskytující se jen ve stopových koncentracích. U intracelulárních produktů je nutno nejprve destruovat buněčné obaly. Následné zpracování řadou separačních kroků bývá zásadní pro cenu produktů. Od ethanolu, kterého je v substrátu okolo 12 % a který je jednou z nejlevnějších chemikálií (výrobní cena asi 10 Kč/kg), roste cena prakticky nepřímo úměrně koncentraci produktu.

Jednou z prvních nepotravinářských průmyslových biotechnologií na světě (1930) byla výroba kyseliny citronové z melasy v Kaznějově a čeští bioinženýři patřili dlouho ke světovým průkopníkům.

## □ Kontinuální fermentace

Kontinuální fermentace se používá spíše jen u méně náročných procesů, protože vždy existuje nebezpečí nežádoucí pozvolné mutace biologického kmene nebo kontaminace zevně. I v tak dokonale zvládnuté velkokapacitní technologii jakou je pivovarnictví se převážně udržuje výroba vsádková.

Typickým kontinuálním procesem je zato biologické čištění odpadních vod, které je založeno na použití robustních kmenů velmi univerzálně působících organismů oživeného kalu.



## **Pojmy k zapamatování**

**Fototrofní a chemotrofní mikroorganizmy**

**Aerobní a anaerobní mikrobiální procesy**

**Substrát, sterilizace, očkování, sklizeň**

**Metabolické látky intracelulární, extracelulární**

**Enzymy**

## 16. CELULÓZA A PAPIR



**Čas ke studiu:** 3 hodiny

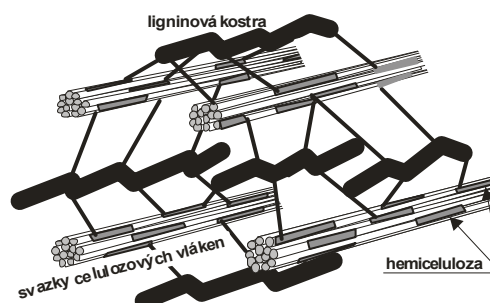


**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vysvětlit chemickou a fyzikální rozdílnost dřeva, buničiny a papíru
- Vyjmenovat činidla, působící v sulfátovém a sulfitovém procesu
- Zdůvodnit velkou potřebu vody a nutnost recyklace činidel
- Popsat principy výroby papíru

### □ Lignocelulózová hmota

Lignocelulózová hmota dřeva nebo stvolů rostlin je tvořena řetězci **celulózy**, které jsou síťovány **ligninem**. Odhlédneme-li od pyrolýzy (viz výše zmíněná karbonizace) je hlavním cílem zpracování lignocelulózových materiálů získání celulózových vláken pro výrobu **papíru**. Východiskem je rozbití struktury dřeva na vlákna, což se může odehrávat i čistě **mechanickou cestou** – drcením a broušením dřevní hmoty. Důležitější jsou **chemické postupy**, při nichž se rozkládá ligninová složka do rozpustné formy a po jejím oddělení zůstávají samotná celulózová vlákna. Ta se použijí pro výrobu kvalitních (bez dřevných) papírů. Celulóza je jinak významná hlavně jako surovina pro rekonstituované celulózové polymery: **viskózová vlákna** („umělé hedvábí“), **celofánové folie**, **celuloid** (jedna z prvních „umělých hmot“ z počátku 20. století, **nitrocelulóza** (bezdýmý střelný prach, jinak též „střelná bavlna“). Celulóza z lignocelulózové hmoty se také dá **rozložit enzymaticky** – to umějí přezvýkavci ve své soustavě žaludků. Při průmyslovém rozkladu obvykle kombinací tepelného, chemického a enzymatického působení vznikají nižší cukry, hodící se např. pro výrobu kvasného etanolu.

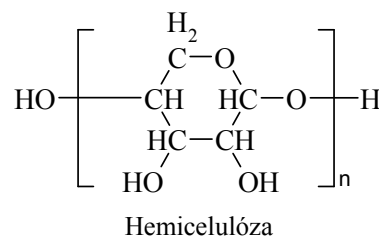
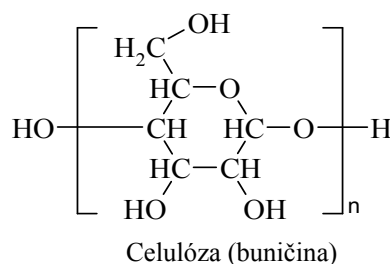


Obr. 16.1. Struktura dřeva - schematicky

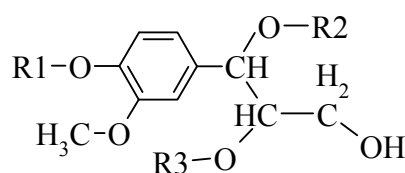
### □ Celulóza (buničina)

V samotné výrobě celulózy, (česky označované jako **buničina**) se dají rozlišit tři základní etapy:

1. Mechanická část, ve které se připraví ze dřeva lépe manipulovatelná dřevní štěpka. Surovinou bývá buďto méně kvalitní dřevo nebo odpad z pily - dřevozpracujícího závodu. Štěpka pro výrobu celulózy se záměrně skladuje v hromadách, protože při tom zčásti vyvětrají těkavé složky pryskyřic, které jinak ztěžují následující separaci celulózy.
2. Chemická destrukce ligninových vazeb působením vhodného kapalného činidla na dřevní štěpky za zvýšené teploty. Používá se buďto zásaditých nebo kyselých činidel. Současně se z řetězců uvolňují a částečně hydrolyzují kratší řetězce polymeru na bázi pentóz, nazývané **hemicelulózy**.



3. Oddělení vláken buničiny od výluhu. Nejprve se materiál mechanicky **rozvlákňuje** a odcezují se větší nerozložené zbytky dřevní hmoty, buničina se **bělí** působením oxidačních činidel, přičemž se opakovaně promývá vodou (pro lepší využití a vyšší čistotu produktu vedenou protiproudě). **Promývání** se odehrává např. v pračkách nebo sprchováním buničiny, postupující na děrovaných transportních páslech. Odlisováním vody z proprané buničiny vznikají několik milimetrů silné desky, pohledově připomínající hrubý filtrační papír. Takto je buničina expedována k dalšímu zpracování pokud se nevede přímo jako suspenze na papírenský stroj papírny v bezprostředním sousedství.



Obr. 17.4. Lignin (dřevovina)  
R1, R2, R3 může být sacharidový řetězec, další lignin nebo vodík

4. Podstatnou a vysoce náročnou chemickou součástí výroby celulózy je zpracování vedlejších proudů, což jsou hlavně vodné výluhy. Je třeba si uvědomit, že průmysl celulózy vždy pracuje s velkým množstvím vody a anorganických činidel, které se zachycují do složitých rozpustných a nepříjemně páchnoucích organických produktů. Každá tuna celulózy přijde během výroby do styku s několika tisíci krychlovými metry vody, z níž se většinu daří používat opakovaně; přesto se asi 10-50 m<sup>3</sup> na tunu buničiny musí doplňovat, a na druhé straně ošetřovat jako kapalné emise. Na **recyklaci vody a regeneraci anorganických činidel** zásadním způsobem závisí jednak ekonomika celého procesu, jednak zatížení prostředí odpady.

#### □ Sulfátový postup

Sulfátový postup je nazývaný také „kraft proces“ je nejpoužívanější výrobní metodou mezi všemi chemickými procesy výroby celulózy. Sulfátovým postupem se vyrábí přes 80% celulózy. Hodí se pro zpracování všech druhů dřeva.

Název podle německého Kraft = síla vychází ze skutečnosti, že takto získané buničina nemá úplně rozložený lignin; má tedy delší a provázanější vlákna a papír z ní má vyšší pevnost. Název „sulfátový“ je odvozen od síranu sodného Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, který je přidáván během regeneračního cyklu ke kompenzaci ztrát chemikálií.

Aktivními chemikáliemi je zde zásadité činidlo, tzv **bílý louh**, což je roztok směsi hydroxidu a sulfidu (sírniku) sodného, (**NaOH a Na<sub>2</sub>S**) o pH 13-14. V tom se dřevné štěpky vaří ohřívány parou v uzavřené tlakové **varné nádobě - digesteru**. Rozložený lignin dává výluhu tmavou barvu – vzniká **černý louh**. Při vypouštění směsi dochází ke spontánnímu odpařování těkavých látek (např. terpentýnu) destilací s unikající vodní parou. Buničinová vláknina se odcedí a zpět se vrátí nerozložené zbytky dřeva. Po **promytí** se buničina **bělí** oxidací. Tradiční činidlo byl chlor Cl<sub>2</sub>, od čehož se upustilo z environmentálních důvodů. Dnes se používají komplikovanější cykly, kde se působí v různém pořadí plynným kyslíkem O<sub>2</sub>, ozónem O<sub>3</sub>, peroxidem vodíku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s hydroxidem sodným NaOH, oxidem chloričitým ClO<sub>2</sub> a komplexotvornými činidly pro odstranění kovových kationtů.

Síra i sodík v černém výluhu jsou hlavně vázány na organické látky. Jsou tam např. rozpuštěná sodná mýdla mastných kyselin, ze kterých se po okyselení vylučují oleje. Nejprve se odpaří voda buďto v běžné odparce vyhřívané přes stěny nebo přímým stykem s horkými spalinami. Zahuštěný výluh se vede do **regenerační pece**, kam se také zavádí páchnoucí sírné odplyny, obsahující hlavně sulfan H<sub>2</sub>S, methylmerkaptan CH<sub>3</sub>SH a dimethylsulfid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S. V horní, **oxidační části** pece přecházejí sírné sloučeniny do popeloviny jako síran (neboli sulfát) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a zbytek sodíku jako Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Dolní, **redukční část** pece má omezený přívod kyslíku, takže se zde v tavenině popela redukuje sulfát na sulfid (sírnik) Na<sub>2</sub>S. Vodným výluhem z popela se dostane Na<sub>2</sub>S a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> do roztoku. Přidáním Ca(OH)<sub>2</sub> dojde ke **kaustifikaci sody** na NaOH takže vzniká bílý louh, který se vrací do celulózového procesu. Odloučená sraženina CaCO<sub>3</sub> se vypálením převede na vápno, které se opětovně využívá ke kaustifikaci.



### □ Sulfitový postup

Při sulfitovém (siřičitanovém) postupu se používá k rozkladu štěrky kyselý roztok hydrogensiřičitanu  $\text{HSO}_3^-$  o pH 2-5. Dnes je nejobvyklejší roztok  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ , získávaný sycením roztoku  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oxidem siřičitým  $\text{SO}_2$ . Méně se používají jiné kationy:  $\text{Na}^+$  nebo  $\text{NH}_4^+$ . Od použití levného  $\text{Ca}^{++}$  se upustilo, protože používané činidlo nelze regenerovat, což přináší nadměrné emise. Sulfitovým postupem dojde k dokonalejšímu rozkladu ligninu a hemicelulózy; proto vzniklá celulóza je chemicky čistší, získaná vlákna však jsou také o něco méně pevná než z alkalického sulfátového procesu. Jako suroviny nelze použít vysoce pryskyřičnaté borovicové dřevo.

**Vaření, bělení a separace celulózy** jsou obdobné jako při sulfátovém procesu.

**Výluh** se zahušťuje odpařením a vede se ke spálení do **regeneračního kotle**, kde spalováním vzniká dostatek tepla pro potřeby celé výroby a produkuje se i energetická elektrárnská pára. Spaliny obsahují **plynný  $\text{SO}_2$**  a **poléťavý popílek  $\text{MgO}$** . Popílek se zachycuje s pomocí **elektrostatických odlučovačů** a vyluhuje se z něj do vody  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Do tohoto zásaditého roztoku se v **absorpčních věžích** zachycuje  $\text{SO}_2$  kouřových plynů, přičemž pro krytí ztrát se přidává  $\text{SO}_2$  produkované např. spalováním elementární síry. Tak se dostává opět recyklovaný varný roztok.

Odpadní vody ze sulfitové celulózy mají značný obsah organických látek a dají se čistit biologicky aerobním i anaerobním postupem. Celulóza Biocel Paskov přitom produkuje ve velkých míchaných a vzduchem probublávaných reaktorech **kvasnice**, použitelné jako přísada krmiva pro dobytek.

### □ Výroba papíru

Vlákna se rozptýlí do suspenze v asi stonásobném množství vody (1 % sušiny). Přidávají se pojiva. Tato suspenze se nechá usadit na sítěch, kterými odeče většina vody, čímž vznikne tenký koláč (do 20 % sušiny) s propletenými vlákny.

Ve velkovýrobě papíru se vyrábí souvislý pás papíru dávkováním suspenze na běžící síta, vláknina se dosušuje stlačováním mezi plstěnými válci (odkud má papír již přes 50 % sušiny), a dále pás probíhá mezi válci sušícími a hladícími, odkud odchází hotový papír, neobsahující více než 10 % vlhkosti. Jádrem papírny je **papírenský stroj**, který vykonává všechny tyto činnosti na probíhající pásu papíru v dobře vyladěné a regulované návaznosti. Je investičně i provozně náročný. Udržování teploty a sušení vyžaduje tepelnou energii (asi 2 kWh na 1 kg papíru) a odpařená a znečištěná voda se musí doplňovat (asi 6 litrů na 1 kg papíru).

**Křídový papír** se vyrábí natíráním bezdřevého papíru směsí plniva (např. kaolinu, mastku nebo sráženého  $\text{CaCO}_3$  (bílé saze)) s pojivem (jako je třeba škrobový maz).

Běžný **psací a tiskový papír** vychází zpravidla z bělené celulózy a plní a klíží se o něco méně.

Klasický **ruční papír** používal i delší textilní vlákna a po odkapání vody na sítěch se pouze dosušoval. Zpravidla se neofezával, takže pro něj jsou typické okraje nepravidelného tvaru a tloušťky. Dnes se používá pro slavnostnější dokumenty a grafické listy.

Od **kartónu** se požaduje vyšší pevnost a vychází se proto zpravidla z nebělené sulfátové celulózy. Silnější **lepenky** se připravují klížením více vrstev papíru.

**Dřevitý papír** vychází převážně z kratších vláken, získaných ze dřeva mechanickou cestou – mletím a broušením ve vodě. Papír je drsnější a má menší pevnost a díky přítomnosti ligninu má žlutohnědý odstín.

**Recyklovaný papír** obsahuje značný podíl vláken z rozvlákněného použitého papíru. Tato vlákna jsou však vždy nalámaná a o něco kratší než nová buničina. Nesou také zbytky tiskařských barev. Obvykle se tento papír již příliš nebělí a ponechává se mu našedlá barva, případně se přibarvuje na zelenkavý odstín. Z výroby recyklovaného papíru zůstane jako odpad kal, obsahující krátká vlákna. Spaluje se nebo se používá jako plnivo v cihlářské výrobě.



Obr. 16.2. Papírenský stroj



**Novinový papír** vychází do značné míry z dřevitých a recyklovaných vláken.

**Tissue papír** (ubrousky, kapesníky, buničitá vata) se vyrábí z dlouhovlákné celulózy bez plniv avšak s vodovzdornými pojivy.



## **Pojmy k zapamatování**

**Lignocelulózový materiál – nejběžnější biomasa**

**Celulóza – buničina**

**Lignin**

**Rozklad ligninu alkalický (sulfátový proces)**

**Rozklad ligninu kyselý (sulfitový proces)**

**Rozvláknění**

**Papír - plnidla, pojiva**

## 17. VÝBUŠNINY



**Čas ke studiu:** 0,5 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Rozlišit výbušniny podle funkce a typu složení
- Uvést příklady složení výbušnin
- Popsat reakce kyseliny dusičné s organickými látkami

**Výbušniny** jsou pevné nebo kapalné látky nebo směsi látek, ve kterých sice za běžných podmínek neprobíhá žádná reakce, avšak ve kterých se po iniciaci např. místním přehřátím (plamenem, jiskrou, stykem se žhavým tělesem) nebo mechanicky (nárazem, třením) nebo nějakým typem záření (někdy třeba postačí světelný záblesk) se v nich může rozběhnout **exploze** - velmi rychlá reakce s vývinem velkého množství plynných produktů a velkého reakčního tepla. Protože šíření plynů z místa exploze je obvykle rychlejší než zvuk, vytváří se také tlaková vlna, doprovázená zvukovým efektem.

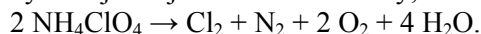
### □ Třídění výbušnin

**Třaskaviny** jsou výbušniny mimořádně citlivé. Slouží jako rozbušky k iniciaci průmyslových trhavin nebo vojenských střelivin. Příkladem jsou azidy kovů. Azidu sodného  $\text{NaN}_3$  se využívá jinak také jako hnacího media automobilových airbagů. Fulminát rtuťnatý  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  je znám jako třaskavá rtuť. Bouchací kuličky jsou většinou založeny na jododusíku  $\text{NI}_3$ . Při rozkladu většina třaskavin uvolňuje environmentálně nežádoucí látky, avšak vcelku se vyrábějí a používají jen v nepatrných množstvích.

**Trhavy** se využívají v civilním sektoru k rozdužování hornin (lomy, doly, tunely) a k demoličním pracím. Požadavkem je aby manipulace s nimi samotnými byla co možno bezpečná. K výbuchu se iniciují třaskavinovými rozbuškami, které se uvádějí do činnosti nejčastěji elektrickým podnětem. Při velkých odstřelech horniny se používá většího počtu vrtů s náložemi, odpalovanými v programovaném sledu. Klasickou bezpečnou trhavinou byl dynamit.

**Střeliviny**, většinou pro vojenské účely, jsou trhavy určené k vypuzování náboje z hlavně. Požaduje se od nich navíc velmi reprodukovatelné chování. Klasickou střelivinou byla směs, nazývaná střelný prach, v současnosti jsou střeliviny založeny hlavně na nitrocelulóze. Kromě hnací střeliviny v nábojnici, která je po výstřelu vyhozena z komory hlavně, má projektil dělostřeleckého náboje také hlavici s náloží, která se uvádí do exploze až dopadem na cíl.

**Raketová paliva** mohou být založena na stejné bázi jako střeliviny. Pro velké výkony raket se ale používá jako oxidovadlo kapalný kyslík, což znamená, že nádrže se plní až před startem. Ještě náročnější na nízkou teplotu je kapalný vodík jako palivo. Pro speciální účely, jako je menší manévrování v kosmickém prostoru, se používá lépe skladovatelné oxidovadlo  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Menší vojenské rakety, u kterých je pohotovost podstatná, používají zásadně pevné pohonné látky, kde oxidovadlem bývá nejčastěji chloristan amonný, rozkládající se reakcí



### □ Složení trhavin

Explozivní směsi obvykle obsahují oxidační a redukční složku. V klasickém **černém střelném prachu** (známém v Číně již někdy okolo roku 700) byl oxidační složkou ledek draselný,  $\text{KNO}_3$  a redukovadlem bylo dřevěné uhlí a síra. Typickým oxidovadlem zábavné pyrotechniky je chlorečnan draselný  $\text{KClO}_3$ .

V současnosti se používají spíše jednosložkové výbušniny, které podléhají rozkladu. V anorganické části byl zmíněn dusičnan amonný  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , který se rozpadá za vzniku plynného dusíku, vodní páry a

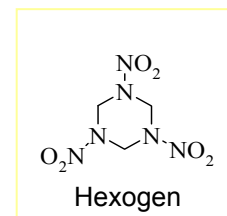
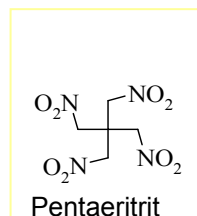
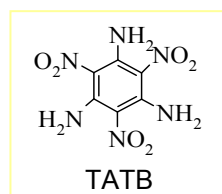
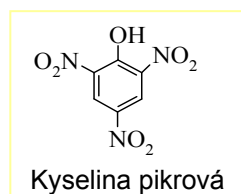
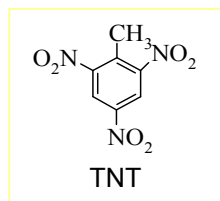
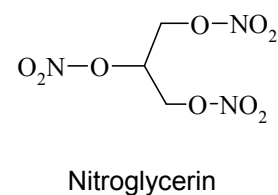
kyslíku. Vzhledem k přebytku kyslíku se směšuje někdy s kapalnými uhlovodíky, aby se využilo i další oxidační reakce.

Nejvýznamnějšími výbušninami jsou dnes takové organické látky s velkým obsahem dusíku a kyslíku, které **se rozpadají s uvolňováním plynného dusíku, vody a oxidu uhelnatého a někdy i kyslíku**. Jsou to především **nitrované látky** se skupinou  $-\text{NO}_2$  a **estery kyseliny dusičné** se skupinou  $-\text{O}-\text{NO}_2$ . Z esterů kyseliny dusičné je nejdůležitější dusičnan glycerolu, známý pod nepřesným názvem **nitroglycerin** a nitrát celulózy, běžně známý jako **nitrocelulóza**.

Nitroglycerin, 1,2,3-propantrioltrinitrát, je snadno třaskavá kapalina kterou Alfred Nobel stabilizoval smísením s křemelinou (infusoriovou hlinkou), čímž získal tuhou bezpečnou trhavinu, nazvanou **dynamit**. Nitroglycerin při požití těžce narušuje krevní oběh, ale jako lék v nepatrných dávkách pomáhá rozšiřovat cévy při ischemické chorobě.

Hořlavá nitrocelulóza byla základem první syntetické plastické hmoty – **celuloidu**. Avšak rozsáhlého použití dosáhla ve vláknité formě jako **střelná bavlna**, základ bezdýmného střelného prachu a podstata většiny moderních střelivin.

Z výbušných nitrolátek stojí za zmínku v první řadě **trinitrotoluen, tritol, TNT** (2,4,6-trinitrotoluen), který se dnes bere za srovnávací standard účinku výbušnin i jaderných zbraní. Je i součástí průmyslových trhavin jako je např. Permonit.



Podobné vlastnosti má tzv. **kyselina pikrová**, což je 2,4,6-trinitrofenol, **TATB**, chemicky 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen,

, což je 2,4,6-trinitro-2,4,6-triazacyklohexanon,

**Pentrit, pentaeritrit**, 1,3-dinitrato-2,2-bis(nitratomethyl)propan,

**Hexogen**, 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexan,

**Oktozen**, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktan

a tomu podobné.

Při přípravě výbušnin se ještě někdy provádějí materiálové zásahy. Například napěnění výbušniny mikrobublínkami způsobí, že reakce probíhá v místě iniciace za konstantního objemu – tedy teplota je vyšší. Tlaková energie se začne uvolňovat teprve až reakce probíhá ve velkém objemu, čímž se dosáhne lepšího trhacího účinku. Zvýšení účinku exploze se dá také u některých výbušnin zajistit přidáním jemných částic hliníku, jejichž oxidace je silně exotermní. Ty, a někdy i specifické značkovací (např. pachové) látky se dnes přidávají i proto, že takto upravené výbušniny se dají také snáze identifikovat při pašování, při letecké dopravě nebo ve sledovaných prostorách významných institucí.

#### □ Nitrace a esterifikace kyselinou dusičnou

Reakce organických látek s kyselinou dusičnou probíhají nejlépe v přítomnosti koncentrované kyseliny sírové, která odebírá reakční vodu a působí i jako homogenní katalyzátor. Reakce je silně exotermní a podmínkou úspěchu je i dobré chlazení. Pokud nejsou produktem výbušniny (například při jednodušší výrobě nitrobenzenu) může se vedle chlazené izotermní nitrace použít i nitrace adiabatická. Při výrobě výbušnin, kde postupuje nitrace do vyšších stupňů, je intenzivní chlazení nezbytné a reaktory bývají opatřeny i zařízením, umožňujícím v případě nutnosti rychlé a bezpečné zastavení reakce zaplavením vodou nebo vypuštěním směsi do vody. Směšování reaktantů se provádí řízeně, např. při klasické výrobě nitroglycerinu se bezvodý glycerol postupně vkapával do nitrační směsi.

Výroba výbušnin je zpravidla přímo napojena na výrobu koncentrované kyseliny dusičné. Dříve se vyčerpaná, zředěná nitrační směs zpravidla používala k rozkladu fosfátů ve výrobě minerálních hnojiv. Dnes je klíčovým problémem ekonomiky nitračních procesů odstraňování vody z vyčerpané nitrační směsi a regenerace kyseliny sírové.

#### □ Výroba výbušnin

Typickým znakem výroby výbušnin je vzdálenost od sídlišť a rozlehlost. Jednotlivé bloky výroby jsou přísně odděleny, nebezpečné části bývají umístěny v dolících za vysokými valy, v Semtíně porostlými vysokými stromy, což má původ již od války, kdy to umožňovalo snadné maskování před leteckými útoky. Problémové části bývají spíše než v pevných bunkrech umístěny jen v lehkých dřevostavbách se střechou volně položenou. Bylo dokonce obvyklé, že nitrační reaktory se konstruovaly jako olověné, neboť to jednak výborně odolávalo účinkům kyselin, jednak v případě nehody neodletovaly ze zařízení ostré úlomky.



### Pojmy k zapamatování

**Výbušniny**

**Trhaviny**

**Třaskaviny**

**Střeliviny**

**Raketová paliva**

**Jednosložkové výbušniny**

**Vícesložkové výbušniny**

## 18. KVALIFIKOVANÉ ORGANICKÉ VÝROBY



**Čas ke studiu:** 0,5 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Vyjmenovat nejdůležitější využití malotonážních chemikálií
- Charakterizovat malotonážní výroby chemikálií

Kvalifikované organické technologie, produkují z klíčových organických meziproductů v menších objemech látky, využívané jako koncové výrobky, jako např. farmaceutické a kosmetické přípravky, potravinové doplňky, konzervační prostředky, agrochemikálie, pomocné látky pro zpracování polymerů, nátěrové hmoty, pojiva, barviva, čisticí prostředky a detergenty.

Vyšší přidaná hodnota, těchto výrob tkví ve složitosti výrobních postupů. Často jde o mnohastupňové syntézy, v zařízeních z kvalitních materiálů s použitím mnoha, často i drahých pomocných chemikálií a katalyzátorů, speciálních rozpouštědel, používajících separace s vysokými nároky na čistotu, vakuové operace a spíše výjimečně vysoké tlaky a teploty. Protože v tomto oboru probíhá živý výzkum následovaný rychlými inovacemi a existuje neustálý konkurenční tlak, dochází často ke změnám výrobního programu. Mnohdy výroba proto jen simuluje v trošku větším měřítku laboratorní praxi a využívá tedy jen triviální vsádkové procesy. Nepokládá se ani za klíčové vybavit technologii plně automatikou a je tudíž nutno více spoléhat na kvalifikovanou a zkušenou obsluhu.

To vše již naznačuje, že „malé technologie“ jsou ekonomicky založeny na jiných principech než velkoobjemové výroby chemikálií základních. Navenek se to projevuje především riziky škod v životním prostředí se odtud dostávají trvale obtížně sledovatelné emise se zbytky pomocných chemikálií a nejasně charakterizovaných bočních produktů.

Typický je 10 kg odpadu na 1 kg farmaceutického produktu, zatímco např. velké petrochemické výroby produkují běžně jen 0,001 kg odpadu na 1 kg produktů (středně velké technologie v BorsodChem MCHZ v Ostravě na 1 kg produkce emitují 70 g plynných zplodin - převážně NO<sub>x</sub>, 0,3g CHSK do vod a 3g pevných odpadů).

Rovněž nehody v kvalifikovaných organických výrobach obvykle nejsou spojovány s velkými bezprostředními materiálními škodami, ale spíše s uvolněním nebezpečných látek. K nejcitovanějším chemickým průmyslovým haváriím tohoto typu (Seveso, Bhopal) došlo ve výrobach agrochemikálií.